

アミン共存下での光照射によるグリコシルブロミドからのグリコシルラジカル発生

(鳥取大学¹・金沢大学²・日本工業大学³) ○澤田 直哉¹・于 子怡¹・佐々木 紀彦¹・谷口 剛史²・小池 隆司³・野上 敏材¹

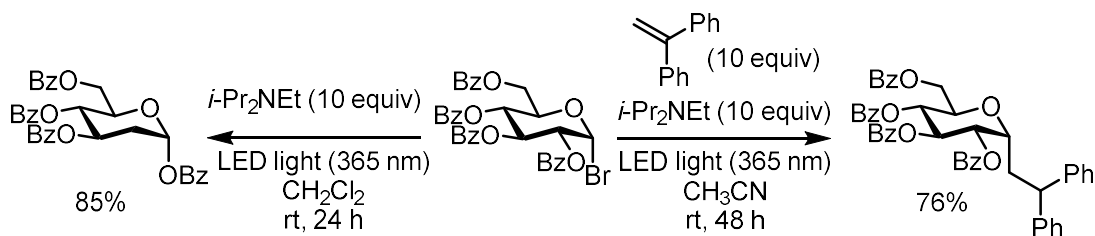
Photochemical generation of glycosyl radicals from glycosyl bromides in the presence of amines (¹Tottori University, ²Kanazawa University, ³Nippon Institute of Technology) ○Naoya Sawada,¹ Ziyi Yu,¹ Norihiko Sasaki,¹ Tsuyoshi Taniguchi,² Takashi Koike³, Toshiki Nokami¹

C-Glycosides have been synthesized as metabolically stable analogues of glycosides.¹ Their synthesis via glycosyl radicals is a promising approach, however, generation of glycosyl radicals has been performed by using sophisticated precursors, activators, and catalysts. Recently, Koh and co-workers developed a novel photochemical method using Hantzsch ester as an activator of glycosyl sulfones.²

Here we report facile photochemical generation of glycosyl radicals from glycosyl bromides in the presence of *N,N*-diisopropylethylamine (*i*-Pr₂NEt). Under photo irradiation conditions (LED light, 365 nm), 1,2-migration of a benzoyl group occurred exclusively, and alkylation at the anomeric carbon proceeded in the presence of 1,1-diphenylethylene.

Keywords : Photochemical reaction; Glycosyl bromide; Amine; Glycosyl radical

グリコシド結合(C-O結合)の酸素原子を炭素原子に置き換えたC-グリコシドは、代謝安定性に優れるだけでなく、天然の配糖体よりも高い生物活性を示すことも報告されている¹⁾。また、グリコシド結合に構造が類似していることから、グリコシダーゼ阻害剤としての機能も期待できる。このようなC-グリコシドの合成にはグリコシルラジカル中間体の発生が鍵となり、これまで、光触媒や金属触媒を用いる合成例が報告されているが、無触媒で進行する例は少ない²⁾。今回、グリコシルブロミドと*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン(*i*-Pr₂NEt)との(Electron Donor-Acceptor)EDA錯体形成を利用することで、光照射のみでグリコシルラジカル発生を経由する1,2-転位反応とC-グリコシル化の進行を見出した。ベンゾイル保護されたグリコシルブロミドと1,1-ジフェニルエチレンの反応は、アセトニトリル中、10当量の*i*-Pr₂NEt存在下、波長365 nmのLED光源を用いた場合に対応するC-グリコシドが76%収率で得られた。



1) T. Ghosh, T. Nokami, *Carbohydrate Res.* **2022**, 522, 108677.

2) Q. Wang, B. C. Lee, T. J. Tan, Y. Jiang, W. H. Ser, M. J. Koh, *Nat. Synth.* **2022**, 1, 967.