

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006~2008
 課題番号：18550039
 研究課題名 (和文) メタシクロファン-1-エンを構成単位とするヘリセン型分子の合成と光化学的特性
 研究課題名 (英文) Synthesis and Photophysical Properties of Helical Molecules based on Metacyclophan-1-enes
 研究代表者
 大和 武彦 (YAMATO TAKEHIKO)
 佐賀大学・理工学部・教授
 研究者番号：60136562

研究成果の概要：本研究では、架橋芳香族化合物に関する研究の一環として、その剛直なシクロファン骨格を利用して、系統的な研究が全くなされていないシクロファンを構成単位とするらせん状分子に着目し、これらの実用的な一般性の高い合成法を開発し、構造と物理的及び光化学的特性との相関関係を調べることを目的とするものである。本研究を遂行することにより、ラセミ化が全く起こらないらせん状分子の構築のみならず、従来のヘリセン研究における問題点を克服できたことは特筆すべき研究成果である。すなわち、現在まで報告例の少ない従来のヘリセン骨格を簡略化した *o*-ターフェニル骨格をもつシクロファン誘導体を構成単位とするらせん型分子の簡便な合成法を開発し、シクロファン骨格に基づく相互作用、光化学特性を解明することが本研究の特色である。さらに、一方の架橋鎖に二重結合を導入したベンゾ[2.2]メタシクロファン-1-エン型分子を合成し、原子価異性化による 10b,10c-ジヒドロピレン体への可逆的な相互変換に基づくホトクロミズム能のみならずヘリセン特有の旋光度の光制御システムを構築する。本研究成果を基に光駆動型分子認識素子、光応答性らせん状超分子ポリマー、光応答性不斉触媒の開発へと展開できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,300,000	0	2,300,000
2007 年度	700,000	210,000	910,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	420,000	4,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：架橋芳香族化合物・シクロファン・ヘリセン・らせん型分子・光学分割・光化学的特性・ホトクロミズム・分子素子

1. 研究開始当初の背景

高歪み化合物の一群である架橋報告族化合物は特異な構造に起因する異常な反応性及び多くの機能性を秘めた物質として興味を持たれている。小環状架橋芳香族化合物は

渡環的な π 電子の分子内相互作用による異常な反応性及び歪んだベンゼン環における芳香族性を調べる格好のモデル化合物として合成されてきた。しかしながら、従来の合成法では、種々の反応性を検討するに十分な

量を得ることは出来ず、新しい一般性の高い合成法の開発が強く望まれていた。本申請者は現在までこの問題点を克服することに成功している。さらに、2個のベンゼン環を各々、エチレン鎖でメタ位で架橋した[2.2]メタシクロファン類の構造と反応性との相関関係を解明するなど、着実に目的とする研究成果を得ており、架橋芳香族化合物の化学の発展に大きく貢献している。これらの成果は国内外学会及び化学雑誌に公表し、高い評価を挙げている。

2. 研究の目的

自然界には様々ならせん構造を有する分子が存在しており、それらは右巻きまたは左巻きに由来するキラリティが存在している。生体内での反応の多くは、このらせん構造のキラリティに基づく不斉反応である。このため、らせん構造の構築やらせん型分子を用いた不斉の発現および分子認識は興味を持たれる研究分野となっている。しかしながら、これらのらせん構造を持つ分子は一般的に合成が困難で、またラセミ化等の問題点のため、現在のところ未開拓の研究分野となっている。一方、ヘリセンは芳香環が互いにオルト位で縮環してらせん構造をもつ古くから分子自体がキララル発色団であることによる光学的特性や芳香環同士が接近して重なり合うことによる π 電子間の相互作用に対して大きな関心を持たれてきた。近年、光学的に純粋なヘリセンを不斉触媒、不斉配位子、不斉認識素子として利用する試みが行われている。しかしながら、(i)合成ルートが長い、(ii)大量合成が困難、(iii)溶解度が低い、(iv)ラセミ化が起り易い、(v)選択的な置換基の導入が困難であるため、新たな発想に基づくブレイクスルーが強く望まれている。

