

北里大学大学院理学研究科
2022 年度博士論文

ねじれた構造を持つキラルな
環状オリゴナフタレン類の合成と性質

野島 裕騎 (DS-20901)
指導教授 分子機能化学 真崎康博

目次

・目次

・要旨

第1章 序論

1-1. 立体化学	P. 1
1-2. キラル化合物	P. 2
1-3. キラル光学特性	P. 2
1-3-1. 直線偏光、左・右円偏光、楕円偏光	P. 3
1-3-2. 旋光度	P. 3-4
1-3-3. 円二色性(CD : Circular Dichroism)	P. 4-5
1-3-4. 円偏光発光(CPL : Circularly Polarized Luminescence)	P.5
1-3-5. CD, CPL 特性の理論的解釈	P. 5-6
1-3-6. キラル光学特性の応用と課題	P. 7
1-4. 分子とキラル光学特性及び非対称性因子	P. 7
1-4-1. キラルな金属錯体と光学特性	P. 7-8
1-4-2. 有機高分子とキラル光学特性	P. 8
1-4-3. キラル光学特性と有機単分子	P. 8-10
1-5. 1,1'-ビナフチル	P.11
1-6. 1,1'-ビナフチルのキラル光学特性	P. 11-12
1-7. 本研究の目的	P. 12-13
・参考文献	P. 14-15

第2章 キラルな環状オリゴナフタレンの合成とキラル光学特性

2-1. 背景	P. 16
2-2. 目的	P.17
2-3. 環状ナフタレンオリゴマーの合成経路	P.17
2-4. ジアステレオマー法を用いた <i>rac</i> - 10 の光学分割	P.18
2-5. (<i>S</i>)/(<i>R</i>)- 13 の合成	P.19
2-6. (<i>S</i>)- 13 の単結晶 X 線構造解析	P.19
2-7. (<i>R</i>)/(<i>S</i>)- 2a-5a の合成	P.19-20
2-8. (<i>R,R,R</i>)- 3a 及び(<i>R,R,R,R</i>)- 4a の単結晶 X 線構造解析	P.21
2-8-1. (<i>R,R,R</i>)- 3a の単結晶 X 線構造解析	P.21
2-8-2. (<i>R,R,R,R</i>)- 4a の単結晶 X 線構造解析	P.22
2-9. 化合物(<i>R</i>)- 2a-5a の構造最適化	P.23-24
2-10. 環状化合物 2a-5a の光学的性質	P. 25
2-10-1. UV/CD スペクトル測定	P.25-26
2-10-2. TD-DFT 計算を用いた(<i>R</i>)- 2a-5a の光学的性質の調査	P.27-33
2-10-3. ビナフチルユニットの CD スペクトルと角度依存性	P.34
2-10-4. PL/CPL スペクトル測定	P.35
2-10-5. ビナフチルユニットの CPL スペクトルと角度依存性	P.36
2-11. 第2章まとめ	P.37
参考文献	P.37

第3章 ねじれた8の字状構造を持つアルキル鎖で架橋された1,1'-ビナフチル環状2量体の合成とキラル光学特性

3-1. 背景	P. 38
3-2. 目的	P. 39
3-3. (R,R)/(S,S)- 2b-2d の合成経路	P. 39
3-4. (R)/(S)- 14-16 の合成	P. 40
3-5. (R)- 14 , (S)- 15 , <i>rac</i> - 16 の X 線結晶構造解析	P. 40
3-6. (R,R)/(S,S)- 2b-2d の合成	P. 41
3-7. (S,S)- 2b 及び(S,S)- 2d の X 線結晶構造解析	P. 41
3-7-1. (S,S)- 2b の X 線結晶構造解析	P.41
3-7-2. (S,S)- 2d の X 線結晶構造解析	P.42
3-8. 理論計算による(S,S)- 2a-2d の構造最適化	P.42
3-9. (S,S)- 2a-2d の光学的性質	P.43
3-9-1. UV/CD スペクトル測定	P.44-45
3-9-2. PL/CPL スペクトル測定	P. 46-49
3-10. 第3章まとめ	P. 50
3-11. 参考文献	P. 51

第4章 1,1'-ビナフチルユニットで固定化された環状[5]ヘリセンの合成とキラル光学特性

4-1. 背景	P. 52
4-2. 目的	P. 52
4-3. (R,M)/(S,P)- 6 の合成経路	P. 53
4-4. (-)-メンチル基を用いた <i>rac</i> - 10 の光学分割	P.53-54
4-5. (R)/(S)- 19 の合成及び単結晶 X 線構造解析	P.54
4-6. (R,M)/(S,P)- 6 の合成	P.55
4-7. <i>rac</i> - 6 の X 線結晶構造解析	P.55
4-8. (R,M)- 6 の最適化構造とラセミ化障壁	P. 56

4-9. (R,M)/(S,P)-**6** の光学測定 P.56-57

4-10. TD-DFT 計算を用いた(R,M)-**6** の光学特性の調査 P.58-59

4-11, 第 4 章まとめ P. 59

参考文献 P. 60

第 5 章 ナフタレンオリゴマーからなる二重らせん状分子の合成と性質

5-1. 背景 P. 61

5-2. 目的 P. 61

5-3. (P,P)/(M,M)-**7** の合成 P.62

5-4. *rac*-**7** の X 線結晶構造解析 P.62

5-5. (P,P)/(M,M)-**7** の光学測定 P. 63

5-6. DFT 計算を用いた(M,M)-**6** の最適化構造 P. 64

5-7. TD-DFT 計算を用いた *syn*-(M,M)-**7**, *anti*-(M,M)-**7** の
UV-Vis, CD スペクトルのシミュレーション P.65-66

5-8. (M,M)-**7** の会合挙動についての調査 P. 67

5-8-1. (M,M)-**7** の ¹H NMR スペクトルの帰属 P. 67

5-8-2. *rac*-**7** の擬多形及び MD 計算 P. 68

5-8-3. (M,M)-**7** の ¹H NMR スペクトルの濃度及び温度依存性 P.69-71

5-9. 第 5 章まとめ P. 71

参考文献 P. 72

第 6 章 ナフタレンオリゴマーで構成された剛直な二重らせん分子の合成と性質

6-1. 目的 P.73

6-2. 化合物(P,P)/(M,M)-**8** の合成経路 P. 73

6-3. *rac*-**24** の合成 P.74

6-4. *rac*-**24** の X 線結晶構造解析 P. 74-75

6-5. *rac*-**24** の光学分割 P. 75

6-6. (+)/(-)-**24** の絶対立体配置の特定 P. 75-76

6-7. $(P,P)/(M,M)$ - 8 の合成	P. 76
6-8. DFT 計算を用いた (M,M) - 8 の構造最適化	P. 77
6-9. $(P,P)/(M,M)$ - 8 の光学特性	P. 77-78
6-10. TD-DFT 計算を用いた $(P,P)/(M,M)$ - 8 の光学特性の調査	P. 78-79
6-11. (P,P) - 8 の会合挙動についての調査	P. 80
6-11-1. (P,P) - 8 の ^1H NMR スペクトルの帰属	P. 80
6-11-2. (P,P) - 8 の会合定数(K_a)及び van't Hoff プロット	P. 81-82
6-12. 第 6 章まとめ	P. 82
参考文献	P. 82
第 7 章 総括	P. 83-85
第 8 章 実験項	P. 86-128
第 9 章 理論計算補足	P. 129-132
論文目録	P. 133-134
謝辞	P. 135

ねじれた構造を持つキラルな環状オリゴナフタレン類の合成と性質

分子科学専攻 分子機能化学

DS-20901 野島 裕騎

円偏光発光(CPL)を示すキラルな π 共役系分子は、偏光を利用した光学材料への応用が期待され、近年盛んに研究されている。しかしながら、CPL は分子の励起状態の構造が大きく影響するため、分子設計の指針が不明瞭なままである。本研究では、これを明らかにする目的で、分子のねじれを構造的に制御した種々のビナフチルを含む環状分子(2-8)を設計・合成し、構造と CPL 特性の相関を検討した(Fig. 1)。

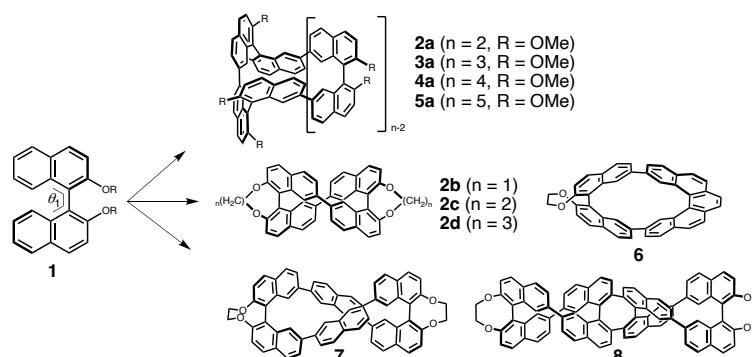


Fig. 1 目的物 2-8

1. キラルな環状オリゴナフタレンの合成とキラル光学特性

環状オリゴマー**2a-5a**のキラル光学特性(CD, CPL)と構造の相関を調査した。環サイズの大きい**5a**は、ビナフチルの二面角(θ)が増大し、**2a-4a**と比較して、第一コットン効果の符号の反転が見られた。これは CPL スペクトルで顕著に観測され、分子のねじれに伴う CPL 特性を定性的に明らかにした。

2. ねじれた 8 の字状構造を持つアルキル鎖で架橋された 1,1'-ビナフチル環状 2 量体の合成とキラル光学特性

化合物**2a**の 8 の字構造に着目して、1,1'-ビナフチルユニットが架橋された環状分子**2b-2d**を合成した。**2a-2d**の CD, CPL の g 値(左右円偏光に対する吸収, 発光強度を規格化した値)は、架橋鎖が短くなるにつれて増大した。中でも、**2b, 2c**は、一般的な有機分子よりも大きな値を示した。理論計算から磁気遷移双極子モーメントの増大に起因することを明らかにした。

3. 1,1'-ビナフチルユニットで固定化された環状[5]ヘリセンの合成とキラル光学特性

8 の字形分子**2b**の片側の 1,1'-ビナフチルユニットを[5]ヘリセンにおきかえた分子**6**を合成した。**6**の $|g_{\text{abs}}|$, $|g_{\text{lum}}|$ は 7.5×10^{-3} , 1.6×10^{-2} を示し、 $|g_{\text{lum}}|$ 値の増幅が観測された。

4. ナフタレンオリゴマーからなる二重らせん状分子の合成と性質

二重らせん分子の合成とキラル光学特性に着目し、1 対のナフタレン三量体から構成される二重らせん分子**7**を合成した。CPL スペクトルから、 $|g_{\text{lum}}|$ 値は一般的な値を示した。また、 $^1\text{H NMR}$, MD 計算, X 線結晶構造解析から、化合物**7**は溶液中で二量体を形成することがわかった($K_a, 273\text{K} = 16 \text{ M}^{-1}$)。

5. ナフタレンオリゴマーで構成された剛直な二重らせん分子の合成と性質

剛直な二重らせん構造に着目し、COT のタブ型構造を基にした化合物**8**を合成し、 $|g_{\text{lum}}| = 1.21\text{--}1.42 \times 10^{-2}$, $|g_{\text{lum}}|/|g_{\text{abs}}| = 1.1\text{--}1.4$ を示した。 $|g_{\text{lum}}|$ 値の増加は励起状態で D_2 対称性を維持した剛直な二重らせん構造に起因することを理論計算から明らかにした。また、 $^1\text{H NMR}$ 解析から、化合物**8**は溶液中で会合することを明らかにした($K_a, 273\text{K} = 94 \text{ M}^{-1}$)。

本研究(1-5)を通して、実験及び理論的に CPL 特性と分子構造との関係性について定性・定量的に調査した。その結果、CPL 特性の増幅には、①「分子のねじれの制御」、②「基底-励起状態間の構造緩和の抑制」、③「励起状態での電子の非局在化」が重要であることがわかった。これにより、磁気遷移双極子モーメントの伸長が見込まれ、 $|g_{\text{lum}}|$ の向上につながる。これらの知見に基づいた分子設計を行うことで、顕著な CPL 特性を示す有機色素の開発が期待できる。

第1章 序論

1-1. 立体化学^[1-3]

有機化合物の中には、同じ分子式を持ちながら、その結合の種類や順序が異なることで、互いに性質の異なる化合物(異性体)が存在する。異性体は大きくわけて二つに分類される。一つは、分子を構成する原子の結合順、結合次数の1つが異なる構造異性体である。構造異性体の例として、位置異性体である

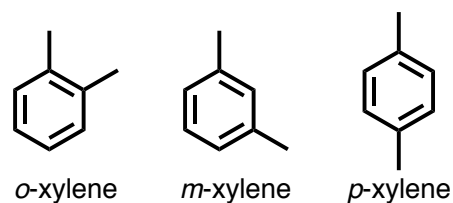


Fig. 1-1 キシレンの構造異性体

キシレンが挙げられる。キシレンはベンゼン環の水素2箇所がメチル基で置換された化合物であるが、その分子構造は置換位置の違いにより3種類(オルト位、メタ位、パラ位)存在する(Fig. 1-1)。

もう一つは、結合順・次数は同じであるものの分子の3次元構造が異なるものを立体異性体と呼ばれる。その中で、異性体間で実像と虚像の関係性にあるものを鏡像異性体(エナンチオマー)、実像と虚像の関係にないものをジアステレオマーに分類する。また、鏡像異性体は、旋光性などの光学的特性を除いて、全く同じ性質を示すのに対して、ジアステレオマー間では全く異なる性質を示すことが特徴的である。これらの立体異性体の例として、喘息の薬であるエフェドリンがある。エフェドリンは、分子内に2つの不斉炭素中心を持つため、立体異性体が4種類存在する(Fig. 1-2)。その中で、(1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-エフェドリン及び(1*S*,2*S*)/(1*R*,2*R*)-プソイドエフェドリンの異性体間がエナンチオマーの関係にある(Fig. 1-2 赤矢印)。一方で、(1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-エフェドリンに対して(1*S*,2*S*)/(1*R*,2*R*)-プソイドエフェドリンは実像と虚像の関係になっていないため、この異性体間はジアステレオマーの関係になっている(Fig. 1-2 青矢印)。このような、立体異性体の3次元的な構造を明らかにし、分子構造と化学的・物理的性質の関係性を明らかにする分野を立体化学と言う。

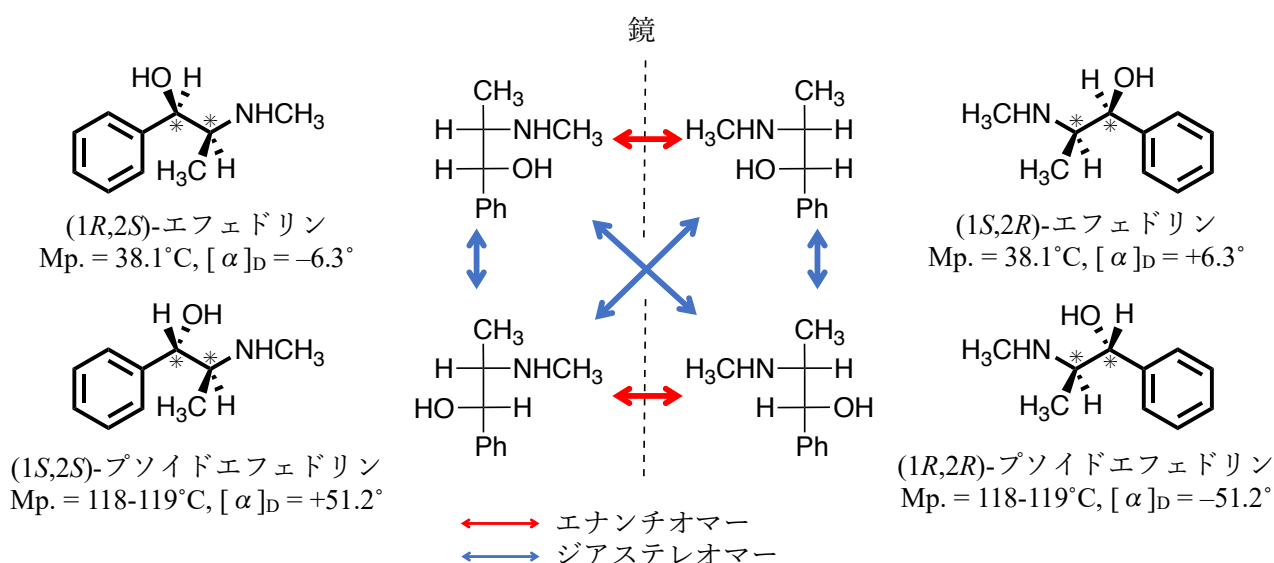


Fig. 1-2 エフェドリン(C₁₀H₁₅NO)の立体異性体の関係図

1-2. キラル化合物^[1-3]

エナンチオマーのように異性体間で実像と鏡像の関係にあり重ね合わす事が不可能な性質をキラリティーと呼び、このような性質を持つ分子のことをキラルな化合物という。一方で、キラリティーを持たない分子のことをアキラルな化合物という。また、分子の対称性とキラリティーの観点から、回転対称以外を持たない分子はキラルであり、それ以外の分子はアキラルである。キラルな化合物のうち、乳酸のように炭素原子などをキラル中心とする分子とキラル中心を必要とせずに 3 次元的な構造によってキラリティーを持つ分子の 2 つに分類される (Fig 1-3)。

キラル中心を持たないキラルな分子構造の例として、キラルな軸に沿って置換基を 3 次元的に配置する事で生じる軸不斉化合物、置換基の立体障害によって結合軸の回転が抑制される事で配座の交換が不可能になる事で生じるアトロプ異性体、コイルの導線のように 1 本の軸に沿って分子が右巻き・左巻きのらせん構造を持つ事で生じるヘリシティー、芳香環などの平面分子を面外で架橋し、平面分子の回転が抑制する事で芳香間の表面⇌裏面の配座変換が不可能になる事で生じる面不斉化合物が挙げられる。

このようなキラル化合物の絶対配置は、Cahn-Ingold-Prelog 順位則 (CIP 順位則)に従って決定する。不斉中心に結合した置換基を CIP 順位則に従って優先順位を付け、優先順位が最も低い置換基が奥に配置して眺めたとき、残りの置換基の優先順位の順番が時計回りになっているものを *R* 体、反時計回りになっているものを *S* 体と呼称することが定義されている。また、ヘリシティーを有したキラル化合物はらせん構造が右回りになっているものを *P* 体、左回りになっているものを *M* 体と呼称することが定義されている。

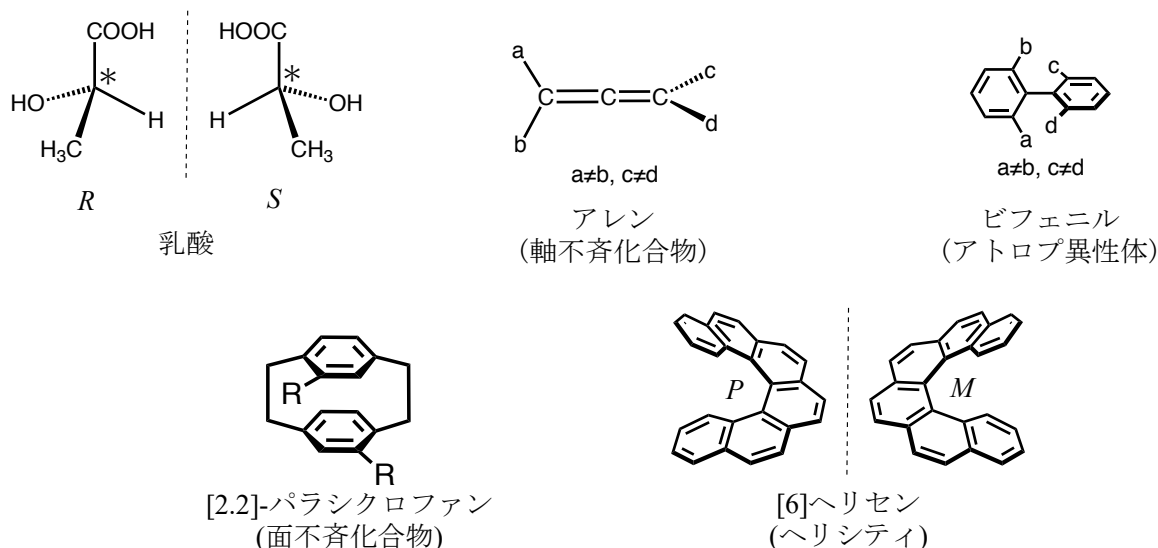


Fig. 1-3 キラルな化合物群

1-3. キラル光学特性^[4-9]

エナンチオマーの物理化学的性質は基本的に同じであるが、偏光に対してのみ特有の性質を示す。このような光学的性質を総称してキラル光学特性と呼ぶ。キラル光学特性の中には、旋光性、円二色性(CD)、円偏光発光(CPL)などが挙げられる。それぞれの特性の詳細については以下に記載する。

1-3-1. 直線偏光、左・右円偏光、楕円偏光

光は電磁波の 1 つであり、光の進行方向と同一方向に電場と磁場の波が同位相かつ直交しながら振動して進行する性質を持つ(Fig. 1-4)。また、振動方向や位相が無秩序に混じり合っている状態の光のことを自然光と呼ぶ。光の状態の 1 つである偏光は、元々の光の電場が空間的に偏った状態を示し、同一方向に進行する 2 つの光の電場ベクトルの足し合わせによって表現される。また、2 つの電場ベクトルの位相差の違いによって、偏光は直線偏光、楕円偏光、円偏光の 3 つに分類される。

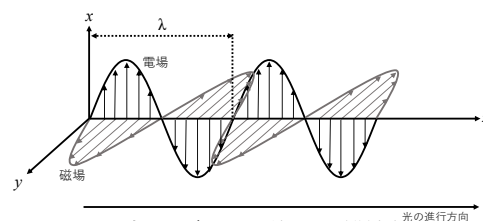


Fig. 1-4 光の電場と磁場の関係

2 つの電場ベクトル(E_x , E_y)の位相差が 0 または $\lambda/2$ の時、合成電場ベクトルが偏光面に対して一定の方向に振動しながら進行する光のことを直線偏光という(Fig. 1-5)。また、位相差が $\lambda/4$, $3\lambda/4$ の時、合成電場ベクトルは、時間経過と共に偏光面に対して円を描きながら進行する円偏光になる(Fig. 1-6)。この時、光の進行方向から反対側から観測して、右回りの円偏光を右円偏光、左回りの円偏光を左円偏光と呼ぶ。一方で、位相差が 0, $\lambda/2$, $\lambda/4$, $3\lambda/4$ 以外の時、合成電場ベクトルは、時間経過と共に偏光面に対して楕円を描きながら進行する楕円偏光になる(Fig. 1-7)。

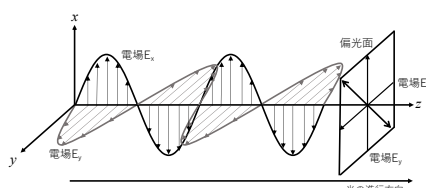


Fig. 1-5 直線偏光

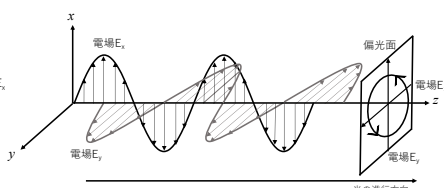


Fig. 1-6 左円偏光

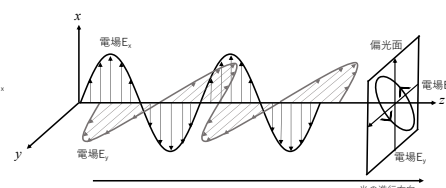


Fig. 1-7 楕円偏光

1-3-2 旋光度

光学活性な物質は左右の円偏光に対して異なる屈折率(または透過速度)を持つため、直線偏光が光学活性な試料を通過するとき、透過光の偏光面が回転する現象を旋光性といい、この時、偏光面の回転した角度を旋光度(α)という(Fig 1-8)。

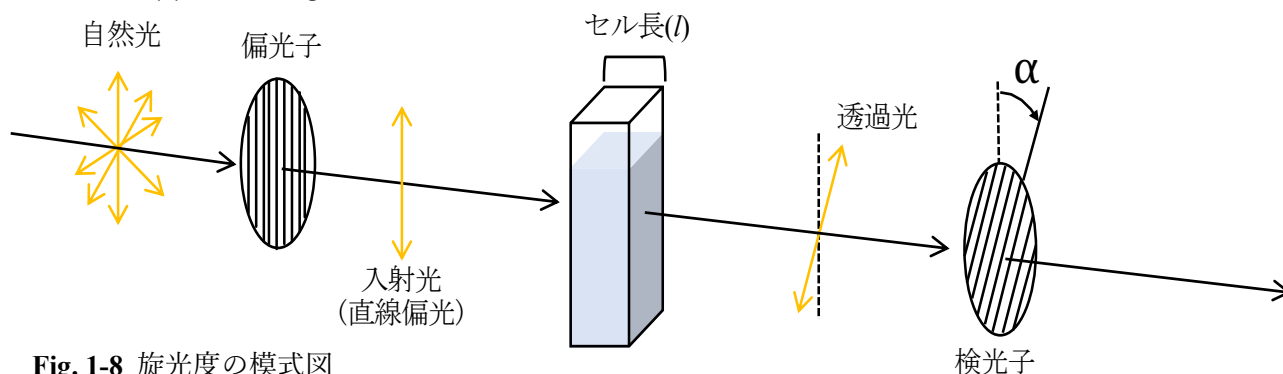


Fig. 1-8 旋光度の模式図

光源に向かって透過光を観測したとき、偏光面が左回転しているものを左旋性、右回転しているものを右旋性と呼び、そのような性質を示した化合物をそれぞれ(-)体、(+)体と呼称し鏡像異性体を区別する

時に用いる。旋光計で測定された旋光度は温度、濃度、溶媒に依存し、以下の式から比旋光度 $[\alpha]$ を求めることで物質固有の値を得ることができる。

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{lc}$$

$[\alpha] / ^\circ$: 比旋光度
 λ / nm : 入射光の波長
 $t / ^\circ\text{C}$: 測定温度
 $\alpha / ^\circ$: 旋光度
 l / cm : セル長
 $c / (\text{g}(\text{溶質})/100\text{cm}^3(\text{溶液}))$: 測定サンプル濃度

1-3-3 円二色性(CD : Circular Dichroism)

旋光性と同時に、光学活性な物質は吸収波長に対応する左・右円偏光の吸光度に差が生じる。このような現象を円二色性(CD)と呼ぶ(Fig. 1-9a)。この性質により、キラルな物質に対して直線偏光(左右の円偏光強度が同じ光)を透過すると、入射光の偏光面に対して角度 α 傾きつつ、楕円軌道を描きながら進行する。そのため、透過光は直線偏光から楕円偏光に変化する(Fig. 1-9b)。この時の楕円偏光の短軸と長軸に対する比が正接になる角度 θ [deg] を楕円率と定義する。

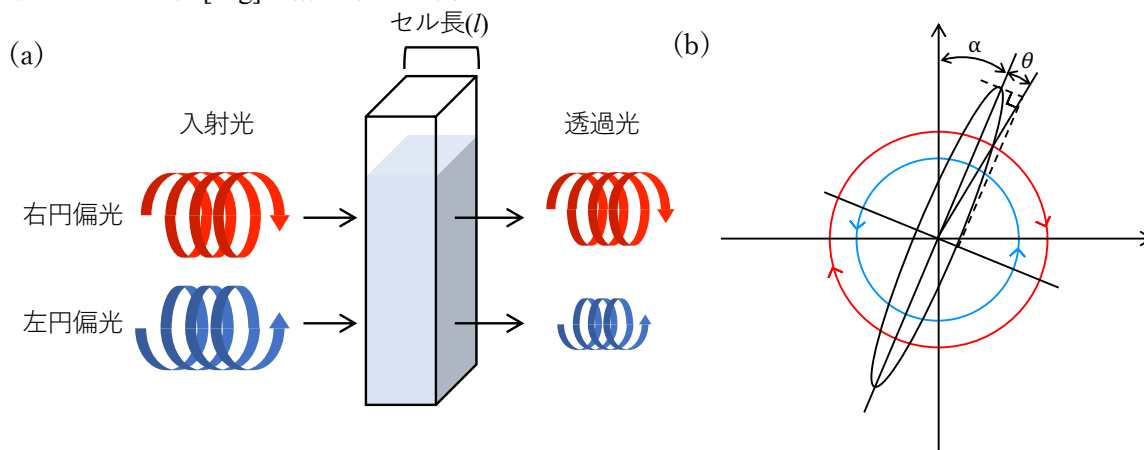


Fig. 1-9 (a)円二色性 (CD)の概念図, (b) CD による透過光の楕円偏光の偏光面および定義

特定の波長における左右の円偏光に対するモル吸光係数をそれぞれ ϵ_L, ϵ_R とし、この差を $\Delta\epsilon (= \epsilon_L - \epsilon_R)$ とする。非偏光に対するモル吸光係数は $\epsilon = (\epsilon_L + \epsilon_R) / 2$ と定義される。Lambert-Beer の法則より、分子固有の値であるモル吸光係数(ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])は、以下の式で定義される。

$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

A : 吸光度
 l / cm : セル長
 $c / \text{mol/L}$: 測定サンプル濃度

また、上記の定義式から、左右の円偏光に対する吸光度 A_L, A_R すると、

$$\epsilon_L = \frac{A_L}{cl} \quad \epsilon_R = \frac{A_R}{cl}$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R = \frac{A_L - A_R}{cl} = \frac{\Delta A}{cl}$$

$\Delta\epsilon$ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]のことをモル円二色性と呼び、 $\Delta\epsilon$ を各波長に対してプロットしたものが ECD スペクトルである。鏡像異性体間での ECD スペクトルでは、モル円二色性($\Delta\epsilon$)の絶対値は等しく、符号が逆向きになる。また、 $\Delta\epsilon > 0$ の時を正のコットン効果と呼び、透過光が右楕円偏光を示す。一方で、 $\Delta\epsilon < 0$ の時を負のコットン効果と呼び、透過光が左楕円偏光を示す。

実験上では、波長に対して楕円率(θ [deg])をプロットしたスペクトルが得られ、円二色性による楕円偏光の楕円率(θ [deg])とモル円二色性 $\Delta\epsilon$ の間には以下の関係式が成り立つ(e : ネイピア数)。

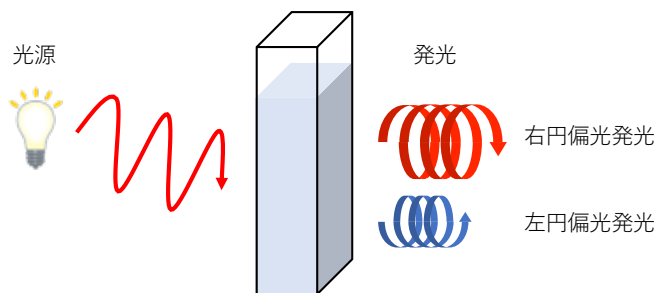
$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi \log e}{180000cl} \cdot (\theta \times 10^3) \approx \frac{\theta}{33cl}$$

また、CD 特性を評価するにあたって、同一の波長における非偏光のモル吸光係数(ϵ)に対するモル円二色性 $\Delta\epsilon$ の規格化した相対比である Kuhn の非対称性因子(g_{abs})を用いる。

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = 2 \frac{\epsilon_L - \epsilon_R}{\epsilon_L + \epsilon_R}$$

1-3-4 円偏光発光(CPL : Circularly Polarized Luminescence)

光励起によって生じるキラルな分子の発光において、左右の円偏光発光強度に偏りが生じる現象を円偏光発光(CPL)という(Fig. 1-10)。各発光波長における円偏光発光強度差(ΔI_{L-R})は、左右の円偏光発光強度をそれぞれ I_L , I_R とすると以下の式で表す。



$$\Delta I_{L-R} = I_L - I_R$$

Fig. 1-10 円偏光発光 (CPL) の概念

一般的に、 ΔI_{L-R} を各波長に対してプロットしたものを CPL スペクトルと呼ぶ。また、CPL 特性を評価するために、全体の発光強度($I_{L+R} = (I_L + I_R)/2$)に対する円偏光発光強度差(ΔI_{L-R})を規格化した相対比である Kuhn の非対称性因子(g_{lum})が用いられ、以下の定義式で表される。

$$g_{\text{lum}} = 2 \frac{\Delta I_{L-R}}{\Delta I_{L+R}} = 2 \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R}$$

CD, CPL 特性における非対称性因子(g_{abs} , g_{lum})のとりうる値の範囲は-2 から+2 である。従って、 g_{abs} , g_{lum} の絶対値が2 の時は、左右の円偏光のみを吸収または発光していることになる。

1-3-5 CD, CPL 特性の理論的解釈

基底状態(始状態 i)から励起状態(終状態 j)への電子遷移によって生じる CD 特性から求めた $\Delta\epsilon$ (λ) [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], ϵ (λ) [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]と旋光強度 R_{ij} [$\text{C}^{-2} \text{cm}^{-2}$], 双極子強度 D_{ij} [$\text{C}^{-2} \text{cm}^{-2}$]との関係は以下の式で定義されている。

$$\begin{aligned}
R_{ij} &= \frac{3\hbar c \cdot 10^3}{16\pi^2 N \log e} \int_0^\infty \frac{\Delta \varepsilon_{ij}(\lambda)}{\lambda} d\lambda = C \int_0^\infty \frac{\Delta \varepsilon_{ij}(\lambda)}{\lambda} d\lambda \\
D_{ij} &= \frac{3\hbar c \cdot 10^3}{4\pi^2 N \log e} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{ij}(\lambda)}{\lambda} d\lambda = 4C \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{ij}(\lambda)}{\lambda} d\lambda
\end{aligned}$$

$\hbar (= h / 2\pi)$: デイラック定数
 c : 光速
 N : アボガドロ数
 e : 電子の電荷
 $C (= \frac{3\hbar c \cdot 10^3}{16\pi^2 N \log e}) = 23 \times 10^{-40} [\text{J cm}]$

CD と同様に、励起状態(始状態 j)から基底状態(終状態 i)への遷移によって生じる CPL 特性から求めた $\Delta L_{L-R}(\tilde{\nu})$, $I_{L+R}(\tilde{\nu})$ と旋光強度 R_{ji} , 双極子強度 D_{ji} は以下の定義式で示される(C' : 測定条件により変動する定数)。

$$R_{ij} = C' \int_0^\infty \frac{\Delta I_{ji}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu}$$

$$D_{ij} = 4C' \int_0^\infty \frac{I_{ji}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu}$$

また、電子遷移によって生じる磁気遷移双極子モーメント m (Magnetic Transition Dipole Moment : MTDM), 電気遷移双極子モーメント μ (Electric Transition Dipole Moment : ETDM) 及び m と μ の2つの双極子モーメントのなす角度 $\theta_{\mu-m}$ を求めることで、旋光強度 R , 双極子強度 D , Kuhn の非対称性因子 g_{abs} は以下の式で表される。

$$R = \text{Im}(\mu \cdot m) = |\mu||m|\cos\theta_{\mu-m}$$

$$D = |\mu|^2 + |m|^2$$

$$g = 4\frac{R}{D} = 4\frac{|\mu||m|\cos\theta_{\mu-m}}{|\mu|^2 + |m|^2}$$

CD の強度及び符号を決定する旋光強度 R は、ETDM 及び MTDM のスカラー量及び2つのベクトルのなす角度 $\theta_{\mu-m}$ によって決定される。例えば、 $\theta_{\mu-m}$ の値が $0^\circ < \theta_{\mu-m} < 90^\circ$ の時は $\cos \theta_{\mu-m} > 0$ となるので正の CD シグナルを与え、 $\theta_{\mu-m}$ の値が $90^\circ < \theta_{\mu-m} < 180^\circ$ の時は $\cos \theta_{\mu-m} < 0$ となるので負の CD シグナルを与える。 $\theta_{\mu-m} = 90^\circ$ の時は $\cos \theta_{\mu-m} = 0$ となるため、ETDM 及び MTDM のスカラー量が大きくても CD シグナルの強度は 0 となる。

一般的に $|\mu_{ij}| \gg |m_{ij}|$ であるので双極子強度が $D \approx |\mu|^2$ と近似される時、電子遷移の確率を示す振動子強度 f と遷移波長の波数 $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ との間に以下の関係式が成り立つ。

$$D_{ij} \approx |\mu_{ij}|^2 = \frac{3\hbar e^2}{8\pi^2 m_e c g_n \tilde{\nu}} f [\text{C}^2 \text{ cm}^2]$$

\hbar : プランク定数
 e : 電子の電荷
 c : 光速
 g_n : 遷移の縮退度
 m_e : 電子の質量

また、電気遷移双極子が許容遷移($|\mu| \gg |m|$)である時、Kuhn の非対称性因子 g の関係式は以下のように近似される。

$$g = 4\frac{R}{D} = 4\frac{|\mu||m|\cos\theta_{\mu-m}}{|\mu|^2 + |m|^2} \approx \frac{4|\mu||m|\cos\theta_{\mu-m}}{|\mu|^2} = \frac{4|m|\cos\theta_{\mu-m}}{|\mu|}$$

従って、これらの関係式から g 値は振動子強度 f または ε , D , μ とトレードオフの関係にあることがわかる。

1-3-6 キラル光学特性の応用と課題

旋光性、円二色性(CD)や円偏光発光(CPL)などを代表例としたキラル光学特性は、左右の円偏光の物理化学的性質の違いから、偏光が関与する光学材料への応用が期待されている。とりわけ、CPL 特性は、従来の CPL フィルターを使用しないで光源から円偏光を直接取り出せるため、省エネルギーかつ高輝度なディスプレイやセキュリティーインク、光通信への応用が期待されている。これらの光学材料への応用を行うためには、キラルな発光材料の円偏光強度の差が重要になる。すなわち、大きな非対称性因子の絶対値($|g_{lum}|$)を持つ分子の開発が求められている。大きな $|g_{lum}|$ を引き出すためには、Kuhn の非対称性因子 g の関係式から以下の2点が挙げられる。

1. $\theta_{\mu-m}$ の値が 0° または 180° になり、 $\cos\theta_{\mu-m}$ の値が 1, -1 を示すこと。
2. $|\mu|$ を抑えつつ、 $|m|$ を増幅させること。

このような2つの条件を満たすような、キラルな分子の開発や設計指針が求められていることが課題として挙げられる

1-4 分子とキラル光学特性及び非対称性因子

これまでに、キラル光学特性を発現した分子が数多く合成され、その代表的な例として、キラルな金属錯体及びキラルな有機高分子や単分子などが挙げられる。その内のいくつかは大きな非対称性因子の絶対値を持つことが報告されている。

1-4-1. キラルな金属錯体と光学特性

金属では、キラルな金属錯体やランタノイド錯体が合成され、キラル光学特性を示す分子がいくつか報告されている。例えば、1967年に Emeis, Oosterhoff らによって、キラルなトリスキレート Cr 錯体である $\text{Cr(en)}_3(\text{ClO}_4)_3$ が CPL 活性なリン光を発現し、大きな非対称性因子の絶対値 ($|g_{lum}| = 2.8 \times 10^{-2}$) を持つことが報告された (Fig. 1-11a)^[10]。最近では、Jiménez, Campaña, Piguet らによって、三座配位子のらせん構造に由来したキラルな Cr 錯体が合成され (Fig. 1-11b)、近赤外領域に大きな非対称性因子の絶対値 ($|g_{lum}| = 20 \times 10^{-2}$) を持つ CPL が観測された^[11]。

白金がヘリセン骨格の一部に組み込まれたプラチナヘリセン錯体が合成され (Fig. 1-12a)、溶液中で CPL 活性なリン光が観測された^[12]。この Pt 錯体は

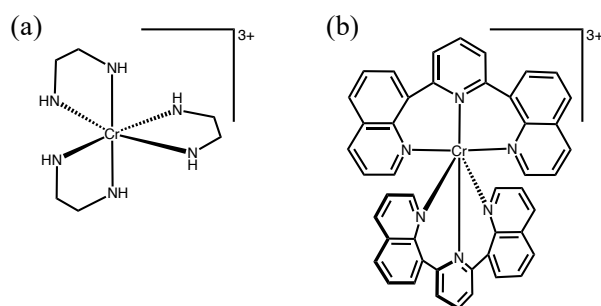


Fig. 1-11 キラルな Cr 錯体

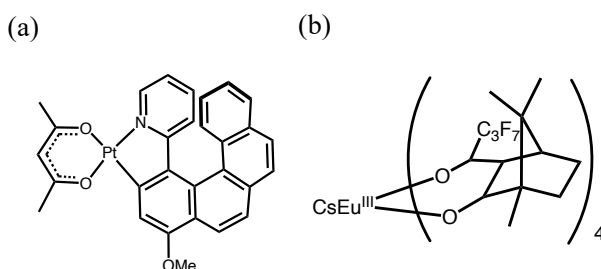


Fig. 1-12 (a) Pt 錯体, (b) Eu 錯体

OXD-7/PVK(ポリビニルカルバゾール)中にて高い $|g_{lum}|$ の値(0.22)を示し、有機 EL の発光層として用いたところ同程度の大きな $|g_{lum}|$ の値(0.38)を持つことが報告された^[13]。ランタノイド元素の一つであるユロピウムを用いたキラルな錯体を用いてアルカリ金属イオンを包接した混合物を合成し、そのキラル光学特性について調査がされた(Fig. 1-12b)。中でも、セシウムとの混合物のクロロホルム溶液中から非常に大きな非対称性因子の絶対値を持つ CPL 活性なキラル光学特性が報告された($|g_{lum}|=1.38$)^[14]。その後、OXD-7/PVK との混合物を発光層として用いた有機 EL デバイスでの CPL 特性が評価され、比較的大きな非対称性因子の絶対値($|g_{EL}|=0.79$)を持つことが報告された^[15]。

1-4-2. 有機高分子とキラル光学特性

キラルな有機高分子から発現されるキラル光学特性についても調査された。キラルな高分子の設計として、 π 共役系の発色団を主鎖としたポリマーに対してキラルな置換機を導入したものがいくつか報告されている。例えば、Meijer らによって合成された Poly{2,5-bis[(S)-2-methylbutoxy]-1,4-phenylenvinylene}(BMB-PPV)は(Fig. 1-13a)、室温下での *o*-ジクロロベンゼン溶液中で分子間・分子内が部分的に会合し、CD 及び CPL の発現が観測された ($g_{abs}=-1.2 \times 10^{-2}$, $g_{lum}=-7 \times 10^{-3}$)^[16, 17]。また、赤木らによ

って、キラルな 1-メチルオクチルフェニル基を持つポリアセチレン誘導体が合成され(Fig. 1-13b)、主鎖及び側鎖またはキラルドーパントのキラリティーに誘起されたキラルネマチック液晶(N*-LC)相を形成し、この誘導体のキラル光学特性が調査された^[18]。クロロホルム溶液中においては、主鎖のねじれに由来

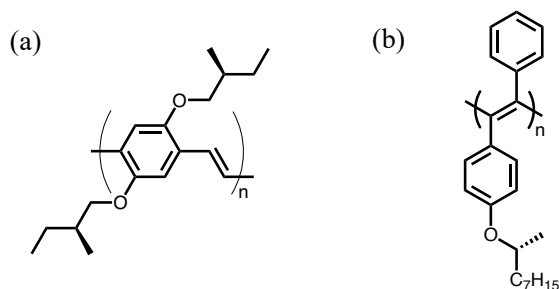


Fig. 1-13 (a)BMB-PPV, (b)ポリアセチレン誘導体の構造式

した CD スペクトルが観測された($|g_{abs}|=1.5-2.6 \times 10^{-4}$)。一方で、N*-LC を形成し薄膜では、ポリアセチレン誘導体が N*-LC 相中でポリマーがらせん上に配列するように π - π スタッキングを促進されることで顕著なキラル光学特性の増幅が観測された($|g_{abs}|=1.3-1.7 \times 10^{-1}$, $|g_{lum}|=1.8-2.3 \times 10^{-1}$)。

1-4-3. キラル光学特性と有機単分子

有機分子では、1967 年に Emeis, Oosterhoff らによって、(+)-trans- β -hydrindanone (Fig. 1-14) の CD, CPL 特性が調査され^[10, 19, 20]、その実測値と理論式との間に関係性があることが実験的に初めて証明されて以降、キラルな分子を光学材料へ応用するために、大きな非対称性因子の絶対値($|g_{abs}|$, $|g_{lum}|$)を持つ分子構造やその理論

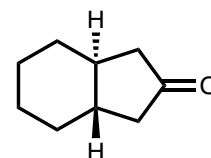


Fig. 1-14 (+)-trans- β -hydrindanone

的な解釈が行われてきた。中でも、 π 共役系分子を 2 次元から 3 次的に拡張させキラリティーを持つ分子の独特な構造とキラル光学特性との関係について立体化学的に興味もたれ注目が集まっている。

先行研究において、磯部らによって、ヘキシル基($R=C_6H_{14}$)が導入されたアキラルなクリセン誘導体を環化させることで、ねじれた構造に由来したキラルな円筒状分子を合成し^[21]、そのキラル光学特性につ

いて調査された(Fig. 1-15a)。この分子は、円筒上にクリセンユニットを配置させることで MTDM を増幅させ、大きな非対称性因子の絶対値($|g_{\text{abs}}| = 0.167$, $|g_{\text{lum}}| = 0.152$)を持つことが報告された。その後、Du らによって、アントラセンの 2,6 位を直接連結した環状[4]アントラセンが合成され^[22]、顕著な CPL 特性 ($|g_{\text{lum}}| = 0.103$)が示された(Fig. 1-15b)。

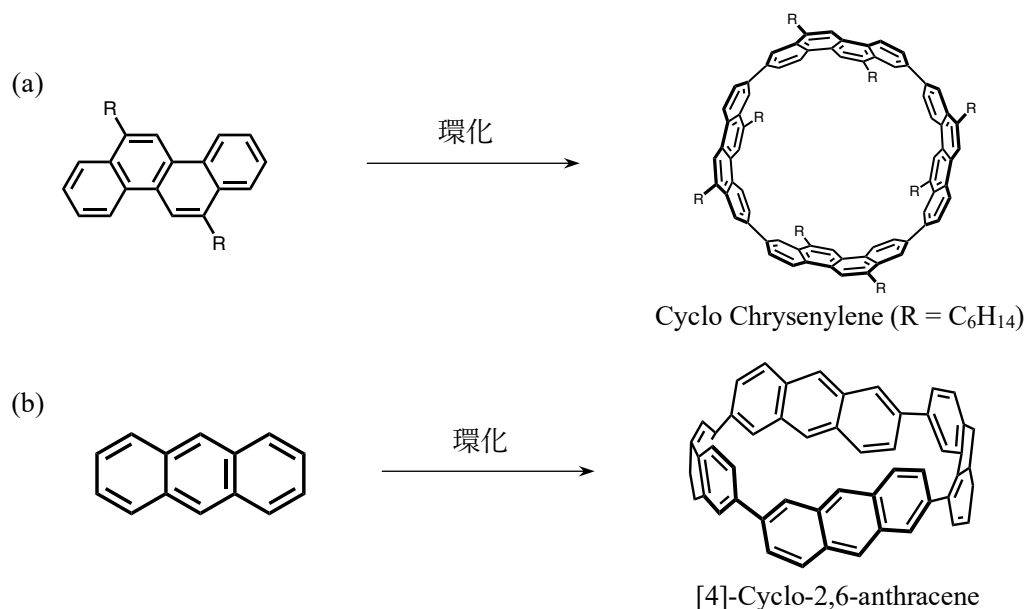


Fig. 1-15 アキラルな π 共役系ユニットからなるキラルな環状分子

Longhi, Miguel, Cuerva らによって、末端が架橋された *o*-オリゴフェニレンエチニレン(*o*-OPE, 赤色部分)ユニット数を増加させ、両端を架橋することで、らせん構造を伸長した分子が合成された^[23, 24]。これらの分子は従来の分子と比較して、らせん構造の巻き数の増加に伴って $|g_{\text{lum}}|$ の値が増幅されることが報告された(Fig. 1-16)。

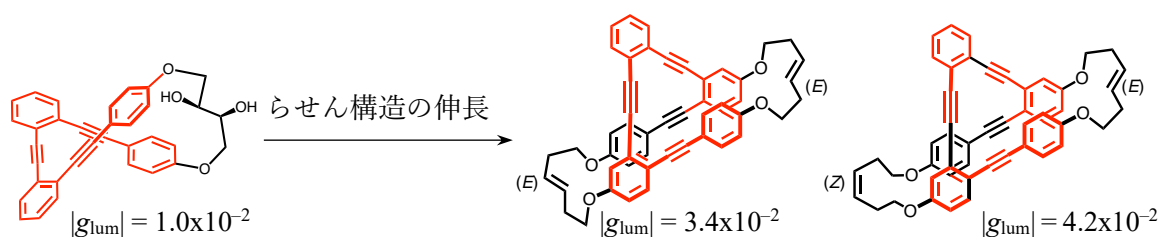


Fig. 1-16 らせん構造を持つキラルな *o*-オリゴフェニレンエチニレン(*o*-OPEs)

また、 π 共役系の発色団を高い対称性を維持するように配置させることで優れたキラル光学特性を持つものがいくつか報告されている。例えば、森崎、中條らによって、[2.2]-*p*-シクロファン-アセチレユニットで構成された *D*₂ 対称性を持つプロペラ形の環状分子が合成され、高い蛍光量子収率に加えて大

きな $|g_{lum}|$ 値を示すことが報告された(Fig. 1-17)。それとは対照的に前駆体である非環状分子の $|g_{lum}|$ の値は小さくなり、プロペラ状のねじれた構造が CPL 特性に有利であることが報告された^[25, 26]。

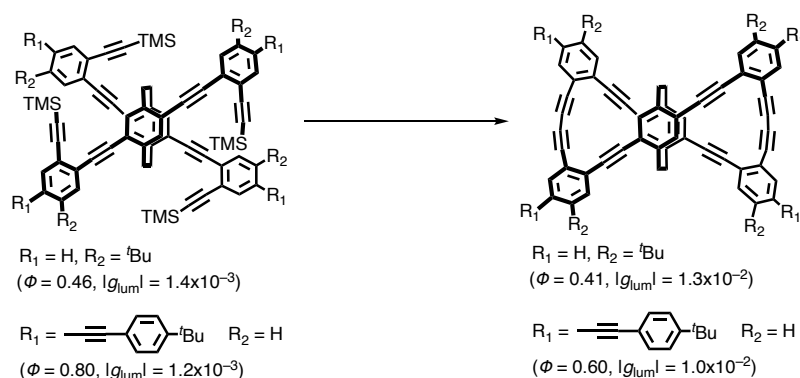


Fig. 1-17 [2,2]-*p*-シクロファンを用いたプロペラ状分子

加えて、廣瀬、松田らによって、2つの[5]ヘリセンユニット間に *p*-フェニル基を挿入した 8 の字型構造の分子が合成され、顕著な CPL 特性が発現することが報告された(Fig. 1-18)。これは D_2 対称性を持つ 8 の字形の分子構造と小さな ETDM の組み合わせることで、大きな $|g_{lum}|$ をもつ分子設計が可能であることが実証された^[27]。

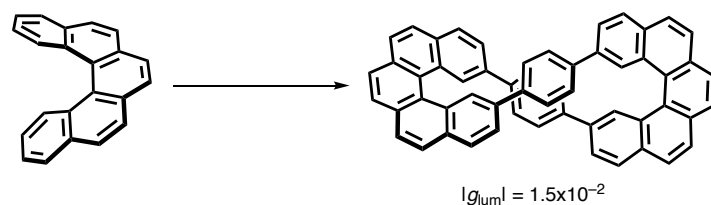


Fig. 1-18 8 の字型構造分子

このように優れたキラル光学特性を示す分子やその構造について調査が行われているが、キラルな分子を光学材料へ応用するには至っていない。これは、どのような分子構造か優れたキラル光学特性が発現するかについて不明瞭な点が多いことが挙げられる。特に、CPL 特性は励起状態での分子構造に強く影響を受けるため、明確な分子設計を行うことが困難となっている。それに伴って、優れたキラル光学特性を引き出すための指針の1つである、ETDMを抑えつつ、MTDMを増幅させるような分子構造及び設計指針の提案は未だにほとんどされていない。従って、顕著なキラル光学特性を発現させるために、分子構造と ETDM, MTDM, $\cos\theta_{\mu-m}$ との関係性について調査する必要がある。そこで、精密な分子設計が可能かつ構造の多様性から有機単分子に着目し、軸不斉化合物である 1,1'-ビナフチル誘導体を用いた新規 CPL 色素の開発と CPL 特性と分子構造との関係性について調査した。

1-5. 1,1'-ビナフチル

軸不斉化合物である 1,1'-ビナフチルは、2つのナフタレンの 1 位間を連結した化合物である (Fig. 1-19)。また、1,1'-ビナフチルの 2,2' 位に置換基を導入することで、立体障害による軸回転が抑制されキラリティーが生じ、比較的ラセミ化が進行しにくい安定な構造であることが知られている^[28, 29]。

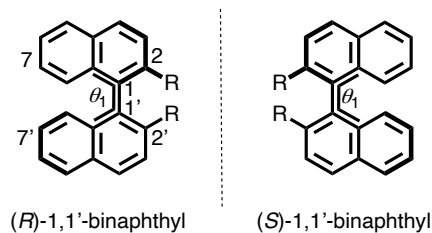


Fig. 1-19 1,1'-ビナフチル鏡像異性体

また、ビナフチルの 2つのナフタレン間の二面角(θ_1)の値は広い範囲の角度を持つことが理論計算から示されている。例えば、(S)-1 において、その二面角は $50^\circ < \theta_1 < 120^\circ$ までの値が存在し (Fig. 1-20)、最も存在確率が高いのは $80^\circ < \theta_1 < 90^\circ$ 程度出ることが報告されている^[30]。加えて、ビナフチルの 2つのナフタレン間の角度に応じて、立体異性体が存在する。具体的には、(S)-1,1'-ビナフチル誘導体の二面角が鋭角 ($0^\circ < \theta_1 < 90^\circ$)、または、鈍角 ($90^\circ < \theta_1 < 180^\circ$) の構造を示す時、それぞれを *s-cis*, *s-trans* に区別される (Fig. 1-21)。単結晶 X 線構造解析から、合成されたビナフチル誘導体の二面角は $68^\circ < \theta_1 < 92^\circ$ の範囲内に分布しており、*s-cis* 体の構造を持つものが多い^[31]。

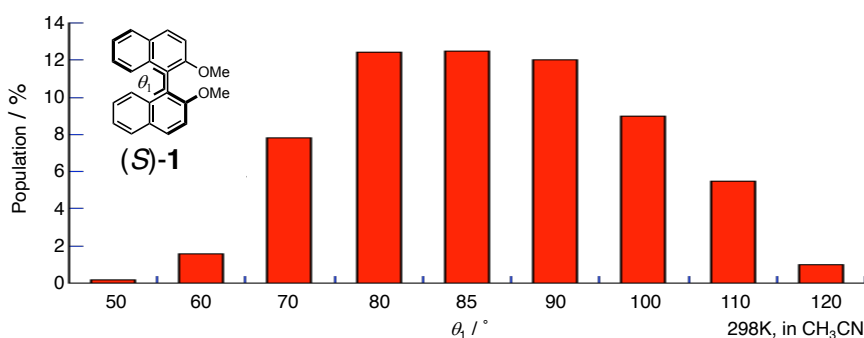


Fig. 1-20 (S)-1 の二面角(θ_1)のボルツマン分布

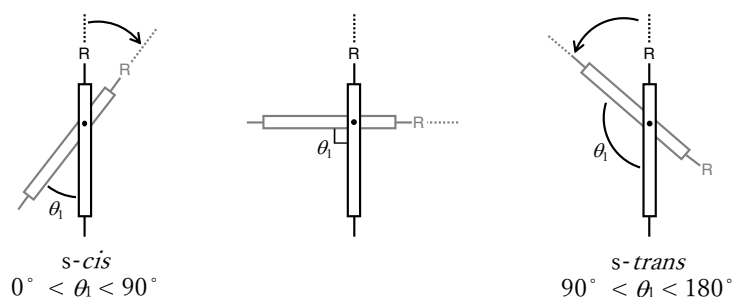


Fig. 1-21 1,1'-ビナフチル誘導体の模式図及び二面角(θ_1)と配座異性体の関係図

1-6. 1,1'-ビナフチルのキラル光学特性^[6]

1,1'-ビナフチルは、発色団であるナフタレンに由来した、220 nm (1B_b 遷移), 275 nm (1L_a 遷移), 310 nm (1L_b 遷移) 付近に UV-vis スペクトルを与え、光吸収によって生じた 2つのナフタレンの励起子間の相互作用によって CD スペクトルが得られる。また、1,1'-ビナフチルの CD スペクトルの符号は、ビナフチルの二面角(θ_1)の大きさに依存する。例えば、理論計算より、(S)体の 1,1'-ビナフチル誘導体において、二面角(θ_1)の大きさを 0° から 180° へ変化させると、 110° を境にして符号が変化することが示された^[30, 32, 33]。また、実験的

に 1,1'-ビナフチルの二面角を制御し、そのキラル光学特性についても調査されてきた。ビナフチルの二面角を制御する主な手法として、アルキル鎖で 1,1'-ビナフチルの 2,2'位間を架橋する手法、または、嵩高い置換基を導入する手法が挙げられる。例えば、Rosini らによって、1,1'-ビナフチルの 2,2'位へ置換基を導入し二面角を制御することで、その CD スペクトルが定性的に異なることが報告された^[34]。一方で、今井らによって、架橋の有無によって CPL スペクトルの符号が異なることが報告されている^[35]。

1-7 本研究の目的

本研究では、先行研究において比較的顕著なキラル光学特性の発現が予想されるねじれた π 共役系環状化合物に着目し、その分子構造とキラル光学特性について調査することを目的とした。そこで、ラセミ化しにくいキラルな構造をもつ 1,1'-ビナフチルを鍵骨格として利用することとした。1,1'-ビナフチル骨格は、単結合の軸回転に由来した柔軟な構造を持つため、様々な環状構造を形成可能であると考えられる。また、直接 π 共役系の発色団を導入することで、ユニット間の立体障害により分子全体にねじれた構造を与えることが可能であると予想される。以上のことから、ねじれた π 共役系環状分子の設計や系統的なキラル光学特性の調査に 1,1'-ビナフチルユニットを用いることが最適であると考えた。これらの合成及びキラル光学特性の調査を行うことで、顕著なキラル光学特性を示す分子の設計指針の提案が期待できる。これらの調査を行うために、X 線結晶構造解析及び DFT 計算を用いて分子構造を予測し、その分子構造に由来する CD, CPL スペクトルから求められた $g_{\text{abs}}, g_{\text{lum}}$ の値と TD-DFT 計算から求められた ETDM, MTDM, $\theta_{\mu-m}, g$ 値とを比較し、分子構造とキラル光学特性との関係性を調査した^[36]。

第 2 章では、1,1'-ビナフチルの 7,7'位間を直接連結した、環状オリゴナフタレン 2-5 量体を合成し、ナフタレンユニットの系統的な増加に伴うキラル光学特性の変化について調査した。また、環サイズが大きくなるにつれてビナフチルユニットの段階的な構造変化(*syn* \rightarrow *anti*)に伴う、キラル光学特性についても調査した。

第 3 章では、第 2 章で得られた環状ナフタレン 4 量体で構成される、ねじれた 8 の字型構造に着目した。種々のアルキル鎖($-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_3\text{H}_6-$)を用いて 1,1'-ビナフチルユニットの二面角を系統的に変化させ、そのキラル光学特性について調査した。また、TD-DFT 計算を用いた基底及び励起状態の構造にも着目し、ETDM, MTDM, $\theta_{\mu-m}, g$ 値との相関について明らかにした。

第 4 章では、第 3 章で得られた 8 の字型分子の片側の 1,1'-ビナフチルユニットを [5]ヘリセンにおきかえた分子を合成し、固定化された[5]ヘリセンに由来したキラル光学特性について評価した。

第 5 章では、第 2 章で得られた 8 の字型分子に 2,7'-ナフチル基を挿入することで、ナフタレン 3 量体から構成される二重らせん型の分子を設計及び合成し、らせん構造とキラル光学特性について調査する

ことを目的とした。挿入したナフチル基の配座とキラル光学特性について理論計算を用いて調査した。また、二重らせん構造に由来した会合挙動についても明らかにした。

第 6 章では、第 5 章で得られた二重らせん構造を剛直化及び伸長した分子を設計し、らせん構造とキラル光学特性について系統的に調査することを目的とした。また、第 5 章で得られた二重らせん分子と比較し、その構造との違い及びキラル光学特性について調査した。また、本章で合成された分子は、第 5 章の分子と同様に溶液中で会合することが明らかになった。

参考文献

- [1] 中崎昌雄 立体化学I-対称を中心に- 東京化学同人 1975
- [2] 戸部義人・豊田真司 朝倉化学大系 4 構造有機化学 朝倉書店 2016
- [3] 中筋一弘・久保孝史・鈴木孝紀・豊田真司 構造有機化学-基礎から物性へのアプローチまで- 東京化学同人 2020
- [4] 中崎昌雄 旋光性理論入門 培風館 1973
- [5] 藤原裕之 分光エリプソメトリー 第2版 丸善出版 2011
- [6] 原田宣之・中西香爾 円二色性スペクトル-有機立体化学への応用- 東京化学同人 1982
- [7] 井上晴夫・高木克彦・佐々木政子・朴鐘震 基礎科学コース光化学I 丸善出版 1999
- [8] 石黒英治(他 45 名) 第4版実験化学講座 7 分光II 丸善 1992
- [9] 築山光一・星野翔麻 分光法シリーズ第8巻 紫外可視・蛍光分光法 講談社 2021
- [10] C. A. Emeis and L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **1967**, *1*, 129-132.
- [11] J. R. Jiménez, B. Doistau, C. M. Cruz, C. Besnard, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, and C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, *141*, 13244-13252.
- [12] L. Norel, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. A. G. Williams, C. Lescop, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, and R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 99-102.
- [13] J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, and M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743-9746.
- [14] J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, and G. Muller, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 12724-12732.
- [15] F. Zinna, U. Giovanella, and L. D. Bari, *Adv. Matter.*, **2015**, *27*, 1791-1795.
- [16] E. Peeters, A. Delmotte, R. A. J. Janssen, and E. W. Meijer, *Adv. Matter.*, **1997**, *9*, 493-496.
- [17] E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9909-9910.
- [18] B. A. S. Jose, S. Matsushita, and K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19795-19807.
- [19] C. A. Emeis and L. J. Oosterhoff, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 4809-4819.
- [20] J. P. Riehl and F. S. Richardson, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 1, 1-16
- [21] S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2017**, *114*, 13097-13101.
- [22] J. Wang, G. Zhuang, M. Chen, D. Lu, Z. Li, Q. Huang, H. Jia, S. Cui, X. Shao, S. Yang and P. Du, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 1619-1626.
- [23] S. P. Morcillo, D. Miguel, G. Longhi, J. M. Cuerva, *et al.*, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 5663.
- [24] P. Reine, A. G. Campaña, L. Alvarez De Cienfuegos, V. Blanco, S. Abbate, A. J. Mota, G. Longhi, D. Miguel and J. M. Cuerva, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 10685-10688.
- [25] Y. Morisaki, M. Gon. T. Sasamori, N. Tokitoh, and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 3350-3353.
- [26] M. Gon, Y. Morisaki, Y. Chujo, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 521-529.
- [27] H. Kubo, D. Shimizu, T. Hirose, and K. Matsuda, *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 9276-9281.

- [28] W. Dixon, M. M. Harris, and R. Z. Mazengo, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 775.
- [29] M. Kranz, T. Clark, and P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 317-3325.
- [30] M. Nishizaki, T. Mori and Y. Inoue, *J. Phys. Chem. A.*, **2011**, 115, 5488.
- [31] K. Harata, and J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, 46, 2747-2751.
- [32] S. F. Mason, and R. H. Seal, *Tetrahedron*, **1974**, 30, 1671-1682.
- [33] I. Hanazaki, and H. Akimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4102-4106.
- [34] C. Rosini, S. Superchi, H. W. I. Peerlings and E. W. Meijer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 61-71.
- [35] T. Kimoto, N. Tajima, M. Fujiki and Y. Imai, *Chem. Asian. J.*, **2012**, 7, 2836-2841.
- [36] 西長亨・本田康 有機化学のための量子化学計算入門 Gaussian の基本と有効利用のヒント 裳華房 2022 年

第2章 キラルな環状オリゴナフタレンの合成とキラル光学特性

2-1. 背景

π 共役系の発色団であるナフタレンを直接連結したオリゴナフタレン類は、連結部位や置換基の導入によって、キラリティーを持つ分子として知られている。その中で、1,1'-ビナフチル誘導体は、BINAP等の不斉合成触媒の配位子や液晶へのキラルドーパント^[1]として知られているキラルな分子骨格の1つである。最近では、キラルな1,1'-ビナフチルを用いたキラル光学特性についても盛んに研究されている。

例えば、椿らによって、ナフタレンの1,4位を連結した鎖状ナフタレン8量体が合成された。この分子は構成される(*R*)体及び(*S*)体のビナフチルユニットの比と 1L_a 遷移に由来する CD スペクトルの強度が比例関係にあることを見出した^[2]。また、川瀬らによって、2つのエナンチオピュアな2,2'-ジメトキ-1,1'-ビナフチルユニットの6,6'間を CH_2-CH_2 , $CH=CH$, $C\equiv C$ で架橋した環状二量体が合成された。 $CH=CH$, $C\equiv C$ で架橋された環状ビナフチル二量体間の CD 特性が異なることが報告された。これは、 $C\equiv C$ で架橋された分子は、溶液中で大きく構造変化することで二重にねじれたメビウス構造の寄与があることを示した^[3]。その後、高石、横山らによって、エナンチオピュアな1,1'-ビナフチルユニットの2,2'位間を $-CH_2O-$ 、ビフェニル基を介して連結された D_{2-7} 対称性を持つ環状2-7量体が合成された。環状化合物の UV-vis, CD スペクトルの強度及び分子の環サイズがユニット(赤色部分)数と比例関係であることが示された^[4]。このように、1,1'-ビナフチルオリゴマーが合成され、分子構造と CD スペクトルとの相関について系統的に調査されてきた。一方で、CPL と分子構造との相関について系統的に調査された例はほとんどない(Fig. 2-1)。

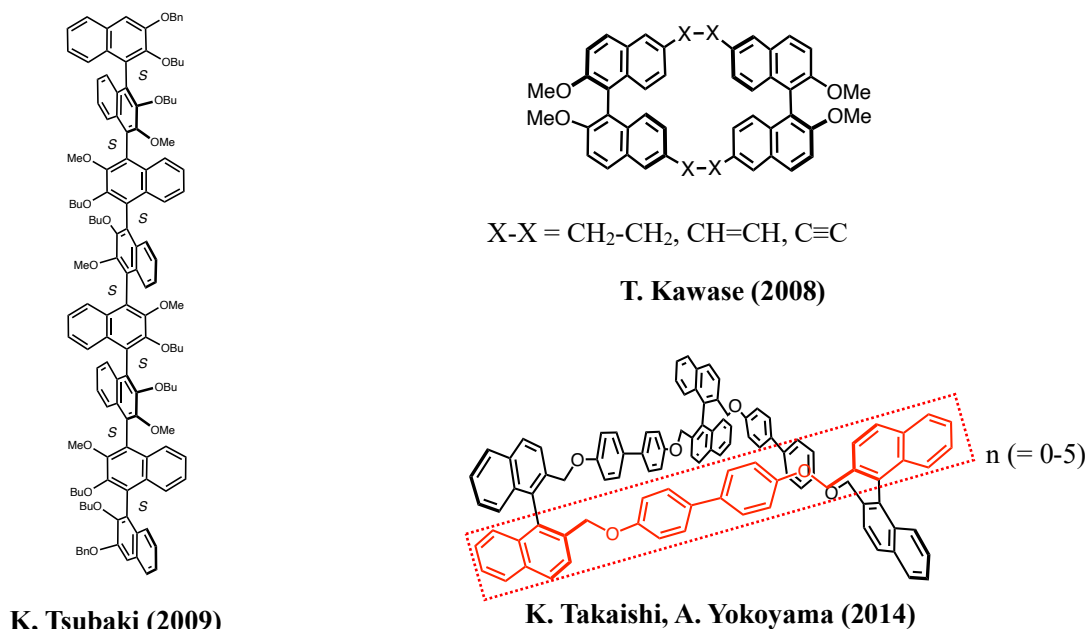


Fig. 2-1 1,1'-ビナフタレンを用いた鎖状・環状分子

2-2. 目的

本章では、CPL と分子構造との相関について系統的に調査することを目的として、光学活性な 1,1'-ビナフチルユニットを直接連結した環状オリゴマーを設計した (Fig. 2-2a)。分子設計の狙いとして、ナフタレンユニットの増加に伴って環のサイズを段階的に変化させることで、ビナフチルユニットの二面角も系統的に変化可能であると考えた (Fig. 2-2b)。具体的には、1,1'-ビナフチルの 7,7' 位間を直接連結した環状 2-5 量体を合成し、X 線結晶構造解析及び DFT 計算から得られる最適化構造から分子構造の系統性を調査し、それぞれの CPL 特性と分子構造との相関を TD-DFT 計算を用いて明らかにしていく。

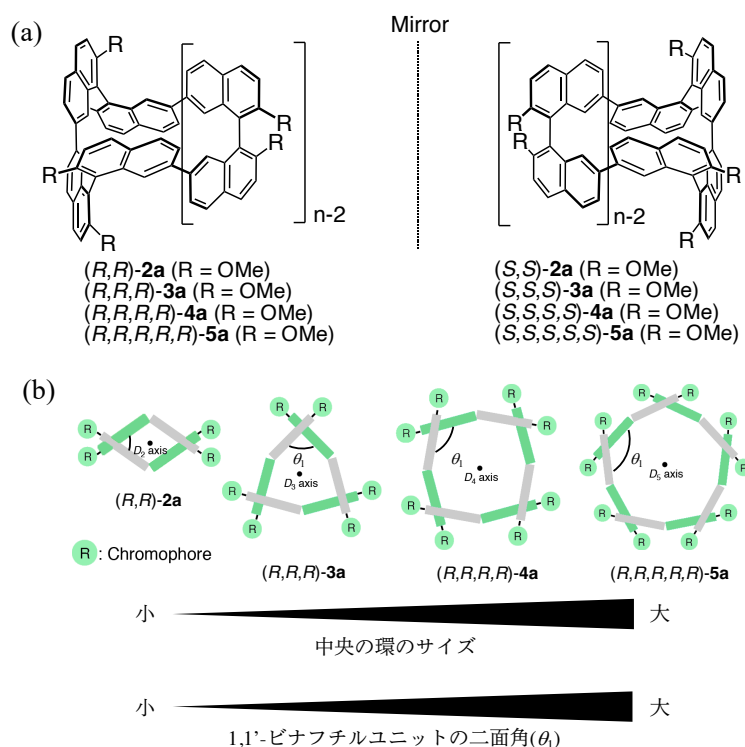
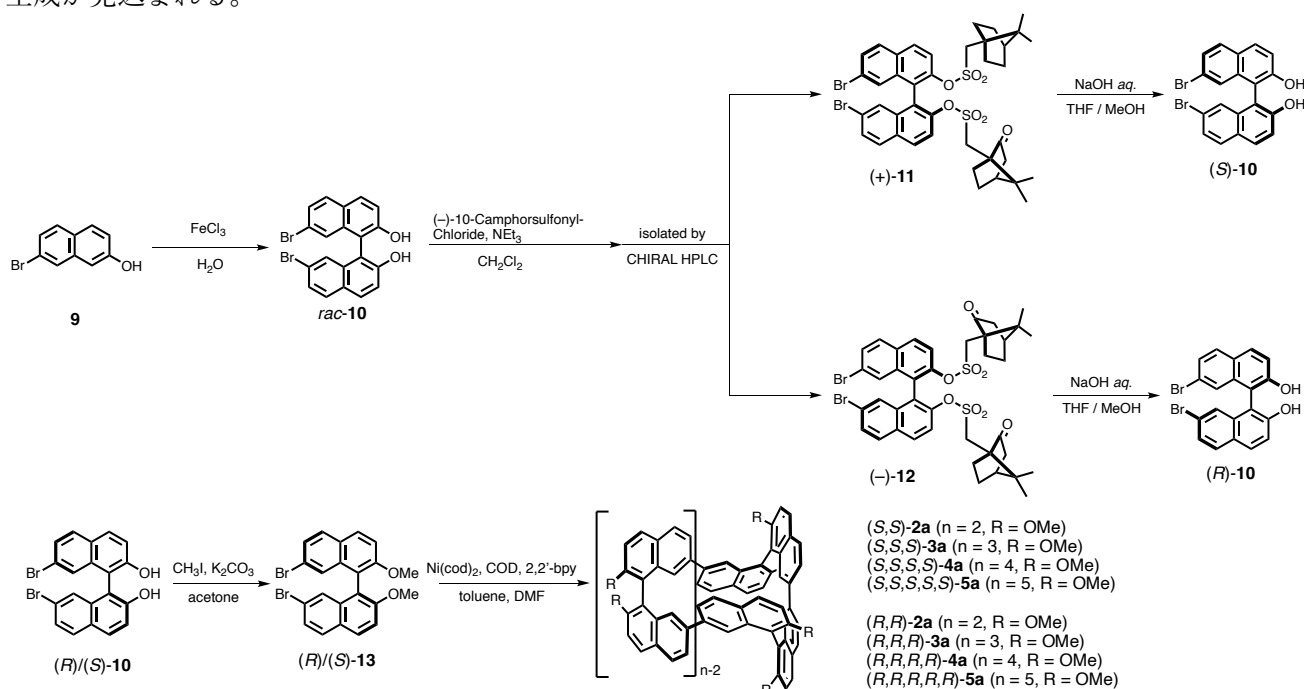


Fig. 2-2 環状オリゴマーの(a)構造式、(b)模式図

2-3. 環状ナフタレンオリゴマーの合成経路

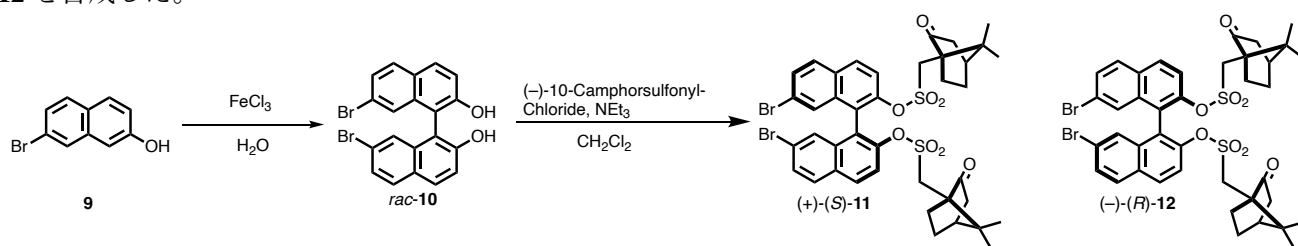
環状化合物 **2a-5a** は、Scheme 2-1 に示した経路に従って合成することとした。エナンチオピュアな化合物 **13** から Ni 試薬を用いたホモカップリング反応を行うことで、環状ビナフチルオリゴマー(**2a-5a**)の生成が見込まれる。



Scheme 2-1. 化合物 $(R)/(S)$ -**2a-5a** の合成経路

2-4. ジアステレオマー法を用いた *rac*-10 の光学分割^[5]

ジアステレオマー法を用いた *rac*-10 の光学分割を行うために、Scheme2-2 に従って、化合物(+)-11, (-)-12 を合成した。市販の試薬である 7-ブロモ-2-ナフトール(9)と塩化鉄(III)に水を加えた懸濁液を加熱し、7-ブロモ-2-ナフトールの 1 位を分子間で酸化的カップリングさせることで、*rac*-10 を収率 99%で得た。その後、得られた *rac*-10 にトリエチルアミンを添加後、(-)-10-カンファースルホニルクロリドを加えることで、*rac*-10 の 2,2'位に(-)-10-カンファースルホニル基を導入したジアステレオマー混合物(+)-11, (-)-12 を合成した。



Scheme 2-2. ジアステレオマー体(+)-11 / (-)-12 の合成

得られたジアステレオマー混合物(+)-11, (-)-12 を、固定層にキラルカラム(Daicel CHIRALPAK IA-3 (ϕ = 20 mm, L = 250 mm))を装着したキラル HPLC を用いて単離した。ヘキサン : クロロホルム = 2 : 1 を展開溶媒として、流速 20.0 mL/min で、保持時間 14.4 分の(-)-12 と 34.1 分の(+)-11 を 1 サイクル(45 分)で単離した。その後、ジクロロメタン溶液中で、分離した(-)-12, (+)-11 の比旋光度を測定したところ、保持時間の短い方から、 $[\alpha]_D^{25} = -90^\circ$ ($c = 0.2492$ g / 100 mL), $[\alpha]_D^{25} = +88^\circ$ ($c = 0.2548$ g / 100 mL)を示した。また、化合物 7, 7' の 1,1-ビナフチルの絶対立体配置の特定は既報の文献^[5]から比旋光度及び ^1H NMR, ^{13}C NMR を用いて行った。

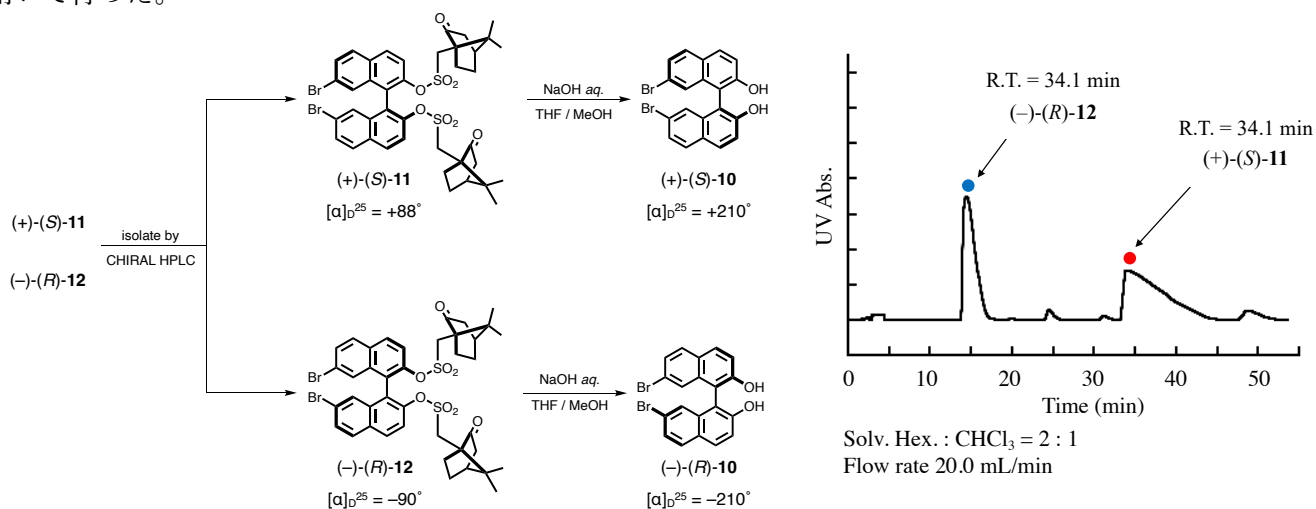
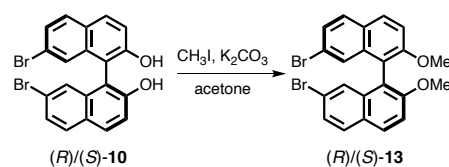


Fig. 2-3 ジアステレオマー混合物((+)-11 / (-)-12)の単離及び(R)/(S)-10 の合成

単離した(+)-11, (-)-12 を用いて、THF-MeOH(1 : 1)溶液中、水酸化ナトリウム水溶液(1.0 M)を作用させることで、それぞれ(+)-10, (-)-10 を得た。この手法により、*rac*-10 を多量に光学分割可能となった。

2-5. (S)/(R)-13 の合成

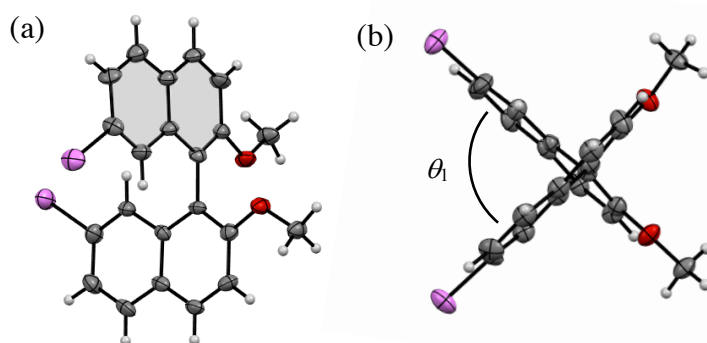
Scheme 2-4 に従って(R)/(S)-10 から(R)/(S)-13 をそれぞれ合成した。エナンチオピュアな (R)/(S)-10 を用いて、溶媒をアセトン、塩基に無水炭酸カリウムを加えた後、ヨードメタンを加えることで、(R)/(S)-13 をそれぞれ収率 91%および 98%で得た。



Scheme 2-4. (R)/(S)-13 の合成

2-6. (S)-13 の単結晶 X 線構造解析

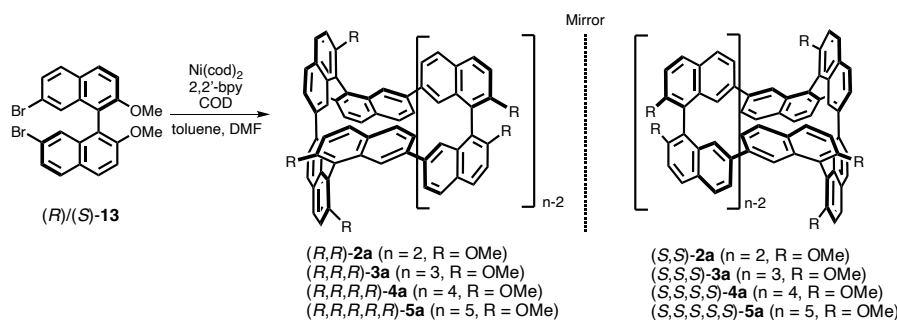
エナンチオピュアな(S)-10 から合成された(S)-13 (Scheme 2-4)の単結晶が得られたため、X 線結晶構造解析を行った(Figure 2-3)。Flack パラメータの比較から絶対立体配置が S 体であることを確認した。また、ビナフチルの二面角(θ_1)は、+85.9°であった。



Crystal data for (S)-13 : $C_{22}H_{16}Br_2O_2$, MW = 472.17, 120 K, CuK α (λ = 1.54184 Å), tetragonal, $P4_3$, $a = b$ = 8.4188(3) Å, c = 25.9631(11), $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V = 1840.17(15) Å³, Z = 4, D_{calc} = 1.704 g/cm³, $R_1(I > 2\sigma(I))$ = 0.0589, $wR_2(I > 2\sigma(I))$ = 0.1718, GOF = 1.192, Flack parameter = 0.01(6).

