

典型元素の可視光応答性を利用した含酸素-複素環化合物合成法の開発

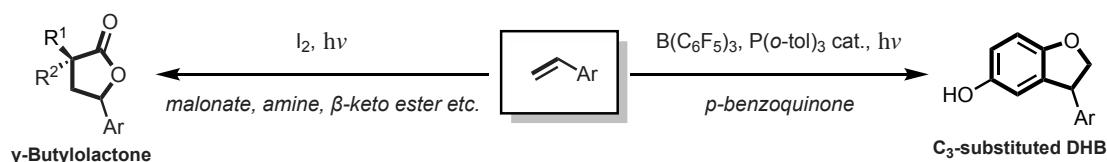
(岐阜薬大¹) ○前島 咲¹・山口 英士¹・伊藤 彰近¹

Development of oxygen-containing heterocyclic compounds synthesis using visible light responsiveness of main group elements (¹Gifu Pharmaceutical University) ○Saki Maejima,¹ Eiji Yamaguchi,¹ Akichika Itoh¹

We have developed the diversity-oriented synthesis methodologies for various lactones via biofunctionalization of olefins mediated by molecular iodine and visible light. That is to say, we developed some methodologies leading to various lactone derivatives such as γ -butyrolactones,^{1,2} spirolactones,³ and iminolactones⁴ by forming C-C/C-O bond in the intermolecular reaction. In addition, we have recently developed a regioselective synthesis of C₃-substituted dihydrobenzofuran (DHB) via biofunctionalization of olefins under visible light irradiation by using the classical photochemical reaction, so-called the Paternò-Büchi reaction. Specifically, we developed a rare-metal free regioselective methodology leading to C₃-substituted DHBs by forming intermolecular C-C/C-O bonds between *p*-benzoquinones (*p*-BQs) and α -olefins in the presence of B(C₆F₅)₃ as a Lewis acid catalyst under 450 nm LED light irradiation. Interestingly, the use of Lewis base catalyst such as phosphine was also found to improve the yield. In this conference, the details of rapid photosynthesis methodology for oxygen-containing heterocyclic compounds are comprehensively reported.

Keywords : Photo-reaction; Main group element; Heterocycles; Biofunctionalization of olefin, Paternò-Büchi reaction

演者は、典型元素の可視光応答性を利用しオレフィン類の二官能基化を経る、種々のラクトン類の多様性指向型合成法の体系化を達成した。具体的には、オレフィン類と分子状ヨウ素が反応することにより生成する高反応性のハロアルキル種に対し、種々の反応剤を組み合わせることで C-C/C-O 結合の新規形成を介したラクトン骨格構築法を開発した。さらに、近年は古典的な光化学反応であるパテルノ-ビュッヒ反応を活用することで、可視光照射下、オレフィンの二官能基化を介した 3 位置換ジヒドロベンゾフランの位置選択的合成法も見出している。具体的には、オレフィン類と *p*-ベンゾキノン に対して B(C₆F₅)₃ を触媒として用い可視光を外部照射することで、Paternò-Büchi 反応を介して 3 位置換ジヒドロベンゾフランが効率的に得られることが分かった。さらに興味深いことに、ホスフィンなどのルイス塩基触媒を併用することで、収率が大幅に向上することも判明した。本学会では、それらの開発した含酸素-複素環化合物の迅速光合成法について網羅的に報告する。



- 1) S. Maejima, E. Yamaguchi, A. Itoh, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 3883-3887. 2) S. Maejima, E. Yamaguchi, A. Itoh, *ACS Omega* **2019**, 4, 4856-4870. 3) S. Maejima, E. Yamaguchi, A. Itoh, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 9519-9531. 4) S. Maejima, E. Yamaguchi, A. Itoh, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 10709-10718.