

エナンチオ選択的 1,4-ナフトキノンとアルケンの分子内光環化反応

(阪大院工) ○清水 菜生・重光 孟・木田 敏之・森 直

Enantioselective Intramolecular Photocyclization of 1,4-Naphthoquinone and Alkene
(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Nao Shimizu, Hajime Shigemitsu,
Toshiyuki Kida, Tadashi Mori

Chiral Lewis acid-catalyzed enantiodifferentiating intramolecular[2+2]photocycloaddition reaction of an alkene tethered 1,4-naphthoquinone (**1**) was investigated. In the absence of catalyst, compound (**1**) afforded a cross-type cycloaddition product (**3**, 11% yield) in addition to a conventional product (**2**, 64% yield), both of which were structurally confirmed by X-ray crystallographic analyses. It was found that the cycloaddition products were obtained in 42 %ee (3% yield) and 40 %ee (1% yield), respectively, by irradiating at 500 nm using a 5 eq of oxazaborolidine catalyst. Effects of catalyst loading, temperature, and irradiation wavelength were also examined.

Keywords: [2+2]photocycloaddition; intramolecular cyclization; asymmetric reaction

エノンとアルケンのキラルLewis酸触媒によるエナンチオ選択的[2+2]光付加環化反応は天然物の合成などに利用され、近年注目を集めている。この反応ではキラル触媒がプロキラル面を遮蔽することで立体選択性が生じる。また、錯体の吸収が長波長側に現れることにより波長選択的光励起が可能となる。本研究では、ナフトキノン-アルケン連結系の化合物 (**1**) の光環化反応を検討した。化合物 (**1**) は光照射により予期していた環化生成物 (**2**, 64%収率) に加え、交差型環化生成物 (**3**, 11%収率) を与えることが X 線結晶構造解析等により明らかとなった。この反応をキラルLewis酸 (LA) 存在下で行い、二種類の高ひずみな四環式化合物の立体選択性に関して検討したところ、5等量のオキサザボロリジン触媒存在下 500 nm の光照射により **2** を 42 %ee (収率 3%)、**3** を 40 %ee (収率 1%) で得た。触媒の等量や反応温度、照射光波長の最適化を行い、立体選択性の決定因子に関して報告する。