Figure 2-4. (S)-13 の結晶構造

2-7. (R)/(S)-2a-5a の合成



Scheme 2-5. (R)/(S)-2a-5a の合成

得られた(R)/(S)-13 から Ni(cod)₂ を用いたホモカップリング反応により、環状化合物 2a-5a の合成を試みた。Scheme 2-5 の経路に従って、溶媒に *N,N'*-ジメチルホルムアミド(DMF)、トルエン、配位子に 1,5-シクロオクタジエン(COD)、2,2'-ビピリジン(2,2'-bpy)を用いて反応を行い、GPC を用いて粗生成物を分離したところ、以下の GPC チャートが得られた(Fig. 2-5a-b))、Figure 2-5a のチャートから複数の成分が混ざっていることが示された。

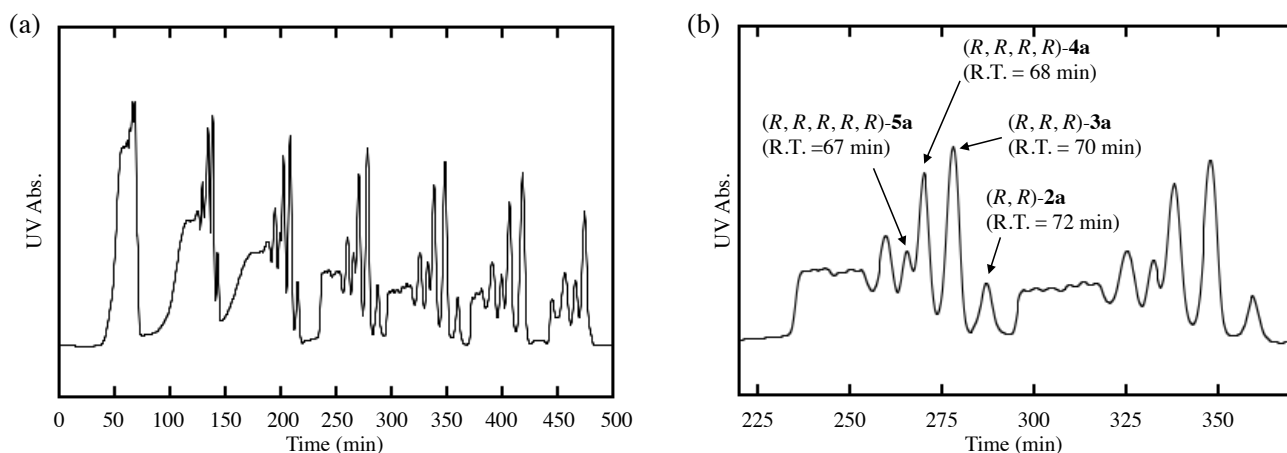


Fig. 2-5 (a)生成物の分離における GPC チャート(0-500 min), (b)生成物の分離における GPC チャートの拡大図(220-370 min)

3 サイクル目の各フラクションを 0 分として、4 サイクル目の各フラクションの保持時間 72 分、70 分、68 分、67 分の化合物の単離に成功した(Figure 2-5b)。また、保持時間が短い成分は複数の化合物が混ざっているため単離精製が困難であった。単離した各成分の NMR 測定を行ったところ、全ての化合物において D_n 対称性を示すスペクトルが得られ、環状化合物の生成が示唆された。その後、得られた成分を ESI-MS による質量分析を行った結果、保持時間の長い成分から、(R,R)-2a, (R,R,R)-3a, (R,R,R,R)-4a, (R,R,R,R,R)-5a であることを確認した(Fig. 2-6)。また、全ての環状化合物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いた精製で単離が可能であった。

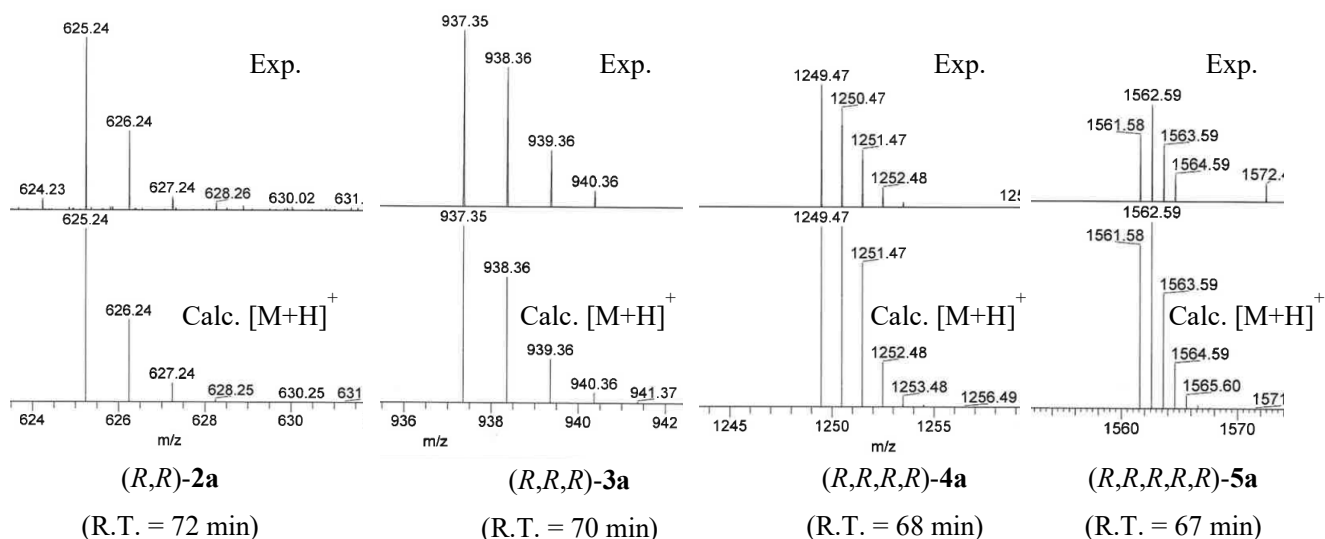
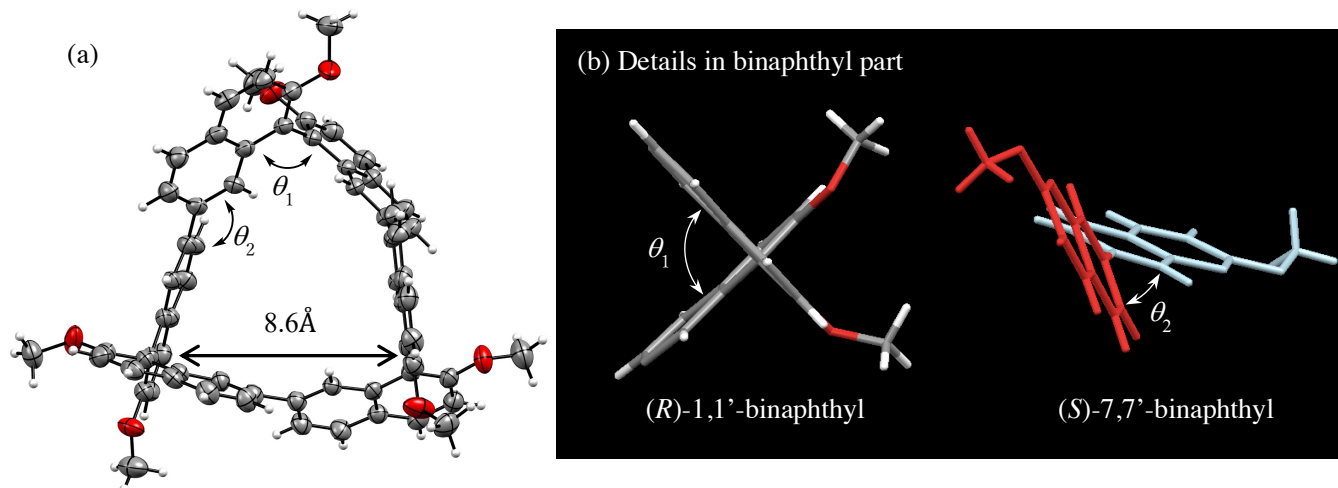


Fig. 2-6 各成分における ESI-MS スペクトル

2-8. (R,R,R)-3a 及び(R,R,R,R)-4a の単結晶 X 線構造解析

(R,R,R)-3a 及び(R,R,R,R)-4a は、単結晶が得られたので X 線結晶構造解析を行った。一方で、(R,R)-2a 及び(R,R,R,R,R)-5a は単結晶が得られなかったので、次項に DFT 計算から求めた最適化構造を示した。

2-8-1. (R,R,R)-3a の単結晶 X 線構造解析

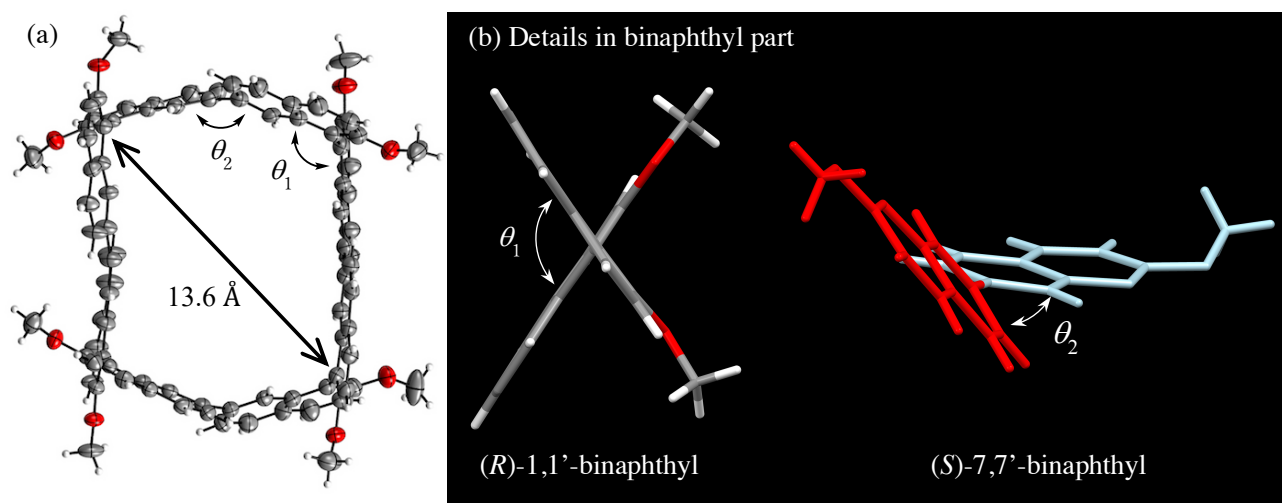


Crystal data for (R,R,R)-3a : $C_{66}H_{48}O_6 \cdot 5(HCl_3)$, F.W. = 1533.90, 173 K, CuK α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), trigonal, $R3$, $a = b = 15.8802(4) \text{ \AA}$, $c = 23.5680(6)$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 5147.1(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$, $D_{\text{calc}} = 1.485 \text{ g/cm}^3$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0620$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1687$, GOF = 1.050, Flack parameter = 0.049(15).

Fig. 2-7 (a) (R,R,R)-3a の結晶構造、(b) (R,R,R)-3a における軸不斉を持つ部分構造

クロロホルム-ヘキサンから再結晶することで(R,R,R)-3a の単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った(Fig. 2-7a)。この分子は $R3$ の空間群に属し、 C_3 対称性を持つ三角形構造を示し、(R)-13 から合成した 3a が(R,R,R)-3a であることを確認した。また、この化合物は中央に空孔をもち、クロロホルム 2 分子を包接し、C-Cl 間の相互作用が見られた。化合物(R,R,R)-3a は、(R)-1,1'-ビナフチル骨格とカップリング部位の 7,7'-ビナフチル骨格の 2 つの軸不斉に由来するキラリティーを持ち、CIP 則に従って、7,7'-ビナフチルは(S)-7,7'-ビナフチルであることを確認した(Fig. 2-7b 右側)。また、(R)-1,1'-ビナフチル及び(S)-7,7'-ビナフチルにおける二つのナフタレンの二面角を θ_1 , θ_2 と定義し (Fig. 2-7b)、(R,R,R)-3a の二面角の値は $\theta_1 = -92^\circ$, $\theta_2 = -44^\circ$ を示した。

2-8-2. (R,R,R,R)-4a の単結晶 X 線構造解析



Crystal data for (R,R,R,R)-**3a** : $C_{88}H_{64}O_8 \cdot 3(CHCl_3)$, F.W. = 1607.49, 120 K, CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å), orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 16.0331(2)$, $b = 23.3943(3)$ Å, $c = 20.8429(3)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 7817.82(18)$ Å³, $Z = 4$, $D_{calc} = 1.366$ g/cm³, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0891$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.2560$, GOF = 1.032, Flack parameter = 0.083(13).

Fig. 2-8 (a) (R,R,R,R)-**4a** の結晶構造、(b) (R,R,R,R)-**4a** における軸不斉を持つ部分構造

クロロホルム-ヘキサンから再結晶することで(R,R,R,R)-**4a** の単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った(Fig. 2-8a)。この分子は $P2_12_12_1$ の空間群に属しており、 C_1 対称性を持つ歪んだ四角形構造を示した。この化合物は、中央の空孔内にクロロホルムを包接した結晶構造が確認された。これにより、(R,R,R,R)-**4a** は結晶中において構造が歪んだものと思われる。また、(R)-**13** から合成した **4a** は (R,R,R,R)-**4a** であることを確認した。化合物(R,R,R,R)-**4a** は、化合物 **3a** と同様に 2 種類の軸不斉に由来したキラリティーを持ち、7,7'-ビナフチルは(S)-7,7'-ビナフチルであることを確認した(Fig. 2-8b 右側)。また、(R,R,R,R)-**3a** と同様に、(R)-1,1'-ビナフチル及び(S)-7,7'-ビナフチルにおける二つのナフタレンの二面角を θ_1 , θ_2 と定義し(Fig. 2-8b)、 $\theta_1 = -102.6^\circ, -103.2^\circ, -106.9^\circ, -108.6^\circ$ (平均 -105.3°)、 θ_2 では $-9^\circ \sim -43^\circ$ (平均 -27°) と幅広い値をもつ(Fig. 2-8b)。

(R,R,R,R)-**3a**, (R,R,R,R)-**4a** の環の大きさを比較すると、ユニットの増加に伴って拡張することを示した。また、1,1'-ビナフチルユニットの二面角(θ_1)の大きさは、環サイズの拡張に伴って、増加する傾向が示唆された。

2-9. 化合物(*R*)-2a-5a の構造最適化

DFT 計算を用いて *R* 体の **2a-5a** の構造最適化(B3LYP/6-31G(d,p) level)を行ない、環状オリゴナフタレンの構成ユニットに相当する 1,1'-及び 7,7'-ビナフチルの二

面角を θ_1 , θ_2 と定義した

(Fig. 2-9)。理論計算より求めた全ての環状化合物((*R*)-**2a-5a**)の最安定構造は、 D_n 対称性をもち(Fig. 2-10)、7,7'-ビナフチルユニットは(*S*)体であることが示された。理論計算から得られた化合物(*R,R,R*)-**3a** 及び(*R,R,R,R*)-**4a** の最安定構造は、X 線結晶構造解析から得られた構造と類似した結果が得られた。

次に、各環状化合物 **2a-5a** の最適化構造を比較すると、1,1'-ビナフチル骨格の増加に伴って、環のサイズ及びビナフチルの二面角(θ_1 , θ_2)が変化する傾向を示した。中でも、 θ_1 の値は、(*R,R,R*)-**3a** を境にして、鋭角から鈍角へと特徴的に変化する(Table 2-1)。

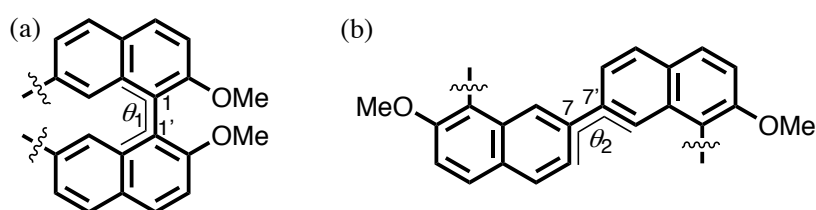


Fig. 2-9 (a) 1,1'-, (b)7,7'-ビナフチルユニットの二面角(θ_1 , θ_2)の定義

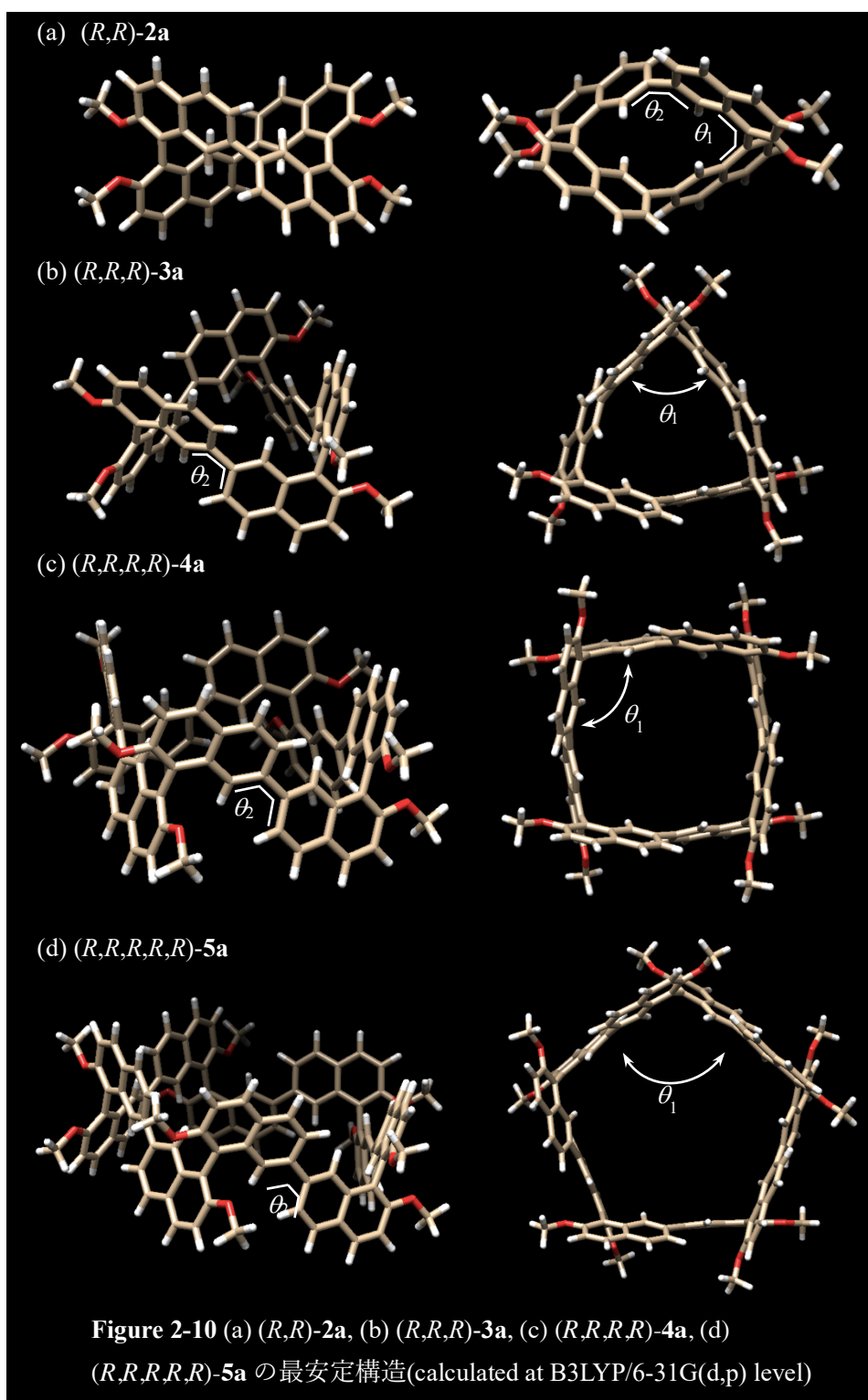


Figure 2-10 (a) (*R,R*)-**2a**, (b) (*R,R,R*)-**3a**, (c) (*R,R,R,R*)-**4a**, (d) (*R,R,R,R,R*)-**5a** の最安定構造(calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level)

Table 2-1 (*R*)-**2a-5a** の最適化構造における二面角(θ_1 , θ_2)

Compd.	Point group	Dihedral angle (θ_1)	Dihedral angle (θ_2)
(<i>R,R</i>)- 2	D_2	(<i>R</i>), -66°	(<i>S</i>), -76°
(<i>R,R,R</i>)- 3	D_3	(<i>R</i>), -84°	(<i>S</i>), -40°
(<i>R,R,R,R</i>)- 4	D_4	(<i>R</i>), -105°	(<i>S</i>), -32°
(<i>R,R,R,R,R</i>)- 5	D_5	(<i>R</i>), -113°	(<i>S</i>), -26°
(<i>R,R,R</i>)- 3 ^(a)	C_3	(<i>R</i>), -92°	(<i>S</i>), -44°
(<i>R,R,R,R</i>)- 4 ^(a)	C_1	(<i>R</i>), -102° - -108°	(<i>S</i>), -9° - -43°

(a) 単結晶 X 線構造解析より求めた構造パラメータ

2-10 環状化合物 2a-5a の光学的性質

2-10-1 UV/CD スペクトル測定

ジクロロメタン中における *R* 体の **2a**, **3a**, **4a**, **5a** の UV スペクトルと CD スペクトルを以下に示した(Fig. 2-11, 12)。UV スペクトルにおいて、(*R,R*)-**2a** では 341, 293nm, (*R,R,R*)-**3a** では 265 nm, (*R,R,R,R*)-**4a** では 319nm, 266nm, (*R,R,R,R,R*)-**5a** では 318, 264nm において極大吸収をもち、全ての環状化合物において長波長側では幅広い吸収を示した。また、化合物 **2a** は他の環状化合物と比較して大幅にブルーシフトしていることが確認された。CD スペクトルでは、全ての環状化合物においてミラーイメージのスペクトルが得られ、互いに鏡像異性体関係にあることを示した(Figure 2-12)。長波長側のコットン効果における *R* 体の **2a-5a** の異方性因子($g_{\text{abs, MAX}}$)の値は、それぞれ、 $+2.3 \times 10^{-3}$ (340 nm), $+1.9 \times 10^{-2}$ (351 nm), $+7.6 \times 10^{-3}$ (360 nm), -1.3×10^{-3} (376 nm)を示し、比較的強いキラル光学特性を発現した。また、*R* 体 **2a**, **3a**, **4a**, **5a** の CD スペクトルの波形において、化合物 **2a** では 2,2'位が架橋された(*s*)-*cis* 体($\theta < 90^\circ$)のビナフチルと概ね一致する^[6]。また、化合物 **3a**, **4a** では、長波長側からの第一コットン効果は正、第二コットン効果では負と強度は異なるものの類似した CD スペクトルを与えた。一方で、化合物 **5a** の CD スペクトルは、化合物 **2a-4a** と比較して、異なる符号のコットン効果が観測された。具体的には、(*S*)体の **2a-5a** の CD スペクトルを比較した時、**5a** の長波長側(370-400 nm)の CD スペクトルにおいて、他の環状化合物(**2a-4a**)とは異なる正のコットン効果が確認された(Fig. 2-11b 右上図)。これは、化合物 **5a** におけるビナフチルユニットが *s-trans* 体($\theta > 90^\circ$)の寄与が考えられる。この異なるコットン効果については、後で記述する。

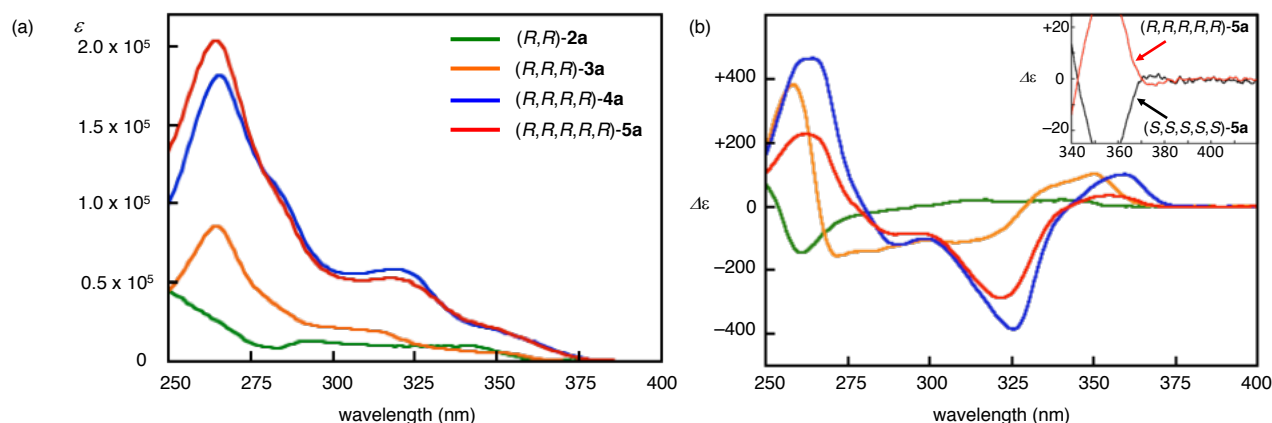


Fig. 2-11 (*R*)-**2a-5a** のジクロロメタン溶液における(a) UV-Vis スペクトル (298K, **2a** : 3.4×10^{-6} M, **3a** : 4.3×10^{-5} M, **4a** : 1.7×10^{-5} M, **5a** : 8.3×10^{-6} M), (b) CD スペクトル (298K, **2a** : 3.4×10^{-6} M, **3a** : 3.3×10^{-6} M, **4a** : 4.6×10^{-6} M, **5a** : 8.3×10^{-6} M)

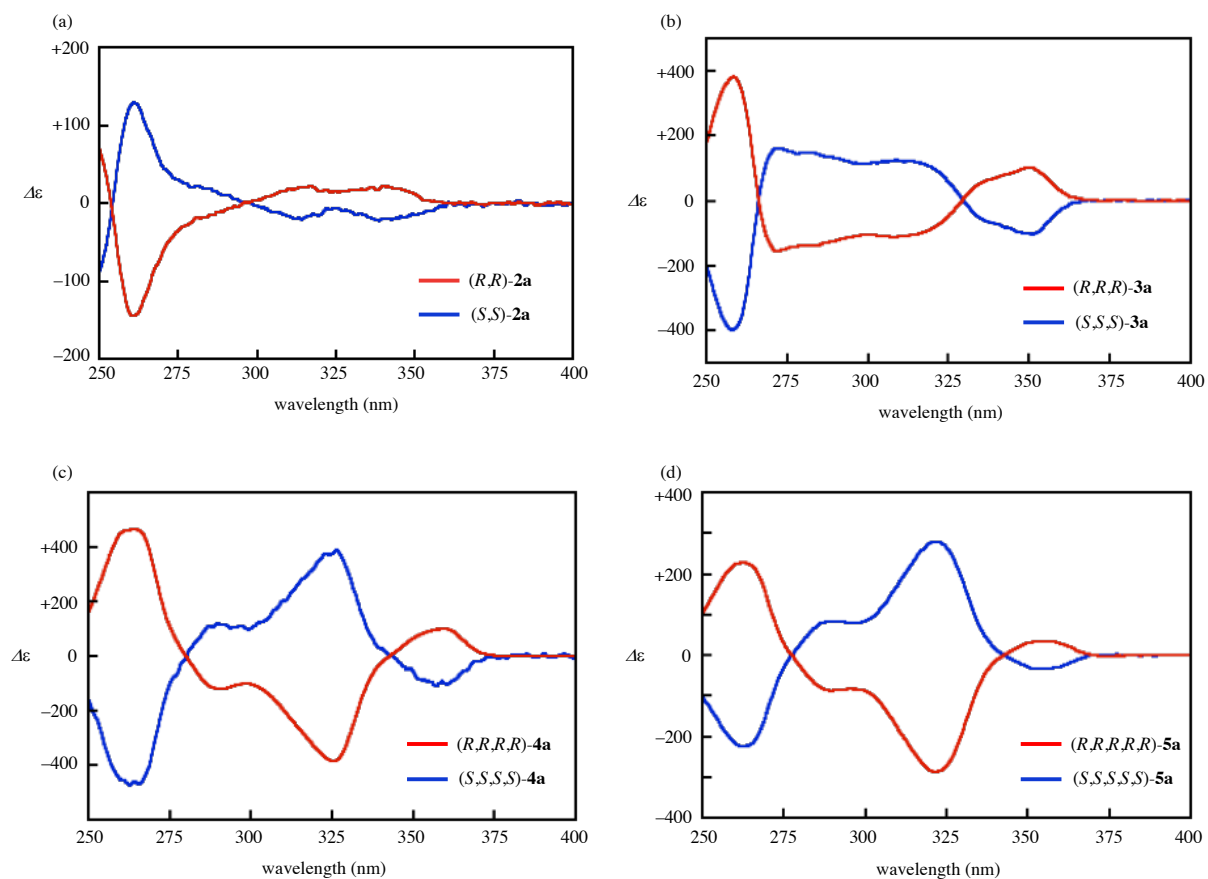


Fig. 2-12 (a) $(R,R)/(S,S)$ -**2a**, (b) $(R,R,R)/(S,S,S)$ -**3a**, (c) $(R,R,R,R)/(S,S,S,S)$ -**4a**, (d) $(R,R,R,R,R)/(S,S,S,S,S)$ -**5a** のジクロロメタン溶液における CD スペクトル (298K, (R) -**2a** : 3.4×10^{-6} M, (R) -**3a** : 3.3×10^{-6} M, (R) -**4a** : 4.6×10^{-6} M, (R) -**5a** : 8.3×10^{-6} M, (S) -**2a** : 2.2×10^{-6} M, (S) -**3a** : 2.1×10^{-6} M, (S) -**4a** : 6.9×10^{-7} M, (S) -**5a** : 5.1×10^{-6} M)

2-10-2. TD-DFT 計算を用いた(*R*)-2a-5a 光学的性質の調査

次に、実際に得られた光学的性質を考察するために、環状化合物(*R*)-2a-5a の TD-DFT 計算を行なった。具体的には、2-9 で得られた最適化構造を用いて TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level で UV/CD スペクトルのシミュレーションを行ない、実験的に得られた UV/CD スペクトルとの比較を行なった(Fig. 2-13, 15, 17, 19)。比較の結果、全ての環状化合物において実測の方が長波長側に吸収及びコットン効果が観測されたが、その波形は概ね一致する結果を示し、DFT 計算から得られた最適化構造と類似した構造を溶液中でも維持していることが推測される。また、CD スペクトルの第一コットン効果に由来する吸収遷移は主に S_1 遷移に相当していると考えられる。*(R)*-2a, 4a, 5a の S_1 遷移は主に HOMO→LUMO への遷移であり(Table 2-2, 2-4, 2-5)、HOMO 及び LUMO は共に分子全体に非局在化していることが示された(Fig. 2-14, 2-18 2-20)。(*R*)-3a の S_1 遷移は HOMO→LUMO+1, HOMO-1→LUMO+1, HOMO-2→LUMO への遷移に相当する(Table 2-3)。この複雑な遷移は、(*R*)-3a の分子軌道図から HOMO と HOMO-1, LUMO と LUMO+1 がそれぞれ縮退していることに由来する(Fig. 2-16)。

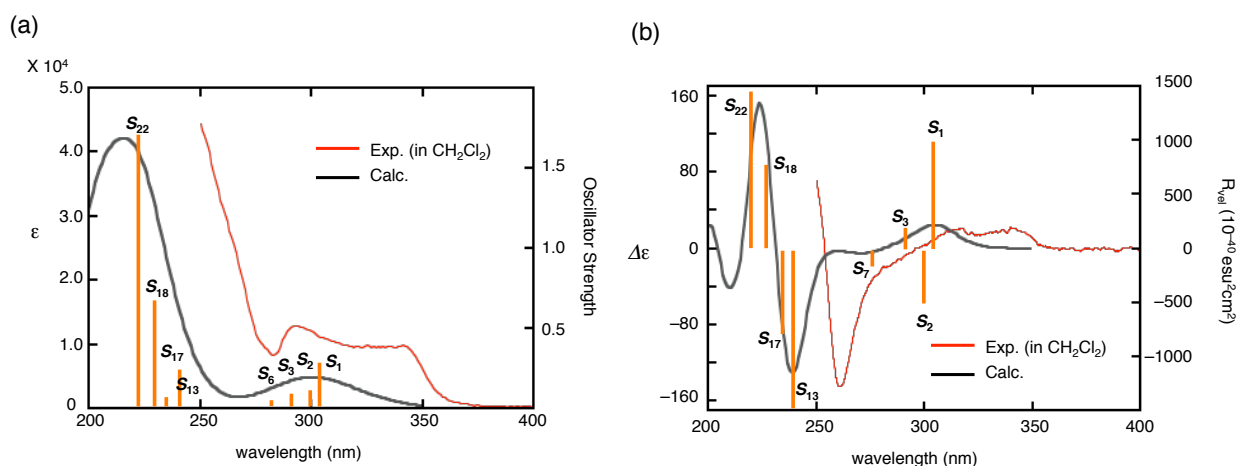
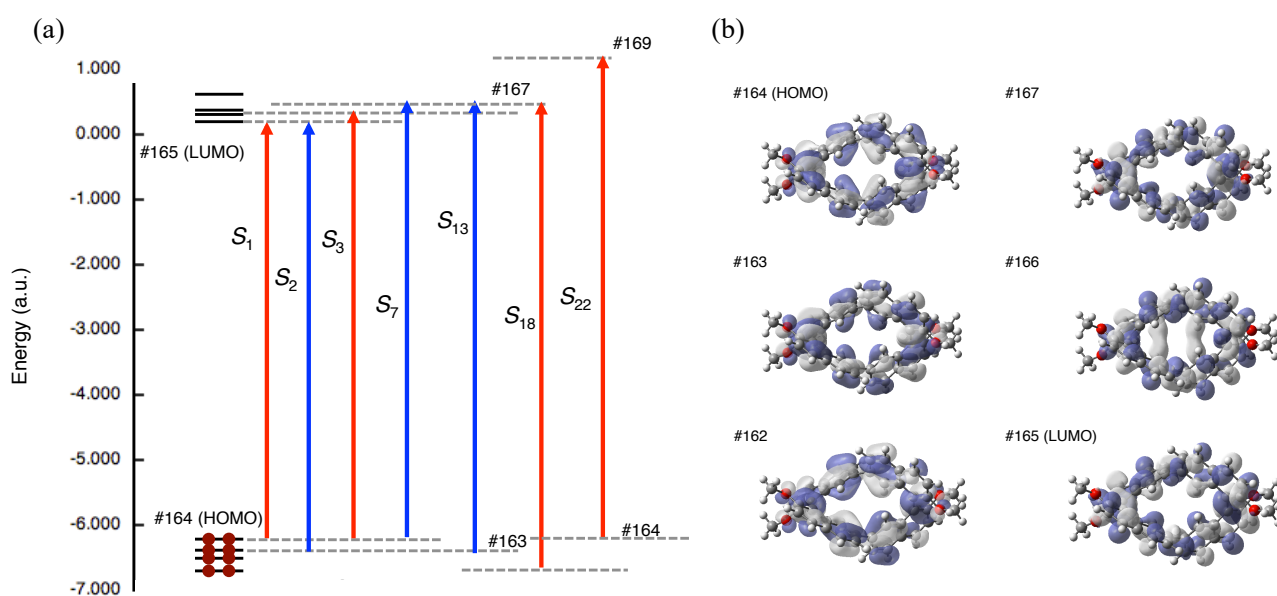


Fig. 2-13 (*R,R*)-2a の(a)UV, (b)CD スペクトルのシミュレーション

Table 2-2 代表的な(*R,R*)-**2a** の電子遷移

State	Excitation energies / nm (oscillator strengths, R_{vel} in CD)	Nature	
S_1	303 (0.2924, +672.9)	164 → 165	0.51714
S_2	300 (0.0810, −361.8)	163 → 165	0.45354
		164 → 167	0.43087
S_3	291 (0.0609, +114.9)	162 → 165	0.30161
		163 → 168	0.27105
		164 → 166	0.38914
S_7	274 (0.013, −89.78)	157 → 165	−0.23395
		159 → 167	−0.24960
		161 → 166	−0.23311
		164 → 167	0.25102
S_{13}	239 (0.3045, −1483.1)	162 → 169	−0.23689
		163 → 167	0.39801
S_{17}	235 (0.0483, −696.1)	164 → 170	0.31361
		163 → 167	−0.34270
		164 → 165	0.35263
S_{18}	226 (0.6541, +619.2)	164 → 170	0.24142
		160 → 165	−0.30759
		161 → 167	0.35799
S_{22}	223 (1.6297, +1478.3)	163 → 168	−0.31523
		159 → 166	−0.24549
		161 → 167	0.30120
		164 → 169	0.40592

**Fig. 2-14** (*R,R*)-**2a** の(a)電子遷移及びエネルギー準位図, (b)分子軌道図

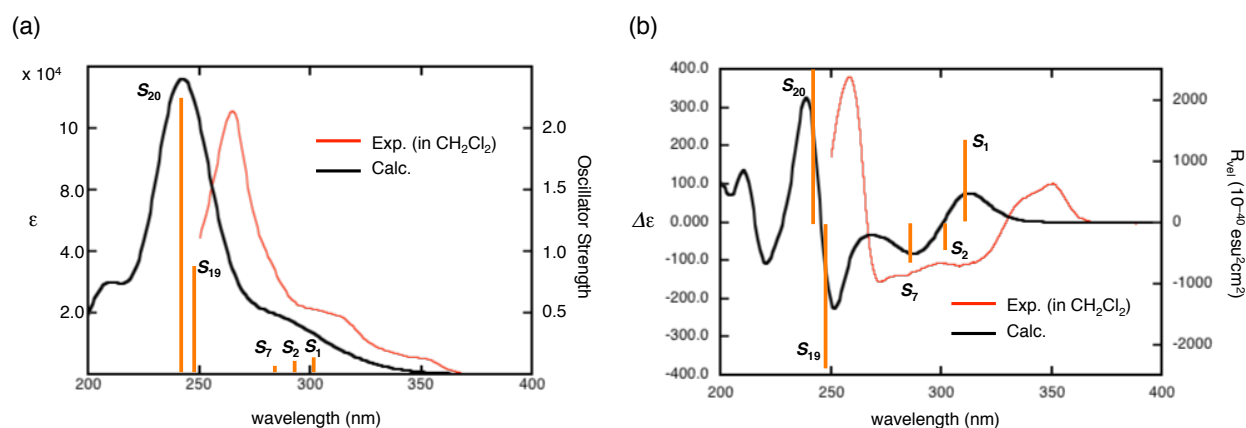


Fig. 2-15 (*R,R,R*)-**3a** の(a)UV, (b)CD スペクトルのシミュレーション

Table 2-3 代表的な(*R,R,R*)-**3a** の電子遷移

State	Excitation energies / nm (oscillator strengths, R_{vel} in CD)	Nature
S_1	309 (0.1191, +1311)	244 → 247 0.36550
		245 → 249 0.36374
		246 → 248 0.36374
S_2	301 (0.0984, -367)	241 → 247 0.27995
		243 → 248 0.27179
		244 → 249 -0.20880
S_7	286 (0.0804, -736)	238 → 247 0.32982
		239 → 248 -0.32428
		240 → 249 0.32428
S_{19}	247 (0.8087, -5340)	241 → 252 -0.27404
		242 → 251 0.27404
		243 → 250 0.25630
		244 → 253 0.26291
		245 → 254 0.23618
		246 → 255 0.23618
S_{20}	242 (2.1777, +3008)	242 → 250 0.23963
		243 → 251 0.28083
		244 → 254 0.21700
		245 → 253 0.25162

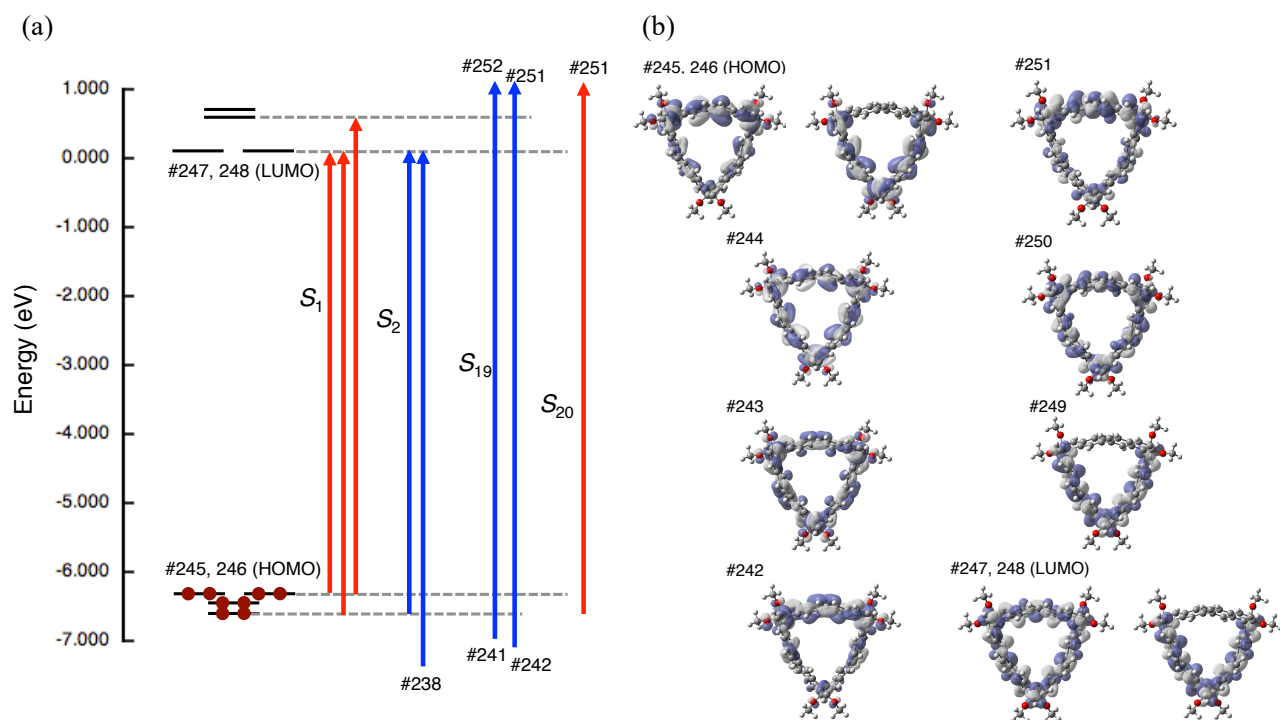


Fig. 2-16 (*R,R,R*)-**3a** の(a)電子遷移及びエネルギー準位図, (b)分子軌道

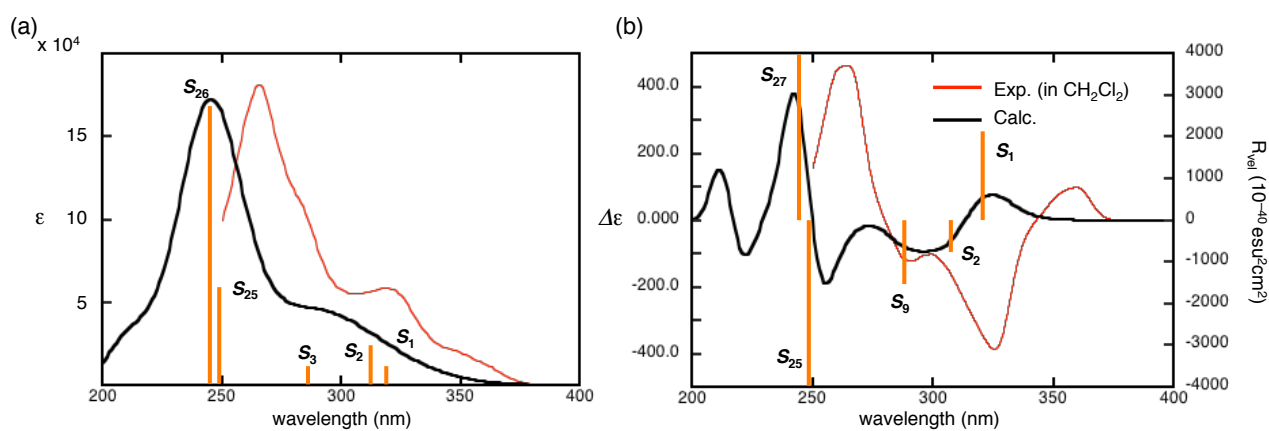
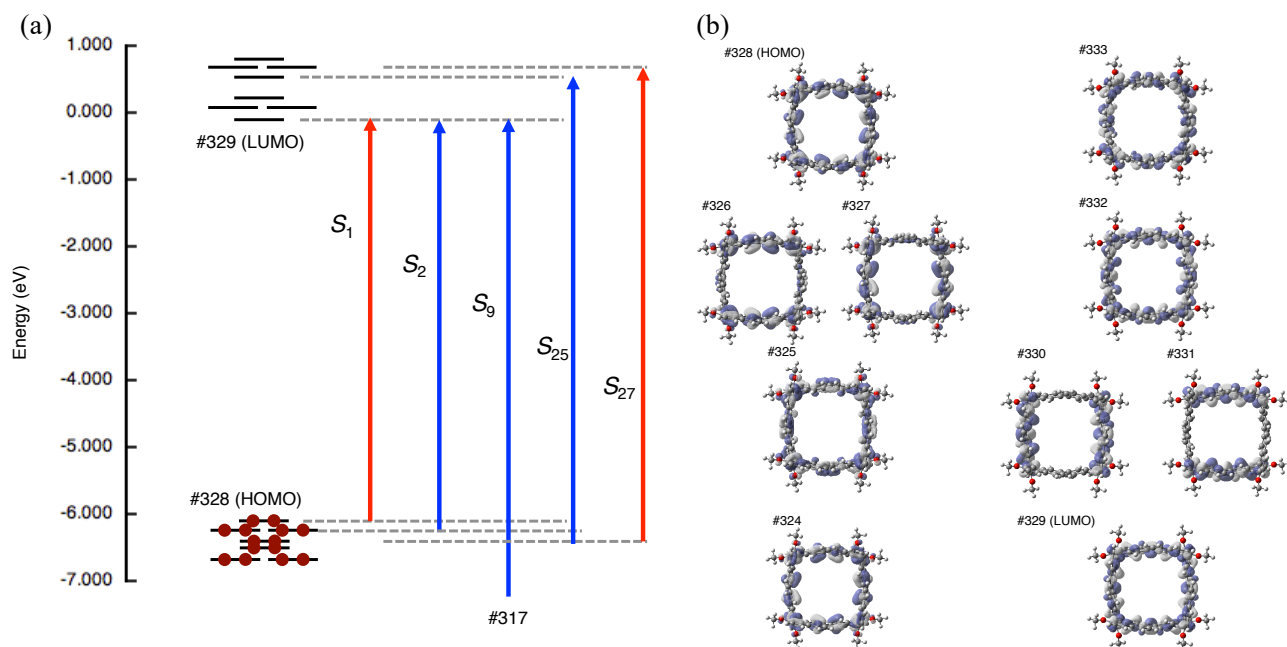


Fig. 2-17 (*R,R,R,R*)-**4a** の(a)UV, (b)CD スペクトルのシミュレーション

Table2-4. 代表的な(*R,R,R,R*)-**4a** の電子遷移

State	Excitation energies		Nature	
	/ nm (oscillator strengths, R_{vel} in CD)			
S_1	319 (0.1082, +2188)	326 -> 331	0.31718	
		327 -> 330	−0.31718	
		328 -> 329	0.42145	
S_2	310 (0.3373, −981)	325 -> 330	0.25281	
		326 -> 329	0.39239	
		328 -> 331	0.32098	
S_9	288 (0.1617, −1681)	317 -> 329	0.31663	
		318 -> 330	−0.28394	
		319 -> 331	0.28394	
		320 -> 332	0.25947	
S_{25}	249 (1.0587, −9096)	321 -> 336	0.20322	
		325 -> 333	0.29603	
		328 -> 337	0.23357	
S_{27}	246 (2.5734, +5467)	321 -> 335	0.19332	
		323 -> 333	0.19335	
		325 -> 335	0.26352	
		328 -> 339	0.22629	

**Fig. 2-18** (*R,R,R,R*)-**4a** の(a)電子遷移及びエネルギー準位図, (b)分子軌道図

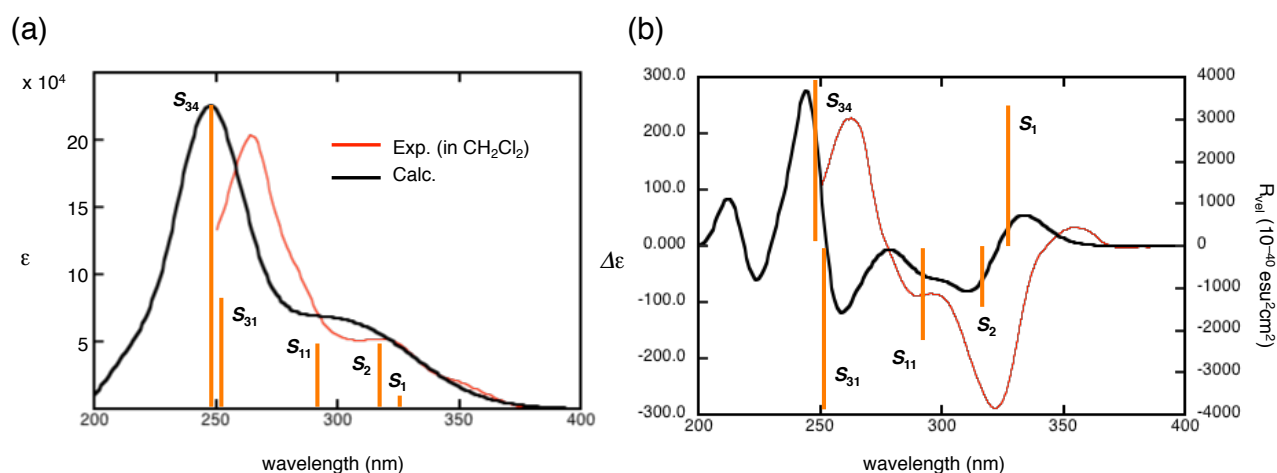


Fig. 2-19 (*R,R,R,R*)-**5a** の(a)UV, (b)CD スペクトルのシミュレーション

Table 2-5. 代表的な(*R,R,R,R*)-**5a** の電子遷移

State	Excitation energies		Nature	
	/ nm (oscillator strengths, R_{vel} in CD)			
S_1	326 (0.1161, +3345)	408 -> 412	0.31987	
		409 -> 413	0.31987	
		410 -> 411	0.39074	
S_2	318 (0.6763, -1826)	408 -> 411	0.37581	
		410 -> 412	0.33351	
S_{11}	290 (0.2393, -2737)	398 -> 413	0.26230	
		399 -> 412	0.26230	
		400 -> 411	0.29643	
S_{31}	251 (1.1213, -12025)	406 -> 417	0.22449	
		407 -> 416	0.22449	
S_{34}	248 (2.8403, +7339)	401 -> 418	0.17075	
		406 -> 417	0.17714	
		407 -> 416	-0.17714	
		409 -> 411	0.18532	
		410 -> 422	0.19034	

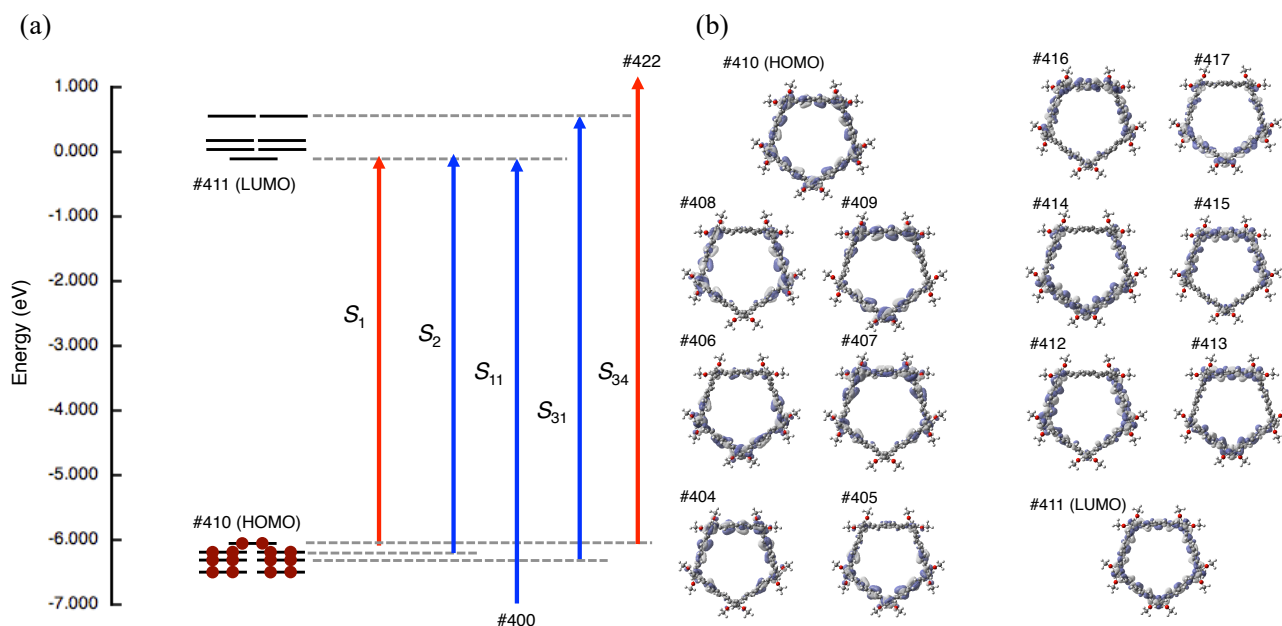


Fig. 2-20 (R,R,R,R,R)-5a の(a)電子遷移及びエネルギー準位図, (b)分子軌道図

次に、CD スペクトルの第一コットン効果における非対称性因子(g_{abs})の値を評価するために、TD-DFT 計算から求めた R 体の各環状化合物の S_1 遷移における MTDM, ETDM, $\theta_{\mu-m}$ の値を Table 2-6 に示した。各環状化合物の $\theta_{\mu-m}$ は全て 0° と各遷移双極子モーメントの向きが平行になっている。ETDM においては、ビナフチルユニットの数との相関は見られなかった。各環状化合物の値を比較すると、**3a**, **4a**, **5a** では変化が見られなかったが、**2a** では他の環状化合物と比較して大きな ETDM の値をもち、 $|g_{\text{abs}}|$ 値に対して不利であると考えられる。一方で、MTDM においては、ビナフチルユニット数の増加に伴い、その値が増大することを示した。従って、これらの環状化合物の $|g_{\text{abs}}|$ 値は、環状構造を形成するビナフチルユニットの増加に伴って増大することが予期された。しかしながら、実測の g_{abs} の値は理論的に求められた値と相関を示さなかった。これは、構成ユニット数の増大に伴って、分子の剛直性が低下していることに由来すると考えられる。

Table 2-6. (R)-2a-5a の S_1 遷移における磁気・電気遷移双極子モーメント及び g_{abs}

Comp.	Point group	$ m_{\text{gr}} $ (erg \cdot G $^{-1}$)	$ \mu_{\text{gr}} $ (esu \cdot cm)	Dipole angle($\theta_{\mu-m}$)	g_{abs} (calc.)	g_{abs} (exp.)
(R,R)-2a	D_2	1.456×10^{-20}	434.6×10^{-20}	0°	+0.0134	+0.0023
(R,R,R)-3a	D_3	4.022×10^{-20}	280.0×10^{-20}	0°	+0.0575	+0.0190
(R,R,R,R)-4a	D_4	6.807×10^{-20}	271.0×10^{-20}	0°	+0.1005	+0.0076
(R,R,R,R,R)-5a	D_5	9.871×10^{-20}	284.0×10^{-20}	0°	+0.1390	-0.0013

2-10-3. ビナフチルユニットの CD スペクトルと角度依存性

前項の実験で得られた、化合物 **5a** の CD スペクトルの第一コットン効果の変化を理解する目的で、TD-DFT 計算による検討を行った。具体的には、DFT 計算(B3LYP/6-31G(d,p) level)から求めた角度 θ_1 及び θ_2 を固定した(R)-1,1'-ビナフチル、(S)-7,7'-ビナフチルの最適化構造を用いて TD-DFT 計算を行い、(R)-1,1'-ビナフチルおよび(S)-7,7'-ビナフチルの各二面角における CD スペクトルを求めた(Figure 2-21)。

Fig. 2-21a から、(R)-1,1'-ビナフチルの二面角(θ_1)は 90° から鈍角に変化すると、長波長側のコットン効果の符号が変化する。一方で、(S)-7,7'-ビナフチルは二面角(θ_2)の範囲が 20° から 60° において、長波長側のコットン効果の符号の変化は見られない(Fig. 2-21b)。従って、 θ_2 の変化は CD スペクトルの符号には影響を与えないと考えられる。このことから、CD スペクトルの符号の変化は θ_1 の変化に対応すると考えられる。これらのことから、化合物 **5a** は、他の環状化合物 **2a-4a** と比較して環のサイズが大きく、1,1'-ビナフチルユニットの二面角(θ_1)が鈍角に固定されるため、他の環状化合物 **2a-4a** とは異なる CD スペクトルを与えたと考えられる。

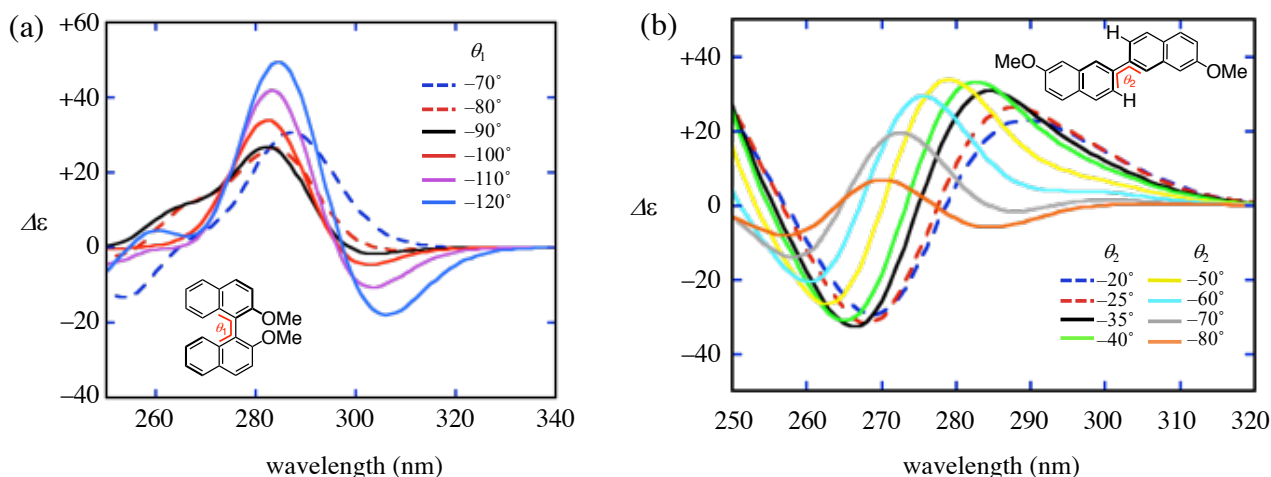


Fig. 2-21 (a) (R)-1,1'-ビナフチル, (b) (S)-7,7'-ビナフチルの各二面角(θ_1 , θ_2)における CD スペクトル

2-10-4. PL/CPL スペクトル測定

各環状化合物は溶液状態で紫外光を照射すると青紫色に発光した。そこで、ジクロロメタン溶液中での発光(PL)および円偏光発光(CPL)スペクトルの測定を行った(Fig. 2-22)。*R* 体の各環状化合物を比較すると、化合物 **2a**, **3a**, **4a** では正、化合物 **5a** では負の CPL スペクトルが観測され、CD スペクトルと同様な挙動を示した(Fig. 2-22b)。また、各環状化合物の(*R*)体及び(*S*)体の CPL スペクトルをそれぞれ比較するとミラーイメージの CPL スペクトルが確認された(Fig. 2-22c, d)。

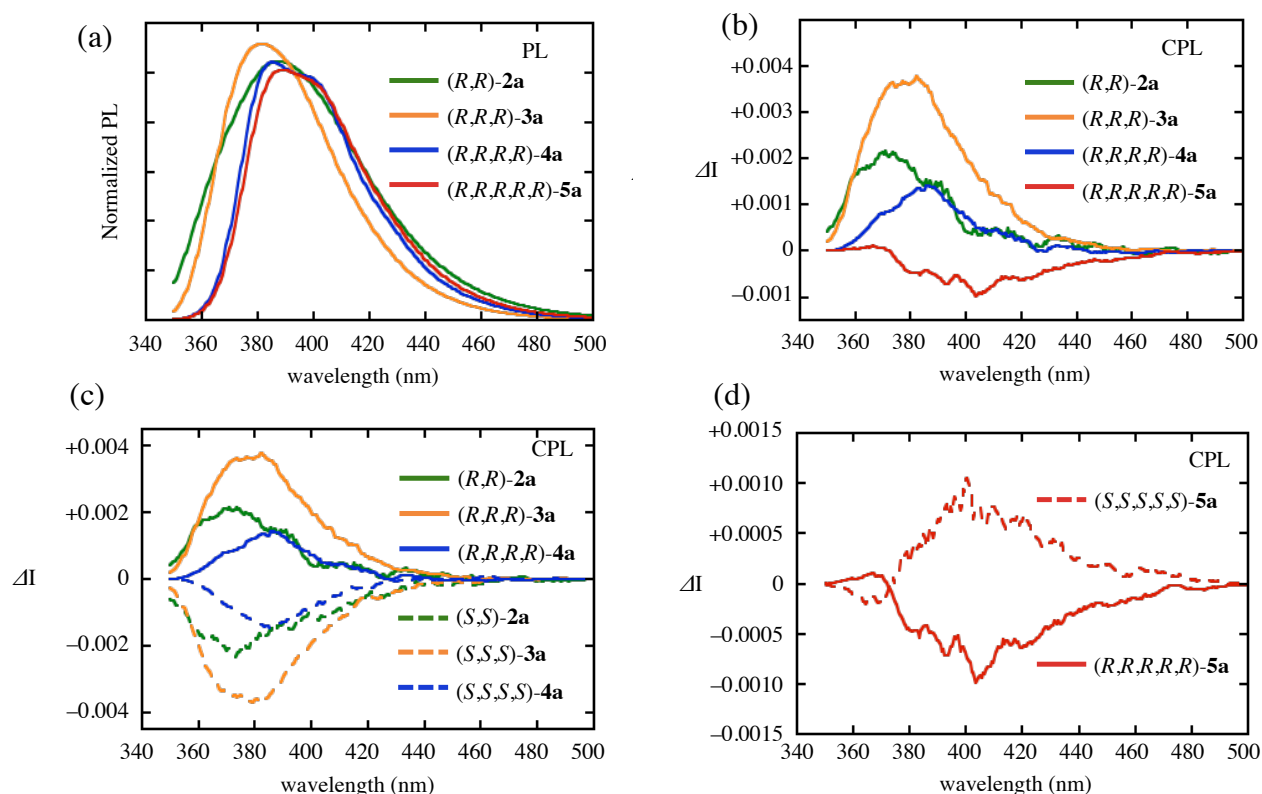


Fig. 2-22 (*R*)-**2a**, **3a**, **4a**, **5a** の(a) PL スペクトル、(b) CPL スペクトル、(c) (*R*)/(*S*)-**2a**, **3a**, **4a**, (d) (*R*)/(*S*)-**5a** の CPL スペクトル (298K, (*R*)-**2a** : 1.6×10^{-4} M, (*S*)-**2a** : 1.3×10^{-4} M, (*R*)-**3a** : 1.8×10^{-4} M, (*S*)-**3a** : 9.6×10^{-5} M, (*S*)-**4a** : 7.2×10^{-5} M, (*R*)-**4a** : 8.0×10^{-5} M, (*R*)-**5a** : 9.0×10^{-5} M, (*S*)-**5a** : 7.0×10^{-5} M)

Table 2-7 ジクロロメタン中の(*R*)-**2a-5a** の発光量子収率(Φ)及び g_{lum}

Comp.	(<i>R,R</i>)- 2a	(<i>R,R,R</i>)- 3a	(<i>R,R,R,R</i>)- 4a	(<i>R,R,R,R,R</i>)- 5a
$\Phi^{(a)}$	0.31	0.20	0.32	0.31
$g_{lum, MAX}^{(a)}$	$+3.6 \times 10^{-3}$ (358 nm)	$+5.7 \times 10^{-3}$ (354 nm)	$+6.0 \times 10^{-3}$ (357 nm)	-1.9×10^{-3} (466 nm)

^(a)励起波長を 320 nm にて測定

今回合成された環状化合物 **3a**, **4a** の $|g_{lum}|$ 値は、2,2'位が架橋された1,1'-ビナフチルオリゴマーと比較して増加することが確認された^[7]。したがって、強いキラル光学特性を発現させるためには、剛直な環状構造に取り込むことが必要であると考えられる。しかしながら、 g_{lum} 値と分子構造との間には、明確な関係性が見出せなかった。

2-10-5 ビナフチルユニットの CPL スペクトルと角度依存性

化合物 **2a-5a** の CPL の符号変化を解明するために、TD-DFT 計算を用いて励起状態におけるビナフチルの構造と CPL スペクトルの関係性を調査した。しかしながら、環状化合物 **2a-5a** の励起状態における構造を求めるのは困難であった。そこで、 θ_1 , θ_2 の角度を固定したモデル化合物(*R*)-1,1'-ビナフチル, (*S*)-7,7'-ビナフチルを用いて、 $60^\circ \leq |\theta_1| \leq 120^\circ$, $20^\circ \leq |\theta_2| \leq 80^\circ$ の範囲で理論計算(TD-M062X/def2TZVP level)を行った(Fig. 2-23)。

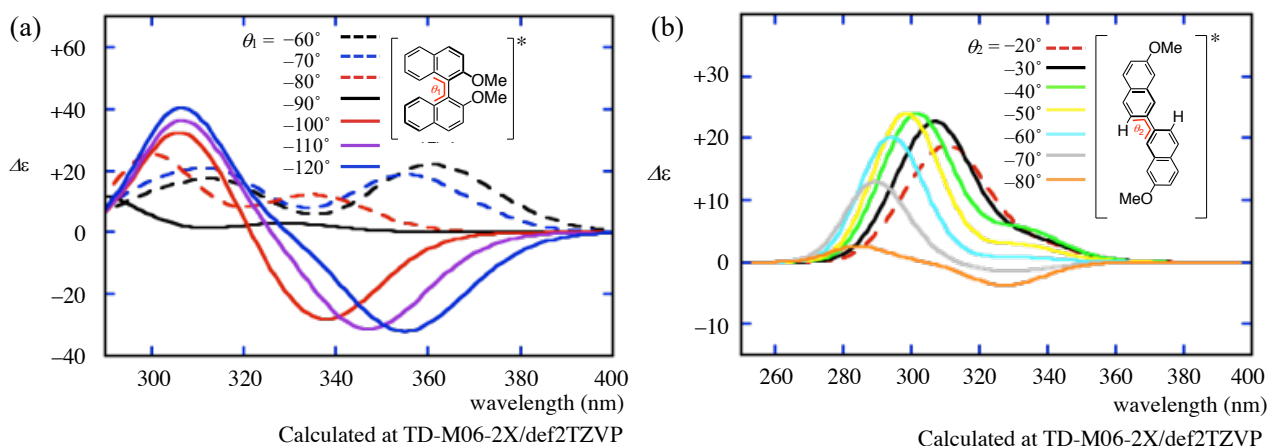


Figure 2-23 (a) (*R*)-1,1'-ビナフチル, (b) (*S*)-7,7'-ビナフチルの各二面角(θ_1 , θ_2)における CPL スペクトル

基底状態における化合物 **5a** の最適化構造から求めた二面角は $\theta_1 = -113^\circ$, $\theta_2 = -26^\circ$ である。その角度の範囲における CPL スペクトルの符号を確認した。(*S*)-7,7'-ビナフチルでは、 $20^\circ < |\theta_2| < 60^\circ$ の範囲において符号の変化は確認されなかった。一方で、(*R*)-1,1'-ビナフチルでは、 $90^\circ < |\theta_1|$ において符号が変化する現象が確認された。このことから、化合物 **5a** では、CD スペクトルと同様に 1,1'-ビナフチルユニットが大環状構造をとることで、 θ_1 が鈍角で固定化されることにより、CPL 符号が反転したと考えられる。

2-11. 第 2 章まとめ

今回、キラル光学特性との相関について明らかにするために環状化合物 **2a-5a** の合成に達成した。これらの化合物は、ビナフチルユニットの遷移双極子モーメントの向きが一方向に揃うことから、顕著なキラル光学特性の発現が期待された。また、理論的に求めた $|g_{\text{abs}}|$ 値はビナフチルユニットの増加に伴って増大していくことが予測されたが、実測から求められた $|g_{\text{abs}}|$, $|g_{\text{lum}}|$ の値は大きくならないという結果であった。また、ビナフチルの二面角(θ)と $|g_{\text{abs}}|$, $|g_{\text{lum}}|$ との間に相関は確認されなかった。しかしながら、CD スペクトルの第一コットン効果における符号および CPL スペクトルの符号がビナフチルの二面角(θ)と相関があることが確認された。これは、理論計算から θ の値が鋭角か鈍角かで決定されることを明らかにした。従って、ビナフチルの CD, CPL の符号が二面角(θ)に依存していることを系統的な調査により見出した。

参考文献

- [1] (a) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, and M. Kyotani, *Science*, **1998**, 282, 1683; (b) K. Kanazawa, I. Higuchi, and K. Akagi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2001**, 364, 825-834; (c) M. Goh, M. Kyotani, and K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8519-8527.
- [2] K. Takaishi, D. Sue, S. Kawahara, N. Harada, T. Kawabata, and K. Tsubaki, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 6135-6140.
- [3] T. Kawase, T. Nakamura, K. Utsumi, K. Matsumoto, H. Kurata, and M. Oda, *Chem. Asian. J.* **2008**, 3, 573-577.
- [4] K. Takaishi, T. Yabe, M. Uchiyama, and A. Akiyama, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 730-734.
- [5] P. Lustenberger, and F. Diederich, *HELV. CHIM. ACTA*, **2000**, 83, 2865-2883.
- [6] C. Rosini, S. Superchi, H. W. I. Peerlings, and E. W. Meijer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 61-71
- [7] K. Takaishi, T. Yamamoto, S. Hinoide, and T. Ema, *Chem. – Eur. J.*, **2017**, 23, 9249-9252.

