

イリジウム(III)錯体光増感剤存在下における 1,2,5-オキサジアジナン誘導体の合成

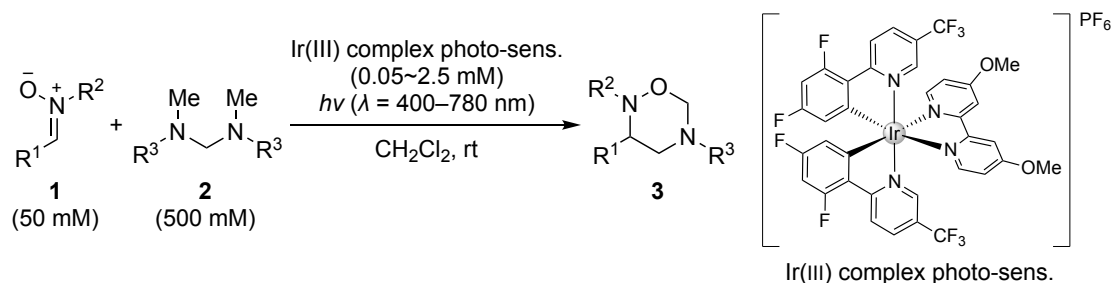
(北里大薬¹・北里大理²・城西大理³・関西大化学生命工⁴) ○伊藤 謙之介¹、高篠 諄史¹、原 彩²、水口 貴章¹、唐木 文霞¹、平山 重人¹、長井 賢一郎¹、佐藤 倫子¹、鈴木 光明³、橋本 雅司³、石川 春樹²、石田 斉⁴、藤井 秀明¹

Synthesis of 1,2,5-Oxadiazinane in the Presence of Iridium(III) Complex Photosensitizers (¹Kitasato Univ. Pharm., ²Kitasato Univ. Sci., ³Josai Univ. Sci., ⁴Kansai Univ. Chem. Mater. Bioeng.) ○Kennosuke Itoh¹, Atsushi Takashino¹, Aya Hara², Takaaki Mizuguchi¹, Fumika Karki¹, Shigeto Hirayama¹, Kenichiro Nagai¹, Noriko Sato¹, Mitsuaki Suzuki³, Masashi Hashimoto³, Haruki Ishikawa², Hitoshi Ishida⁴, Hideaki Fujii¹

We developed (report) a formal [3+3] photocycloaddition of nitrones with α -aminoalkyl radicals generated from diaminomethanes with iridium(III) complex photo-sensitizers under visible light irradiation (>400 nm) to give novel 1,2,5-oxadiazinane derivatives.

Keywords : Photoredox Catalysis; 1,2,5-Oxadiazinane; Nitron; Iridium(III) Complex; α -Aminoalkyl Radical

我々は、ニトロン **1**、ジアミノメタン **2** の混合溶液に、光増感剤としてベンゾフェノン誘導体存在下、紫外光を照射すると、**2** から生じた α -アミノアルキルラジカルが **1** に付加した後に分子内環化する形式的 [3+3] 光付加環化反応による 1,2,5-オキサジアジナン **3** の合成法を報告している。¹⁾ しかしこの反応では、共役系を拡張したニトロンを用いた場合は生成物が得られなかった。これはニトロンが紫外光を吸収し分解したためと考えられる。本研究では、イリジウム錯体²⁾ を光増感剤として用いることによって、可視光照射下における形式的 [3+3] 光付加環化反応について検討した。その結果、白色 LED 光 ($\lambda = 400\text{--}780\text{ nm}$) 照射条件下、反応は効率よく進行し、20 種類の **3** を合成することができた (最高収率 85%)。また、イリジウム(III) 錯体光増感剤の使用量の低減、およびスケールアップを検討したところ、0.05 mM (0.1 mol%) のイリジウム(III) 錯体光増感剤を用いて進行させることができ、**1** (460 mg) から一度の反応で **3** を 415 mg (収率 71%) 合成することができた。



1) Itoh, K. *et al. ChemPhotoChem* **2020**, 4, 388. 2) Itoh, K. *et al. Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 5171.