

光酸化還元触媒と水素原子移動触媒の協働作用を利用した可視光駆動型軸不斉ジアミンのラセミ化

(学習院大理) ○佐藤美琴・福田有希乃・原友梨奈・菅野由輝・内倉達裕・秋山隆彦
Visible light-driven racemization of axially chiral diamines via the cooperative catalysis photoredox and hydrogen atom transfer (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Mikoto Sato, Yukino Fukuda, Yurina Hara, Yuki Kanno, Tatsuhiro Uchikura, Takahiko Akiyama

Axially chiral diamines are used as precursors of asymmetric catalysts, and development of efficient synthetic method is desired. Dynamic kinetic resolution is one of the important methods to obtain one enantiomer in 100% yield. Racemization is essential for the dynamic kinetic resolution, but there are no reports of the racemization of axially chiral diamines. In this study, we investigated the visible-light-driven racemization of axially chiral diamines for the achievements of dynamic kinetic resolution using a photoredox-hydrogen atom transfer HAT cooperative catalyst system. Upon irradiating with blue LEDs, racemization of (*R*)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine(BINAM) proceeded smoothly in the presence of a photoredox catalyst and a HAT catalyst. We expanded the scope of substrates and clarified the reaction mechanism. **Keywords** : racemization; axially chiral compounds; photoredox catalysis; hydrogen atom transfer catalysis

軸不斉ジアミンは、不斉触媒の前駆体として用いられており、その効率的な合成法の開発が望まれている。動的速度論的光学分割は、理論収率 100% で一方のエナンチオマーを得る重要な不斉合成の手法の一つとして知られている。すなわち、動的速度論的光学分割を行うためにはラセミ化が必須であるが、これまでに軸不斉ジアミンのラセミ化の報告例はない。本研究では、光酸化還元-水素原子移動 HAT 触媒システムを利用し、動的速度論的光学分割を指向した可視光駆動による軸不斉ジアミンのラセミ化を目的に検討を行った。光酸化還元触媒と HAT 触媒存在下、青色 LED を照射したところ、(*R*)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン(BINAM)のラセミ化反応が効率良く進行した。さらに、軸不斉ジアミンのラセミ化反応の基質一般性の拡大、反応機構の解明を行った。