第 3 章 ねじれた 8 の字状構造を持つアルキル鎖で架橋された 1,1'-ビナフチル環状 2 量体の合成とキラル光学特性

3-1. 背景

2 つの π 共役系発色団がねじれかつ立体交差するように連結された環状化合物は 8 の字状の構造を持つことが知られており、構成ユニットまたは分子構造に由来したねじれや結合軸の回転抑制に由来したキラリティーを持つ^[1]。このような構造を持つ分子の合成例として、ヘリセンユニットを連結させた分子が挙げられる。例えば、Thulin, Wennerström らによって、[3]ヘリセン(フェナントレン)ユニットを直接連結させた環状 2 量体が合成され、 D_2 対称性の 8 の字型構造を持つことが予測された(Fig. 3-1a)^[2]。その後、Sheldrick らにより、単結晶 X 線構造解析が行われ予測された構造が裏付けられ、*P* 体または *M* 体の[3]ヘリセンが 2 分子 1 組で構成されることを示した^[3]。加えて、Thulin, Wennerström らによって[5]ヘリセンを用いた環状二量体が合成され、吸収、発光特性について調査された(Fig 3-1b)^[4,5]。これら以外にもいくつか 8 の字型分子が合成され、興味深い分子構造が明らかにされてきた^[6]。

一方で、このような 8 の字構造を持つキラルな分子から発現するキラル光学特性についての報告例は光学分割及び合成の難しさから少ない。これまでの報告例として、鍋島らによって BODIPY の環状 2 量体が合成され、8 の字型構造を持つことが報告された(Fig. 3-1c)。この分子は、単量体(Fig. 3-1c; 赤色部分)のキラル光学特性($|g_{\text{abs}}| = 0.71 \times 10^{-2}$, $|g_{\text{lum}}| = 3.0 \times 10^{-3}$, $\Phi = 0.72$)と比較して増幅されることが示された^[7]。また、忍久保、廣戸らによって合成されたアセチレンをリンカーとしたアザヘリセンの環状 2 量体が合成された(Fig. 3-1d)。また、その CPL 特性において、アザヘリセン単量体(Fig. 3-1d; 赤色部分, $|g_{\text{lum}}| = 0.3 \times 10^{-3}$)と比較して $|g_{\text{lum}}|$ の値が増幅することが報告された^[8]。このように、実験的には 8 の字型構造に発色団を配置させることで、キラル光学特性の増幅が観測されているが、合成例の少なさに由来した理論的なパラメータと分子構造との関係については議論が十分に行われていない。

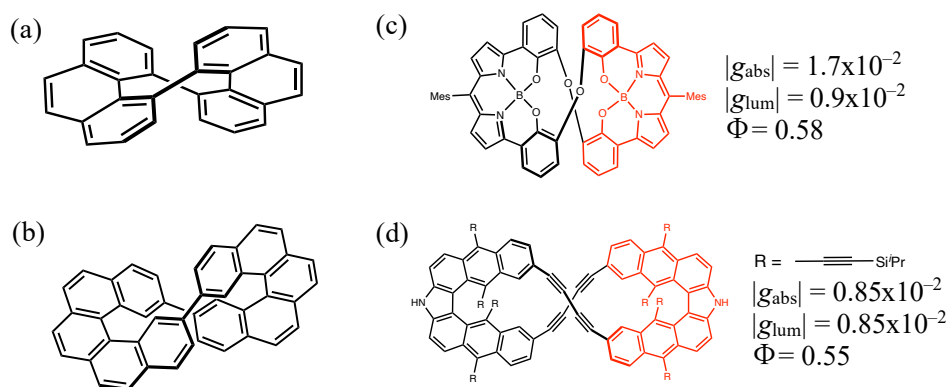


Fig. 3-1 キラルな 8 の字型分子

3-2. 目的

前章で合成された4つのナフタレンで構成される環状分子 **2a** は、2つの7,7'-ビナフチルユニットが立体交差した8の字状の分子であることがDFT計算を用いた最適化構造から予測された。本章では、**2a**の分子構造とキラル光学特性に着目することで顕著なキラル光学特性の発現が可能であると考えた。そこで、1,1'-ビナフチルユニットの2,2'位を各種アルキル鎖(-CH₂-, -C₂H₄-, -C₃H₆-)で架橋された8の字型分子 **2b-d** を設計し、構造とキラル光学特性について調査することにした(Fig. 3-2)。また、アルキル鎖で架橋する目的として2つ挙げられる。1つは、1,1'-ビナフチルユニットの二面角を系統的に変化させるためである。前章よりキラル光学特性が二面角の大きさに関係していることから、8の字型の分子構造におけるビナフチルユニットの二面角との関係性について調査可能であると考えた。2つ目は、収率の改善を目指すためである。前章での環状分子の合成から、1,1'-ビナフチル単量体と環状構造内での1,1'-ビナフチルの二面角(θ)と収率との間に相関があることが示された。合成的な観点から、収率の低い8の字構造を効率的に合成するために、アルキル鎖で架橋し二面角を固定化した前駆体を用いることで効率的に合成可能であると考えられる。

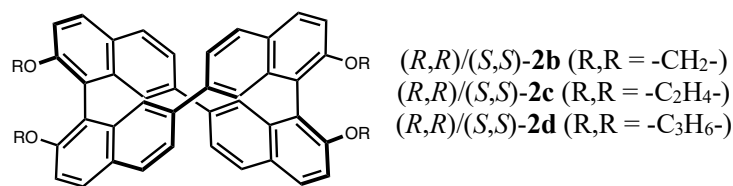
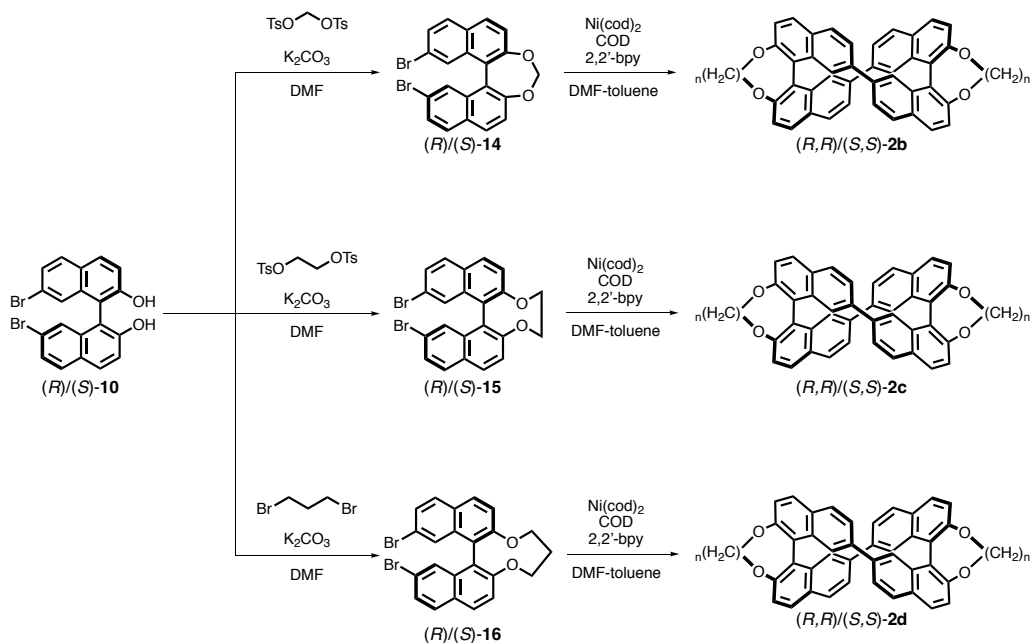


Fig. 3-2 目的物

3-3. (*R,R*)/(*S,S*)-**2b-2d** の合成経路

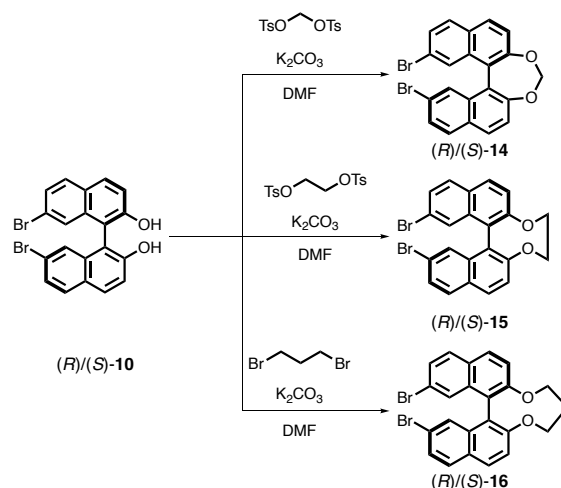
(*R,R*)/(*S,S*)-**2b-2d** は、Scheme 3-1 に示した経路に従って合成することとした。エナンチオピュアな化合物 **10** から各種アルキル鎖で架橋された前駆体 **14, 15, 16** を合成後、Ni(cod)₂ を用いたホモカップリング反応を行うことで目的物 **2b-2d** を得られると考えた。



Scheme 3-1 (*R,R*)/(*S,S*)-**2b-d** の合成経路

3-4. (R)/(S)-14-16 の合成

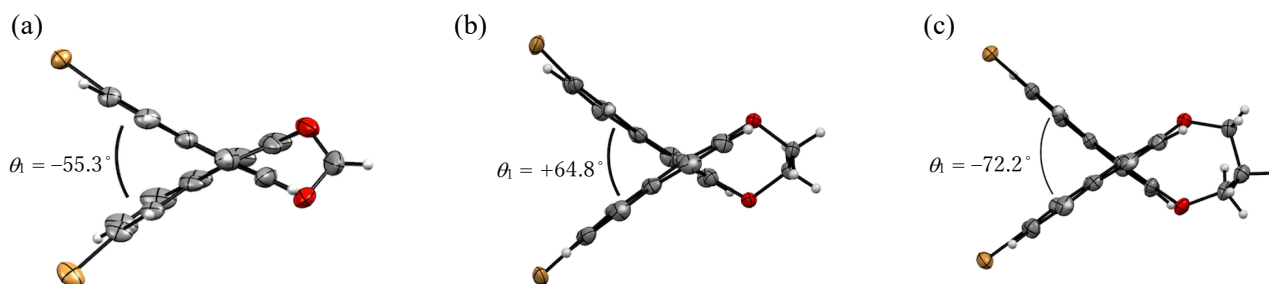
エナンチオピュアな **14-16** の合成は、Scheme 3-2 に従って行なった。具体的には、塩基を炭酸カリウム、溶媒を DMF、前章と同様の手法で光学分割した (R)-**10** を共通条件として、架橋剤にビストシルオキシメタン、1,2-ビストシルオキシエタン、1,3-ジブロモプロパンをそれぞれ用いることで、(R)-**14-16** を得た。同様の手法から、(S)-**10** を用いることで、(S)-**14-16** を合成した。



Scheme 3-2. (R)/(S)-14-16 の合成経路

3-5. (R)-14, (S)-15, rac-16 の X 線結晶構造解析

ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶を行い、(R)-**14**, (S)-**15**, rac-**16** の単結晶がそれぞれ得られたので、X 線結晶構造解析を行なった(Fig. 3-3a-c)。架橋された 1,1'-ビナフチル誘導体 **14-16** の二面角(θ_1)はそれぞれ -55.3° , $+64.8^\circ$, -72.2° を示し、**13** ($\theta_1 = -85.9^\circ$) と比較して鋭角であった。また、架橋部位の炭素数が減少するに伴って、 θ_1 が狭くなる傾向を示した。



Crystal data for (R)-**14** : $C_{21}H_{11}Br_2O_2$, MW = 455.12, 173 K, CuK α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), cubic, $I23$, $a = b = c = 22.1880(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 10923.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 24$, $D_{\text{calc}} = 1.664 \text{ g/cm}^3$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0306$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0789$, GOF = 1.033, Flack parameter = $-0.018(7)$.

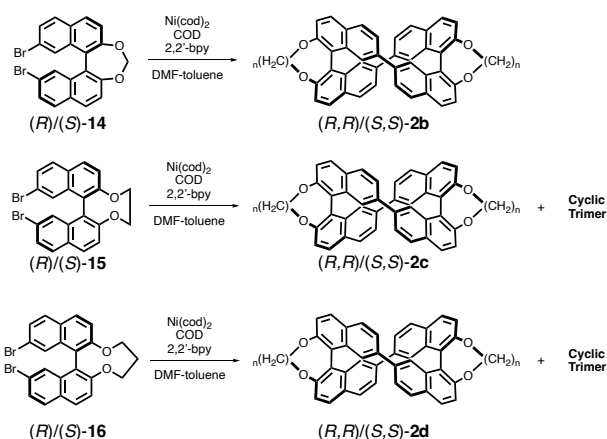
Crystal data for (S)-**15** : $C_{11}H_7BrO$, MW = 235.08, 193 K, CuK α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), trigonal, $P3_121$, $a = b = 8.6578(1) \text{ \AA}$, $c = 20.5547 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1334.31(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $D_{\text{calc}} = 1.755 \text{ g/cm}^3$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0257$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0657$, GOF = 1.127, Flack parameter = $-0.02(1)$.

Crystal data for rac-**16** : $C_{23}H_{16}Br_2O_2$, MW = 484.18, 173 K, CuK α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), tetragonal, $P2_1/n$, $a = 8.0934(1) \text{ \AA}$, $b = 14.9038(3) \text{ \AA}$, $c = 15.1980(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.372(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1821.89(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.765 \text{ g/cm}^3$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0301$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0797$, GOF = 1.086.

Fig. 3-3 (a) (R)-**14**, (b) (S)-**15**, (c) rac-**16** の X 線結晶構造解析

3-6. (R,R)/(S,S)-2b-d の合成

Ni(cod)₂ を用いたホモカップリング反応を用いて、3-4 で得られたエナンチオピュアな前駆体 **14-16** から、環状化合物 **2b-2d** の合成を試みた(Scheme 3-3)。反応条件として、Ni(cod)₂, 配位子に COD, 2,2'-bpy, 溶媒に DMF, トルエンを用いて、(R)-**14**, **15**, **16** をそれぞれ原料として用いることで、(R,R)-**2b** (14%), (R,R)-**2c** (19%), (R,R)-**2d** (14%)を合成した。加えて、**2c** 及び **2d** の合成時に、副生成物として環状 3 量体の生成が ¹H, ¹³C NMR 及び質量分析から確認された。また、(S,S)-**2b-2d** の合成は、(S)-**14-16** を用いて同様の手法で行なった。



Scheme 3-3. (R,R)/(S,S)-2b-d の合成経路

3-7. (S,S)-2b 及び(S,S)-2d の X 線結晶構造解析

(S,S)-2b 及び(S,S)-2d の X 線結晶構造解析の結果を 3-7-1, 3-7-2 に示した。化合物 2a 及び 2c は単結晶が得られなかったため、DFT 計算から求めた最適化構造のみを 3-8 に示した。また、環状 2 量体 (**2a-d**)の二面角(θ_1 , θ_2)を右図のように定義した(Fig. 3-4)。

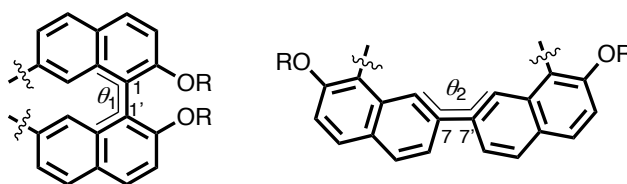
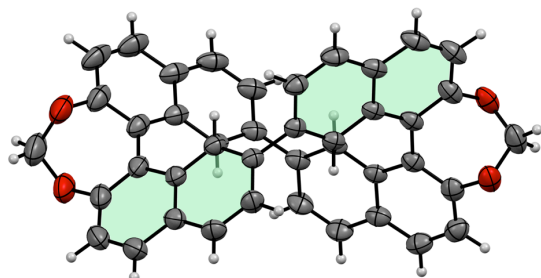


Fig. 3-4 二面角(θ_1 , θ_2)の定義

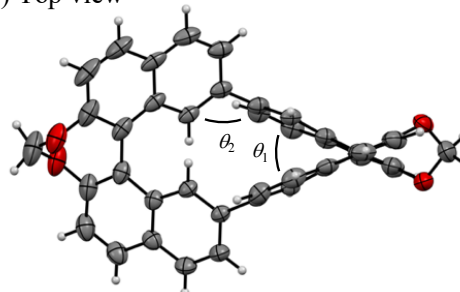
3-7-1. (S,S)-2b の X 線結晶構造解析

ジクロロメタン-ヘキサンからの再結晶で化合物(S,S)-**2b** の単結晶が得られたため、X 線結晶構造解析を行った(Fig. 3-5)。4 分子独立で存在しており、分子構造は C₁ 対称であることを示した。この分子は 7,7'-ビナフチルユニット間が中央で交差する構造を示した(Fig. 3-5a)。また、分子内の 1,1'-及び 7,7'-ビナフチルユニットの二面角(θ_1 , θ_2)の平均値は $\theta_1 = +52.5^\circ$, $\theta_2 = -82.3^\circ$ であった(Fig. 3-5b)。

(a) Side view



(b) Top view



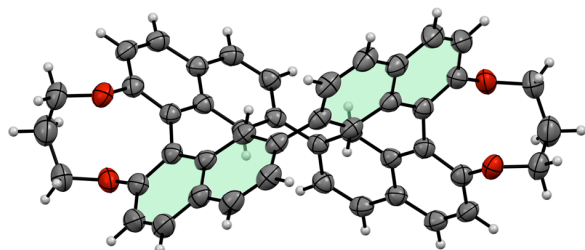
Crystal data for (S,S)-**2b** : C₄₂H₂₄O₄, MW = 592.61, 93 K, CuK α (λ = 1.54184 Å), orthorhombic, C222₁, a = 19.0547(1), b = 22.0730(1), c = 61.9638(3) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V = 26061.6(2) Å³, Z = 32, D_{calc} = 1.208 g/cm³, $R_1(I > 2\sigma(I))$ = 0.0320, $wR_2(I > 2\sigma(I))$ = 0.0810, GOF = 1.042, Flack parameter = 0.00(2).

Fig. 3-5 (S,S)-2b の X 線結晶構造解析

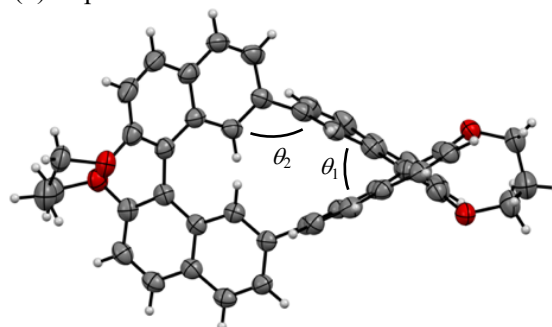
3-7-2. (S,S)-2d の X 線結晶構造解析

ジクロロメタン-ヘキサンからの再結晶で化合物(S,S)-**2d** の単結晶が得られたため、X 線結晶構造解析を行った(Fig. 3-6)。(S,S)-**2d** の分子構造は(S,S)-**2b** と同様な形状を示した。また、分子内の 1,1'-及び 7,7'-ビナフチルユニットの二面角(θ_1 , θ_2)は、 θ_1 は+66.5°, θ_2 は平均で-97.4°を示した。

(a) Side view



(b) Top view



Crystal data for (S,S)-**2d** : C₂₃H₁₆O₂, MW = 324.36, 120 K, CuK α (λ = 1.54184 Å), tetragonal, C₄i2₁2, a = b = 10.6664(1), c = 28.5976(4) Å, α = β = γ = 90°, V = 3253.61(8) Å³, Z = 8, D_{calc} = 1.324 g/cm³, $R_1(I > 2\sigma(I))$ = 0.0486, $wR_2(I > 2\sigma(I))$ = 0.1341, GOF = 1.051, Flack parameter = 0.05(8).

Fig. 3-6 (S,S)-**2d** の X 線結晶構造解析

(S,S)-**2b**, **2d** の X 線結晶構造解析の結果から、架橋部位の炭素数が増加するに伴い、 θ_1 の値は増大する。また、前駆体の二面角(θ_1)と比較すると環状構造に組み込んだ **2b**, **2d** の θ_1 の値の方が若干狭くなることを示した。

3-8. 理論計算による(S,S)-2a-d の構造最適化

DFT 計算(B3LYP/6-31G(d,p) level)を用いて(S,S)-**2a-d** の基底状態の構造最適化を行った(Fig. 3-7)。理論計算より(S,S)-**2a-c** の最安定構造は D_2 対称性を持つ。一方で、化合物(S,S)-**2d** の最安定構造は C_2 対称性であることが確認された。今回、X 線結晶構造解析から得られた(S,S)-**2b**, (S,S)-**2d** の分子構造と理論計算から得られた最安定構造との比較を行ったところ、ビナフチルの二面角(θ_1 , θ_2)及び全体的な構造は一致する結果が得られた。

各環状二量体の二面角(θ_1 , θ_2)を比較すると、架橋部位の炭素数が減少するに伴い、二面角(θ_1)が減少した。また、 θ_1 を比較すると化合物 **2a**, **2d** は、比較的類似した構造であることを示した。

Optimized Structures Calculated at B3LYP/6-31G(d,p)

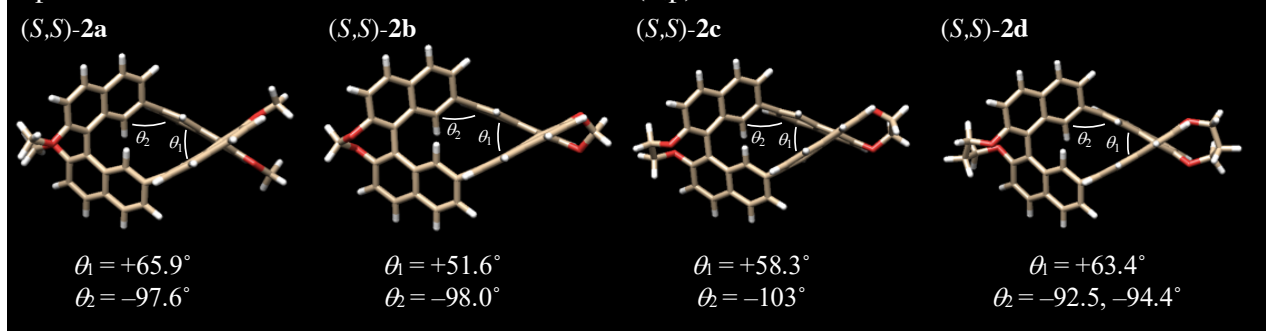


Fig. 3-7 (S,S)-**2a-d** の最安定構造

3-9. (S,S)-2a-2d の光学的性質

3-9-1. UV/CD スペクトル測定

ジクロロメタン中における(R,R)/(S,S)-**2a-d** の UV 及び CD スペクトルを以下に示した(Fig. 3-8)。UV スペクトルでは、全ての化合物において、370-270nm の範囲において幅広い吸収帯が見られ、波形は概ね一致する(Fig. 3-8a)。

全ての化合物におけるエナンチオマー間での CD スペクトルは、ミラーイメージとなるスペクトルが得られた(Fig. 3-8c)。また、化合物 **2a-d** のコットン効果のパートンは一致していたが、第一コットン効果における $|\Delta\epsilon|$ 及び $|g_{\text{abs}}|$ の値は、**2d**, **2a** < **2c** < **2b** の順で増大していく傾向を示した(Fig. 3-8b, Table 3-1)。

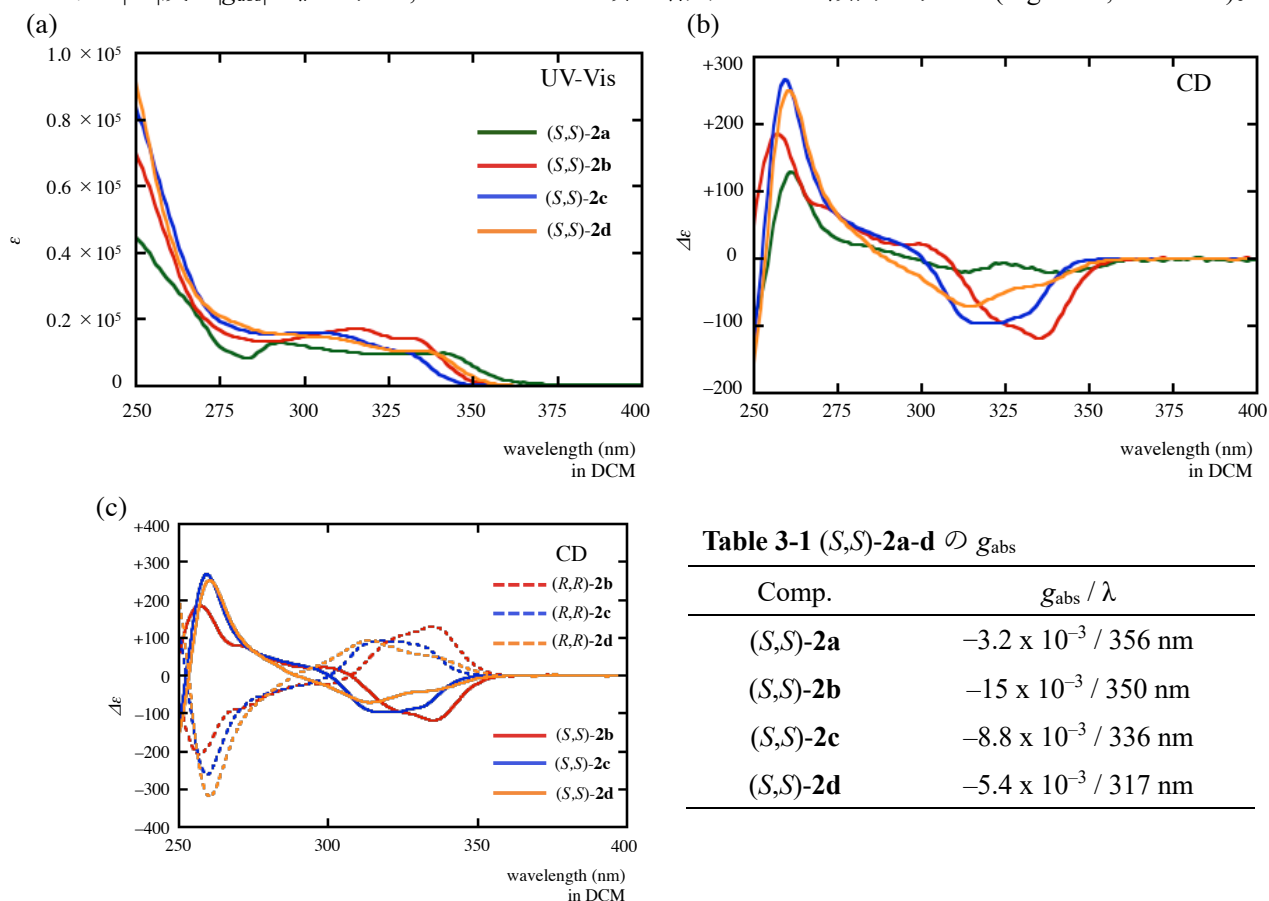


Fig. 3-8. (S,S)-**2a-2d** の(a) UV, (b) CD スペクトル, (c) (R,R)/(S,S)-**2b-2d** の CD スペクトル
(298 K, **2a** : $c = 1.0 \times 10^{-5}$ [M], **2b** : $c = 1.0 \times 10^{-5}$ [M], **2c** : $c = 1.0 \times 10^{-5}$ [M], **2d** : $c = 1.1 \times 10^{-5}$ [M])

そこで、第一コットン効果が増大した原因を調べることにした。前項で得られた最安定構造を用いて TD-DFT 計算(TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level)を行うことで、化合物(S,S)-**2a-d** の第一コットン効果における ETDM(μ), MTDM(m)の大きさ及び 2 つの遷移双極子モーメントなす角度($\theta_{\mu-m}$)を見積もることとした。

TD-DFT 計算から得られた CD スペクトルは実際に得られた CD スペクトルと類似し、全ての化合物における第一コットン効果は S_1 の遷移に由来し、主に HOMO から LUMO への遷移に相当する。また、各化合物の HOMO 及び LUMO の分子軌道は概ね一致し、全ての化合物において S_1 の遷移過程は類似しているものと考えられる(Fig. 3-9, Table 3-2)。

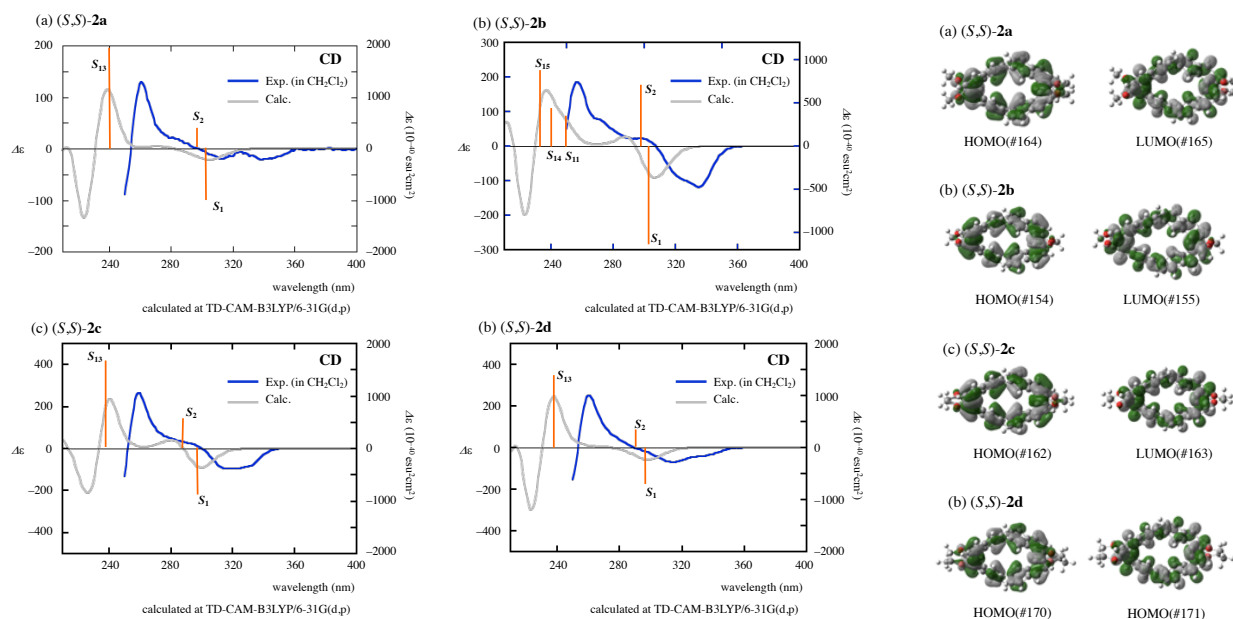


Fig. 3-9 TD-DFT から求めた(*S,S*)-**2a-d**(基底状態)の CD スペクトル, HOMO 及び LUMO の分子軌道

Table 3-2. (*S,S*)-**2a-d** の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移

State	Comp.	Excitation energies / nm (Oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	(<i>S,S</i>)- 2a	303.31 (0.2925, -632.2545)	163 → 167	0.36027
			164 → 165	0.51713
	(<i>S,S</i>)- 2b	302.94 (0.2125, -1073.7754)	153 → 156	0.37639
			154 → 155	0.55528
	(<i>S,S</i>)- 2c	296.25 (0.1862, -910.5584)	161 → 164	0.33756
			162 → 163	0.55852
	(<i>S,S</i>)- 2d	296.68 (0.2324, -689.8518)	169 → 172	0.38679
			170 → 171	0.51570

次に、ETDM, MTDM 及び遷移双極子間の角度($\theta_{\mu-m}$)を Table 3-3 に示した。いずれの化合物も高い対称性から、ETDM と MTDM は反平行($\theta_{\mu-m} \simeq 180^\circ$)状態になり、 $|\cos \theta_{\mu-m}|$ は最大値となる。**2a-2d** の ETDM は、各化合物間で顕著な変化を示さなかった。一方、MTDM の値では、化合物 **2b**, **2c** は **2a**, **2d** と比較して著しく増加する傾向を示した。これは分子構造と程良い相関を示し、化合物の二面角(θ)が減少するに伴って、MTDM が増加することが確認された。これらの値から求めた $|g_{abs}|$ 値の大きさは実測と理論で異なるが、大小関係は一致した。

Table 3-3. (*S,S*)-**2a-d** の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における μ , m , $\theta_{\mu-m}$ 及び g_{abs}

Comp.	Point group	θ_1 (calc.)	θ_2 (calc.)	$ m_{gr} $ (erg·G ⁻¹)	$ \mu_{gr} $ (esu·cm)	Dipole angle($\theta_{\mu-m}$)	g_{abs} (calc.)	g_{abs} (exp.)
(<i>S,S</i>)- 2a	D_2	+65.9°	-97.6°	1.457×10^{-20}	434.7×10^{-20}	180°	-0.013	-0.0032
(<i>S,S</i>)- 2b	D_2	+51.6°	-98.0°	2.905×10^{-20}	370.2×10^{-20}	180°	-0.031	-0.0150
(<i>S,S</i>)- 2c	D_2	+58.3°	-103°	2.660×10^{-20}	342.8×10^{-20}	180°	-0.031	-0.0088
(<i>S,S</i>)- 2d	C_2	+63.4°	-92.5° -94.4°	1.803×10^{-20}	383.2×10^{-20}	179°	-0.019	-0.0054

次に、比較のために(*S*)体のエチレン架橋されたビナフチル単量体(**15'**)と(*S,S*)-**2c** の UV および CD スペクトルを以下に示した(Fig. 3-10a-b)。

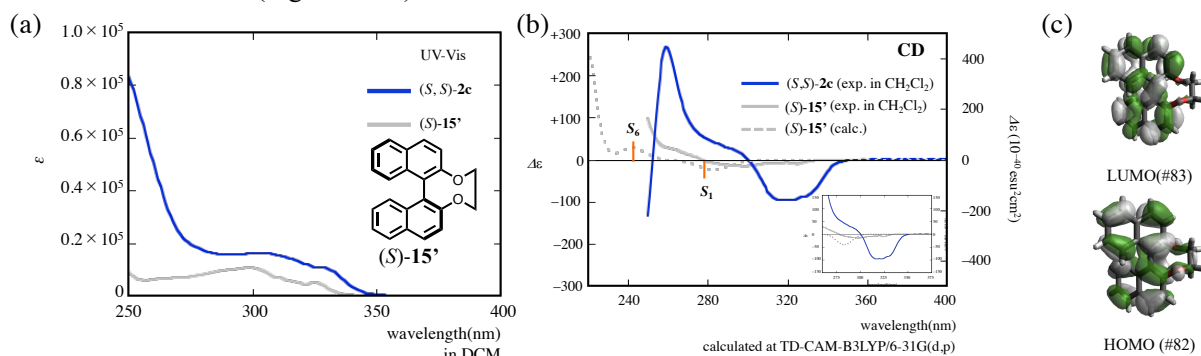


Fig. 3-10 (a) (*S*)体の **15'**, **2c** の UV スペクトル(298 K, [(*S*)-**15'**] $c = 2.0 \times 10^{-5}$ [M]), (b) (*S*)体の **15'**, **2c** の CD スペクトル及び(*S*)-**15'**の CD スペクトルのシミュレーション, (c) (*S*)-**15'**の分子軌道図(HOMO, LUMO)

Table 3-4. (*S*)-**15'**の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移

State	Excitation energies / nm (Oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	283.47 (0.2628, -66.1627)	81 \rightarrow 84	0.21503
		82 \rightarrow 83	0.64045

UV スペクトルでは、(*S,S*)-**2c** は(*S*)-**15'**と比べてレッドシフトしていることから共役長の伸長が確認された(Fig. 3-10a)。一方で、CD スペクトルにおいては、第一コットン効果における化合物(*S*)-**15'**の非対称性因子(g_{abs})の値は -2.0×10^{-3} を示し、化合物(*S,S*)-**2c**と比較して $|g_{\text{abs}}|$ の値が減少することを示した。そこで、キラル光学特性の強度が増幅した原因について調査するために、先述と同様の手法を用いて検討することにした。DFT 計算から求めた(*S*)-**15'**の最安定構造(B3LYP/6-31G(d,p) level))を用いて、TD-DFT 計算(TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level)を行い、CD スペクトルおよび第一コットン効果における ETDM, MTDM, $\theta_{\mu-m}$ の値を求めることとした。TD-DFT 計算から求めた化合物(*S*)-**15'**の CD スペクトルは、実測の波形と類似し、矛盾しない結果を与えた(Fig. 3-10b)。また、第一コットン効果における $S_0 \rightarrow S_1$ の遷移は、主に HOMO から LUMO への遷移であることを示した(Fig. 3-10b-c, Table 3-4)。

次に、*S* 体の **15'**, **2c** の $S_0 \rightarrow S_1$ の遷移における ETDM, MTDM, $\theta_{\mu-m}$ を求めた(Fig. 3-11, Table 3-5)。各パラメータを比較すると、ETDM, $\theta_{\mu-m}$ は大きな変化が確認されなかった。一方で、(*S,S*)-**2c** と(*S*)-**15'**の MTDM を比較すると、ビナフチルを 8 の字型構造にすることで大幅な増加を示した。

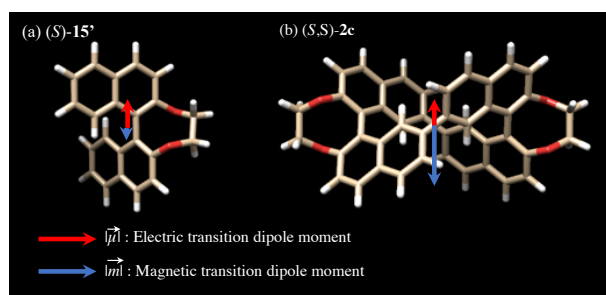


Fig. 3-11 *S* 体の **15'**, **2c** の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における遷移双極子モーメント

Table 3-5 *S* 体の **15'**, **2c** の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における μ , m , $\theta_{\mu-m}$ 及び g_{abs}

Comp.	Point group	θ_1 (calc.)	θ_2 (calc.)	$ m_{\text{gr}} $ ($\text{erg} \cdot \text{G}^{-1}$)	$ \mu_{\text{gr}} $ ($\text{esu} \cdot \text{cm}$)	Dipole angle($\theta_{\mu-m}$)	g_{abs} (calc.)	g_{abs} (exp.)
(<i>S</i>)- 15'	C_2	+63.8	—	0.158×10^{-20}	398.3×10^{-20}	177°	-0.00159	-0.0020
(<i>S,S</i>)- 2c	D_2	+58.3°	-98.0°	2.660×10^{-20}	342.8×10^{-20}	180°	-0.031	-0.0088

3-9-2. PL/CPL スペクトル測定

化合物 **2a-2d**, **15'** は溶液状態で紫外光を照射すると青紫色の発光を示した。そこで、*(S,S)/(R,R)*-**2a-2d** 及び *(S)*-**15'** のジクロロメタン溶液で発光(PL)及び円偏光発光(CPL)スペクトルの測定を行った(Figure 3-12, 13)。環状二量体の CPL スペクトルから *S* 体では負の値、*R* 体では正の値を示す CPL スペクトルを示し、CD スペクトルから得られた第一コットン効果の符号と同一であることが示され、1,1'-ビナフチルユニットの二面角(θ)が励起状態でも鋭角に固定化されていると考えられる。また、*S* 体及び *R* 体の各環状二量体間の CPL スペクトルはミラーイメージとなるスペクトルが観測された。加えて、*S* 体の環状化合物間での CPL 強度(ΔI)を比較すると CD の時と同様の傾向を示した。

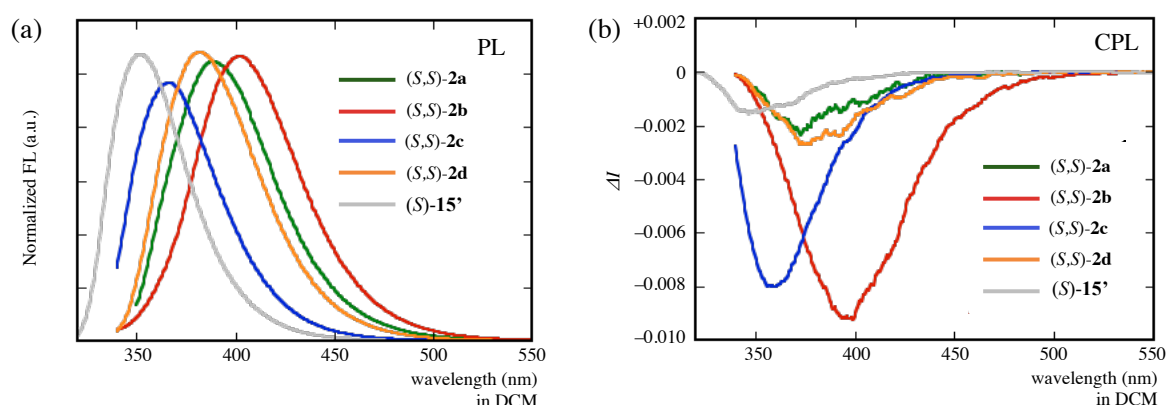


Fig. 3-12 *(S,S)*-**2a-2d**, *(S)*-**15'** の(a)PL スペクトル、(b)CPL スペクトル

(298 K, **2a** : $c = 1.3 \times 10^{-4}$ [M], **2b** : $c = 5.7 \times 10^{-6}$ [M], **2c** : $c = 9.4 \times 10^{-6}$ [M], **2d** : $c = 5.9 \times 10^{-6}$ [M])

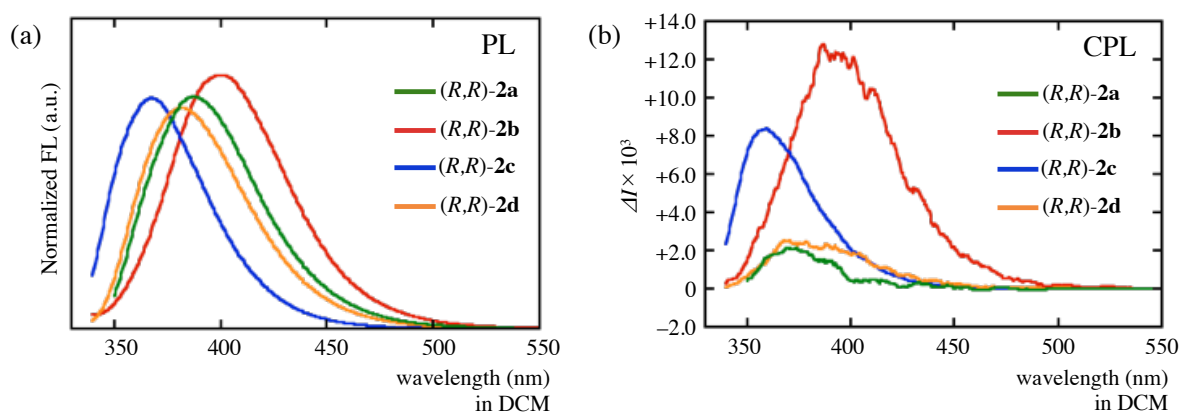


Fig. 3-13 *(R,R)*-**2a-2d** の(a)PL スペクトル、(b)CPL スペクトル

(298 K, **2a** : $c = 1.6 \times 10^{-4}$ [M], **2b** : $c = 4.2 \times 10^{-6}$ [M], **2c** : $c = 2.3 \times 10^{-5}$ [M], **2d** : $c = 6.3 \times 10^{-6}$ [M],)

S 体の環状二量体(**2a-2d**)及び単量体(**15'**)の発光特性を Table 3-6 に示した。中でも、発光の非対称性因子(g_{lum})の値に着目すると、CD スペクトルから求めた $|g_{abs}|$ 値の大小関係と一致した。中でも、 $|g_{abs}|$ が最も大きい化合物 **2b** は、 g_{lum} 値は -1.41×10^{-2} という大きな絶対値を示し、強い円偏光発光特性をもつことがわかった。また、単量体(**15'**)、環状二量体(**2c**)の CPL 特性を比較すると、(*S,S*)-**2c** の方が強いキラル光学特性を発現し、発光においても環状構造が有利であることが示された。

Table 3-6. (*S,S*)-**2a-d** 及び(*S*)-**15'**の発光特性

Comp.	λ_{ex}	λ_{PL}	Φ	$g_{lum, MAX} / \lambda_{CPL}$
(<i>S,S</i>)- 2a	320 nm	389 nm	0.31	$-3.8 \times 10^{-3} / 358 \text{ nm}$
(<i>S,S</i>)- 2b	310 nm	403 nm	0.12	$-1.4 \times 10^{-2} / 359 \text{ nm}$
(<i>S,S</i>)- 2c	307 nm	367 nm	0.28	$-1.1 \times 10^{-2} / 345 \text{ nm}$
(<i>S,S</i>)- 2d	300 nm	382 nm	0.36	$-3.8 \times 10^{-3} / 358 \text{ nm}$
(<i>S</i>)- 15'	280 nm	352 nm	0.26	$-1.6 \times 10^{-3} / 342 \text{ nm}$

ここで、 g_{lum} と分子構造との関係について調査するために、TD-DFT 計算を用いて電子励起状態における各環状化合物及び単量体の分子構造及び $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の ETDM(μ), MTDM(m)の大きさ及び 2 つの遷移双極子モーメントなす角度($\theta_{\mu-m}$)を見積もることとした。具体的には、3-9-1 で得られた TD-DFT 計算での構造を用いて、TD-DFT 計算(TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) level)で最適化→振動解析(虚数解が 0 になるまで)を行うことで得た。TD-DFT 計算より得られた最適化構造から求めた二面角(θ_1, θ_2)の値、ETDM(μ), MTDM(m)の大きさ及び 2 つの遷移双極子モーメントなす角度($\theta_{\mu-m}$)及び g_{lum} の値を Table 3-7 に示した。また、Fig. 3-14 には、求めた ETDM(μ), MTDM(m)のベクトルを図示した。

分子構造においては DFT 計算から求めた基底状態の構造と比較して、(*S,S*)-**2a, 2b, 2d** の対称性が低下する結果となった。また、1,1'-, 7,7'-ビナフチルユニットの二面角(θ_1, θ_2)は、基底状態よりも狭くなりナフタレユニット間のねじれが緩和し、発色団(ナフタレン)間の距離が近接した。中でも、**2b, 2c** の二面角(θ_1)は、他と比較してより狭くなっていることが示された。

次に、環状化合物(*S,S*)-**2b-d** 及び(*S*)-**15'**の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移における ETDM(μ), MTDM(m)の大きさ及び 2 つの遷移双極子モーメントなす角度($\theta_{\mu-m}$)及び $|g_{lum}|$ の値を比較した。全ての環状化合物において ETDM(μ)及び $\theta_{\mu-m}$ の値はほぼ同じ値を持つことが示された。一方で、MTDM(m) の値は、実測の $|g_{lum}|$ 値が大きな **2b, 2c** で最も大きな値を示し、**2a, 2d** と比較して 1.4 倍以上増加していた。それに伴って、理論的に求めた g_{lum} の絶対値は、MTDM(m)の値が大きな **2b, 2c** では大きく、MTDM(m)の値が小さな **2a, 2d** では値が小さくなる傾向を示した。これは、実測の $|g_{lum}|$ の大小関係と非常によく一致していた。

次に 8 の字型構造の優位性を調査するために、単量体(*S*)-**15'**と環状体(*S,S*)-**2c** との比較をおこなった。TD-DFT 計算の結果から、単量体と比較して 8 の字型構造では MTDM(m)の値が 10 倍ほど増幅されることが示された。一方で、ETDM(μ)の変化はそこまで大きくないことから、8 の字型構造にすることで効率的に $|g_{lum}|$ の値を増幅させることが可能であると考えられる。

Table 3-7. (S,S)-2a-d 及び (S)-15' の励起状態の計算結果

	(S,S)-2a	(S,S)-2b	(S,S)-2c	(S,S)-2d	(S)-15'
Point Group	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2
θ_1 (°)	+53.4°	+39.5°	+48.1°	+53.2°	+52.9°
	+65.1°	+49.1°	+56.6°	+64.1°	
θ_2 (°)	-101.5°	-113.7°	-115.3°	-91.3°	-
		-113.8°		-92.4°	
$ \mu_{ex} $ [esu·cm]	425.5×10^{-20}	409.9×10^{-20}	365.7×10^{-20}	418.9×10^{-20}	486.709×10^{-20}
$ m_{ex} $ [erg·G ⁻¹]	1.859×10^{-20}	2.678×10^{-20}	2.675×10^{-20}	1.626×10^{-20}	0.234×10^{-20}
$\theta_{\mu-m}$	108.5°	110.6°	111.6°	107.9°	131.2°
$g_{lum} \times 10^{-3}$ (calc.)	-5.54	-9.21	-10.8	-4.77	-1.27

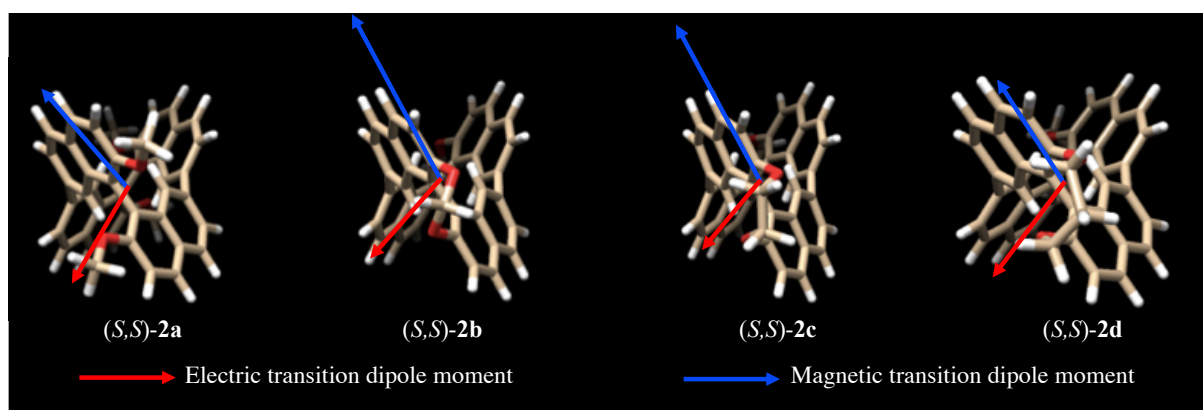


Fig. 3-14 (S,S)-2a-2d の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移における磁気・電気遷移双極子モーメント

最後に発光過程における $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移に関与する分子軌道図を示した (Table 3-8, Fig. 3-15)。一連の 8 の字型構造を持つ化合物の分子軌道図を比較すると励起状態において、二面角(θ_1)の値が狭い方の 1,1'-ビナフチルユニットのナフタレン間でスールスペース相互作用が見られた。また、より発色団間の距離が近い **2b**, **2c** においては分子全体に電子が非局在化していた。このような現象が観測された **2b**, **2c** では、その MTDM, g_{lum} の値が大きくなる傾向を示した。それとは対照的に、**2a**, **2d** においては、二面角(θ_1)が狭い方の 1,1'-ビナフチルユニットの側に電子が局在化し、MTDM, $|g_{lum}|$ の値が小さくなる傾向が見られた。

Table 3-8. (*S,S*)-**2a-2d** の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移

State	Comp.	Excitation energies / nm (Oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	(<i>S,S</i>)- 2a	362.78 (0.2343, -254.7765)	164 → 165	0.67177
			164 → 167	-0.11369
	(<i>S,S</i>)- 2b	376.55 (0.2095, -399.1220)	154 → 155	-0.67188
	(<i>S,S</i>)- 2c	356.46 (0.1762, -377.3918)	160 → 164	0.10671
			162 → 163	0.66582
	(<i>S,S</i>)- 2d	360.83 (0.2284, -209.7724)	170 → 171	0.68071

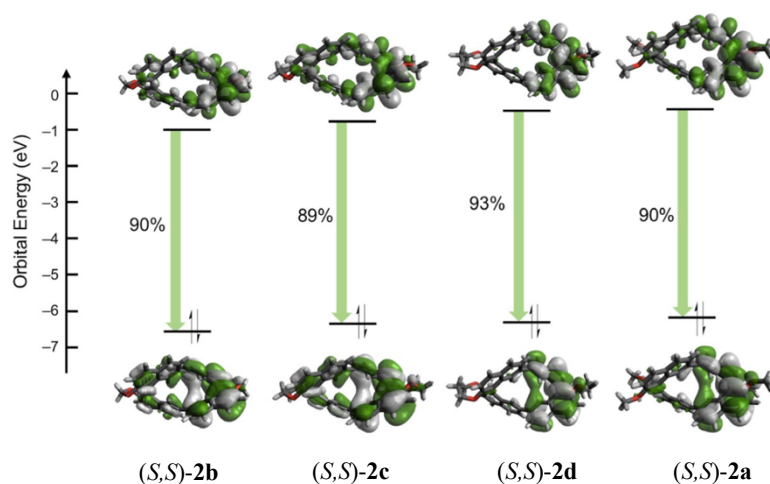


Fig. 3-15 (*S,S*)-**2a-d** の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移における分子軌道図

3-10. 第3章まとめ

光学活性な 1,1'-ビナフチル誘導体の 2,2' をアルキル鎖で架橋した前駆体(**14-16**)を合成し、Ni(cod)₂を用いたホモカップリング反応を行うことで、目的物である環状ビナフチル二量体 **2b-2d** を選択的に合成することに成功した。**2b,2d** の X 線結晶構造解析及び DFT 計算から求めた **2a-d** の最適化構造から全ての環状化合物が 8 の字型の構造を持つことを示した。加えて、**2a-2d** の構造を比較すると、**2b < 2c < 2d, 2a** の順で 1,1'-ビナフチルユニットの二面角(θ_1)は増加していき、架橋部位の炭素数に依存することを示した。

これらの 8 の字型分子 **2a-2d** の CD, CPL スペクトルから求めた非対称性因子の絶対値は、二面角(θ_1)の大きさと相関を示すことが明らかとなった。これは、TD-DFT 計算から、二面角の減少に伴って磁気遷移双極子モーメントが著しく増大することに由来した。また、TD-DFT 計算から求めた $|g_{\text{abs}}|$, $|g_{\text{lum}}|$ 値は実測の大小関係と一致した。次に、架橋された環状ビナフチル二量体とビナフチル単量体のキラル光学特性を比較すると、CD、CPL の非対称性因子の絶対値が大幅に増加し、8 の字型構造がキラル光学特性に対して有利であることを示した。これは、8 の字型構造を持つことで磁気遷移双極子モーメントのみが大幅に増幅することに由来することを基底及び励起状態の TD-DFT 計算から明らかにした。

参考文献

- [1] M. Stępień, N. Sprutta, and L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4288-4340.
- [2] B. Thulin, and O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *18*, 929-930.
- [3] H. Irngartinger, W. R. K. Reibel, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1768–1771.
- [4] B. Thulin, and O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Sect. B*, **1976**, *30*, 688-690.
- [5] E. M. Kosower, H. Dodiuk, B. Thulin, and O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Sect. B*, **1977**, *31*, 526-528.
- [6] (a) T. V. V. Ramakrishna, and P. R. Sharp, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3079-3081; (b) W. Nakanishi, T. Matsuno, J. Ichikawa, and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6048-6051; (c) T. Matsuno, K. Kogashi, S. Sato, and H. Isobe, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 6456-6459.
- [7] M. Saikawa, T. Nakamura, J. Uchida, M. Yamamura, and T. Nabeshima, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 10727-10730.
- [8] (a) A. Ushiyama, S. Hiroto, J. Yuasa, T. Kawai, and H. Shinokubo, *Org. Chem. Front.*, **2017**, *4*, 664-667; (b) K. Goto, R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Ueno, T. Kawai, and H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10333-10336.

第 4 章 1,1'-ビナフチルユニットで固定化された環状[5]ヘリセンの合成とキラル光学特性

4-1. 背景

複数のベンゼン環がらせん構造になるようにオルト縮環したヘリセン類は、末端のベンゼン環同士の立体障害に由来したらせん構造を持つキラルな分子骨格の 1 つである。これまでヘリセン骨格を用いた独特な構造を持つ類縁体が開発され、トポロジー化学^[1-3]、超分子化学^[4, 5]、不斉合成^[6, 7]、キラル光学特性^[8-11]などの様々な分野で研究されている。中でも、ヘリセンを基本骨格とした CPL 色素の開発が盛んに行われており、非対称性因子($|g_{lum}|$)の値が大きな色素開発を目指した分子設計の確立が目指されているが、その実例は極めて少ない。例えば、森らによって、2 つの[6]ヘリセンユニットを X, S 字型に配置することで顕著な CPL 特性が発現することが報告された(Fig. 4-1)^[12]。また、廣瀬、松田らによって、 D_2 対称性を持つ 8 の字型[5]ヘリセン 2 量体が合成され、一般的な有機分子と比較して大きな $|g_{lum}|$ 値($= 0.015$)を持つことが報告された(Fig. 4-1)^[13]。

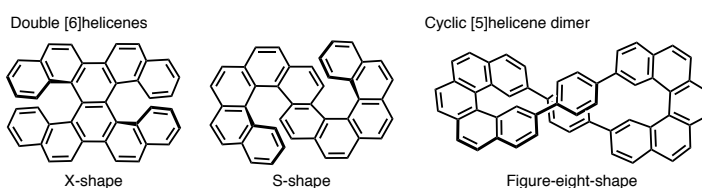


Fig. 4-1 顕著な CPL 特性を示すヘリセン類縁体

4-2. 目的

今回、ヘリセン骨格を用いた顕著な CPL 特性を導く新たな分子を開発することを目的として、[5]ヘリセンのねじれを 1,1'-ビナフチルユニットで固定化した 8 の字型の環状分子 **6** を設計した。TD-DFT 計算(TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level)から求めた [5]ヘリセンの S_1 遷移における非対称性因子の値は、らせんピッチ(L)のわずかな変化に伴って増加することが予測された。従って、室温で容易にらせんのピッチが変化する[5]ヘリセンを固定化することで、顕著なキラル光学特性が発現すると予測した(Table 4-1)。また、さらに固定化することを狙いとして、エチレンジオキシル基($-OCH_2CH_2O-$)で架橋されたビナフチル骨格を用いた。また、化合物 **6** の[5]ヘリセンの立体構造は幾何学的に R 体のビナフチルに対して M 体になると予想される。

本章では、今回設計した化合物 **6** を合成し、そのキラル光学特性について調査した。

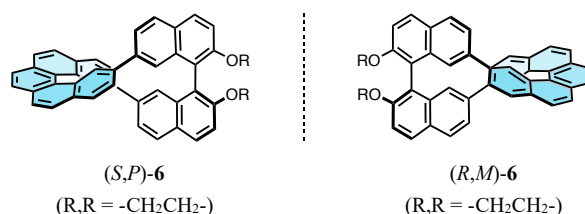


Fig. 4-2 目的物(R,M)/(S,P)-6

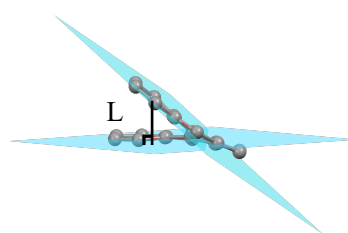


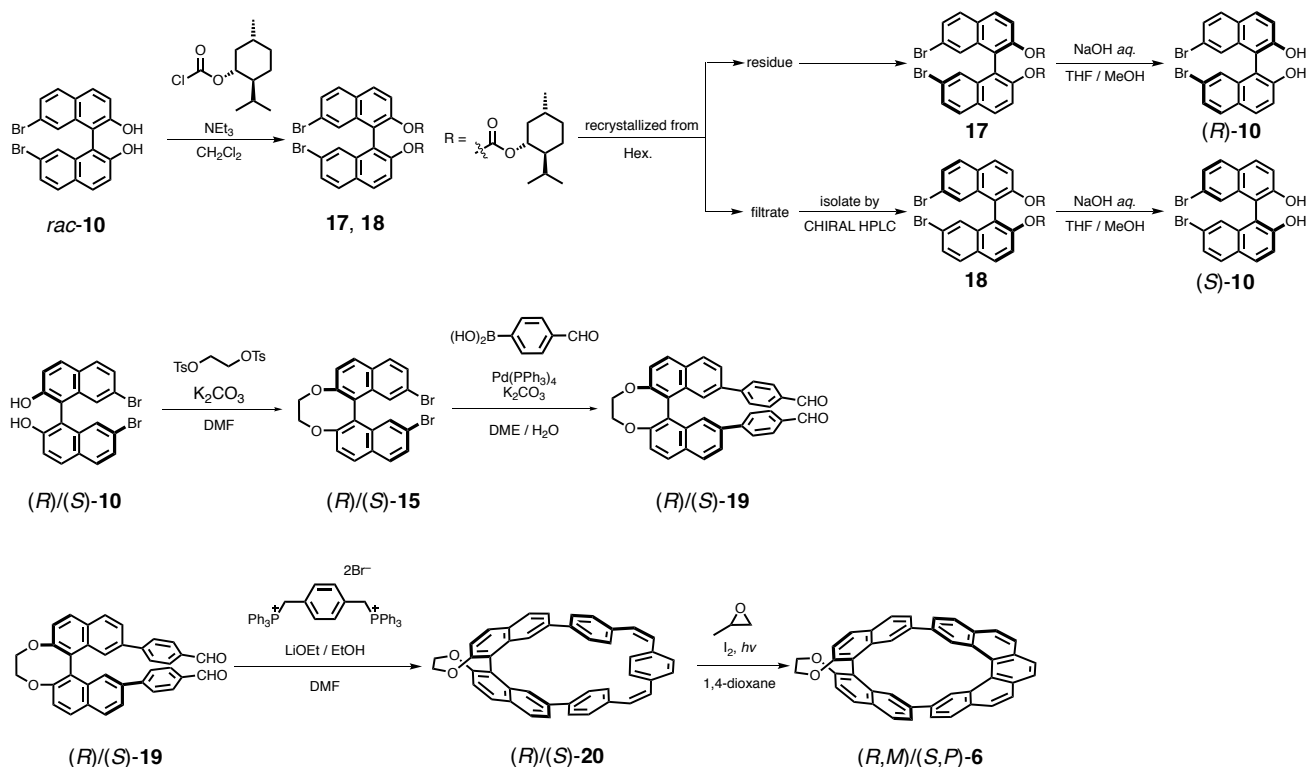
Fig. 4-3 (M)-[5]ヘリセンの L の定義

Table 4-1 (M)-[5]ヘリセンの S_1 の遷移の μ , m , g_{abs} と L の関係性

L/Å	$\mu/\text{esu} \cdot \text{cm}$	$m/\text{erg} \cdot \text{G}^{-1}$	$\cos \theta_{\mu-m}$	g_{abs}
1.93	13.8×10^{-20}	0.023×10^{-20}	1	6.8×10^{-3}
2.03	16.2×10^{-20}	0.039×10^{-20}		9.6×10^{-3}
2.10	19.2×10^{-20}	0.055×10^{-20}		11.4×10^{-3}
2.15	22.5×10^{-20}	0.071×10^{-20}		12.6×10^{-3}
2.16	26.4×10^{-20}	0.087×10^{-20}		13.2×10^{-3}

4-3. (*R,M*)/(*S,P*)-6 の合成経路

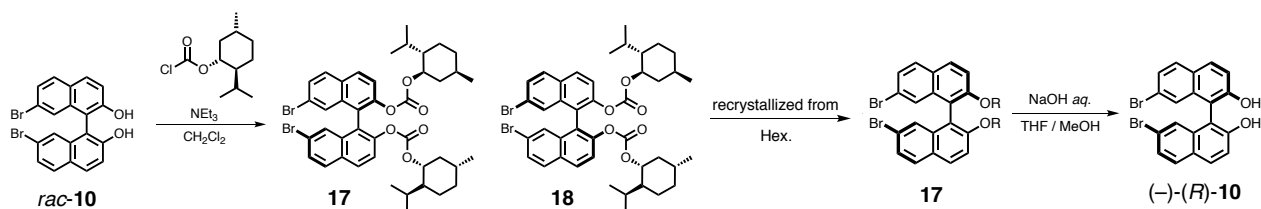
化合物(*R,M*)/(*S,P*)-6 の合成経路を Scheme. 1 に示した。エナンチオピュアなビナフチル誘導体(**19**)から Wittig 反応を用いた環化反応により、前駆体(*R*)/(*S*)-**20** を合成する。その後、前駆体 **20** を用いた光閉環反応を行い、[5]ヘリセン骨格を導くことで目的物(*R,M*)/(*S,P*)-6 を得る計画である。



Scheme 4-1 (*R,M*)/(*S,P*)-6 の合成経路

4-4. (-)-メントール基を用いた *rac*-10 の光学分割^[13]

ジアステレオマー法を用いた *rac*-10 の光学分割を行うために、*rac*-10 のジクロロメタン溶液にトリエチルアミンを添加後、(-)-クロロギ酸メントールを作用させることで、ジアステレオマー混合物 **17, 18** を得た。得られたジアステレオマー混合物からヘキサンで3回再結晶することで **17** を単離した。その後、塩基性条件下で **17** を加水分解することにより **10** を合成した(Scheme 4-2)。



Scheme 4-2 **17, 18**, (*R*)-**10** の合成経路

得られた **10** の比旋光度を測定したところ、 $[\alpha]_D^{25} = -210^\circ$ (CH_2Cl_2 , $c = 0.0906$)を示した。これは第2章で得られた(*R*)-**10** の比旋光度と一致することから、化合物 **17** から得られた **10** の絶対立体配置は *R* 体と特定された。一方で、化合物 **18** は、**17** の再結晶時に得られた濾液中に多く含まれているが微量の **17** を

含んでいたため、HPLC を用いた単離を検討した。固定層にキラルカラム(Daicel CHIRALPAK IA-3 ($\phi=20$ mm, $L=250$ mm))を装着し、ヘキサン : ジクロロメタン = 1 : 7 を展開溶媒として、流速 6.0 mL/min で、保持時間 14.6 分の **18** を単離した(Fig. 4-4)。その後、塩基性条件下で **18** を加水分解することで **10** を合成した。この時に得られた **10** の比旋光度測定を行い、 $[\alpha]_D^{25}=+210^\circ$ (CH_2Cl_2 , $c=0.0724$)を示した。従って、化合物 **18** から得られた **10** の絶対立体配置は *S* 体と特定された。

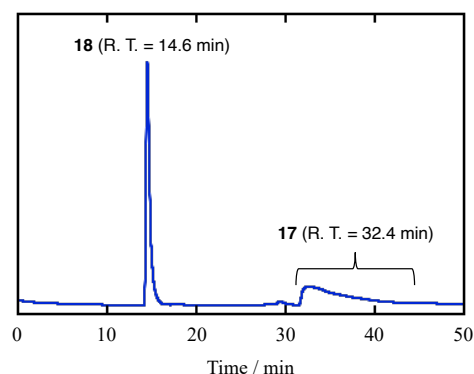
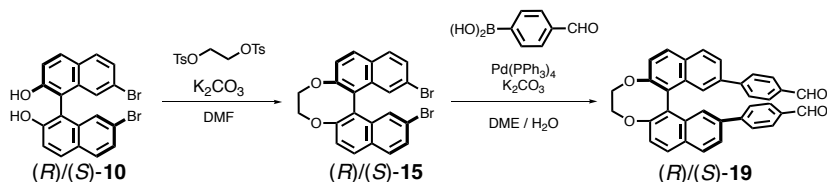


Fig. 4-4 再結晶前のジアステレオマー混合物(**17**, **18**)の HPLC チャート

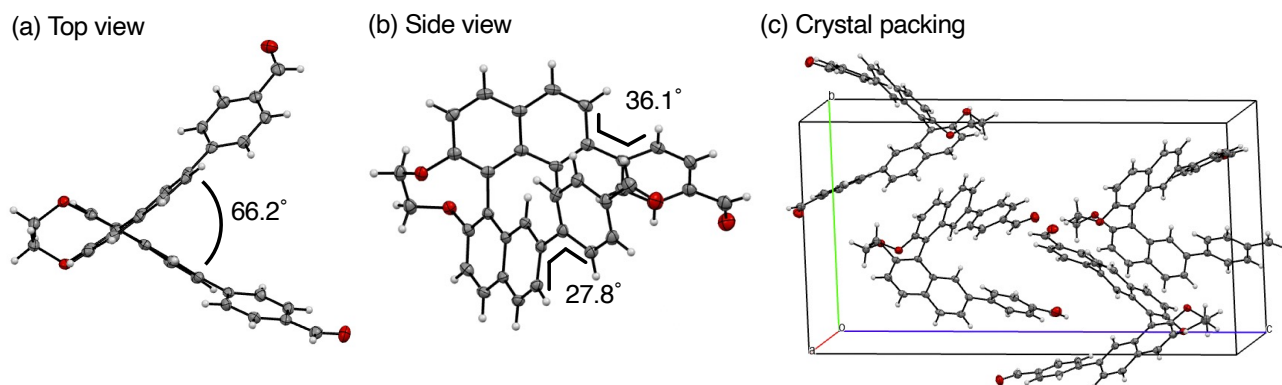
4-5. (*R*)/(*S*)-**19** の合成及び X 線結晶構造解析

4-4 で得られたエナンチオピュアな(*S*)-**10** から、第 3 章と同様の手法を用いて、(*S*)-**15** を合成した。その後、Pd 触媒を用いた、鈴木・宮浦クロスカップリング反応を用いて *p*-ホルミルフェニル基を 7,7' 位に導入した化合物(*S*)-**19** を収率(82%)で得た(Scheme 4-3)。



Scheme 4-3 (*R*)/(*S*)-**19** の合成経路

また、(*S*)-**19** の単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った(Fig. 4-5)。(*S*)-**19** の 1,1'-ビナフチル骨格の二面角は 66.2° を示し、化合物 **15** とほぼ一致していた。導入されたフェニル基とナフチル基間のねじれ角は 36.1° , 27.8° をとり、比較的平面に近い角度を示した。

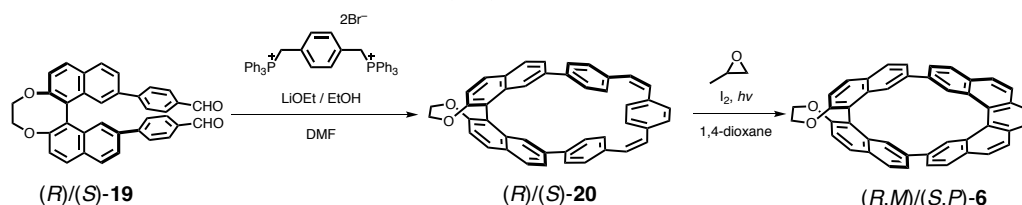


Crystal Data for (*S*)-**19**; CuK α ($\lambda=1.54184$ Å), orthorhombic, $P2_12_12_1$ $a=7.25390(10)$ Å, $b=13.92700(10)$ Å, $c=26.0900(3)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=2635.74(5)$ Å³ $Z=4$, $d_{\text{calc}}=1.312$ g/cm³, GOF = 1.048, $R_1=0.0281$ ($I>2\sigma$), $wR_2=0.0691$ ($I>2\sigma$), Flack parameter = $-0.08(8)$

Fig. 4-5 (*S*)-**19** の X 線結晶構造解析

4-6. (R,M)/(S,P)-6 の合成^[14-17]

化合物 **6** の合成は、Scheme 4-4 に従って行なった。前駆体 **20** の合成は、Wittig 反応を用いた環化反応を検討した。アルゴン雰囲気下でリチウムエトキシドのエタノール溶液を -40°C で冷却された DMF へ加えた。そこに、滴下ロートを用いて (S)-**19**、ホスホニウム塩の DMF 溶液をゆっくりと滴下することで、(S)-**20** を収率 26% で得た。次に、(S)-**20**, I_2 , プロピレンオキシドの 1,4-ジオキサン溶液に高圧水銀灯用いた UV 照射を行うことで、[5]ヘリセン骨格を持つ (S,P)-**6** を収率 96% で合成した。



Scheme 4-4 (R,M)/(S,P)-6 の合成経路

4-7. rac-6 の X 線結晶構造解析

(S,P)-**6**, (R,M)-**6** を質量比 1:1 で混合して作成した rac-**6** をクロロベンゼン-ヘキサンから再結晶することで単結晶が得られたので X 線結晶構造解析を行った (Fig. 4-6)。結晶中で化合物 **6** は C_1 対称性の 8 の字型環状構造をもち、(S,P)/(R,M)-**6** が交互積層型にパッキングしていた。また、単位格子中にクロロベンゼンが 2 分子存在していた。化合物 **6** の [5]ヘリセンの立体構造は、R 体のビナフチルに対して M 体であることを示した。さらに、化合物 **6** の [5]ヘリセンの構造に着目すると、単量体のねじれ角 (θ_3 , θ_4) と近い値を示した。一方で、[5]ヘリセンのらせんピッチ (L) は、単量体の平均値 (2.11) と比較して 0.09 Å 伸長していた。

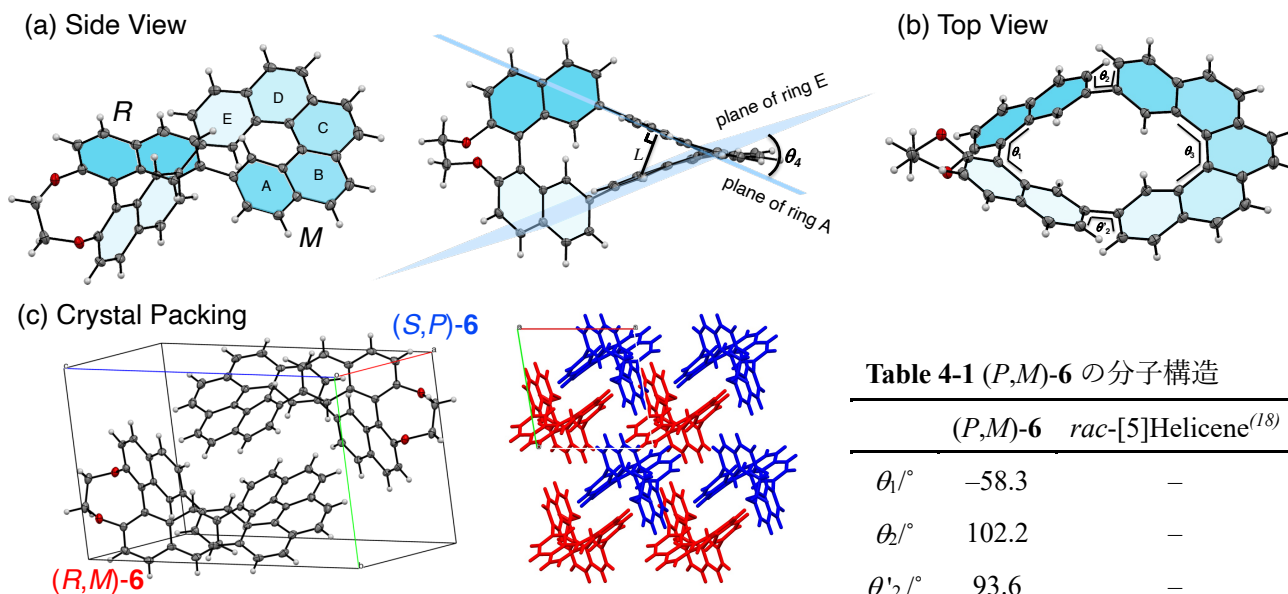


Table 4-1 (P,M)-6 の分子構造

	(P,M)-6	rac-[5]Helicene ⁽¹⁸⁾
$\theta_1/^{\circ}$	-58.3	—
$\theta_2/^{\circ}$	102.2	—
$\theta'_2/^{\circ}$	93.6	—
$\theta_3/^{\circ}$	-30.9	29.8, 32.1, -32.7
$\theta_4/^{\circ}$	44.6	48.3, 50.2, 51.3
L/Å	2.20	2.01, 2.19, 2.13

Crystal data of rac-**6**: CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å), $\text{C}_{50}\text{H}_{31}\text{ClO}_2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.94640(10)$ Å, $b = 10.35900(10)$ Å, $c = 16.8494(3)$ Å, $\alpha = 88.9420(10)^{\circ}$, $\beta = 86.9690(10)^{\circ}$, $\gamma = 80.6500(10)^{\circ}$, $V = 1710.53(4)$ Å³, $Z = 2$, $D_{\text{calc}} = 1.358$ g/cm³, GOF = 1.107, Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0495$, $wR_2 = 0.1220$, Final R indices [all data] $R_1 = 0.0541$, $wR_2 = 0.1250$.

