

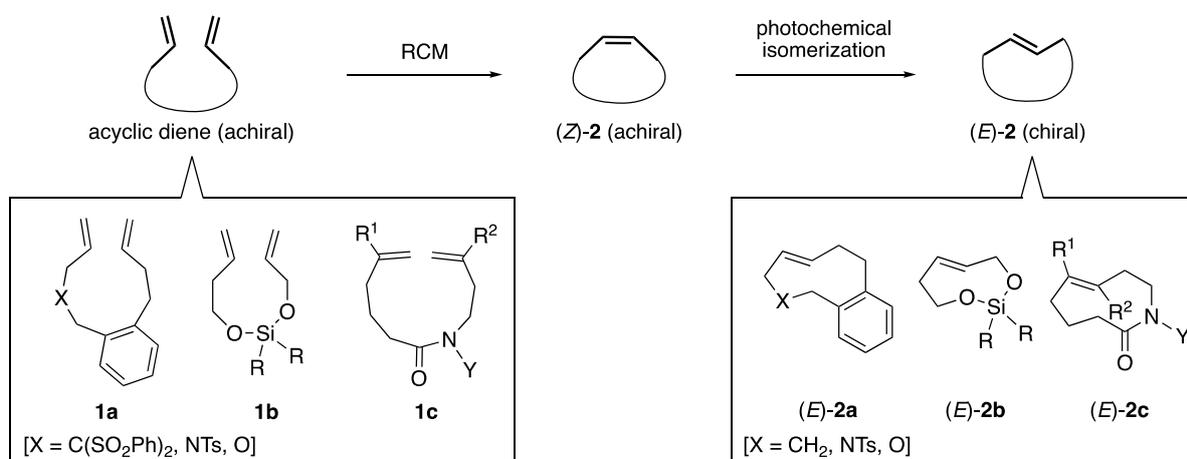


アルケンの光異性化を鍵とする面不斉中員環分子の効率的合成 Efficient Approach to Planar Chiral Medium-sized Cyclic Molecules based on Photochemical Isomerization of Alkene

吉田祐樹, 町田康平, 岡本真梨子, 阿野勇介, 井川和宣, 友岡克彦
(九大先導研, 九大院総理工)

環内に *E*-アルケンを有する面不斉中員環分子は, 特異な立体化学挙動や反応性を示すために古くから構造化学的, 合成化学的に注目を集めてきた. しかしながら, 中員環構造に組み込まれた *E*-アルケンには大きな歪みが生じるために, それらの合成は困難であった. これに対して本研究では, *E*-アルケン中員環分子に比べて歪みが小さい *Z*-アルケン中員環分子を閉環メタセシス (RCM) で調製して, その光異性化によって *E* 体を効率的に合成する新手法を開発した.

両末端にアルケニル基を有するアキラルな鎖状のオルトフェニレン **1a**, ジアルコキシシラン **1b**, アミド **1c** に対して Grubbs 触媒を作用させることで RCM を行い, 対応する (*Z*)-**2** をそれぞれ調製した. (*Z*)-**2** の光異性化について検討した結果, 単に光増感剤の共存下に紫外光を照射するだけでは (*E*)-**2** はわずかしき得られなかった. これに対して **2a** もしくは **2b** の反応系中に硝酸銀含浸シリカゲルを共存させると *E*-選択性が大幅に向上することを見出した^{1,2}. 一方, **2c** に関しては窒素上の置換基 *Y* を Boc 基とした場合に高い *E*-選択性が発現することを明らかにした. 本法で得られた (*E*)-**2a, b, c** はいずれも面不斉分子であり, 室温下で光学活性体として扱うことができる. 発表時には, 光異性化の詳細について報告するとともに合成した (*E*)-**2** の立体化学挙動についても議論する.



<参考文献>

- 1) K. Machida, Y. Yoshida, K. Igawa, K. Tomooka, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 186.
- 2) K. Igawa, K. Machida, K. Noguchi, K. Uehara, K. Tomooka, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 11587.

発表者紹介

氏名 吉田 祐樹 (よしだ ゆうき)
所属 九州大学大学院 総合理工学府
物質理工学専攻
学年 博士後期課程 1 年
研究室 九州大学先導物質化学研究所 友岡研究室

