

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 30 日現在

機関番号：32629

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810028

研究課題名(和文) 組井桁不斉化合物の創製と機能化

研究課題名(英文) Synthesis and functionalization of Kumiigeta-type chiral compounds

研究代表者

高石 和人 (Takaishi, Kazuto)

成蹊大学・理工学部・助教

研究者番号：70513430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)： 井桁の構成成分(4本の棒)の上下を互い違いに組んだ構造は、組井桁(くみいげた)と呼ばれている。組井桁は組む方向の違いにより二種類の鏡像異性体が存在する。特異なキラル構造を持つこの種の化合物は新しい機能発現に有用であると考え、本骨格の構築および性質調査を行った。軸性キラルなビナフチルと直線性の高い骨格を環状に連結させることで組井桁型化合物を得た。また、吸収・円二色性スペクトルや量子化学計算などにより、得られた化合物の立体構造や光学特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)： We present a series of cyclic structures constructed from obliquely crossing rod segments, which have chirality based on the direction of the rods with respect to the molecular plane. This structure is called 'Kumiigeta'. The chiral compounds of this type are expected to have novel and useful functions. Kumiigeta-compounds were synthesized using axially chiral binaphthyls and rod type compounds. Conformation and optical properties of them were analyzed by UV-Vis, CD spectra and quantum chemical calculations.

研究分野：有機化学

キーワード：キラリティー 大環状化合物 キロプティカル特性 ビナフチル 組井桁

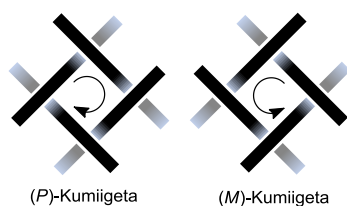
### 1. 研究開始当初の背景

立体中心を持たない光学活性化合物として、軸性キラル、面性キラル、らせんキラル化合物がよく研究されている。立体中心を持たず、かつ上記 3 種に属さないキラリティーはトポロジカルキラリティーと呼ばれることが多い (ただし区別は各研究者によって若干異なる (Flapan, E. “When Topology Meets Chemistry: A Topological Look at Molecular Chirality” Cambridge University Press, 2010.))。トポロジカルキラリティーを持つ化合物研究として、フラーレン C<sub>76</sub> (Aida, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5928.) や単層カーボンナノチューブの光学分割 (Komatsu, N. et al. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 361., Nakashima, N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12700.) が行われている。また、キラル単層カーボンナノチューブの最小モデル (Isobe, H. et al. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492.) やキラルノット型化合物 (Hunter, C. A. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 218.) の合成も達成されている。さらにはメビウス型化合物もキラルになり得ることが提唱されている (Herges, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820.)。トポロジカルキラリティーを有する化合物はその独特なキラリティーを生かした応用が期待されているものの、合成や光学分割および絶対立体配置の決定に手間がかかり、大きな問題の一つとなっていた。

### 2. 研究の目的

井桁の上下を互い違いに組んだ構造は D<sub>4</sub> 対称構造であり、組む方向の違いにより二種類の鏡像異性体として存在することに着目した (Figure 1)。Figure 1 において、斜めの棒が手前から奥に向かう際、その方向が時計回りになるキラリティーを P、反時計回りになるキラリティーを M と定義した。調べてみるとこの構造は主に浜松市周辺で家紋として使われており、(P)-体は組井桁 (くみいげた)、(M)-体は逆組井桁 (ぎやくくみいげた) と呼ばれている。それに倣い、本研究では構成成分 (棒) の数に関わらず、この種のキラリティーを “組井桁不斉” と呼ぶ。このキラリティーを有する有機化合物が得られれば、新しいトポロジカルキラリティーを持つ化合物の提案になり、新しい機能の付与が期待できる。そこで組井桁型化合物を合成し、立体構造の調査および機能化を行うことを目指した。

