

キラルな1, 3, 2-オキサザボロリジン触媒による1, 4-ナフトキノ ン-アルケン連結系の[2+2]光環化付加反応

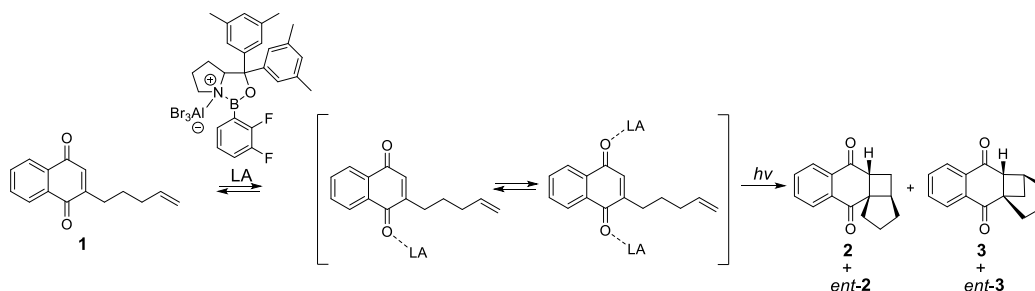
(阪大院工) ○清水 菜生・森 直¹

Enantioselective [2+2]Photocycloaddition of Alkene Tethered to 1,4-Naphthoquinone Mediated by Chiral 1,3,2-Oxazaborolidine Catalysts (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Nao Shimizu, 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**) in addition to a conventional product (**2**), both of which were structurally confirmed by X-ray crystallographic analyses. By irradiating at 500 nm in the presence of 5 eq of oxazaborolidine catalyst, It was found that the cycloaddition products were obtained in 42 %ee and 40 %ee, respectively. 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 [2+2]光付加環化反応は、古くから天然物の合成などに利用されてきた¹⁾。近年、キラルな有機触媒を用いたエナンチオ選択的な光付加環化反応が注目を集めている。キラルオキサザボロリジン触媒によるエナンチオ選択的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-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**) に加え、交差型環化生成物 (**3**) 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。この反応をキラルな1,3,2-オキサザボロリジン触媒 (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 LA 存在下500 nm の光照射により**2**を42 %ee、**3**を40 %ee 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。



- 1) Schuster, D. I.; Lem, G.; Kaprinidis, N. A. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 3-22.