

可視光レドックス触媒系を用いた脂肪族アミドの還元的 C-N/C-O 結合開裂反応の開発

(早大院先進理工¹・早大高等研²) ○堀田 陸¹・太田 英介²・山口 潤一郎¹

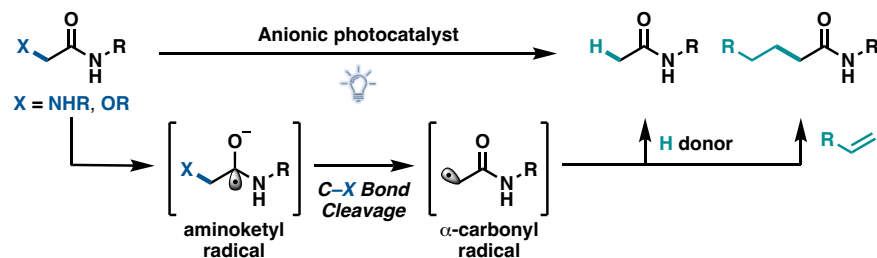
Reductive C-N/C-O Bond Cleavage of Aliphatic Amides Enabled by Photoredox Catalysis
(¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ²Institute for Advanced Study, Waseda University) ○Riku Hotta,¹ Eisuke Ota,² Junichiro Yamaguchi¹

We have developed a C-N bond cleavage reaction of aliphatic amides using a highly reducing anionic organic photocatalyst. Under violet light irradiation, single-electron reduction of the amide group generates an aminoketyl radical intermediate, which undergoes C-N bond cleavage. The resulting α -carbonyl radical reacts with a hydrogen atom donor or an alkene to afford the corresponding hydrogenated or alkylated products. The reaction is compatible with various *N*-acyl amino acid derivatives, providing the corresponding deaminated products. Additionally, this catalytic system was also applicable to C-O bond cleavage of α -hydroxy amides, demonstrating its versatility.

Keywords : Photoredox catalyst; Radical; Deamination; Deoxygenation; Aliphatic amides

α 位に窒素原子をもつカルボニル化合物は、天然に豊富に存在し、合成中間体として広く利用される。これらの C-N 結合開裂は、アルキルラジカルの生成を経て、極性機構とは異なる官能基を導入可能なため、精力的に研究されている。近年、カルボニル基の一電子還元を起点とした可視光駆動型の触媒的 C-N 結合開裂が多数開発されたが、その対象は主に還元の容易なケトンやエステルである。一方、脂肪族アミドの一電子還元は困難であり、C-N 結合開裂に成功した例は限られる¹⁾。

今回、我々は高い還元力をもつアニオン性有機光触媒²⁾を用い、脂肪族アミドの C-N 結合開裂反応を開発した。本反応では、紫色光照射下、光触媒によるアミド基の一電子還元が進行し、アミノケチルラジカルが生成する。このラジカルが C-N 結合を開裂し、生成した α -カルボニルラジカルが水素原子供与体やアルケンと反応して、目的の生成物が得られたと考えられる。本反応は多様な α -アミノ酸誘導体に適用可能で、対応する脱アミノ化生成物を得ることができた。また、この触媒系は C-N 結合だけでなく、 α -ヒドロキシアミドの C-O 結合の開裂にも適用可能であった。



- 1) Chen, L.; Qu, Q.; Ran, C. K.; Wang, W.; Zhang, W.; He, Y.; Liao, L. L.; Ye, J. H.; Yu, D. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202217918.
- 2) Wu, S.; Schiel, F.; Melchiorre, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202306364.