

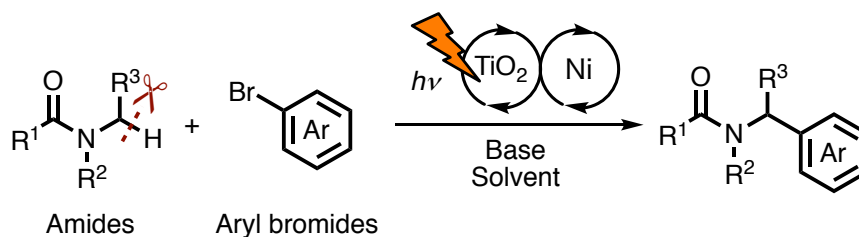
## 酸化チタンとニッケル錯体の協働光触媒による アミドの $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)-H アリール化反応

(名大院理<sup>1</sup>・名大物国セ<sup>2</sup>) ○野村 昌輝<sup>1</sup>・森 彰吾<sup>1</sup>・鄭 知恩<sup>1</sup>・斎藤 進<sup>1,2</sup>  
 $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)-H arylation of amides using TiO<sub>2</sub>/Ni complex cooperative photocatalysts (<sup>1</sup>*Grad. Sch. Sci. Nagoya Univ.*, <sup>2</sup>*RCMS, Nagoya Univ.*) ○Masaki Nomura<sup>1</sup>, Shogo Mori<sup>1</sup>, Jieun Jung<sup>1</sup>, Susumu Saito<sup>1,2</sup>

C-H arylation of amides is an attractive synthetic strategy to access to complex molecules. Recently, this transformation has been achieved by using photocatalyst/Ni complex cooperative photocatalysts.<sup>1,2</sup> Our group has also developed this transformation by employing a semiconductor photocatalyst TiO<sub>2</sub>.<sup>3</sup> However, amides were used as solvent in our previous system, which limited the amide scope to liquid amides. In this work, reaction parameters were optimized such as solvent and ligand of the Ni complex. As a result, the desirable C-H arylation proceeded with a smaller amount of and a wide variety of amides. In the presentation, the detail of the most critical solvent effect will be discussed based on some mechanistic studies such as quantum chemical calculation and EPR measurement.

**Keywords:** C-H functionalization, photoreaction, semiconductor photocatalyst, nickel catalyst

アミドの C-H アリール化反応は、短工程で複雑な分子骨格を構築できる魅力的な有機合成戦略である。近年、光触媒とニッケル錯体を組み合わせた協働光触媒を用いることでこの反応は達成されている<sup>1,2</sup>。当研究室でも固体の半導体光触媒である酸化チタンを用いることでこの反応を実現している<sup>3</sup>。しかし、我々の従来の反応条件では基質のアミドを溶媒として用いる必要があるため、固体のアミドに対する適用が困難であった。本研究では溶媒やニッケル錯体の配位子などを検討した。その結果、アミドの使用量の大幅な削減に成功し、より幅広いアミドが適用可能となった。発表では反応条件検討の過程で最も重要であった溶媒の効果について、量子化学計算や EPR 測定などの反応機構解明研究に基づいて詳しく議論する。



1) Perry, I. B.; Brewer, T. F.; Sarver, P. J.; Schultz, D. M.; DiRocco, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2018**, 560, 70–75.

2) Si, X.; Zhang, L.; Hashimi, A. S. K. *Org. Lett.* **2019**, 21, 6329–6332.

3) Mori, S.; Aoki, T.; Selvam, K.; Fukuzumi, S.; Jung, J.; Saito, S. *ChemRxiv*. **2020**, Preprint (DOI: 10.26434/chemrxiv.12040146.v1)