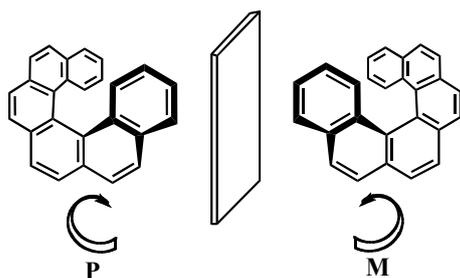


図1. [6]ヘリセンの構造

本研究では、架橋芳香族化合物に関する研究の一環として、その剛直なシクロファン骨格を利用して、上述の理由で系統的な研究が全くなされていないシクロファンを構成単位とするらせん状分子に着目し、これらの実用的な一般性の高い合成法を開発し、構造と物理的及び光化学的特性との相関関係を調べることを目的とするものである。申請者は本研究を遂行することにより、ラセミ化が全

く起こらないらせん状分子の構築のみならず、上述の従来のヘリセン研究における問題点を克服できるものと確信している。特に、本物質群の光化学的性質には興味を持たれ、特異な反応場の構築が予想され、シクロファンの化学のみならず、 π 共役系の化学の進歩に大きく貢献出来ると考えられる。

すなわち、現在まで報告例の少ない従来のヘリセン骨格を簡略化した o-ターフェニル骨格をもつシクロファン誘導体を構成単位とするらせん型分子の簡便な合成法を開発し、シクロファン骨格に基づく相互作用、光化学特性を解明することが本研究の特色であり、独創的であると思われる、本研究に関連する縮合多環芳香環を構成単位とする架橋芳香族化合物の合成に関しては、最近、ボン大学（ドイツ）の F. Vögtle らにより合成法が報告されているが合成ルートが長く、内部置換基がないために容易にラセミ化が進行するため、光化学的挙動を系統的に調べるには至っていない。本研究で目的としているシクロファン誘導体を構成単位とするらせん型分子は、国内及び外国においても全く合成されておらず、新しい特性の発現が可能になると考えられる。従って、本研究が完成すれば、新しい π 共役系の化学の研究分野が開かれ、国内外で高い評価を受けると確信している。

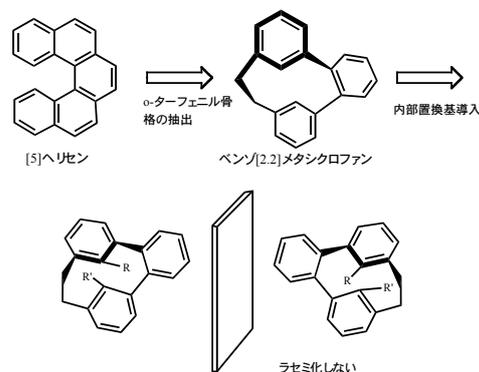


図2 らせん型メタシクロファンの合成戦略

本研究では、申請者が現在までに行ってきた架橋芳香族化合物に関する研究の一環として、図2に示したように既存のヘリセン骨格から o-ターフェニル骨格部分を抽出し簡略化したベンゾ[2.2]メタシクロファン骨格を構成単位とするらせん型分子を分子設計した。特に、シクロファンの内部に置換基を導入することにより、従来の研究で問題となっていたラセミ化を完全に抑制することを企画した。本研究課題ではこれらの物質の簡便な合成法を開発し、シクロファン骨格に基づく相互作用、光化学的特性の解明することが本研究の特色であり、独創的である。さらに、図3に示すように、一方の架橋鎖に二重

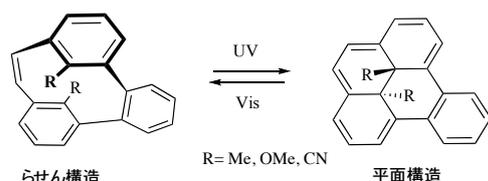


図3 ホトクロミズムによる旋光度の光制御システムの構築

結合を導入したベンゾ[2.2]メタシクロファン-1-エン型分子の合成を計画した。本物質の合成により原子価異性化による 10b,10c-ジヒドロピレン体への可逆的な相互変換に基づくホトクロミズム能のみならずヘリセン特有の旋光度の光制御システムの構築の可能性が十分予想される。本研究成果を基に光駆動型分子認識素子、光応答性らせん状超分子ポリマー、光応答性不斉触媒の開発へと展開する。

3. 研究の方法

(1) 合成ルートの開発

本研究では内部置換基を有するベンゾ[2.n]メタシクロファン類の合成が重要な Key step となるが、本申請者が本研究に着手する以前にメタシクロファン系化合物合成の際に開発した手法で行う。例えば、*tert*-ブチル基を芳香環上の保護基として用い、対応するジアセチルジフェニルアルカン類を合成し、ついで、低原子価チタンを用いるマクマリー分子内カップリング反応を行い、1,2-ジメチル[2.n]メタシクロファン-1-エン類へと変換する。本申請者がすでに開発した無置換のベンゾ[2.n]メタシクロファンの合成ルートと同様の方法で本物質を内部置換ベンゾ[2.n]メタシクロファンへの変換を行う。

