

フラビン触媒による光誘起不斉 α -オキシアミノ化反応

(徳島大院理工¹・徳島大教養²) ○藤原 望恵¹・西谷 和晃¹・荒川 幸弘¹・南川 慶二^{1,2}・今田 泰嗣¹

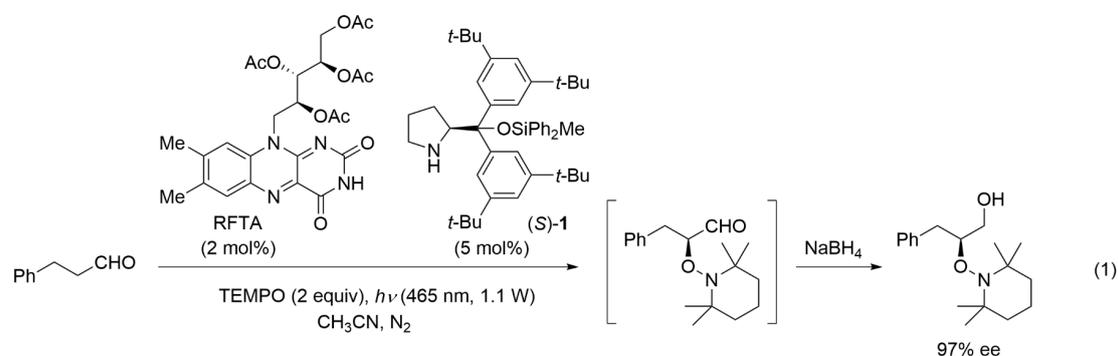
Photoinduced Asymmetric α -Oxyamination of Aldehydes with a Flavin Catalyst (¹Department of Applied Chemistry, ²Institute of Liberal Arts and Sciences, Tokushima University) ○Moe Fujihara,¹ Kazuaki Nishitani,¹ Yukihiro Arakawa,¹ Keiji Minagawa,^{1,2} Yasushi Imada¹

We have previously proven that riboflavin tetraacetate (RFTA) can be used as a photoredox catalyst for α -oxyamination of aldehydes with 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) under blue LED irradiation in the presence of an achiral secondary amine cocatalyst such as morpholine.¹ Herein, we present the first asymmetric induction in the flavin photoredox catalysis achieved by using optically active chiral secondary amine prolinol derivatives as cocatalysts (up to 97% ee).

Keywords : Flavin; Photoredox catalyst; Asymmetric reaction; Enamine catalysis; Visible light irradiation

当研究室では、青色 LED 光照射下におけるリボフラビン四酢酸 (RFTA) とモルホリンの協働的な触媒作用によって、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) を反応剤とするアルデヒドの α -オキシアミノ化反応が進行することを報告している¹⁾。この反応の結合形成過程にはモルホリン由来のエナミンが関与することから、代わりに光学活性なキラル第二級アミンを共触媒として用いることで不斉選択性の発現が期待できる。

本研究では、エナミン触媒系での高い不斉誘起能が報告されている光学活性プロリノール誘導体を共触媒として適用することにより、RFTA を光レドックス触媒とするアルデヒドの光誘起 α -オキシアミノ化反応において高度な不斉誘起が可能であることを見出した。具体例として、ジアリールプロリノールシリルエーテル誘導体 (*S*)-**1** を共触媒として用いた場合に 97% ee の立体選択性を示した (式 1)。



1) Tagami, T.; Arakawa, Y.; Minagawa, K.; Imada, Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6978–6982.