

Paterno-Buchi 反応を鍵とした分子変換反応の開発

(岐阜薬大¹) ○山口 英士¹・前島 咲¹・伊藤 彰近¹

Development of molecular transformation using Paterno-Buchi reaction

(¹Gifu Pharmaceutical University) ○Eiji Yamaguchi,¹ Saki Maejima, Akichika Itoh¹

In our laboratory has been focused on development of green and sustainable synthetic methodology using main group elements and visible light. In this research, we focused on the combination of boron Lewis acid catalyst and visible light to construct efficient oxygen-containing heterocycles. Specifically, we developed a rare-metal-free regioselective method leading to C₃-substituted Dihydrobenzofurans by [2+2] photo-radical addition/annulation between *p*-benzoquinones and olefins in the presence of B(C₆F₅)₃ catalyst under 450 nm LED light irradiation. The mechanism, regioselectivity of this reaction and role of catalyst on the based-on control experiments and our previous result will be discussed.

Keywords : *Paterno-Buchi Reaction, Lewis acid-base complex, photoreaction*

3 位置換ジヒドロベンゾフランは、強力な生物活性を示す天然物や医薬品に豊富に存在する。従って、創薬研究においても頻繁に合成ターゲットとなる骨格である。その 3 位置換ジヒドロベンゾフランの堅実かつ一般的な合成法は、分子内にアリル基を有する *o*-ハロフェノールエーテル類を用いた分子内 Heck 型反応に依拠する。このような分子内環化反応では生成物の位置選択性の問題を回避でき、確実に目的の骨格を構築可能な強力なツールである一方、基質の逐一合成を必要とする。

従って、多様な誘導体を迅速かつ温和な反応条件で、位置選択性を完全に制御可能な新たな合成手法が求められる。今回演者らは、安価で工業的利用価値の高いスチレン類や α -オレフィン類と *p*-ベンゾキノンを用いて、[2+2]光付加環化に伴うオレフィンの二重官能基化、および 3 位置換ジヒドロベンゾフラン骨格の位置選択的ワンポット合成法を開発した。特に本反応では、触媒としてホウ素ルイス酸 B(C₆F₅)₃ と共にルイス塩基触媒 P(*o*-tol)₃ を添加することで、反応効率が向上することが新たに明らかになった。

本発表では、反応機構の詳細、反応の位置選択性、触媒の役割について詳細を議論する。

