

酸素中心ラジカルを生成する光反応の開発と含酸素芳香環構築への応用

(東北大多元研¹・東北大院理²) ○坂田 洗樹^{1,2}・岡村 秀紀^{1,2}・川森 有沙^{1,2}・永次史^{1,2}

Development of the photo-induced cyclization reaction that enables the construction of oxygen-centered aromatic compounds *via* a radical pathway (¹ *IMRAM, Tohoku University, ² Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Kouki Sakata^{1,2}・Hidenori Okamura^{1,2}・Arisa Kawamori^{1,2}・Fumi Nagatsugi^{1,2}

Photochemical control of drug activity provides powerful tools for chemical biology study and drug development. Very recently, we developed a photo-triggered cyclization reaction that provides *N*-centered aromatic rings under the physiological conditions.¹ In this study, we have further expanded our reaction scope to the photo-triggered formation of *O*-centered radical. We discovered that esters tethered with photo-sensitive unit provides *O*-centered aromatic compounds *via* intramolecular radical cyclization pathway. The details of the reaction design and substrate scopes of the new photoreaction will be reported in the presentation.

Keywords: photoreaction; *O*-centered radical, *O*-containing aromatic ring, intramolecular cyclization reaction

薬物分子をはじめとする機能性分子を光で時空間的制御する手法の開発は、生命現象の解明や副作用の低減に繋がる重要な研究課題である。しかし、生体応用可能な光反応はきわめて限られており、レパートリーの拡張が求められている。我々はごく最近、*o*-ニトロベンジルオキシムエーテルへの光照射によって窒素中心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環構築反応の開発に成功した¹。この反応は細胞内でも進行するため、薬理活性制御のための新たな光化学ツールになると期待される。本研究では、*o*-ニトロベンジルオキシムの光反応性の検証から得られた知見をもとに、新たに光による酸素中心ラジカルの生成を検討した。具体的には、光感受性基を付与した芳香族エステルの含水溶液に光を照射することで、カルボキシルラジカルが生成し、分子内環化反応を経て含酸素芳香環を構築できることを見出した (Fig. 1)。発表では、反応設計の詳細と生理的条件下での光反応、および基質適用範囲について議論する。

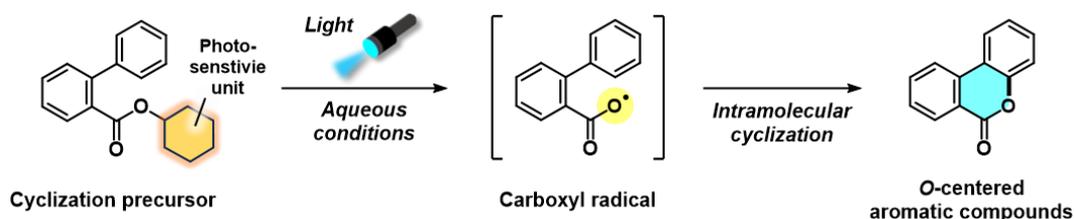


Figure 1. Photo-triggered generation of *O*-centered radical and intramolecular cyclization

1) H. Okamura*, M. Iida, Y. Kaneyama, F. Nagatsugi*, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 466-470.