Fig. 4-6 rac-6 の X 線結晶構造解析

4-8. (R,M)-6 の最適化構造とラセミ化障壁

DFT 計算(B3LYP/6-31G(d,p) level)を用いて(R,M)-6 の構造最適化を行い、得られた最適化構造は C_2 対称性を示した。Fig. 4-6 で定義された構造パラメータは、X 線結晶構造解析から得られた値とほぼ一致していた。次に、DFT 計算(B3LYP/6-31G(d,p) level)を用いて、化合物 6 のラセミ化障壁を求めた。その値は 62.6 [kcal/mol]を示し、室温下では容易にラセミ化が進行しないことが示唆された(Fig. 4-8)。また、化合物 6 の遷移状態における構造は C_1 対称性を持つ湾曲した平面構造を示した。

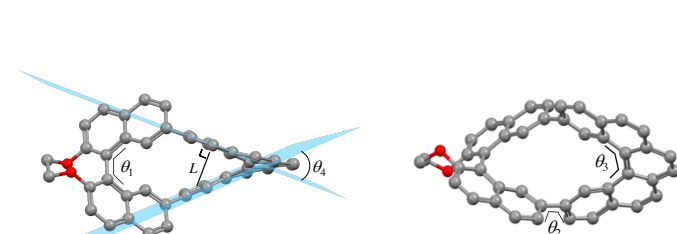


Fig. 4-7 (R,M)-6 の最適化構造

Table 4-3. (R,M)-6 の最適化構造のパラメータ

Point Group	$\theta_1/^\circ$	$\theta_2/^\circ$	$\theta_3/^\circ$	$\theta_4/^\circ$	$L/\text{\AA}$
C_2	-56.4	+113.5	-28.8	43.7	2.20

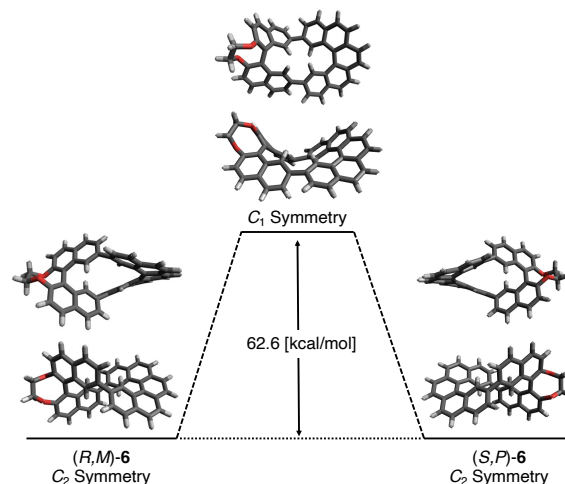


Fig. 4-8 (R,M)/(S,P)-6 のラセミ化障壁のエネルギーダイアグラム

4-9. (R,M)/(S,P)-6 の光学測定

化合物 6 のクロロホルム溶液における UV-Vis, PL, CD, CPL スペクトル及び蛍光寿命の測定を行った (Fig. 4-9)。

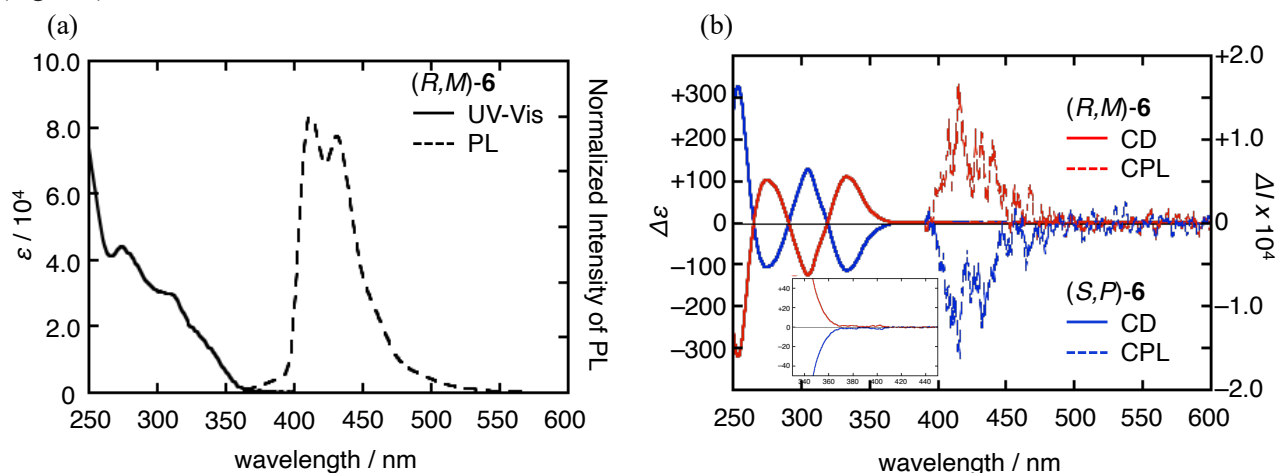


Fig. 4-9 (R,M)/(S,P)-6 の(a) UV-Vis, PL スペクトル, (b) CD, CPL スペクトル, (298 K, UV-Vis, PL, CD : $c = 1.0 \times 10^{-5}$ [M], CPL : $c = 1.0 \times 10^{-4}$ [M])

(R,M)-6 の UV-Vis スペクトルは、274, 310 nm に吸収極大を持ち、320-420nm 付近にかけて幅広い吸収帯が観測された。化合物 6 は溶液中で青色発光を示し、励起波長 330nm における発光スペクトルは、412,

431nm に発光極大を示し、450-600nm にかけて幅広い発光が観測され、発光量子収率は 0.033 であった (Fig. 4-9b)。また、励起波長 378nm、検出蛍光波長 413, 432nm における蛍光寿命を測定したところ、2 成分の蛍光寿命が観測され、励起状態において 2 種類の構造が存在すると考えられる (Fig. 4-10)。

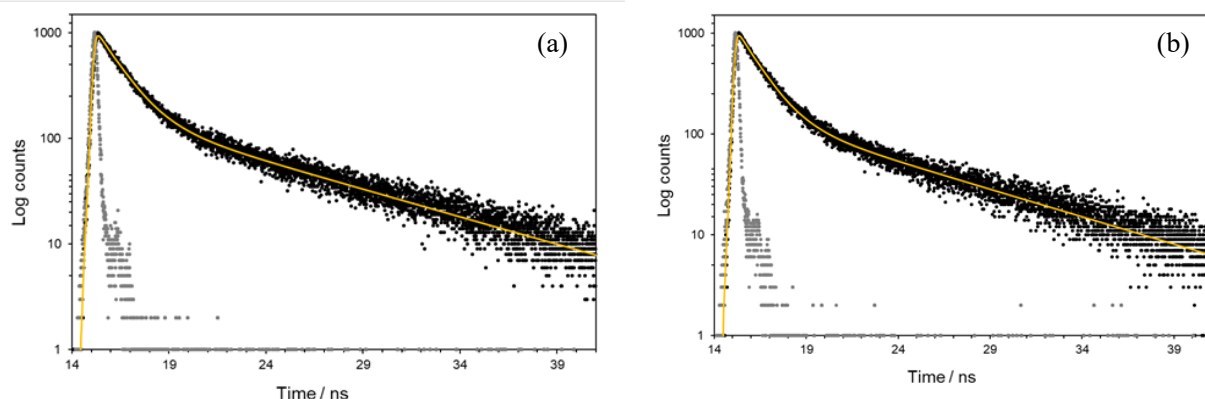


Fig. 4-10 (*R,M*)-6 の蛍光減衰曲線 (検出蛍光波長 : (a) 413 nm, (b) 432 nm, 298K, $c = 1.0 \times 10^{-5}$ M)

(*R,M*)/(*S,P*)-6 の CD 及び CPL スペクトルは、ミラーイメージとなるスペクトルが得られ、互いに鏡像異性体の関係にあることが示された。(*R,M*)-6 の CD スペクトルにおけるコットン効果は、360-420nm の弱い吸収に由来した正のコットン効果を示し、そこから短波長側へ進むにつれて明確な CD シグナルが観測された。また、最長波長側の正の CD シグナルから求めた g_{abs} の最大値は $+7.45 \times 10^{-3}$ ($\lambda = 338$ nm) を示した。しかしながら、今回の測定濃度では 360-420nm の CD シグナルが弱いため g_{abs} の値を求めることが困難であった。そこで、 1.0×10^{-4} [M] の (*R,M*)-6 のクロロホルム溶液で UV-Vis 及び CD スペクトルの測定を行い、360-420nm に波長領域における g_{abs} を求めたところ、400nm に 6.01×10^{-3} の値を示した。一方で、(*R,M*)-6 の CPL スペクトルは、最長波長の CD シグナルと符号が一致した。また、 g_{lum} の最大値は $+1.6 \times 10^{-2}$ を示し、 g_{abs} の値よりも増幅することが確認された。(*S,P*)-6 にも同様の傾向が観測された (Table 4-4)。

Table 4-4. (*R,M*)/(*S,P*)-6 の光学データ

Comp.	λ_{abs} [nm]	$g_{\text{abs, Max}} / \lambda$	λ_{ex} [nm]	λ_{PL} [nm]	Φ	τ/ns (413 nm)	τ/ns (432 nm)	$g_{\text{lum, Max}} / \lambda$
(<i>R,M</i>)-6	274 310	$+7.45 \times 10^{-3}$ (338 nm)	330	412 431	0.033	1.20 (46%) 8.18 (54%)	1.17 (49%) 7.90 (51%)	$+1.6 \times 10^{-2}$ (467 nm)
(<i>S,P</i>)-6	—	-6.97×10^{-3} (338 nm)	—	—	—	—	—	-1.3×10^{-2} (464 nm)

4-10. TD-DFT 計算を用いた(*R,M*)-6 の光学特性の調査

4-8 で得られた(*R,M*)-6 の最適化構造から TD-DFT 計算(TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level)を行い、UV-Vis, CD スペクトルのシミュレーション結果を示した(Fig. 4-11)。

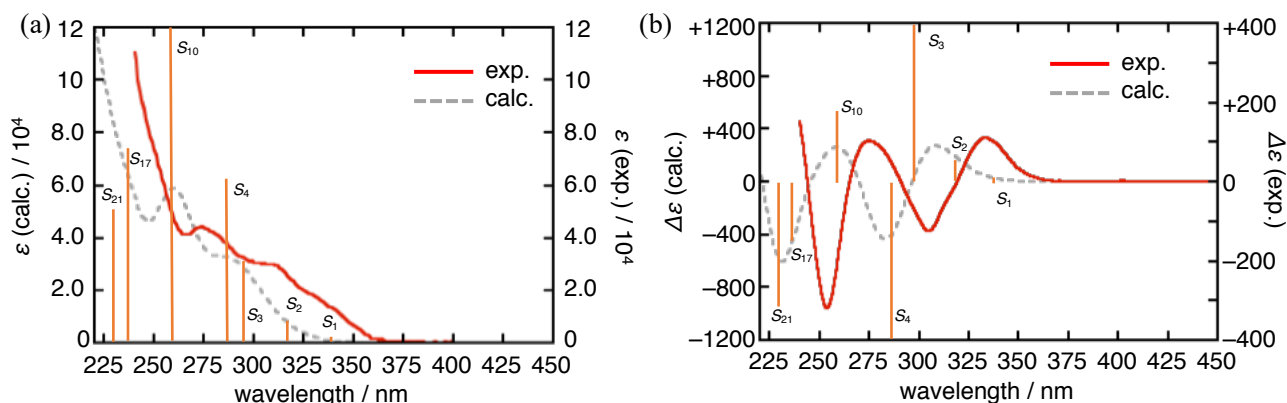


Fig. 4-11 TD-DFT 計算を用いた(*P,R*)-6 の(a)UV-Vis, (b)CD スペクトルのシミュレーション

計算から求めた UV-Vis 及び CD スペクトルの波形(灰色点線)は、実験的に得られたスペクトル(赤色実線)と類似していた。計算結果から、325-420nm の範囲で観測された吸収及び正のコットン効果は S_1 , S_2 , S_3 遷移に由来する。具体的に、UV-Vis 及び CD スペクトルの 360-420nm における弱い吸収及びコットン効果は振動子強度の小さい S_1 遷移($f = 0.0011$)に相当し、主に HOMO-2→LUMO, HOMO→LUMO+1 への遷移に由来する。また、これらの分子軌道図は、HOMO, LUMO では分子全体、HOMO-2, LUMO+1 ではヘリセンユニットに偏っており、 S_1 遷移は、化合物 6 の構造及びヘリセンユニットの構造に強く影響を受けると考えられる(Fig. 4-12)。また、 S_1 遷移に由来する g_{abs} の値は 9.32×10^{-3} ($m = 0.064 \times 10^{-20}$ [erg G⁻¹], $\mu = 27.673 \times 10^{-20}$ [esu cm], $\cos \theta_{\mu-m} = 1$)と求められ、実験的に得られた値(6.01×10^{-3})と比較的に近い値を示した。

次に、325-360nm における明確な吸収及び正のコットン効果は、 S_2 , S_3 遷移に由来し S_1 遷移と比較して振動子強度が大きいことに由来する。 S_2 , S_3 遷移はそれぞれ、HOMO-2→LUMO+1, HOMO→LUMO 及び HOMO-2→LUMO+1 への遷移に由来し、分子軌道図から S_3 遷移はヘリセンユニットの構造に強く影響を受けると考えられる。

Table 4-5. (*R,M*)-6 の S_1 , S_2 , S_3 遷移

State	Excitation energies / nm (f , R_{vel})	Nature
S_1	334.86 (0.0011, 1.8807)	151 → 154 -0.40853
		153 → 155 0.46158
S_2	313.76 (0.0438, 169.1092)	151 → 155 0.32585
		153 → 154 0.52933
S_3	298.55 (0.1427, 1132.8308)	151 → 155 0.49081

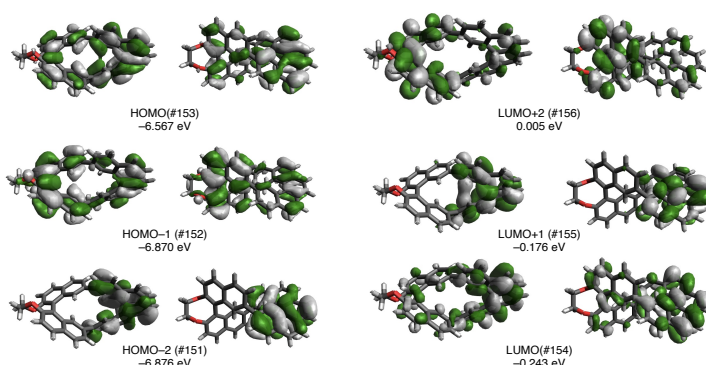


Fig. 4-12 (*R,M*)-6 分子軌道図

次に、TD-DFT 計算 (TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p))を用いた(*R,M*)-**6**の励起一重項(S_1)状態における構造最適化を行うことで、2つの構造(a, b)が得られた(Fig. 4-13)。励起状態の構造(a, b)を基底状態の構造と比較して、ヘリセンのピッチは 0.16 \AA , 0.37 \AA 伸長していた(Table 4-6)。これは、[5]ヘリセンと1,1-ビナフチルユニット間のねじれ角(θ)が平面化し、[5]ヘリセンユニットの内側の水素間の立体障害を解消するためである。

得られた励起状態の最適化構造(a, b)から求めた g_{lum} の値はそれぞれ 8.28×10^{-3} , 2.85×10^{-3} と示したが、実測において $|g_{\text{lum}}|$ は $|g_{\text{abs}}|$ より高い値が得られており、計算結果から再現を得ることはできなかった。これは、励起状態(構造 b)において対称性が低下し、 $|\cos\theta_{\mu-m}|$ が小さくなることに由来すると考えられる。しかし、その構造は限りなく C_2 対称性に近い。また、基底状態と比較した ETDM, MTDM は、[5]ヘリセンと1,1-ビナフチルユニット間のねじれ角(θ)が平面化するにつれて増幅し、MTDM の変化量の方が圧倒的に大きいことが示された。このことから、 C_2 対称性を維持しつつ、ねじれ角(θ)が平面化した構造の寄与があると推測される。

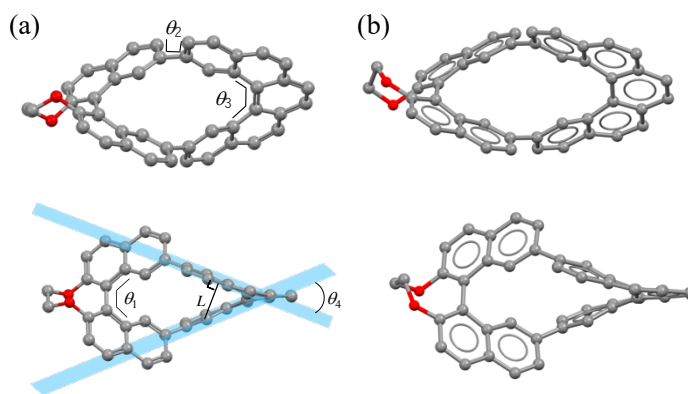


Fig. 4-13 (*R,M*)-**6** の励起一重項(S_1)状態の最安定構造 (a) C_2 対称性、(b) C_1 対称性

Table 4-6. (*R,M*)-**6** の励起及び基底状態の構造データ及び $\mu, m \cos\theta_{\mu-m} g$ 値

	Ground State	Excited State	
		a	b
Point Group	C_2	C_2	C_1
ΔG [kcal/mol]	—	0	347.1
$\theta_1/^\circ$	-56.4	-57.0	+56.5
$\theta_2/^\circ$	+113.5	+118.0	+133.9
$\theta_3/^\circ$	-28.8	-30.6	-21.7
$\theta_4/^\circ$	43.7	43.1	39.5
$L/\text{\AA}$	2.20	2.36	2.57
$\mu \times 10^{-20}$ [esu cm]	27.673	50.514	340.7
$m \times 10^{-20}$ [erg G $^{-1}$]	0.064	0.105	3.624
$\cos\theta_{\mu-m}$	1	1	0.067
g	$+9.32 \times 10^{-3}$	$+8.28 \times 10^{-3}$	$+2.85 \times 10^{-3}$

4-11. 第4章まとめ

本章では、キラルなビナフチルで固定化された環状[5]ヘリセン誘導体 **6** を 1,1'-ビナフチル前駆体(**15**)から 3 段階(総収率 20%)で合成した。X 線結晶構造解析から、(*rac*)-**6** の構造は 8 の字型の環状構造をもち、[5]ヘリセンの立体構造はビナフチルユニットの絶対立体配置によって決定された。DFT 計算から、化合物 **6** のラセミ化エネルギーは 62.6 [kcal/mol] と見積もられ、室温下でラセミ化しないことが示された。CD, CPL スペクトルにおいて明確なキラル光学特性が発現し、CPL における非対称性因子の値($|g_{\text{lum}}| = 1.3\text{--}1.6 \times 10^{-2}$)は一般的な有機分子と比較して大きな絶対値を持つことが示された。これは、[5]ヘリセンの構造をビナフチルで制御したことに由来する。

参考文献

- [1] G. Naulet, L. Sturm, A. Robert, P. Dechambenoit, F. Röhricht, R. Herges, H. Bock, and F. Durola, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 8930-8936.
- [2] X. Jiang, J. D. Laffoon, D. Chen, S. P. Pérez-Estrada, A. S. Danis, J. Rodríguez-López, M. A. Garcia-Garibay, J. Zhu, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 6493-6498.
- [3] J. Malinčič, S. Gaikwad, J. P. Mora-Fuentes, M. A. Boillat, A. Prescimone, D. Häussinger, A. G. Campaña, and T. Šolomek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, e202208591
- [4] G. R. Kiel, S. C. Patel, P. W. Smith, D. S. Levine, and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18456-18459.
- [5] K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura, S. Nakasako, and K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 695-699.
- [6] M. J. Narcis, and N. Takenaka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 21-34.
- [7] P. Aillard, A. Voituriez, and A. Marinetti, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 15263-15278.
- [8] X. Xiao, S. K. Pedersen, D. Aranda, J. Yang, R. A. Wiscons, M. Pittelkow, M. L. Steigerwald, F. Santoro, N. J. Schuster, and C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 983-991.
- [9] F. Zhao, J. Zhao, Y. Wang, H. T. Liu, Q. Shang, N. Wang, X. Yin, X. Zheng, and P. Chen, *Dalton Trans.*, **2022**, *51*, 6226-6234.
- [10] H. Oyama, M. Akiyama, K. Nakano, M. Naito, K. Nobusawa, and K. Nozaki, *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 3654-3657.
- [11] Y. Nakakuki, T. Hirose, and K. Matsuda, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 648-652.
- [12] H. Tanaka, M. Ikenosako, Y. Kato, M. Fujiki, Y. Inoue, T. Mori, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 38.
- [13] M. Bandin, S. Casolari, P. G. Cozzi, G. Proni, E. Schmohel, G. P. Spada, E. Tagliavini, and A. Umani-Ronchi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 491-497.
- [14] H. Kubo, D. Shimizu, T. Hirose, and K. Matsuda, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9276-9281.
- [15] S. Shrestha, B. R. Bhattarai, B. Kafle, K. H. Lee, H. Cho, *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, *16*, 8643-8652.
- [16] L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, and M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3769-3775.
- [17] Y. Zhao, Y. Yang, and C. A. Wolden, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 2246-2254.
- [18] A. C. Bédard, A. Vlassova, A. C. Hernandez-Perez, A. Bessette, G. S. Hanan, M. A. Heuft, and S. K. Collins, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 16295-16302.

第5章 ナフタレンオリゴマーからなる二重らせん状分子の合成と性質

5-1. 背景

らせん構造を持つ分子は、DNA、タンパク質、デンプン骨格など、多くの生体分子に存在している。その中でも DNA は、2本のらせん鎖が絡み合った二重らせん構造をしていることが知られている。現在までに、二重らせん構造を模倣した単分子がいくつか報告されている^[1-9]。例えば、金属配位によって形成された二重らせん分子が報告され、その分子構造、光学特性、ホスト-ゲスト化学が研究されてきたが、一方で、二重らせん構造を持つ π 共役系分子の合成例は相対的に少ない。このような π 共役系からなる二重らせん構造は多くの科学者を魅了し、かつ、らせん構造に由来したキラル光学特性の発現が期待されているが、二重らせん構造の構築は以下の2つの条件を満たす必要があり、分子設計及び合成が困難である。

- (1) らせん構造を持つ鎖状 π 共役オリゴマーの調製。
- (2) そのオリゴマーのペアが分子間あるいは分子内で強固に絡み合う必要である。

現在、シクロオクタテトラエン (COT) のタブ型構造を利用した系で、フェニレンやチオフェンオリゴマーの二重らせん分子が合成されている^[10-12]。また、2つの1,1'-ビナフチル基の間にアセチレン基とフェニレン基が挿入された二重らせん構造を持つ分子も報告された^[13-15]。これらの分子の構造および光学的性質は明らかにされているが、二重らせん分子の溶液中での分子動力学および発光現象は未知のままである。特に、発光現象において、発光特性を有する π 共役系ユニットで構成されるキラルな構造から生じる円偏光発光 (CPL) が期待されるが、キラルな二重らせん構造に起因する CPL の特性はほとんど報告されていない。

5-2 目的

本章では、二重らせんナフタレンオリゴマー(Fig. 5-1a)の部分構造として考えられる、新規な二重らせん分子 **7** を設計した。この分子は、1,1'-ビナフチルユニットの軸不斉のキラリティーから生じるねじれに由来した一对の固定化らせんナフタレン三量体からなる二重らせん構造を持つことが予想される。さらに、安定な二重らせん構造を与えるために、2つのナフタレンオリゴマーの両側をエチレンジオキシル (-OC₂H₄O-) 基で結合させた。このような、二重らせん状に固定化されたナフタレンオリゴマーからどのようなキラル光学特性が発現するのかについて調査する。また、二重らせん構造を持つ分子の合成例は少ないので、キラル光学特性以外の性質についても検討する。

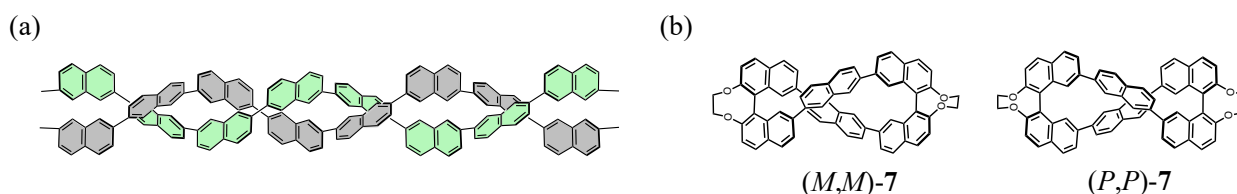
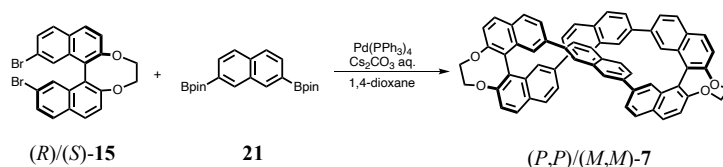


Fig. 5-1 (a) 二重らせんナフタレンオリゴマー, (b) 目的物 **7**

5-3. (P,P)/(M,M)-7 の合成

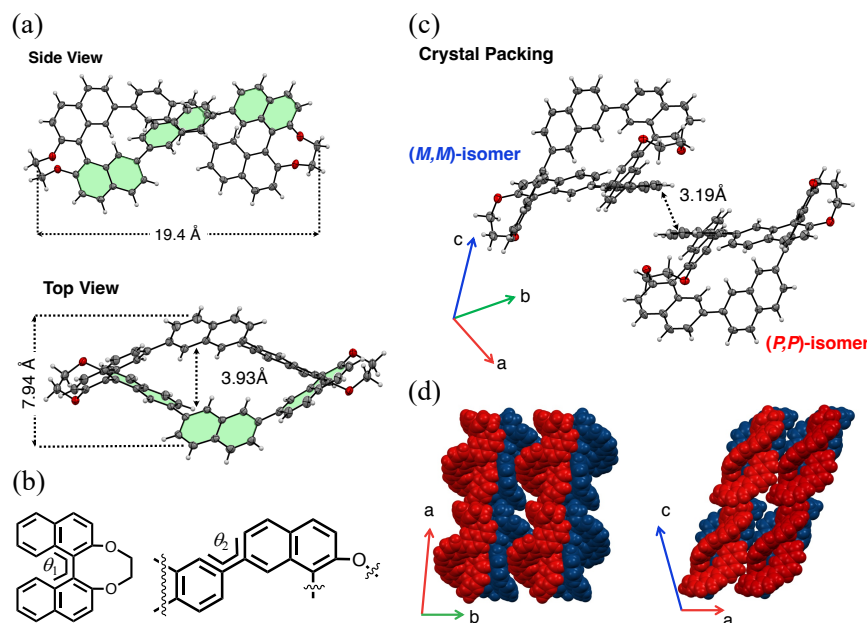
エナンチオピュアな(R)-**15**, ボロン酸エステル(**21**)を用いて、二重らせん分子である (P,P)-**7** の合成を試みた。合成は Scheme 5-1 に従って、触媒、塩基及び溶媒に Pd(PPh₃)₄, 炭酸セシウム水溶液、1,4-ジオキサンを反応条件として鈴木宮浦クロスカップリング反応を行うことで、目的物(P,P)-**7** を収率 4%で合成に成功した。また、同様の手法にて、(S)-**15** を用いて(M,M)-**7** を合成した。¹H, ¹³C NMR スペクトルから (P,P)/(M,M)-**7** の溶液状態では、D₂ 対称性を持つことが推測された。



Scheme 5-1 (P,P)/(M,M)-7 の合成

5-4. rac-7 の X 線結晶構造解析

エナンチオピュアな **7** の単結晶が得られなかった。そこで、合成した(M,M)-**7**, (P,P)-**7** を質量比 1:1 で混合して得た rac-**7** をクロロベンゼン-ヘキサンから再結晶することで良好な単結晶が得られたので単結晶 X 線構造解析を行なった。化合物 **7** は結晶中で C₁ 対称性を示した。(S)体の 1,1'-ビナフチルユニットを持つ化合物 **7** は、ナフタレン 3 量体が左巻きのらせん構造を維持しながら、1 対のナフタレン 3 量体が二重らせん状に配置された構造を持つことが明らかになった(Fig. 5-1a)。化合物 **6** の 2 つの 2,7-ナフチル基は同一方向を向くよう配置された分子構造を持つ。また、この分子の中央部のすぼんだ空孔は、長軸方向では 19.4 Å, 短軸方向では短い所で 3.93 Å, 長い所で 7.94 Åを示した。また、ナフチル基間の二面角(θ_1 , θ_2)の値は、 $\theta_1 = +59.7^\circ, +62.7^\circ$, $\theta_2 = +49.8^\circ, +142^\circ, +152^\circ, +45.5^\circ$ を示した(Fig. 5-2b)。次に、rac-**7** の結晶格子中には、(M,M)-**7**, (P,P)-**7** が 1 分子ずつ存在し、エナンチオマーの 2,7-ナフチル基間での π - π 相互作用が確認された(Fig. 5-2c)。また、この結晶は、(P,P)-**7**, (M,M)-**7** の層が *b* 軸方向に沿って、交互に積層するようなパッキングを示した(Fig. 5-2d)。



Crystal Data of rac-**7**; C₇₉H_{52.5}Cl_{2.5}O₄, F.W. = 1154.33, CuK α (λ = 1.54184 Å), triclinic, *P*-1, *a* = 11.48580(10) Å, *b* = 14.6630(2) Å, *c* = 18.3978(3) Å, α = 91.3260(10)°, β = 104.2970(10)°, γ = 103.6340(10)°, *V* = 2907.01(7) Å³, *Z* = 2, *d* = 1.319 g/cm³, *R*₁ = 0.0625 (*I* > 2 σ), *wR*₂ = 0.1873 (*I* > 2 σ), GOF = 1.039

Fig. 5-2 rac-**7** の X 線結晶構造解析 (a) (M,M)-**7** の構造、(b)二面角(θ_1 , θ_2)の定義、(c)rac-**7** の結晶格子、(d)rac-**7** のパッキング(赤色 : (P,P)-**7**, 青色 : (M,M)-**7**)

5-5. (P,P)/(M,M)-7 の光学測定

クロロホルム溶液中での(P,P)-7 の UV-vis スペクトル、蛍光スペクトル(Fig. 5-3a)及び(P,P)/(M,M)-7 の CD/CPL スペクトル(Fig. 5-3b)の測定を行なった。UV-vis スペクトルでは、230-365nm に吸収帯が観測された。具体的には、272nm($\epsilon = 2.1 \times 10^5 \text{ [M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$)に極大吸収を、325-365nm にかけて幅広い吸収を示した。また、励起波長 300nm での蛍光スペクトルは、390nm に発光極大を持ち、350-500nm 範囲での蛍光が観測され、蛍光量子収率は 17%を示した。

次に、(M,M)-7 の CD スペクトルでは、UV-vis スペクトルで吸収を示した波長領域にて明確なコットン効果が観測され、第一コットン効果における g_{abs} の最大値は -6.5×10^{-3} を示した。 $(\Delta\epsilon = 581 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, g_{\text{abs}} = +5.3 \times 10^{-3} \text{ at } 249 \text{ nm}; \Delta\epsilon = -128 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, g_{\text{abs}} = -0.70 \times 10^{-3} \text{ at } 272 \text{ nm}; \Delta\epsilon = 149.1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, g_{\text{abs}} = +1.4 \times 10^{-3} \text{ at } 285 \text{ nm}; \Delta\epsilon = -29.5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, g_{\text{abs}} = -6.5 \times 10^{-3} \text{ at } 352 \text{ nm})$ 。一方で、励起波長 300nm での CPL スペクトルから、蛍光波長と同じ領域に CPL 活性があることが示された。また、CPL スペクトルの符号は、CD スペクトルで観測された第一コットン効果の符号と一致する。CPL における非対称性因子(g_{lum})の最大値は 6.3×10^{-3} を示し、それほど大きな値を示さなかった。そこで、次項(5-6, 5-7)で化合物 7 の分子構造と光学特性との関係について調査した。

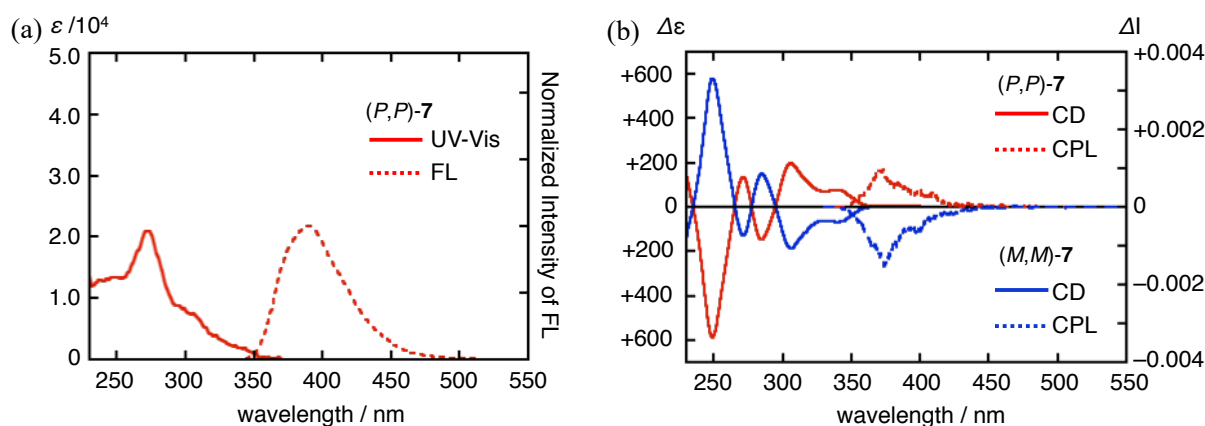


Fig. 5-3 (a) (P,P)-7 の UV-vis/蛍光スペクトル、(b) (P,P)/(M,M)-7 の CD/CPL スペクトル (UV-vis and FL : $c = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, CD : $c = 5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$, CPL : $c = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$)

Table 5-1 (P,P)/(M,M)-7 の光学データ

Comp.	λ_{abs}	$g_{\text{abs, max}}$	λ_{FL}	$g_{\text{lum, max}}$	Φ_{FL}
(P,P)-7	273 nm, 325-365 nm	$+7.7 \times 10^{-3} / 352 \text{ nm}$	390 nm	$+5.3 \times 10^{-3} / 369 \text{ nm}$	0.17
(M,M)-7	—	$-6.5 \times 10^{-3} / 352 \text{ nm}$	—	$-6.3 \times 10^{-3} / 374 \text{ nm}$	—

5-6. DFT 計算を用いた(*M,M*)-7 の最適化構造

DFT 計算(B3LYP/6-31G(d,p) level)を用いて(*M,M*)-7 の最適化構造を求めた。初めに溶液状態の ^1H NMR から D_2 対称性を持つことが推測されたので、 D_2 対称性を持つ分子構造を初期構造として最適化を行なった。しかしながら、得られた最適化構造を用いて振動解析を行なうと虚数解が得られた。そこで、得られた最適化構造の対称性を $D_2 \rightarrow C_2$ に低下させることで最適化構造を求めたところ、振動解析で虚数解が無い2種類の構造が得られた(Fig. 5-4)。2つの構造は、中央部に配置された2つの2,7'-ナフチル基の配向に違いが生じる結果となった。1つ目の構造は、X線結晶構造解析と同様に2つの2,7'-ナフチル基が同一方向に向いた構造であり、 C_2 対称軸が中央の空孔に対して垂直となっている。これを *syn* 型と呼称する。2つ目の構造は、2つの2,7'-ナフチル基が異なる方向に向いた構造をもち、左右のピナフチルユニットの1,1'位炭素の単結合の中点を通るように C_2 対称軸が存在する。これを *anti* 型と呼称する。

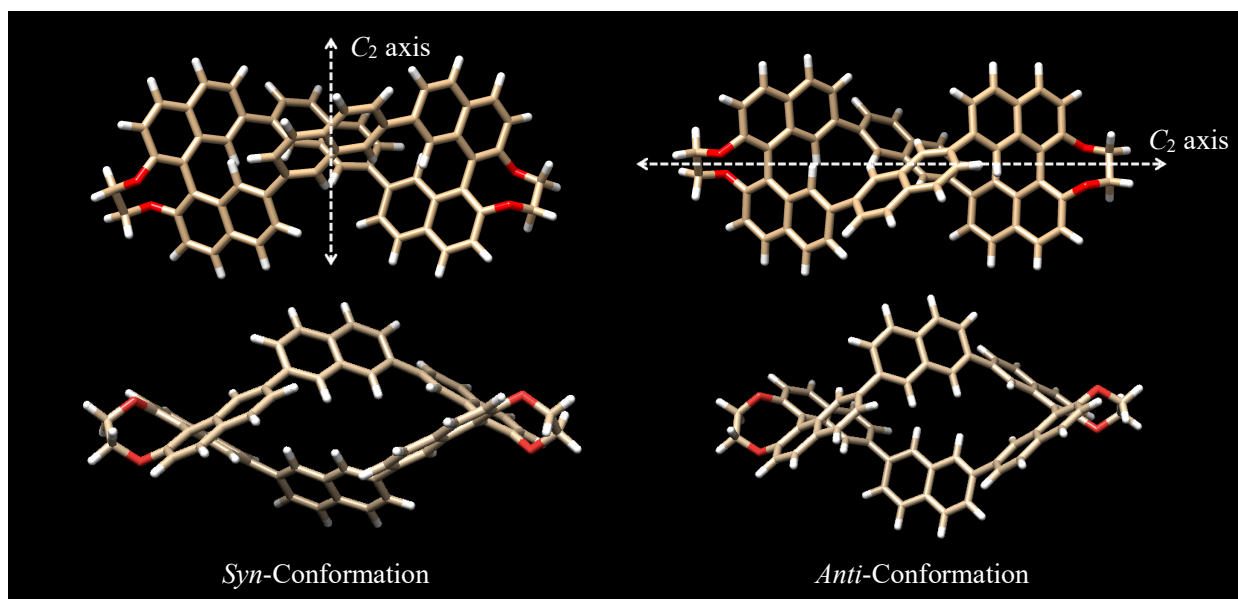


Fig. 5-4 (*M,M*)-7 の最適化構造

X線結晶構造解析及び最適化構造から得られた *syn*-(*M,M*)-7 は、対称性は異なるもののほぼ類似した構造を持つことが確認された(Table 5-2)。一方で、*anti*-(*M,M*)-7 の最適化構造は、*syn*-(*M,M*)-7 と比較して、2,7'-ナフチル基と1,1'-ピナフチルユニット間の二面角(θ)の値が 90° に近い値を示した。また、*syn*-(*M,M*)-7 と比較して *anti*-(*M,M*)-7 の構造は、熱力学的に不安定($\Delta G = 5.74$ kcal/mol)であることがDFT計算から見積もられ、*anti* の寄与は極めて少ない。従って、結晶中で *syn*-(*M,M*)-7 の構造のみが観測されたのは、この熱力学的安定性に起因すると考えられる。一方で、溶液での NMR 測定においては D_2 対称性を持つスペクトルが得られた理由として、2つの構造変化における回転障壁が比較的小さく、溶液中で容易に構造変化可能であると推測される。

Table 5-2 (*M,M*)-7 の構造のパラメータと熱力学的安定性

Conformation	Point group	θ_1	θ_2	Energy [HF]	Zero-point Energy [HF]	ΔG [kcal/mol]	[<i>anti</i>]/[<i>syn</i>]
<i>anti</i> (calc.)	C_2	+67.2° +60.4°	+126.5° +69.1°	-2763.009078	-2763.057169	5.74	6.57×10^{-5}
<i>syn</i> (calc.)	C_2	+62.3°	+141.5° +46.9°	-2763.018529	-2763.066318	0	
<i>syn</i> (exp.)	C_1	+59.7° +62.7°	+49.8°, +142° +152°, +45.5°	—	—	—	

5-7. TD-DFT 計算を用いた *syn*-(*M,M*)-7, *anti*-(*M,M*)-7 の UV-Vis, CD スペクトルのシミュレーション

化合物 7 の光学特性を評価するために、前項で得られた *syn*-(*M,M*)-7, *anti*-(*M,M*)-7 の最適化構造を用いて TD-DFT 計算(TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level)を行い、UV-Vis, CD スペクトルのシミュレーション結果を以下に示した(Fig. 5-4)。

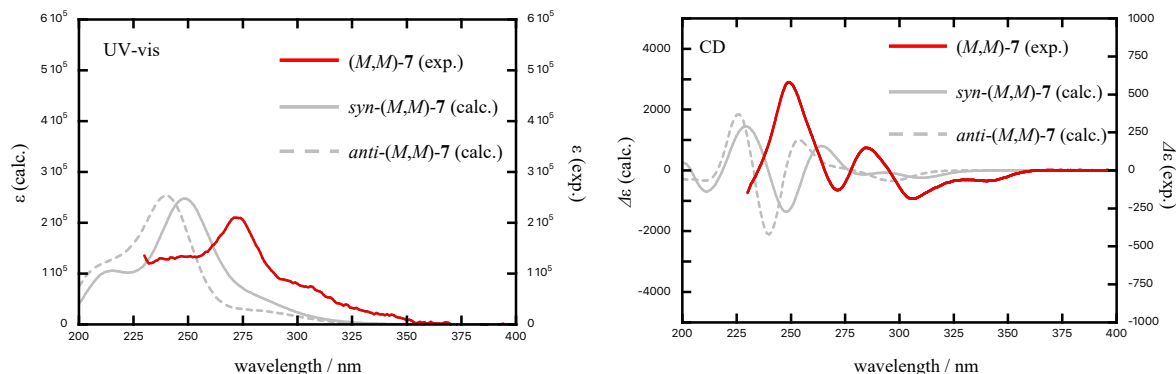


Fig. 5-4 *syn*-, *anti*-(*M,M*)-7 の UV-vis/CD スペクトルのシミュレーション

Table 5-3 <i>syn</i> -(<i>M,M</i>)-7 の S_1 , S_2 遷移			Table 5-4 <i>anti</i> -(<i>M,M</i>)-7 の S_1 , S_2 遷移		
State	Excitation energies / nm (f , R_{vel} in CD)	Nature	State	Excitation energies / nm (f , R_{vel} in CD)	Nature
S_1	306.81 (0.0764, -911.2095)	226→229 -0.21569	S_1	296.41 (0.1077, -554.9258)	226→231 -0.21307
		227→229 0.36608			227→229 0.39762
		228→230 0.37021			228→229 0.32423
		228→231 0.20474			228→230 -0.26705
S_2	303.50 (0.0382, +521.1257)	226→231 -0.25668	S_2	291.66 (0.1058, -73.2655)	227→230 0.40917
		227→230 0.38754			228→229 -0.27953
		228→229 0.44564			228→230 -0.33993

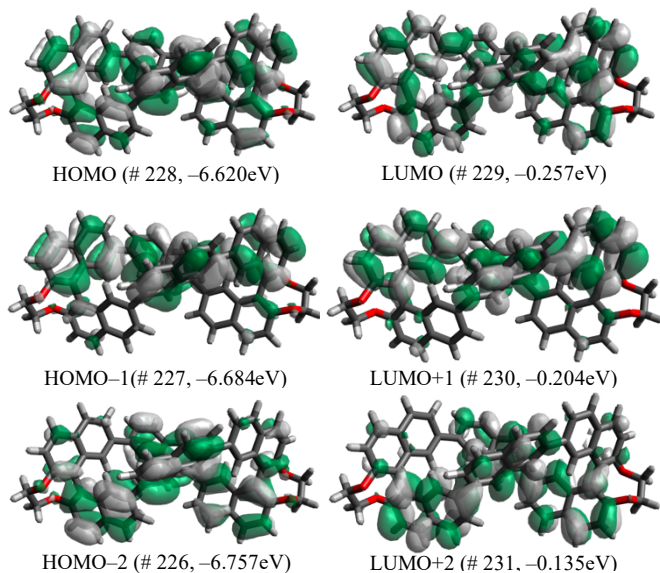


Fig. 5-5 *syn*-(*M,M*)-7 の分子軌道図

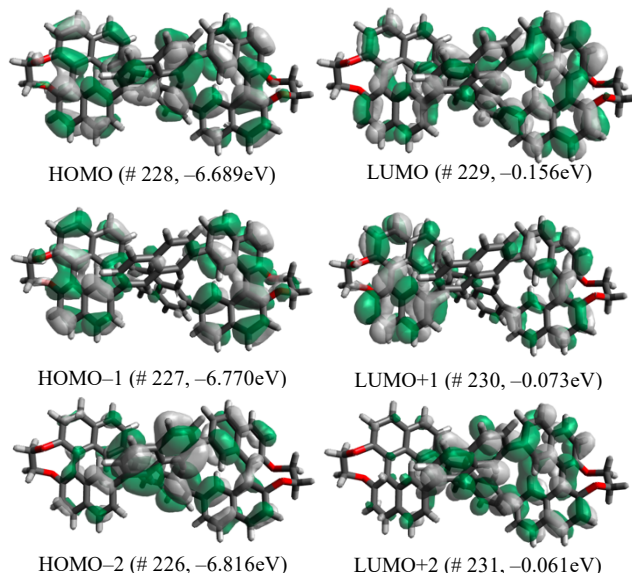


Fig. 5-6 *anti*-(*M,M*)-7 の分子軌道

syn-(*M,M*)-7, *anti*-(*M,M*)-7 の UV-Vis スペクトルのシミュレーションの結果から、2つのスペクトルの違いとして、*syn* 型の方では、*anti* 型と比べて 270-350nm にかけての幅広い吸収領域での強度が強いことを示した。実験的に得られた(*M,M*)-7 の UV-vis スペクトルと比較すると、スペクトルの形状は *syn*, *anti* 型のどちらにも類似しているが、長波長側の幅広い吸収領域の強度や波形は *syn*-(*M,M*)-7 から得られた結果と近いスペクトルを示し、光学測定からも *syn* 型構造の寄与が大きいと推測される。

次に、TD-DFT 計算から得られた CD スペクトルのコットン効果の符合は、*syn*, *anti* 型のどちらも長波長側から負、正、負、正を示した。これは実験的に得られた CD スペクトルと一致し、最長波長の負のコットン効果は S_1 遷移に対応することが示された(Table 5-3, 4)。そこで、より詳細にキラル光学特性と分子構造について評価するために、*syn*-(*M,M*)-7, *anti*-(*M,M*)-7 の S_1 遷移における MTDM, ETDM, $\cos\theta_{\mu-m}$, g_{abs} を求めた(Table 5-5)。また、*syn*-(*M,M*)-7, *anti*-(*M,M*)-7 の ETDM 及び MTDM をそれぞれ図示した(Fig. 5-7)。Table 5-5 から、MTDM, ETDM の値は、2 つの構造異性体間で大きな変化は認められなかったが、ETDM と MTDM 間の角度($\theta_{\mu-m}$)は大きく異なることが示された。具体的には、*syn* 型では反平行($\theta_{\mu-m}=180^\circ$)に揃うが、*anti* 型では鈍角($\theta_{\mu-m}\approx 120^\circ$)に変化する。従って、2,7-ナフチル基の配座の変化に伴って、TDM と MTDM 間の角度($\theta_{\mu-m}$)も変化すると考えられる。そのため、理論的に求められた *syn*, *anti* 型の g_{abs} の値も大きく変化する要因となっている。また、実測から求められた g_{abs} 値が理論値と異なる要因として、2,7-ナフチル基の配座は溶液中で容易に変化可能であり、様々な配座異性体の存在により $\theta_{\mu-m}$ の値が変化することに起因すると考えられる^[16]。

Table 5-5 *syn*-, *anti*-(*M,M*)-7 の MTDM, ETDM, $\cos\theta_{\mu-m}$, g_{abs}

(<i>M,M</i>)-7	$ m_{\text{gr}} \times 10^{-20}$ (esu \cdot cm)	$ \mu_{\text{gr}} \times 10^{-20}$ (erg \cdot G $^{-1}$)	$\cos\theta_{m-\mu}$	g_{abs} (calc.)
<i>anti</i>	3.64	260.8	-0.504	-2.8×10^{-2}
<i>syn</i>	3.64	223.4	-1	-6.5×10^{-2}

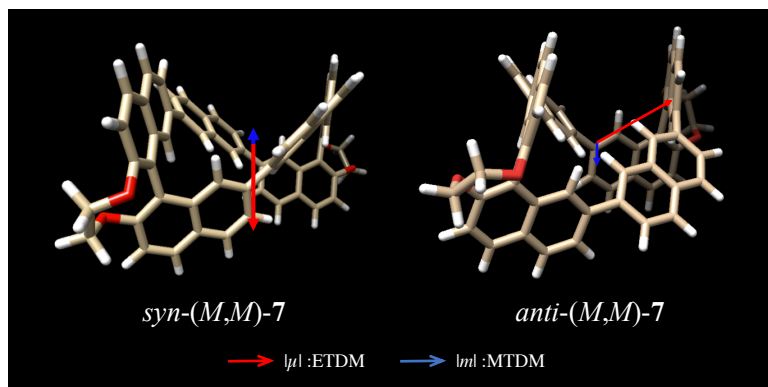


Fig. 5-7 *syn*-, *anti*-(*M,M*)-7 の ETDM, MTDM

5-8. (*M,M*)-7 の会合挙動についての調査

(*M,M*)-7 の物性調査の過程で、CDCl₃ 中での ¹H NMR 測定において濃度、温度に依存してシグナルのシフトが確認された。従って、化合物 7 は溶液中で会合体を形成することが推測されたため、詳細について調べることにした。

5-8-1. (*M,M*)-7 の ¹H NMR スペクトルの帰属

会合挙動を調査するために、¹H-¹H COSY, ¹H-¹H ROESY 測定を用いて ¹H NMR スペクトルのシグナルの帰属を行った(Fig. 5-8)。

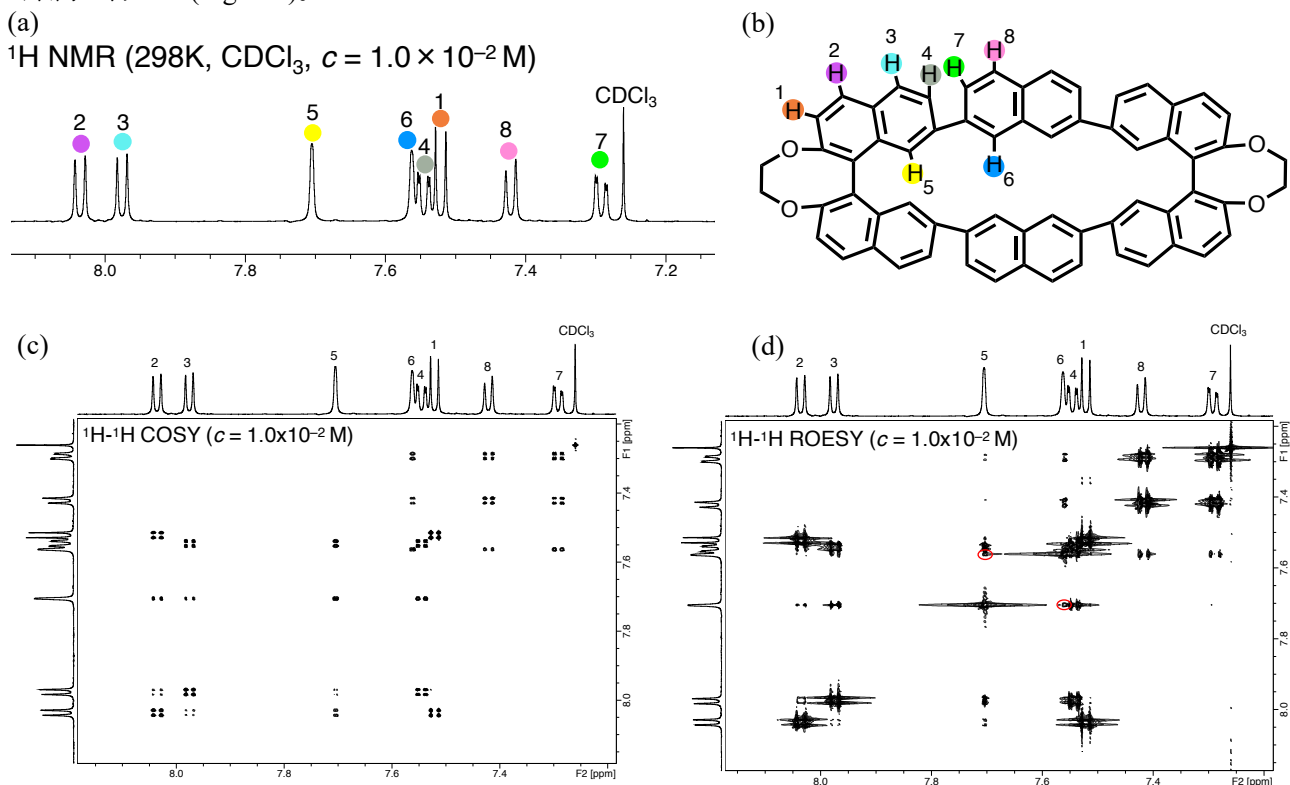


Fig. 5-8 (*M,M*)-7 の (a)¹H NMR スペクトル、(b) プロトンの対応表、(c) COSY スペクトル、(d) ROESY スペクトル

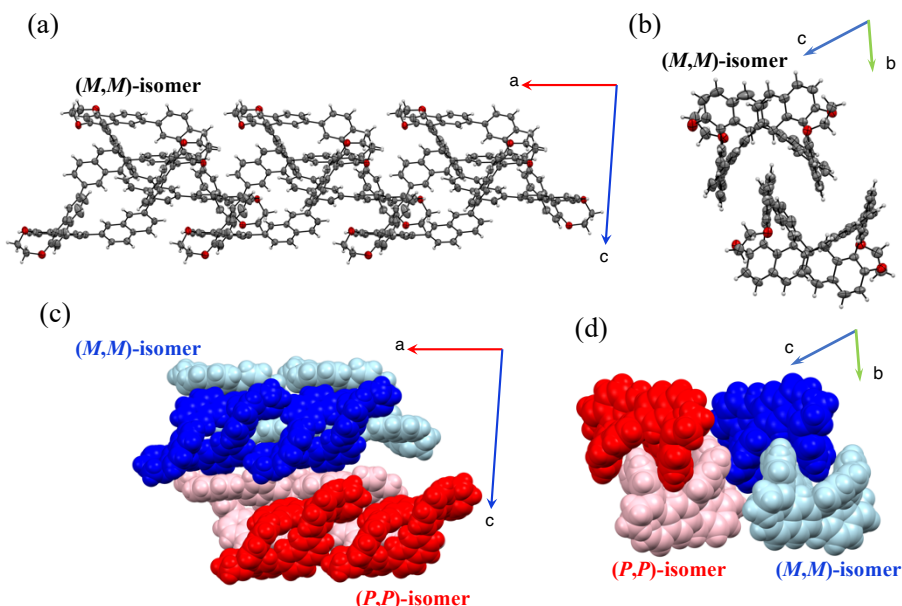
¹H-¹H COSY スペクトル(Fig. 5-8c)から、1(オレンジ色, d)のシグナルは2(紫色, d)のシグナルとの相関のみが観測された。従って、1(オレンジ色, d)及び2(紫色, d)のシグナルは1,1'-ビナフチルユニットの3位、4位のプロトンにそれぞれ帰属される。また、2(紫色, d)のシグナルは3(水色, d)との相関が確認されたことから、3(水色, d)のシグナルは、1,1'-ビナフチルユニットの5位のプロトンに帰属される。5(黄色, s)のシグナルは4(灰色, dd)のシグナルと相関を示したことから、5(黄色, s)のシグナルの *m* 位のプロトンシグナルは4(灰色, dd)のシグナルに対応する。次に、4(灰色, dd)のシグナルは、5(黄色, s), 3(水色, d)のシグナルとの相関があることから、4(灰色, dd)のシグナルの *o* 位のプロトンシグナルは3(水色, d)、*p* 位のプロトンシグナルは5(黄色, s)に対応する。それ以外のシグナル(6(青色, s), 7(黄緑色, dd), 8(桃色, d))が、中央部に挿入された2,7-ナフチル基のシグナルに由来し、分裂パターンから Fig. 5-8 に示したプロトンに帰属される。

¹H-¹H ROESY スペクトル(Fig. 5-8d)から、赤丸印で示した箇所に相関が観測された。これは、5, 6 のプ

ロトン間が空間的に近いことを示した。最適化構造(*syn* : 2.281 Å, *ant* : 2.652 Å)及び X 線結晶構造解析 (2.302, 2.216 Å)から求められた 5, 6 のプロトン間も近接していることから裏付けられる。

5-8-2. *rac*-7 の擬多形及び MD 計算

rac-7 をジクロロメタン-ヘキサンから再結晶することで得られた単結晶の X 線結晶構造解析から、5-4 とは異なる擬多形の系が観測された。パッキングの様子から、(*M,M*)-7 が *a* 軸方向に沿って配列した束が 2 つ存在し、すぼんだ空孔の広域領域部分が向かい合うように上下で配置していた(Fig. 5-9a)。上下の分子間には、 π - π , CH- π の相互作用が確認され、1 分子の空孔に対して、他の 1 分子の 1,1'-ビナフチルユニットのナフタレン



Crystal Data of *rac*-7; $C_{25}H_{16}O_{16}$, F.W. = 3491.83, CuK α (λ = 1.54184 Å), triclinic, *P*-1, a = 14.6181(2) Å, b = 26.9960(5) Å, c = 27.7937(7) Å, α = 64.171(2)°, β = 85.822(2)°, γ = 89.9200(10)°, V = 9840.6(4) Å³, Z = 2, $D_{\text{calc.}}$ = 1.178 g/cm³, R_1 = 0.1978 ($I > 2\sigma$), wR_2 = 0.5278 ($I > 2\sigma$), GOF = 2.231

Fig. 5-9 *rac*-7 の擬多形

が入り込むようにパッキングしていた(Fig. 5-9b)。また、(*P,P*)-7 においても、同様のパッキングが見られた(Fig. 5-9c, d)。このことから、今回得られた結晶構造と同様に、エナンチオピュアな化合物 7 は溶液中でホモキラルな分子間相互作用を介した会合体を形成していると考えた。そこで、会合モデルを推測するために、MD 計算を用いた経時変化における分子構造の変化を見積もることとした。計算では、(*M,M*)-7 が 8 分子で構成される単位格子(合計 4, 32 分子)をジクロロメタンで満たされたセル中に配置したものを初期構造として行った(Fig. 5-10a)。計算結果より、(*M,M*)-7 は、単量体(緑色)と二量体(水色+マゼンダ)で格子中に分散することが示された(Fig. 5-10b)。また、二量体モデルは 9 ペア(18 分子)が観測され、単量体として存在する分子数(14 分子)と大きな差がないことから、会合定数はあまり大きくないと考えられる。得られた 2 量体モデルは、*rac*-7 の擬多形と同様に、 π - π , CH- π の相互作用を介してホモキラルな 2 分子間で空孔が互い違いに重なるような構造が得られた。

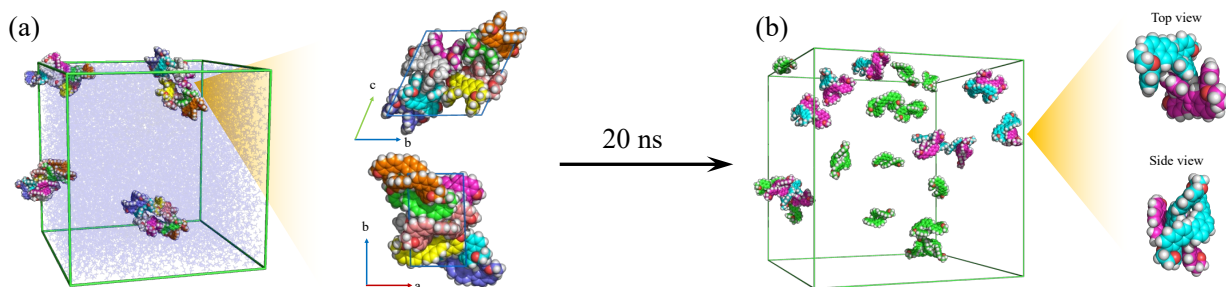


Fig. 5-10 (a) 初期構造、(b) MD 計算後

5-8-3. (M,M)-7 の ¹H NMR スペクトルの濃度及び温度依存性

CDCl₃ 中における(M,M)-7 の ¹H NMR スペクトルの濃度及び温度依存性について調査を行った(Fig. 5-11a-b)。Fig. 5-11a から、273K における濃度依存 ¹H NMR スペクトルは、濃度が高くなるにつれて、7, 8, 3, 4 のプロトンに由来するシグナル (Fig. 5-8b) が高磁場側にシフトする傾向が見られた。また、それ以外のシグナルは顕著なシフトは観測されなかった。一方で、一定の濃度における温度依存 ¹H NMR スペクトルでも、濃度依存 ¹H NMR スペクトルと同様の傾向が観測された。具体的には、温度の低下に伴い、7, 8, 3, 4 のプロトンに由来するシグナル (Fig. 5-11b) が高磁場側にシフトする傾向が見られた。これは 2 量体を形成することで、7, 8, 3, 4 のプロトンがナフタレンの π 平面上に位置することで遮蔽効果を受けることに由来する。従って、これらのシグナルのシフトは、CDCl₃ 中での(M,M)-7 は、会合体を形成することが実験的に得られた^[17]。これは、MD 計算の二量体を形成する結果とも一致する。また、¹H NMR スペクトルは温度の低下及び濃度の増加に伴って、幅広いシグナルが観測された。これは、会合体が形成されることで、中央のナフチル基の回転が抑制されることに由来すると考えられる。

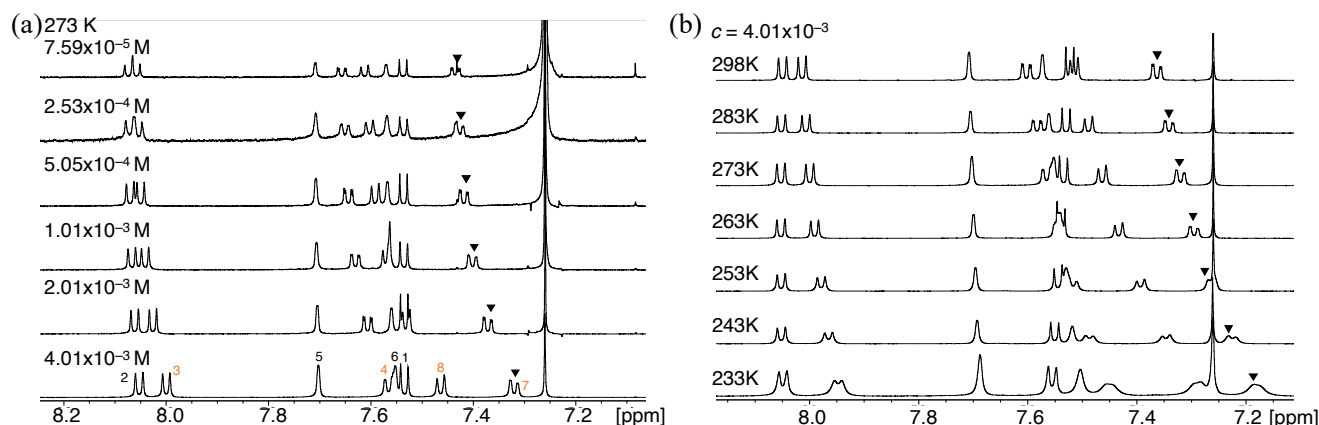


Fig. 5-11 (M,M)-7 の(a)濃度依存 ¹H NMR スペクトル、(b) 温度依存 ¹H NMR スペクトル

次に、(M,M)-7 の二量体の会合定数を ¹H NMR のケミカルシフトから求めることとした。具体的な手法として、一定の温度における 1 種類のシグナルのケミカルシフトを縦軸、測定時のモル濃度を横軸と

してプロットし、右記の式を用いてカーブフィッティングを行うことで会合定数(K_2)を求めた(Fig. 5-12)^[18]。今回は 7 のシグナルを用いて行い、 δ_m , δ_d , K_2 の値を Table 5-6 にまとめた。

$$\delta = \delta_m + (\delta_d - \delta_m) \left(1 + \frac{1 - \sqrt{8C_T K_2 + 1}}{4C_T K_2} \right)$$

T [K]: 測定温度(一定), C_T [M]: 試料濃度
 δ [ppm]: C_T [M] サンプルで測定時の ¹H NMR のケミカルシフト
 δ_m [ppm]: 単量体の ¹H NMR のケミカルシフト
 δ_d [ppm]: 二量体の ¹H NMR のケミカルシフト
 K_2 [M⁻¹]: 会合定数

Table 5-6 7 のプロトンシグナルのケミカルシフト及び δ_m , δ_d , K_2

Conc [M]	233 K	243 K	253 K	263 K	273 K	283 K	298 K
7.59×10^{-5}	7.4378	7.4388	7.4414	7.4425	7.4429	7.4422	7.441
2.43×10^{-4}	7.4193	7.426	7.4293	7.4326	7.4325	7.4367	7.4383
5.05×10^{-4}	7.3949	7.4059	7.4165	7.4223	7.4268	7.4301	7.433
1.01×10^{-3}	7.3510	7.3730	7.3891	7.4016	7.4097	7.4158	7.4234
2.01×10^{-3}	7.2821	7.3177	7.3448	7.3649	7.3799	7.3916	7.4053
4.01×10^{-3}	7.1845	7.2318	7.2683	7.3031	7.3279	7.3491	7.3717
δ_m [ppm]	7.4465 ± 0.0002	7.4464 ± 0.0013	7.4463 ± 0.0021	7.4465 ± 0.0015	7.4439 ± 0.0014	7.4443 ± 0.0003	7.4428 ± 0.0002
δ_d [ppm]	6.3589 ± 0.0088	6.4277 ± 0.0675	6.4723 ± 0.1518	6.5581 ± 0.1282	6.3349 ± 0.3392	6.5538 ± 0.0601	6.0552 ± 0.2625
K_2 [M ⁻¹]	52 ± 0.68	42 ± 4.2	34 ± 7.5	30 ± 6.2	16 ± 6.137	17 ± 1.4	7.1 ± 1.5

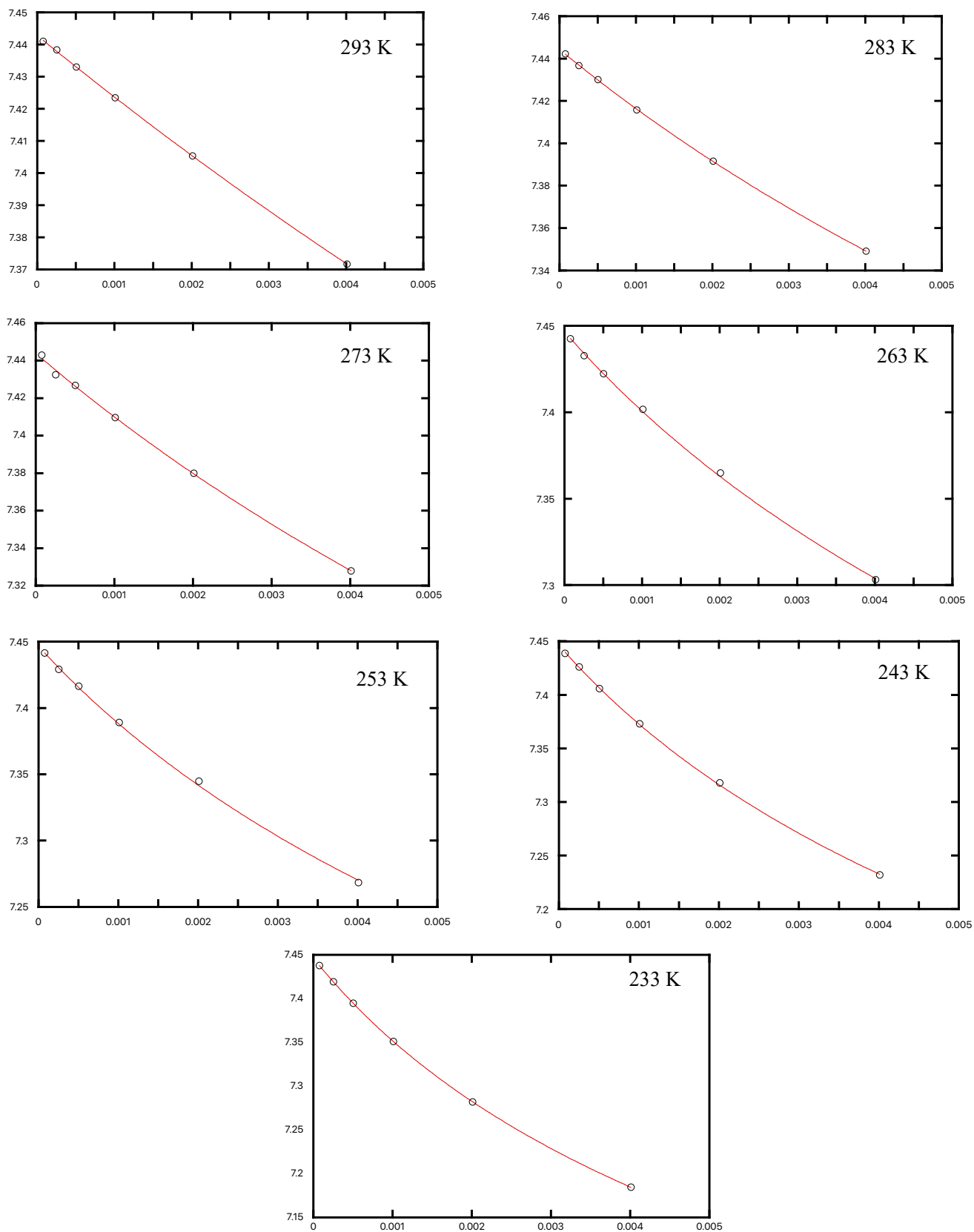


Fig. 5-12 各温度における(M,M)-7 の 7 のプロトンシグナルを用いたカーブフィッティングの結果(縦軸： 7 のプロトンシグナルのケミカルシフト [ppm], 横軸： モル濃度 [M])

(*M,M*)-**7** の会合定数(K_2)は、298K で 7.1 ± 1.5 [M^{-1}]を示した。加えて、得られた会合定数から van't Hoff プロットを行い、エンタルピー変化(ΔH)、エントロピー変化(ΔS)を求めたところ、 $\Delta H = -3.98$ [kcal/mol], $\Delta S = -8.90$ [cal/(K·mol)]を示した(Fig. 5-13)。従って、この会合体の形成がエンタルピー変化を駆動力としている(Table 5-7)。これは、すぼんだ空孔に対してナフチル基が挿入されることで生じる、 π - π , CH- π の相互作用に起因する。

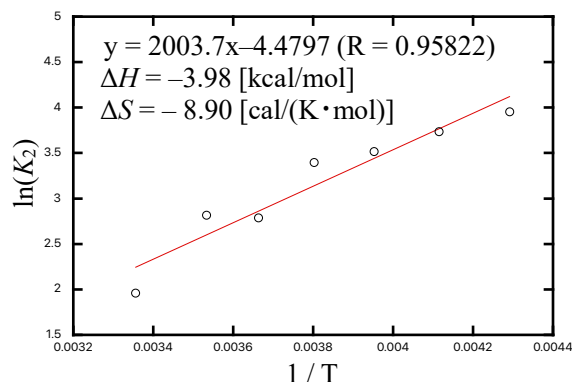


Fig. 5-13 van't Hoff プロット

次に、会合現象に伴って光学的性質(UV-vis, CD スペクトル)の変化があるか確認するために、室温下で濃度依存((*P,P*)-**7** の $CHCl_3$ 溶液、 $c = 5.1 \times 10^{-4}$, 1.0×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 2.6×10^{-4} , 5.1×10^{-4} [M])の UV-vis, CD スペクトルを測定した(Fig. 5-14)が、今回の会合現象に伴って濃度依存での光学的性質(UV-vis, CD スペクトル)の変化

Table 5-7 各温度における ΔG の値

T [K]	243	293	343	393	443	493
ΔH [kcal/mol]	-3.98					
$-T \Delta S$ [kcal/mol]	2.16	2.61	3.05	3.50	3.94	4.39
ΔG [kcal/mol]	-1.82	-1.37	-0.93	-0.48	-0.04	+0.41

は観測されなかった。これは、室温下での会合定数が小さいことに由来する。

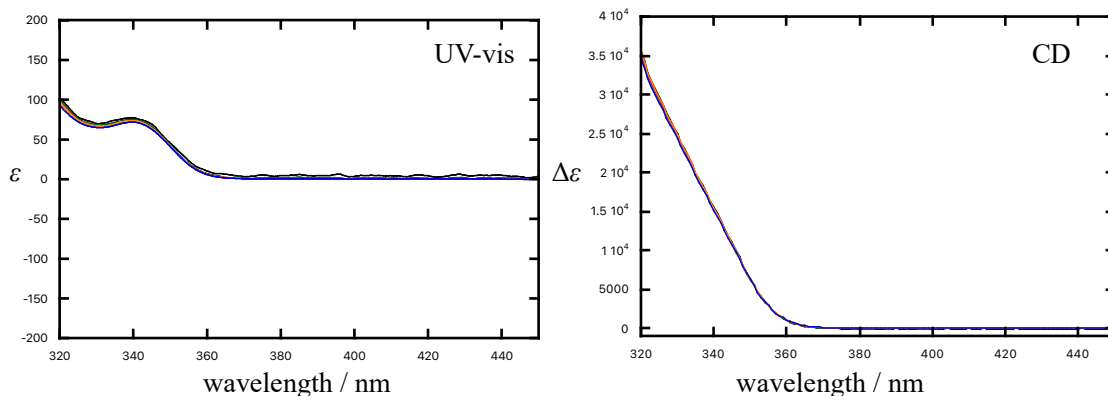


Fig. 5-14 (*P,P*)-**7** の UV-Vis・CD スペクトルの濃度依存性

5-9. 第5章のまとめ

本章では、ナフタレン 3 量体の二本鎖から二重らせん分子(**7**)の合成に成功し、その分子構造を X 線結晶構造解析から明らかにした。DFT 計算から、この二重らせん分子(**7**)は中央のナフタレンユニットの配座異性体由来した 2 つの安定構造が存在した。化合物 **7** は顕著なキラル光学特性の発現が TD-DFT 計算から予測されたが、実際にはあまり大きな物性値は示さなかった。これは、溶液中で 2,7-ナフチル基は自由に回転し様々な配座異性体が存在することで、顕著なキラル光学特性の発現が阻害されたと考えられる。一方で、 $CDCl_3$ 中でのエナンチオピュアな **7** は、ナフタレン間の CH- π , π - π 相互作用を介して二量体を形成することを X 線結晶構造解析、MD 計算、濃度及び温度依存 1H NMR スペクトル測定から明らかにし、室温下(293 K)での会合定数(K_a)が 7.1 ± 1.5 [M^{-1}]を示した。一般的な会合を示す有機分子として、平面性の高い分子構造を持つものが多いが、今回のようにねじれた系においても会合体を形成する珍しい例を見出した。

参考文献

- [1] S. Mizukami, H. Houjou, Y. Nagawa, and M. Kanesato, *Chem. Commun.*, **2003**, *10*, 1148-1149.
- [2] J. Li, J. A. Wisner, and M.C. Jennings, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3267-3269.
- [3] H. B. Wang, B. P. Mudraboyia, J. Li, and J. A. Wisner, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7343-7345.
- [4] Q. Gan, J. Shang, B. Kauffmann, Y. Wang, F. Bie, and H. Jiang, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 4479-4484.
- [5] P. Levín, D. Escudero, N. Díaz, A. Oliver, A. G. Lappin, G. Ferraudi, and L. Lemus, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1660-1674.
- [6] L. Han, H. Valle, and X. Bu, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1511-1513.
- [7] A. Urushima, D. Taura, M. Tanaka, N. Horimoto, J. Tanabe, N. Ousaka, T. Mori, and E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7478-7486.
- [8] J. Shang, Q. Gan, S. J. Dawson, F. Rosu, H. Jiang, Y. Ferrand, and I. Huc, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 4992-4995.
- [9] N. Ousaka, M. Itakura, A. Nagasaka, M. Ito, T. Hattori, D. Taura, T. Ikai, and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4346-4358.
- [10] M. J. Marsella, I. T. Kim, and F. Tham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 974-975.
- [11] J. X. Chen, J. W. Han, and H. N. C. Wong, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 4296-4299.
- [12] S. Zhang, X. Liu, C. Li, L. Li, J. Song, J. Shi, M. Morton, S. Rajca, A. Rajca, and H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10002-10010.
- [13] D. L. An, T. Nakano, A. Orita, and J. Otera, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 179-181.
- [14] A. Orita, D. L. An, T. Nakano, J. Yaruva, N. Ma, and J. Otera, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2005-2010.
- [15] D. L. An, Y. J. Zhang, Q. Chen, W. Y. Zhao, H. Yan, A. Orita, and J. Otera, *Chem. Asian. J.* **2007**, *2*, 1299-1304.
- [16] H. Kubo, D. Shimizu, T. Hirose, and K. Matsuda, *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 9276-9281.
- [17] W. Nakanishi, T. Matsuno, J. Ichikawa, and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6048-6051.
- [18] R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043-3064.

