

アルキンを用いる活性メチレン化合物の触媒的アルケニル化反応

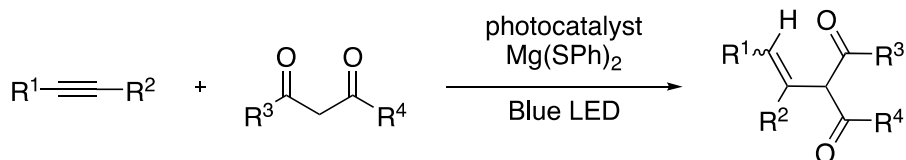
(東大院理) 山下恭弘・○岡野圭佑・佐藤佑樹・久田智也・小林修

Photoinduced Catalytic Alkenylation Reactions of Active Methylene Compounds with Alkynes (School of Science, The Univ. of Tokyo) Yasuhiro YAMASHITA, ○ Keisuke OKANO, Yuki SATO, Tomoya HISADA, Shū KOBAYASHI

The carbon-carbon bond formation reaction using active methylene compounds as carbon nucleophiles is an important reaction for constructing the basic structure of molecules. Recently, our laboratory has successfully developed photoalkylation reactions of active methylene compounds using non-activated alkenes as electrophiles in the presence of a photocatalyst and metal thiophenoxides, which act as Lewis acid/Brønsted base/hydrogen atom transfer (HAT) multifunctional catalysts.¹⁾ On the other hand, the photoalkenylation of active methylene compounds using alkynes as electrophiles is a useful reaction that enables the introduction of substituted vinyl groups at the reaction site, but there have been few reports on this reaction, leaving the field unexplored. We investigated this reaction using various metal thiophenoxides and found that $\text{Mg}(\text{SPh})_2$ exhibits high catalytic activity, with the reaction proceeding efficiently under mild conditions with visible light irradiation. This presentation will report the details of this study.

Keywords: Organophotocatalyst; Active methylene compound; Alkyne; Alkenylation; Visible light

活性メチレン化合物を炭素求核剤として用いる炭素-炭素結合生成反応は、分子の基本骨格を構築する上で重要な有機化学反応である。近年、当研究室では、光触媒と、ルイス酸・ブレンステッド塩基・水素原子移動 (HAT) 一体型触媒として機能する金属チオフェノキシド存在下、不活性アルケンを求電子剤として用いる活性メチレン化合物の光アルキル化反応の開発に成功している¹⁾。その一方で、アルキンを用いる活性メチレン化合物の光アルケニル化反応は、反応点に置換ビニル基を導入できる有用な反応であるが、その報告例は少なく、未開拓の分野である。そこで、様々な金属チオフェノキシドを用いてこの反応の検討を行ったところ、 $\text{Mg}(\text{SPh})_2$ が高い触媒活性を示すことを見出し、可視光照射下、温和な条件で効率的に反応が進行することを明らかにした。本発表では、これらの検討の詳細について報告する。



1) Yamashita, Y; Ogasawara, Y; Banik, T; Kobayashi, S *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23160.