

動的面不斉オルトシクロフェン類の新規合成法と立体化学に関する研究

町田, 康平

<https://hdl.handle.net/2324/1931952>

出版情報：九州大学, 2017, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

動的面不斉オルトシクロフェン類の
新規合成法と立体化学に関する研究



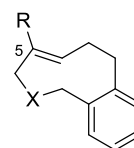
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻
構造有機化学教育分野

町田 康平

2017

博士論文要約

分子のキラリティーに関する基礎及び応用研究はこれまでに広範かつ膨大に行われてきた。それらの研究において対象とされてきたキラル分子の大半は不斉炭素の立体配置異性に由来する立体化学的に安定なキラリティーを有するものであった。一方、分子のキラリティーは立体配座異性によっても発現することが、また、その一部は立体化学的に不安定(動的キラル)であることが知られている。そのような動的キラル分子の一つとして、先に当研究室では、オルトシクロフェン(**(E)-1a, 2a**)が室温下、光学活性体として取り扱うことができるほど安定な動的面不斉を有していることを明らかにするとともに、それらの立体化学挙動について系統的に研究してきた。

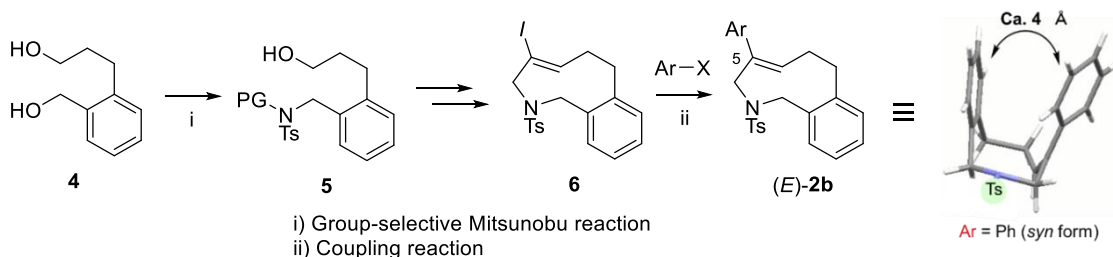


(**(E)-1a**) : X = O, R = H
 (**(E)-2a**) : X = NTs, R = H
 (**(E)-2b**) : X = NTs, R = Ar
 (**(E)-3a**) : X = CH₂, R = H

本研究では、(**(E)-1**) の特性を応用して動的キラルな光学特性を有する分子の創製を目的として(**(E)-1**) の 5 位に芳香族官能基を導入したアリール置換体 (**(E)-2b**) を設計、合成し、その立体化学挙動と光学特性について、また(**(E)-1**) の環構成元素 X をメチレン炭素に置換した(**(E)-3a**) の合成と立体化学挙動について精査した。さらに、(**(E)-1**) の合成過程で見出したグループ選択的光延反応と E 選択的光異性化の基質適応範囲と反応機構について精査し、汎用的な合成法として発展させた。

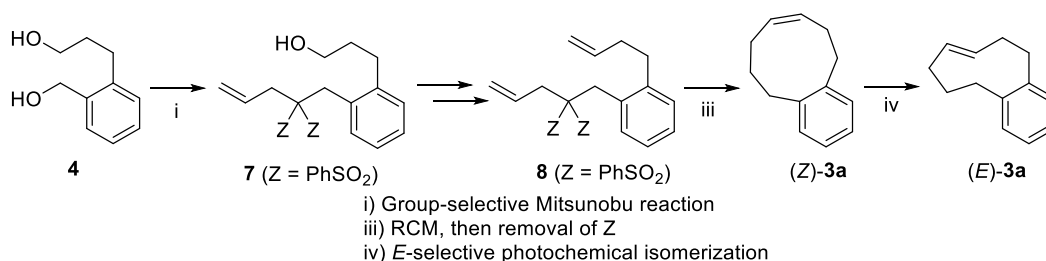
「第 1 章 緒論」では、動的面不斉分子 E-シクロアルケン類の立体化学挙動と合成法に関する既往の研究を概観し、本研究の意義と目的について述べた。

