

光駆動型プロトン共役電子移動に基づく N-ヘテロ環カルベン触媒系を用いたアルケンのアミドアシル化反応

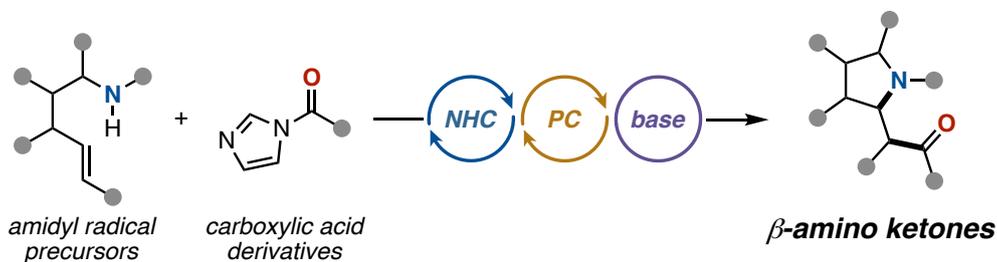
(金沢大院医薬保¹・JST さきがけ²) ○佐藤 由季也¹・隅田 有人¹・大宮 寛久^{1,2}
 Amidoacylation of Alkenes through N-Heterocyclic Carbene Catalysis Merging Photoredox PCET (¹Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ., ²JST PRESTO) ○Yukiya Sato,¹ Yuto Sumida,¹ Hirohisa Ohmiya^{1,2}

We found that N-heterocyclic carbene catalysis merging with photoredox PCET promoted amidoacylation of alkenes. The reaction involves the generation of amidyl radical generated via oxidative PCET by photoexcited photoredox catalysis under visible light irradiation, followed by the rapid intramolecular cyclization to form the carbon-centered radical. The radical cross-coupling of this alkyl radical proceeds with the ketyl radical, which formed by single electron transfer from the photoredox catalysis to the acyl azolium intermediate derived from an acyl imidazole and NHC, to afford β -amino ketones.

Keywords : N-Heterocyclic Carbene; PCET; Radical Cross-Coupling; Photoredox Catalysis

含窒素環状化合物は、天然物や医薬品などに多く見られる極めて重要な骨格である。近年、光駆動型プロトン共役電子移動 (PCET) を利用した窒素中心ラジカルの発生、続く環化による含窒素環状化合物の構築法が多く報告されている。これらの手法は、温和な条件下、窒素中心ラジカルにアクセスでき、直截かつ官能基許容性に優れた手法である。しかし、用いる塩基や基質の結合解離エネルギー、触媒の酸化還元電位などのさまざまな要因に支配されていることから、反応制御が困難である。したがって、PCET と続く環化により生じた炭素中心ラジカルの適用は、単純なラジカル捕捉に制限されている¹⁾。

このような背景のもと、我々は、光駆動型 PCET に基づく N-ヘテロ環状カルベン (NHC) 触媒系を用いた、アルケンのアミドアシル化反応を開発した。可視光照射下、光酸化還元触媒による酸化的 PCET 過程を経由して、窒素中心ラジカルが発生し、速やかに分子内環化が進行し、炭素中心ラジカルを与える。一方で、アシルイミダゾールと NHC 触媒から生じるアシルアゾリウム中間体に対する一電子還元によりケチルラジカルが生じる。これら生じた 2 種類のラジカル (炭素中心ラジカルとケチルラジカル) が選択的に反応することで、 β -アミノケトン体を与える。



- 1) Zheng, S.; Zhang, S.-Q.; Saeednia, B.; Zhou, J.; Anna, J. M.; Hong, X.; Molander, G. A. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4131–4137.