Figure 1



### 3. 研究の方法

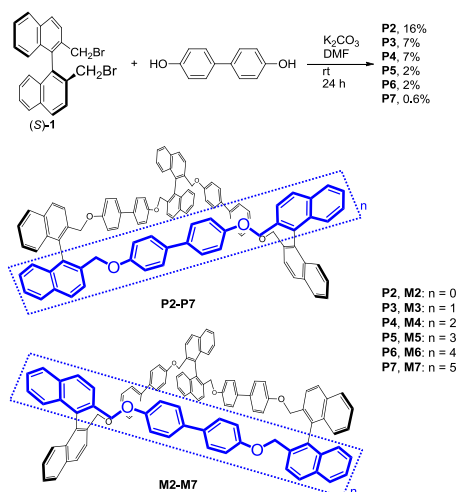
組井桁構造の交差部分を軸性キラルなビナフチルとし、互いを直線性の高い骨格でつなぐことで本構造を構築させる。軸性キラルな化合物を原料として利用することで光学分割や絶対立体配置の決定作業を避けることができる。また、各種機器分析やコンピューターによる計算により、構造的・光学的な特性および分子認識能などを調査する。

### 4. 研究成果

#### (1) 4,4'-ビフェニル骨格を持つ組井桁型化合物

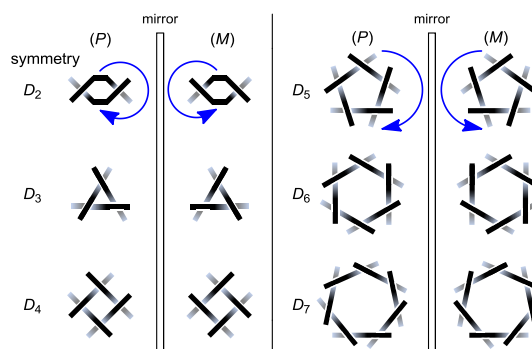
直線部分の骨格として 4,4'-ビフェニルを選択し、ビナフチルの 2,2'-位で -CH<sub>2</sub>O- を介して連結した組井桁型化合物 P<sub>4</sub> と M<sub>4</sub> を設計した。ビナフチルの絶対立体配置が S の場合には (P)-組井桁構造に、R の場合には (M)-組井桁構造となる。ビナフチル (S)-1 と 4,4'-ビフェノールを用いて、P<sub>2</sub>-P<sub>7</sub> を得た (Scheme 1)。またビナフチル (R)-1 を用いることで鏡像異性体 M<sub>2</sub>-M<sub>7</sub> を得た。

Scheme 1



P<sub>2</sub>-P<sub>7</sub> および M<sub>2</sub>-M<sub>7</sub> は棒成分の上下を互い違いに組んだ D<sub>2</sub>-D<sub>7</sub> 対称構造体である (Figure 2)。棒成分の数が 4 本でないものも上述のとおり広義の組井桁型化合物として扱うこととし、研究対象とした。

Figure 2



一例として **P7** の  $^1\text{H}$  NMR と  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (低磁場領域) を Figure 3 に示す。 $^1\text{H}$  NMR では 8 種類、 $^{13}\text{C}$  NMR では 14 種類の芳香族シグナルが検出された。これは Figure 3 上の部分構造を繰り返し単位とした  $D_7$  対称構造であることを示しており、他のコンホマーの存在は確認されなかった。つまり平均化された構造は所望の組井桁構造であることが示された。**P2-P6** および **M2-M6** も同様であり、また、化合物間で化学シフトの大きな差異は認められなかった。

