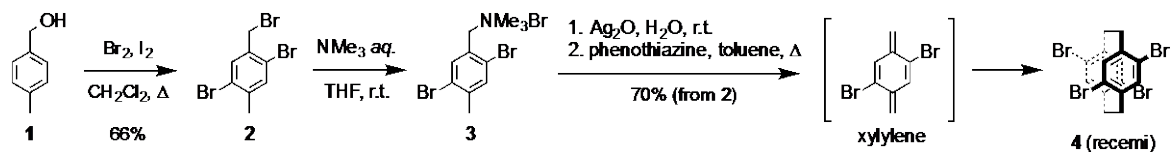


2016年度 博士研究員研究成果報告書

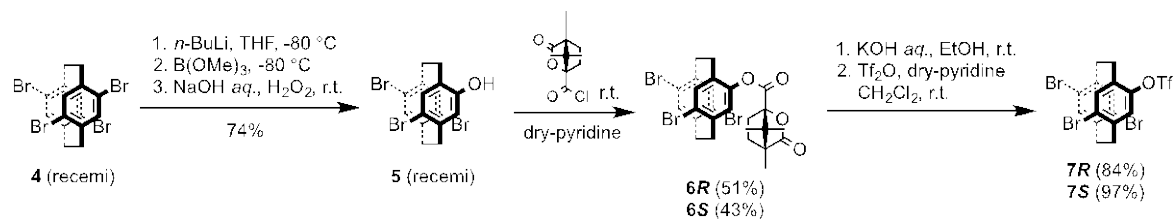
氏名 (所属研究室) 中村 純 (理工学研究科森崎研究室)
 研究 課 題 面性不斉 π 電子系積層分子の系統的合成
 研究 期 間 2016年4月1日～2017年3月31日
 研究 成 果 概 要

1. テトラブロモ[2.2]パラシクロファンからの誘導化

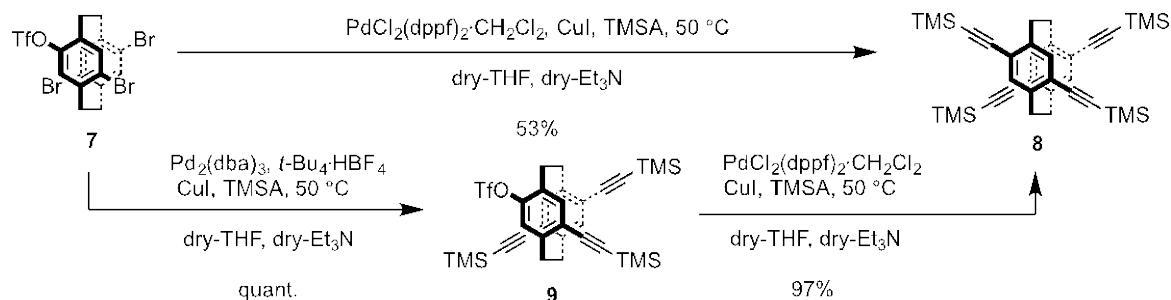
まずはじめに、4 置換型[2.2]パラシクロファンの最も基礎となるテトラブロモ[2.2]パラシクロファン(4)の合成に取りかかった。これらの化合物の合成法は報告済み (*Chem. Eur. J.* 2016, 22, 2291-2298) であるが、前任者からの引き継ぎがなかったため、再現性の確認を行った。2, 3 文献通りの収率で再現することができた。4 の合成においては、文献通りの方法では、収率が非常に悪く、ばらつきもあった。そのため、加熱条件の検討を行った結果、既知合成法より収率を高めることができ、高い再現性も確認できた。具体的には、水分を除去しながら一晚還流していたところを 75°C で 1 時間加熱した①後、ゆっくりと昇温し、105°C で水分を除去した②後、一晚還流する、に変更した。変更点①では、反応中間体であるキシリレンの生成を促すと考えられる。また、変更点②ではより低温で水分を除去することでポリマー化などの副反応を抑える働きがあると考えられる。



つづいて、光学分割を目的に 4 をモノヒドロキシ体(5)へと誘導し、キラル源を導入(6)した。それぞれ、既知の合成法により、4 置換型[2.2]パラシクロファン基本骨格(7)へと誘導した。

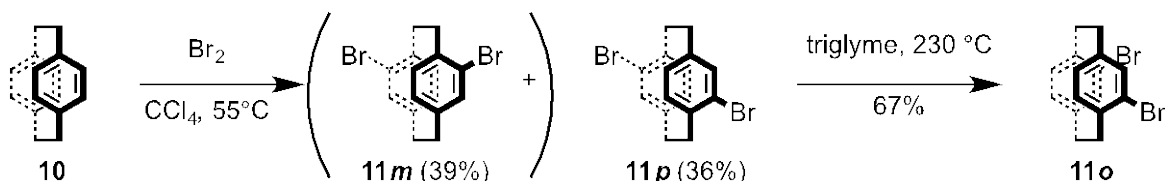


7 は菌頭カップリングの触媒によって選択的なカップリング反応が可能で、PdCl₂(dppf)では Br、OTfの両者、Pd₂(dba)₃ではBrのみが反応するため、4 置換型[2.2]パラシクロファン(8)のみならず、(3+1)置換型[2.2]パラシクロファン(9)の合成も可能となった。

