

1, 4-ナフトキノンから誘導される新規光分解性化合物の合成とアルコールの光放出能の実証

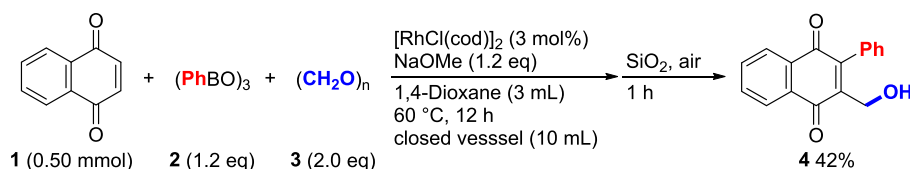
(奈良先端大物質) 森本 積・〇鈴木 実生也・HaiYing Liu・垣内 喜代三・河合 壯
Development of Novel Photoresponsible Compounds Derived from 1,4-Naphthoquinone and their Photoreleasing Capability of Alcohols (*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology (NAIST)*) Tsumoru Morimoto, 〇Mikiya Suzuki, Hai Ying Liu, Kiyomi Kakiuchi, Tsuyoshi Kawai

In this study, we report the synthesis and photoreactivity of a novel photoremovable compound that can be easily derived from readily available 1,4-naphthoquinone. 1,4-Naphthoquinone was reacted with arylboroxine and paraformaldehyde in the presence of a rhodium complex catalyst to give 1,4-naphthoquinone derivatives with an aryl group at the C2-position and a hydroxymethyl group at the C3-position in a single step. After the alcohol was masked with the 1,4-naphthoquinone derivative, it was quantitatively released under irradiation with light (365 nm). We deliver the 1,4-naphthoquinone framework as a photoremovable group for alcohols.

Keywords : Photoremovable Compound; 1,4-Naphthoquinone; Rhodium catalyst; One-pot Reaction; Alcohol

光分解性化合物は、外部からの試薬を必要とせず、光照射のみでケーシングした化合物を放出する。その用途は、多段階合成における官能基の保護¹⁾、生理活性物質のケーシング¹⁾、さらには、重合反応における酸・塩基触媒の光発生²⁾など多岐に渡る。従来の光分解性化合物では、その機能をチューニングする場合には新たな合成経路を開発する必要があった。今回、入手容易な1, 4-ナフトキノンを出発原料とし、共役付加／アルドール反応から成る簡便な経路で、光分解性に影響する様々な電子状態を有する新規な光分解性物質を開発した。

ロジウム錯体触媒存在下、1, 4-ナフトキノン **1** をフェニルボロキシ **2** およびパラホルムアルデヒド **3** と反応させると、単段階で2位にフェニル基、3位にヒドロキシメチル基が導入された1, 4-ナフトキノン誘導体 **4** が収率 42% で得られた。この手法を利用することで、電子求引性 CF₃ 基や電子供与性 CH₃O 基を有する、異なる電子状態の1, 4-ナフトキノン誘導体も合成できた。



さらに、この誘導体を用いてアルコールを修飾した後、300W のキセノンランプを用いて 365nm の光を照射すると定量的にアルコールが放出された。

1) P. Klán *et al.* *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 119-191. 2) (a) T. Kawai *et al.* *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, *34*, 41-51; (b) N. Zivic *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10410-10422.