Figure 3

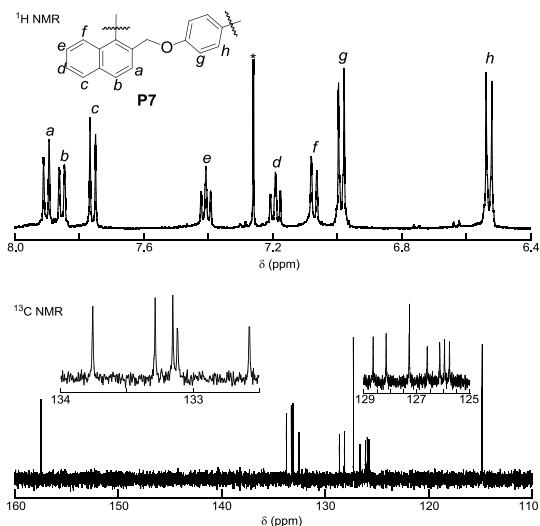
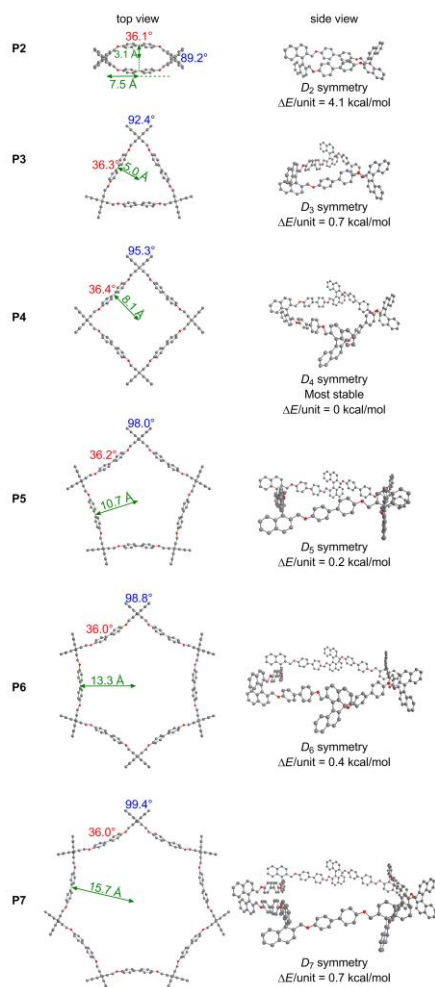


Figure 4



次に DFT 計算により **P2-P7** の安定構造とエネルギーを求めた (Figure 4)。 $D_n$  対称構造を初期構造としたところ、いずれも対称性を保持したまま計算が収束した。これらは内部空洞を有しており、ユニット数 (ピナフチル骨格 1 つとビフェニル骨格 1 つのセット) が 1 増えるごとに半径は 2-3 オングストローム程度大きくなった。安定構造は **P2** は楕円形、**P3-P7** は正多角形に近い構造であった。しかし内角 (ピナフチルの二面角) は 89-100 度の狭い範囲に収まっていた。当初はユニット数の違いにより内角にも大きな差が生じると考えていたが、そのようにはならなかった。このことは、柔軟な  $-\text{CH}_2\text{O}-$  部位によりピナフチル部位の可動範囲に制限があまりかかっていないことを示している。実際に **P3-P7** の 1 ユニットあたりのエネルギー差は 0.7 kcal/mol 以下と小さいものであった。**P8-P10** についても同様の傾向が見られた。**P2** はビフェニルユニット同士が近く小さな空洞しか持たないために、例外的に不利な構造であると判断した。

続いて光学特性の調査として、吸収と円二色性 (CD) スペクトルを測定した。Figure 5 にそれらのスペクトルを、Figure 6 にユニット数あたりの強度としたスペクトルを示す。**P2-P7** の吸収スペクトルの形状はほとんど同一であり、1 ユニットあたりの吸収強度もほぼ同じであった。このことより **P2-P7** のピナフチル部位とビフェニル部位は、少なくとも基底状態ではほとんど相互作用がないことが示唆された。また、参照化合物を用いた測定によってもこのことは支持された。CD スペクトルに関して吸収スペクトルと同様に **P2-P7** 間でスペクトル形状と強度に大きな差はなかった。220 nm-240 nm の範囲はピナフチルの二面角に強く依存するシグナルが見れる。この領域を分析することにより、二面角はユニット数に関係なく約 90 度であることが明らかとなった。これは上述の安定構造計算結果と矛盾のないものであった。

