

ジアリールホスフィンスルフィドの水素原子移動触媒機能創出： エナミンのジアステレオ選択的ヒドロアセトキシ化反応

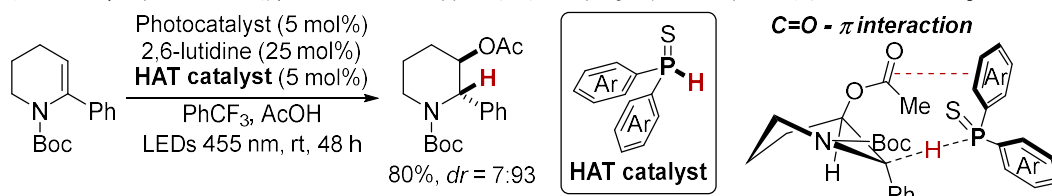
(北大院生命科学¹・北大触媒研²) ○玉澤 昇太^{1,2}・阿久津 央^{1,2}・石丸 北都^{1,2}
趙 強²・浦口 大輔²

Development of Diary Phosphine Sulfides into HAT Catalyst: Diastereoselective Hydroacetoxylation of Enamines (¹Graduate School of Life Science, Hokkaido University; ²Institute for Catalysis, Hokkaido University) ○Shota Tamazawa,^{1,2} Nakaba Akutsu,^{1,2} Hokuto Ishimaru,^{1,2} Qiang Zhao,² Daisuke Uraguchi²

Hydrogen Atom Transfer (HAT) catalysts play an essential role in photoredox catalysis by efficiently converting the in-situ generated radical intermediates to the products. Thiols have been extensively used as HAT catalysts due to its well-suited bond-dissociation energy (BDE) and pK_a . However, the stereoselective HAT catalyst is rare due to the difficulty in imparting stereoselectivity to thiols. Herein, we disclose that the diaryl phosphine sulfide efficiently works as a HAT catalyst in the photocatalyzed hydroacetoxylation of endocyclic enamides. Interestingly, the reaction highly favors the *trans*-selectivity in presence of the phosphorous-HAT catalyst. The distinctive high diastereoselectivity was elucidated by the DFT calculations, that arises from the interaction between the acetoxy group on the radical intermediate and the HAT catalyst.

Keywords : *Hydrogen Atom Transfer Catalyst; Photoredox; Diarylphosphine Sulfide; Diastereoselective; Hydroacetoxylation*

水素原子移動 (HAT) 触媒は、光酸化還元反応において反応中間体ラジカル種に水素原子を供与し効率的に生成物を得るために広く利用されている。ここで中間体ラジカル種がプロキラルである場合、HAT 過程において生成物の立体化学が決定されるが、HAT 触媒によって反応の立体化学を制御した例は限られている。これは、チオール類のような既存の HAT 触媒の構造自由度が低く、立体制御を可能とする分子構造を設計することが難しいことに起因する¹⁾。本研究では、立体制御能をもつ HAT 触媒の開発研究の端緒として、高い構造自由度と潜在的な水素原子供与能をもつリン酸誘導体に着目し、その HAT 触媒機能の創出に取り組んだ。検討の結果、環状エナミンのヒドロアセトキシ化反応 (下式)²⁾において、ジアリールホスフィンスルフィドが高い触媒活性とジアステレオ選択性を示すことを見出した。また、計算化学的解析を用いて、本 HAT 触媒によって立体選択性が発現する起源を明らかにした。



1) Bao, X.; Yu, W.; Wang, G. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 2299.

2) Holmberg-Douglas, N.; Choi, Y.; Aquila, B.; Huynh, H.; Nicewicz, D. A. *ACS Catal.* **2021**, 11, 3153-3158.