

【目的】 芳香族アミンやヘテロ芳香族アミンは、医薬品、農薬、有機材料などに広く用いられる重要な化合物である。芳香族化合物の直接的な C-H アミノ化反応は、ハロゲン化アリールを必要としない魅力的な方法であり、その一つとしてフタルイミジルラジカルを利用する芳香族化合物の C-H イミド化反応が知られている。一方、近年、可視光レドックス触媒を利用した有機合成反応が盛んに研究されており、C-H イミド化反応においても Ir (III) 錯体を用いた例が報告されている。同反応はレドックス活性エステル *N*-アシロキシフタルイミドをフタルイミジルラジカル前駆体として用いる必要があるものの、可視光照射という穏やかな条件で進行する。当研究室でも最近、独自に開発したホスホニウムイリドを有機光レドックス触媒として用いることにより、同 C-H イミド化反応が可視光照射下で進行することを明らかにした。しかし、これらの反応では *N*-アシロキシフタルイミドに対して大過剰の芳香族化合物を使用しており、改善の余地が残されていた。そこで本研究では、ホスホニウムイリド触媒の改良による C-H イミド化反応の高効率化を目指した。

【方法】 まずメシチレンの C-H イミド化をモデル反応として、触媒のスクリーニングを行った。次に電子豊富芳香族化合物や電子不足芳香族化合物、ピリジン類、ピロール類、イミダゾール類などの含窒素ヘテロ芳香族化合物を中心に本反応を検討し、基質適用範囲を調査した。さらにサイクリックボルタンメトリー測定、蛍光スペクトル測定、蛍光消光実験、TEMPO を用いるラジカル中間体の捕捉実験を行い、反応機構を解析した。

【結果】 C-H イミド化反応は、10 mol% のホスホニウムイリド存在下、イミド化剤に対して 2.0 当量のメシチレンを用い、アセトニトリル中、25°C で 24 時間、青色 LED ランプにより可視光照射する条件で行った。その結果、反応は円滑に進行し、目的の C-H イミド化体が良好な収率で得られることを明らかにした。基質適用範囲を調べたところ、電子豊富芳香族化合物を用いた場合に電子不足芳香族化合物よりも収率が高くなる傾向が認められた。含窒素ヘテロ芳香族化合物に関しては、ピリジン類では 3 位選択的なイミド化反応が進行し、ピロール類では 2 位選択的なイミド化反応が進行することを明らかにした。イミダゾール類も適用可能であり、対応するイミド化体が得られることを明らかにした。続いて、反応機構に関する知見を得るために、ホスホニウムイリドのサイクリックボルタンメトリー測定、蛍光スペクトル測定、Stern-Volmer 蛍光消光実験を行った。各種測定および実験の結果から、ホスホニウムイリドからイミド化剤への電子移動は、光励起状態のホスホニウムイリドから発エルゴニックに進行することがわかった。さらにラジカル中間体の捕捉実験によって光誘起電子移動反応を示唆する結果を得ることができ、ホスホニウムイリドの酸化的消光を利用した可視光レドックス触媒系を構築することに成功した。

ホスホニウムイリドを可視光レドックス触媒として用いる芳香族化合物の C-H イミド化反応

