

有機光触媒と分子状酸素を用いるトルエンと *o*-フェニレンジアミンの脱水素型クロスカップリングによるベンゾイミダゾール合成

(島根大院自然科学) ○塩貝 雄太・岡 真里奈・飯田 拓基

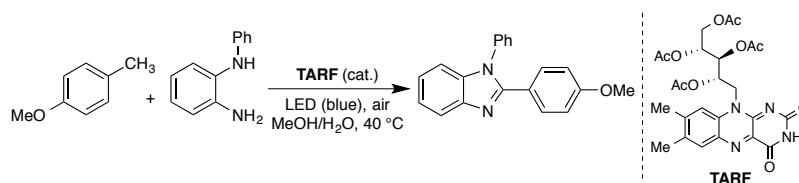
Synthesis of Benzimidazoles through Cross-Dehydrogenative Coupling of Toluenes and *o*-Phenylenediamines Using Organophotocatalysis and Molecular Oxygen (*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Yuta Shiogai, Marina Oka, Hiroki Iida

The direct functionalization of C–H bonds via cross-dehydrogenative coupling (CDC) has become an important strategy in organic chemistry. 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 *o*-phenylenediamines with benzylamines or benzylalcohols has been recognized as an atom-economical approach, and the several metal-catalyzed methods has been reported. In this work, we developed a novel photo-oxidative synthesis of benzimidazoles through the CDC of toluenes and *o*-phenylenediamines using flavin and molecular oxygen as the organophotocatalyst and environmentally friendly oxidant, respectively.

Keywords : Benzimidazole; Flavin; Aerobic Oxidation; CDC; Organophotocatalyst

脱水素型クロスカップリング(CDC)は、基質の C–H 結合を活性化し、C–C 結合や C–N 結合などを形成する原子効率の高い反応である。特に、酸化剤として分子状酸素を用いる酸素酸化的 CDC は、水が副生成物となる理想的な反応として注目されている。ベンゾイミダゾールは医薬品や天然物に見られる重要なヘテロ環構造の一つである。ベンジルアミンまたはベンジルアルコールと *o*-フェニレンジアミンを用いたベンゾイミダゾール合成法は、原子効率の高い簡便な手法として知られており、これまでに金属触媒を用いる例が報告されている¹⁾。一方我々は、ベンジルアミンやアルコールの代わりにトルエンの sp^3C-H 結合を直接活性化し、*o*-フェニレンジアミンと CDC 反応することができれば、理想的な合成手法になると考えた。これらの背景をもとに本研究では、光触媒能を有する有機フラビン触媒を活用し、メタルフリー条件下で可視光照射と分子状酸素により駆動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なった。その結果、リボフラビン誘導体(**TARF**)を触媒として用い、可視光照射下、空気中で 4-メトキシトルエンと *o*-フェニレンジアミンの CDC 反応が効率よく進行し、

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) T. B. Nguyen, L. Ermolenko, A. Al-Mourabit, *Green Chem.*, **2013**, *15*, 2713. b) Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1656.