

光誘起型 N-O 開裂に基づく含窒素芳香環構築反応の開発

(東北大多元研¹・東北大院理²) ○金山 唯^{1,2}・岡村 秀紀^{1,2}・飯田 百香^{1,2}・永次 史^{1,2}

Construction of *N*-containing heteroaromatics via photo-induced N-O cleavage (¹*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*, ²*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yui Kaneyama,^{1,2} Hidenori Okamura,^{1,2} Momoka Iida,^{1,2} Fumi Nagatsugi^{1,2}

Photoreactions provide powerful tools for spatiotemporal control of drug activity and have been sought for application in chemotherapy with less side effect; however, due to the limited variations, there is an increasing demand for development of new type of photoreactions. Very recently, our group developed a novel photo-inducible phenanthridine constructing reaction inspired by an unprecedented formation of iminyl radical intermediate *via* N-O photolysis of *o*-nitrobenzyl oxime. The reaction proceeds without any additives and under biological conditions. In this study, we attempted to expand this process to generation of other *N*-centered radical species and hence the construction of variety of *N*-containing heteroaromatics.

Keywords : Photo-cyclization, *N*-containing aromatics, Photoreaction, Photopharmacology, Phenanthridine

薬理効果の光時空間制御は、副作用の少ない薬効発現につながるため、大きな注目を集めている。しかし、生体応用可能な光反応はきわめて限られており、新たな光反応の開発が求められている。当研究室ではごく最近、*o*-ニトロベンジルオキシムへの光照射によって N-O 結合の開裂に伴うイミニルラジカルが生成することを発見し、それを用いたフェナントリジン構築反応の開発に成功した¹⁾。この反応は、光増感剤などの添加剤を必要とせず、細胞内でも進行するため、薬理効果を制御するための新たな光化学ツールになると期待される。そこで本研究では、この生体適合性の光反応を他の *N* 中心ラジカルの生成に応用できるか検証し、新たな含窒素芳香環構築反応として開発することを目的とした。具体的には、アミジニルラジカルとイミデートラジカルの生成、引き続き環化反応の進行について検討した。

各ラジカル前駆体は、ビフェニルカルボン酸より合成した。前駆体をそれぞれ含む DMSO-バッファー混合溶液に光を照射したところ、対応するフェナントリジン誘導体を得られた。本結果より、*o*-ニトロベンジル基を用いることで種々の *N* 中心ラジカルを生成できることを確認した。発表では、反応設計の詳細および反応メカニズムについて報告する。

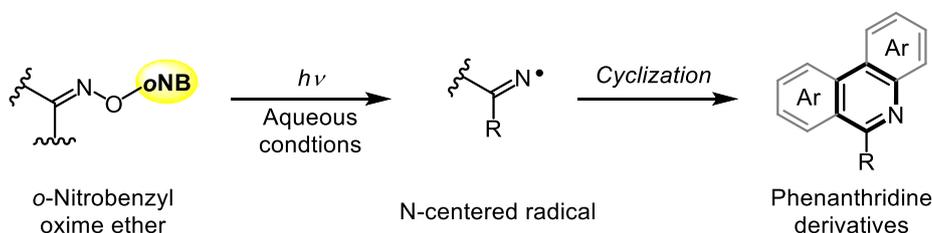


図1 *o*-ニトロベンジルの特異な光反応性に基づく窒素ラジカルの生成と環化反応への応用

1) H. Okamura*, M. Iida, Y. Kaneyama, F. Nagatsugi*, *Org. Lett.* **2023**, *accepted*.