

30E02-am07S

不活性なオレフィンに対するケトン α 位の触媒的付加反応

○馬島 翔平¹, 清水 洋平¹, 金井 求¹(¹東大院薬)

【目的】医薬品や機能性材料の製造において低環境負荷型の有機合成が求められている。触媒的 C-C 結合構築反応は有機化合物の骨格を効率よく合成できる手法であり、本要請に大きく貢献すると考えられる。また、付加反応は脱離基を必要としない反応であり、合成の単純化や副生成物の低減が期待できる。我々はこの点に着目し、不飽和結合への触媒的な C-H 付加反応の開発を行った。付加する基質としては、入手・合成が容易であり、また様々な官能基へ変換が可能であるケトンを選択した。ケトンの不飽和結合への付加反応は多数報告されているが、その多くは電子吸引基を持った不飽和結合に基質が限定されている。我々は基質適用範囲を広げるべく、電子吸引基を持たない不飽和結合へのケトン α 位 C-H 付加反応を目指し検討を行った。

【結果】金属触媒を用いてエノラートを生成すると同時に、不飽和結合に金属が配位して活性化する二重活性化機構を想定した(図1)。エノラートの求核力と不飽和結合への配位を両立するには軟らかい金属が適していると考え検討を行った結果、DMSO 中、銅触媒を用いた際に目的の反応が進行することを見出した(図2)。