Figure 5

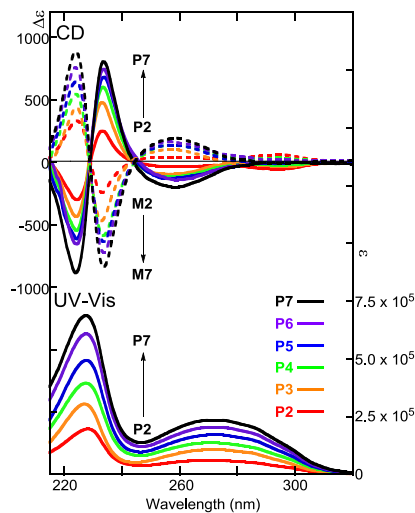
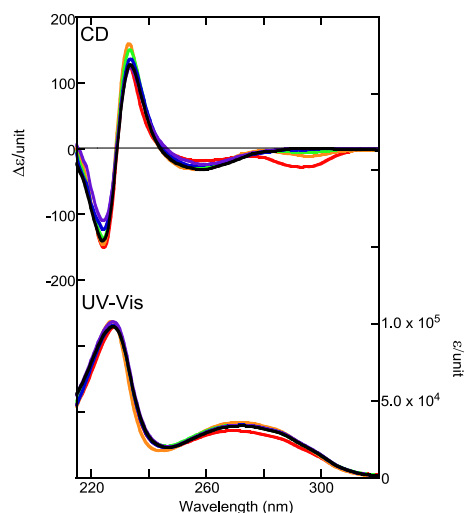


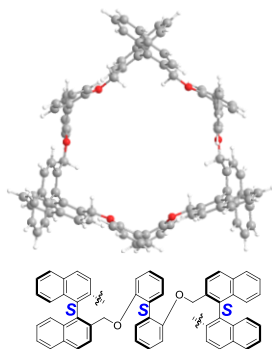
Figure 6



(2) 2,2'-ビフェニル骨格を持つ組井桁型化合物やその他の組井桁型化合物

-CH<sub>2</sub>O- をリンカーとしビナフチル骨格と 2,2'-ビフェニル、3,3'-ビフェニル、2,7-ナフチル、4,4''-ターフェニル骨格がそれぞれ連結した組井桁型化合物の合成を行い、立体構造や光学特性を明らかにした。そのうち 2,2'-ビフェニル骨格を有する組井桁型化合物では、ビフェニル部位の軸にキラリティーが誘導されるという興味深い知見が得られた (Figure 7)。

Figure 7



現在、機能化を目指し、**P2-P7**、**M2-M7** を含め得られた組井桁化合物の分子認識能の調査を行っている。さらにリンカー部分を持たずに直接連結した組井桁型化合物の合成研究を展開している。

## 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 1 件)

(1) Kazuto Takaiishi, Tatsuya Yabe, Masanobu

Uchiyama, Akihiro Yokoyama. Binaphthyl-based Chiral Macrocyclophanes with Variously Sized Cavities: *D<sub>n</sub>*-Symmetrical Structure Constructed from Unidirectionally-Inclined Rod Segments. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 730-734. DOI: 10.1016/j.tet.2013.11.081. 査読有り.

[学会発表] (計 3 件)

(1) 矢部 達也、高石 和人、横山 明弘、ビナフチルとビフェニルのねじれを利用した不斉空洞を有する大環状化合物の合成、第 94 回日本化学会春季年会、平成 26 年 3 月 29 日、名古屋大学 (名古屋市)

(2) 矢部 達也、高石 和人、横山 明弘、軸性不斉ビナフチルを用いた組井桁不斉化合物の合成、第 24 回基礎有機化学討論会、平成 25 年 9 月 5 日、学習院大学 (東京)

(3) 矢部 達也、高石 和人、横山 明弘、組井桁不斉を有するビナフトファン合成、第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、平成 25 年 5 月 25 日、和歌山大学 (和歌山市)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

高石 和人 (TAKAISHI KAZUTO)

成蹊大学・理工学部・助教

研究者番号：70513430