

Title	Synthesis and Molecular Chirality of Macrocyclic Conjugated Systems Having Biaryl Units
Author(s)	内海, 圭一郎
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46496">https://hdl.handle.net/11094/46496</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 <sup>う</sup>内 <sup>み</sup>海 <sup>けい</sup>圭 <sup>いち</sup>一 <sup>ろう</sup>郎

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 19731 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 17 年 6 月 30 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項該当

理学研究科化学専攻

学 位 論 文 名 Synthesis and Molecular Chirality of Macrocyclic Conjugated Systems Having Biaryl Units  
(ビアリール構造を有する大環状共役系化合物の合成と分子不斉)

論 文 審 査 委 員 (主査)

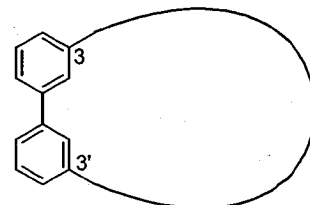
教 授 長 谷 純 宏

(副査)

教 授 笹 井 宏 明 教 授 戸 部 義 人 助 教 授 川 瀬 毅

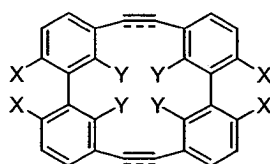
### 論 文 内 容 の 要 旨

Because the macrocyclic conjugated systems composed of  $sp^2$  and  $sp$  carbons have rigid frameworks, the molecular structures are easily predictable. Therefore, the systems would be promising candidates for developing the molecules with functional properties. The low structural flexibility enables the systems to possess rigid helical structure. Recent years these systems have been attracted much attention from the viewpoints of molecular asymmetry. In this research, the macrocyclic conjugated systems involving biaryl units with appropriate racemization energies have been synthesized to investigate the applicability to chiral sensor; the introduction of such biaryl units into the frameworks should provide chiral macrocycles dynamically interchangeable by external stimulation.



1) [2.2]Biarylophanes ([2.2]biphenylophanes 1 and [2.2]binaphthylophanes 2), the simple macrocyclic conjugated

systems having biaryl units, were synthesized *via* the McMurry coupling as a key reaction. The crystallographic and spectroscopic (NMR etc.) analyses reveal the distorted structure of the molecules.

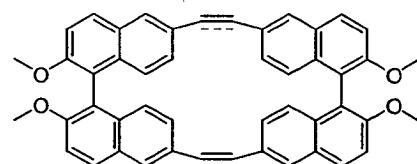


[2.2]biphenylophane 1

The variable-temperature NMR spectra of

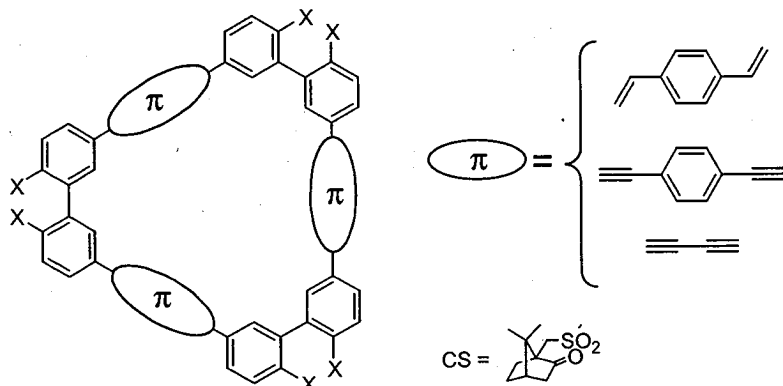
(X, Y = H, OMe etc.)

1 exhibit the dynamic behavior of the biphenyl units, and the CD spectra of 2 and chiral spiromenthane derivatives of 1 show strong Cotton effects.



[2.2]binaphthylophane 2

2) Synthesis, functional group conversion, and physical properties of a variety of biarylophanes (biphenyl- and binaphthylophanes) with expanded  $\pi$ -conjugation have been studied. These macrocycles can be obtained by the Horner-Emmons reaction or the oxidative coupling of the corresponding biphenyl precursors. Then, easily removable methoxymethyl (MOM) groups are available for a protective group. The introduction of chiral



3: X = OMOM, OCS, OH etc.

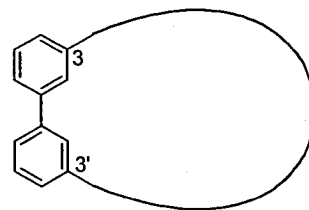
chloroform solution. These results are of interest in relation to chirality sensing and chiroptical memory devices.

auxiliary groups (CS=camphorsulfonyl) after removing the MOM groups induces the helical chirality in the macrocycles 3. The macrocycle 3 (X=OCS) and their chiral binaphthyl analogues show strong Cotton effects in their CD spectra.