(2) 構造・物性に関する研究

合成したベンゾ[2.n]メタシクロファンは分子不斉を持っており、ラセミ体混合物として得られる。そこで、光学分割の可能性の有無をキラルカラム HPLC を用い、評価する。その結果を基に実際に光学分割を行う。次に、光学分割した各鏡像異性体の熱によるラセミ化反応を行い、ラセミ化速度と架橋鎖 *n* との関係を系統的に調べる。内部置換基導入によるラセミ化の進行が抑制され、特に架橋鎖 *n* が小さい場合には、完全抑制されることを実証する。本ラセミ化はベンゾ[2.n]メタシクロファンのベンゼン環の反転に起因しているので、温度可変 ¹H NMR 測定を行い、熱によるラセミ化実験結果と比較する。各鏡像異性体の比旋光度を測定し、架橋鎖 *n* および置換基による影響を系統的に調べる。

(3) 光化学特性に関する研究

ベンゾ[2.2]メタシクロファン-1-エンの 10b,10c-ジ置換 10b,10c-ジヒドロピレンへの原子価互変異性化によるホトクロミズム

能について系統的に調べ、 π -共役系を光でコントロールするシステムの構築を行う。本両原子価異性体間の光による相互変換に伴い、旋光度が大きく変化することが予想される。実際に、鏡像異性体を光学分割し、各々の光化学的挙動を現有の可視紫外分光光度計及び円二色性分散計を用いて行う。図4に示すように、光による電子環状反応は *disrotatory* でエナンチオ選択的に進行することが予想される。従って、光による電子環状反応による 10b,10c-ジヒドロピレン体への可逆的な相互変換に基づくホトクロミズム能のみならず旋光度の光制御システムの構築が実証されれば、学術的にも新しい非破壊読み出し機能を持った光メモリー材料の観点からもインパクトある成果として高く評価されると確信している。

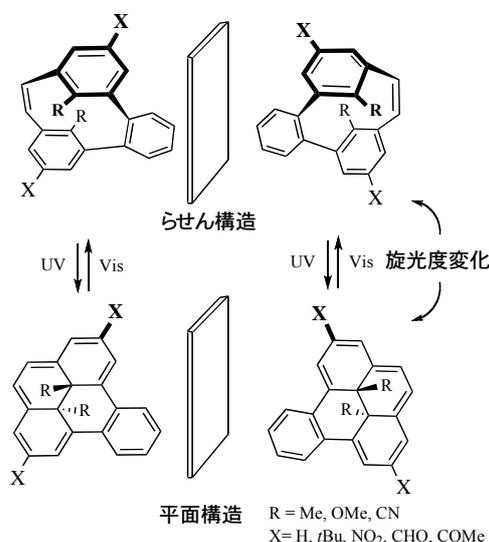


図4 エナンチオ選択的ホトクロミズム

(4) ビスベンゾ[2.2]メタシクロファン-1-エンの合成と構造及び光化学的特性

上記の研究成果を基に、ダブルヘリックス構造を持つビスベンゾ[2.2]メタシクロファン-1-エンの合成を行う。すなわち、光学分割した 1,2-ジメチレン[2.2]メタシクロファン-1-エン類に例えば 0.5 等量の *p*-ベンゾキノンとエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応させ、得られた付加体を DDQ [(ジクロロジシアノ)*p*-ベンゾキノン]で酸化することにより合成する。*(P)*-鏡像異性体を用いれば、*(P,P)*-ダブルヘリックス体が生成する。同様にして、*(S,S)*-体および段階的に*(P,S)*-体の合成を行う。これらの新規ダブルヘリックスビスベンゾ[2.2]メタシクロファン-1-エンの構造について、核磁気共鳴スペクトル、可視紫外吸収スペクトル及び X 線構造解析等を用いて、溶液中・結晶状態の両方から調べる。さらに、光による電子環状反応に基づくホトクロミズム能及び光化学的挙動を可視紫外分光光度計及び円二色性分散計で調べる。