第 6 章 ナフタレンオリゴマーで構成された剛直な二重らせん分子の合成と性質

6-1. 目的

第 5 章で、キラルな二重らせん分子の構造とキラル光学特性について調査し、構造変化に伴うキラル光学特性の物性値の低下が予測された。そこで、顕著なキラル光学特性の発現を目指した剛直な新規二重らせん分子 **8** を設計した。化合物 **8** は中心部にタブ型構造を持つシクロオクタテトラエン(COT)骨格を配置することで、1 対の固定化されたらせん状のナフタレン 4 量体から構成される二重らせん分子となる。さらに、安定な二重らせん構造を与えるために、2 つのナフタレンオリゴマーの両側をエチレンジオキシル(-OC₂H₄O-)基で結合させた。これにより、化合物 **7** とは異なり、自由回転可能な発色団が存在しないためより剛直な二重らせん分子を得られることが予測される。本章では、新規 2 重らせん分子の合成とその構造から発現するキラル光学特性について TD-DFT 計算の結果を踏まえて調査することを目的とした。

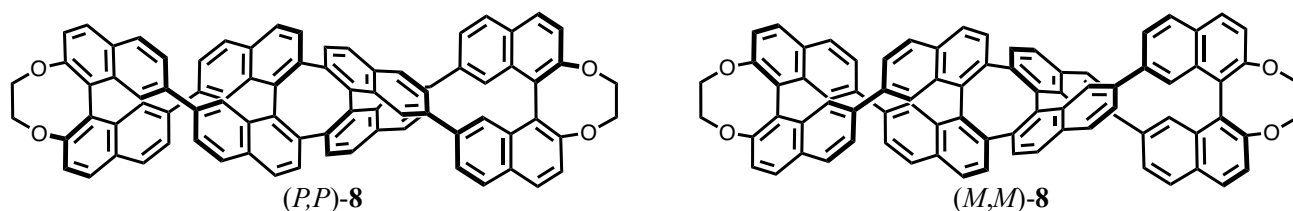
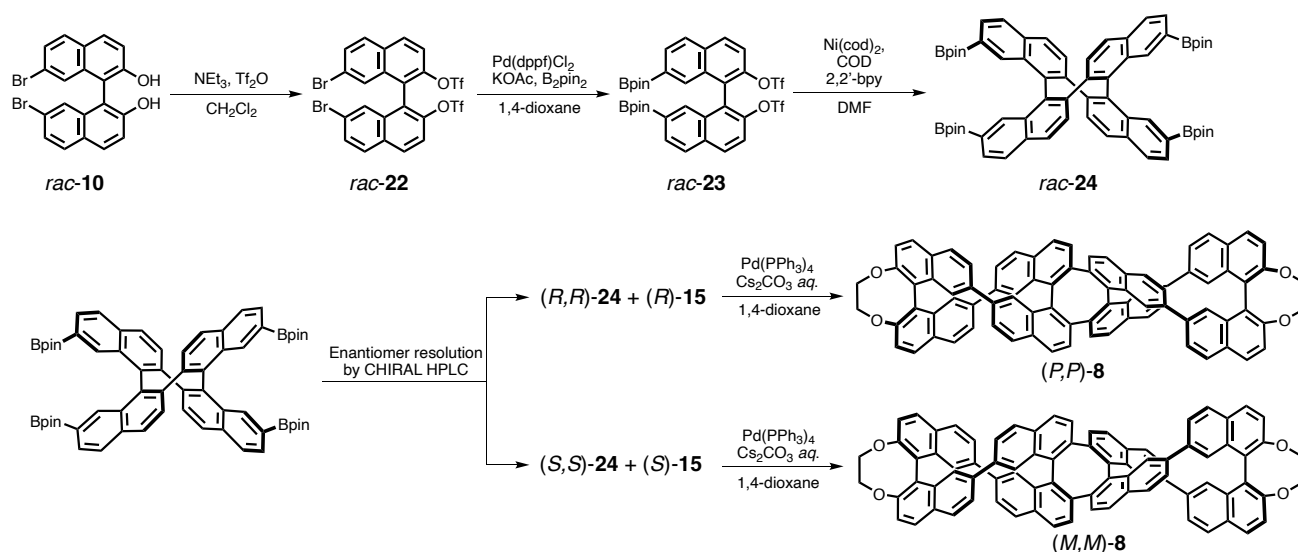


Fig. 6-1 目的物(P,P)/(M,M)-8

6-2. 化合物(P,P)/(M,M)-8 の合成経路

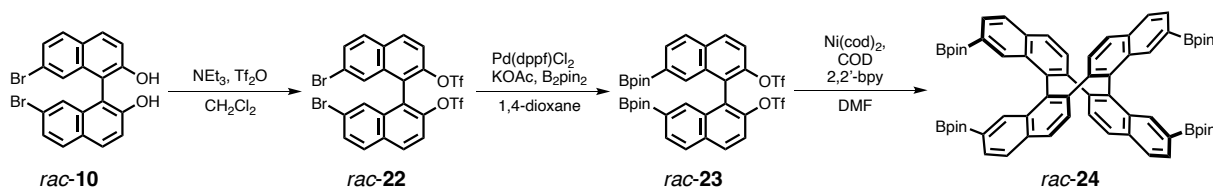
目的物(P,P)/(M,M)-8 の合成経路を Scheme 6-1 に示した。具体的には、*rac*-**23** を合成後、Ni(cod)₂ を用いたホモカップリング反応を用いて、1,1'-ビナフチルの 2,2'位間を直接連結させることで、COT 骨格を持つ *rac*-**24** を合成する。その後、*rac*-**24** を光学分割し、(R,R)/(S,S)-**24** に対して(R)/(S)-**15** をそれぞれ用いて鈴木・宮浦クロスカップリング反応を行うことで、(P,P)/(M,M)-8 を得る経路となっている。



Scheme 6-1. 化合物(P,P)/(M,M)-8 の合成経路

6-3. *rac*-24 の合成

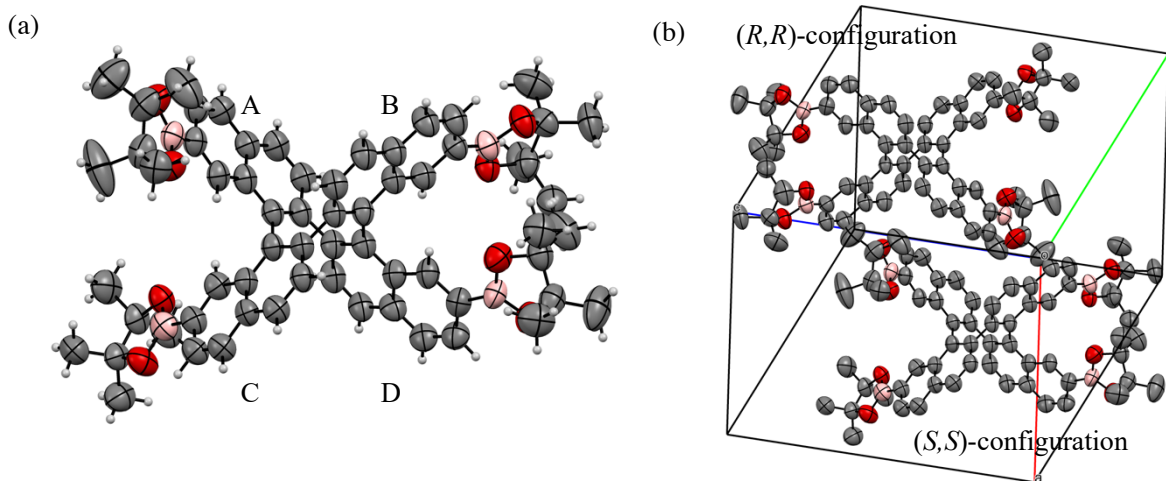
rac-24 の合成は、*rac*-10 を出発原料として 3 段階で合成を行うとした(Scheme 6-2)。*rac*-22 は、*rac*-10 のジクロロメタン溶液に対してトリエチルアミン(NEt₃)を添加後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(Tf₂O)を作用させることで、1,1'-ビナフチルの 2,2'位をトリフラート(OTf)化することで得た(収率 94%)。その後、*rac*-22 の 7,7'位の臭素(Br)に対して、Pd 触媒を用いた宮浦・石山ホウ素化反応を行うことで、7,7'位をホウ素化した化合物 *rac*-23 を合成した(収率 70%)。得られた *rac*-23 を用いて、Ni(cod)₂ を用いたホモカップリング反応を行うことで *rac*-24 を得ることに成功した。



Scheme 6-2. 化合物 *rac*-24 の合成経路

6-4. *rac*-24 の X 線結晶構造解析

rac-24 の単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った(Fig. 6-2)。化合物 24 は結晶中で *C*₁ 対称性を持ち、中心部に COT 骨格を持つナフタレン 4 量体で構成されていることが示された。また、Rajca らによって合成された化合物(*R,R*)-24'^[1]と化合物 24 の分子構造を比較すると、1,1'-ビナフチルユニットの二面角は化合物 24 の方が大きい。これは、7,7'位のボロン酸エステルの嵩高さに由来する立体反発に起因すると考えられる(Fig. 6-3, Table 6-1)。



Crystal Data of *rac*-20; CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å), triclinic, *P*-1, $a = 13.763(2)$ Å, $b = 15.603(2)$ Å, $c = 16.410(2)$ Å, $\alpha = 115.034(13)^\circ$, $\beta = 101.958(13)^\circ$, $\gamma = 104.779(12)^\circ$, $V = 2880.7(8)$ Å³, $Z = 2$, $D_{\text{calc.}} = 1.084$ g/cm³, $R_1 = 0.0901$ ($I > 2\sigma$), $wR_2 = 0.1988$ ($I > 2\sigma$), GOF = 1.001

Fig. 6-2 *rac*-24 の X 線結晶構造解析 (a) (*S,S*)-24 の ORTEP 図, (b)パッキングの様子

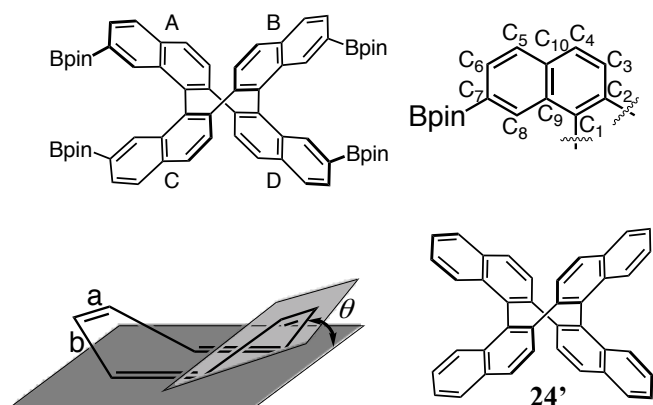


Fig. 6-3 24 の分子構造の定義及び(R,R)-24'

Table 6-1 24, 24', COT の分子構造

compound	(R,R)-24	(R,R)-24' ^[1]	COT ^[2]
point group	C_1	C_2	D_{2d}
$\angle C_{A9}-C_{A1}-C_{C1}-C_{C9}$	-86.8°	-72.6°	-
$\angle C_{B9}-C_{B1}-C_{D1}-C_{D9}$	-72.9°	-	-
$C_{A8}-C_{C8}$	3.91 Å	3.43 Å	-
$C_{B8}-C_{D8}$	3.29 Å	-	-
$\angle C_{A1}-C_{A2}-C_{D2}-C_{D1}$	$+66.7^\circ$	$+71.6^\circ$	-
$\angle C_{B1}-C_{B2}-C_{C2}-C_{C1}$	$+69.4^\circ$	$+68.2^\circ$	-
θ	59.2° 56.8° 54.7° 54.3°	55.2° 54.3° 54.1° 53.8°	43.1°
$C_{A2}-C_{A1} (= a)$	1.41 Å	1.38 Å	1.34 Å
$C_{A1}-C_{C1} (= b)$	1.48 Å	1.50 Å	1.48 Å
$C_{C1}-C_{C2}$	1.35 Å	1.38 Å	-
$C_{C2}-C_{B2}$	1.50 Å	1.49 Å	-
$C_{B2}-C_{B1}$	1.39 Å	-	-
$C_{B1}-C_{D1}$	1.51 Å	-	-
$C_{D1}-C_{D2}$	1.36 Å	-	-
$C_{D2}-C_{A2}$	1.50 Å	-	-

6-5. rac-24 の光学分割

6-3 で得られた *rac*-24 を、固定層にキラルカラム(Daicel CHIRALPAK IA-3 ($\phi = 20$ mm, $L = 250$ mm))を装着したキラル HPLC を用いて光学分割を検討した。ヘキサン : クロロホルム = 9 : 1 を展開溶媒として、流速 6.0 mL/min で、保持時間 20.8 分と 37.5 分の 2 成分を分離後、どちらの成分も ^1H NMR から化合物 20 であることを確認した。その後、ジクロロメタン溶液中で各成分の比旋光度を測定したところ、保持時間の短い方から、 $[\alpha]_D^{27} = +433^\circ$ ($c = 0.0226$ g / 100 mL), $[\alpha]_D^{27} = +430^\circ$ ($c = 0.0236$ g / 100 mL)を示したことから、*rac*-24 の光学分割に成功した(Fig. 6-4)。

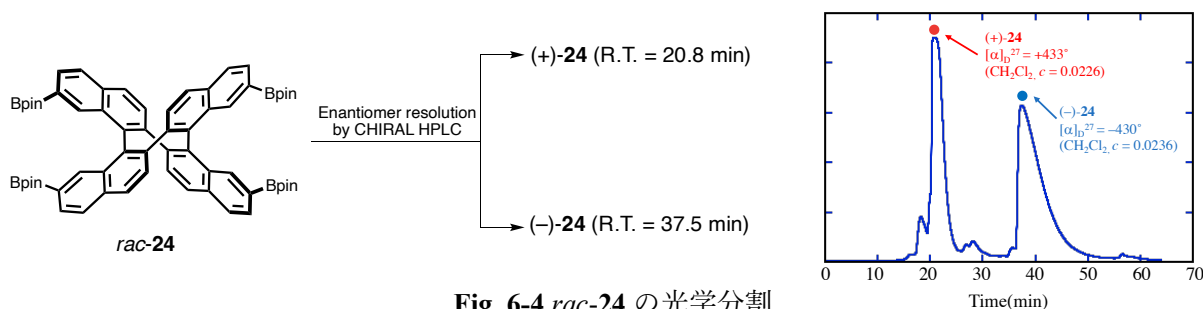


Fig. 6-4 *rac*-24 の光学分割

6-6. (+)/(-)-24 の絶対立体配置の決定

光学分割された化合物 24 の絶対立体配置を特定するために、TD-DFT 計算から求めた CD スペクトルのシミュレーションと実験的に得られた CD スペクトルとの比較を行った。6-3-1 で得られた(+)/(-)-24 のジクロロメタン溶液を用いて CD スペクトル

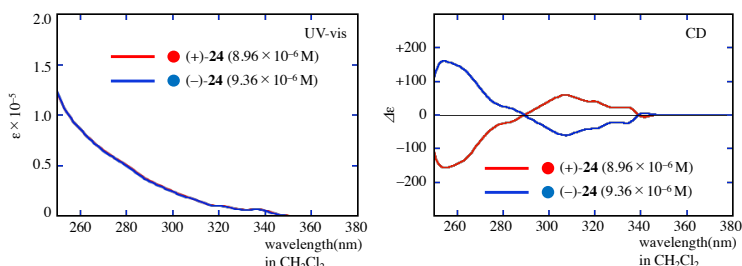


Fig. 6-5 (+)/(-)-24 の UV-vis, CD スペクトル

測定を行った(Fig. 6-5)。(+)/(-)-**24** の CD スペクトルはミラーイメージとなるスペクトルが得られ、(+)/(-)-**24** がエナンチオマーの関係にあることが示された。また、その CD シグナルは UV-Vis スペクトルから得られた吸収領域全体に観測され、明確なコットン効果を示した(Fig. 6-5)。

次に、DFT 計算(B3LYP/6-31G(d,p) level) から求めた (*S,S*)-**24** の最適化構造(Fig. 6-6a)を用いて、TD-DFT 計算(TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p))から CD スペクトルのシミュレーションを行った(Fig. 6-6b)。最適化構造は対称性が異なるものの、X 線結晶構造解析から得られた分子構造と類似していた(Table 6-2)。次に、CD スペクトルの比較を行ったところ、(-)-**24** と(*S,S*)-**24** の波形が一致した(Fig. 6-6b, Table 6-3)。従って、(-)-**24** は(-)-(*S,S*)-**24**、(+)-**24** は(+)-(*R,R*)-**24** であると決定した。

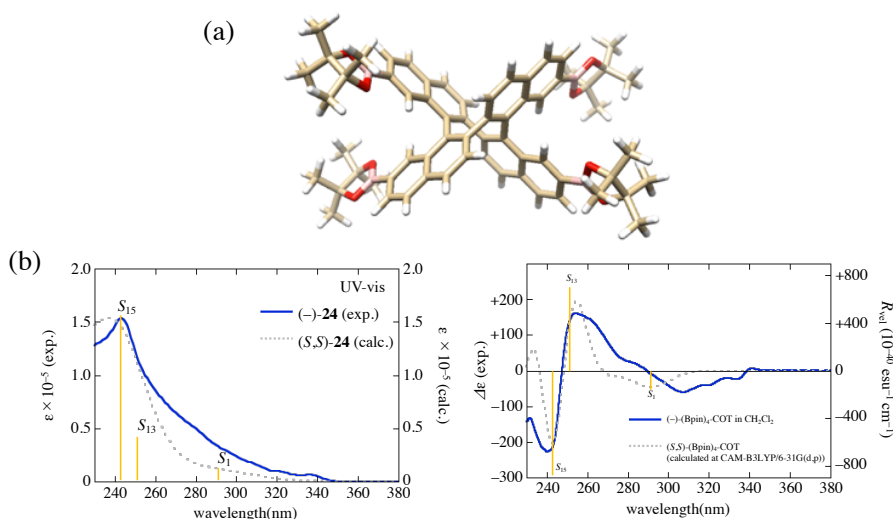


Fig. 6-6 (*S,S*)-**24** の(a)最適化構造, (b)UV-vis, CD スペクトルのシミュレーション

Table 6-2 (*S,S*)-**24**の構造データ

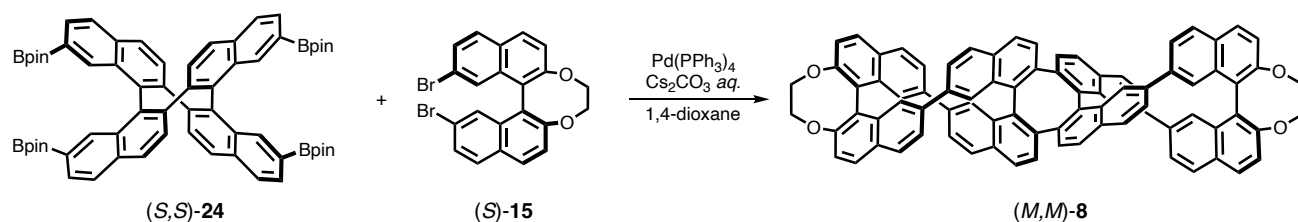
compound	(<i>S,S</i>)- 24 (exp.)	(<i>S,S</i>)- 24 (calc.)
point group	C_1	D_2
$\angle C_{A9}-C_{A1}-C_{C1}-C_{C9}$	+86.7°	+71.5°
$\angle C_{B9}-C_{B1}-C_{D1}-C_{D9}$	+72.9°	-
$C_{A8}-C_{C8}$	3.91 Å	3.48 Å
$C_{B8}-C_{D8}$	3.28 Å	-
$\angle C_{A1}-C_{A2}-C_{D2}-C_{D1}$	-66.6°	-65.2°
$\angle C_{B1}-C_{B2}-C_{C2}-C_{C1}$	-69.4°	-
θ	59.2°	53.3°
	56.8°	-
	54.7°	-
	54.3°	-
$C_{A2}-C_{A1}$ (= a)	1.41 Å	1.39 Å
$C_{A1}-C_{C1}$ (= b)	1.48 Å	1.50 Å
$C_{C1}-C_{C2}$	1.35 Å	1.39 Å
$C_{C2}-C_{B2}$	1.50 Å	1.49 Å
$C_{B2}-C_{B1}$	1.39 Å	1.39 Å
$C_{B1}-C_{D1}$	1.51 Å	1.50 Å
$C_{D1}-C_{D2}$	1.36 Å	1.39 Å
$C_{D2}-C_{A2}$	1.50 Å	1.49 Å

Table 6-3 (*S,S*)-**24**の S_1 , S_{13} , S_{15} の遷移

state	Excitation energies /nm (f , R_{vel} in CD)	nature
S_1	292.03	266 → 269 0.44502
	(0.1532, -252.1068)	267 → 271 -0.33785
		268 → 272 0.29183
S_{13}	251.24	266 → 269 0.32507
	(0.4015, 1433.8441)	267 → 271 0.50334
S_{15}	242.87	266 → 272 0.41439
	(1.9044, -2176.4573)	267 → 270 -0.35519

6-7. (*P,P*)/(*M,M*)-**8** の合成

Scheme 6-3 に従って、化合物(*M,M*)-**8** は 6-5 で光学分割された(*S,S*)-**24** と(*S*)-**15** から Pd 触媒を用いた鈴木・宮浦クロスカップリング反応を行うことで得た(収率 4%)。(*M,M*)-**8** の生成の確認は、 ^1H , ^{13}C NMR 及び質量分析からおこなった。 ^1H NMR スペクトルの芳香族領域において 10 種類のシグナルが観測されたことから、溶液中での(*M,M*)-**8** は D_2 対称性を持つことが示唆された。また、(*P,P*)-**8** は、同様の手法を用いて(*R,R*)-**24** と(*R*)-**15** から収率 6%で合成した。



Scheme 6-3 化合物(*M,M*)-**8** の合成経路

6-8. DFT 計算を用いた(*M,M*)-**8** の構造最適化

化合物 **8** の単結晶が得られなかったため、DFT 計算(B3LYP/6-31G(d,p) level)を用いた(*M,M*)-**8** の構造最適化から分子構造を明らかにした。(*M,M*)-**8** とは異なり、 D_2 対称性を持つ 1 つの最適化構造が得られ、剛直な分子構造を持つと考えられる。(*S,S*)-**24** 及び(*S*)-**15** から合成された化合物 **8** は、ナフタレン 4 量体が左巻きのらせん構造を維持しながら、1 対のナフタレン 4 量体が二重らせん状に配置された構造を持つことが明らかになった(Fig. 6-7a)。

化合物 **8** の両端に配置された 1,1'-ビナフチルの二面角($\theta_1 = +58.7^\circ$)は(*S*)-**15** ($\theta_1 = +64.8^\circ$)よりも狭くなり、環状構造に閉じ込めることでより狭い二面角で固定化された。化合物(*S,S*)-**24** ($\angle C_{A9}-C_{A1}-C_{C1}-C_{C9} = +71.5^\circ$, Fig. 6-3, Table 6-2)と比較して、化合物 **8** の COT 骨格を有する 1,1'-ビナフチルユニットの二面角($\theta_1 = +63.2^\circ$)も同様に狭くなる傾向が確認された。また、2 つのナフタレンの 7,7'位間の二面角(θ_2)及び 2,2'位間の二面角はそれぞれ $+70.9^\circ$, -72.1° をとり、ナフタレン 4 量体のナフタレン間は比較的直交に近い状態で結合している(Fig. 6-7b)。

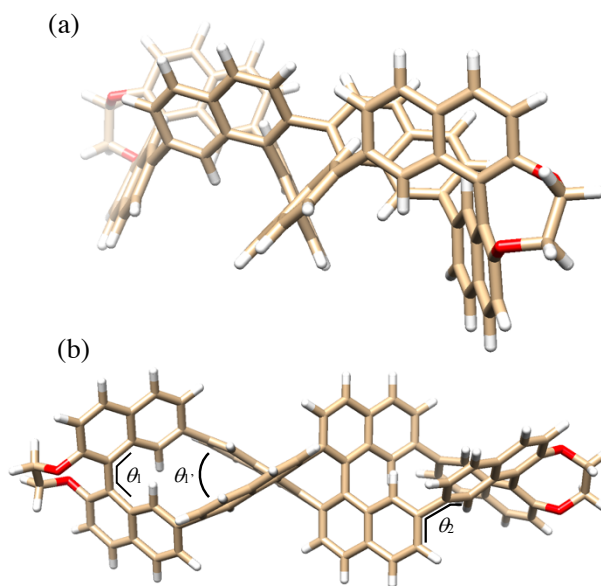


Fig. 6-7 (*M,M*)-**8** の最適化構造

6-9. (*P,P*)/(*M,M*)-**8** の光学特性

化合物 **8** のクロロホルム溶液を用いて、UV-Vis, PL, CD, CPL スペクトルの測定を行った(Fig. 6-8, Table 6-4)。

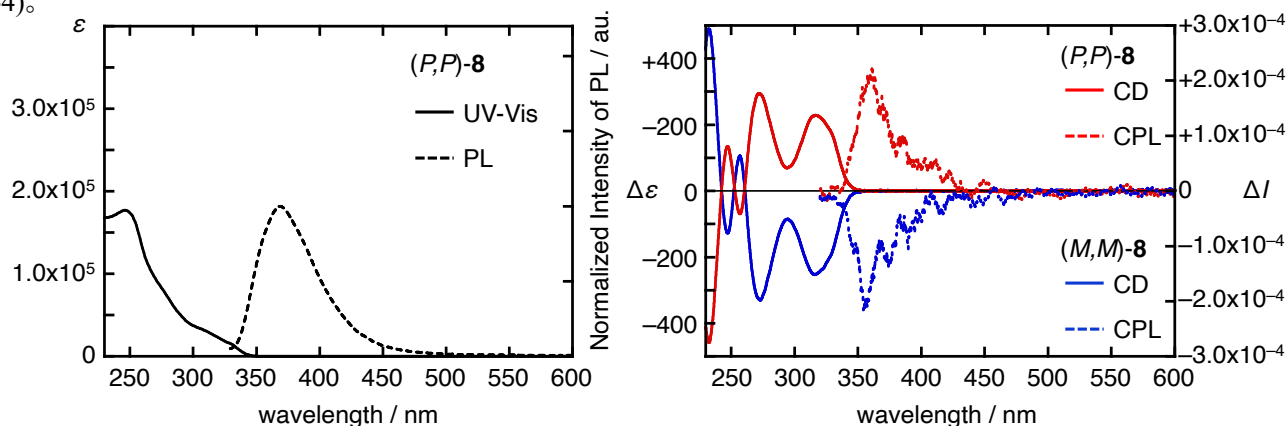


Fig. 6-8 (*M,M*)-**8** の UV-Vis, PL, CD, CPL スペクトル
(298K, UV-Vis, CD : $c = 5.0 \times 10^{-5}$ [M], PL : $c = 1.0 \times 10^{-7}$ [M], CPL : $c = 1.0 \times 10^{-5}$ [M])

Table 6-4 化合物 **8** の光学データ

comp.	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}$	Φ	g_{abs} / λ	g_{lum} / λ
(<i>P,P</i>)- 8	246	369	0.21	1.11×10^{-2} (328 nm)	1.21×10^{-2} (354 nm)
(<i>M,M</i>)- 8	—	—	—	-1.01×10^{-2} (329 nm)	-1.42×10^{-2} (354 nm)

UV-Vis スペクトルから、230-350nm の範囲にかけて吸収を示し、246nm に極大吸収と 270-360nm にかけてのショルダーピークが観測された。また、化合物 **8** の溶液中に UV 照射すると、青紫色の発光を示した。励起波長 300nm での発光(PL)スペクトル測定を行うと、369nm に極大発光を示し、350-500nm 付近までの幅広い範囲での発光が観測され、励起波長 330nm での絶対量子収率は 0.21 を示した。

次に、CD 及び CPL スペクトルは、ミラーイメージとなるスペクトルが得られたことから、(*P,P*)/(*M,M*)-**8** は鏡像異性体関係にあることが示された。(*M,M*)-**8** の CD スペクトルは、270-360nm の吸収に由来した 2 つの正のコットン効果が観測され、長波長側の CD シグナルにおける非対称性因子の値(g_{abs})は -1.01×10^{-2} を示した。また、励起波長 300nm での CPL スペクトルは、CD の第一コットンと符号の一致する CPL シグナルが観測された。この時の g_{lum} 値は -1.42×10^{-2} と求められ、一般的な有機分子よりも大きな絶対値を示した。

6-10. TD-DFT 計算を用いた(*M,M*)-**8** の光学特性の調査

6-8 で得られた(*M,M*)-**8** の最適化構造を用いて TD-DFT 計算(CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level)を行い、UV、CD スペクトルのシミュレーションを行った(Fig. 6-8)。計算から得られた UV-Vis 及び CD スペクトルの波形は Fig. 6-8 で示したスペクトルと一致した。吸収スペクトルにおける 270-360nm にかけてのショルダーピークは S_1 , S_2 , S_3 の遷移に帰属された。その吸収に由来する CD スペクトルの負のコットン効果は主に S_2 の遷移に相当すると考えられる。これは、 S_1 遷移の振動子強度が小さいことから禁制遷移に相当し、 S_3 の遷移の旋光強度は S_2 と比較して小さいことに起因して、第一コットン効果の符号は S_2 の遷移が支配的になったと考えられる。また、 S_2 の遷移は HOMO-3 \rightarrow LUMO+3, HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1 への遷移である(Table 6-5)。これらの分子軌道図は、分子全体に分布していることから二重らせん構造のキラリティーに由来して大きな旋光強度が発現したと考えられる(Fig. 6-9)。

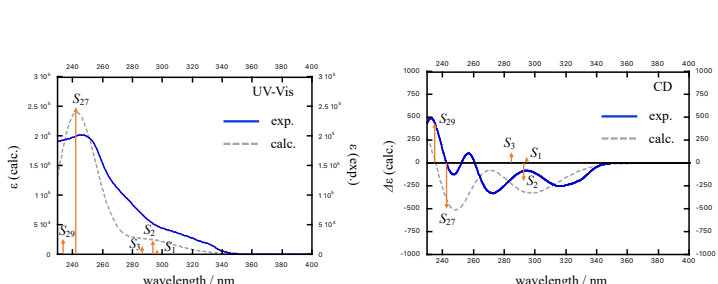


Fig. 6-8 (*M,M*)-**8** の UV-Vis, CD スペクトルのシミュレーション

Table 6-5 (*M,M*)-**8** の S_1 , S_2 , S_3 遷移

State	Excitation energies / nm (f , R_{vel} in CD)	Nature
S_1	294.60 (0.0008, +103.8880)	291 \rightarrow 294 0.39079
		292 \rightarrow 293 0.40059
		289 \rightarrow 296 -0.20021
S_2	294.05 (0.3303, -1784.4380)	291 \rightarrow 293 0.39854
		292 \rightarrow 294 0.38207
		288 \rightarrow 294 0.30565
S_3	287.54 (0.1811, +521.5443)	289 \rightarrow 293 -0.28024
		291 \rightarrow 296 0.32332
		292 \rightarrow 298 -0.29799

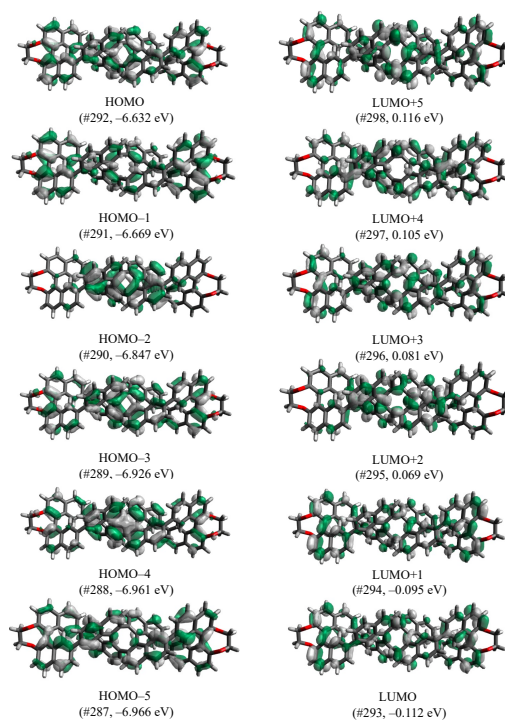


Fig. 6-9 (*M,M*)-**8** の分子軌道図

また、基底状態における S_2 の遷移に由来する g_{abs} の値は -3.24×10^{-2} (ETDM : 454.9×10^{-20} [esu·cm], MTDM : 3.686×10^{-20} [erg·G⁻¹], $\cos\theta_{\mu-m}$: -1) と計算され、ETDM-MTDM が反平行に揃うため大きな値を示した (Fig. 6-10)。また、化合物 7 とは異なり構造異性体の寄与があまりないため、実測の値 ($g_{\text{abs}} = -1.01 \times 10^{-2}$) と比較的近い値が得られたと考えられる。

次に、励起一重項状態の最適化構造を TD-DFT 計算 (TD-CAM-B3LYP/6-31+g(d,p) level) を用いて行った。基底

及び励起状態の構造を比較すると、構造変化はほとんど見られず、剛直な構造であることが示唆された (Fig. 6-11)。また、励起状態における S_1 及び S_2 の遷移エネルギーはほぼ等しく、CPL スペクトル及び旋光強度

の符号から S_2 の遷移の寄与が大きいことが示された (Table 6-6)。 S_2 の遷移は、HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1 に対応し、各分子軌道図は分子全体に分布している (Fig. 6-12)。また、 S_2 の遷移における g_{lum} の値は -3.41×10^{-2} (ETDM : 450.4×10^{-20} [esu·cm], MTDM : 3.840×10^{-20} [erg·G⁻¹], $\cos\theta_{\mu-m}$: -1) と計算され、実際の値 ($g_{\text{lum}} = -1.42 \times 10^{-2}$) と比較的近い値が得られた。従って、実験的かつ理論的に剛直な二重らせん分子から顕著なキラル光学特性の発現することが示された。また、第 2 章で述べたように、励起状態の構造での発光に関与する分子軌道図が分子全体に分布していることも、顕著な CPL 特性が発現した要因であると考えられる。

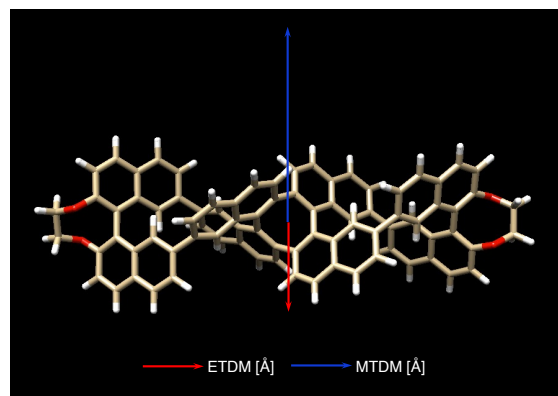


Fig. 6-10 S_2 の遷移における双極子モーメント

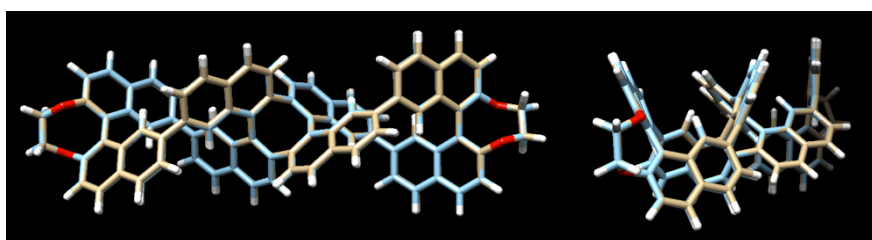


Fig. 6-11 (M,M)-8 の最適化構造 (黄土色 : 基底状態, 水色 : 励起状態)

Table 6-6 励起状態における (M,M)-8 の S_1 , S_2 , S_3 の遷移

State	Excitation energies / nm (f , R_{vel} in CD)	Nature	
S_1	316.83	291 → 294	-0.44210
	(0.0420, +830.0887)	292 → 293	-0.44170
S_2	316.77	291 → 293	-0.44633
	(0.3007, -1774.6892)	292 → 294	-0.43627
S_3	290.66 (0.1354, +20.8871)	287 → 294	0.23105
		287 → 297	-0.29199
		289 → 293	-0.22917
		289 → 298	0.21206
		291 → 297	0.24500
		292 → 298	0.24503

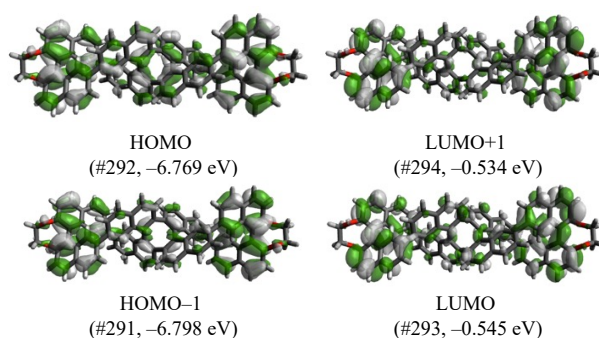


Fig. 6-12 励起状態における (M,M)-8 の分子軌道図

6-11. (P,P)-8 の会合挙動についての調査

第5章と同様に二重らせん構造を持つ化合物(P,P)-8の重クロロホルム溶液を用いた濃度及び温度依存¹H NMR スペクトルからシグナルのシフトが観測され、溶液中での会合体の形成が示唆された。そこで化合物(P,P)-8の会合挙動について調査することとした。

6-11-1. (P,P)-8 の ¹H NMR スペクトルの帰属

(P,P)-8の会合挙動を調査するために、¹H-¹H COSY, ¹H-¹H ROESY 測定を用いて ¹H NMR シグナルの帰属を試みた。

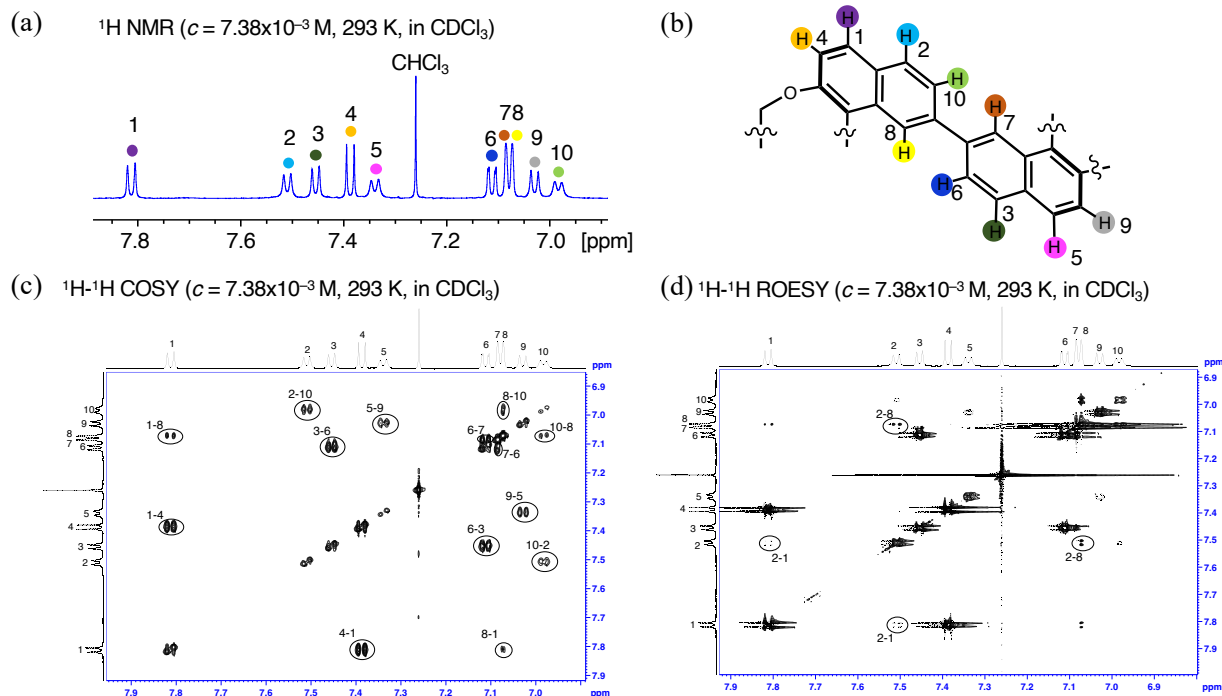


Fig. 6-13 (P,P)-8 の(a) ¹H NMR スペクトル (b)プロトンの帰属, (c) ¹H-¹H COSY スペクトル, (d) ¹H-¹H ROESY スペクトル

4のプロトンシグナルは、*o*位に酸素が存在し、非等価なプロトンが1種類のみしか近接していないことから比較的高磁場側かつシャープなダブルットシグナルを与えられるため、7.4ppm 付近のダブルットシグナルに相当すると推測される。また、COSY スペクトルより、4のシグナルは7.8ppm 付近のダブルットシグナルとの相関のみが観測されたことから、このシグナルは1のプロトンに帰属される。次に、ROESY スペクトルより、1のプロトンシグナルは7.5ppm 付近のダブルットとの相関があることから、空間的距離が近い2のプロトンに帰属される。2のプロトンシグナルが帰属されたので、分裂パターン及び COSY スペクトルから、黄色、黄緑色丸印のシグナルは10,8のプロトンにそれぞれ帰属される。従って、茶色丸印のシングレットは7のプロトンに帰属される。続いて、分裂パターン及び COSY スペクトルから、青色、緑色丸印のシグナルは6,3のシグナルにそれぞれ帰属される。ROESY スペクトルから、ピンク・灰色丸印のシグナルは3のプロトンのシグナルとの相関が観測されなかった。そこで、ピンク・灰色丸印のシグナルの NOE 差スペクトルを測定した(Fig. 8-47)。その結果、ピンクのプロトンシグナルの方が3のプロトンと空間的に近いことを示した。従って、ピンク丸印のシグナルは5のプロトンに帰属される。また、灰色丸印のシグナルは9のプロトンに帰属される。

6-11-2. (P,P)-8 の会合定数(K_a)及び van't Hoff プロット

一定の温度における濃度依存の ^1H NMR スペクトルから、サンプルの濃度が高くなるにつれて全てのシグナルが高磁場側にシフトする傾向が見られた(Fig. 6-14a)。そこで、(M,M)-8 の会合定数(K_a)を ^1H NMR スペクトルのケミカルシフトから求めることとした。具体的な手法として、第 5 章と同様に、一定の温度における 1 種類のシグナルのケミカルシフトを縦軸、測定サンプルのモル濃度を横軸としてプロットし、右記の式を用いたカーブフィッティングを行うことで会合定数(K_a)を求めた(Fig. 6-14b)。今回は、2 のプロトンに由来するシグナルを用いて行い、 δ_a , δ_ξ , K_a の値を Table 6-7 に示した。

$$\delta_i = \delta_a + (\delta_\xi - \delta_a) \left(1 + \frac{1 - \sqrt{4C_T K_a + 1}}{2C_T K_a} \right)$$

T [K]: 測定温度(一定), C_T [M]: 試料濃度
 δ [ppm]: C_T [M] サンプルで測定時の ^1H NMR のケミカルシフト
 δ_a [ppm]: 単量体の ^1H NMR のケミカルシフト
 δ_ξ [ppm]: 会合体の ^1H NMR のケミカルシフト
 K_a [M^{-1}]: 会合定数

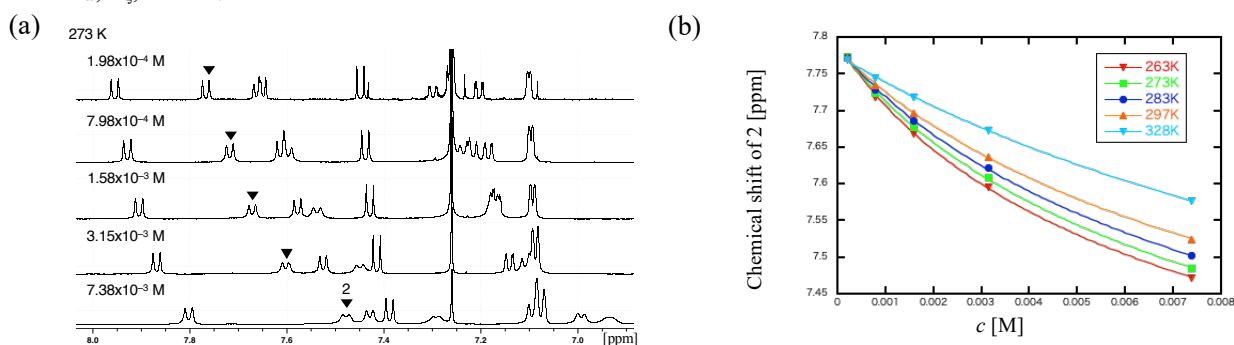


Fig. 6-14 (a) 273 K における (P,P)-8 の濃度依存 ^1H NMR スペクトル (b) 2 のプロトンシグナルを用いたカーブフィッティング

Table 6-7 2 のプロトンシグナルのケミカルシフト及び δ_a , δ_ξ , K_a

c [M]	263 K	273 K	283 K	297 K	328 K
1.98×10^{-4}	7.7736	7.7732	7.7730	7.7721	7.7691
7.90×10^{-4}	7.7187	7.7239	7.7291	7.7348	7.7452
1.58×10^{-3}	7.6691	7.6773	7.6863	7.6965	7.7187
3.15×10^{-3}	7.5963	7.6091	7.6219	7.6372	7.6737
7.38×10^{-3}	7.4720	7.4850	7.5020	7.5250	7.5770
δ_a [ppm]	7.791 ± 0.0041	7.7881 ± 0.0040	7.7861 ± 0.0033	7.7835 ± 0.0023	7.7759 ± 0.0013
δ_ξ [ppm]	6.8854 ± 0.0514	6.8452 ± 0.0649	6.8306 ± 0.0651	6.8335 ± 0.0547	6.6494 ± 0.0877
K_a [M^{-1}]	113 ± 13.4	94.1 ± 12.7	81.2 ± 10.3	69.4 ± 7.05	35.2 ± 3.97

カーブフィッティングの結果から、297K における (P,P)-8 の会合定数(K_a)は 69.4 ± 7.05 を示した。また、エンタルピー変化 (ΔH), エントロピー変化 (ΔS)を求めるために、得られた会合定数を用いて、ファンツホッフプロットを行った。結果的に、 $\Delta H = -3.01$ [kcal/mol], $\Delta S = -1.94$ [cal/(K·mol)]を示し、エンタルピー変化を駆動力とした会合である(Table 6-8)。第 5 章と同様に、この会合現象は CH- π , π - π 相互作用に由来する会合現象であると推測されるが、どのような会合体を形成しているかを明らかにすることはできなかった。

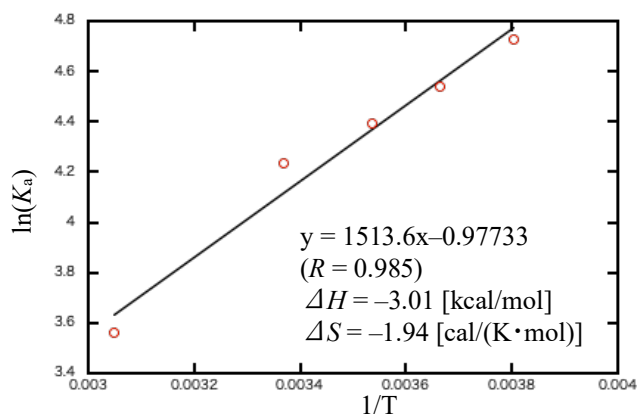


Fig. 6-15 van't Hoff プロット

Table 6-8 各温度における ΔG の値

T [K]	243	293	343	393	443
ΔH [kcal/mol]			-3.01		
$-T \Delta S$ [kcal/mol]	+0.471	+0.568	+0.665	+0.762	+0.859
ΔG [kcal/mol]	-2.54	-2.44	-2.35	-2.25	-2.15

また、(P,P)-**8** のクロロホルム溶液を用いて、室温下での UV-Vis 及び CD スペクトルの濃度依存性について調査した(Fig. 6-16)。しかしながら、濃度変化に伴う波長及び強度の変化は観測されなかった。これは、室温下における会合定数が小さいため、会合挙動が光学特性に反映されなかったと推測される。

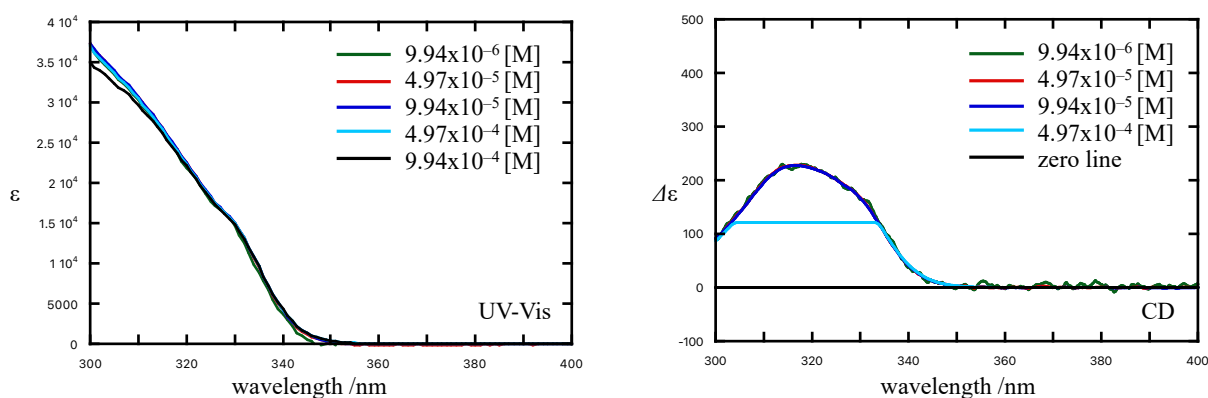


Fig. 6-16 (P,P)-**8** の UV-Vis, CD スペクトルの濃度依存

6-12. 第 6 章まとめ

本章では、1 対のねじれたナフタレン 4 量体から構成される二重らせん分子 **8** の合成に成功した。DFT 計算を用いた最適化構造から化合物 **7** と比較して化合物 **8** は、剛直な構造を由来した高い対称性かつ複数の構造異性体が存在しないため、ETDM-MTDM が反平行に揃うことで g_{abs} の値が増大した((M,M)-**7** : $g_{\text{abs}} = -6.5 \times 10^{-3}$, (M,M)-**8** : $g_{\text{abs}} = -1.01 \times 10^{-2}$)。また、化合物 **8** の CPL スペクトルから求めた $|g_{\text{lum}}|$ の値($=1.1-1.4 \times 10^{-2}$)は一般的な有機分子と比較して大きな値を示した。これは、基底・励起状態間の構造変化が抑えられたことで、ETDM-MTDM 間の向きがほとんど変化しないためであると考えられる。

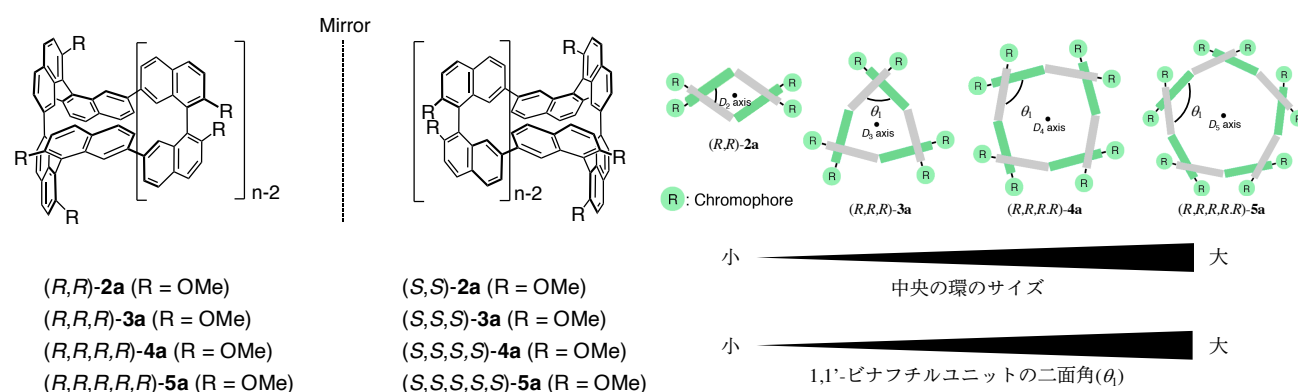
今回得られたエナンチオピュアな二重らせん分子 **8** は、重クロロホルム中で会合体を形成することを ^1H NMR スペクトルから明らかにし、273K で会合定数(K_a)は 94.074 ± 12.664 を示した。また、ファントホッフプロットから、 $\Delta H = -3.01$ [kcal/mol], $\Delta S = -1.94$ [cal/(K·mol)]を示し、エンタルピー変化を駆動力とした会合挙動であることを確認し、ねじれた二重らせん状の分子構造において明確な会合現象を示す例を見出した。

参考文献

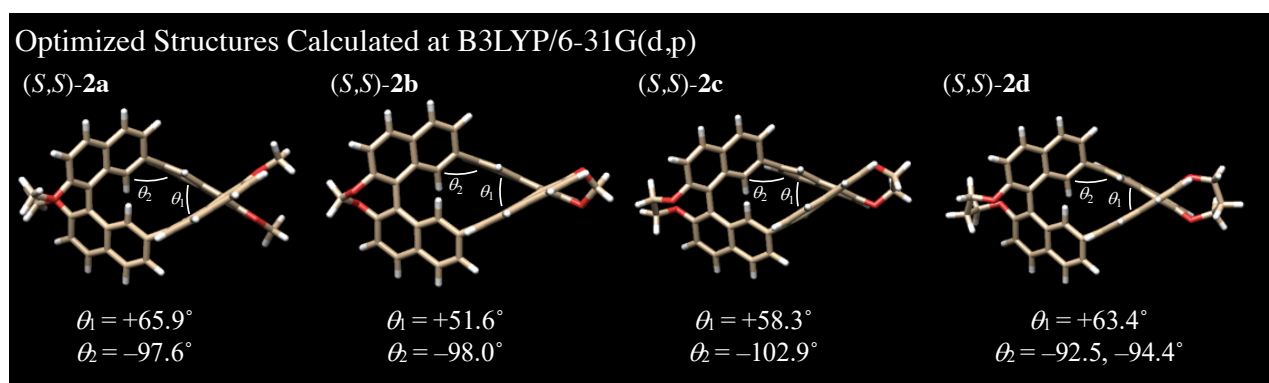
- [1] A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, and J. Wongsriratanakul, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3351-3357.
- [2] M. Traetteberg, *Acta. Chem. Scand.*, **1966**, 20, 1724-1726.

第7章 総括

近年、有機合成技術の発展に伴って、独特な構造から発現するキラルな化合物が合成されてきた。キラルな化合物は、旋光性・CD・CPLといった光学的性質において特徴的な性質を示し、偏光を用いた材料への応用が可能になるため、盛んに研究が行われてきた。中でも、CPL特性は、励起状態における分子構造に強く影響を受け予測が困難となっているため、分子設計の指針が不明瞭な点が課題となっている。本研究(第2章～第6章)では、1,1'-ビナフチルを基本骨格とした種々の環状化合物を合成し、分子構造とCPL特性との関係性について調査した。

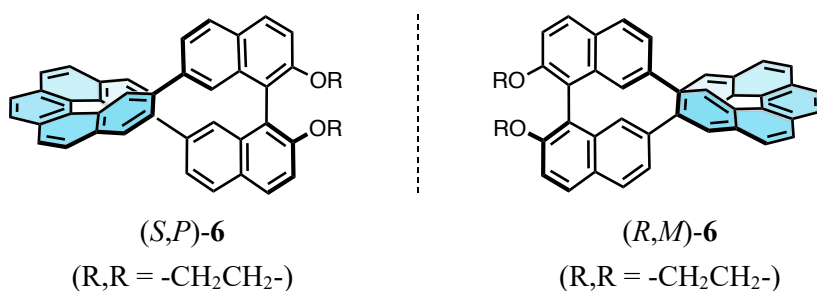


第2章では、環状構造を持つナフタレンオリゴマーとCPL特性との関係性について調査した。1,1'-ビナフチル誘導体から $\text{Ni}(\text{cod})_2$ を用いたホモカップリング反応にて、環状分子**2a-5a**を合成した。CPLスペクトルの結果から、 (R) -**2a-5a**の $|g_{\text{lum}}|$ 値は一般的な有機分子と同程度を示したが、**5a**のみ符号が反転する結果を得た。この結果は、理論計算より環サイズに応じてビナフチルユニットの二面角が変化すること由来することを明らかにした。本研究の結果から、環状構造の環サイズとCPLの符号との関係性について初めて明らかにした。また、本章は*Chem. Commun.*, **2019**, 55, 2749-2752で発表した。

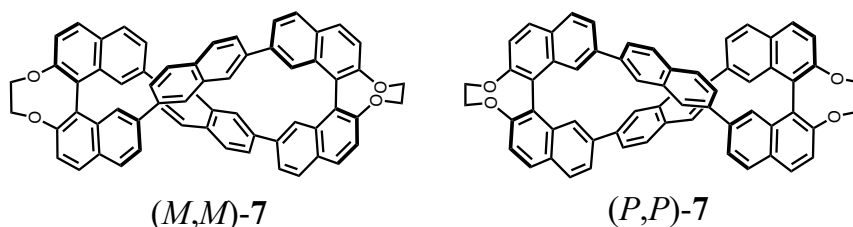


第3章では、ビナフチル二量体における分子構造とCPL特性について調査した。 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ を用いたホモカップリング反応で、種々の架橋鎖($-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$, $n=1-3$)を持つ環状ビナフチル二量体(**2b-d**)を合成した。CPLスペクトルの結果から、架橋鎖が短くなるにつれて $|g_{\text{lum}}|$ 値が増大し、架橋鎖が短いもの(**2b, 2c**)では、

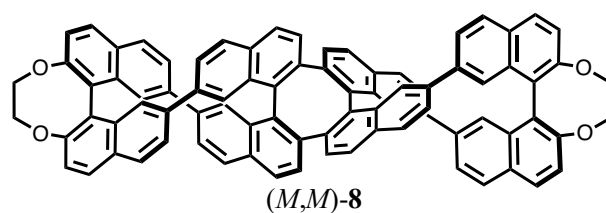
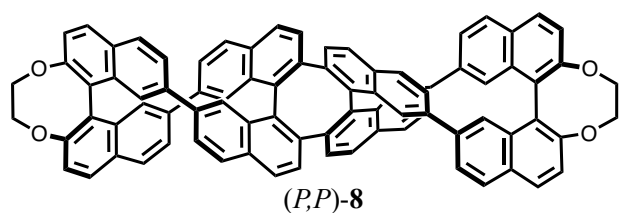
一般的な有機分子を凌駕する $|g_{lum}|$ 値を得た。実験結果と理論計算から、8の字の分子構造と励起状態の構造における電子の非局在化がCPL特性を向上させる鍵であることを明らかにした。今回の結果から、優れたCPL特性を示す合理的な分子設計を提示した。また、本章は *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 5923-5929.で発表した。



第4章では、ビナフチルで固定化した環状[5]ヘリセンの構造とCPL特性について調査した。光環化反応を用いて、8の字型環状[5]ヘリセン(**6**)を合成した。通常のヘリセンと比較して、 g_{abs} 値は同程度である一方で、大きな $|g_{lum}|$ 値を持つ。これは、ヘリセンの構造をビナフチルで制御することが重要である。今回の結果より、剛直性の高い架橋鎖でヘリセンの構造を制御することが優れたCPL特性を引き出す鍵であることを見出した。



第5章では、二重らせん型ナフタレンオリゴマーの分子構造と性質について調査した。クロスカップリング反応を用いた、**2b**へのナフチル基の挿入により、二重らせん分子(**7**)を合成した。CPLスペクトルの結果から、 $|g_{lum}|$ の値は一般的な値を示した。また、NMR解析から**7**が溶液中で会合する結果を得た。実験及び理論計算から、この会合現象はナフチル基間のCH- π , π - π 相互作用が鍵となることを明らかにした。これらの結果より、平面分子だけでなく、二重らせんのようなねじれた系でも会合する、珍しい例を提示することができた。



第6章では、剛直な二重らせん構造を持つナフタレンオリゴマーの分子構造と性質について調査した。 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ を用いた COT 環形成から、クロスカップリング反応を用いて、1 対のナフタレンテトラマーから構成される二重らせん分子(**8**)を合成した。CPL スペクトルから、一般的な有機分子をよりも大きな $|g_{\text{lum}}|$ 値を得た。この結果は、理論計算から剛直にねじれた構造が鍵であることを明らかにした。また、NMR 解析から、溶液中で会合することを明らかにし、化合物 **7** と比較して剛直なねじれ構造に由来した会合定数の向上が見られた。今回の結果より、優れた CPL 特性を示す新たな合理的な分子設計を示すとともに、ねじれた分子の会合挙動について提示した。

以上、2-6 章では、 π 共役系の発色団を用いたねじれ環状化合物を新たに合成し、そのキラル光学特性(主に CPL)について調べることで、大きな $|g_{\text{lum}}|$ 値を持つ CPL 色素の開発に成功した。また、顕著な $|g_{\text{lum}}|$ 値を示す化合物と分子構造との関係性を調査し、CPL 特性の増幅には以下の 3 点が重要であることが示された。

1. 励起状態の構造における電子の非局在化
2. 分子のねじれの制御
3. 基底-励起状態の構造緩和の抑制

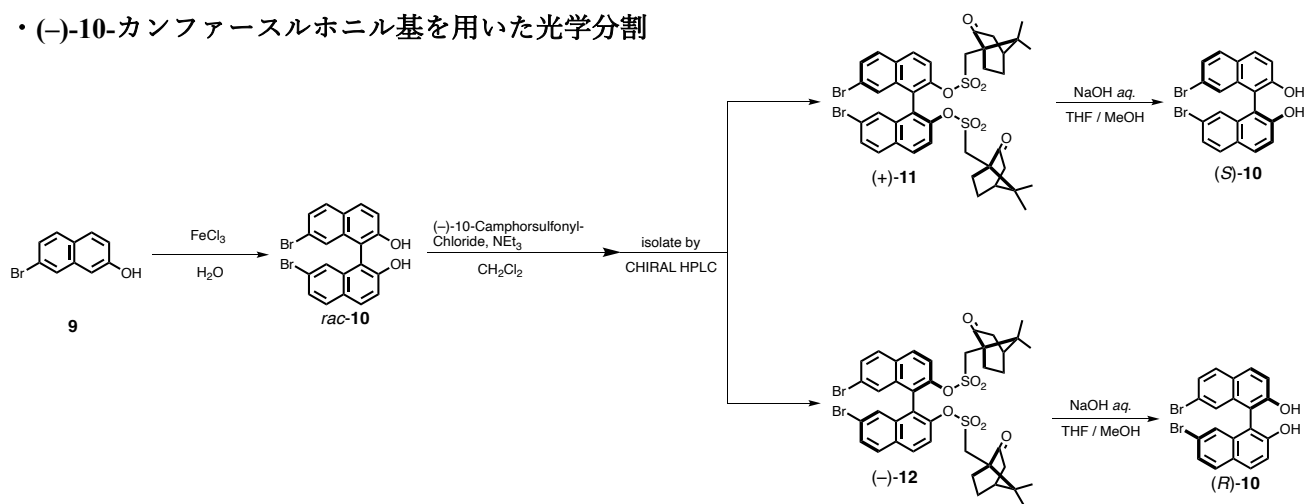
これにより、電気遷移双極子モーメントと比較して磁気遷移双極子モーメント(MTDM)がより伸長することが見込まれるため、 $|g_{\text{lum}}|$ の向上につながると考えられる。従って、これらの知見に基づいた分子設計を行うことで、顕著な CPL 特性を示す有機色素の開発が期待できる。

第 8 章 実験項

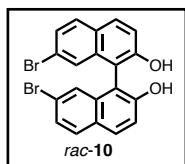
使用機器及び試薬

^1H および ^{13}C NMR は Bruker AVANCE-II-600 (600 MHz for ^1H , 150 MHz for ^{13}C) もしくは Bruker AVANCE-II-400 (400 MHz for ^1H , 100 MHz for ^{13}C) を用いて室温で測定した。内部標準には Me_4Si ($\delta_{\text{H}} = 0.00$ ppm) を用いた。質量分析は、Thermo Scientific GC-MS ITQ-700 (GC-ESI) および Thermo Scientific Exactive Plus Orbitrap Mass Spectrometer (ESI and APCI) を使用した。GPC は JAILC-918 を用いて、カラムに JAIGEL 1H, 2H, 2.5H および 3H を使用し、クロロホルムを溶出溶媒とした。紫外可視-吸収スペクトルは、Jasco V-560 UV/Vis Spectrometer を使用した。CD スペクトル測定は、JASCO J-720 (~ 700 nm) で行い、旋光度測定には、Jasco P-1030 Spectrometer を使用した。CPL スペクトルは近畿大学理工学部に依頼し、JASCO CPL-300 を用いて測定した。赤外吸収スペクトルは、JASCO FT/IR-600 Spectrometer を使用した。キラル HPLC は、JAILC-9204 を用いて、固定層に CHIRALPAK® IA ($\phi = 20$ mm, $L = 250$ mm) もしくは CHIRALPAK® IB N-5 ($\phi = 20$ mm, $L = 250$ mm) を装着し、ORD 検出には JASCO OR-2090 Plus を使用した。蛍光スペクトルは、JASCO FP-8550 Spectrofluorometer を使用し、蛍光量子収率測定には、JASCO ILF-835, JASCO ILF-135 を装着し、測定を行った。融点測定は Yanaco MICRO MELTING POINT APPATUS を使用した。単結晶 X 線構造解析は XtaLAB Synergy-S Cu-K α (1.5418 Å) を使用した。カラムクロマトグラフィーには関東化学 silicagel 60N, 60-210 μm meshes を使用した。また、溶媒は予め蒸留してから使用し、THF、ジエチルエーテルは富士フィルム和光純薬工業製の超脱水溶媒を使用した。市販の試薬は必要に応じて精製したのち使用した。カラムクロマトグラフィーには、Kanto chemical silica gel 60N, 60-120 μm meshes を使用した。また、全ての溶媒は予め蒸留したものを使用し、市販の試薬に関しても、必要に応じて精製した後に使用した。

・ (-)-10-カンファースルホニル基を用いた光学分割



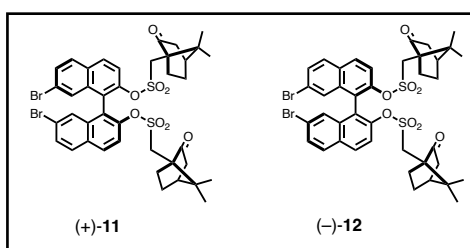
・ *rac*-10 の合成



9 (5.01 g, 22.5 mmol), FeCl_3 (6.51 g, 40.1 mmol)に H_2O (220 mL)を加えた懸濁液を、4 時間加熱還流した。加熱後、室温まで冷却し、ブフナーロートを用いてろ過した。ろ過後、残渣を CH_2Cl_2 に溶解させ、得られた CH_2Cl_2 溶液を Na_2SO_4 で乾燥させた。乾燥後、 Na_2SO_4 をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物を CH_2Cl_2 -Hexane から再結晶を行うことで、褐色固体 *rac*-**10** (4.27, 86%)で得た。

Data for *rac*-**10** : Brown solid; Mp. = 111-116 °C; MS (ESI-orbitrap, negative mode) m/z = 441, 443, 445 $[\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.46 (dd, J = 8.4 and 2.0 Hz), 7.36 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 5.07 (s, 2H); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 109.7, 118.4, 122.6, 126.1, 127.9, 128.1, 130.3, 131.8, 134.8, 153.8.

・ (+)-11, (-)-12 の合成



アルゴン雰囲気下、化合物 *rac*-**10** (2.87 g, 6.46 mmol)の CH_2Cl_2 (130 mL)溶液を 0°C に冷却後、トリエチルアミン (2.80 mL, 20.0 mmol)を加えて、5 分間攪拌した。攪拌後、(-)-10-カンファースルホニルクロリド(4.14 g, 16.5 mmol)を加えて、0°Cにて 3 時間攪拌した。水を加え、 CH_2Cl_2 で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、無水硫酸ナトリウムをろ過して取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(acetone : CH_2Cl_2 = 1 : 10)で精製し、溶媒を減圧留去した。続けて、キラル HPLC(CHCl_3 : Hexane = 1 : 2)で精製することで、淡黄色固体(+)-**11** (2.33 g, 82 %)と淡黄色固体(-)-**12** (2.49g, 88 %)を得た。

Data for (+)-**11**

m.p. 106.8-115.6 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 88.0^\circ$ (c = 0.255, CH_2Cl_2); MS (ESI-orbitrap) 893, 895, 897 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.83-7.86 (m, 4H), 7.60 (dd, J = 8.6 and 2.0 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 3.29 (d, J_{AB} = 14.8 Hz, 2H), 2.39 (d, J_{AB} = 15.2 Hz, 2H), 2.17-2.27 (m, 2H), 1.87-1.96 (m, 8H), 1.21-1.41 (m,

4H), 0.70 (s, 6H), 0.55 (s, 6H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 213.3, 146.7, 134.5, 131.1, 130.4, 130.3, 130.1, 128.3, 122.6, 121.9, 121.7, 57.8, 49.3, 47.7, 42.8, 42.4, 26.9, 24.8, 19.5, 19.4.

