

α -アンモニオラジカルを鍵活性種とする新規第4級アンモニウム塩の合成

(関学理¹・名大院理²) ○木之下拓海¹・榊原陽太²・村上慧¹

Synthesis of ammonium salt via α -ammonium radical (¹*Graduate School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Science, Nagoya University*)

○Takumi Kinoshita,¹ Yota Sakakibara,² Kei Murakami¹

Ammonium salts are important scaffolds that are widely found in many pharmaceuticals, catalysts, and surfactants. Although various ammonium salts have been known, syntheses of these salts are limited to the reaction of tertiary amines. Herein, we report a new method of a direct transformation of ammonium salts. The key species of our reaction is α -ammonium radicals, which are generated by using photoredox catalysis (PC). Furthermore, we achieved the generation of α -ammonium radicals by two different mechanisms: oxidative quenching, and reductive quenching. These switching is accomplished by changing photoredox catalysts. Interestingly, the products are also selectively switched by the catalysts.

Keywords: Photoredox catalyst; ammonium; visible light; halogen abstraction

第4級アンモニウム塩は窒素原子上に4つの炭素置換基を有する分子で、医薬品から触媒、界面活性剤まで様々な用途に使用されている。一方で、これらの分子合成の多くは第3級アミンのアルキル化に依存している。今回我々は光レドックス触媒を用いることで、アンモニウム塩 **1** から生じる α -アンモニオラジカルを鍵活性種とする新たなアンモニウム塩変換法を開発した。本研究では対応するアンモニオラジカルとオレフィン **2** の反応について調査した。興味深いことに、光触媒の選択により酸化的消光と還元的消光といった2つの異なる機構でラジカル種を発生させることに成功した。すなわち酸化的消光の反応機構ではオレフィン部位をもつ **3** が選択的に生成する。一方、還元的消光では単結合を有する **4** が得られることを明らかにした。本反応の適用範囲は広く、さまざまなアンモニウム塩の合成を実現した。

