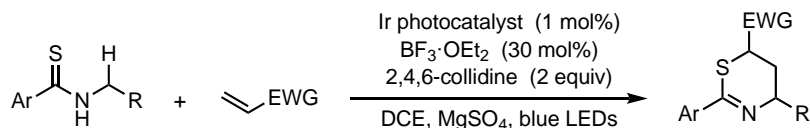


光レドックス触媒を用いたアクセプターレス脱水素型環化付加反応

(名大院工・名大 WPI-ITbM) ○藤森 春佳・大松 亨介・大井 貴史
 Photoredox-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Cycloaddition (*Graduate School of Engineering, Nagoya University, Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Haruka Fujimori, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi

Acceptorless dehydrogenative cross-coupling (ADC) between two C–H bonds or between a C–H bond and a heteroatom–H bond does not require the use of functionalized reactive reagents such as organic halides and organometallics. In addition, ADC can proceed without external oxidants, releasing molecular hydrogen as the sole by-product. While electro- and photochemistry have made notable contributions to this field by taking advantage of facile dehydrogenation via cathodic proton reduction or the merger of transition-metal hydrogen evolution catalysis with photoredox catalysis, the catalyses available for ADC reactions are still very limited.¹ Recently, we have discovered that the conjugate acid of zwitterionic triazolium amidate could act as an one-electron acceptor and enabled oxidative regeneration of photocatalyst with the release of molecular hydrogen.² In that study, we also confirmed that the addition of a catalytic amount of collidine led to increase in the efficiency of ADC. On the basis of the finding that the conjugate acid of collidine also works as an electron acceptor, we here developed ADC-type cycloaddition of *N*-alkyl thioamides with electron-deficient olefins. **Keywords** : Photoredox Catalyst; Acceptorless Dehydrogenative Transformation

酸化剤を必要とせず、理論上の副生成物が水素分子のみとなるアクセプターレス脱水素型クロスカップリング (ADC) 反応は、吸エルゴン過程を促進するための厳しい条件を必要とし、限られた基質しか利用できないという問題があった。近年、光触媒と水素発生触媒のハイブリッドシステムを活用することで穏和な条件下での ADC が達成されているものの、利用可能な触媒システムが少なく、反応の多様性に乏しいのが現状である¹⁾。最近我々は、独自に開発した水素原子移動触媒である双性イオン型トリアゾリウムアミデートの共役酸が一電子受容体として振る舞い、脱水素を伴いながら光触媒の酸化再生を可能にすることを見出している。また、この際、塩基触媒としてコリジンを添加すると、触媒反応の効率が向上するという結果が得られていた²⁾。今回、コリジンの共役酸も脱水素を伴う光触媒の再生を担い得ることを確認し、これを活かしたチオアミドと電子不足オレフィンとの脱水素型環化付加反応を開発したので報告する。



- 1) H. Wang, X. Gao, Z. Lv, T. Abdelilah, A. Lei, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6769.
- 2) K. Minami, K. Ohmatsu, T. Ooi, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1971.