

不活性アルケンをアルキル化剤として用いる触媒的不斉四級炭素構築

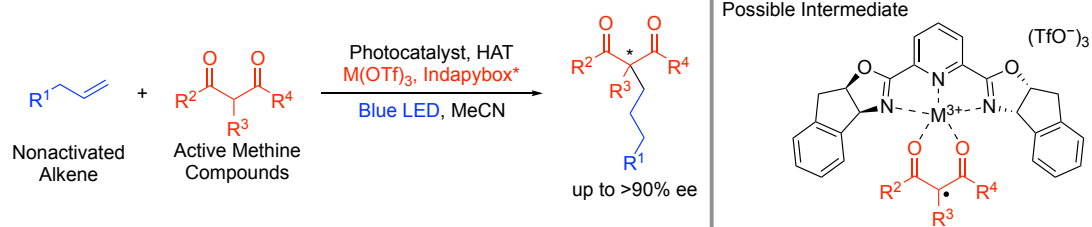
(東大院理) ○榎島蓮太郎・山下恭弘・久田智也・小林修

Catalytic Construction of Chiral Quaternary Carbon Centers Using Nonactivated Alkenes as Alkylation Reagents (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Rentaro ENOKIJIMA, Yasuhiro YAMASHITA, Tomoya HISADA, Shū KOBAYASHI

The use of alkenes as alkylating agents is an ideal methodology for carbon–carbon bond formation, because it enables highly atom-economical reactions. Our laboratory recently reported that the addition of $Y(OTf)_3$ as a Lewis acid to the alkylation reaction of active methine compounds with non-activated alkenes effectively accelerates the reaction in the presence of a photocatalyst under blue light irradiation.¹ However, the construction of an optically active all-carbon quaternary stereogenic center remains a fascinating yet challenging research topic. Therefore, by combining an appropriate Lewis acid and a chiral ligand, we discovered that this reaction proceeds with high enantioselectivity. We hypothesize that the chiral Lewis acid works by coordinating to the radical intermediate of the active methine compound, thereby controlling the chirality. The details of the investigation and the substrate scope will be presented.

Keywords: Organo-photocatalyst; Metal Lewis acid; Chiral ligand; Green chemistry; Quaternary stereogenic carbon center

アルケンをアルキル化剤とする反応は、高い原子効率を実現する炭素–炭素結合形成のための理想的な手法である。近年、当研究室では、光触媒存在下、 $Y(OTf)_3$ をルイス酸として用いることで、不活性アルケンを用いた活性メチン化合物のアルキル化反応が青色光照射下、高収率で進行することを報告した¹。しかし、全炭素不斉四級炭素中心の触媒的かつ高原子効率な構築は、依然として困難な課題である。そこで我々は、適切な不斉配位子とルイス酸を組み合わせることで、この反応が高エナンチオ選択的に進行することを見出した。不斉ルイス酸は、活性メチン化合物のラジカル中間体に配位することで、生成物の立体を制御していると考えられる。本講演では、検討結果および基質適用範囲について報告する。



1) Yamashita, Y.; Enokijima, R.; Hisada, T.; Kobayashi, S. Submitted.