4. 研究成果

本研究では、架橋芳香族化合物に関する研究の一環として、既存のヘリセン骨格から *o*-ターフェニル骨格部分を抽出し簡略化したベンゾ[2.2]メタシクロファン骨格を構成単位とするらせん型分子に着目し、これらの実用的な一般性の高い合成法を開発し、シクロファン骨格に基づく相互作用、光化学的特性を解明することを目的とするものである。本研究により、ラセミ化が全く起こらないらせん状分子の構築のみならず、従来のヘリセン研究における問題点を克服することに成功した。すなわち、現在まで報告例の少ない従来のヘリセン骨格を簡略化した *o*-ターフェニル骨格をもつシクロファン誘導体を構成単位とするらせん型分子の簡便な合成法を開発し、シクロファン骨格に基づく相互作用、光化学特性を解明することができた。以下の研究成果を上げることができた。

(1) 合成ルートの開発

本申請者が本研究に着手する以前にメタシクロファン系化合物合成の際に開発した低原子価チタンを用いるマクマリー分子内カップリング反応を行い、1,2-ジメチル[2. *n*]メタシクロファン-1-エン類の簡便な合成法の開発に成功した。さらに、本研究により、臭素化、亜鉛による脱臭素化することにより、1,2-ジメチレン[2. *n*]メタシクロファン-1-エン類へと変換し、次いで、Diels-Alder 反応、酸化反応を行うことにより、ベンゾメタシクロファンが合成出来たことは特筆すべき成果である。本手法は1,2-ジメチレン体と様々なジエノフィルとのDiels-Alder反応にも応用出来、一般性の高いらせん構造を持つアレノシクロファン誘導体の合成法の開発に成功した。

(2) 構造・物性に関する研究

合成したベンゾ[2. *n*]メタシクロファンは分子不斉を持っており、ラセミ体混合物として得られる。そこで、光学分割の可能性の有無をキラルカラム HPLC を用い、評価した。その結果を基に実際に光学分割に成功した。次に、光学分割した各鏡像異性体の熱によるラセミ化反応を行い、ラセミ化速度と架橋鎖 *n* との関係を系統的に調べた。内部置換基導入によるラセミ化の進行が抑制され、特に架橋鎖 *n* が小さい場合には、完全抑制されることを実験的に実証することが出来た。本ラセミ化はベンゾ[2. *n*]メタシクロファンのベンゼン環の反転に起因しているので、温度可変 ¹H NMR 測定を行い、熱によるラセミ化実験結果と比較する。各鏡像異性体の比旋光度を測定し、架橋鎖とくおよび置換基による影響を系統的に調べた。本結果はシクロファンを基体とするヘリセン型分子の分子設計指針を示す興味深い結果といえる。

さらに、一方の架橋鎖に二重結合を導入し

たベンゾ[2.2]メタシクロファン-1-エン型分子を合成し、原子価異性化による10b,10c-ジヒドロピレン体への可逆的な相互変換に基づく光駆動型らせん状分子を合成し、ヘリセン特有の旋光度の光制御システムを構築を試みた。本研究で合成に成功したベンゾ[2. *n*]メタシクロファン-1-エンは分子不斉を持っており、ラセミ体混合物として得られた。そこで、光学分割の可能性の有無をキラルカラム HPLC を用い、評価するとともに、その結果をもとに実際に光学分割を行った。次に、光学分割した各鏡像異性体の熱によるラセミ化反応を行い、ラセミ化速度と架橋鎖 *n* との関係を系統的に調べた。内部置換基導入によるラセミ化の進行が抑制され、特に架橋鎖 *n* が小さい場合には、完全抑制されることを実証できた。さらに、本系では光照射によりベンゾ[2. *n*]メタシクロファン-1-エンのらせん構造が平面構造に可逆的に変換できるので、光照射オン・オフにおける旋光度の光制御システムの構築に成功した。本研究成果は光駆動型分子認識素子、光応答性らせん状超分子ポリマー、光応答性不斉触媒の開発への重要な指針を与えるものと確信している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件) 全て査読有

1. T. Shimizu, K. Hita, A. Paudel, J. Tanaka and T. Yamato:
Synthesis of polymethyl substituted [2.2]metaparacyclophanes and their Lewis-acid induced isomerisation to [2.2]metacyclophanes
J. Chem. Research, 246–249 (2009).
2. A. Paudel, T. Shimizu and T. Yamato:
Medium-size cyclophanes, 79
Synthesis and photoreaction of polymethyl substituted [2.2]metacyclophanes,
J. Chem. Research, 649–652 (2008).
3. T. Saisyo, M. Shiino, T. Shimizu, A. Paudel and T. Yamato:
Medium-size cyclophanes, 78
Synthesis and structures of [2. *n*]metacyclophan-1,2-diones
J. Chem. Research, 479–483 (2008).
4. C. Redshaw, M. Rowan, D. M. Homen, M. R. J. Elsegood, T. Yamato and C. Pérez-CAsas:
Niobium- and Tantalum-Baed Ethylene Polymerisation Catalysts

Bearing Methylene- or Dimethyleneoxa-Bridged Calixarene Ligands, *Chem. Eur. J.*, **13**, 10129–10139 (2007).