Ref.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.82-7.86 (m, 4H), 7.60 (dd, $J = 8.9$ and 1.9 Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 3.38 (d, $J_{AB} = 14.9$ Hz, 2H), 2.39 (d, $J_{AB} = 14.9$ Hz, 2H), 2.17-2.30 (m, 2H), 1.71-1.96 (m, 8H), 1.18-1.42 (m, 4H), 0.69 (s, 6H), 0.54 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 213.48, 146.61, 134.46, 130.99, 130.29, 130.19, 130.03, 128.17, 122.48, 121.75, 121.59, 57.60, 49.09, 47.51, 42.56, 42.12, 26.61, 24.50, 19.15, 19.10.

Data for (–)-**12**

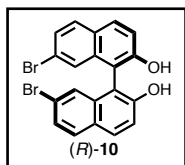
m.p. 96.7-120.2 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -90.0^\circ$ ($c = 0.249$, CH_2Cl_2); MS (ESI-orbitrap) $m/z = 893, 895, 897$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.79-7.86 (m, 4H), 7.62 (dd, $J = 8.8$ and 2.0 Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 2.99 (d, $J_{AB} = 14.8$ Hz, 2H), 2.57 (d, $J_{AB} = 15.2$, 2H), 2.22-2.28 (m, 2H), 1.78-2.07 (m, 8H), 1.24-1.35 (m, 4H), 0.83 (s, 6H), 0.63 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 213.3, 146.7, 134.5, 131.1, 130.4, 130.3, 130.0, 128.3, 122.6, 122.0, 121.7, 57.9, 49.3, 47.8, 42.9, 42.4, 26.9, 25.0, 19.6, 19.5.

Ref.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.82-7.86 (m, 4H), 7.60 (dd, $J = 8.9$ and 1.9 Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 3.38 (d, $J_{AB} = 14.9$ Hz, 2H), 2.39 (d, $J_{AB} = 14.9$ Hz, 2H), 2.17-2.30 (m, 2H), 1.71-1.96 (m, 8H), 1.18-1.42 (m, 4H), 0.69 (s, 6H), 0.54 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 213.46, 146.61, 134.40, 130.99, 130.27, 129.98, 128.23, 122.56, 121.89, 121.59, 57.65, 49.04, 47.54, 42.67, 42.14, 26.61, 24.71, 19.33, 19.23. (19 of 20 resonances)

・ (R)/(S)-**10** の合成

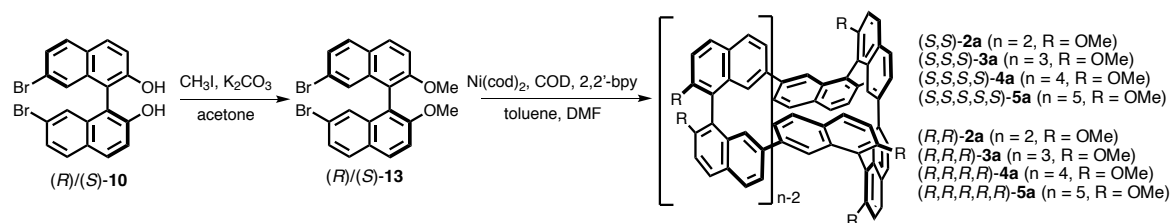


化合物(–)-**12** (0.786 g, 0.900 mmol)の THF (25 mL), MeOH (25 mL)の混合溶液に 1M 水酸化ナトリウム水溶液(35.0 mL, 35.0 mmol)を加えて、終夜で加熱還流した。加熱後、常温で 12 時間撹拌した。撹拌後、2M 塩酸を加えて、反応混合液を酸性にした後、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和した。その後、溶媒を減圧留去し、CH₂Cl₂で抽出し飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、無水硫酸ナトリウムをろ過して取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CHCl₃)で精製し、溶媒を減圧留去することで白色固体(R)-**10** (0.515 g, 91%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(+)-**11** (2.27 g, 2.60 mmol)から白色固体(S)-**10** (1.14 g, 98%)を得た。

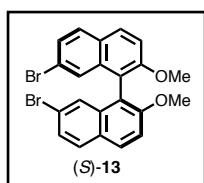
Data for (–)-(R)-**10**: White solid; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -210^{\circ}$ (CH₂Cl₂, $c = 0.0906$); Mp. = 111-116 °C.

Data for (+)-(S)-**10**: White solid; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +210^{\circ}$ (CH₂Cl₂, $c = 0.0724$); Mp. = 111-116 °C.

・環状ピナフチオリゴマーの合成



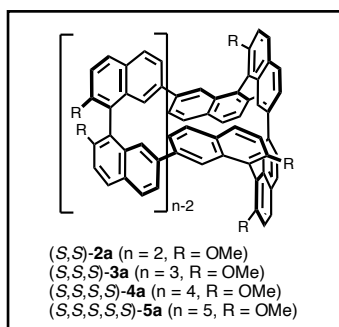
・(R)/(S)-13 の合成



(S)-**10** (254 mg, 0.572 mmol), K₂CO₃ (506 mg, 3.66 mmol), CH₃I (0.5 mL, 7.93 mmol) の acetone (12.0 mL) 溶液を 60°C で終夜攪拌し、室温まで冷却した。残渣をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CHCl₃)で精製することで、白色固体(S)-**13** (265 mg, 98%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(R)-**10** (322 mg, 0.725 mmol) から白色固体(R)-**13** (328 mg, 96%)を得た。

Data for (S)-**13** : White solid; Mp. = 270-273 °C; ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.94 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.44 (dd, $J = 9.2$ and 2.0 Hz, 2H), 7.39 (dd, $J = 8.8$ and 2.0 Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 3.76 (s, 2H); ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ 155.8, 135.3, 129.93, 129.88, 127.8, 127.2, 127.1, 121.3, 118.1, 114.4, 56.8; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for C₂₂H₁₇O₂Br₂ [M+H]⁺: 470.9590, 472.9569, 474.9549 Found 470.9591, 472.9572, 474.9550.

・(R)/(S)-2a-5a の合成



アルゴン雰囲気下、Ni(cod)₂ (427 mg, 1.55 mmol), COD (0.20 mL, 1.63 mmol), 2,2'-bpy (266 mg, 1.70 mmol) の dried-toluene (1.20 mL), dried-DMF (1.20 mL) の混合溶液を 80°C で 30 分間攪拌後、(S)-**13** (306 mg, 0.648 mmol), dried-toluene (5.70 mL) を加え、80°C で 4 日間攪拌した。反応混合液をセライトろ過し、ろ液に水を加え、CH₂Cl₂ で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄ で乾燥させた。Na₂SO₄ をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去し、粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH₂Cl₂)で精製することで、白色固体(S,S)-**2a** (7 mg, 3%), (S,S,S)-**3a** (31 mg, 15%), (S,S,S,S)-**4a** (25mg, 12%), (S,S,S,S,S)-**5a** (4mg, 2%)を得た。

また、同様の手法を用いることで、(R)-**13** (285 mg, 0.604 mmol) から白色固体(R,R)-**2a** (5 mg, 3%), (R,R,R)-**3a** (35 mg, 18%), (R,R,R,R)-**4a** (29mg, 15%), (R,R,R,R,R)-**5a** (9mg, 5%)を得た。

Data for (S,S)-**2a** : White solid; Mp. = 193°C (decomp.); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H),

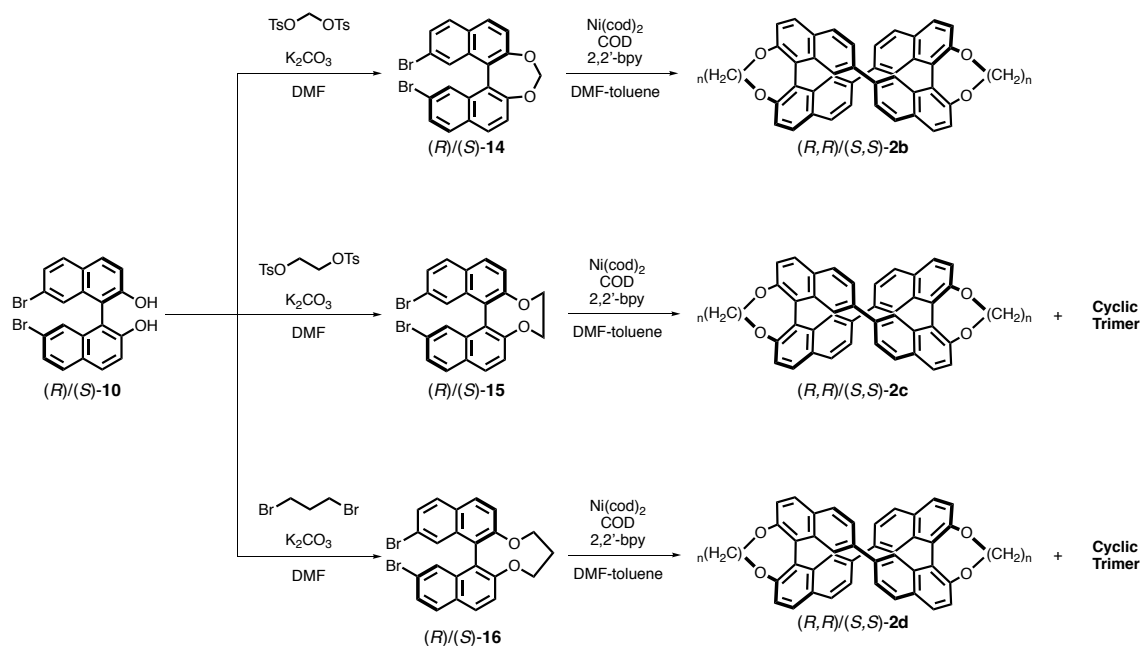
7.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.40 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.19 (dd, $J = 8.2$ and 1.2 Hz, 4H), 6.98 (s, 4H), 3.83 (s, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.4, 141.7, 132.4, 129.5, 128.4, 127.4, 127.3, 123.5, 118.6, 114.1, 57.0; IR (KBr) : $\nu = 3047, 3017, 3000, 2929, 2851, 1727, 1616, 1597, 1499, 1460, 1439, 1358, 1312, 1254, 1170, 1150, 1095, 1071, 1044, 958, 916, 893, 830, 753\text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 625.23734, Found 625.23737.

Data for (*S,S,S*)-**3a** : White solid; Mp. = 262°C (decomp.); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.84 (d, $J = 9.2$ Hz, 6H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.41 (d, $J = 9.2$ Hz, 6H), 7.07 (dd, $J = 8.4$ and 1.6 Hz, 6H), 6.87 (s, 6H), 3.80 (s, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 155.4, 140.3, 134.4, 129.3, 128.6, 128.4, 124.6, 123.7, 120.3, 114.5, 57.4; IR (KBr) : $\nu = 3050, 2927, 2835, 1719, 1620, 1596, 1500, 1458, 1436, 1358, 1308, 1249, 1170, 1153, 1097, 1069, 1048, 1033, 969, 910, 829, 719\text{ cm}^{-1}$; Anal. Calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{O}_6 \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 67.40, H, 4.49, found C, 67.08, H, 4.23; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{49}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 937.35237, Found 937.35236.

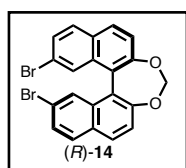
Data for (*S,S,S,S*)-**4a** : Mp. = 285°C (decomp.); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.85 (d, $J = 9.2$ Hz, 8H), 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 8H), 7.41 (d, $J = 8.8$ Hz, 8H), 7.29 (d, $J = 1.2$ Hz, 8H), 7.15 (dd, $J = 8.4$ and 1.6 Hz, 8H), 3.78 (s, 24H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 155.2, 138.2, 134.1, 129.3, 128.5, 128.3, 123.2, 123.1, 119.9, 113.9, 56.9; IR (KBr) : $\nu = 3046, 3011, 2998, 2955, 2925, 2835, 1724, 1619, 1595, 1500, 1459, 1437, 1357, 1304, 1248, 1170, 1151, 1097, 1068, 1048, 1035, 957, 909, 829, 750, 718\text{ cm}^{-1}$; Anal. Calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 81.09, H, 5.41, found C 81.27, H 5.49; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{88}\text{H}_{65}\text{O}_8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1249.46740, Found 1249.46741.

Data for (*S,S,S,S,S*)-**5a** : Mp. = 271°C (decomp.); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.73 (d, $J = 9.0$ Hz, 10H), 7.53 (d, $J = 7.8$ Hz, 10H), 7.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 10H), 7.03-7.05 (m, 20H), 3.78 (s, 30H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 155.2, 139.6, 134.0, 129.2, 128.3, 128.1, 124.1, 123.5, 119.8, 114.0, 57.0; IR (KBr) : $\nu = 3010, 2999, 2956, 2926, 2845, 1732, 1717, 1620, 1596, 1501, 1460, 1437, 1357, 1301, 1250, 1171, 1151, 1141, 1098, 1068, 1047, 1032, 969, 909, 881, 828, 801\text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{110}\text{H}_{81}\text{O}_{10}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1561.58234, Found 1561.58240.

環状ビナフチル二量体(2b-2d)の合成



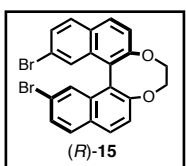
・(R)/(S)-14 の合成



(R)-10 (226 mg, 0.509 mmol), bis(tosyloxy)methane (232 mg, 0.651 mmol), K₂CO₃ (504 mg, 365 mmol)の DMF(9.0 mL)溶液を、90℃で終夜撹拌した。反応混合液を室温まで冷却後、セライトろ過し溶媒を減圧留去した。得られた固体を CH₂Cl₂で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させた。その後、Na₂SO₄をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH₂Cl₂-Hexane : v/v = 1 : 1)で精製することで、白色固体(R)-14 (135 mg, 58%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(S)-10 (197 mg, 0.443 mmol)から白色固体(S)-14 (108 mg, 53%)を得た。

Data for (R)-14 : White solid; Mp. = 201-205 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J* = 8.8 and 2.0 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.68 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 152.3, 133.2, 130.8, 130.5, 130.3, 128.9, 128.7, 125.0, 121.6, 121.2, 103.4; IR (KBr) : ν = 3064, 2949, 2888, 2790, 1610, 1582, 1496, 1446, 1351, 1321, 1265, 1235, 1209, 1185, 1143, 1091, 1071, 1042, 1011, 977, 935, 868, 838, 816, 795, 754, 731, 660, 541, 497, 461 cm⁻¹; HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd. for C₂₁H₁₃Br₂O₂ [M+H]⁺: 456.9256, Found 456.9257.

・(R)/(S)-15 の合成

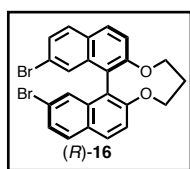


(R)-10 (311 mg, 0.700 mmol), 1,2-bis(tosyloxy)ethane (336 mg, 0.907 mmol), K₂CO₃ (746 mg, 5.40 mmol)の DMF(11.0 mL)溶液を、90℃で終夜撹拌した。反応混合液を室温まで冷却後、セライトろ過し溶媒を減圧留去した。得られた固体を CH₂Cl₂で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させた。その後、Na₂SO₄をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。

粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2 -Hexane : v/v = 1 : 1)で精製することで、白色固体(*R*)-**15** (208 mg, 63%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(*S*)-**10** (495 mg, 1.11 mmol)から白色固体(*S*)-**15** (351 mg, 66%)を得た。

Data for (*R*)-**15** : White solid; Mp. = 246-251 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.96 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.77 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 8.8 and 2.0 Hz, 2H), 7.44 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 4.36-4.45 (m, 2H), 4.11-4.19 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 157.6, 134.2, 131.2, 130.0, 129.7, 128.74, 128.66, 123.12, 123.09, 121.4, 73.1; IR (KBr) : ν = 3096, 3066, 2969, 2922, 2854, 1608, 1584, 1494, 1346, 1318, 1264, 1218, 1186, 1083, 1064, 1049, 936, 871, 861, 840, 550, 512, 454 cm^{-1} ; HRMS (APCI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: 469.9335, Found 469.9334.

・ (*R*)/(*S*)-**16** の合成

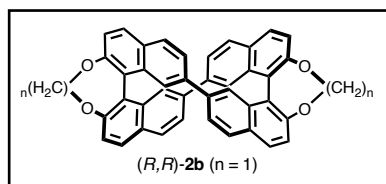


(*R*)-**10** (198 mg, 0.446 mmol), 1,3-dibromopropane (0.065 mL, 0.64 mmol), K_2CO_3 (478 mg, 3.46 mmol)の DMF(9.0 mL)溶液を、90 °C で終夜攪拌した。反応混合液を室温まで冷却後、セライトろ過し溶媒を減圧留去した。得られた固体を CH_2Cl_2 で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させた。その後、 Na_2SO_4 をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。

粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2 -Hexane : v/v = 1 : 1)で精製することで、白色固体(*R*)-**16** (149 mg, 69%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(*S*)-**10** (198 mg, 0.446 mmol)から白色固体(*S*)-**16** (159 mg, 74%)を得た。

Data for (*R*)-**16** : White solid; Mp. = 118-123 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.46 (dd, J = 8.8 and 1.6 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 4.28-4.39 (m, 4H), 1.90-1.95 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 155.8, 134.7, 130.13, 130.09, 129.1, 128.1, 127.8, 122.8, 121.5, 119.8, 72.3, 30.7; IR (KBr) : ν = 3025, 2944, 2880, 1611, 1583, 1495, 1451, 1347, 1320, 1266, 1241, 1213, 1200, 1088, 1067, 1040, 834, 730, 695 cm^{-1} ; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 484.9569, Found 484.9570.

・ (*R,R*)/(*S,S*)-**2b** (n = 1) の合成



アルゴン雰囲気下、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (153 mg, 0.556 mmol), 2,2'-bpy (90.5 mg, 0.579 mmol), 1, 5-COD (0.075 mL, 0.61 mmol)の dried-toluene (0.50 mL), dried-DMF (0.49 mL)の混合溶液を 90 °C で 30 分間攪拌後、化合物(*R*)-**14** (102 mg, 0.224 mmol), トルエン(2.50 mL)を加え、90 °C で 4 日間攪拌した。

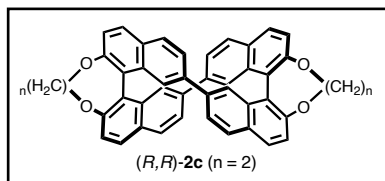
セライトろ過で残渣を取り除き、ろ液を CH_2Cl_2 で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させた。

Na₂SO₄ をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CHCl₃ : Hexane : v/v = 2 : 1)で精製することで、白色固体(*R,R*)-**2b** (9.20 mg, 14%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(*S*)-**14** (82 mg, 0.180 mmol)から白色固体(*S,S*)-**2b** (3.96 mg, 7%)を得た。

Data for (*R,R*)-**2b** (n = 1) : White solid; $[\alpha]_D^{27} = +639^\circ$ ($c = 0.006$, CH₂Cl₂); Mp. = 459.1 °C (decomp.); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.52 (s, 4H), 7.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.24 (dd, $J = 8.4$ and 1.6 Hz, 4H), 5.77 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 152.3, 141.0, 131.06, 131.03, 130.5, 128.0, 127.8, 126.1, 125.3, 121.2, 103.7; IR (KBr) : $\nu = 3049, 2956, 2925, 2852, 1730, 1616, 1497, 1315, 1262, 1234, 1183, 1088, 1041, 1006, 842, 814, 729, 618, 559$ cm⁻¹; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for C₄₂H₂₅O₄ [M+H]⁺: 593.1747, Found 593.1747.

Data for (*S,S*)-**2b** (n = 1) : white solid; $[\alpha]_D^{27} = -612^\circ$ ($c = 0.006$, CH₂Cl₂); Mp. = 461.5 °C (decomp.).

・ **(*R,R*)/(*S,S*)-2c (n = 2) の合成**



アルゴン雰囲気下、Ni(cod)₂ (223 mg, 0.811 mmol), 2,2'-bpy (131 mg, 0.839 mmol), 1, 5-COD (0.100 mL, 0.815 mmol) の dried-toluene (0.75 mL), dried-DMF (0.70 mL) の混合溶液を 90 °C で 30 分間攪拌後、化合物(*R*)-**15** (162 mg, 0.345 mmol), トルエン(11.0 mL)を加えて、90 °C で 4 日間加熱した。

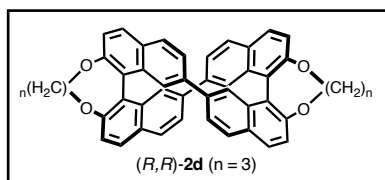
セライトろ過で残渣を取り除き、ろ液を CH₂Cl₂ で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄ で乾燥させた。Na₂SO₄ をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH₂Cl₂)で精製することで、白色固体(*R,R*)-**2c** (19.9 mg, 19%)及び白色固体(*R,R,R*)-**Cyclic Trimer** (<1%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(*S*)-**15** (108 mg, 0.230 mmol)から白色固体(*S,S*)-**2c** (18.0 mg, 25%)を得た。

Data for (*R,R*)-**2c** (n = 2) : White solid; [α]_D²⁷ = +623° (*c* = 0.006); Mp. = 405.6 °C (decomp.); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.72 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.19 (dd, *J* = 8.4 and 1.6 Hz, 4H), 7.14 (d, *J* = 0.8 Hz, 4H), 4.44-4.52 (m, 4H), 4.28-4.36 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 157.7, 141.2, 131.4, 130.9, 130.1, 128.4, 127.7, 124.8, 123.6, 122.6, 72.9; IR (KBr) : ν = 3051, 2926, 2866, 1615, 1595, 1496, 1455, 1440, 1371, 1314, 1275, 1220, 1185, 1144, 1123, 1086, 1144, 1123, 1086, 1054, 984, 942, 891, 867, 837, 814, 760, 710, 814, 760, 710, 687, 643, 632 cm⁻¹; HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd. for C₄₄H₂₉O₄ [M+H]⁺ : 621.2060, Found 621.2061.

Data for (*S,S*)-**2c** (n = 2) : white solid; [α]_D²⁷ = -639° (*c* = 0.006); Mp. = 404.0 °C (decomp.).

Data for (*R,R,R*)-**Cyclic Trimer** : White solid; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H), 7.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 6H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H), 7.23 (s, 6H), 7.09 (dd, *J* = 8.4 and 1.6 Hz, 6H); 4.34-4.41 (m, 6H), 4.07-4.15 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 133.8, 130.5, 130.3, 128.5, 126.5, 124.7, 124.4, 122.4, 73.3; HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd. for C₆₆H₄₃O₆ [M+H]⁺ : 931.3054, Found 931.3054.

・ **(*R,R*)/(*S,S*)-2d (n = 3) の合成**



アルゴン雰囲気下、Ni(cod)₂ (157 mg, 0.571 mmol), 2,2'-bpy (86.5 mg, 0.554 mmol), 1, 5-COD (0.065 mL, 0.530 mmol) の dried-toluene (0.46 mL), dried-DMF (0.48 mL) の混合溶液を 90 °C で 30 分間攪拌後、化合物(*R*)-**16** (96.3 mg, 0.199 mmol), トルエン(2.0 mL)を加えて、90 °C で 4 日間加熱した。

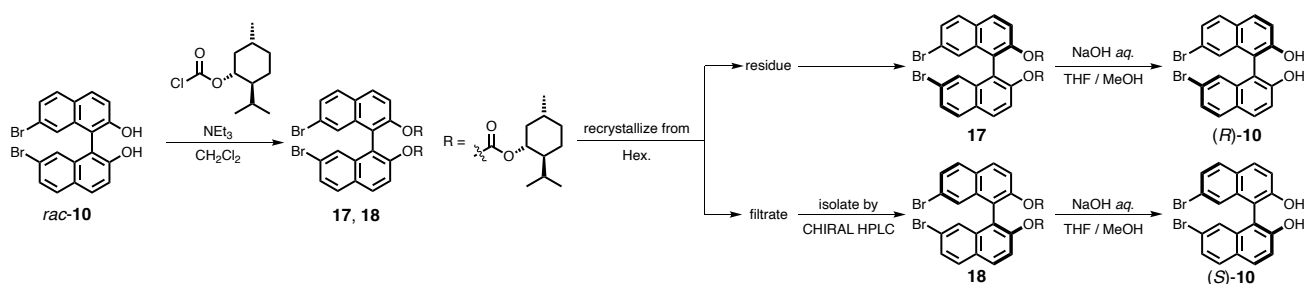
セライトろ過で残渣を取り除き、ろ液を CH₂Cl₂ で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄ で乾燥させた。Na₂SO₄ をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH₂Cl₂)で精製することで、白色固体(*R,R*)-**2d** (8.80 mg, 14%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(*S*)-**16** (119 mg, 0.246 mmol)から白色固体(*S,S*)-**2d** (23.0 mg, 29%)を得た。

Data for (*R,R*)-**2d** (*n* = 3) : White solid; $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = 577^{\circ}$ (*c* = 0.007); Mp. = 411.9°C (decomp.); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.89 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.25 (d, *J* = 0.8 Hz, 4H), 7.22 (dd, *J* = 8.4 and 1.6 Hz, 4H), 4.49-4.55 (m, 4H), 4.36-4.41 (m, 4H), 2.05-2.09 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 155.8, 141.6, 132.2, 129.7, 129.5, 127.7, 127.5, 124.2, 122.7, 118.5, 71.7, 30.3; IR (KBr) : ν = 3050, 2953, 2876, 1615, 1598, 1498, 1448, 1362, 1316, 1262, 1238, 1215, 1200, 1146, 1088, 1038, 884, 835, 810, 751, 704, 687, 629 cm⁻¹; HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd. for C₄₆H₃₃O₄ [M+H]⁺: 649.2373, Found 649.2372.

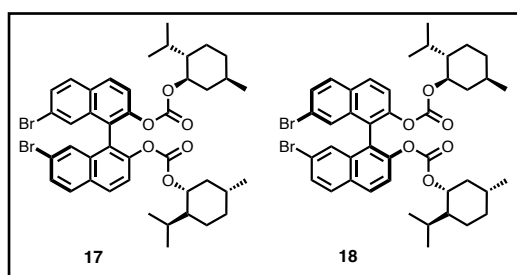
Data for (*S,S*)-**2d** : White solid; $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -573^{\circ}$ (*c* = 0.007); Mp. = 411.9°C (decomp.).

Data for (*R,R,R*)-**Cyclic Trimer** : White solid; 7.85 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H), 7.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 6H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 6H), 7.13 (s, 6H), 7.10 (dd, *J* = 8.4 and 1.6 Hz), 4.31-4.34 (m, 12 H), 1.85-1.95 (m, 6H); HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd. for C₆₉H₄₈O₆ [M]⁺: 972.3445, Found 972.3445.

・メンチル基を用いたエナンチオピュアな 1,1'-ビナフチル誘導体(**10**)の合成



・ **17**, **18** の合成



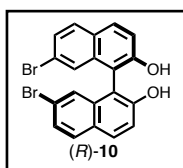
アルゴン雰囲気下、*rac*-**10** (8.40 g, 18.9 mmol)の dried- CH_2Cl_2 (144 mL)溶液を 0°C に冷却後、 NEt_3 (8.00 mL, 57.2 mmol)を加え、 0°C で 20 分撹拌した。その後、(-)-クロロギ酸メンチル (10.0 mL, 47.1 mmol)を滴下し、室温で終夜撹拌した。反応混合液に 2M HCl aq.を加え、 CH_2Cl_2 で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させた。 Na_2SO_4 をろ過で取り除き、溶媒

を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2 -Hexane : v/v = 1 : 1)で精製し、溶媒を減圧留去した。さらに、Hexane を用いて 3 回再結晶を行うことで、白色固体 **17** (6.85 g, 90%)を得た。また、再結晶後のろ液から溶媒を減圧留去し、得られた粗生成物をキラル HPLC(CHIRALPAK IA, CH_2Cl_2 -Hexane : v/v = 1 : 7)で精製することで、白色固体 **18** (6.86 g, 90%)を得た。

Data for **17** : White solid; Mp. = $207\text{--}208^\circ\text{C}$; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.55 (dd, J = 8.8 and 2.0 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 4.24-4.30 (m, 2H), 1.82-1.85 (m, 2H), 1.49-1.59 (m, 4H), 1.27-1.37 (m, 2H), 1.09-1.18 (m, 4H), 0.69-0.92 (m, 12H), 0.58 (d, J = 6.8 Hz, 6H), 0.32 (d, J = 6.8 Hz, 6H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ 152.6, 148.0, 134.4, 130.3, 130.2, 129.8, 129.7, 128.2, 122.2(0), 122.1(5), 121.9, 79.5, 46.8, 40.4, 34.1, 31.4, 26.2, 23.6, 22.0, 20.4, 16.3; IR (KBr) : ν = 3065, 2957 2923, 2871, 2848, 1741, 1615, 1496, 1466, 1454, 1357, 1302, 1248, 1211, 1148, 1094, 1072, 1041, 980, 953, 930, 916, 841, 776, 760 cm^{-1} ; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd, for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 830.1743, 831.1689, 832.1723, Found 830.1746, 831.1688, 832.1723.

Data for **18**: White solid; Mp. = $97\text{--}100^\circ\text{C}$; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.55 (dd, J = 8.8 and 2.0 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 4.23-4.30 (m, 2H), 1.64-1.70 (m, 2H), 1.53-1.61 (m, 4H), 1.42-1.49 (m, 2H), 1.23-1.35 (m, 2H), 1.14-1.21 (m, 2H), 0.64-0.97 (m, 22H), 0.44-0.53 (m, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ 152.6, 147.9, 134.4, 130.3(1), 130.2(5), 129.9, 129.6, 128.2, 122.4, 122.2, 121.8, 79.5, 46.5, 39.7, 34.1, 31.3, 26.1, 23.5, 22.0, 20.7, 16.5; IR (KBr) : ν = 3057, 2955, 2870, 2362, 1759, 1615, 1496, 1456, 1369, 1353, 1302, 1255, 1212, 1148, 1092, 1071, 1039, 957, 935, 919, 836, 779 cm^{-1} ; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd, for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 830.1743, 831.1689, 832.1723, Found 830.1743, 831.1685, 832.1718.

・ *(R)/(S)*-**10** の合成

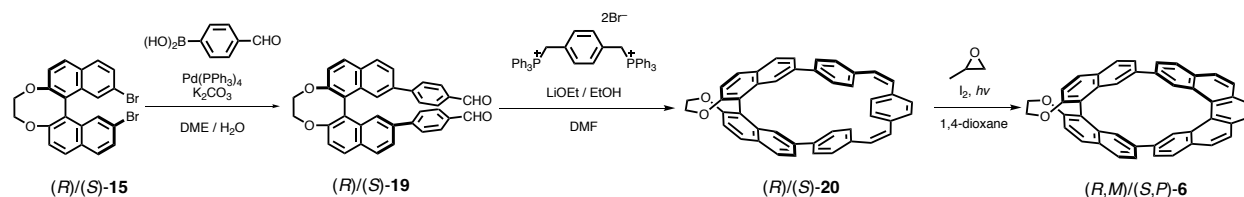


17 (8.25 g, 10.2 mmol)の THF(680 mL), MeOH (325 mL)混合溶液に 1M NaOHaq. (70.0 mL, 70 mmol)を加え、85℃で24時間加熱した。反応混合液を室温まで冷却後、2M HClaq. を加え、pH1-2程度の酸性条件にし、室温で10分間攪拌した。その後、NaHCO₃aq.を加えて中和し、溶媒を減圧留去した。粗生成物に CH₂Cl₂を加え、懸濁液をろ過し、ろ液を Na₂SO₄で乾燥させ、Na₂SO₄をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CHCl₃)で精製することで、白色固体(*R*)-**10** (3.97 g, 87%)を得た。また、同様の手法を用いることで、**18**(8.91 g, 11.0 mmol)から白色固体(*S*)-**10** (4.07 g, 83%)を得た。

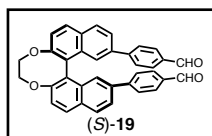
Data for (–)-(*R*)-**10**: White solid; $[\alpha]_D^{25} = -210^\circ$ (CH₂Cl₂, $c = 0.0906$); Mp. = 111-116 °C.

Data for (+)-(*S*)-**10**: White solid; $[\alpha]_D^{25} = +210^\circ$ (CH₂Cl₂, $c = 0.0724$); Mp. = 111-116 °C.

・ビナフチルで固定された環状[5]ヘリセンの合成



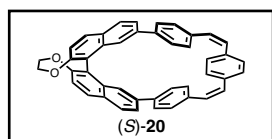
・(R)/(S)-19 の合成



アルゴン雰囲気下、(S)-15 (401 mg, 0.853 mmol), *p*-ホルミルフェニルボロン酸(283 mg, 1.89 mmol), K₂CO₃(815 mg, 5.90 mmol), Pd(PPh₃)₄ (127 mg, 0.110 mmol)の dried-DME(17.0 mL), DSW(2.00 mL)混合懸濁液を 85 °C で終夜加熱した。室温まで冷却後、CH₂Cl₂ で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄ で乾燥させた。Na₂SO₄ をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(AcOEt-Hexane : v/v = 1 : 1)で精製することで、淡黄色固体(S)-19 (363 mg, 82%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(R)-15 (401 mg, 0.853 mmol)から淡黄色固体(R)-19 (417 mg, 94%)を得た。

Data for (R)/(S)-19 : Pale yellow solid; Mp. = 234 °C (decomp.); ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 9.92 (s, 2H), 8.02-8.06 (m, 4H), 8.28 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.69 (dd, *J* = 8.5 and 1.7 Hz, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 4.44-4.51 (m, 2H), 4.20-4.28 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 191.9, 157.5, 147.2, 137.7, 135.1, 133.1, 131.0, 130.8, 130.3, 129.4, 127.9, 126.0, 124.5, 124.5, 124.4, 123.5, 73.1; IR (KBr) : ν = 3063, 2946, 2922, 2827, 2736, 1697, 1602, 1498, 1324, 1221, 1212, 1190, 1170, 1084, 830 cm⁻¹; HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd. for C₃₆H₂₅O₄ [M+H]⁺ : 521.1747, found 521.1750.

・(R)/(S)-20 の合成

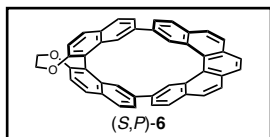


アルゴン雰囲気下、dried-DMF(60.0 mL)を−40 °C に冷却後、LiOEt/EtOH (3.00 mL, 3.45 mmol)を加えた。その後、(S)-19 (628 mg, 1.21 mmol), ホスホニウム塩 (990 mg, 1.26 mmol)の dried-DMF(120 mL)溶液を滴下後、−40 °C で終夜攪拌した。室温まで昇温後、水を加え、CH₂Cl₂ で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄ で乾燥させた。Na₂SO₄ をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH₂Cl₂-Hexane : v/v = 2 : 1)で精製することで、白色固体(S)-20 (187 mg, 26%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(R)-19 (103 mg, 0.198 mmol)から白色固体(R)-20 (34.2 mg, 29%)を得た。

Data for (R)/(S)-20 : White solid; Mp. = 195-197 °C; ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.72(5)-7.72(8) (m, 2H), 7.54 (dd, *J* = 8.4 and 1.6 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.90 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 6.80 (s, 4H), 6.71 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 6.65 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 4.44-4.49 (m, 2H), 4.30-4.38 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 157.9, 140.3, 139.5, 136.6, 136.5, 132.7, 131.5, 131.4, 131.0,

130.3, 129.6, 128.9(8), 128.9(7), 127.4, 125.7, 125.0, 124.0, 122.7, 73.1; IR (KBr) : ν = 3009, 2950, 2925, 2867, 1620, 1596, 1498, 1457, 1321, 1276, 1220, 1186, 1083, 1052, 896, 875, 823, cm^{-1} ; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 591.2319, found 591.2318.

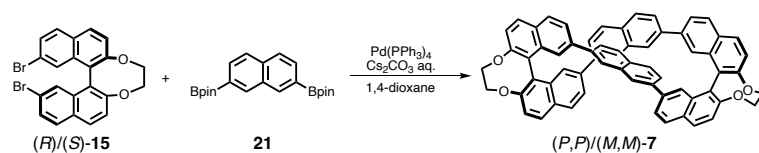
• $(R,M)/(S,P)$ -6 の合成



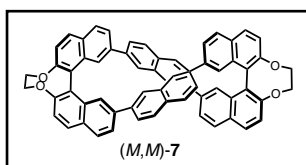
(S) -**20** (72.1 mg, 0.122 mmol), I_2 (191 mg, 1.51 mmol), プロピレンオキシド (8.00 mL, 114 mmol) の 1,4-dioxane (560 mL) の溶液を、1 時間 N_2 バブリングを行った。その後、反応混合液を激しく攪拌しながら、高圧水銀灯 (435 W) を用いて紫外光を照射した。TLC で反応追跡を行い、原料の消失を確認後、露光を止め、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{aq.}$ を加えた。1,4-dioxane を減圧留去し、 CH_2Cl_2 で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させた。 Na_2SO_4 をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 -Hexane : $v/v = 2 : 1$) で精製することで、淡黄色固体 (S,P) -**6** (69 mg, 96%) を得た。また、同様の手法を用いることで、 (R) -**20** (24.0 mg, 0.0406 mmol) から白色固体 (R,M) -**6** (17 mg, 71%) を得た。

Data for (S,P) -**6** : Pale yellow solid; Mp. = 278-284 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.16 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.81-7.84 (m, 4H), 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.19 (dd, $J = 8.1$ and 1.2 Hz, 2H), 7.15 (d, $J = 0.6$ Hz, 2H), 6.93 (dd, $J = 8.1$ and 1.2 Hz, 2H), 4.45-4.51 (m, 2H), 4.25-4.31 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 157.4, 140.6, 139.7, 132.8, 131.3(9), 131.3(5), 130.6, 129.8, 129.6, 128.7, 128.6, 127.7, 127.5, 127.3, 127.2, 126.6, 126.4, 125.9, 124.7, 123.5, 122.7, 72.8; IR (KBr) : ν = 3046, 2950, 2923, 2854, 1607, 1593, 1497, 1455, 1440, 1371, 1356, 1315, 1293, 1274, 1250, 1219, 1199, 1185, 1084, 1054, 893, 876, 849, 841, 829 cm^{-1} ; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 587.2006, found 587.2005.

・2,7-ナフチル基を挿入した二重らせん型環状ナフタレンオリゴマーの合成



・(P,P)/(M,M)-7 の合成

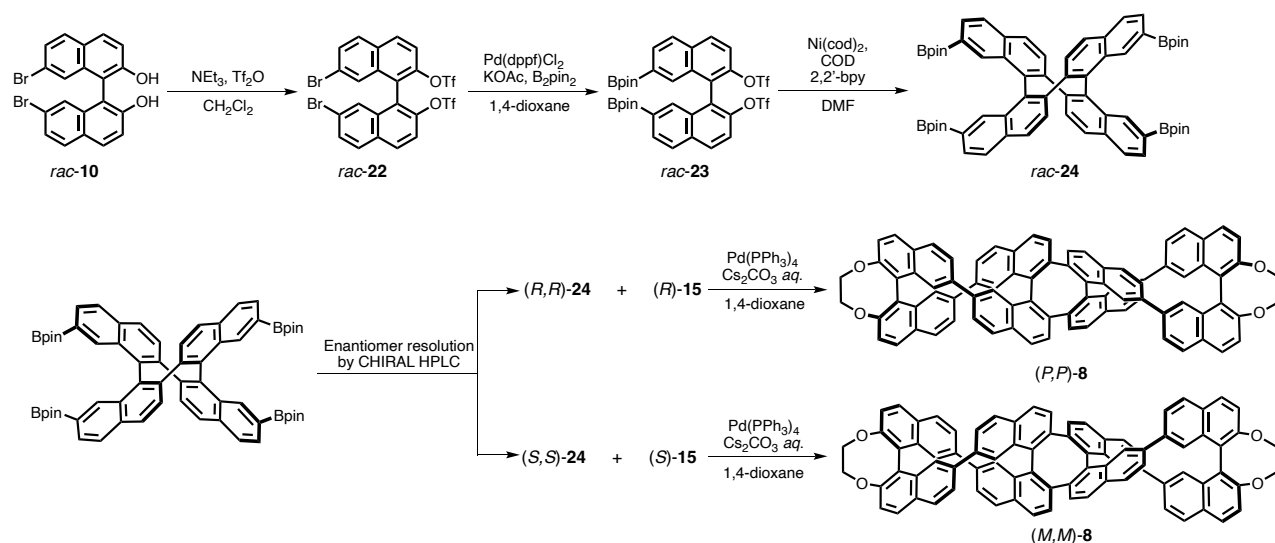


(S)-**15** (358 mg, 0.761 mmol), **21** (311 mg, 0.818 mmol), Pd(PPh₃)₄ (356 mg, 0.308 mmol) の 1,4-dioxane (26.0 mL) の懸濁液に 2M Cs₂CO₃aq. (6.0 mL, 12.0 mmol) 加えて、105 °C で 3 日間加熱した。室温まで冷却後、CH₂Cl₂ で反応混合液を希釈し、セライトろ過で残渣を取り除いた。ろ液を Na₂SO₄ で乾燥させ、Na₂SO₄

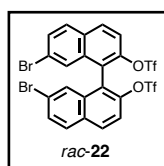
をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(CH₂Cl₂-Hexane : v/v = 5 : 1)で精製後、キラル HPLC(CHIRALPAC IA, CH₂Cl₂-Hexane : v/v = 1 : 7)でさらに精製することで、白色固体(M,M)-**7** (12.0 mg, 4%)を得た。また、同様の手法を用いることで、(R)-**15** (150 mg, 0.319 mmol)から白色固体(P,P)-**7** (5.89 mg, 4%)を得た。

Data for (M,M)-**7**: White solid; Mp. = 405 °C (decomp.); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, *c* = 4.01 × 10⁻³ M) δ 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 8.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.71 (s, 4H), 7.60 (dd, *J* = 8.4 and 1.2 Hz, 4H), 7.57 (s, 4H), 7.51-7.53 (m, 8H), 7.36 (dd, *J* = 8.4 and 1.2 Hz, 4H), 4.50-4.55 (m, 4H), 4.33-4.38 (m, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 157.6, 139.5, 139.3, 133.4, 133.0, 131.4, 131.0, 130.4, 129.2, 128.0, 127.9, 125.7, 125.3, 125.1, 124.3, 122.8, 73.1; IR (KBr) : ν = 3053, 3016, 2923, 2851, 1620, 1595, 1499, 1457, 1333, 1312, 1275, 1261, 1218, 1187, 1083, 1053, 1029, 892, 872, 835, 801 cm⁻¹; HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd, for C₆₄H₄₁O₄ [M+H]⁺ : 873.2999, Found 873.2997.

・COT 環骨格を利用した二重らせん分子の合成



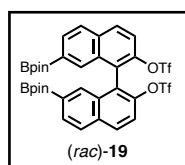
・ *rac*-22 の合成



アルゴン雰囲気下、*rac*-**10** (1.13 g, 2.54 mmol) の dried-CH₂Cl₂ (80.0 mL) 溶液を -78 °C に冷却し、NEt₃ (1.20 mL, 8.59 mmol) を加えて 5 分間攪拌後、Tf₂O (1.10 mL, 6.54 mmol) を滴下し、室温で終夜攪拌した。水を加え、CH₂Cl₂ で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄ で乾燥させた。その後、Na₂SO₄ をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (CH₂Cl₂-Hexane : v/v = 1 : 1) で精製することで、白色固体 *rac*-**22** (1.70 g, 94%) を得た。

Data for *rac*-**22** : White solid; Mp. = 178-180 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.14 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.70 (dd, *J* = 8.6 and 2.0 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 146.3, 134.3, 132.5, 131.4, 131.0, 130.2, 128.5, 123.3, 122.2, 119.9, 119.8 (C-F, *J* = 318 Hz), 116.7 (C-F, *J* = 318 Hz), ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -69.4; IR (KBr) : ν = 3104, 3060, 1615, 1579, 1494, 1421, 1355, 1246, 1217, 1168, 1131, 1079, 976, 949, 849, 711, 638, 629, 609, 593 cm⁻¹; HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd. for C₂₂H₁₁Br₂F₆O₆S₂ [M+H]⁺ : 707.8295, 708.8242, 709.8276, Found 707.8295, 708.8241, 709.8276.

・ *rac*-23 の合成

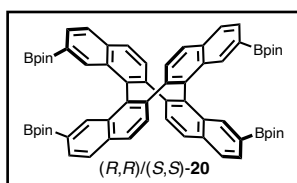


アルゴン雰囲気下、*rac*-**22** (1.58 g, 2.23 mmol), B₂pin₂ (1.21 g, 4.76 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (340 mg, 0.465 mmol), KOAc (1.52 g, 15.5 mmol) の dried-1,4-dioxane (45.0 mL) 溶液を 120 °C で終夜攪拌した。水を加え、CH₂Cl₂ で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄ で乾燥させた。その後、Na₂SO₄ をろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (CH₂Cl₂-AcOEt : v/v = 9 : 1) で精製後、Hexane から再結晶することで白色固体 (*rac*)-**23** (1.26 g, 70%) を得た。

Data for *rac*-**23** : White solid; Mp. = 249-253 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.13 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.95-8.01

(m, 4H), 7.78 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 1.24 (s, 12H), 1.22 (s, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 145.7, 134.1, 134.0, 132.6, 132.2, 131.9, 127.5, 123.8, 120.0, 119.8 (C-F, $J = 318.4$ Hz), 116.6 (C-F, $J = 318.4$ Hz), 84.2, 24.9, 24.7 (14 of 15 resonances); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -69.7; IR (KBr) : $\nu = 3057, 2982, 2935, 1626, 1596, 1503, 1451, 1425, 1373, 1341, 1296, 1271, 1248, 1214, 1168, 1140, 1095, 1060, 980, 959, 869, 852, 828, 804, 787, 768, 699, 667, 637, 614, 591\text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 803.1756, Found 803.1752.

・ $(R,R)/(S,S)$ -**24** の合成

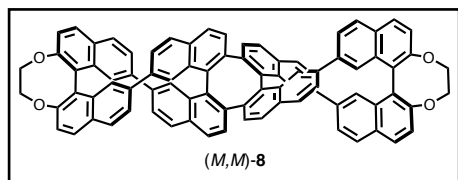


アルゴン雰囲気下、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (294 mg, 1.07 mmol), 2,2'-ビピリジル (188 mg, 1.20 mmol), COD (0.125 mL, 1.02 mmol) の dried-DMF (1.70 mL) 溶液を 85°C で 1 時間加熱後、 (rac) -**23** (347 mg, 0.433 mmol), dried-DMF (6.50 mL) を加えて、 85°C で 20 時間加熱した。室温に冷却後、セライトろ過し残渣を取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 -AcOEt : v/v = 10 : 1) で精製後、キラル HPLC (CHIRALPAK IB, CHCl_3 -Hexane : v/v = 1 : 4) でさらに精製し、Hexane から再結晶することで白色固体 (rac) -**24** を得た。キラル HPLC (CHIRALPAK IA, CHCl_3 : Hexane : v/v = 1 : 9) で光学分割を行い、 $(R,R)/(S,S)$ -**24** (21 mg, 10%), (22 mg, 10%) をそれぞれ得た。

Data for (+)- (R,R) -**24** : White solid; Mp. = $250\text{--}254^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = +433^\circ$ (CH_2Cl_2 , $c = 0.0226$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.67-7.72 (m, 12H), 7.52 (s, 4H), 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 1.20 (s, 24H), 1.14 (s, 24H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 140.9, 136.1, 135.2, 134.2, 131.6, 130.1, 127.7, 127.6, 127.1, 83.6, 25.0, 24.5 (12 of 13 resonances); IR (KBr) : $\nu = 3052, 2978, 2931, 1728, 1619, 1596, 1513, 1444, 1405, 1372, 1346, 1314, 1266, 1214, 1142, 1111, 1087, 964, 847, 706, 670\text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI-orbitrap) m/z calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{B}_4\text{O}_8\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1031.5183, Found 1031.5179.

Data for (–)- (S,S) -**24** : White solid; Mp. = $250\text{--}254^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -430^\circ$ (CH_2Cl_2 , $c = 0.0236$).

・ $(P,P)/(M,M)$ -**8** の合成



アルゴン雰囲気下、 (S,S) -**24** (118 mg, 0.117 mmol), (S) -**15** (116 mg, 0.246 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (137 mg, 0.119 mmol) の 1,4-dioxane (4.60 mL) 懸濁液に 2M $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{aq.}$ (0.80 mL, 1.60 mmol) を加えて、 105°C で 7 日間加熱した。室温まで冷却後、 CH_2Cl_2 で反応混合液を希釈し、ろ過をして残渣を取り除き、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 -Hexane : v/v = 4 : 1) で精製することで、白色固体 (M,M) -**8** (5.43 mg, 4%) を得た。また、同様の手法を用いることで、 (R,R) -**24** (174 mg, 0.173 mmol), (R) -**15** (172 mg, 0.367 mmol) から白色固体 (P,P) -**8** (12.2 mg, 6%) を得た。

Data for (*M,M*)-**8** : White solid; Mp. = 396 °C (decomp.); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.79 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.48 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.43 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.10 (dd, *J* = 8.1 and 1.8 Hz, 4H), 7.08 (s, 4H), 7.06 (s, 4H), 7.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.95 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 4.44-4.49 (m, 4H), 4.27-4.32 (m, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 157.7, 142.2, 141.2(4), 141.1(7), 134.6, 131.7, 131.4, 130.9, 130.2, 130.0, 128.4, 128.3, 127.7, 127.6(8), 127.6(6), 127.0, 125.5, 124.6, 123.5, 122.5, 72.9; IR (KBr) : ν = 3051, 2924, 2852, 1615, 1509, 1495, 1458, 1316, 1220, 1185, 1083, 1054, 893, 837 cm⁻¹; HRMS (ESI-orbitrap) *m/z* calcd. for C₈₄H₄₉O₄ [M+H]⁺ : 1121.3625, Found 1121.3633.

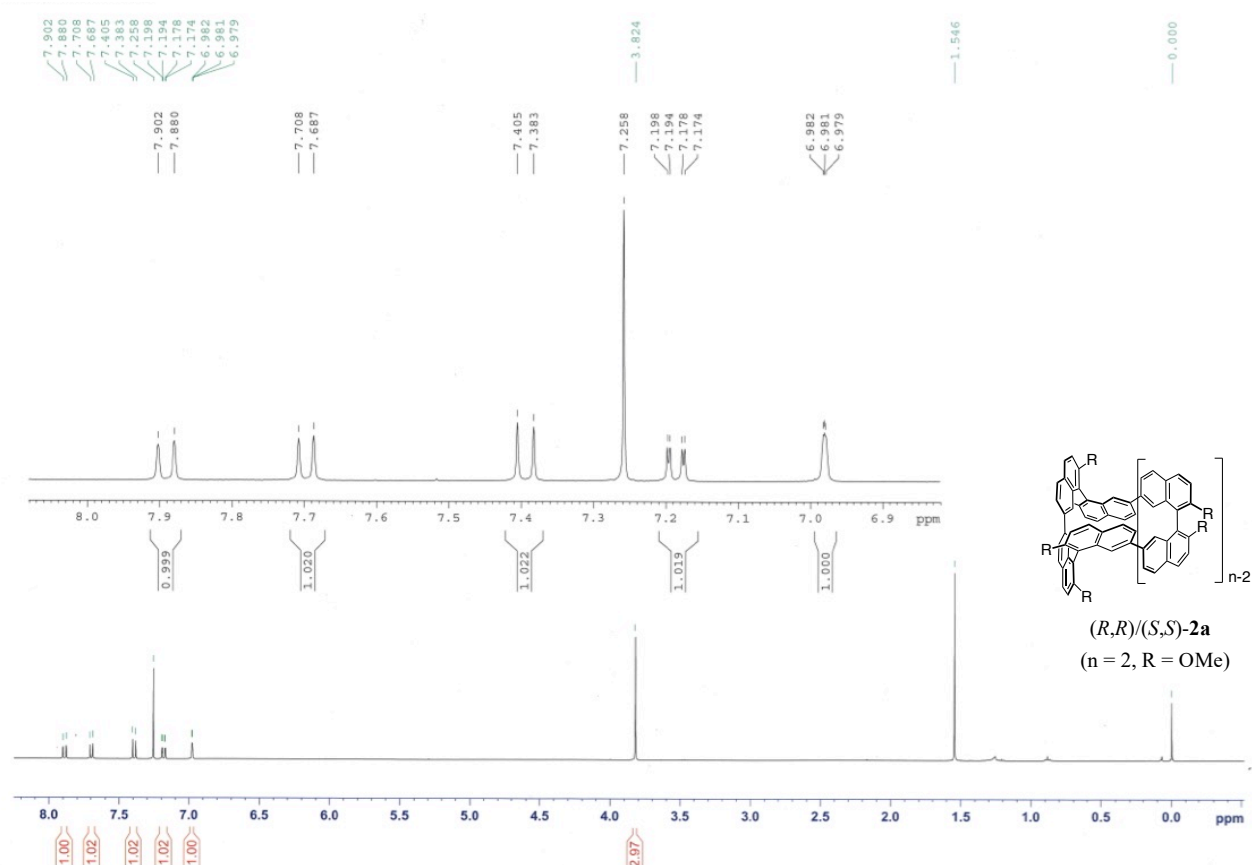


Fig. 8-1 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of (R,R)-2a in CDCl₃ at rt.

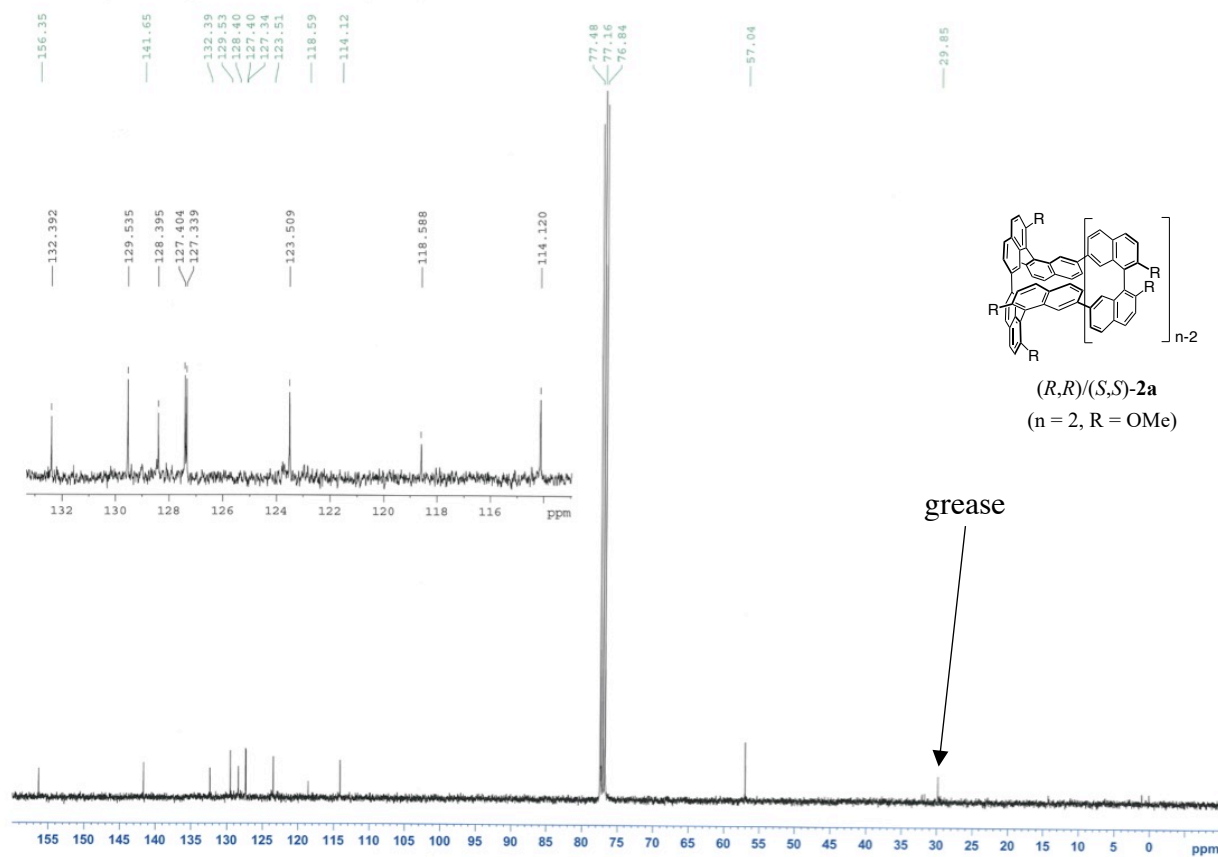


Fig. 8-2 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of (R,R)-2a in CDCl₃ at rt.

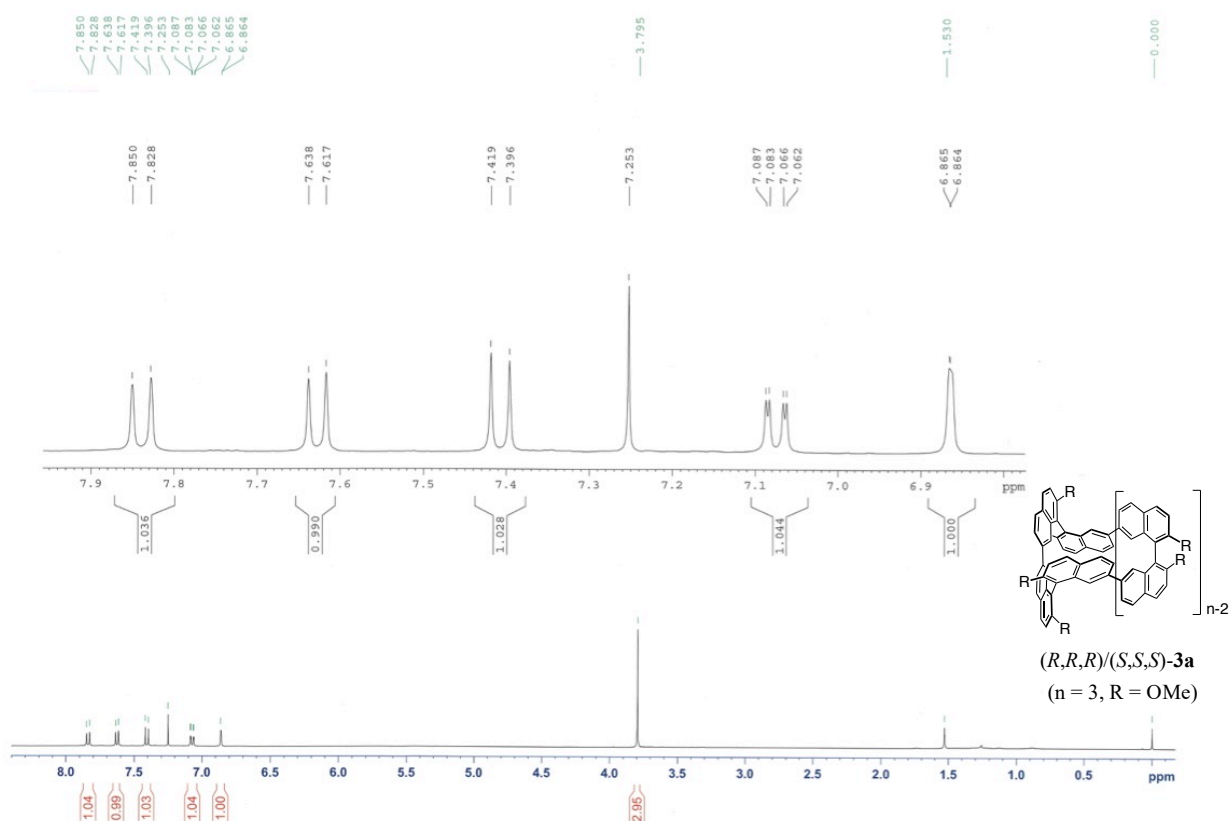


Fig. 8-3 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of (R,R,R) -**3a** in $CDCl_3$ at rt.

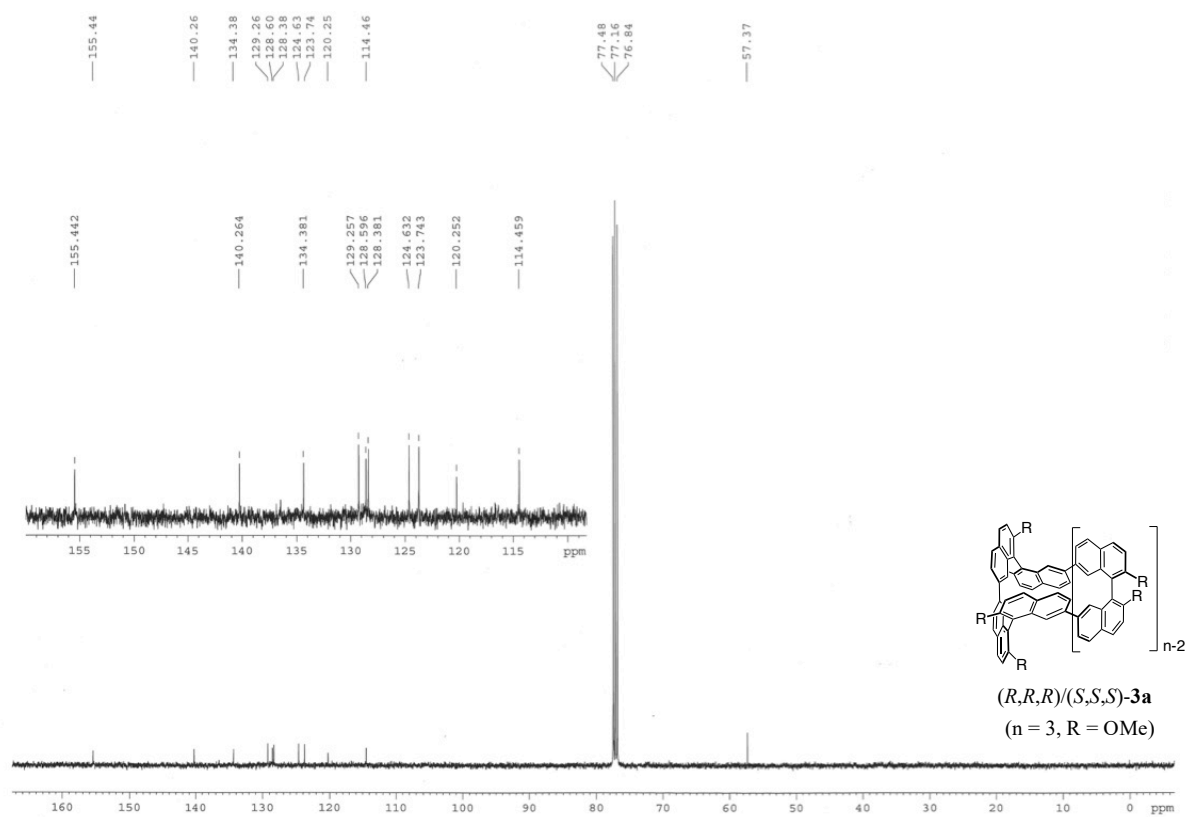


Fig. 8-4 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of (R,R,R) -**3a** in $CDCl_3$ at rt.

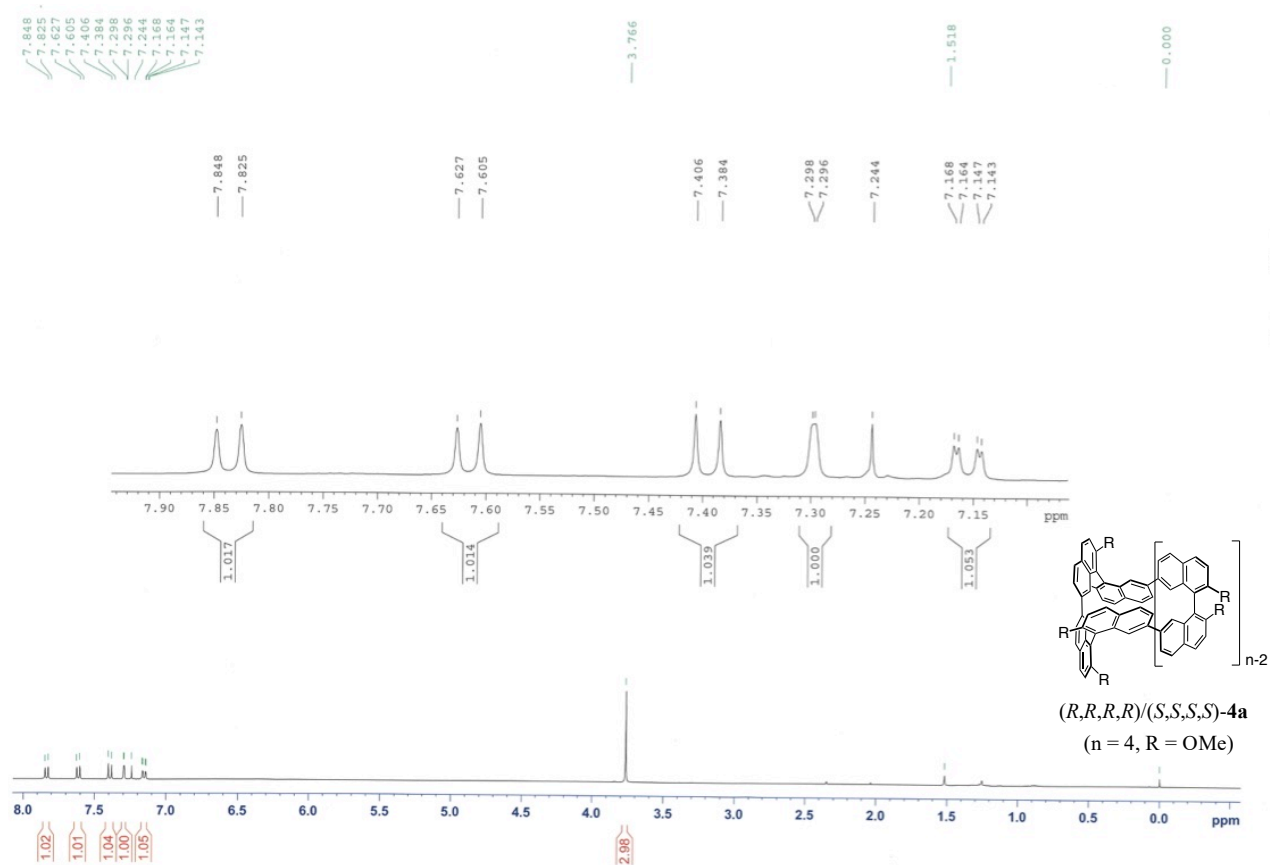


Fig. 8-5 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of *(R,R,R,R)*-**4a** in CDCl₃ at rt.

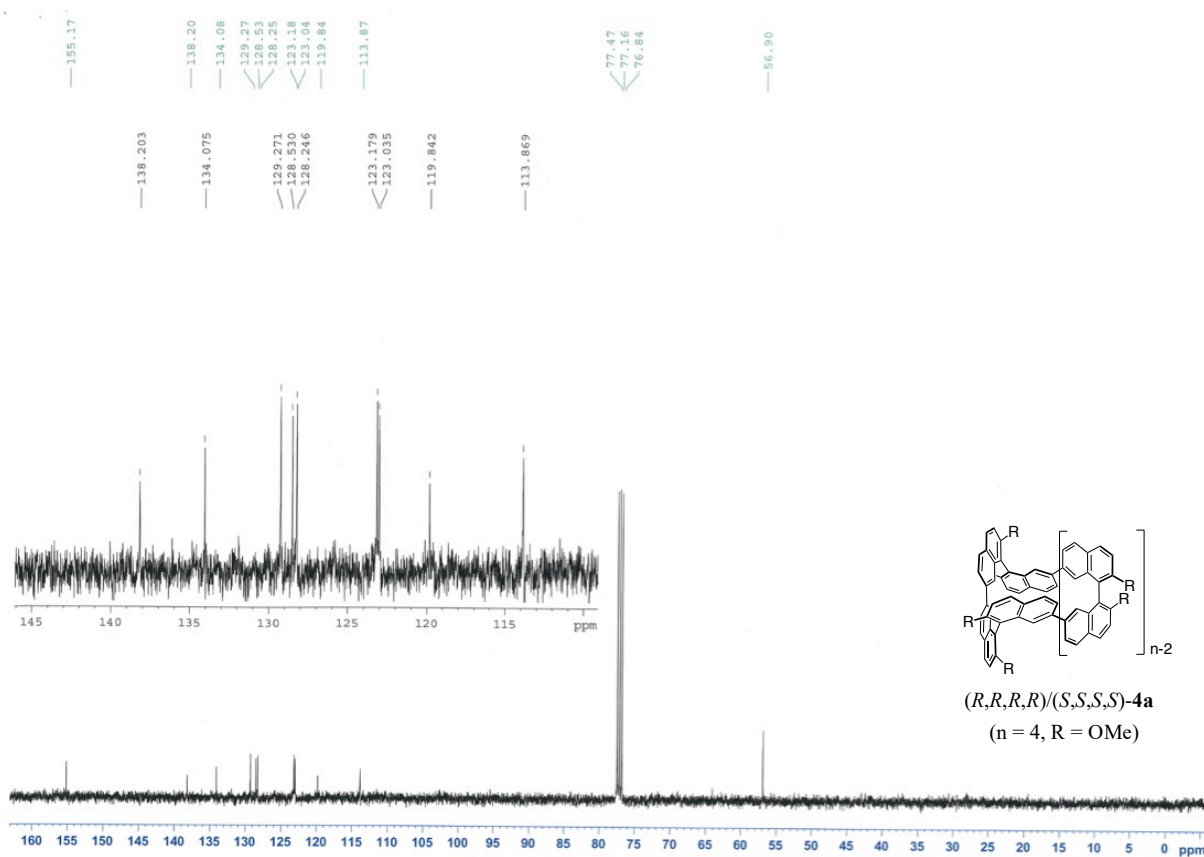


Fig. 8-6 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of *(R,R,R,R)*-**4a** in CDCl₃ at rt.

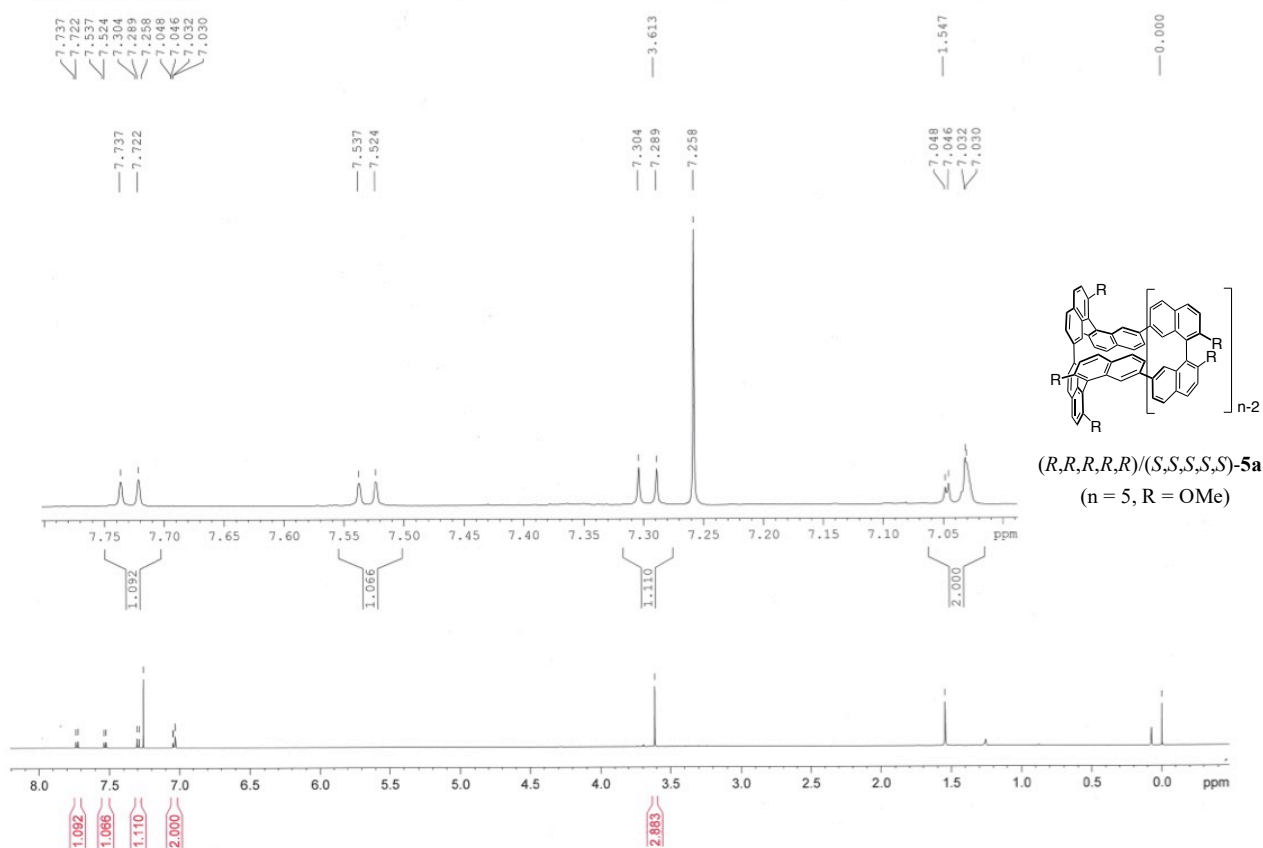


Fig. 8-7 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of *(R,R,R,R)*-**5a** in CDCl₃ at rt.

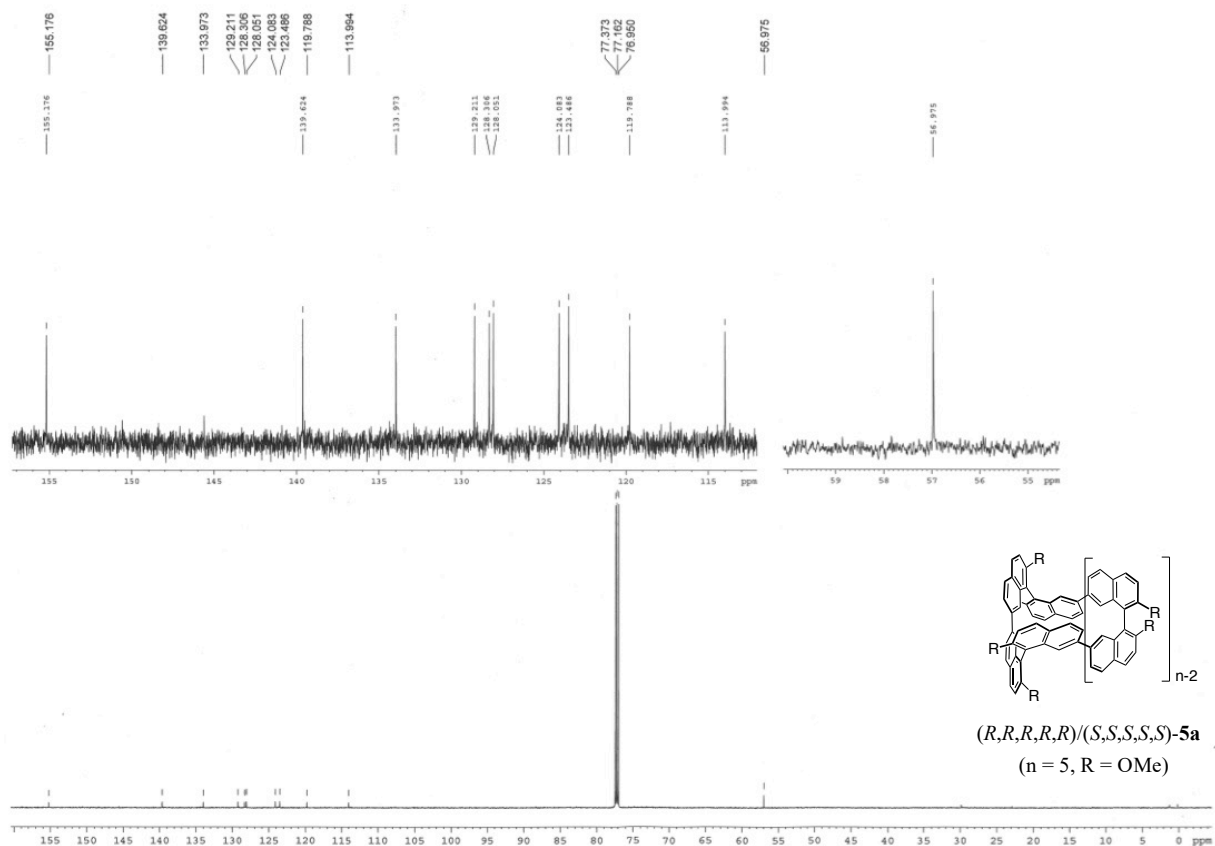


Fig. 8-8 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of *(R,R,R,R)*-**5a** in CDCl₃ at rt.

