キラルリン酸による基質の深色効果を利用した可視光駆動型 エナンチオ選択的分子間[2+2]付加環化反応

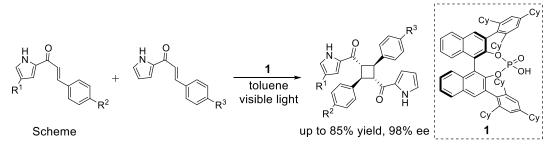
(学習院大理) ○髙橋 一輝・内倉 達裕・秋山 隆彦

Visible-Light Driven Enantioselective Intermolecular [2+2] Cycloaddition Reaction Utilizing Bathochromic Effects of Substrate by Chiral Phosphoric Acid (*Gakushuin of University*) OKazuki Takahashi, Tatsuhiro Uchikura, Takahiko Akiyama

Photo [2+2] cycloaddition is a useful reaction for the synthesis of cyclobutane rings, and enantioselective photo [2+2] cycloadditions have been reported. It is known that carbonyl compounds absorb visible light and colorize by bathochromic effect upon coordination to acid. We have developed visible-light driven enantioselective intermolecular [2+2] cycloaddition reaction utilizing bathochromic effect of substrate by chiral phosphoric acid. α,β -Unsaturated ketones bearing pyrrole moieties gave head-to-tail [2+2] cycloadducts with high enantioselectivity. UV-vis spectra showed bathochromic effect of the substrate by addition of chiral phosphoric acid.

Keywords: bathochromic effect; photo [2+2] cyclization reaction; chiral phosphoric acid

光[2+2]付加環化反応は、シクロブタン環を一挙に合成できる有用な反応であり、これまでにもエナンチオ選択的な光[2+2]付加反応が報告されている $^{1)}$ 。カルボニル化合物に酸を添加することで、深色効果により化合物は可視光を吸収し呈色を示すことが知られている。我々は、キラルリン酸による基質の深色効果を利用した可視光駆動型分子間[2+2]付加環化反応が高いエナンチオ選択性で進行することを見出した(Scheme)。すなわち、ピロール部位を有する α,β -不飽和ケトンに、キラルリン酸存在下可視光を照射したところ、[2+2]付加環化体が最高98% ee で得られた。



1) T. P. Yoon, et al. Chem. Rev. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00467.