

研究成果報告（概要）

1. 研究課題

和文 拡張 π 電子系を用いた新しい軸不斉化合物の合成と性質の評価
英文 Synthetic Studies on π -Expanded Axially Chiral Molecules

2. 申請者名(代表研究者)

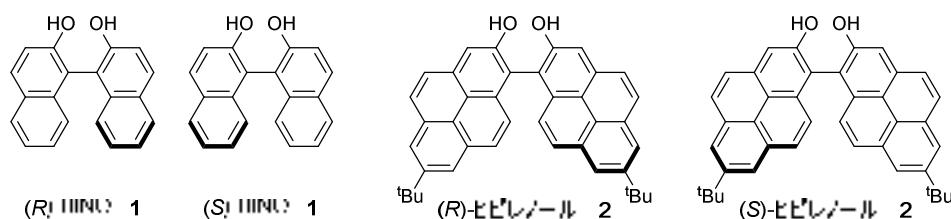
氏名 杉浦健一	ローマ字表記 Ken-ichi Sugiura
所属大学・機関名 首都大学東京大学院	英訳表記 Tokyo Metropolitan University
研究科専攻名・部課名等 理工学研究科・分子物質化学専攻	英訳表記 Department of Chemistry, Graduate School of Science
役職名 教授	英訳表記 Professor of Chemistry

3.研究について

【研究目的】

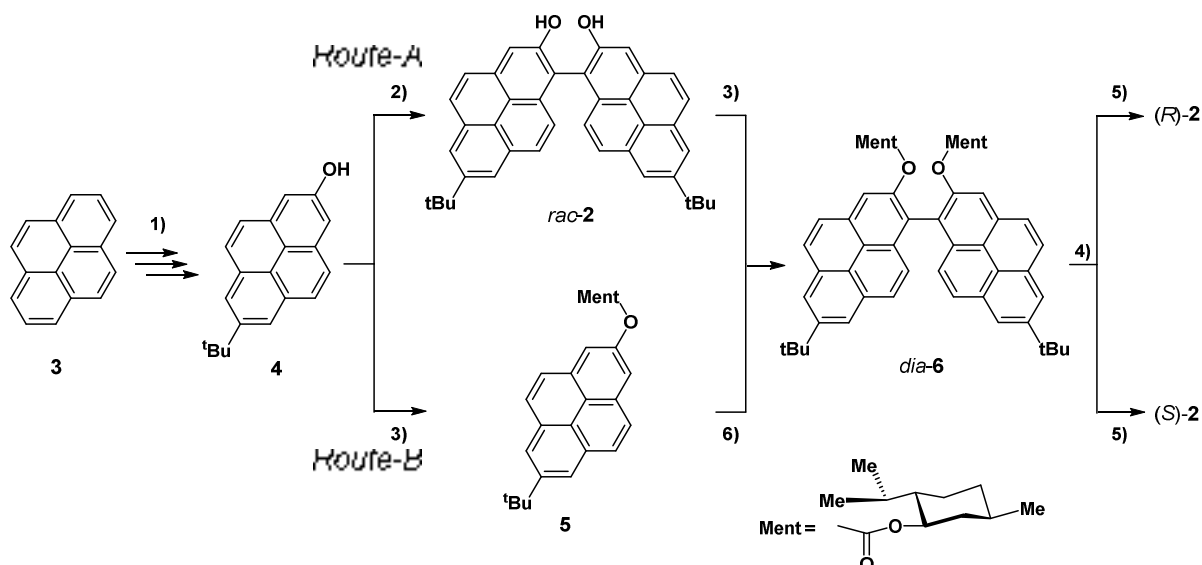
光学活性体を与える化合物は、回映軸を有さない化合物であると定義される。この定義により、不斉化合物のカテゴリーは格段に広がり、例えば、軸不斉や面不斉のような新しい不斉の概念が創出された。軸不斉の代表的な化合物はBINOL**1**（下図）であり、この化合物中の二つのナフタレン環が形成する不斉空間が分子認識を行う。それに続いて触媒反応を進行させることも可能であるため、広範な不斉合成の例が報告されている。

このように、BINOL、およびその誘導体は化学全般の広い分野で利用されてきたが、唯一、光化学の分野での目立った研究成果は得られていない。理由は著しく低い量子収率 ($\Phi=0.04$) の為である。そこで、軸不斉化合物を光化学に用いること、さらには不斉に由来する光学的性質の発現を目指して、BINOLのナフタレンを光化学の基準物質であるピレン、あるいはその他の多環芳香族化合物に変換させ、光化学的性質の改善を図ることを研究の主眼とした。



【成果：その1】

研究を行うに当たって、既に合成を報告しているビピレノール**2**の合成方法について、再び考察を行った。ビピレノールは、BINOLの光学的性質を改善することに成功した申請者のオリジナルな化合物であり、強い蛍光を発する。この化合物、およびその誘導体の合成と評価は、研究に欠かせない。既に報告を行った経路（下図 Route-A）では、不安定なヒドロキシピレン**4**を取り扱わなければならない、この操作には、ある程度の熟練した合成技術が必要とされ、実験者毎に収率にばらつきがあった。そこで、Route-Bの評価を行った。



Reagents and conditions: 1) a) *tert*-butylchloride, AlCl_3 , CH_2Cl_2 , b) $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{cod}]_2$, 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl, bis(pinacolato)diboron, cyclohexane, c) H_2O_2 , KOH; 2) $\text{FeCl}_3/\text{EtOH}$, reflux; 3) (-)-menthyl chloroformate, triethylamine, toluene, room temperature; 4) SiO_2 flash chromatography; 5) KOH, $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} = 4:1$, reflux; 6) oxidative coupling reaction.

