

## ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応による軸不斉スチレンの不斉合成と反応機構解析

(東工大物質理工<sup>1)</sup>) ○横瀬 大典<sup>1</sup>・永島 佑貴<sup>1</sup>・木下 涼香<sup>1</sup>・田中 健<sup>1</sup>

Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Styrenes by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition and Reaction Mechanism Analysis (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Daisuke Yokose,<sup>1</sup> Yuki Nagashima,<sup>1</sup> Suzuka Kinoshita,<sup>1</sup> Ken Tanaka<sup>1</sup>

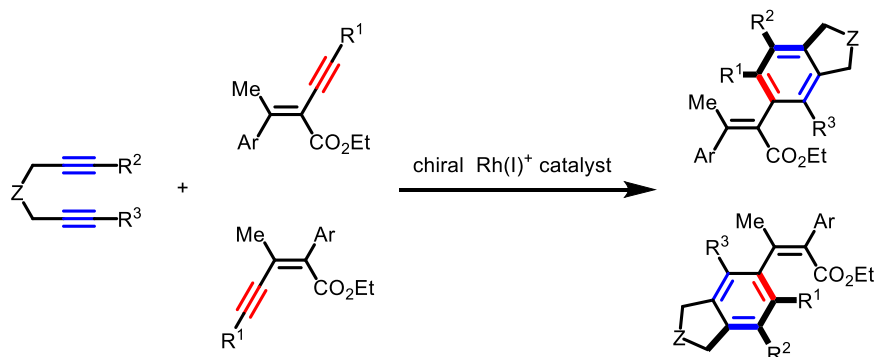
The axial chirality is frequently found in natural products, of which the axial chirality styrene skeleton is sometimes used as an important structure in total synthetic key intermediates. However, there are still only a few examples of asymmetric synthesis of axially asymmetric styrene.

On the other hand, our research group previously reported the enantioselective [2+2+2] cycloaddition of 1,3-diynes and 1,6-diynes catalyzed by a cationic rhodium(I) complex giving axially chiral biaryls. In this research, we investigated the reactions of 1,3-enynes and 1,6-diynes. As a result, we found that the desired enantioselective [2+2+2] cycloaddition using two types of 1,3-enynes with different ester sites proceeds to give the corresponding axially chiral styrenes in good yields with high enantioselectivity. Besides, we elucidated enantioselection mechanisms by DFT calculations.

**Keywords :** Asymmetric Synthesis; Enynes; Rhodium; Styrenes; [2+2+2] Cycloaddition

軸不斉は天然物中にしばしば見られる構造であり、その中でも軸不斉スチレン骨格は全合成の鍵中間体に重要な構造として用いられることがある。しかし、軸不斉スチレンの不斉合成例は未だ少数に留まっている。

一方当研究室では、以前カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた1,3-ジインと1,6-ジインとのエナンチオ選択的[2+2+2]付加環化反応による、軸不斉ビアールの不斉合成を報告している<sup>1)</sup>。そこで本研究では、1,3-エンインと1,6-ジインとの反応を検討した。その結果、エステル部位の位置が異なる2種類の1,3-エンインを用いた付加環化により、対応する軸不斉スチレンが良好な収率かつ高いエナンチオ選択性で得られた。また、DFT計算により不斉発現機構を解析した。



1) G. Nishida, K. Noguchi, M. Hirano, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3951.