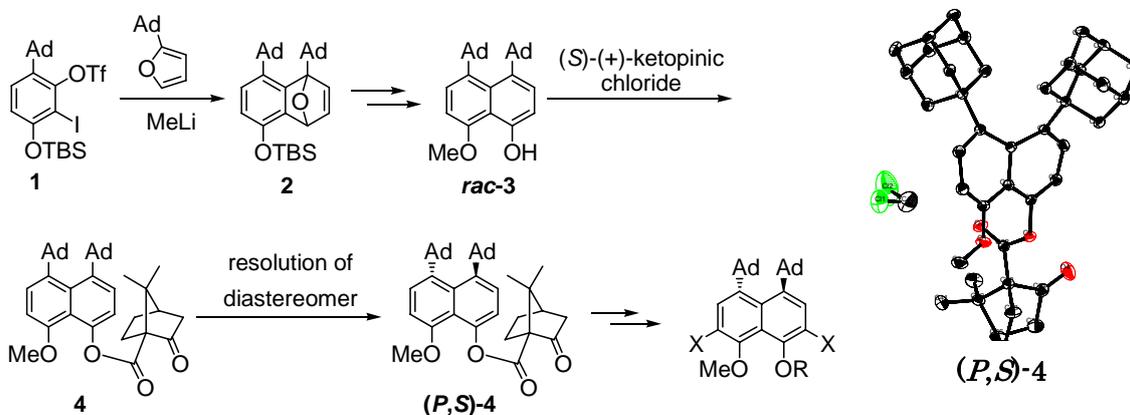


# 室温で安定な不斉を有する 1,8-ジアダマンチルナフタレンの合成

東北大学国際高等研究教育機構・薬学研究科

相川 春夫

ヘリセンは置換基の立体反発によりねじれた構造を有する芳香族化合物である。芳香族でありながら非平面ラセン構造を有するので、光学活性化合物としての利用が期待される。当研究室では四環性のベンゾフェナントレンの大量合成法を確立して性質の研究を行っている。私の研究は、より芳香環数の少ないヘリセンに展開したものである。芳香環数が2であるキラルナフタレンとして、1,8-ジ (*t*-ブチル) ナフタレン骨格が知られていたが、室温で容易にラセミ化した。今回私は、1,8-ジ (1-アダマンチル) ナフタレンを合成し、室温で異性化しないラセン不斉をもつことを明らかにした。



レゾルシノールにアダマンチル基を導入し、ヨウ素化、TBS保護、トリフラート化を行い、ベンザイン前駆体 **1** を合成した。続いて、アダマンチルベンザインと2-アダマンチルフランとの位置選択的 [4 + 2] 環化付加反応と続く芳香環化反応により、ペリ位にアダマンチル基を有するナフトール **3** を得た。ケトピン酸エステル **4** をジクロロメタン中で再結晶させることで光学分割し、絶対立体配置をX線構造解析から決定した。**4** は熱的に安定であり、トルエン中 (0.025mM) で80℃、6時間加熱してもほとんど異性化しない。また、**4** の誘導体をラセミ化を伴うことなく合成できた。CDを用いて **4** のエナンチオマー化障壁を見積もったところ約29 kcal/molであり、*t*-ブチル体に対して  $\Delta G^\ddagger$  が約7 kcal/mol高いことが分かった。アダマンチル基と*t*-ブチル基は立体的な大きさはほぼ同じであると考えられるので、 $\Delta G^\ddagger$  の大きな差はアダマンチルの剛直さに起因すると考えられる。アダマンチル体と*t*-ブチル体との環反転によるエナンチオマー化メカニズムについても考察する。