

2017年度 博士研究員研究成果報告書

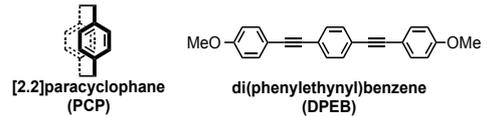
氏名 (所属研究室) 中村 純 (理工学研究科森崎研究室)

研究課題 面性不斉π電子系積層分子の系統的合成

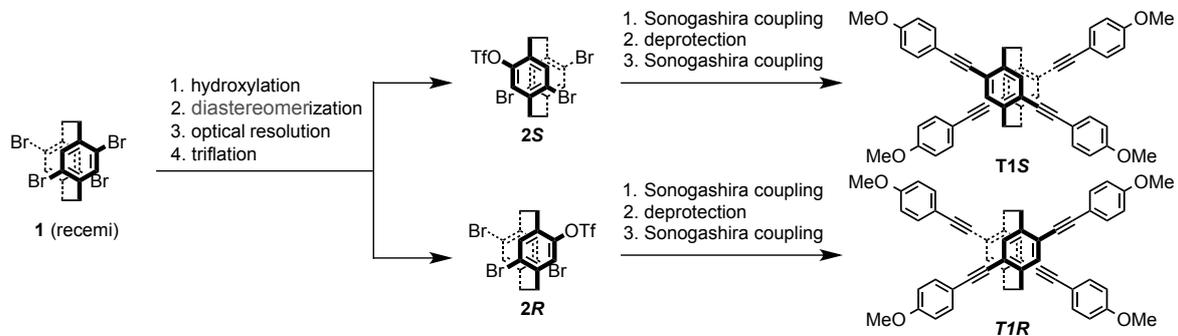
研究期間 2017年4月1日～2017年9月30日

研究成果概要

光学特性の優れたメトキシ基を末端に導入したジ(フェニルエチニル)ベンゼン(DPEB)を[2.2]パラシクロファン(PCP)骨格によって様々な形式で積層した化合物群の合成を目指した。



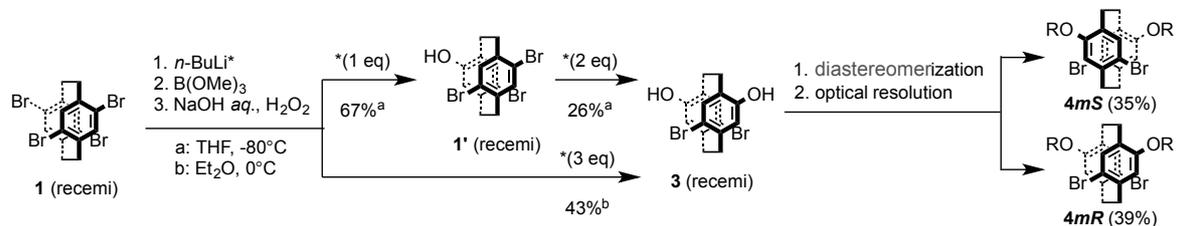
前年度は、テトラブロモ PCP (1) の誘導化を行い、[3+1]型の置換形式で光学分割し、DPEB の中心のベンゼンで X 型に積層した目的化合物の合成 (T1) を達成した。



今年度は、DPEB の末端のベンゼンで V 型に積層した化合物の合成を目指し、[2+2]型の置換形式の合成法の確立～目的化合物の合成を目標として研究を行った。

1. テトラブロモ[2.2]パラシクロファンからの誘導化

前年度のジブロモ[2.2]パラシクロファン (7) の誘導化の経験より、1 に対して 2 段階のヒドロキシ化することによって位置選択的に pseudo-*meta* 型の目的とする骨格 (3) を構築した (1* 経由)。また、3 当量の *n*-BuLi を用いることで、1 段階でかつ高収率で目的物を位置選択的に得られることを見いだした。その後カンファン酸を用いた方法で、光学分割を行った (4*mS*, 4*mR*)。

