

双性イオン型ホスフィニルアミデートの開発とアルカン類の C-H アルキル化反応への応用

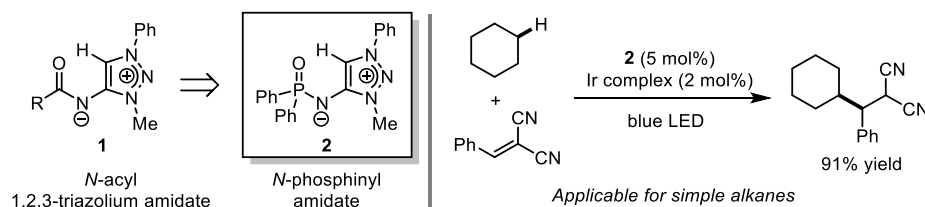
(名大院工・名大 WPI-ITbM) ○鈴木 隆平・大松 亨介・大井 貴史

Zwitterionic Diphenylphosphinyl Amidate as Powerful Photoinduced Hydrogen-Atom Transfer Catalyst for C-H Alkylation of Simple Alkanes (*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Ryuhei Suzuki, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi

Amidyl radical is a traditional mediator of hydrogen-atom transfer (HAT) to generate carbon radicals from a diverse range of organic molecules. The structural modularity of secondary amides could offer a versatile platform for the development of effective HAT catalysts, as the change of the functional groups on nitrogen would have significant impact on their HAT ability. However, due to the difficulty in generation of amidyl radicals from amides, the effect of the functional group on amide nitrogen on the catalytic performance has remained underexplored. We recently devised *N*-acyl-1,2,3-triazolium amidates as molecular catalysts for photoinduced HAT reactions. These amidates efficiently undergo single-electron transfer with appropriate photocatalyst to form reactive amidyl radicals. We assumed that this type of zwitterionic amidates with other functional groups on amide nitrogen could act as HAT catalysts of different profiles under photoredox conditions. Here, we disclose a discovery that *N*-phosphinyl amidate is more competent for HAT reactions than *N*-acyl analogues, enabling the efficient C-H alkylation of simple alkanes.

Keywords : Hydrogen-Atom Transfer; Amidyl Radical; Photoredox; Triazolium; Zwitterion

アミジルラジカルは、水素原子移動 (HAT) を介して多様な有機分子から炭素ラジカル種を生成させる能力を有している。ラジカル前駆体である第二級アミドは構造変換が容易であり、特にアミドカルボニルを他の電子求引基に変更することで、対応するアミジルラジカルの HAT 触媒機能の調節が可能である。しかし、アミジルラジカルの生成が本来的に困難であり、性質の異なる種々のアミドから一様にラジカルを生成させる方法論が確立されていないため、アミドの構造と触媒機能の相関に関する研究はほとんど進展していない。一方、近年我々が開発した 1,2,3-トリアゾリウムアミデートは、一電子移動によって容易にアミジルラジカルを生成させ得ることから、ラジカル前駆体としての汎用性に優れている¹⁾。本研究では、トリアゾリウムアミデートの構造活性相関を精査し、*N*-ホスフィニルアミデートが非常に高い反応性を持ち、単純アルカンの効率的な C-H アルキル化反応に有効であることを発見した。



1) K. Ohmatsu, R. Suzuki, Y. Furukawa, M. Sato, T. Ooi *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2627.