

Title	ホウ素ラジカルを利用したニトロ基とアミド基の革新的還元法の開発と応用
Sub Title	Development and application of innovative reduction methods for nitro and amide groups using boryl radicals
Author	岡村, 俊孝(Okamura, Toshitaka)
Publisher	福澤基金運営委員会
Publication year	2024
Jtitle	福澤諭吉記念慶應義塾学事振興基金事業報告集 (2023.)
JaLC DOI	
Abstract	ニトロベンゼンをモデル基質として、光照射下、光触媒とNHCボランを作用させたところ還元が進行し、アゾキシベンゼンが得られた。反応解析の結果、本反応は光触媒なしでも進行し、ニトロベンゼンの光励起により生じるビラジカルがNHCボランにより還元を受け、ニトロソベンゼンが生じることを見出した。そこで、光照射下、ニトロベンゼンとシクロヘキサジエン、NHCボランを反応させ、目的であるニトロソDiels-Alder反応を検討した。条件最適化により、本反応は高効率で進行し、目的のビスクロ化合物を82%の単離収率で得た（最適条件：ニトロベンゼン・1等量、シクロヘキサジエン・5等量、NHCボラン・2等量、LiCl₂・等量、ベンゼン水混合溶媒中、385 nmの光を照射）。また、本反応条件は様々なニトロアレーンに適用可能であり、ハロゲンやカルボニル基を有する基質、そしてメトキシ基を有する基質などにも適用可能であった。また、シクロヘキサジエン以外にも、シクロペンタジエン誘導体や、シクロヘプタジエン誘導体など様々なジエンに対して本条件は適用可能であった。今後は、医薬品や天然物の修飾が可能か検討するとともに、生じたニトロソベンゼンを他の反応へと応用予定である。本内容は多数の学会にて発表し、第52回複素環化学討論会では、発表賞を受賞した。 反応①において、最適な条件および幅広い基質適用性が判明したため、計画を変更し反応①の精査を行った。一方で、文献調査により、アミドやエステルに対しポリルラジカルが付加すると、ケチルラジカルが生じることを確認している。今後、最もNHCポリルラジカルによる還元が容易だと考えられるイミドをモデル基質としてケチルラジカル生成を検討する。 Nitrobenzene reduction proceeded under light irradiation with a photocatalyst and an NHC borane, forming azoxybenzene. Analysis of the reaction revealed that the reaction proceeds even without a photocatalyst, and the biradical was generated by photoexcitation of nitrobenzene, which was reduced by NHC-borane. Therefore, we investigated the targeted nitroso Diels-Alder reaction by reacting nitrobenzene with cyclohexadiene and an NHC borane under light irradiation. Through condition optimization, the reaction proceeded with high efficiency, yielding the desired bicyclic compound with an 82% isolated yield. Furthermore, the reaction conditions were applicable to various nitroarenes, including substrates containing halogen and carbonyl groups, as well as those with methoxy groups. Following the discovery of optimal conditions and broad substrate applicability in Reaction 1, plans were adjusted to further investigate Reaction 1.
Notes	申請種類：福澤基金研究補助
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO12003001-20230001-0029

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌 発行年 月 (著書 発行年 月・講演 年月)
岡村俊孝、金子泰己、佐藤隆章	光励起によるニトロアレーン還元法の開発と ニトロソDiels-Alder反応への応用	第52回複素環化学討論会	2023 年10月
Toshitaka Okamura, Taiki Kaneko, Rin Ito, Takaaki Sato	Photoinduced Reduction of Nitroarene and Application to Nitroso Diels-Alder Reaction	The 104th CSJ Annual Meeting	2024 年3月