# 有機金属化学:最新論文からのトピックス②

# Iron-Catalyzed Regioselective Anti-Markovnikov Addition of C–H Bonds in Aromatic Ketones to Alkenes.

Kimura, N.; Kochi, T.; Kakiuchi, F., J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 14849-14852.

**Abstract:** We report here on a C–H alkylation reaction, in which the coupling of aromatic ketones with alkenes proceeds in the presence of only a simple Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> catalyst. The anti-Markovnikov addition of ortho C–H bonds in various ketones occurs with excellent regioselectivity under relatively mild reaction conditions. A strikingly wide variety of alkenes can be used for this reaction, and the high-yielding anti-Markovnikov addition of aromatic C–H bonds to enol ethers was achieved for the first time using this catalyst system.





Prof. Fumitoshi Kakiuchi Keio University Postdoc w. Eric Jacobsen@Harvard Ph.D. in 1993 w. Shinji Murai@Osaka U (visiting student w. Robert West@U Wisconsin) タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

・鉄の0価錯体が触媒となる

・芳香族カルボニル化合物のオルト位C-H結合のアルキル化が進行

・アルキル源はアルケンで電子供与性基ならいける

・アルケンの末端にベンゼン環が選択的に置換する=反マルコフニコフ付加

Abstractから追加で読み取れること

・カルボニル化合物はケトンのみ

# Introduction: 村井反応と関連の報告



J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 10258.

SiMe(OEt)

# Introduction 2: 鉄触媒C-H官能基化



(アルケンを使用)

#### Introduction 3: 鉄錯体へのC-H酸化的付加

Ref 5: 普遍金属触媒によるC-H官能基化の総説類 Ref 5a: 第4周期金属(第一遷移元素)触媒 Ref 5b: Mn, 5c: Co, 5d: Ni, 5e: Cu

Ref 6: 鉄への酸化的付加



### This Work 1: Catalyst & Substrate Scope



"Reaction conditions: 1 (0.6 mmol), 2 (0.9 mmol), 3 (0.06 mmo  $^{\circ}$ C, 20 h. <sup>b</sup>Isolated yield. <sup>c</sup>3 mmol of **2a** was used.

Ru-C結合に挿入しうる=触媒濃度を上げて ベンゾフェノン基質の相対濃度を下げることで選択性向上

### This Work 2: Catalyst Screening



<sup>*a*</sup>Reaction conditions: 9 (0.6 mmol), alkene (0.9 mmol), 3 (0.03-0.12

mmol), 70 °C. <sup>b</sup>Isolated yield. <sup>c</sup>Hexane (0.2 mL) was used as a solvent. <sup>d</sup>Performed at 50 °C.

Note 13, 普通スチレンは分岐選択的に反応 Ref 13a, 分岐選択的ヒドロアリール化の総説 Chem. Lett. 2016, 45, 2. Ref 13b, 分岐・直鎖選択性を調整できる触媒 J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 400.

エノールエーテルで反マルコフニコフ型の 生成物が得られた唯一の例はref 3cの10% 反マルコフニコフ型の生成物が選択的に得られたのは この論文が最初の例となる

Ligand =

#### **This Work 3: Mechanistic Study**

重水素標識実験による可逆性の確認



#### **Other Experiments and Next Approach**



次のアプローチはどうすべきか? → そのために何を調べてみる?



上記3つ目のアプローチで低配位鉄錯体が必要になるならば かさ高いホスフィン配位子を持つ鉄錯体を合成、触媒反応に適用してみる

#### 次週の論文

Xu, C.; Liu, Z.; Torker, S.; Shen, X.; Xu, D.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15640-15643.