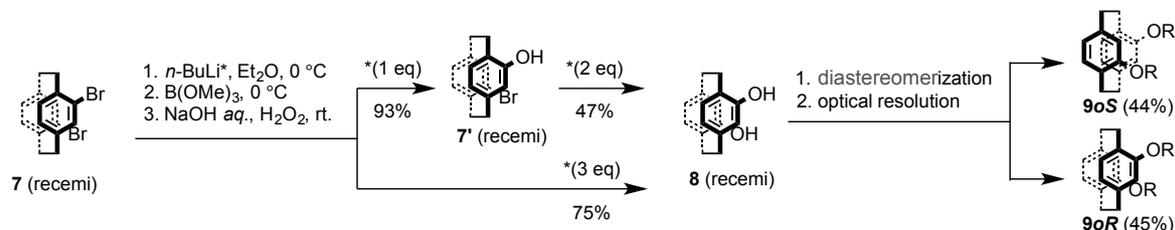


続いて、加水分解によって脱保護した後、ヒドロキシ基のメチル化を行い (5*mS*, 5*mR*)、以降は前年度の合成法を踏襲し、TMS アセチレンを菌頭カップリングにより導入した後、脱保護を行い、4 置換 pseudo-*meta* 型 (V 型 (120°)) 前駆体 (6*mS*, 6*mR*) を得た。

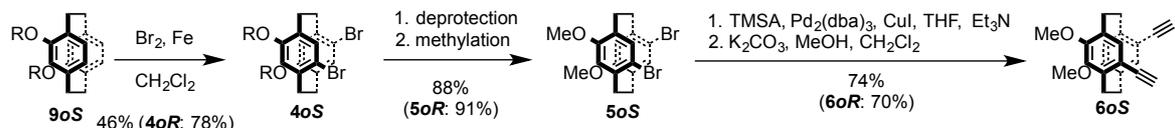


2. ジブロモ[2.2]パラシクロファンからの誘導化

位置選択的な反応であるため、1 から *pseudo-ortho* 体への誘導は不可能であり、2 置換型からの誘導化するほかない。そのため、前年度はジブロモ[2.2]パラシクロファン(7)の2段階の反応(7*経路)でジヒドロキシ体(8)の合成を達成していたが、1と同様に3当量の *n*-BuLi を用いることで、1段階でかつ高収率で目的物を得ることに成功し、光学分割を行った(9oS, 4oR)。



続いて、位置選択的な臭素化することで、*pseudo-ortho* 型の4置換体へと変換(4oS, 4oR)し、以降は、*pseudo-meta* 体での合成法を踏襲した。原因は不明だが、S体(9oS)での収率が低く改善されなかった。また、ステップ数を減らす目的でラセミ体9oを臭素化後、光学分割を行ってみたが、臭素化体の低い溶解性、目的物以外の多くの生成物が確認され、精製がより複雑化することから、9oの段階で光学分割する経路を採用した。9oSの低収率の原因と何らかの関係があると考えられる。その後、ヒドロキシ基のメチル化(5oS, 5oR)を行い、以降は前年度の合成法を踏襲し、菌頭カップリング、脱保護を行い前駆体(6oS, 6oR)を得た。



3. 目的骨格の構築

6mまたは6oと10との菌頭カップリングにより目的物のT2, T3を得ようとしたが、ほとんど反応が進行しなかった。T1の合成においても反応性がより高いヨウ素体での反応であったため、臭素体10から11への変換を試みているところである。

それぞれS体における円偏光発光特性(CPL)の評価値である g_{lum} はT1で正、T2は負であることが、実験的、計算化学的にもわかっている。T3のデータが加わることで積層形式が光学特性に与える影響を考える上で重要なモデル化合物となるだろう。

【学会発表】

1. 'Optical Active p-Figuration Based on PlanarChiral [2.2]Paracyclophane' "2nd International Symposium on π -System Figuration" Apr/14-15/2016, Community Center Urawa, Saitama (Japan), Poster (P-19)
2. 'Synthesis of Planar Chiral Building Blocks and Their Application as Circularly Polarized Luminescence Emitters' "Chirality 2017/ISCD-29" Jul/9-12/2017, Waseda University International conference Center, Tokyo (Japan), Poster (P-128)
3. 「面性不斉[2.2]パラシクロファンを核とするX型・V型共役系分子の合成と物性」『第28回基礎有機化学討論会』2017年9月7-9日、九州大学伊都キャンパス、福岡、ポスター (P2-47)

