

リボフラビン誘導体を有機光触媒として用いるベンジルアミンとフェニレンジアミンの酸素酸化的ベンゾイミダゾール環形成反応

(島根大総合理工) ○塩貝 雄太・飯田 拓基

Aerobic Oxidative Benzimidazole Ring Formation from Benzylamine and Phenylenediamine Using Riboflavin Derivative as an Organophotocatalyst (*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*) ○Yuta Shiogai, Hiroki Iida

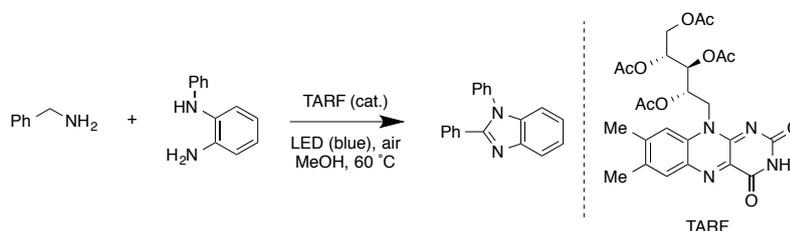
Benzimidazole is a privileged heterocyclic structure which is found in biologically active pharmaceuticals and natural products. For the synthesis of benzimidazoles, the oxidative imidazole ring formation of benzylamines and *o*-phenylenediamines is recognized as a simple and environmentally friendly approach, but the successful examples have been scarcely reported. Riboflavin (vitamin B₂) and its derivatives are known to function as an organophotocatalyst promoting dehydrogenative oxidation of alcohols, amines, and thiols. In this work, we developed a novel aerobic oxidative imidazole ring formation using a riboflavin derivative as an organophotocatalyst, thus provided a green synthesis of benzimidazoles driven by visible light and molecular oxygen.

Keywords : Flavin; Aerobic Oxidation; Benzimidazole; Photocatalyst; Organocatalyst

リボフラビン(ビタミンB₂)は酸化還元能を示す天然由来のπ共役系有機分子である。可視光領域に吸収を有するためその誘導体は光触媒として働き、アルコールやアミンや、チオールの酸素酸化(脱水素)反応を進行させることが報告されている^[1,2]。一方、ベンゾイミダゾールは医薬品や天然物にしばしば見られる重要なヘテロ環構造の一つである。高効率で環境負荷の低いベンゾイミダゾールの合成法として、ベンジルアミンと *o*-フェニレンジアミンを用いた酸素酸化的な環形成反応による手法が知られているが、金属触媒を用いるものに限られていた^[3]。

これらの背景をもとに本研究では、有機フラビン触媒の光触媒能を活用し、メタルフリー条件下で可視光照射と分子状酸素により進行する新しいベンゾイミダゾール合成法の開発を目指し検討を行った。その結果、リボフラビン誘導体(TARF)を触媒として使い、青色 LED による可視光照射下、空气中で反応させたところ、ベンジルアミンと *o*-フェニレンジアミンの酸化的カップリングが効率よく進行し、対応するベンゾイミダゾールが

生成することを見出したので報告する。



1) a) R. Lechner, S. Kümmel, B. König, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, 9, 1367. b) A. H. Tolba, F. Vávra, J. Chudoba, R. Cibulka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 1579.

2) M. Oka, D. Katsube, T. Tsuji, H. Iida, *Org. Lett.*, **2020**, 22, 9244.

3) K. M. H. Nguyen, M. Largeton, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 12606.