

エナンチオ・ジアステレオ・レジオ選択的ラジカルカチオン(4+2)環化付加反応に有効なキラル鉄(III)光レドックス触媒の開発と天然物合成への応用

(名大院工) ○赤尾 颯斗・大村 修平・石原 一彰

Development of Chiral Iron(III) Photoredox Catalysts for Enantio-, Diastereo-, and Regioselective Radical Cation (4+2) Cycloaddition toward Natural Product Synthesis (Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Hayato Akao, Shuhei Ohmura, Kazuaki Ishihara

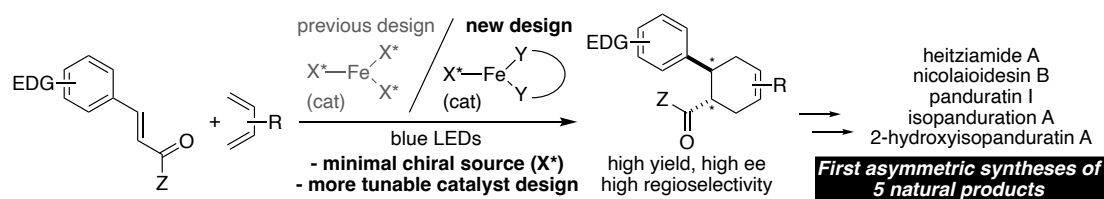
Radical cation (4+2) cycloaddition has attracted great attention as a method to afford unusual regioisomers that can be hardly obtained under thermal conditions.¹ Our group recently succeeded in enantioselective radical cation (4+2) cycloaddition using a chiral iron(III) photoredox catalyst.² However, we employed three equivalents of the chiral source per iron(III) center, two of which were not involved in the asymmetric induction.

Here, we report a new chiral iron(III) photoredox catalyst consisting of a chiral anion and an appropriate achiral dianion, whereby the amount of chiral source can be reduced to one-third of the previous method. This strategy was applied to (4+2) cycloadditions of α,β -unsaturated carbonyl compounds with dienes to provide the products in high yield with high enantio- and regioselectivities. Furthermore, the enantioenriched cycloadduct was used as a key intermediate for unprecedented asymmetric total syntheses of five natural products.

Keywords: Radical Cation; (4+2) Cycloaddition; Chiral Iron(III) Photoredox Catalyst; Chiral Counter Anion; Natural Product Synthesis

ラジカルカチオン(4+2)環化付加反応は、熱条件とは異なる位置異性体を与える有用性から、数々の手法がこれまでに報告されている¹。当研究室では、キラル鉄(III)光レドックス触媒を用いる不斉反応を最近報告した。しかし、鉄に配位した3つのキラル配位子のうち2つが不斉誘起に関与していない点に改善の余地が残されていた²。

今回、我々はキラルアニオンと適切なアキラルジアニオンから成る新たなキラル鉄(III)光レドックス触媒を開発した。本触媒を用いることでキラル源の使用量を従来法の1/3に削減することに成功し、 α,β -不飽和カルボニル化合物とジエンから対応する(4+2)環化付加体を高収率、高エナンチオ選択的、かつ高レジオ選択的に得た。さらに本反応を天然物合成へと応用し、5つの天然物の初の不斉合成を達成した。



- 1) T. Horibe, K. Ishihara, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 107.
- 2) S. Ohmura, K. Katagiri, H. Kato, T. Horibe, S. Miyakawa, J. Hasegawa, K. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 15054.