Hashimoto<sup>2</sup>

## セレン触媒を用いたエナンチオ選択的ラクタム化反応

(千葉大理¹・理研 CPR²) ○山本 大貴 ¹,²・山崎 駿¹・橋本 卓也 ² Selenium-Catalyzed Enantioselective Lactamization (¹School of Science, Chiba University, ²RIKEN Cluster for Pioneering Research) ○Daiki Yamamoto,¹,² Shun Yamasaki,¹ Takuya

Electrophilic selenium-catalyzed oxidative functionalization of alkenes has been used for the synthesis of racemic compounds. On the other hand, conventional catalyst designs for selenium-catalyzed enantioselective reactions have shown low enantioselectivity and poor substrate generality. In this context, our laboratory has succeeded for the first time in carrying out lactonization reactions of  $\beta$ , $\gamma$ -unsaturated carboxylic acids in up to 99% yield and 97% ee by using a chiral selenium catalyst with a rigid indanol moiety. In the present study, as an expansion of our previous work, enantioselective lactamations were achieved by using  $\beta$ , $\gamma$ -unsaturated imides with a novel nitrogen protecting group.

In fact, the lactamization reactions were carried out at 10 °C in MeCN/H<sub>2</sub>O solvent in the presence of NFSI, AcOTMS, and 5 mol% chiral selenium catalyst, and the desired products were obtained in good yields and enantioselectivities.

Keywords: Selenium, Asymmetric Catalysis

求電子的セレン触媒によるアルケンの酸化的官能基化はラセミ化合物の合成に利用されてきた。一方で、セレン触媒を用いたエナンチオ選択的反応は従来の触媒設計ではエナンチオ選択性が低く、基質一般性も乏しかった。その中で、当研究室では剛直なインダノール骨格を有するキラルセレン触媒を用いることで  $\beta$ , $\gamma$ -不飽和カルボン酸のラクトン化反応を最大 99%収率、97% ee で実施することに初めて成功した 1.20。本研究ではその展開として新しい窒素保護基を導入した  $\beta$ , $\gamma$ -不飽和イミドを用いることでエナンチオ選択的ラクタム化反応を実現した。

実際に、ラクタム化反応を 10 °C、 $MeCN/H_2O$  溶媒中、NFSI、AcOTMS、キラルセレン触媒 5 mol%存在下で実施したところ、目的の生成物が良好な収率、エナンチオ選択性で得られた。

Ar 
$$PG$$

MeO

NFSI (1.05 eq.)

AcOTMS (2 eq.)

MeCN:H<sub>2</sub>O = 9:1 (0.1 M)

10 °C, 14-20 h

high yields high enantioselectivities

- 1) Y. Kawamata, T. Hashimoto, K. Maruoka, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 5206-5209.
- 2) Y. Otsuka, Y. Shimazaki, H. Nagaoka, K. Maruoka, T. Hashimoto, Synlett 2019, 30, 1679-1682.