

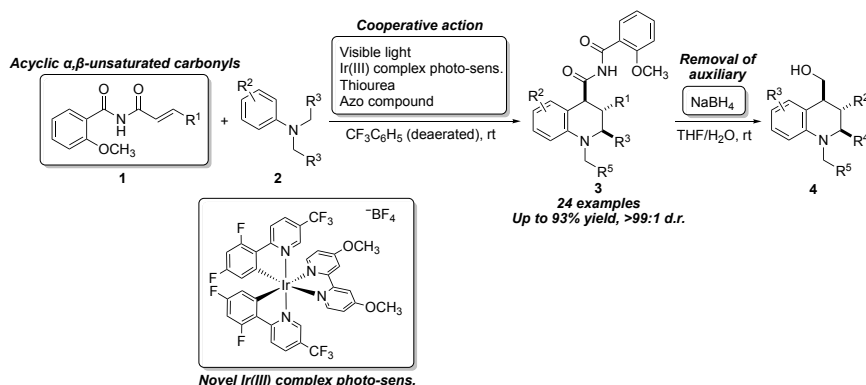
イリジウム錯体光増感剤，チオウレア，アゾ化合物の協働作用が可能とするテトラヒドロキノリン誘導体合成

(北里大薬¹・城西大理²・工学院大教育推進³) ○伊藤 謙之介¹・長尾 駿一¹・徳永 健³・水口 貴章¹・唐木 文霞¹・平山 重人¹・鈴木 光明²・橋本 雅司²・藤井 秀明¹
 Synthesis of tetrahydroquinolines enabled by the cooperative action of iridium complex photo-sensitizers, thioureas, and azo compounds (¹*Kitasato Univ, Pharm.*, ²*Josai Univ, Sci.*, ³*Kogakuin Univ, Higher Edu.*) ○Kennosuke Itoh,¹ Shun-ichi Nagao,¹ Ken Tokunaga,³ Takaaki Mizuguchi,¹ Fumika Karaki,¹ Shigeto Hirayama,¹ Mitsuaki Suzuki,² Masashi Hashimoto,² Hideaki Fujii¹

We have successfully found out that a domino radical conjugate addition-cyclization reaction by using an iridium complex as a photo-sensitizer under visible-light-irradiation to give 1,2,3,4-tetrahydroquinolines with excellent diastereomeric ratio (>99:1).

Keywords : Photo-sensitizer, Visible-light, Radical conjugate addition, Radical cyclization, Tetrahydroquinoline

1,2,3,4-テトラヒドロキノリン (1,2,3,4-THQ) 骨格は、有用な scaffold として創薬研究に用いられている。したがって 1,2,3,4-THQ 誘導体の立体選択的合成法の開発研究は、魅力的な研究課題である。我々は、可視光照射下、新規イリジウム錯体光増感剤、チオウレア、アゾ化合物の共存下において鎖状 α,β -不飽和イミド **1** と N,N' -ジアルキルアニリン誘導体 **2** の反応を行うと、立体選択的ドミノラジカル共役付加-環化反応が進行し目的とする 1,2,3,4-THQ 誘導体 **3** が得られることを見出した (24 examples, up to 93% yield, d.r. = >99:1). ¹⁾ **3** の相対立体配置は、単結晶 X 線構造解析により明らかにした。本反応は、反応系中で **2** とイリジウム錯体の励起種との一電子移動、プロトン移動によって生じた α -アミノアルキルラジカルが、**1** に対して共役付加を引き起こし、更に生じた α -カルボニルラジカル中間体がラジカル環化を引き起こすことによって進行するものと考えられる。発表では消光実験、反応量子収率、配位補助基の除去によるアルコール **4** への誘導についても述べる。



1) Itoh, K.; Nagao, S.; Tokunaga, K.; Hirayama, S.; Karaki, F.; Mizuguchi, T.; Nagai, K.; Sato, N.; Suzuki, M.; Hashimoto, M.; Fujii, H. *Chem. Eur. J.* **2020**, Accepted Article, Inside Cover.