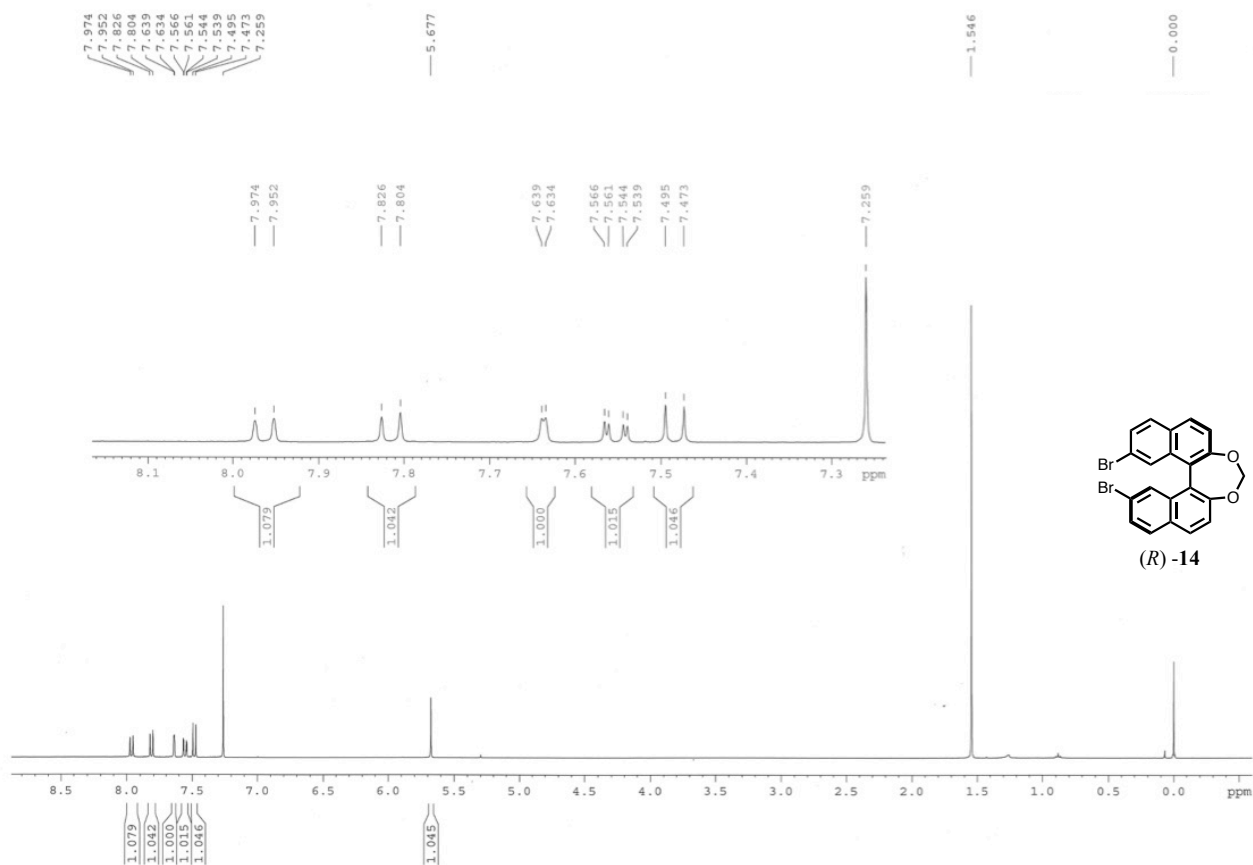


Fig. 8-9 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of (R)-14 in CDCl₃ at rt.

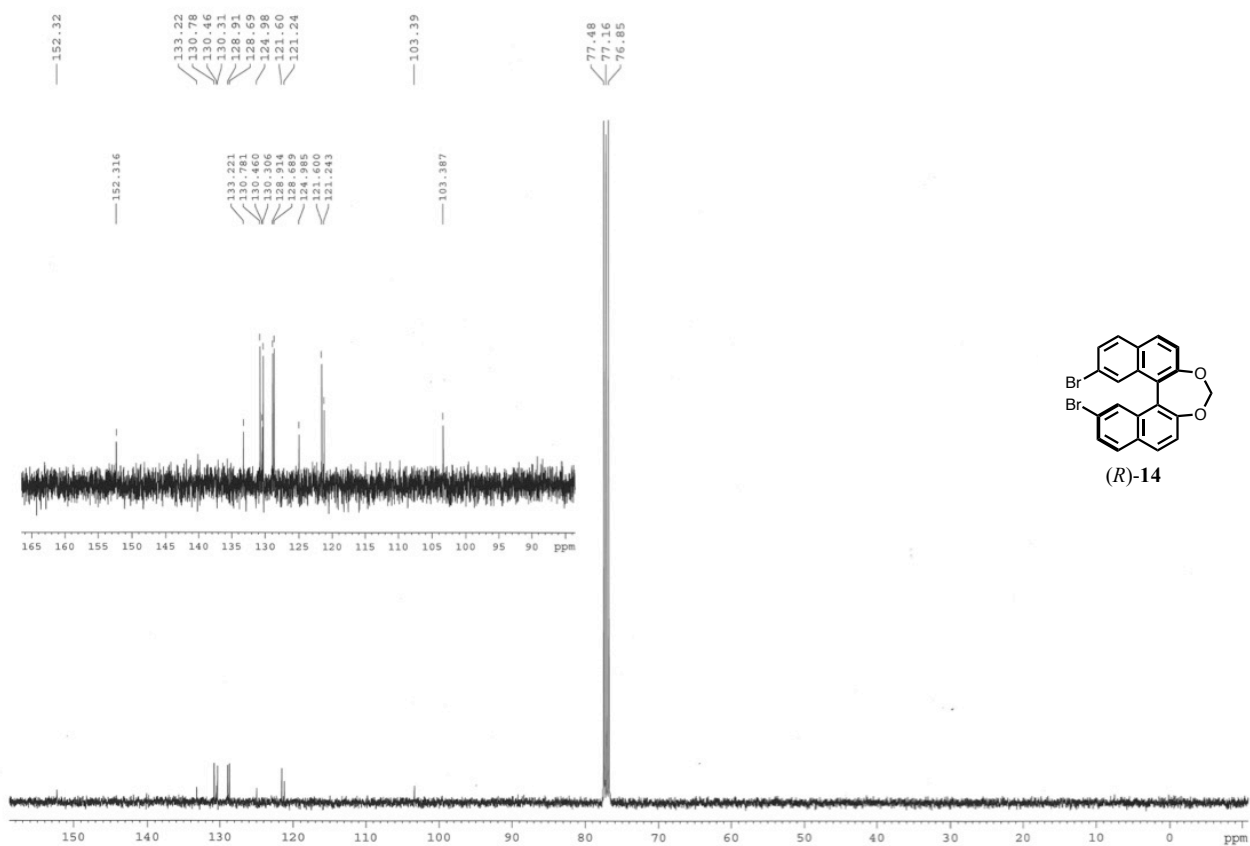


Fig. 8-10 ¹³C NMR spectrum (400 MHz) of (R)-14 in CDCl₃ at rt.

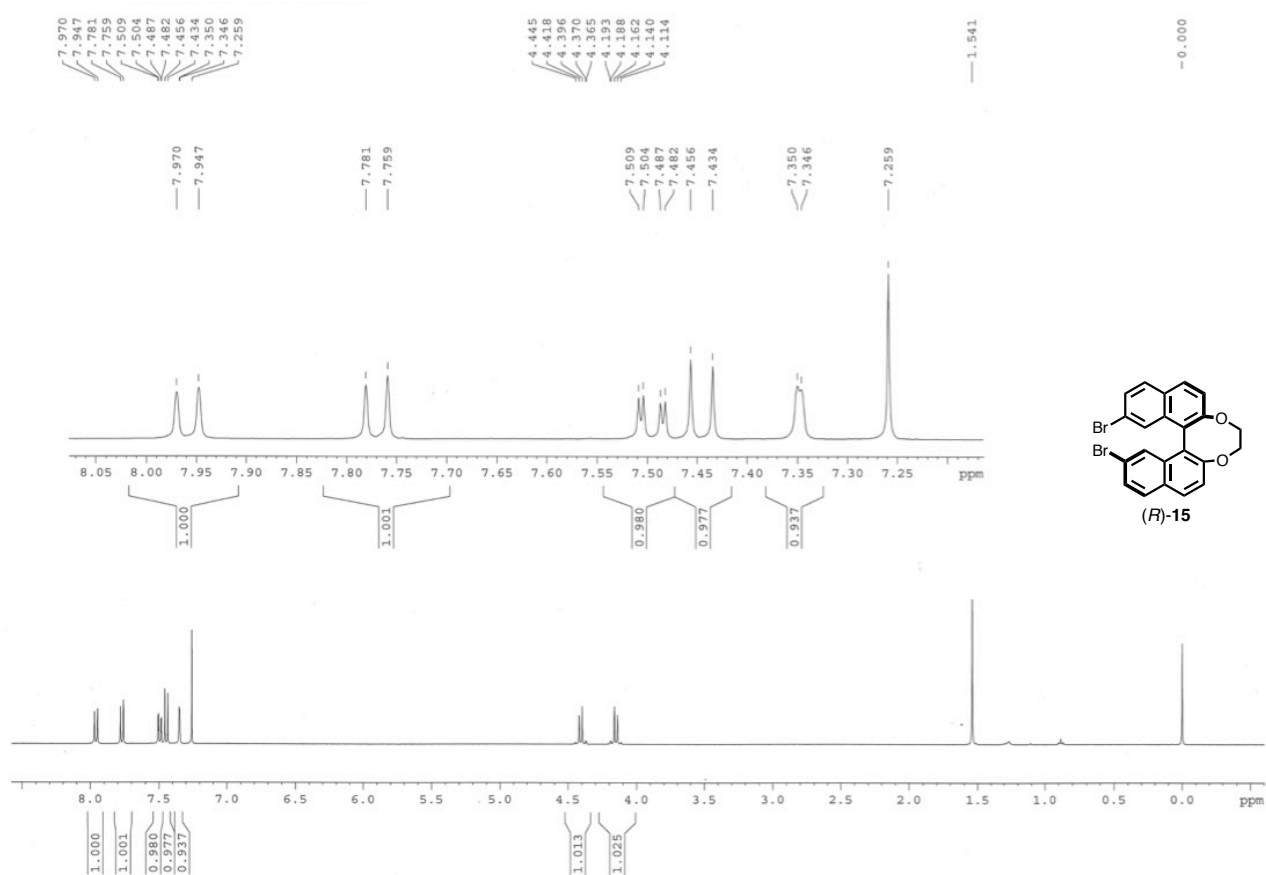


Fig. 8-11 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of (R)-15 in CDCl₃ at rt.

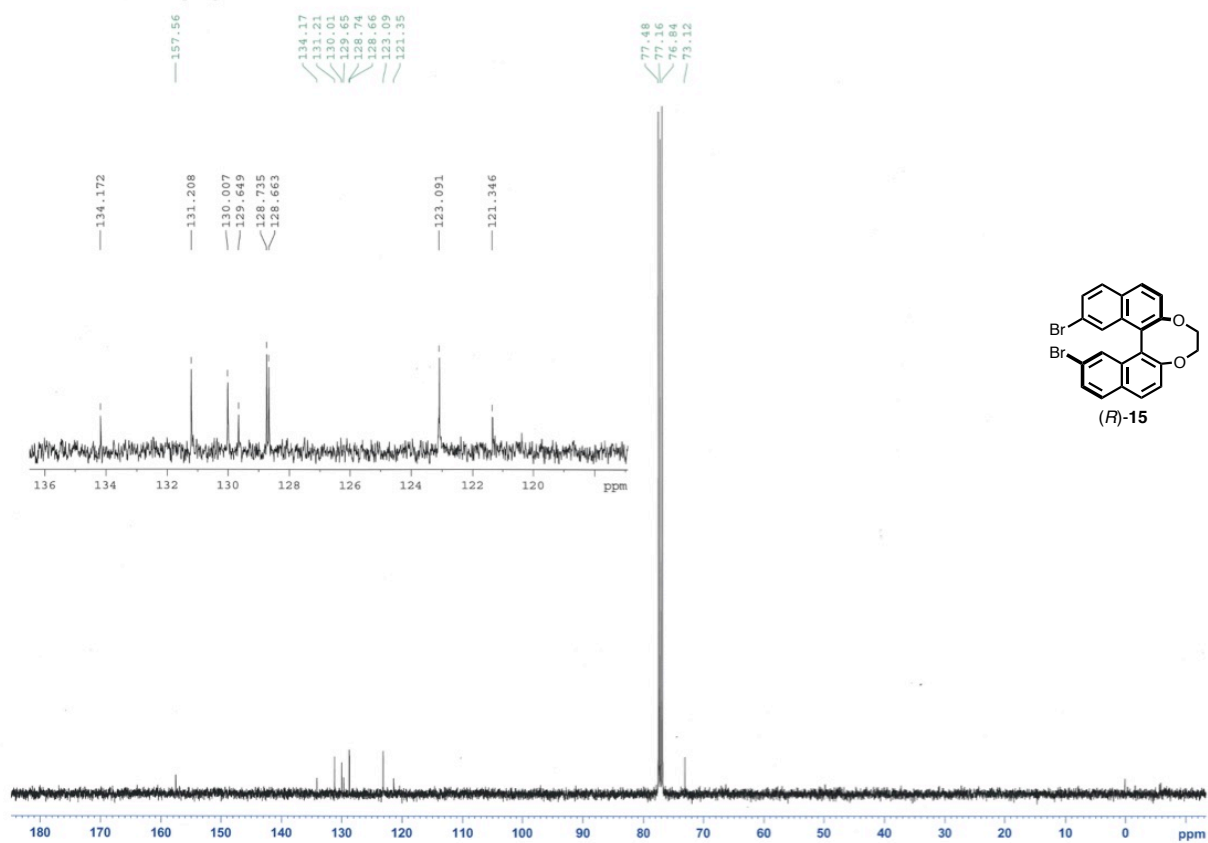


Fig. 8-12 ¹³C NMR spectrum (400 MHz) of (R)-15 in CDCl₃ at rt.

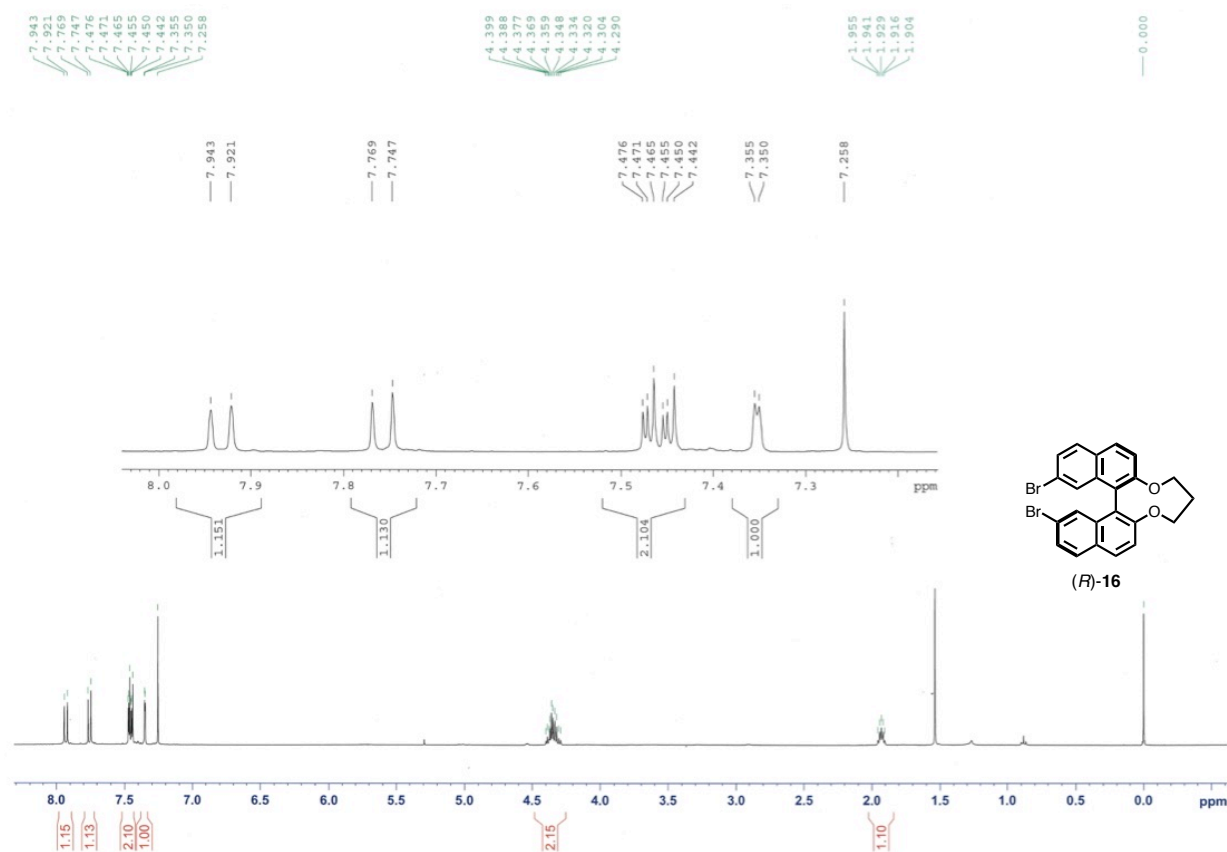


Fig. 8-13 ^1H NMR spectrum (400 MHz) of **(R)-16** in CDCl_3 at rt.

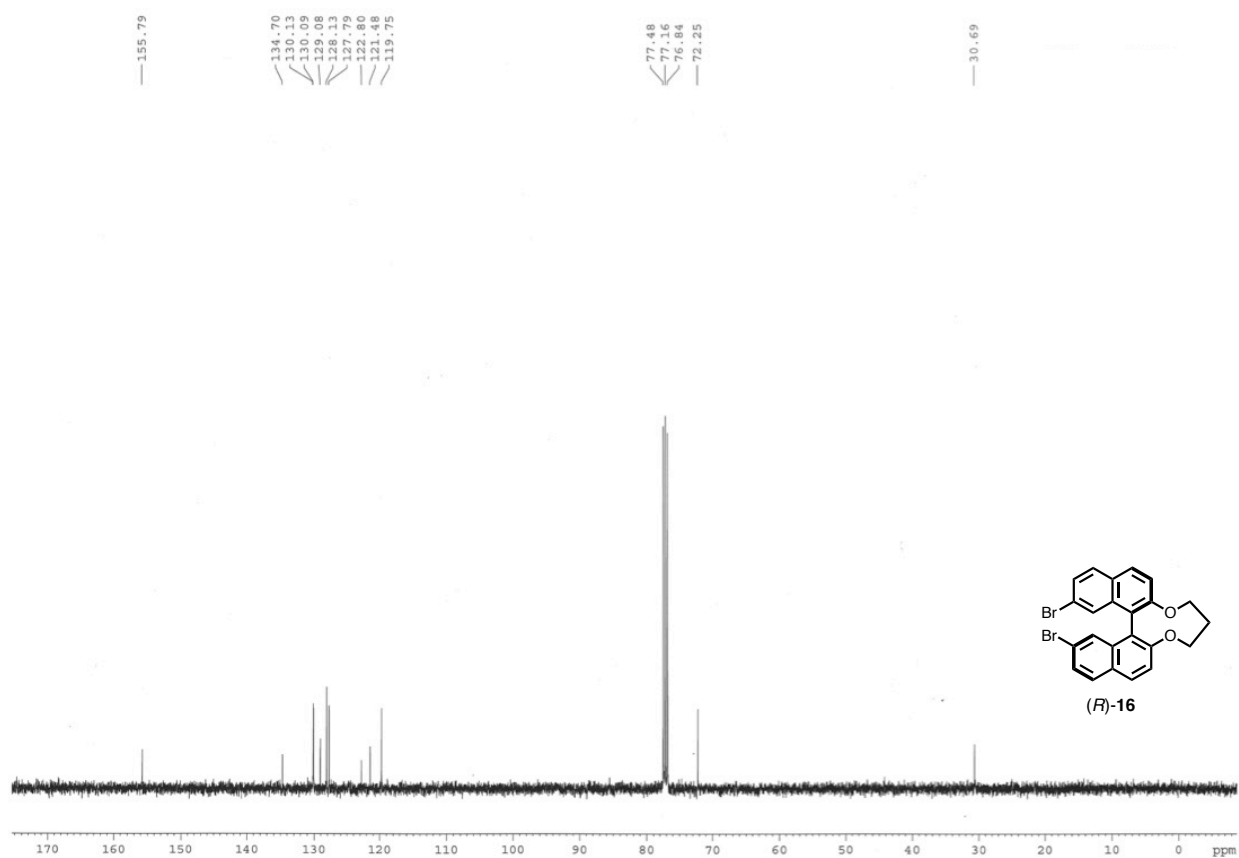


Fig. 8-14 ^{13}C NMR spectrum (400 MHz) of **(R)-16** in CDCl_3 at rt.

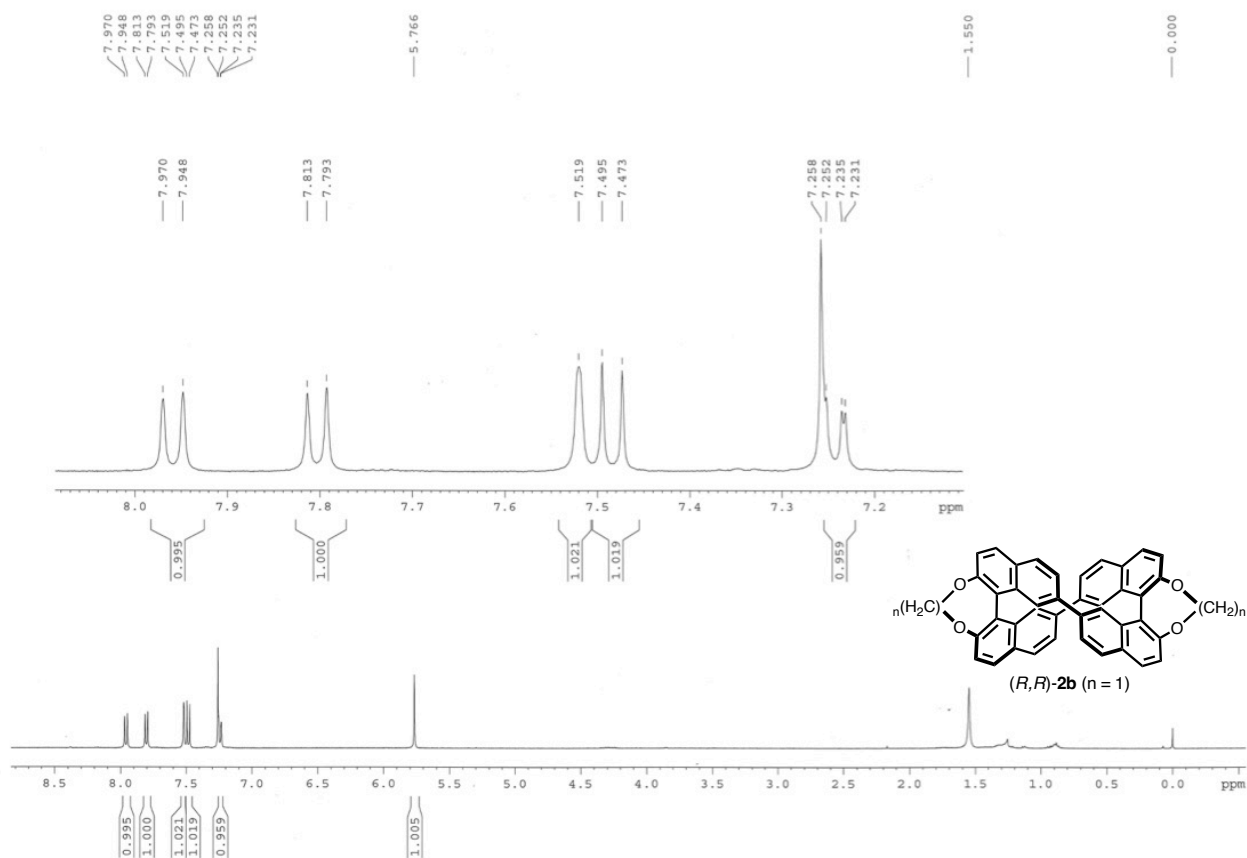


Fig. 8-15 ^1H NMR spectrum (400 MHz) of (*R,R*)-**2b** in CDCl_3 at rt.

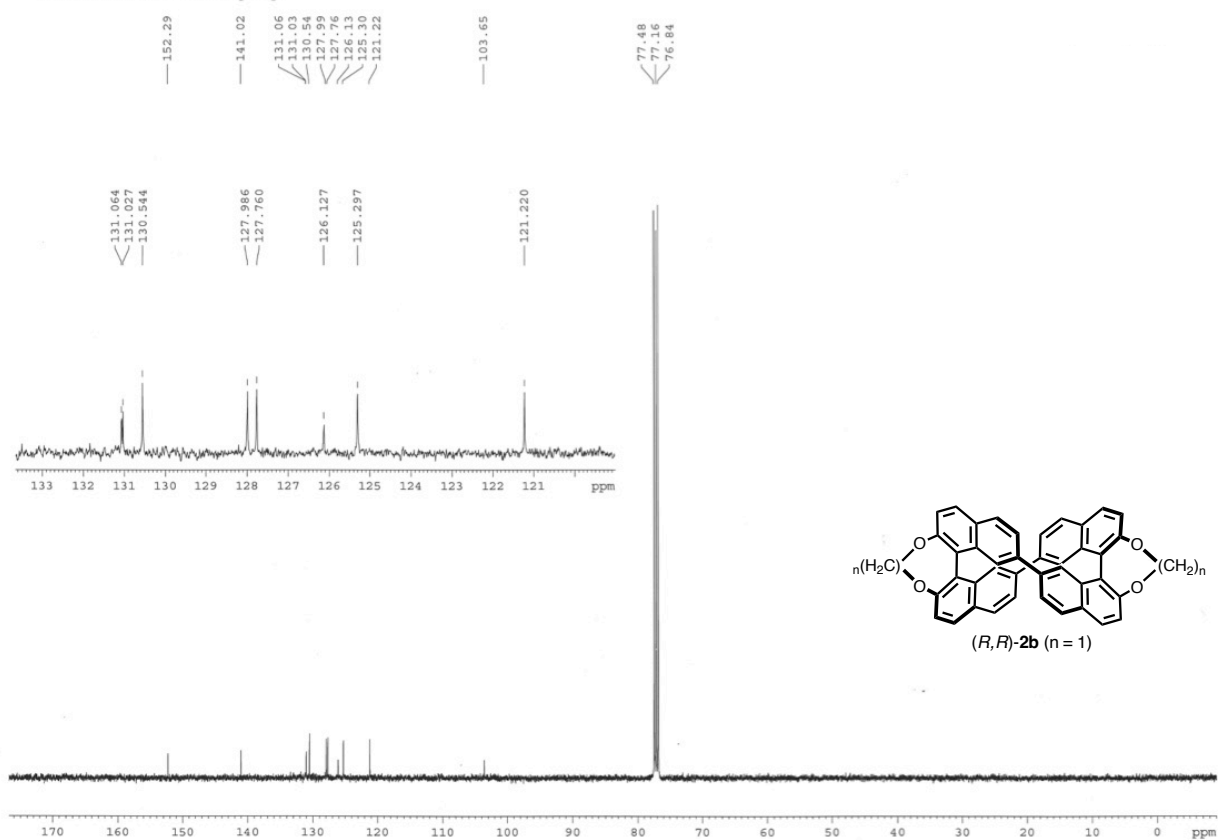


Fig. 8-16 ^{13}C NMR spectrum (100 MHz) of (*R,R*)-**2b** in CDCl_3 at rt.

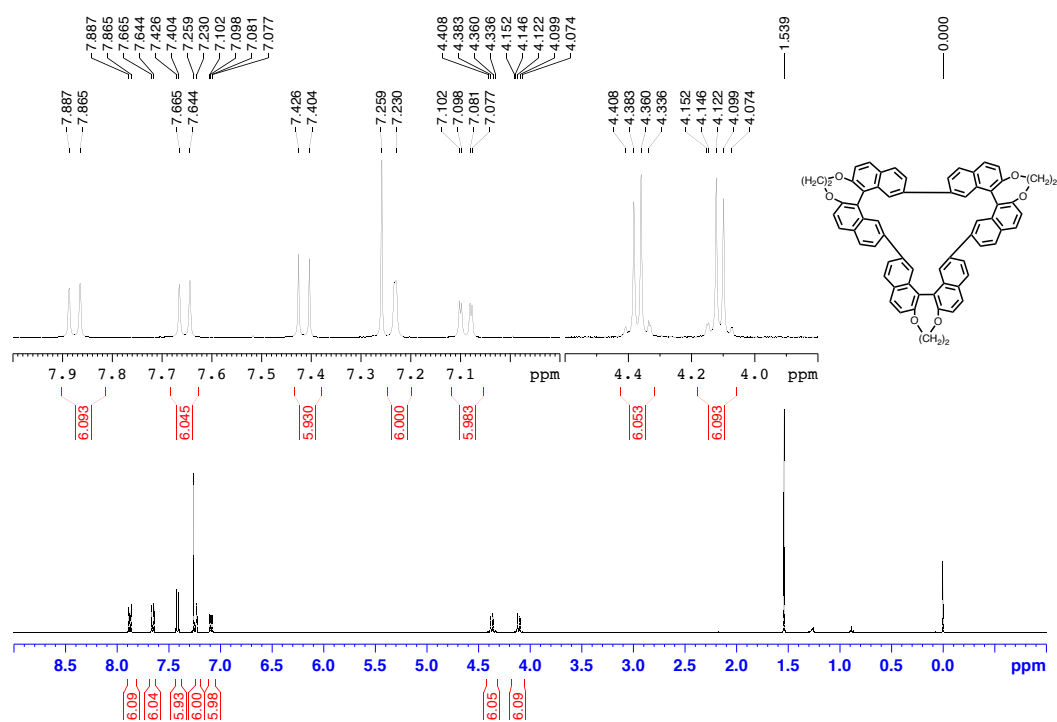


Fig 8-19 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of cyclic-trimer (*R,R,R*-isomer) in CDCl₃ at rt.

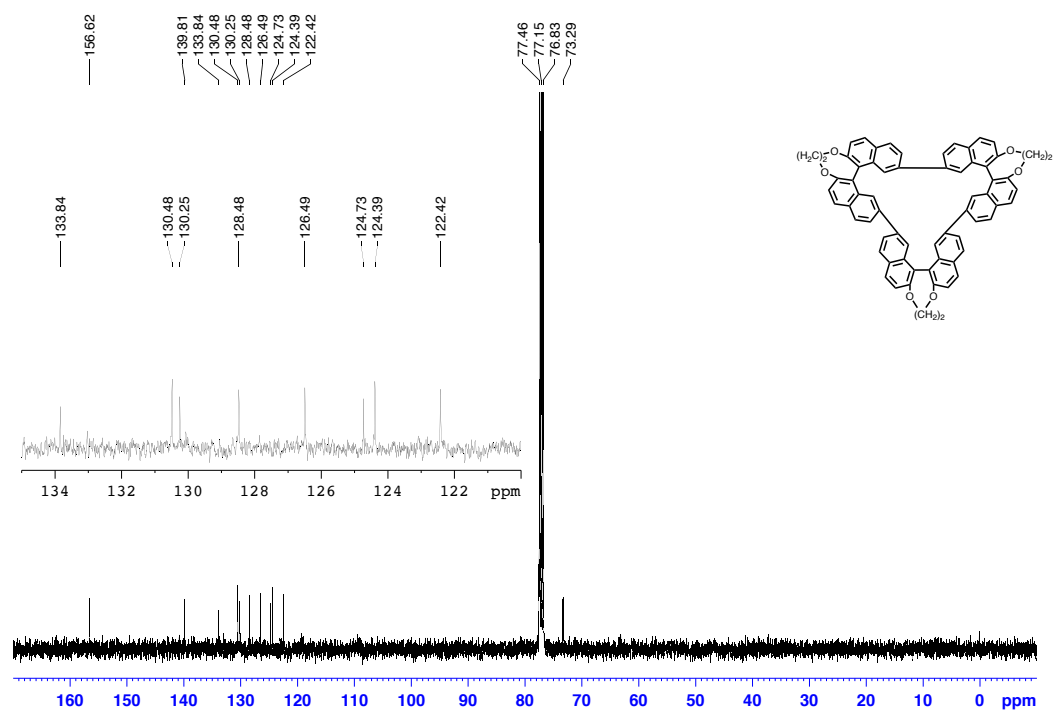


Fig. 8-20 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of cyclic-trimer (*R,R,R*-isomer) in CDCl₃ at rt

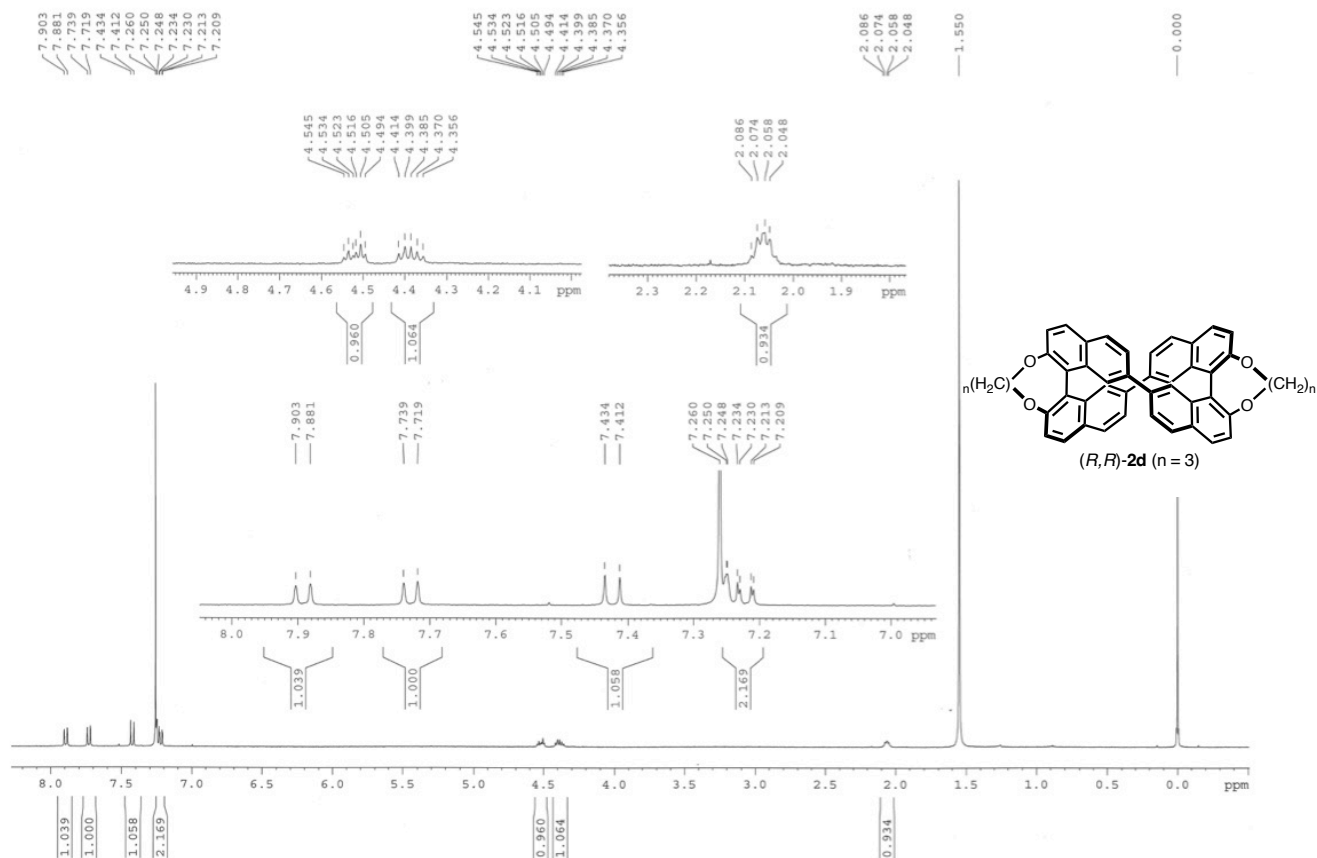
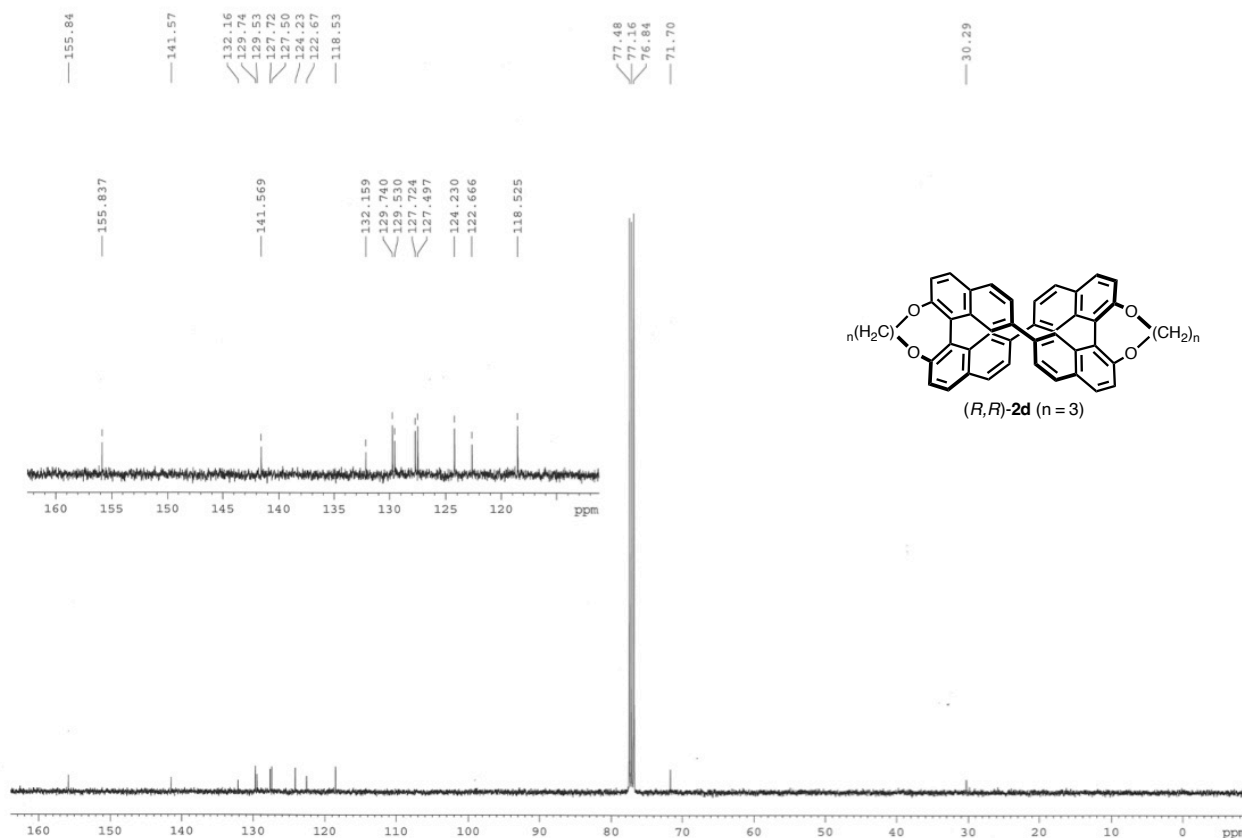


Fig. 8-21 ^1H NMR spectrum (400 MHz) of (*R,R*)-**2d** in CDCl_3 at rt.



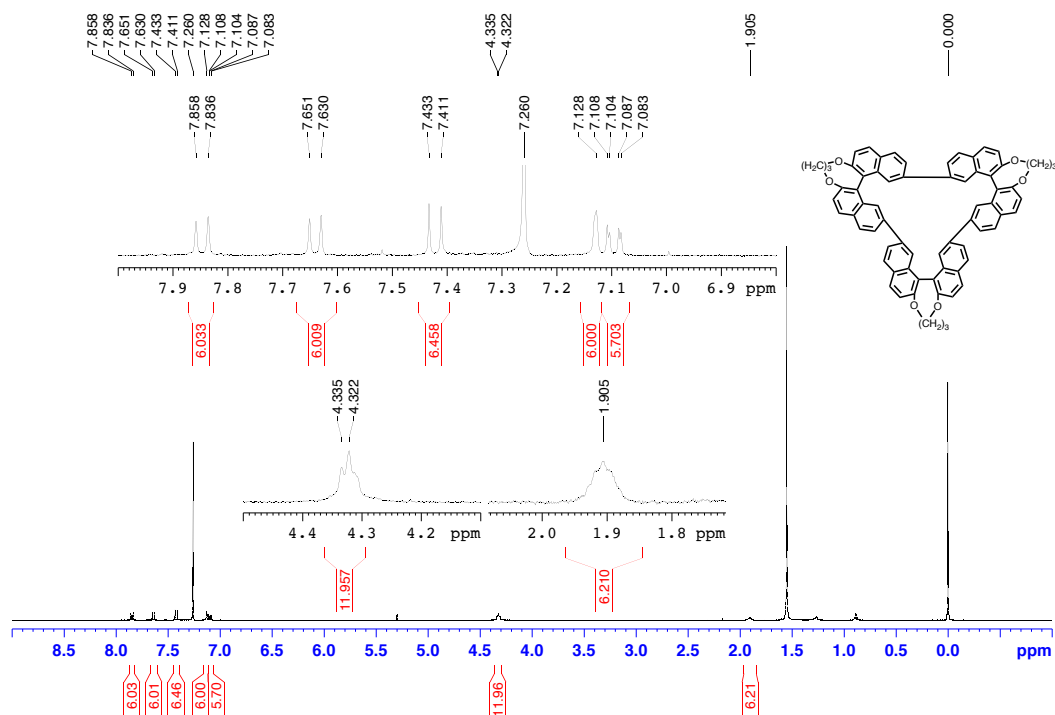


Fig. 8-23 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of cyclic-trimer (*R,R,R*-isomer) in CDCl₃ at rt.

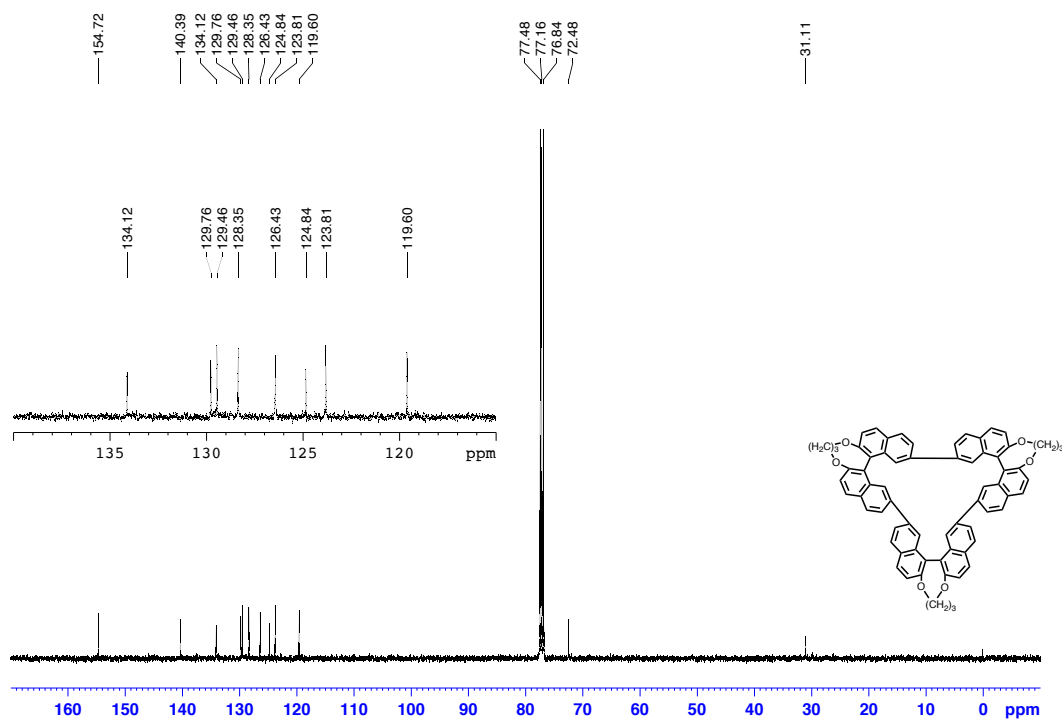


Fig. 8-24 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of cyclic-trimer (*R,R,R*-isomer) in CDCl₃ at rt

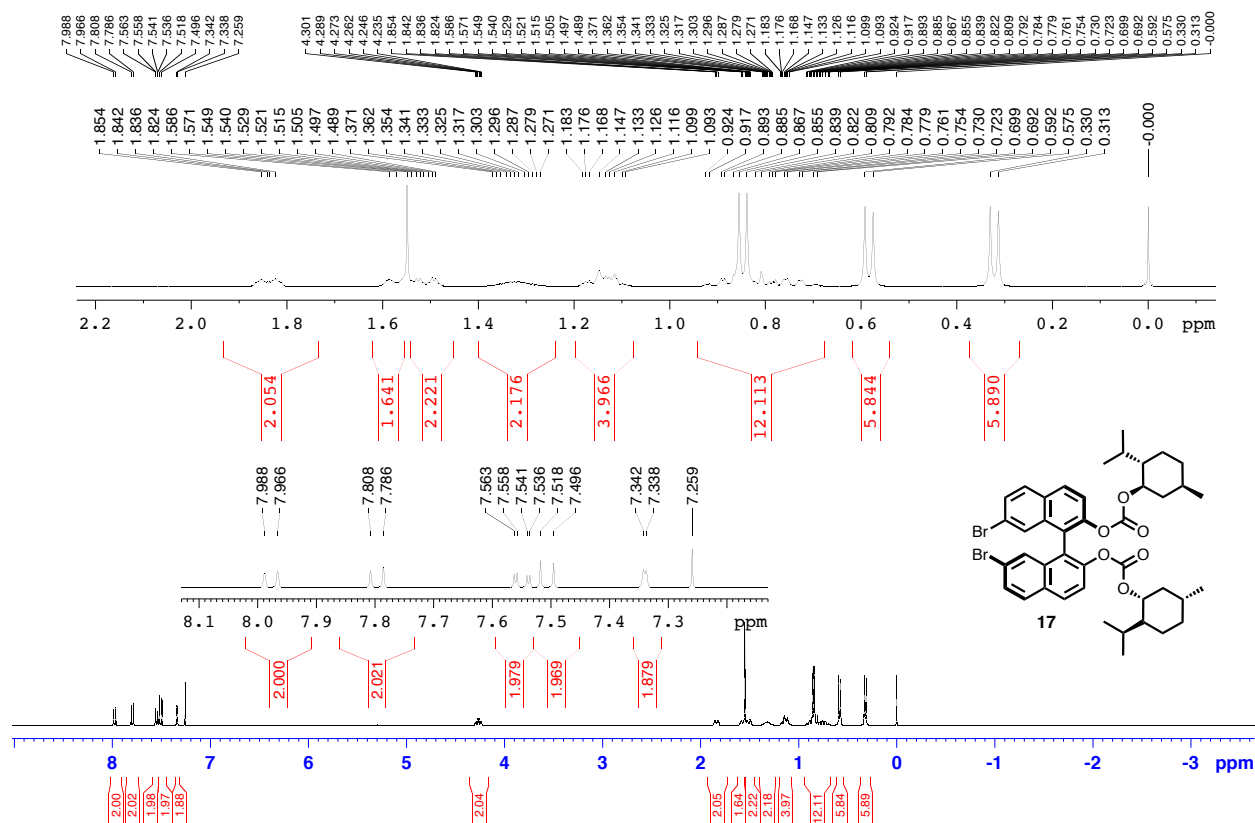


Fig. 8-25 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of 17 in CDCl₃ at rt.

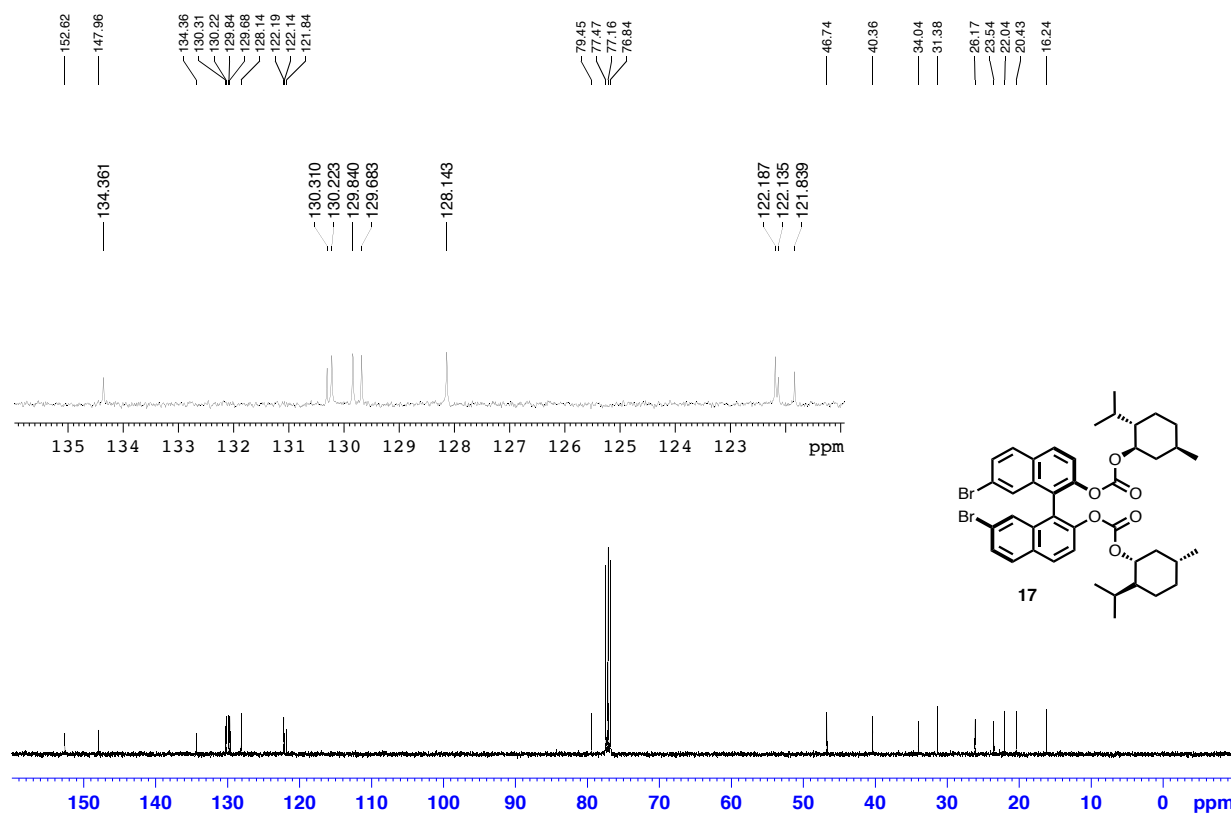


Fig. 8-26 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of 17 in CDCl₃ at rt.

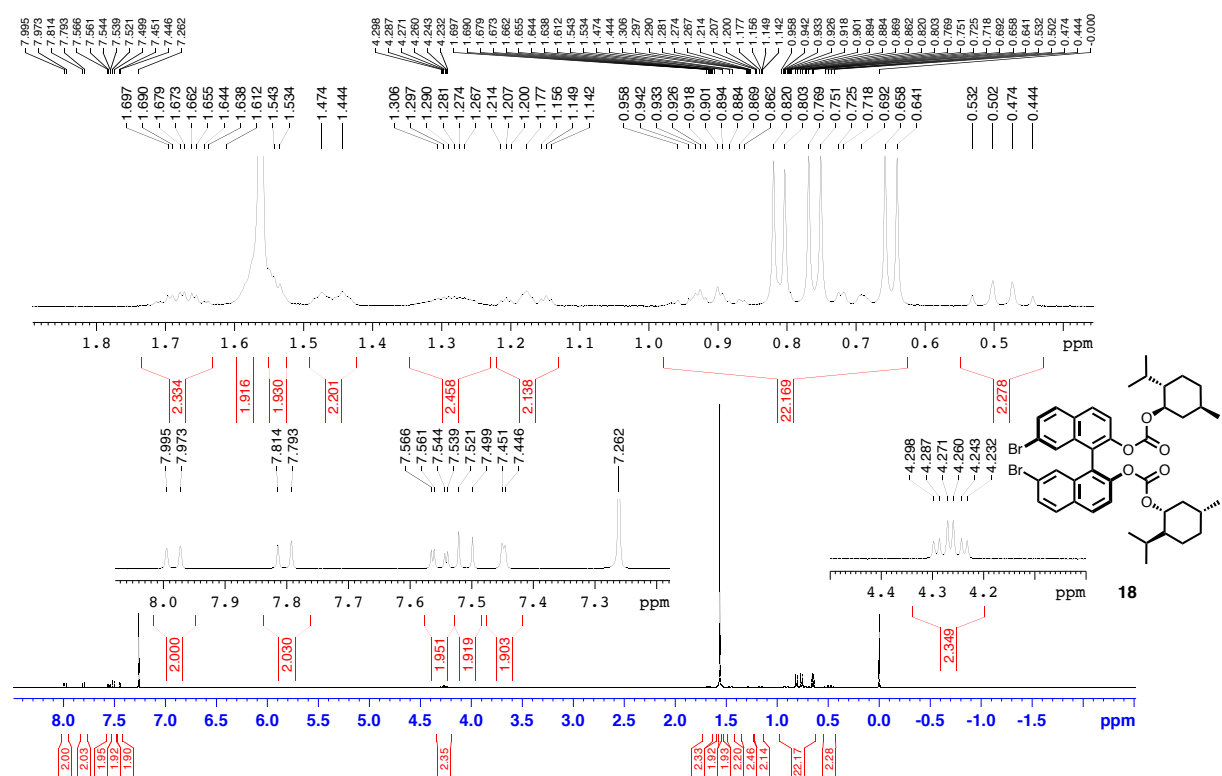


Fig. 8-27 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of **18** in CDCl₃ at rt.

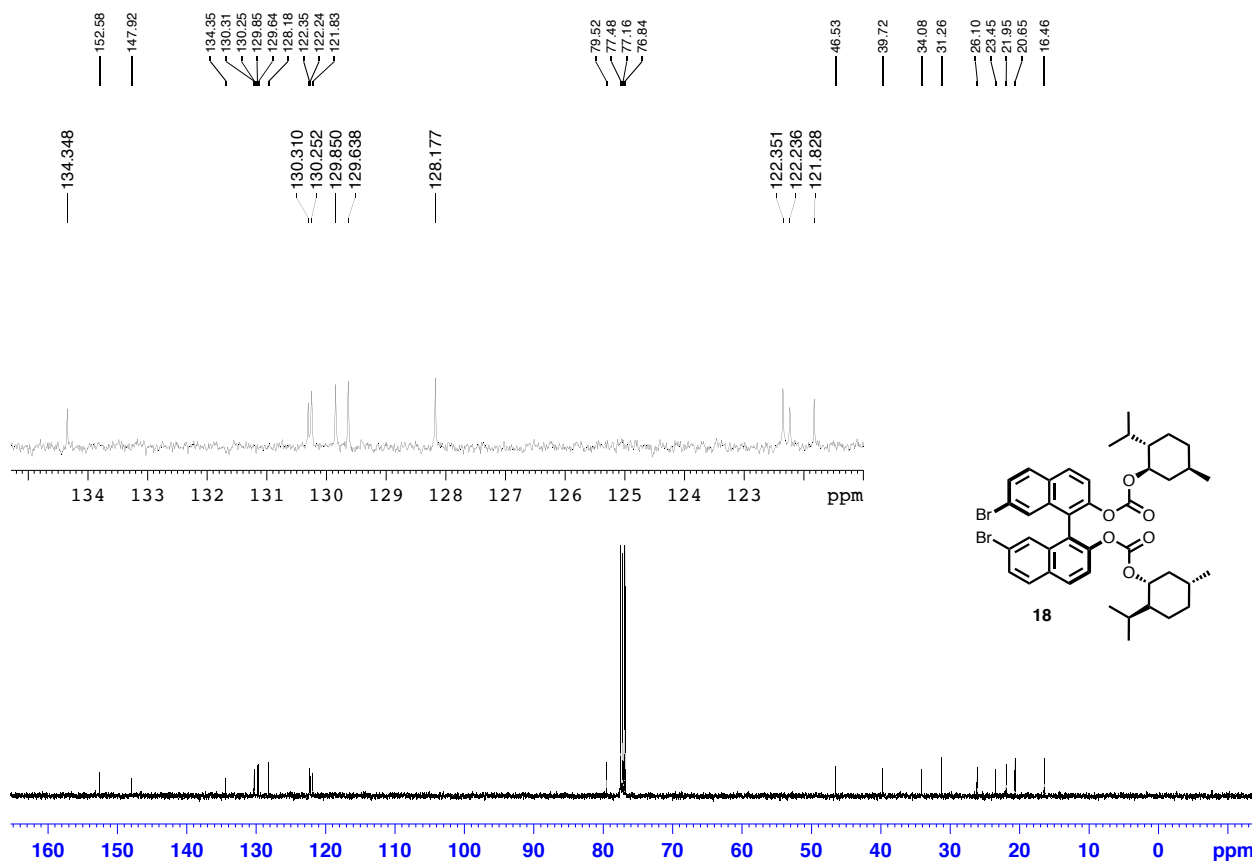


Fig. 8-28 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of **18** in CDCl₃ at rt.

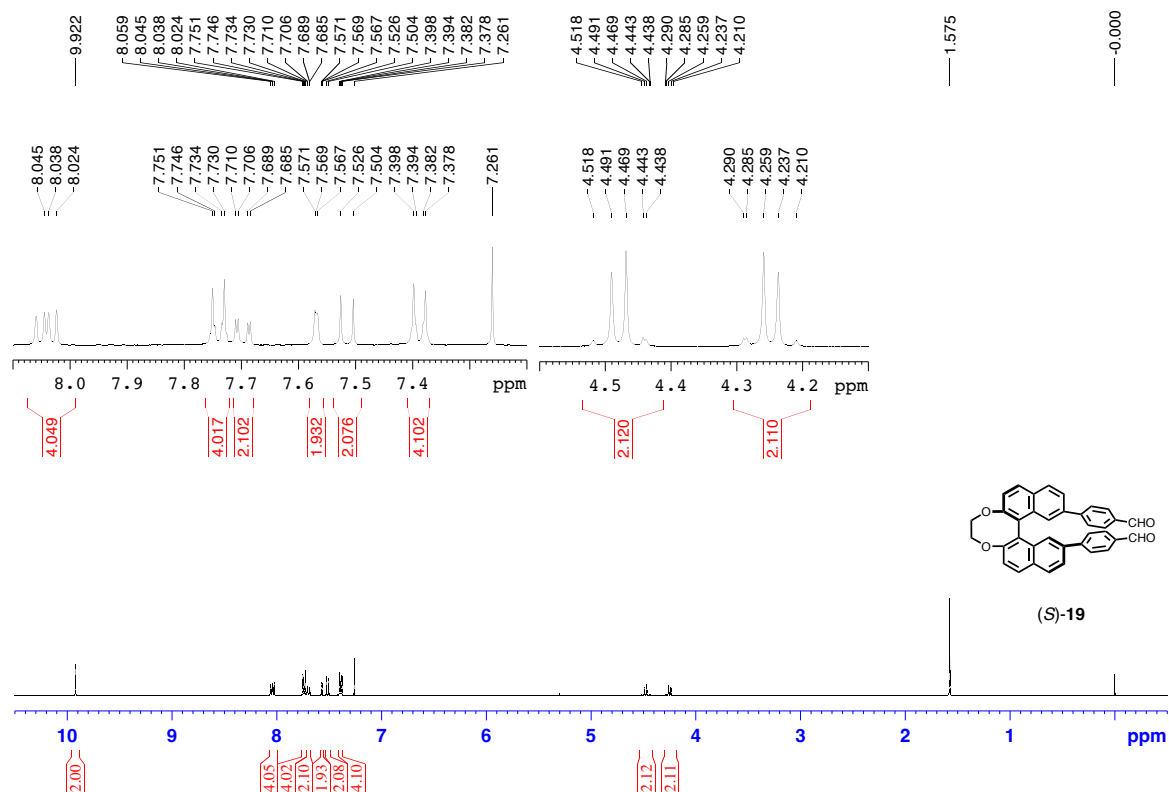


Fig. 8-29 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of (S)-19 in CDCl₃ at rt.

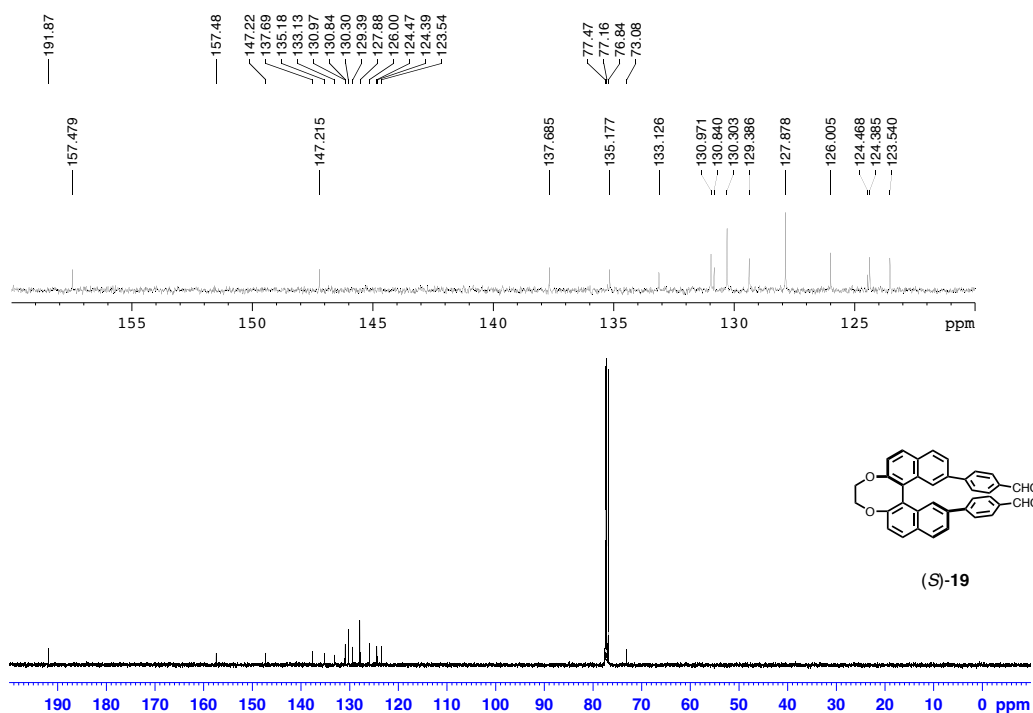


Fig. 8-30 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of (S)-19 in CDCl₃ at rt.

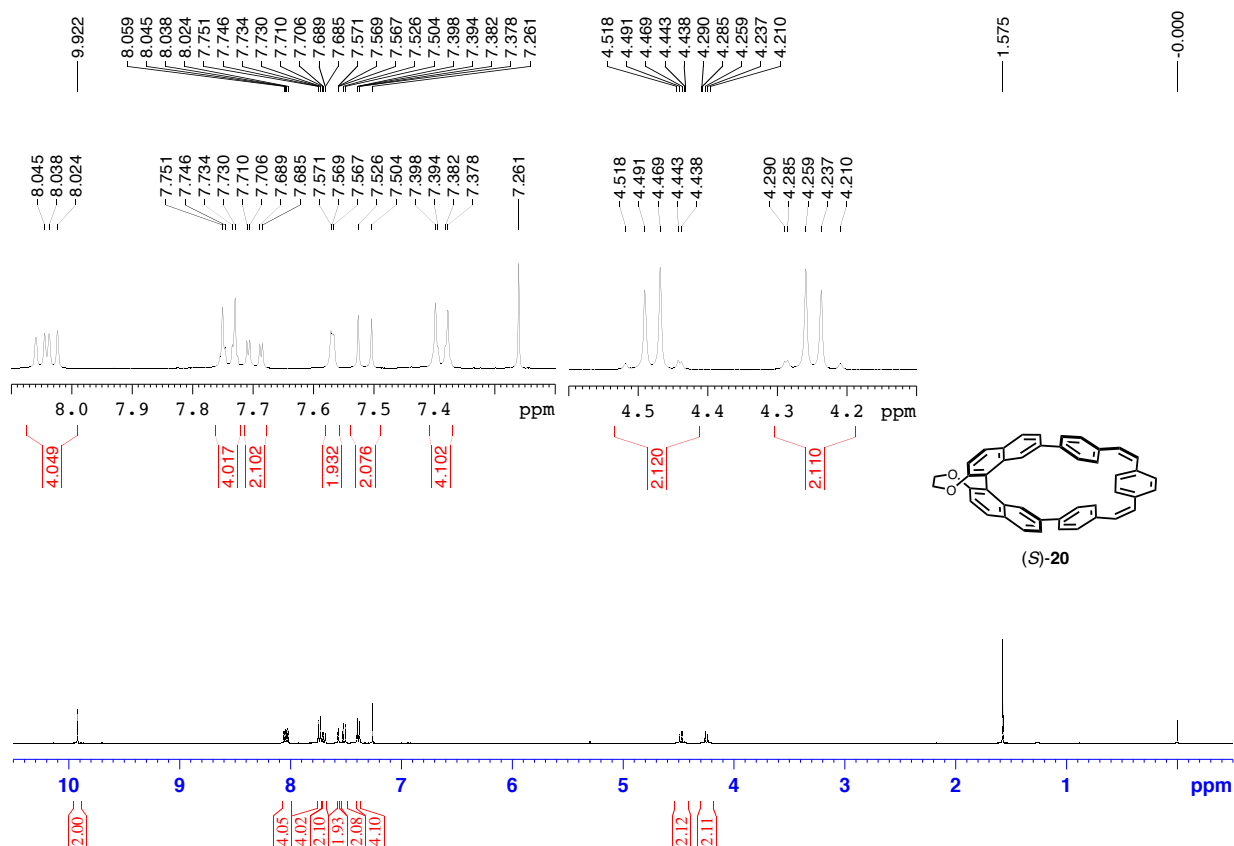


Fig. 8-31 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of (S)-20 in CDCl₃ at rt.

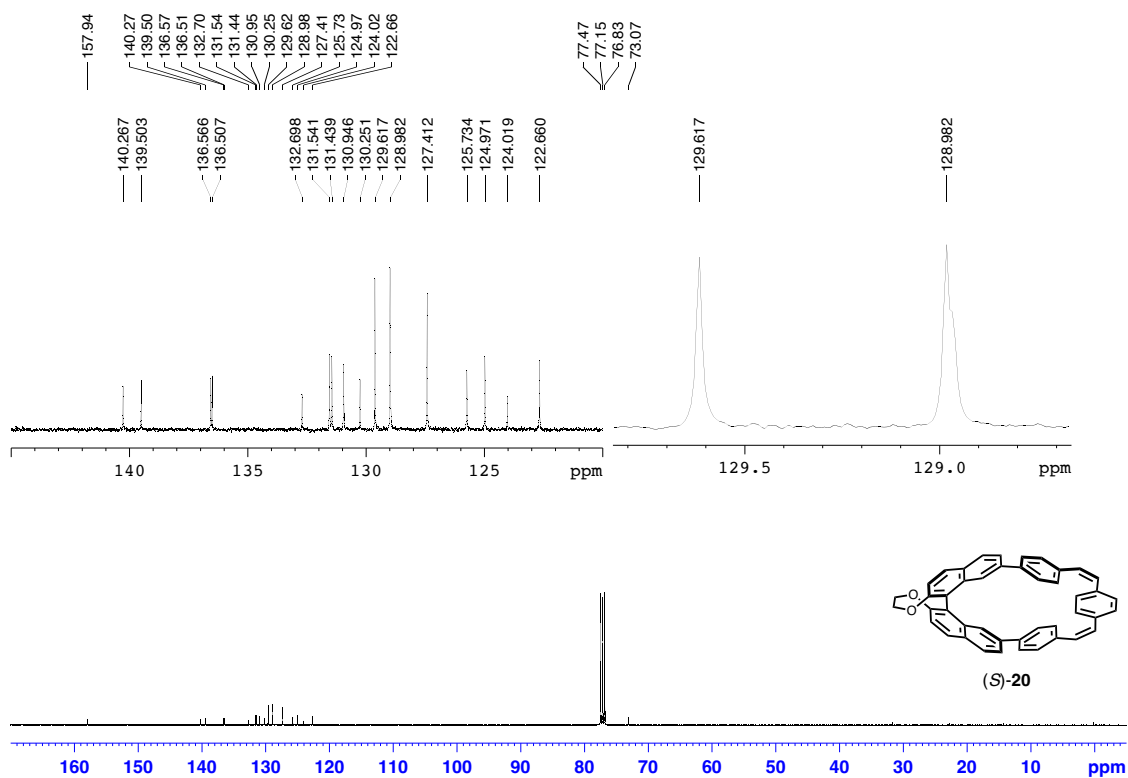


Fig. 8-32 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of (S)-20 in CDCl₃ at rt.

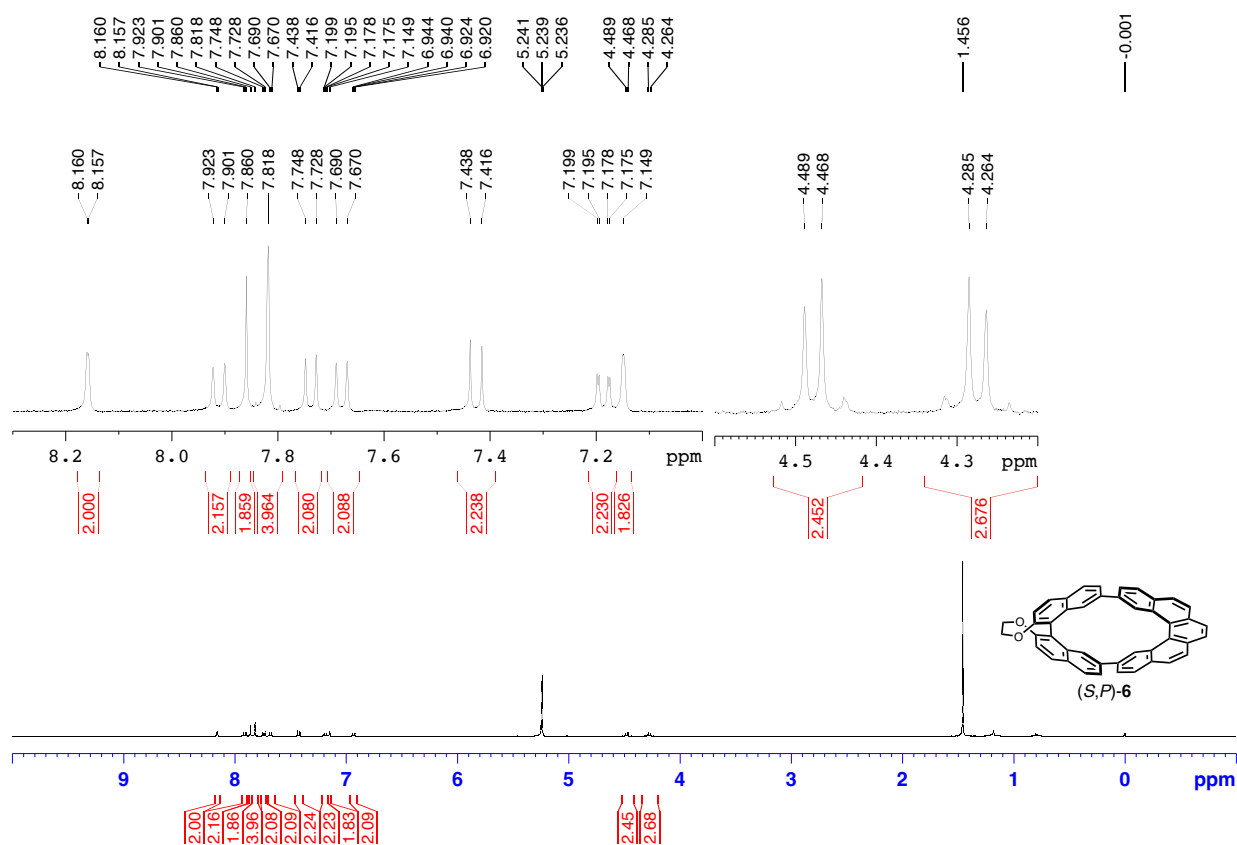


Fig. 8-33. ¹H NMR spectrum (600 MHz) of (S,P)-6 in CD₂Cl₂ at rt.