「第 2 章 動的面不斉オルトシクロフェン類の合成とその立体化学挙動研究」では、第 1 に(**(E)-1**) の 5 位にアリール基を導入した(**(E)-2b**) の合成法の開発とその立体化学挙動、光学特性について精査した結果を述べた。**(E)-2b** は、ジオール **4** のグループ選択的光延反応によってアミノアルコール **5** を調製した後に、ヨウ素置換体 **6** に誘導し、その後、各種芳香族化合物 (Ar-X) とのカップリング反応によって 5 位にアリール基を導入することで合成に成功した。**(E)-2b** は、ラセミ化の速度論解析の結果から、動的面不斉分子であることが、また、X 線結晶構造解析の結果から、結晶中では、5 位アリール基と縮環ベンゼン部位のπ面が約 4 Å 隔てて向かい合った配座(*syn* 型配座)であることが明らかになった。さらに、蛍光発光分析において、5 位アリール基と縮環ベンゼン部位の相互作用によるエキシマー発光と考えられる発光スペクトルが観測され、またその極大発光波長は、5 位アリール基の違いによって大

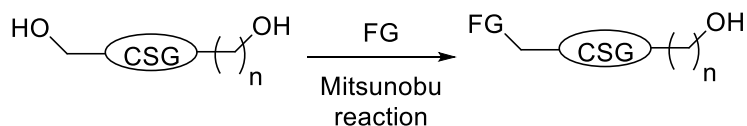


きく変化した。

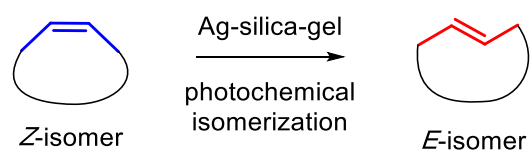
第 2 に(*E*)-**1a** もしくは(*E*)-**2a** の環構成元素 X がメチレン炭素で置換された(*E*)-**3a** の新規合成法とその立体化学挙動について精査した結果を述べた。(*E*)-**3a** の合成と分析は、1967 年に A. Cope らによって報告されているが、その際の合成効率は低く、また立体化学挙動の詳細は未解明であった。本研究では、ジオール **4** のグループ選択的光延反応(**4** → **7**)と **7** のヒドロキシ基のメチレン化によってジエン **8** を調製し、その RCM による環形成と続く還元処理による Z (PhSO₂)の除去によって(*Z*)-**3a** を得た。さらに、*E* 選択的光異性化反応を行うことによって全収率約 50% (6 段階)で(*E*)-**3a** を合成することに成功した。また、ラセミ化の速度論解析の結果から、(*E*)-**3a** の立体化学が(*E*)-**1a**, (*E*)-**2a** よりも動的であることを明らかにするとともに、環構成元素 X が(*E*)-**1** の立体化学挙動に及ぼす効果を考察した。



「第 3 章 種々の動的面不斉オルトシクロフェン類の効率的合成法の開発を指向した選択的合成法の開発」では、第 1 に光延反応を一般的なグループ選択的官能基変換法として発展させるために、その基質適用範囲とグループ選択性の発現機構について精査した結果を述べた。多様な基質の反応を検討した結果、カルボカチオン安定化基(CSG)が、そのα位のヒドロキシ基の光延反応に対する反応性を向上させることが明らかになった。



第 2 に *E*-シクロアルケン類の効率的合成法の開発を目的として、*E* 選択的な光異性化反応の開発を検討した結果について述べた。一般に、シクロアルケン類の光異性化反応では、*Z* 体が主生成物として得られるのに対して、本研究では、反応系中に硝酸銀シリカゲルを共存させることで、高い *E* 選択性でシクロアルケン類を合成することに成功した。さらに、その基質適用範囲について精査し、種々の *E*-シクロアルケン類を効率的に合成することに成功した。



「第 4 章 結論」では，本研究を総括した．