

ジルコノセン/可視光レドックス触媒によるエポキシドの環拡大反応

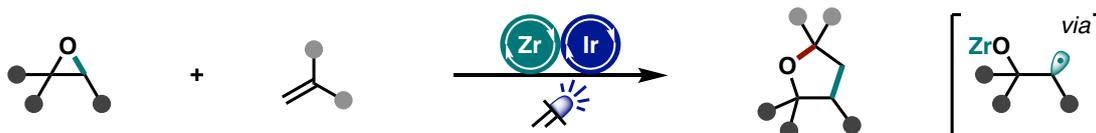
(早大院先進理工¹・早大高等研²) ○原 敬祐¹・会田 和広¹・太田 英介²・山口 潤一郎¹

Ring Expansion of Epoxides Using Zirconocene and Photoredox Catalysis (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ²Institute for Advanced Study, Waseda University) ○Keisuke Hara¹, Kazuhiro Aida¹, Eisuke Ota², Junichiro Yamaguchi¹

We have developed a ring expansion of epoxides enabled by zirconocene and photoredox catalysis. Under visible light irradiation, epoxides react with styrenes in the presence of zirconocene and photoredox catalysts to afford tetrahydrofurans. This method is applicable to a wide range of epoxides and styrenes, enabling the synthesis of multi-functionalized tetrahydrofurans in moderate to good yields. Notably, the reaction involves regioselective C–O bond cleavage at the less substituted carbon atom, forming a less stable radical intermediate. *Keywords* : Zirconocene, Photoredox catalyst, Epoxide, Ring expansion, Tetrahydrofuran

多置換テトラヒドロフランは糖類やテルペノイド類などの天然物に頻出する重要な環状構造である。近年、C–H官能基化の進展により、テトラヒドロフラン環の α 位への多様な置換基導入は可能となったが、 β 位の修飾に関する報告例は限られる¹⁾。また、分子内環化による多置換テトラヒドロフラン合成は、前駆体の調製に多工程を要するため、簡便で効率的な合成手法の開発が求められている²⁾。

今回我々は、ジルコノセンおよび可視光レドックス触媒を用いたエポキシドの環拡大反応を開発した。青色光照射下、エポキシドとオレフィンとの分子間反応により、多置換テトラヒドロフランを効率的に合成することができる。本反応は様々なエポキシドおよびスチレン誘導体に適用可能であり、中程度から高収率で目的の化合物が得られた。特筆すべき点として、本反応は先行研究³⁾と同様に、より不安定なラジカル中間体を生成するようにエポキシドが開環する。



- 1) (a) Lisky, C. W.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12422–12425. (b) Ohmura, T.; Torigoe, T.; Suginome, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6333–6336. (c) Oeschger, R.; Su, B.; Yu, I.; Ehinger, C.; Romero, E.; He, S.; Hartwig, J. *Science* **2020**, *368*, 736–741. (d) Sang, R.; Han, W.; Zhang, H.; Saunders, C. M.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15207–15217.
- 2) (a) Zhang, L.; Zhang, W.; Liu, J.; Hu, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2850–2853. (b) Watanabe, K.; Hamada, T.; Moriyama, K. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5803–5807. (c) Wang, B.; Gandamana, D. A.; Rayo, D. F. L.; Gagosz, F.; Chiba, S. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9179–9182.
- 3) Aida, K.; Hirao, M.; Funabashi, A.; Sugimura, N.; Ota, E.; Yamaguchi, J. *Chem* **2022**, *8*, 1762–1774.