

## 高効率の廃棄物フリー炭素—炭素結合生成反応の開発研究

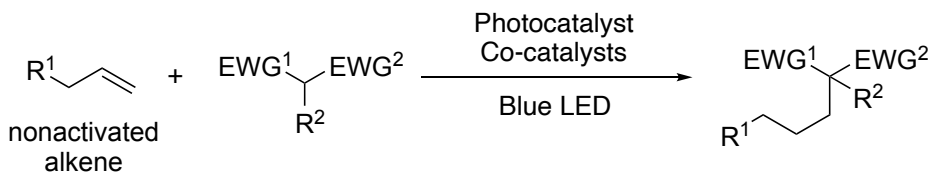
(東大院理) ○山下恭弘・久田智也・小林 修

Development of Highly Efficient and Waste-free Carbon–Carbon Bond Forming Reactions (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Yasuhiro YAMASHITA, Tomoya HISADA, Shū KOBAYASHI

In modern society, the transition of the chemical industry to environmentally friendly synthetic methods is crucial for addressing global environmental issues. We are currently focusing on the development of efficient and waste-minimizing carbon–carbon bond forming reactions, which are essential for constructing the fundamental frameworks of organic compounds. Addition-type alkylation reactions using alkenes as electrophiles at the  $\alpha$ -position of carbonyl compounds are important in organic synthesis from the viewpoint of atom economy. However, reactions utilizing nonactivated alkenes such as 1-decene, which lack electron-withdrawing groups (EWGs), have been extremely challenging due to their low electrophilicity. Recently, we have successfully achieved the alkylation of active methylene compounds with nonactivated alkenes under blue light irradiation by using a small amount of the organophotocatalyst 4CzIPN and a metal thiophenoxide catalyst. This reaction represents one of the most practical and ideal alkylation reactions. However, further expansion of the substrate scope and improvement in reactivity are desirable. This presentation will focus on our recent developments of new catalytic systems to promote this reaction.

**Keywords:** Photoalkylation reaction; Organophotocatalyst; Carbonyl compound; Alkene; Visible light

現代社会において、化学産業が環境調和型の合成手法へと転換することは、地球環境問題の解決に向けて不可欠である。近年、我々は、反応時に発生する廃棄物を極力抑制する、有用な有機合成反応の開発に取り組んでおり、特に有機化合物の基本骨格を構築する炭素–炭素結合生成反応に焦点を当てている。カルボニル化合物の  $\alpha$  位で、アルケンを求電子剤として用いる付加型のアルキル化反応は、副生成物を生じないため、原子効率の観点から重要な反応である。しかし、電子求引基 (EWG) を持たない 1-デセンなどの不活性アルケンを用いた反応は、その低い求電子性のために、これまで非常に困難であった。最近、我々は、有機光触媒 4CzIPN と金属チオフェノキシド触媒を少量用いることで、不活性アルケンによる活性メチレン化合物などのアルキル化反応を、青色光照射下で実現することに成功した。この反応は、実用性の面からも理想的なアルキル化反応の一つと言える。しかし、基質適用範囲の拡大や反応性のさらなる向上が望まれる。本講演では、この反応を促進する新たな触媒系の開発に焦点を当て、最近の研究成果について報告する。



1) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23160.