- J. Hu, R. Ueno, M. Miyazaki and T. Yamato: Medium-sized cyclophanes. Part 76.¹ Synthesis of *syn*-9-methoxy(1,4)naphthaleno[3.3]metacyclophanes and their charge-transfer complexes with tetracyanoethylene in CH₂Cl₂ *J. Chem. Research*, 404–406 (2007).
- T. Saisyo, M. Shiino, T. Hironaka and T. Yamato: Medium-size cyclophanes, 75 Synthesis of *anti*-[2.3]metacyclophan-1-ene and conversion to *syn*-1,2-epoxy[2.3]metacyclophane *J. Chem. Research*, 141–143 (2007).
- Tatsunori Saisyo, Tohru Hironaka, Mikiko Shiino and Takehiko Yamato: Medium-size cyclophanes, 74 Synthesis of novel helically twisted anti-1,2-areno[2.n]metacyclophanes *J. Chem. Research*, 661–663 (2006).
- T. Yamato, T. Saisyo, T. Hironaka and S. Miyamoto: Medium-sized cyclophanes. 71. Synthesis, structures and photo-induced cyclization of 1,2-diphenyl[2.n]metacyclophan-1-enes *J. Chem. Research*, 558–560 (2006).

[学会発表] (計 10 件)

- 田中 彰吾(M2)・内川 裕生・大和 武彦 高歪み三重結合を持つ [2.n] メタシクロファン-1-イン類の合成・構造及び反応性 第 18 回九州沖縄地区高専フォーラム 久留米市、2008 年 12 月 06 日
- 田中彰吾(M2)・加藤利佳・大和武彦 高歪み三重結合を持つ[2.n]MCP-1-yne 類の合成および縮合多環芳香族化合物への変換 第 45 回化学関連支部合同九州大会 北九州、2008 年 7 月 5 日
- 日田勝弘(M1)・上野隆治・大和武彦 tert-ブチル[3.3]メタシクロファン類の合成と ipso-求電子置換反応 第 45 回化学関連支部合同九州大会 北九州、2007 年 8 月 5 日
- 上野隆治(M2), 日田勝弘, 大和武彦 [3.3]-および[3.3.3]メタシクロファンケトン類の合成・構造および反応性

日本化学会第 88 回春季年会
東京、2008 年 3 月 26 日-30 日

- 田中 彰吾(M2), 加藤 利佳, 大和武彦 高歪み三重結合を持つ[2.n]メタシクロファン-1-イン類の合成および構造特性 第 37 回構造有機化学連合討論会 北海道大学(札幌)、2007 年 11 月 27-29 日
- 加藤利佳(M2), 田中彰吾, 大和武彦 架橋型 *syn*-[2.2]メタシクロファン-1,9-ジエン類の合成・構造およびスペクトル特性 2007 年日本化学会西日本大会 岡山大学、2007 年 11 月 10 日-11 日
- 田中彰吾(M1), 加藤利佳, 大和武彦 高歪み三重結合を持つ[2.n]メタシクロファン-1-イン類の合成・構造および反応性 2007 年日本化学会西日本大会 岡山大学、2007 年 11 月 10 日-11 日
- 田中彰吾(M1), 加藤利佳, 弘中 徹、大和武彦 ベンゾフラノシクロファン類の合成および構造特性 第 44 回化学関連支部合同九州大会 北九州、2006 年 7 月 8 日
- 弘中 徹(D3)、加藤利佳、大和武彦 シクロファンエン類を基体とするヘリセン型分子の合成・構造及びスペクトル特性 2006 年日本化学会西日本大会 那覇、2006 年 11 月 18-19 日
- 加藤利佳(M1)、宮本慎平、大和武彦 三架橋シクロファン-1,9-ジエン類の合成・構造及びスペクトル特性 第 18 回基礎有機化学連合討論会 福岡、2006 年 10 月 7-9 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織
(1) 研究代表者

佐賀大学・理工学部・教授 大和 武彦
研究者番号: 60136562

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者