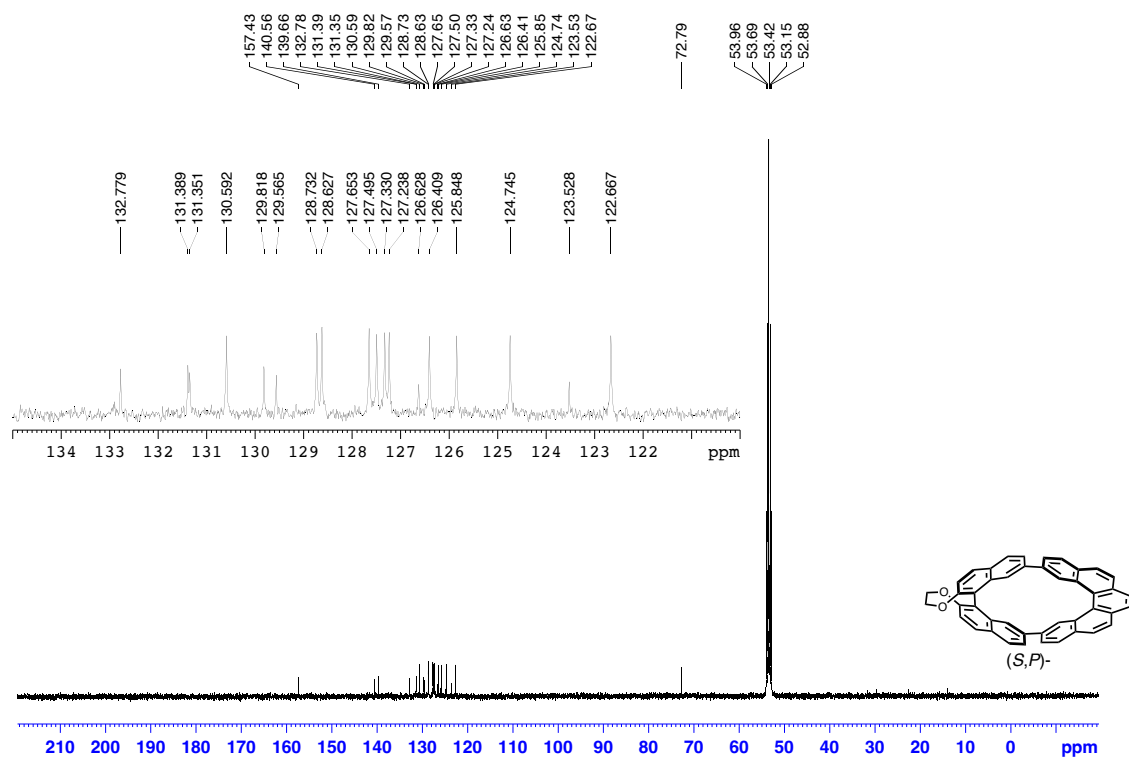


Fig. 8-34 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of (S,P)-6 in CD₂Cl₂ at rt.

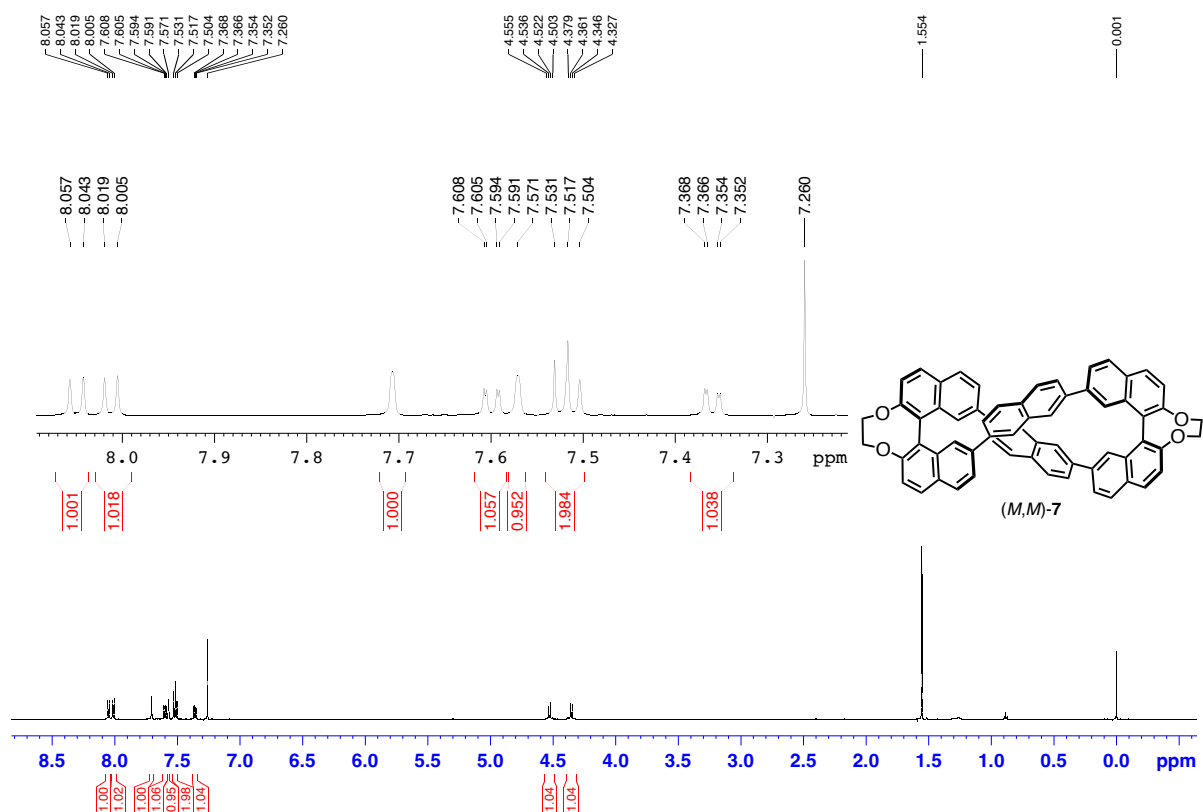


Fig. 8-35 ¹H NMR spectrum (600 MHz) of (M,M)-7 (*c* = 4.01 × 10⁻³) in CDCl₃ at rt.

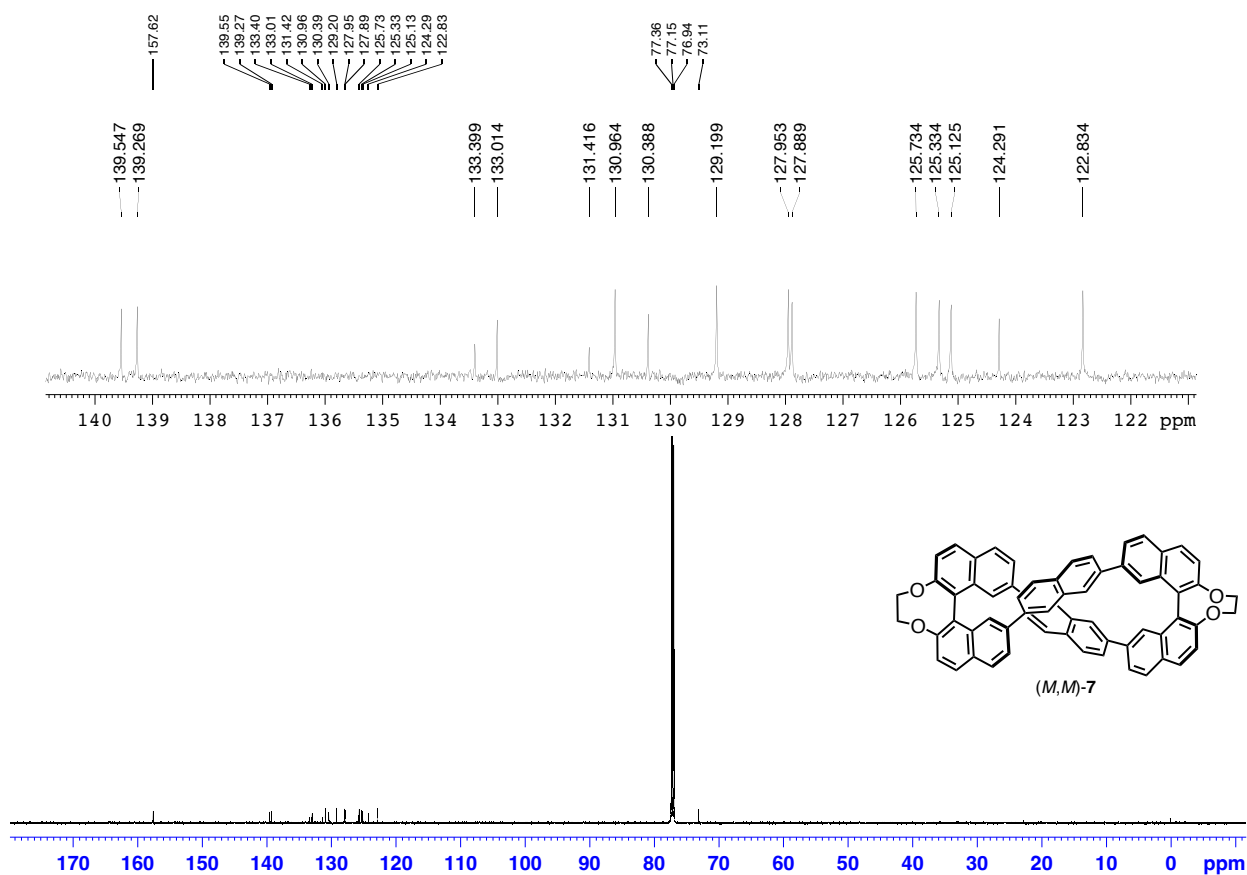


Fig. 8-36 ¹³C NMR spectrum (150 MHz) of (M,M)-7 (*c* = 4.01 × 10⁻³) in CDCl₃ at rt.

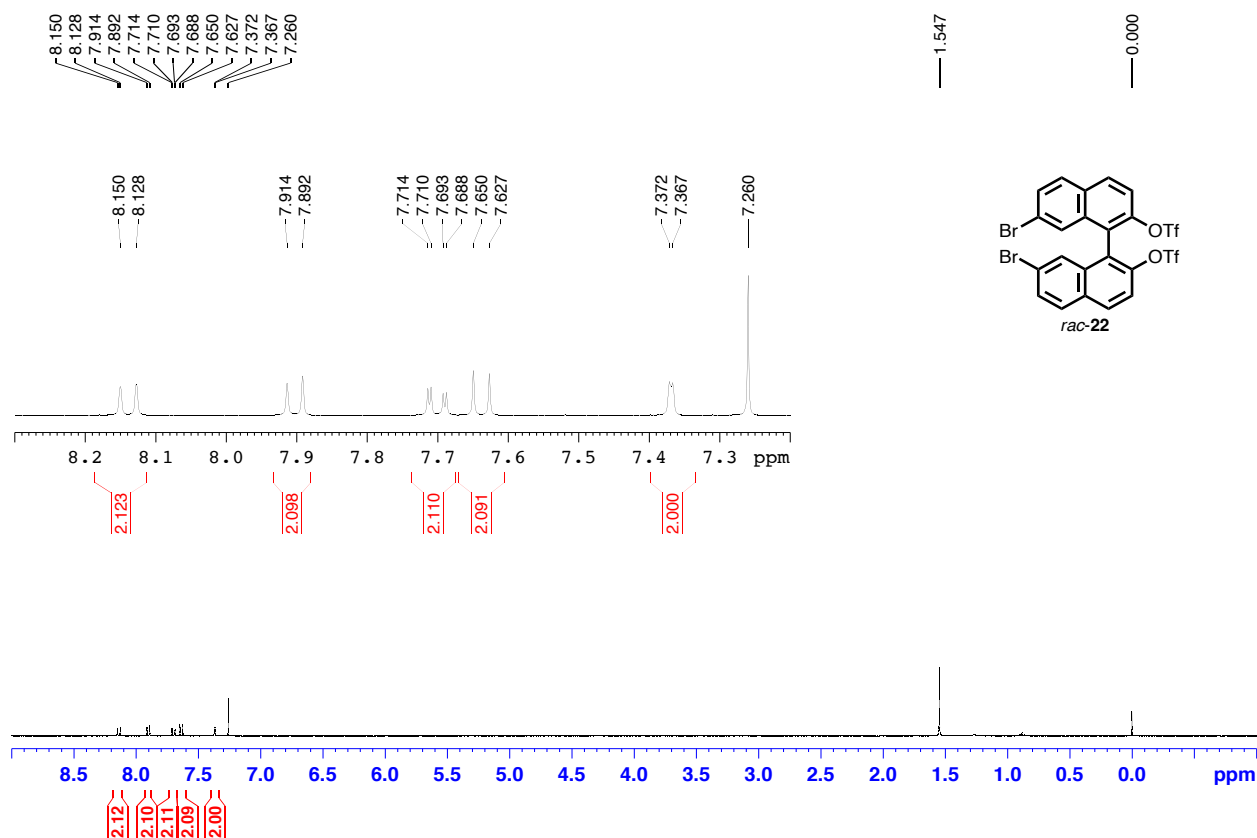


Fig. 8-37 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of *rac-22* in CDCl₃ at rt.

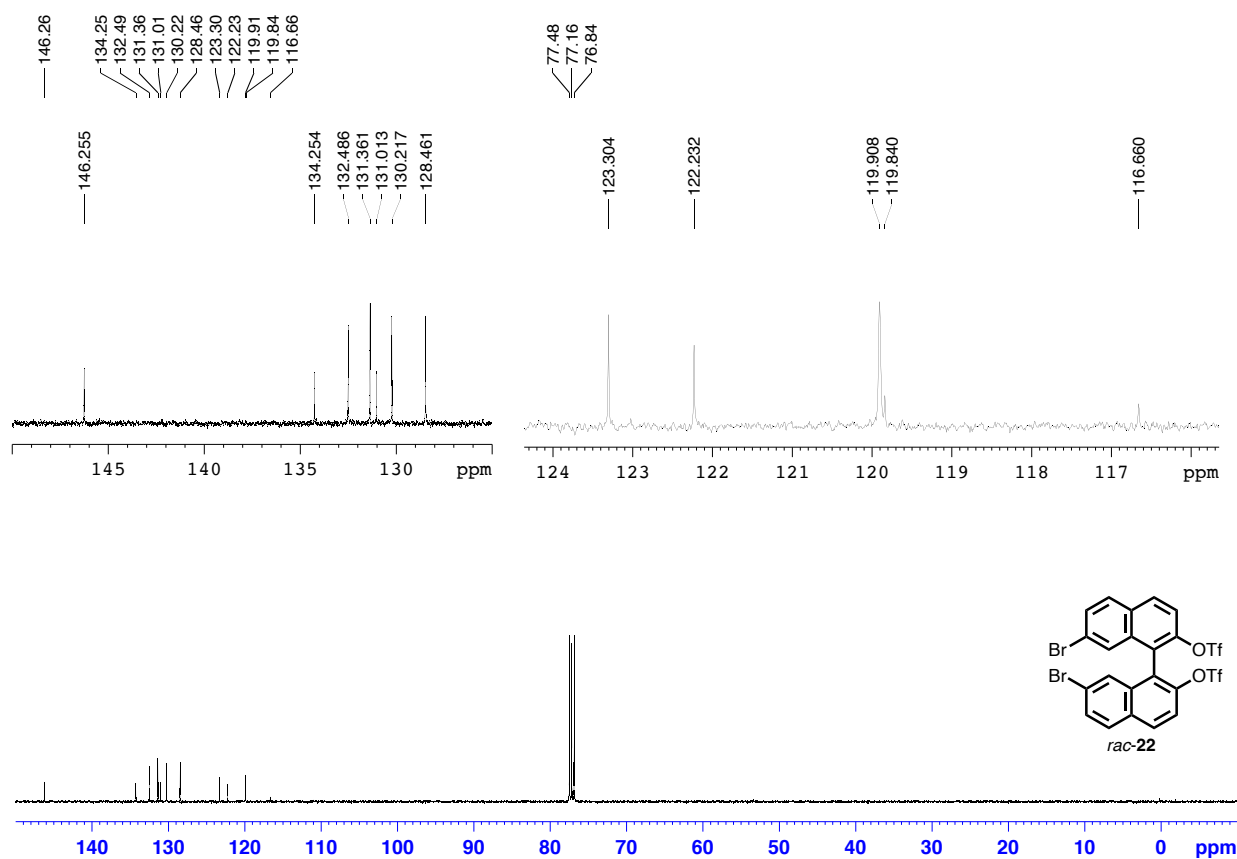


Fig. 8-38 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of *rac-22* in CDCl₃ at rt.

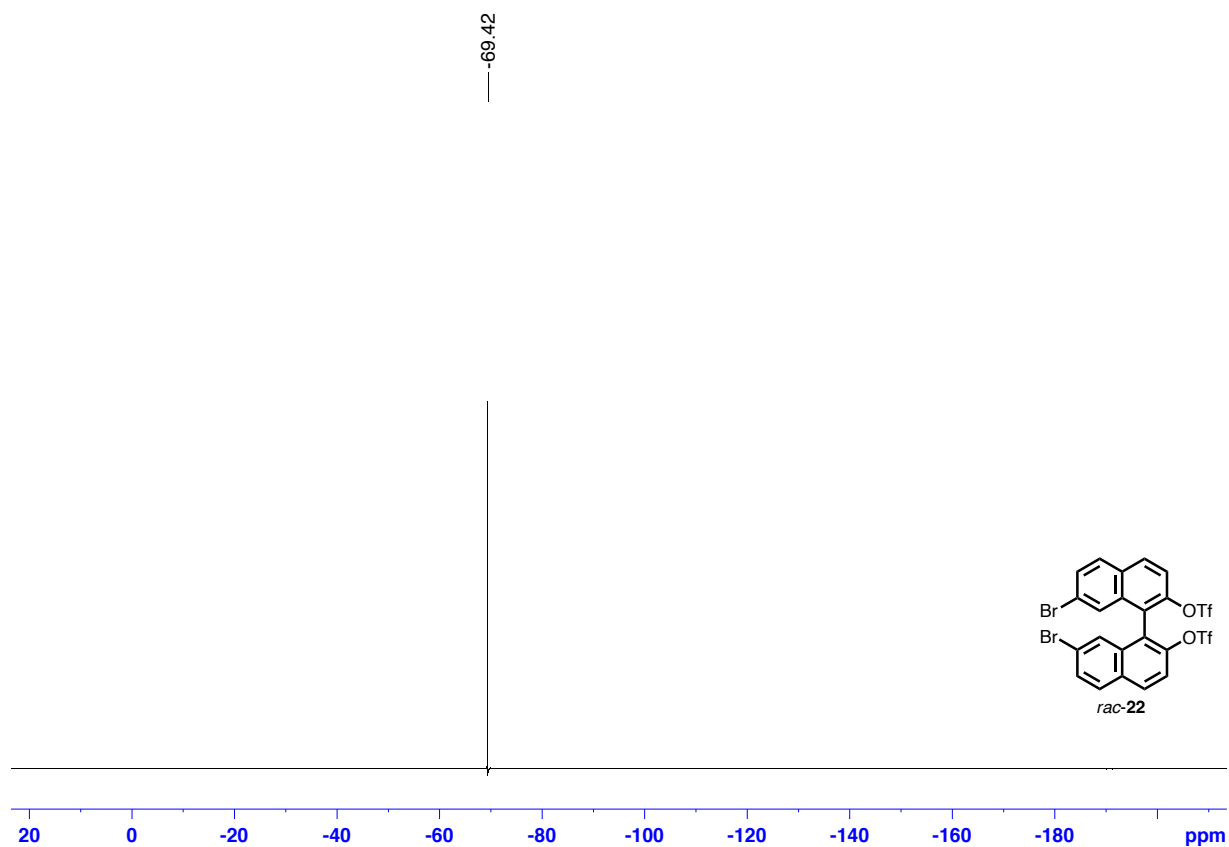


Fig. 8-39 ¹⁹F NMR spectrum (376 MHz) of *rac-22* in CDCl₃ at rt.

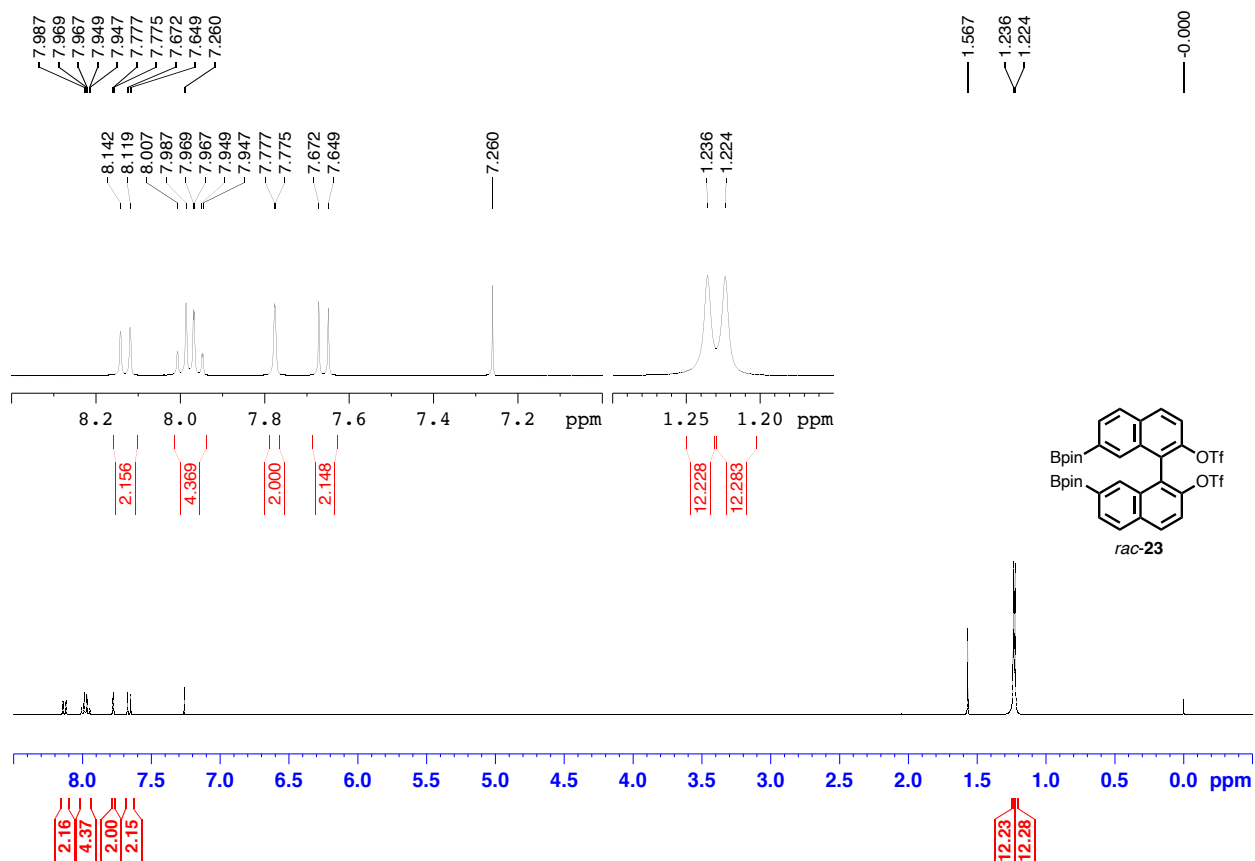


Fig. 8-40 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of *rac-23* in CDCl₃ at rt.

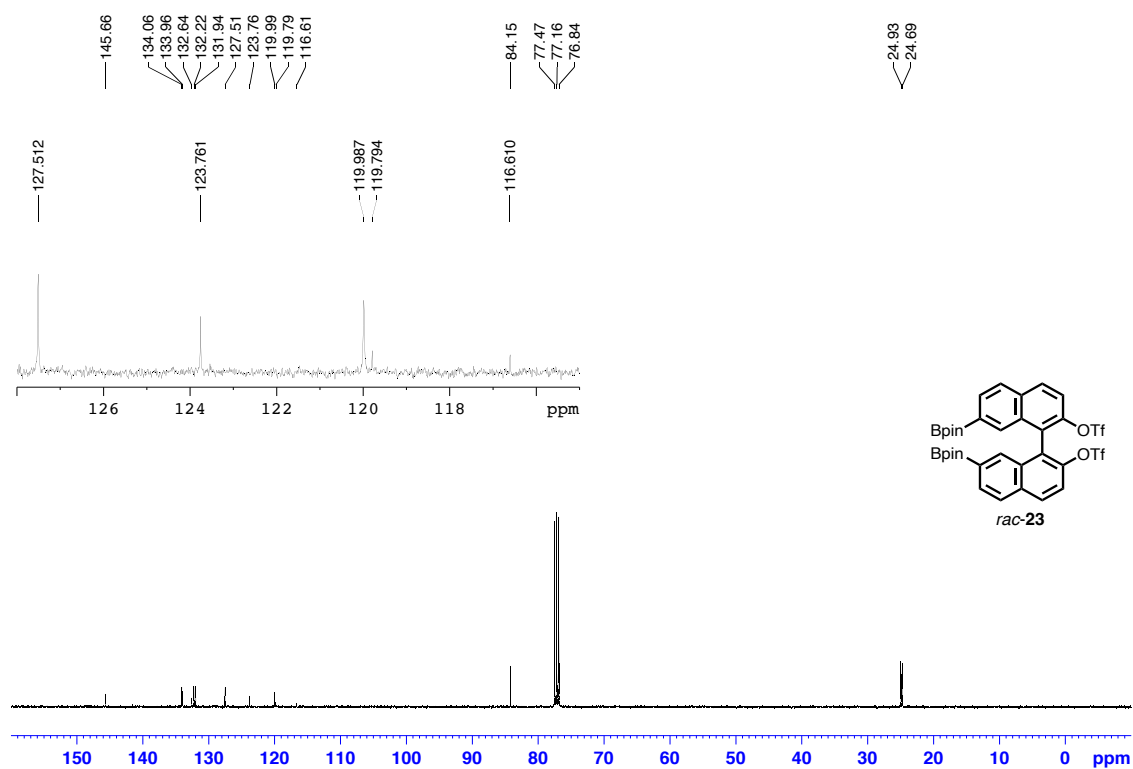


Fig. 8-41 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of *rac*-23 in CDCl₃ at rt.

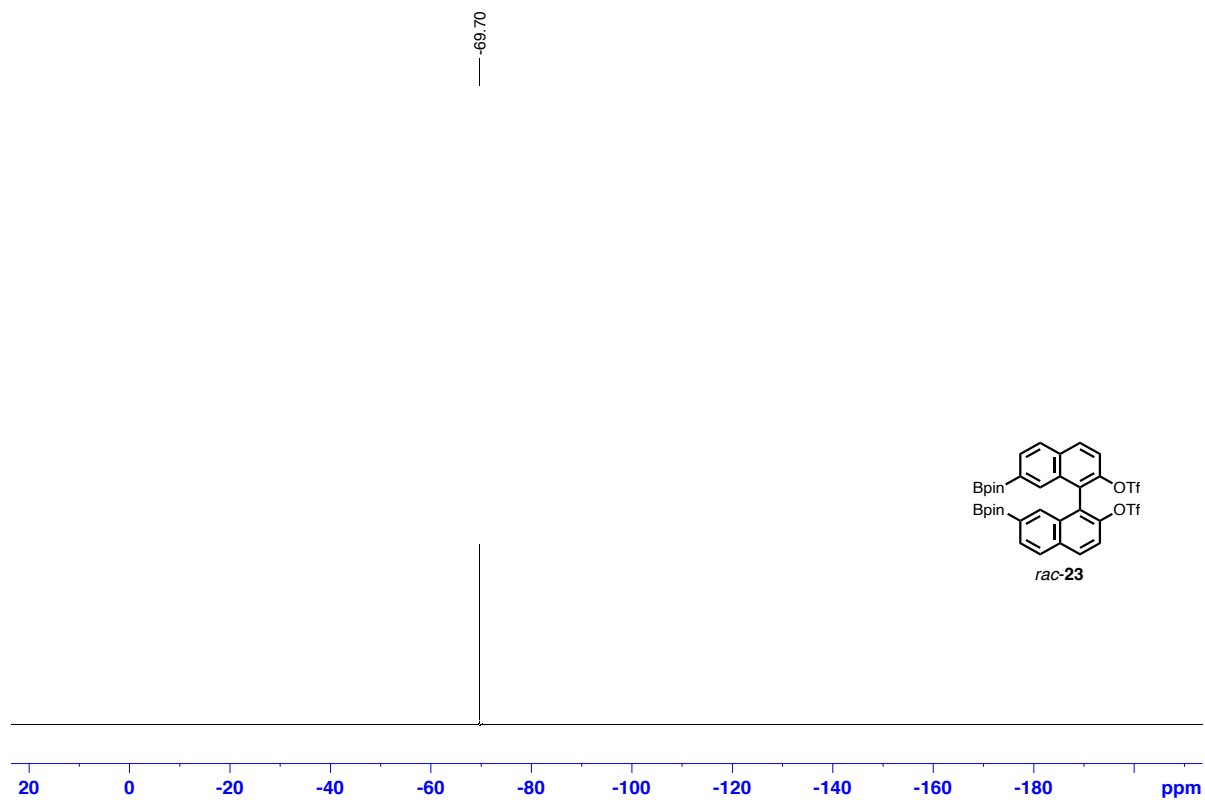


Fig. 8-42 ¹⁹F NMR spectrum (376 MHz) of *rac*-23 in CDCl₃ at rt.

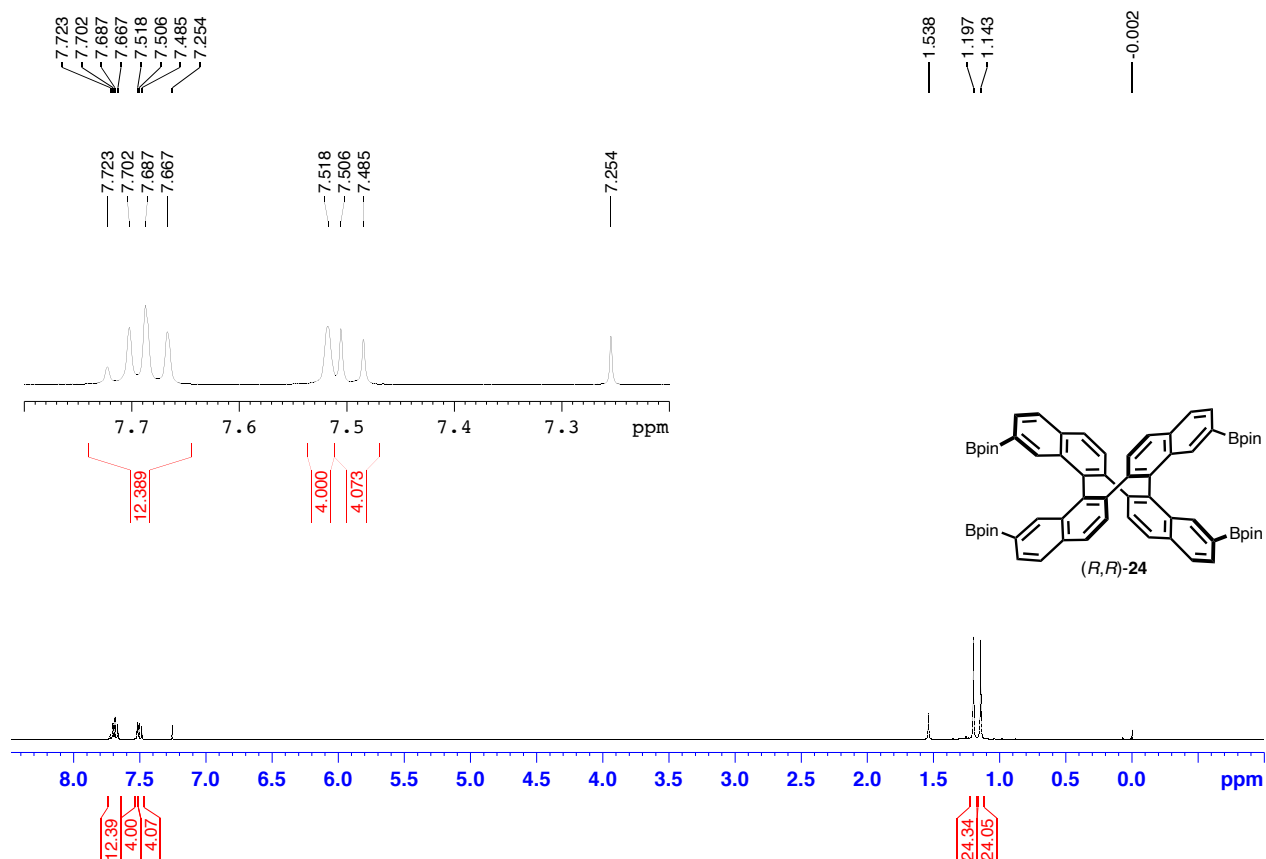


Fig. 8-43 ¹H NMR spectrum (400 MHz) of (*R,R*)-**24** in CDCl₃ at rt.

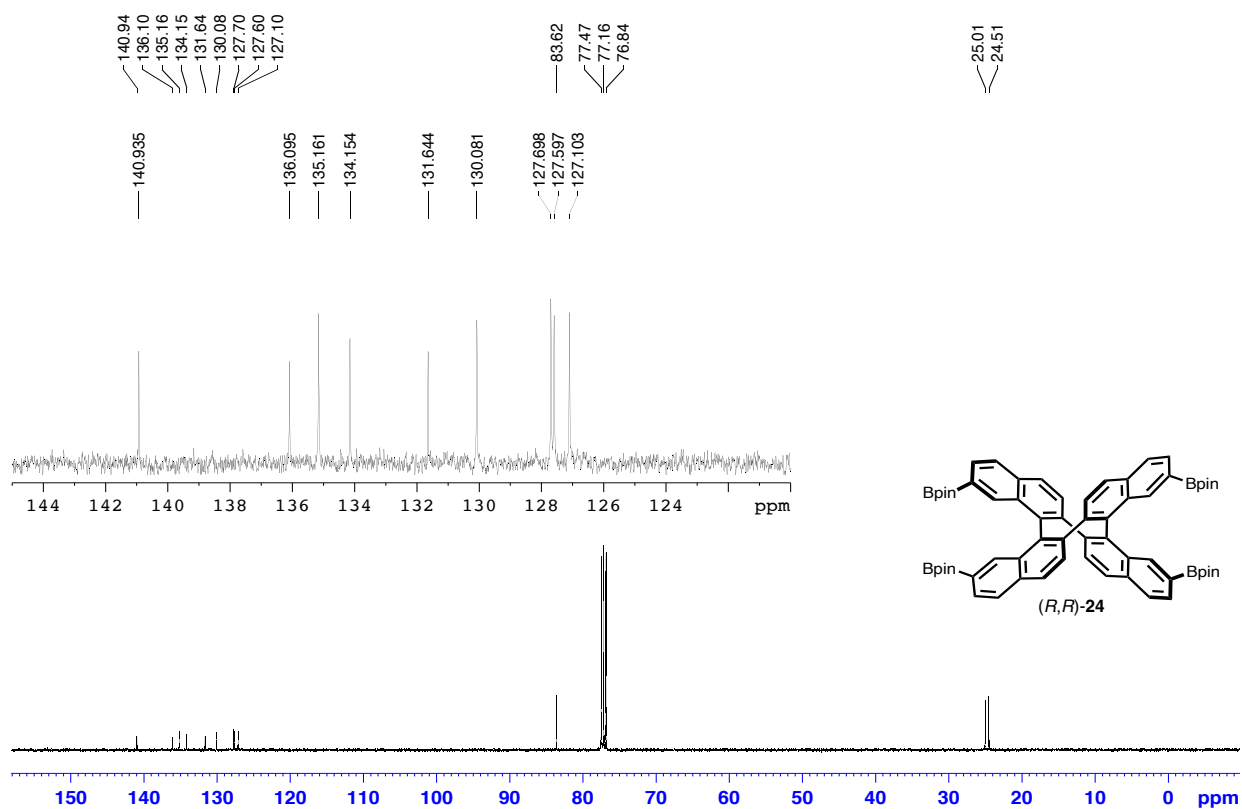


Fig. 8-44 ¹³C NMR spectrum (400 MHz) of (*R,R*)-**24** in CDCl₃ at rt.

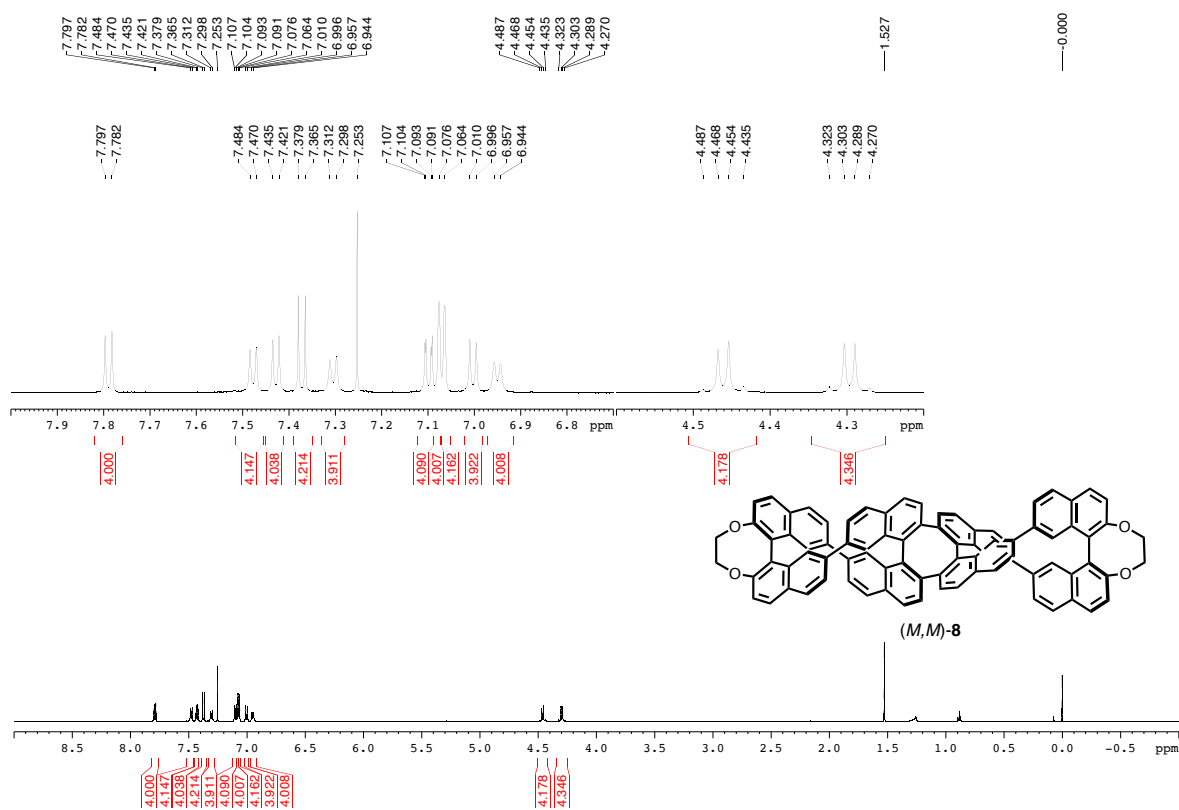


Fig. 8-45 ¹H NMR spectrum (600 MHz) of (M,M)-8 in CDCl₃ at rt.

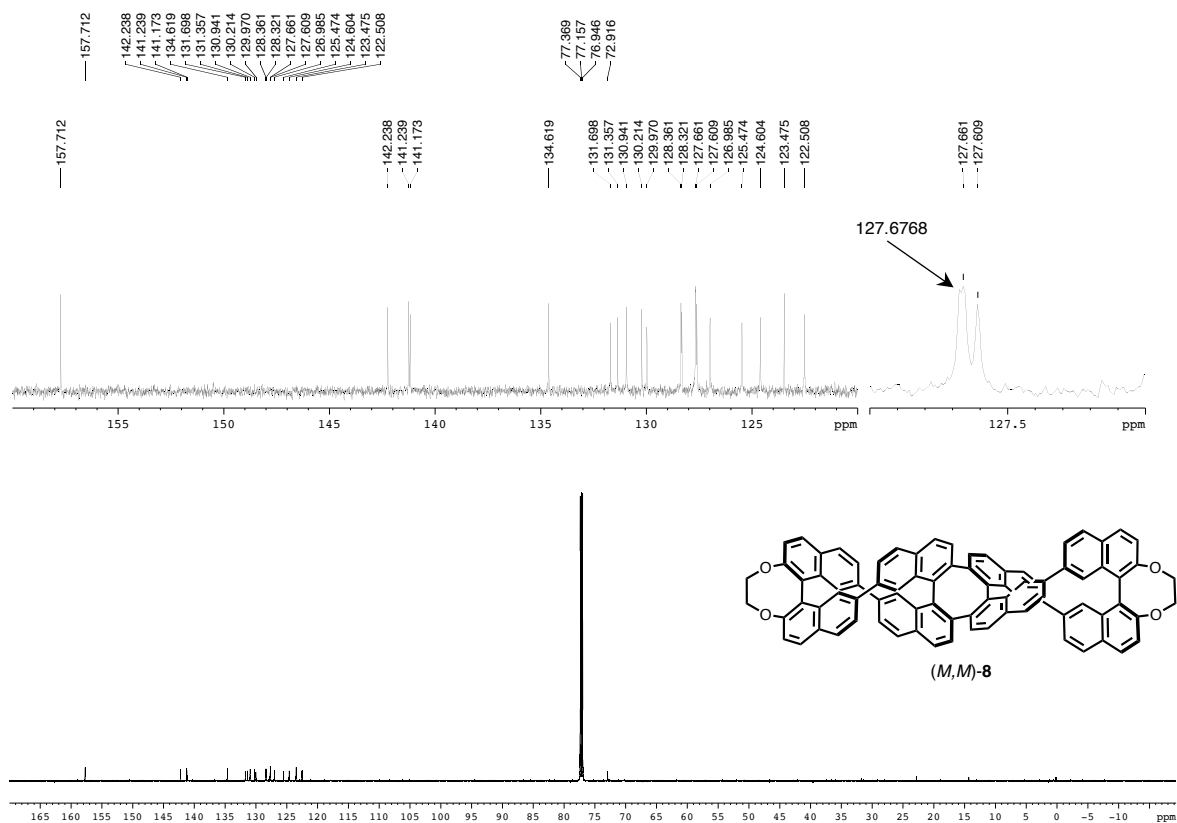


Fig. 8-46 ¹³C NMR spectrum (100 MHz) of (M,M)-8 in CDCl₃ at rt.

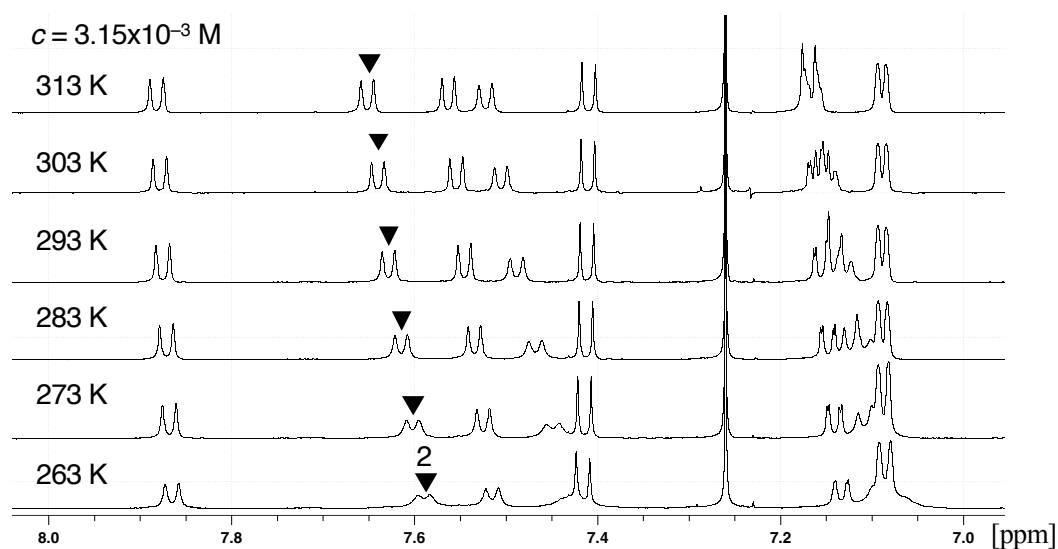


Fig. 8-46 VT- ^1H NMR spectrum (600 MHz) of (*P,P*)-**8** in CDCl_3 at rt.

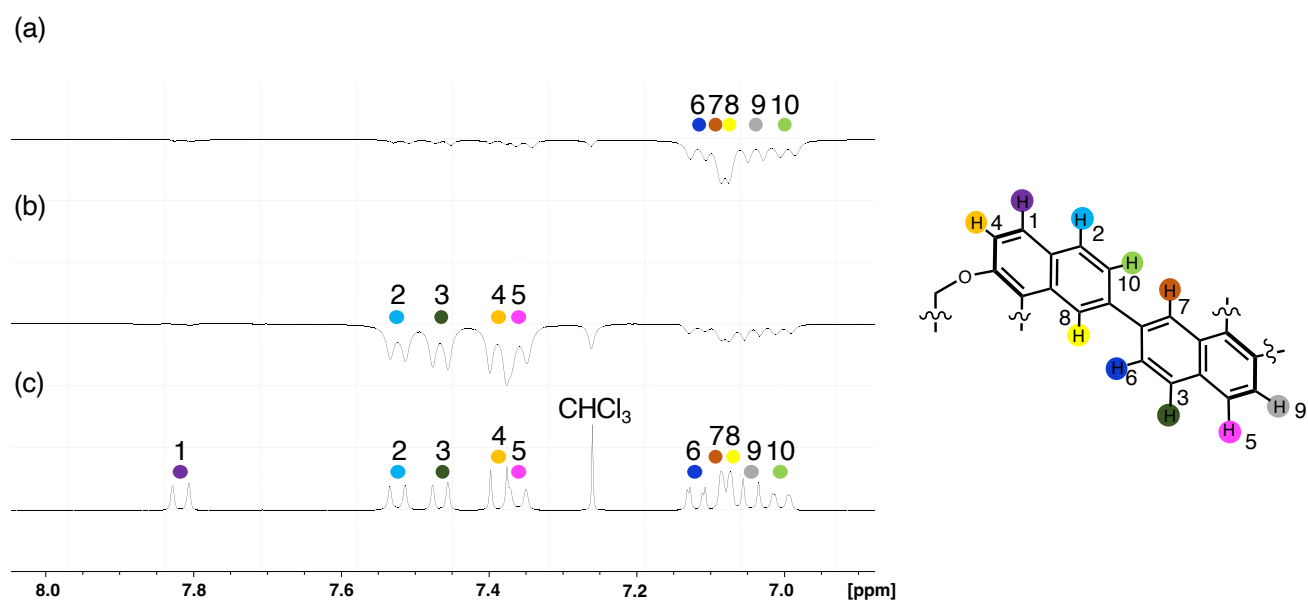
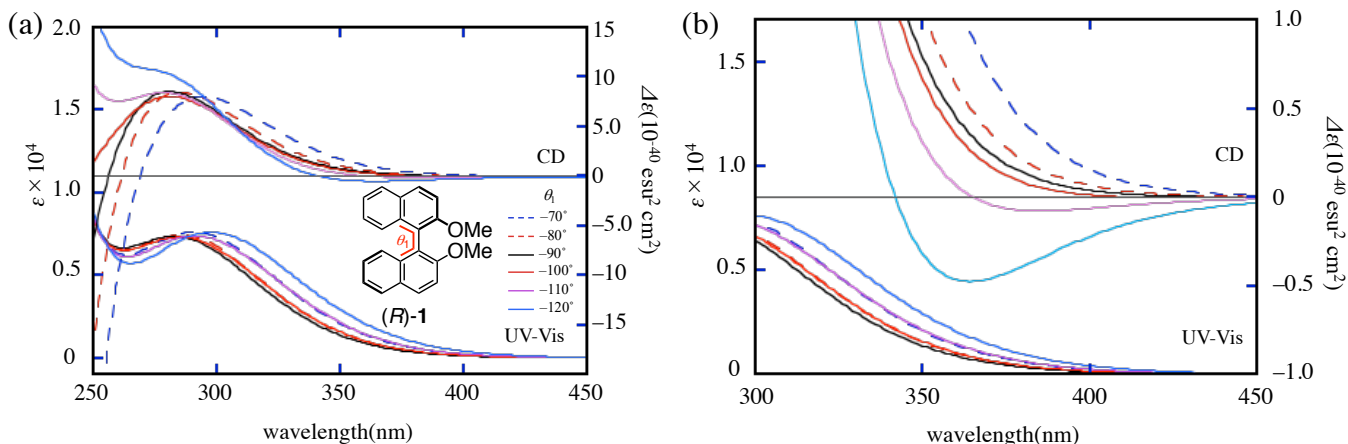


Fig. 8-47 化合物(*P,P*)-**8** の(a) 9 のシグナルに照射した NOE 差スペクトル, (b) 5 のシグナルに照射した NOE 差スペクトル, (c) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , $c = 7.38 \times 10^{-3}$ M, 293 K) のスペクトル

第9章 理論計算補足

基底状態における 1,1'-及び 2,2'-ビナフチルの CD スペクトルと二面角(θ_1, θ_2)依存性



θ_1	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{osc}) in S_1	Nature	
-70°	295.25 (0.2401, 1.5317)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.59800
-80°	291.33 (0.2169, -19.7555)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.51760
		82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.39303
-90°	284.90 (0.2009, -30.2249)	82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.40300
		83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.49632
-100°	292.53 (0.2067, -31.6449)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.57546
-110°	296.99 (0.2255, -35.0365)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.62512
-120°	302.34 (0.2448, -41.4584)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.65231

Calculated at TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) Level

θ_1	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{osc}) in S_2	Nature	
-70°	287.02 (0.0164, 50.9332)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.39254
		83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.46392
-80°	285.88 (0.0172, 57.8922)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.45951
		82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	-0.39440
-90°	264.52 (0.0176, 66.2750)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.45458
		83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.39731
-100°	284.44 (0.0177, 74.4276)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.45733
		83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.39220
-110°	284.55 (0.0179, 82.2723)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.47092
		83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.37185
-120°	285.08 (0.0187, 91.0920)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.48914
		83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.34171

Calculated at TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) Level

$\theta_1 = -70^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{osc})	Nature	
S_1	295.25 (0.2401, 1.5317)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.59800
S_2	287.02 (0.0164, 50.9332)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.39254
		83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.46392
S_3	270.46 (0.0185, 0.3583)	81(HOMO-2) \rightarrow 84(LUMO)	0.32868
		83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.30738
S_4	265.56 (0.0001, -0.4942)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.47843
		83(HOMO) \rightarrow 86(LUMO+2)	0.25928
S_5	260.66 (0.0068, 14.6118)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.52819
S_6	255.48 (0.0272, -29.5871)	82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.55235

$\theta_1 = -80^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{osc})	Nature	
S_1	291.33 (0.2169, -19.7555)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.51760
		82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.39303
S_2	285.88 (0.0172, 57.8922)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.45951
		82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	-0.39440
S_3	268.18 (0.0328, 10.2009)	81(HOMO-2) \rightarrow 84(LUMO)	-0.30373
		83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.39680
S_4	262.73 (0.0014, 5.3700)	80(HOMO-3) \rightarrow 84(LUMO)	0.32500
		81(HOMO-2) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.31176
		83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.32256
		83(HOMO) \rightarrow 86(LUMO+2)	-0.32108
S_5	261.30 (0.0042, 8.7334)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.55278
S_6	257.34 (0.0260, -12.2862)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.39817
		82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.52251

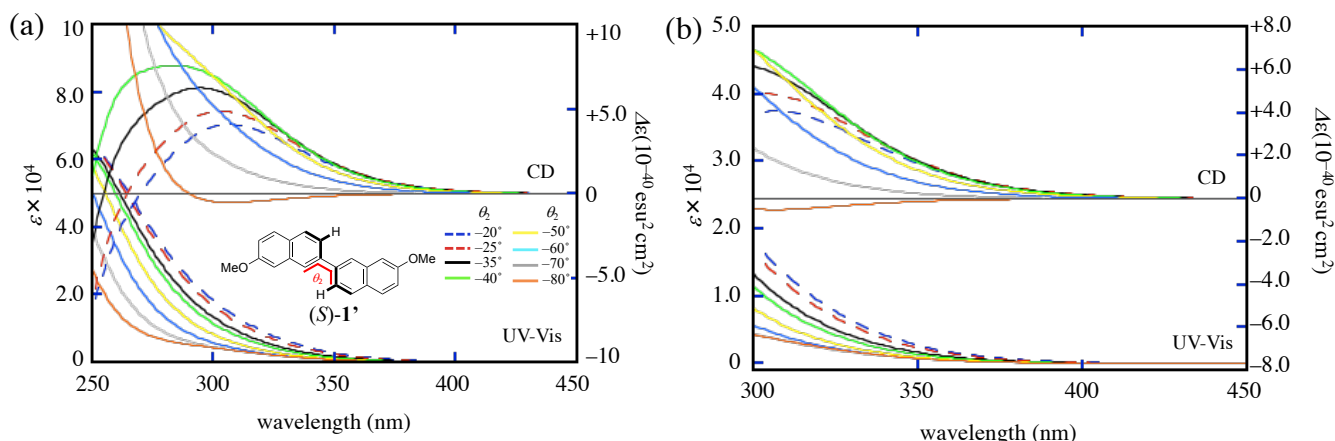
$\theta_1 = -90^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{osc})	Nature	
S_1	284.90 (0.2009, -30.2249)	82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.40300
		83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.49632
S_2	264.52 (0.0176, 66.2750)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.45458
		83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.39731
S_3	263.44 (0.0639, 7.2219)	80(HOMO-3) \rightarrow 84(LUMO)	0.32896
		81(HOMO-2) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.32577
		82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.36446
S_4	259.59 (0.0038, 12.4444)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.45862
S_5	259.38 (0.0086, -5.4484)	82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.42401
		83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.47963
S_6	211.46 (0.0000, -0.0323)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.51341

$\theta_1 = -100^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{osc})	Nature	
S_1	292.53 (0.2067, -31.6449)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.57546
		82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.45733
S_2	284.44 (0.0177, 74.4276)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.39220
		80(HOMO-3) \rightarrow 84(LUMO)	0.35819
S_3	265.12 (0.0535, -8.5392)	81(HOMO-2) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.32808
		83(HOMO) \rightarrow 86(LUMO+2)	-0.33216
S_4	264.87 (0.0024, 9.4878)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.49258
S_5	257.95 (0.0003, 2.1570)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.50337
S_6	256.88 (0.0184, -2.7592)	82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.61494

$\theta_1 = -110^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{osc})	Nature	
S_1	296.99 (0.2255, -35.0365)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.62512
		82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.47092
S_2	284.55 (0.0179, 82.2723)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.37185
		80(HOMO-3) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.30587
S_3	267.77 (0.0376, -13.3587)	81(HOMO-2) \rightarrow 84(LUMO)	0.37025
		83(HOMO) \rightarrow 86(LUMO+2)	0.34462
S_4	265.93 (0.0018, 7.6977)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.51395
S_5	257.61 (0.0010, 6.1783)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.48907
S_6	251.96 (0.0242, -10.1800)	82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.62663

$\theta_1 = -120^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{osc})	Nature	
S_1	302.34 (0.2448, -41.4584)	83(HOMO) \rightarrow 84(LUMO)	0.65231
		82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.48914
S_2	285.08 (0.0187, 91.0920)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	-0.34171
		80(HOMO-3) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.28971
S_3	269.86 (0.0300, -14.4711)	81(HOMO-2) \rightarrow 84(LUMO)	0.38987
		83(HOMO) \rightarrow 86(LUMO+2)	0.35897
S_4	266.58 (0.0020, 8.0948)	83(HOMO) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.53334
S_5	257.83 (0.0015, 10.1572)	82(HOMO-1) \rightarrow 84(LUMO)	0.47320
S_6	247.84 (0.0212, -15.0995)	82(HOMO-1) \rightarrow 85(LUMO+1)	0.62827

Fig. 9-1 (a) (R)-1 の各二面角(θ_1)における CD スペクトル、(b) (a)の拡大図



θ_2	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel}) in S_1	Nature	
-20°	300.87 (0.0012, -7.5819)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.58573
-25°	299.39 (0.0016, -9.0411)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.58372
-35°	296.67 (0.0567, 28.8765)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.54386
-40°	295.77 (0.0559, 28.9151)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.54091
-50°	293.97 (0.0637, 27.6415)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.53598
-60°	291.93 (0.0827, 25.0108)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.52993
-70°	289.67 (0.1096, 22.4070)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.51929
-80°	287.38 (0.1367, 20.9407)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	-0.35044
		83(HOMO) → 84(LUMO)	0.49960

Calculated at TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) Level

θ_2	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel}) in S_2	Nature	
-20°	298.97 (0.0768, 25.3217)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.55559
-25°	298.24 (0.0671, 27.4528)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.55116
-35°	296.34 (0.0025, -12.3875)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.57928
-40°	294.64 (0.0032, -14.2907)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.57575
-50°	291.60 (0.0052, -18.9415)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.56581
-60°	288.83 (0.0077, -24.1652)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.54854
-70°	286.55 (0.0104, -28.9198)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.52022
-80°	285.03 (0.0132, -32.0457)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.47575
		83(HOMO) → 85(LUMO+1)	-0.37659

Calculated at TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) Level

$\theta_2 = -20^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	300.87 (0.0012, -7.5819)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.58573
S_2	298.97 (0.0768, 25.3217)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.55559
S_3	284.34 (0.4486, 37.4592)	81(HOMO-2) → 84(LUMO)	0.54399
S_4	270.19 (0.0027, -53.2498)	83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.58906
S_5	245.32 (2.1524, 47.2769)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.49927
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	0.39252
S_6	226.87 (0.1086, 29.0346)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	-0.33049
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	0.40078

$\theta_2 = -25^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	299.39 (0.0016, -9.0411)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.58372
S_2	298.24 (0.0671, 27.4528)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.55116
S_3	283.20 (0.4173, 45.7276)	81(HOMO-2) → 84(LUMO)	0.53780
S_4	269.69 (0.0035, -58.9067)	83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.58906
S_5	244.59 (2.1708, 58.0171)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.49927
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	0.39252
S_6	226.60 (0.1174, 25.6793)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	-0.33049
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	0.40078

$\theta_2 = -35^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	296.67 (0.0567, 28.8765)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.54386
S_2	296.34 (0.0025, -12.3875)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.57928
S_3	280.65 (0.3404, 60.1214)	81(HOMO-2) → 84(LUMO)	0.52481
S_4	268.45 (0.0051, -64.9752)	83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.55973
S_5	242.79 (2.1949, 78.8314)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.47522
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	-0.40488
S_6	225.85 (0.1570, 11.5816)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.35755
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	0.36296

$\theta_2 = -40^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	295.77 (0.0559, 28.9151)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.54091
S_2	294.64 (0.0032, -14.2907)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.57575
S_3	279.12 (0.2907, 68.0763)	81(HOMO-2) → 84(LUMO)	0.51747
S_4	267.65 (0.0058, -65.3684)	83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.54238
S_5	241.62 (2.1945, 95.6019)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.46568
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	-0.40708
S_6	226.13 (0.0057, -22.5632)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.32794
		83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.37845

$\theta_2 = -50^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	293.97 (0.0637, 27.6415)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.53598
S_2	291.60 (0.0052, -18.9415)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.56581
S_3	276.02 (0.1919, 76.3526)	81(HOMO-2) → 84(LUMO)	0.50171
S_4	266.04 (0.0072, -63.6242)	83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.49421
S_5	239.02 (2.1351, 129.2013)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.45026
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	-0.40320
S_6	227.60 (0.0028, -4.5513)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	-0.33885
		83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.43513

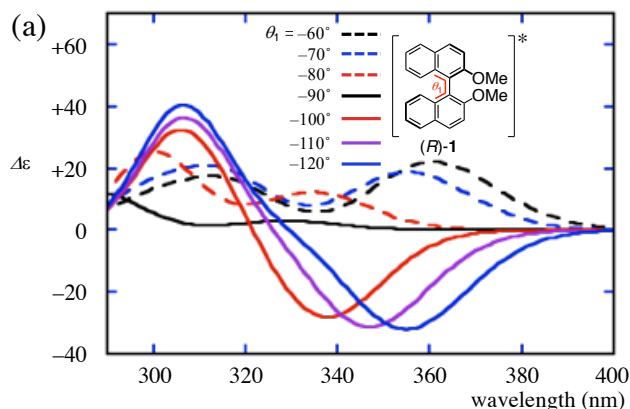
$\theta_2 = -60^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	291.93 (0.0827, 25.0108)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.52993
S_2	288.83 (0.0077, -24.1652)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.54854
S_3	272.67 (0.1009, 75.4023)	81(HOMO-2) → 84(LUMO)	0.48083
S_4	264.43 (0.0083, -59.0745)	83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.42251
S_5	235.83 (1.9208, 162.7542)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.44504
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	0.38374
S_6	229.24 (0.0008, 0.1847)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.36366
		83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.47703

$\theta_2 = -70^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	289.67 (0.1096, 22.4070)	83(HOMO) → 84(LUMO)	0.51929
S_2	286.55 (0.0104, -28.9198)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.52022
S_3	269.22 (0.0403, 65.2792)	81(HOMO-2) → 84(LUMO)	0.45158
S_4	263.18 (0.0093, -53.3564)	80(HOMO-3) → 84(LUMO)	0.32328
		82(HOMO-1) → 86(LUMO+2)	0.30399
		83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.32848
S_5	232.20 (1.3436, 159.3794)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.46527
		83(HOMO) → 86(LUMO+2)	0.33104
S_6	230.55 (0.0082, 0.5420)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.36366
		83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.47703

$\theta_2 = -80^\circ$	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	Nature	
S_1	287.38 (0.1367, 20.9407)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	-0.35044
		83(HOMO) → 84(LUMO)	0.49960
S_2	285.03 (0.0132, -32.0457)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.47575
		83(HOMO) → 85(LUMO+1)	-0.37659
S_3	266.02 (0.0218, 50.8945)	81(HOMO-2) → 84(LUMO)	0.41168
S_4	262.75 (0.0108, -48.8946)	80(HOMO-3) → 84(LUMO)	0.35209
		81(HOMO-2) → 85(LUMO+1)	-0.32400
		82(HOMO-1) → 86(LUMO+2)	0.29773
S_5	231.12 (0.0045, -3.1178)	82(HOMO-1) → 84(LUMO)	0.42356
		83(HOMO) → 85(LUMO+1)	0.50818
S_6	229.29 (0.2744, 45.4302)	82(HOMO-1) → 85(LUMO+1)	0.53291

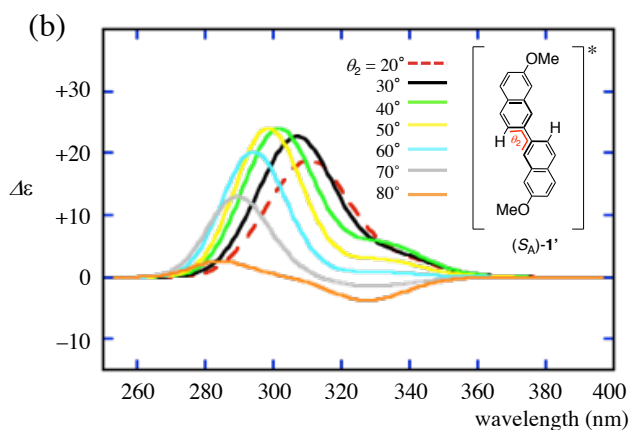
Fig. 9-2 (a) (S)-1' の各二面角(θ_2)における CD スペクトル、(b) (a)の拡大図

励起状態における 1,1'-及び 2,2'-ビナフチルの旋光強度と二面角(θ_1, θ_2)依存性



Calculated at TD-M06-2X/def2TZVP

θ_1	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel}) in S_1	$\theta_1 = -60^\circ$			$\theta_1 = -70^\circ$			$\theta_1 = -80^\circ$			$\theta_1 = -90^\circ$		
			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	
		S_1	360.81 (0.2636, 46.9211)		S_1	355.25 (0.2395, 39.2395)		S_1	334.87 (0.1740, 24.1686)		S_1	328.65 (0.1455, 5.7326)	
-60°	360.81 (0.2636, 46.9211)	S_2	315.91 (0.0075, 27.7686)		S_2	315.22 (0.0096, 32.7600)		S_2	299.77 (0.0518, 47.8158)		S_2	290.20 (0.0587, 14.4017)	
-70°	355.25 (0.2395, 39.2395)	S_3	298.47 (0.0094, 15.7525)		S_3	298.21 (0.0121, 20.8089)		S_3	291.08 (0.0057, -4.5762)		S_3	284.34 (0.0024, 6.9873)	
-80°	334.87 (0.1740, 24.1686)												
-90°	328.65 (0.1455, 5.7326)												
-100°	337.38 (0.2416, -56.9163)												
-110°	346.98 (0.2667, -64.0966)												
-120°	354.87 (0.2867, -67.2530)												
		$\theta_1 = -100^\circ$			$\theta_1 = -110^\circ$			$\theta_1 = -120^\circ$					
			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})				
		S_1	337.38 (0.2416, -56.9163)		S_1	346.98 (0.2667, -64.0966)		S_1	354.87 (0.2867, -67.2530)				
		S_2	306.38 (0.0090, 57.2620)		S_2	306.76 (0.0075, 65.7653)		S_2	306.64 (0.0086, 73.0285)				
		S_3	293.65 (0.0000, -0.0280)		S_3	294.95 (0.0000, -0.0397)		S_3	295.30 (0.0000, 0.0599)				



Calculated at TD-M06-2X/def2TZVP

θ_2	Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel}) in S_1	$\theta_2 = -20^\circ$			$\theta_2 = -30^\circ$			$\theta_2 = -40^\circ$			$\theta_2 = -50^\circ$		
			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})	
		S_1	336.14 (0.0606, 5.4170)		S_1	334.45 (0.0525, 7.0461)		S_1	332.27 (0.0488, 10.2163)		S_1	331.50 (0.0462, 5.3590)	
-20°	336.14 (0.0606, 5.4170)	S_2	312.49 (0.1704, 30.4856)		S_2	308.68 (0.1308, 36.1378)		S_2	303.78 (0.0725, 35.1671)		S_2	299.93 (0.0592, 36.6269)	
-30°	334.45 (0.0525, 7.0461)	S_3	298.05 (0.3503, 10.7065)		S_3	295.83 (0.2663, 11.1211)		S_3	293.51 (0.1955, 12.5868)		S_3	290.95 (0.1413, 8.9837)	
-40°	332.27 (0.0488, 10.2163)												
-50°	331.50 (0.0462, 5.3590)												
-60°	330.29 (0.0557, 1.5327)												
-70°	329.02 (0.0747, -3.0022)												
-80°	327.54 (0.0980, -7.3117)												
		$\theta_2 = -60^\circ$			$\theta_2 = -70^\circ$			$\theta_2 = -80^\circ$					
			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})			Excitation energies/nm (oscillator strengths, R_{vel})				
		S_1	330.29 (0.0557, 1.5327)		S_1	329.02 (0.0747, -3.0022)		S_1	327.54 (0.0980, -7.3117)				
		S_2	295.70 (0.0349, 28.3991)		S_2	291.58 (0.0308, 14.7487)		S_2	288.03 (0.0540, 1.1654)				
		S_3	288.44 (0.0900, 8.8145)		S_3	285.82 (0.0418, 8.6675)		S_3	283.37 (0.0103, 3.2145)				

Fig. 9-3 (a) (R)-1, (b) (S)-1'の各二面角(θ_1, θ_2)における CPL スペクトル

MD 計算から得られた (M,M) -7 の二量体モデル

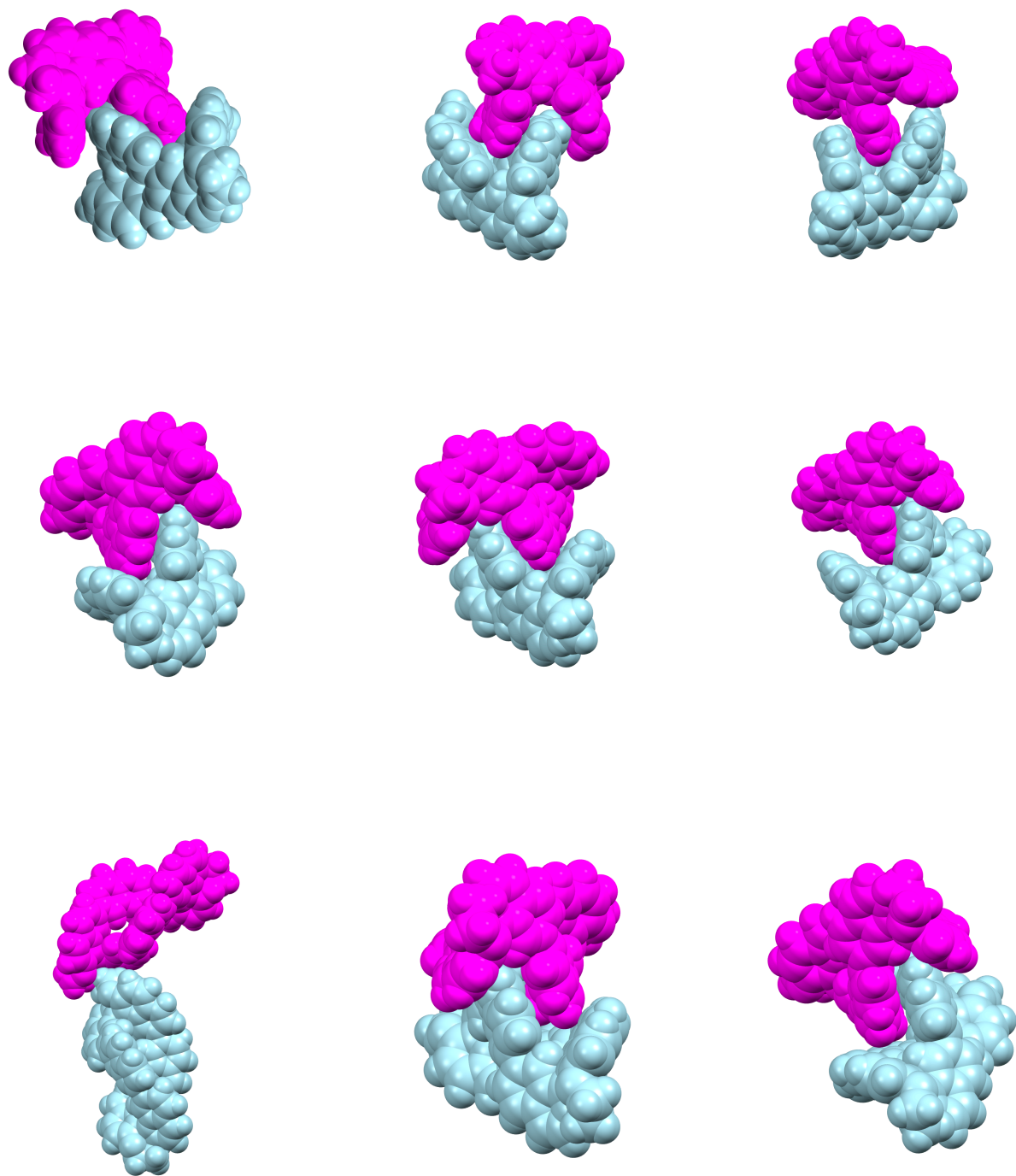


Fig. 9-4 (M,M) -7 の会合二量体モデル

論文目録

1. Stereogenic Cyclic Oligonaphthalenes Displaying Ring Size-Dependent Handedness of Circularly Polarized Luminescence (CPL)
Y. Nojima, M. Hasegawa, N. Hara, Y. Imai, and Y. Mazaki, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 2749-2752.
DOI : 10.1039/c8cc08929a
2. Small Figure-Eight Luminophores: Double-Twisted Tethered Cyclic Binaphthyls Boost Circularly Polarized Luminescence
Y. Nojima, M. Hasegawa, N. Hara, Y. Imai, and Y. Mazaki, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 5923-5929.
DOI : 10.1002/chem.202005320
3. Chiroptical Properties of Oligophenylenes Anchoring with Stereogenic [2.2]Paracyclophane
S. Ishioka, M. Hasegawa, N. Hara, H. Sasaki, Y. Nojima, Y. Imai, and Y. Mazaki, *Chem. Lett.*, **2019**, 48, 640-643.
DOI : 10.1246/cl.190149
4. Synthesis and chiroptical properties of stereogeniccyclic dimers based on 2,2'-biselenophene and [2.2]paracyclophane
M. Hasegawa, K. Kobayakawa, Y. Nojima, and Y. Mazaki, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, 8822-8826.
DOI : 10.1039/C9OB01907C
5. Circularly Polarized Luminescence of a Stereogenic Curved Paraphenylene Anchoring a Chiral Binaphthyl in Solution and Solid State
K. Sato, M. Hasegawa, Y. Nojima, N. Hara, T. Nishiuchi, Y. Imai, and Y. Mazaki, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 1323-1329.
DOI : 10.1002/chem.202004283
6. Circularly Polarized Luminescence in Chiral π -Conjugated Macrocycles
M. Hasegawa, Y. Nojima, and Y. Mazaki, *ChemPhotoChem*, **2021**, 5, 1042-1058.
DOI : 10.1002/cptc.202100162
7. Dinuclear Triple-Stranded Helicates Composed of Tetradentate Ligands with Aluminum(III) Chromophores: Optical Resolution and Multi-color Circularly Polarized Luminescence Properties
T. Ono, K. Ishihama, A. Taema, T. Harada, K. Furusho, M. Hasegawa, Y. Nojima, M. Abe, and Y. Hisaeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 2614-2618.
DOI : 10.1002/anie.202011450

8. Dinuclear Triple-Stranded Helicates Comprising Al(III), Ga(III), or In(III) and a Hydrazine-Linked Bisiminopyrrolyl Ligand: Synthesis, Structure, Optical Resolution, and Chiroptical Properties
K. Ishihama, T. Ono, T. Okawara, T. Harada, K. Furusho, M. Hasegawa, Y. Nojima, T. Koide, M. Abe, and Y. Hisaeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 573-578.
DOI : 10.1246/bcsj.20200327
9. Substituent effects on helical structures and chiroptical properties of fused anthracenes with bulky phenyl groups”
K. Suzuki, H. Fukuda, H. Toda, Y. Imai, Y. Nojima, M. Hasegawa, E. Tsurumaki, S. Toyota, *Tetrahedron*, **2023**, *132*, 133243.
DOI : 10.1016/j.tet.2022.133243

謝辞

本研究を行う素晴らしい環境と機会を与えてくださった真崎康博教授に深く感謝いたします。

本研究に関し、実験・測定・解析技術及び論文作成など幅広く親身にご指導して頂いた、長谷川真士講師に深く感謝いたします。

本研究に関し、実験面及び機器操作で多くのご指導していただいた土屋敬広准教授に深く感謝いたします。

本研究に関し、知識面及び実験操作で多くのご指導していただいた上田将史助教に深く感謝いたします。

本博士論文をご精読頂き有用なご助言・ご教授頂きました、東京工業大学 豊田真司教授に心より深く感謝いたします。

本博士論文をご精読頂き有用なご助言・ご教授頂きました、石川春樹教授に心より深く感謝いたします。

本博士論文をご精読頂き有用なご助言・ご教授頂きました、丑田公規教授に心より深く感謝いたします。

本研究において、CPL 測定にご協力頂き、円偏光発光測定において数々のご助言を頂いた、近畿大学 今井喜胤准教授、原伸行氏に心より感謝致します。

本研究の蛍光寿命測定にご協力・ご助言を頂いた、昭和薬科大学 臼井一晃准教授に深く感謝いたします。

本研究の MD 計算を行なって頂いた、生物物理学講座の渡辺豪准教授、關拓和氏に深く感謝いたします。

本研究の励起状態の TD-DFT 計算を行なって頂いた、北海道大学 長田裕也特任准教授に深く感謝いたします。

本研究の X 線結晶構造解析を行って頂いた、株式会社 Rigaku 佐藤寛泰氏に深く感謝いたします。

お忙しい中、MS の測定及び助言をしていただいた分子構築化学講座 神谷昌宏講師、反応機構学講座 前山拓哉助教に深く感謝いたします。

本研究における、キラル HPLC を用いた光学分割、旋光度測定に関して、幾度となくご助言・ご指導頂いた分子構築学講座の皆様には感謝申し上げます。

本研究に関し、実験操作など多くの助言やご指導をいただきました沖山悠太氏、勝岡由佳氏、高橋和裕氏、中里朋也氏、石岡すみれ氏、東別府真氏、渡邊大輔氏、齋藤颯太氏、分子機能化学構造の皆様には深く感謝いたします。