

軸不斉を有するキラルなクアテルナフチルジオール誘導体の合成法の改良と応用

(¹熊大院自然科学, ²熊大院先端科学, ³九大先導研) ○加納 健至¹・荒江 祥永²・井川 和宣³・友岡 克彦³・入江 亮²

An Improved Synthetic Method of Axially Chiral Quaternaphthyldiol Derivatives and Their Applications (¹GSST, Kumamoto Univ., ²FAST, Kumamoto Univ., ³IMCE, Kyushu Univ.)

○Kenji Kano,¹ Sachie Arae,² Kazunobu Igawa,³ Katsuhiko Tomooka,³ Ryo Irie²

Chiral ligands with an axially asymmetric biaryl skeleton are widely used in metal-catalyzed asymmetric synthetic reactions and their development is a very important issue. We have previously succeeded in synthesizing quaternaphthyldiol (QNOL) by connecting two BINOL units. QNOL constitutes a unique asymmetric space by the four naphthalene rings assembled through three axial asymmetry and is expected to be useful as a novel chiral ligand. However, applications of QNOL have not been well explored due to its limited accessibility. In this study, we pursued an efficient synthetic method to supply QNOL in a large quantity.

After various attempts, we achieved the synthesis of QNOL in a gram-scale starting from *rac*-BINOL, which was cyclodehydrated to the oxa[5]helicene followed by reductive ring-opening and oxidative homo-coupling as key reactions. Furthermore, various derivatives of QNOL were also successfully prepared by regioselective substitution reactions. In this presentation, the synthesis, optical resolution, and applications of QNOL will be reported in detail.

Keywords : Axial Chirality, Quaternaphthyl, Binaphthyl, Oxidative Coupling, Oxahelicene

軸不斉ビアリール骨格を有するキラル配位子は、金属錯体を用いる触媒的不斉合成反応に広く用いられており、その開発は極めて重要である。先に我々は、2つのビナフトール(BINOL)単位を連結することにより、クアテルナフチルジオール(QNOL)の合成に成功している。QNOLは4つのナフタレン環が3つの軸不斉を介して配置された独特な不斉空間を有しており新規なキラル配位子としての有用性が期待される。しかしながら、これまではその量的合成が困難なために、応用研究は未開拓であった。そこで今回、QNOLの合成法について再検討し、効率的合成法の開発を目指した。

種々検討した結果、BINOLのラセミ体の環化脱水反応によってオキサ[5]ヘリセンを調製した後に、その還元的開環と酸化的ホモカップリングを鍵反応とする方法で、QNOLのグラム量合成を達成した。さらに、QNOLの位置選択的な置換反応による各種の誘導体の合成にも成功した。発表では、QNOLおよびその誘導体の合成の各段階における詳細な反応条件、光学分割、応用について報告する。