3) Some phenylene-vinylene analogues of 3, possessing nearly planar structure, exhibit self-association behavior in a

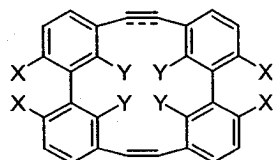
骨格のすべてが  $sp^2$  および  $sp$  炭素で構成された環状共役系化合物は、一般的に堅固な骨格を持つために、分子構造を予想しやすく、機能性分子を開発するのに適した化合物群として期待される。

環状共役系化合物は、構造の自由度が小さいことから、分子に堅固ならせん構造を持たせることができ、近年、分子不斉の分野からも注目を集めている。本研究では、不斉部位として光学反転の可能なビフェニル構造を持つ大環状共役系化合物を合成し、そのキラルセンサーへの応用の可能性を検討した。ビフェニル構造を導入することで、骨格自体に動的に変化するような不斉を導入できるものと期待される。

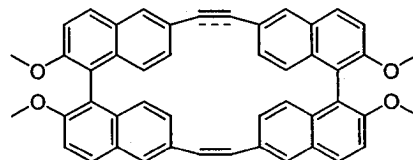


1) 単純なビアリール構造を有する環状共役系化合物として、[2.2] ビアリーロファン類 ([2.2] ビフェニロファン類 1 および [2.2] ビナフチロファン類 2) を

McMurry 反応を鍵反応として合成し、X線結晶構造解析や NMR 測定などから、これらの化合物のひずんだ構造を明らかにした。また、1 の温度可変 NMR の測定から、ビフェニル部位の異性化挙動が明らかになった。2 や、キラルなスピロメンタンを導入した 1 の、CD スペクトルには、強い Cotton 効果が見られた。

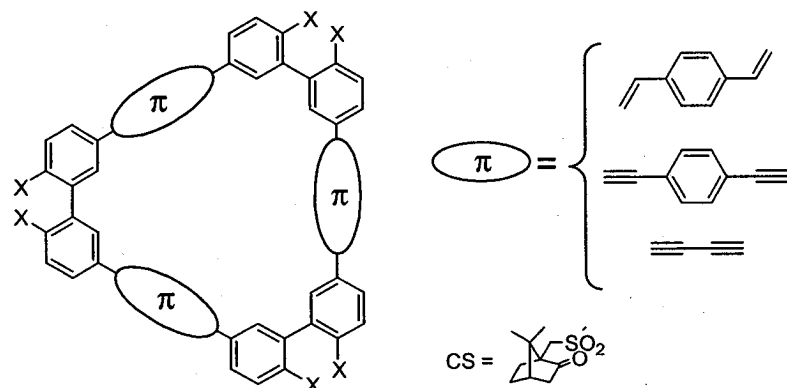


[2.2]biphenylophane 1  
(X, Y = H, OMe など)



[2.2]binaphthylophane 2

2)  $\pi$ 系を拡張したビフェニロファン類およびビナフチロファン類の合成、官能基変換、物性を検討した。Horner-Emmons 反応および酸化的カップリングを環化反応として用いたため、容易に脱保護可能なメトキシメチル基を導入でき、大環状骨格を構築後、官能基変換によってキラル補助基を導入することができた。これらやビナフチロ体には強い Cotton 効果が見られ、分子にらせん状のキラリティーを持たせることができた。



3: X = OMOM, OCS, OH など

3) また、 $\pi$ 拡張体のうち、ビフェニル部位が平面に近い構造をとり、ビニレン架橋されているものは、自己会合挙動を示した。 $\pi$ ・ $\pi$ スタッキングによりキラリティー情報を伝達する系としての可能性を示すことができた。

## 論文審査の結果の要旨

骨格のすべてが  $sp^2$  および  $sp$  炭素で構成された環状共役系化合物は、一般的に堅固な骨格を持つために、分子構造を予想しやすく、機能性分子を開発するのに適した化合物群として期待される。内海圭一郎君は、不斉部位として光学反転の可能なビフェニル構造やラセミ化しにくい堅固なビナフチル骨格を持つ大環状共役系化合物を合成し、そのキラルセンサーへの応用の可能性を検討した。

1) 単純なビアリール構造を有する環状共役系化合物として、[2.2] ビアリーロファン類 ([2.2] ビフェニロファン類 1 および [2.2] ビナフチロファン類 2) を McMurry 反応を鍵反応として合成し、X線結晶構造解析や NMR 測定などから、これらの化合物のひずんだ構造を明らかにした。また、1 の温度可変 NMR の測定から、ビフェニル部位の異性化挙動を明らかにした。

2)  $\pi$ 系を拡張したビフェニロファン類およびビナフチロファン類の合成、官能基変換、物性を検討した。Horner-Emmons 反応および酸化的カップリングを環化反応として用いることで、容易に変換可能な保護基を導入でき、大環状骨格を構築後、官能基変換によってキラル補助基を導入することができた。これら的大環状化合物には強い Cotton 効果が見られ、分子にらせん状のキラリティーが誘起されたことが確認された。

3) また、ビニレン架橋のうちビフェニル部位が平面に近い構造をとる大環状化合物が自己会合挙動を示すことを見出した。 $\pi$ - $\pi$ スタッキングによりキラリティー情報を伝達する系としての可能性を示した。

以上のように、内海君はこれまで例の少ないビアリール構造を分子内に複数持つ環状共役系を系統的に合成し、その物性を検討することで新たな機能性分子開発の端緒をひらいたものと考えられ博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと判断した。