銅触媒による1,4-ナフトキノン-アルケン連結系のエナンチオ選択的分子内[2+2]光付加環化反応

(阪大工) ○浅沼 大輝・清水 菜生・重光 孟・森 直・木田 敏之

Copper-Catalyzed Enantioselective Intramolecular [2+2]Photocycloaddition of 1,4-Naphthoquinone-Alkene System (School of Engineering, Osaka University)

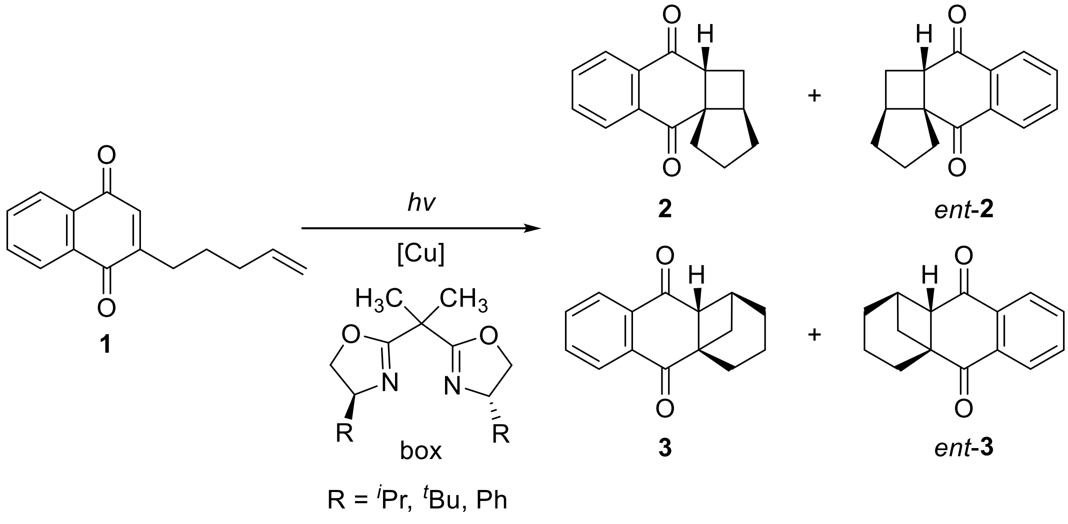
○Daiki Asanuma, Nao Shimizu, Hajime Shigemitsu, Tadashi Mori, Toshiyuki Kida

An enantioselective intramolecular [2+2]photocycloaddition of a 1,4-naphthoquinone tethered alkene (**1**), to afford enantiomeric cyclobutanes (**2**) and (**3**), was investigated in the presence of a copper catalyst and bisoxazoline (box) as a chiral ligand.

Keywords : Photocycloaddition; Intramolecular Cyclization; Asymmetric Reaction

銅触媒を用いる光反応では、一般的な遷移金属よりも比較的安価であることや可視光照射が可能であるなどの利点を有する。しかしながら、銅触媒を用いる不斉有機反応の研究と比較して光不斉反応への適用例は限定的である。例えば、ビスオキサゾリン (box) をキラル配位子とした銅触媒はフォトレドックス反応において不斉ラジカル付加反応等に用いられている。また、アリールオキシエノンの光環化反応にも用いられ、エナンチオ選択的に反応が進行することも知られている。

本研究では、同様のキラル銅触媒存在下、1,4-ナフトキノン-アルケン連結系 (**1**) のエナンチオ選択的分子内[2+2]光付加環化反応を検討した。化合物 (**1**) は直接光照射により典型的な環化生成物 (**2**) に加え、交差型環化生成物 (**3**) を与える。初期的検討において、配位子として置換基 R に *t*-ブチル基を有する box を用い銅触媒存在下、可視光を照射するとエナンチオ選択的に反応が進行した。用いる銅塩や価数及び配位子構造の影響を検討し、他の金属触媒とも比較検討した。また、反応温度や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考察した。



© The Chemical Society of Japan