

準静的な面不斉を有する多官能基化されたオルトシクロフェン類の設計, 合成と立体化学挙動解析

(九大院総理工¹・九大先導研²・熊大院先端³)

○橋本 晋歩¹・河崎 悠也^{1,2}・井川 和宣³・友岡 克彦^{1,2}

Design, Synthesis and Stereochemical Analysis of Multi-functionalized Orthocyclophenes having Semi-static Planar Chirality

(¹IGSES, Kyushu Univ., ²IMCE, Kyushu Univ., ³FAST, Kumamoto Univ.)

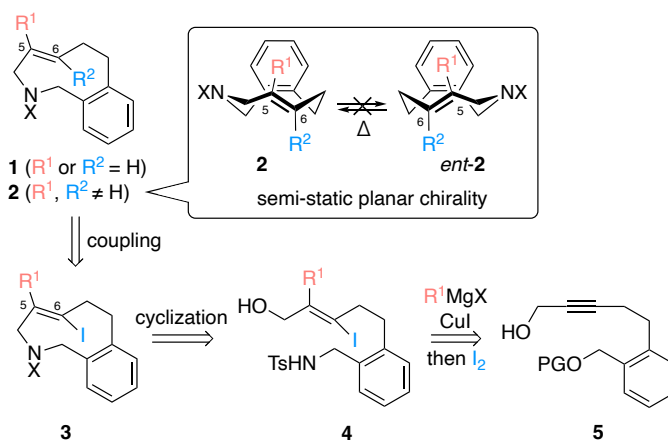
○Yukiho Hashimoto,¹ Yuuya Kawasaki,^{1,2} Kazunobu Igawa,³ Katsuhiko Tomooka^{1,2}

Recently, we have found that monosubstituted aza-orthocyclophene **1** (R^1 or $R^2 = H$) has dynamic planar chirality. In this work, we designed and synthesized novel disubstituted aza-orthocyclophene **2** ($R^1, R^2 \neq H$), which was expected to be semi-static chiral molecule. The details of the synthesis, stereochemical stability and transformation of **2** will be presented.

Keywords : Dynamic Chiral Molecule; Planar Chirality; Orthocyclophene

当研究室では先に *E*-アルケン上の 5 位もしくは 6 位の一方に置換基を有するアザオルトシクロフェン **1** (R^1 or $R^2 = H$) を合成し, この分子が *E*-アルケン部位の反転を律速段階としてラセミ化する「動的な面不斉分子」であることを, またその置換基の位置と種類によって立体化学的安定性が大きく変化することを明らかにしている¹⁻³). これに基づき, 5, 6 位の両方に置換基を導入したアザオルトシクロフェン **2** ($R^1, R^2 \neq H$) は「準静的な面不斉分子」となると予想して, 今回, その合成を検討した.

6 位に種々の置換基を導入することを目的として, **2** の共通合成中間体として 6 位ヨウ素化体 **3** を設定した. **3** はアルケン上にヨウ素を導入した四置換アリルアルコール **4** を環化させることで, また, **4** はプロパルギルアルコール **5** のアルキン部位のカルボマグネシウム化反応/ヨウ素化で調製することを計画した. 講演時には **2** の合成の詳細とともに, それらの立体化学挙動解析および中心性不斉分子への変換についても言及する.



- 1) K. Tomooka, C. Iso, K. Uehara, M. Suzuki, R. Nishikawa-Shimono, K. Igawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10355.
- 2) K. Tomooka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2017**, 75, 449.
- 3) K. Igawa, Y. Kawasaki, Y. Ano, T. Kashiwagi, K. Ogawa, J. Hayashi, R. Morita, Y. Yoshioka, K. Uehara, K. Tomooka, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 726.