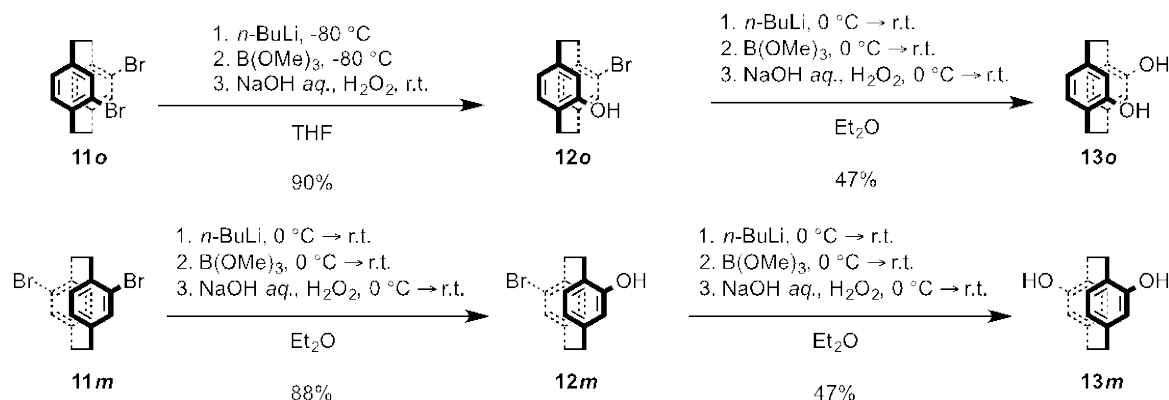


2. ジブロモ[2.2]パラシクロファンからの誘導化

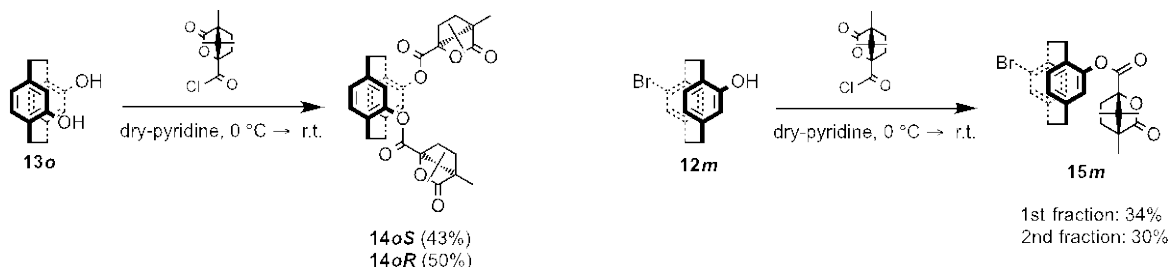
次に、**11o**からの誘導化を目指し、[2.2]パラシクロファン(**10**)から2置換型の最も基礎となる骨格であるジブロモ[2.2]パラシクロファン(**11**)を合成した。この合成法では置換位置の異なる異性体のほか、反応の進行しすぎたオリゴブロモ体も生成し、カラムクロマトグラフィーでは分離不可能であるため、難溶性の**11p**のみしか単離できないとされていた。しかし、**11m**が熱ヘキサンに可溶であることを発見し、オリゴブロモ体(冷ヘキサンに可溶)や**11p**からの単離法を確立した。と既知の方法により、**11p**は熱異性化により**11o**へと変換した。



つづいて、光学分割するために**11m**、**11o**からモノヒドロキシ体(**12**)を合成した。**11o**に関しては4から5の反応と同様の条件で進行したが、**11m**では反応が進行せず、溶媒をエーテル、温度を0°Cへと変えることで反応が進行した。**12**から**13**への反応はフェノール部位で*n*-BuLiが消費されるため、2当量を要した。**11**から**13**へニトロベンゼンを用いて直接変換する方法も試したが、収率、精製の煩雑さを鑑み、段階的なヒドロキシ化をする合成法を選択した。



次に、キラル源を導入し、光学分割を行った。後の臭素化による(2+2)置換型[2.2]パラシクロファンへの誘導化をするため、pseudo-ortho体に関しては**13o**、pseudo-meta体に関しては、(2+2)置換型への他の誘導化法が存在するため**12m**を行った。



15mはジアステレオマーの単離はできたが、それぞれがどちらのキラリティーを有するかはわかっていないため、X線結晶構造解析により同定する。**14o**は臭素化によってジブロモ体へと変換した後、これらの化合物はテトラブロモ[2.2]パラシクロファンからの誘導化と同様の合成法により、選択的の菌頭カップリングによって面性不斉π電子系積層分子の合成を目指していく。