

大環状ボロン酸エステルをホスト分子触媒とする光付加環化反応の開発

(東京工業大学) ○川崎 美波・大島 真理・高橋 講平・岩澤 伸治

Development of Macrocyclic Boronic Ester-Catalyzed Photocycloaddition Reactions (*Tokyo Institute of Technology*) ○Minami Kawasaki, Mari Ohshima, Kohei Takahashi, Nobuharu Iwasawa

Previously, we found that a macrocyclic boronic ester bearing electron-deficient aromatic moieties catalyzed [4+2]-photocycloaddition reaction of anthracene derivatives with 1,3-dienes and styrenes by irradiating the charge-transfer absorption band. In this study, we investigated expansion of the scope of this reaction. It was found that acrylic esters substituted at the β -position with indole, benzothiophene, and benzofuran moieties underwent self-dimerization by irradiating the charge-transfer absorption band. Five isomeric [2+2], [4+2] and [4+4] cycloadducts were obtained for the indole derivative, whereas two [2+2] cycloadducts were mainly obtained for benzothiophene and benzofuran derivatives. Furthermore, by carrying out the reaction in the presence of dienes or styrene, cross [2+2]-cycloaddition products were obtained in good yields for benzothiophene and benzofuran derivatives.

Keywords : Supramolecular; Donor-acceptor interaction; Photocycloaddition; Host-guest

以前我々は、電子不足芳香環を有する大環状ボロン酸エステルをホスト分子触媒として用い、ゲスト分子との電荷移動相互作用を利用することで、アントラセン誘導体とアルケンとの光[4+2]付加環化反応が進行することを見出している。本研究ではこの光反応の適用範囲の拡大を目的に検討を行った。その結果、 β 位にインドールやベンゾチオフェン、ベンゾフランの置換したアクリル酸エステルを基質として用いると、ホスト分子との電荷移動吸収が観られ、その吸収帯を光照射することで自己二量化反応が進行することを見出した。また、これらの自己二量化反応ではインドールの置換した基質に関しては5種の[2+2], [4+2], [4+4]付加環化体が得られたのに対し、ベンゾチオフェン、ベンゾフランの置換した基質に関しては2種の[2+2]付加環化体が主生成物として得られた。さらに、ベンゾチオフェン、ベンゾフランの置換した基質に関しては、ジエンやスチレンなどを添加して反応を行うと、交差[2+2]付加環化体が収率よく得られることを見出した。

