

# ヘテロ原子の特性を利用する有機合成

(研究課題番号 07405041)

平成7～9年度科学研究費補助金 基盤研究(A) (2)

## 研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 小倉 克之

(千葉大学工学部・教授)

# 目 次

はしがき	1
I. 研究課題	2
II. 研究組織	2
III. 研究経費	2
IV. 主要購入備品	2
V. 研究発表	
1. 学会誌等	3
2. 口頭発表	5
VI. 研究成果	
VI-1 概要	17
VI-2 1,2-不斉誘起ラジカル反応と光学活性化合物の合成	19
VI-3 新規ベンゼン環形成反応	23
VI-4 硫黄と窒素を有する機能材料の開発	25
VI-5 ペルフルオロエチリデン基をもつ化合物の新規合成	30
VI-6 ピリジン-金属配位を利用した大環状化合物の合成	36
VI-7 $\alpha$ -アミノ酸の合成とその結晶場における分子認識	38
あとがき	44
付録 (研究論文別刷)	45

## は し が き

「願うものを願い通りに、立体化学や物性を含めて合成する。」—— これは有機合成化学の究極の目的である。この達成に向けて数々の手法が提案され、開発されてきた。その手法の一つに、ヘテロ原子の特性を活用することは数多くの研究者によって研究され、数々の成果が挙げられてきた。しかし、実用という点からみると、十分研究されたとは言い難い。我々もヘテロ原子、とくに硫黄原子と窒素原子の特性に注目し、これらの特性を活用した有機合成を精力的に研究してきた。人体を構成する元素の分布は、水素、酸素、炭素、窒素ナトリウム、カルシウム、硫黄・・・・・・・・の順である。ヘテロ原子として、人体で最も重要な硫黄と窒素に着目することは、人体および自然環境にやさしい研究の成果を目ざせると共に、生体の仕組みにその発想の源を求めることができる。これまでに、我々は、これらの原子の特性を活用した有機合成に力を注ぎ、硫黄の特性を利用した有機合成反応の開発、光学活性アミノ酸など窒素化合物の新規合成法の確立、ピリジン-金属配位結合を利用した大環状化合物の自己集合による合成、硫黄原子を含む非線形光学材料の開発、などにおいて数多くの成果を挙げてきた。

以上のようなこれまでの成果をさらに発展させ、より高度な反応設計と分子設計を達成し、実用的成果にまで到達することを目指して、科学研究費補助金 基盤研究(A) (2) 「ヘテロ原子の特性を利用する有機合成」を計画した。その計画に対しては、今回科学研究費補助金 (研究課題番号 07405041) を受けることができた。この援助のお陰で、この三年間に多大な成果をあげることができた。

## I. 研究課題

平成7～9年度科学研究費補助金 基盤研究(A) (2)

ヘテロ原子の特性を利用する有機合成

(研究課題番号 07405041)

## II. 研究組織

研究代表者 : 小倉 克之 (千葉大学工学部教授)

研究分担者 : 赤染 元浩 (千葉大学工学部助手)

## III. 研究経費

平成7年度 29,200千円

平成8年度 4,000千円

平成9年度 4,000千円

計 37,200千円

## IV. 主要購入備品

超伝導フーリエ変換核磁気共鳴装置  
(パリアン社製・Gemini 2000/300L 型)

## V. 研究発表

### 1. 学会誌等

- 1) Interpenetrating Molecular Ladders and Bricks, M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7287-7288 (1995)
- 2) Regioselective Synthesis of 14-Membered Biaryl Ethers: Total Synthesis of RA-VII and Deoxybouvardin, T. Inoue, T. Inaba, I. Umezawa, M. Yusa, H. Itokawa, K. Ogura, K. Kamatsu, H. Hara, and O. Hoshino, *Chem. Pharm. Bull.*, **43**, 1325-1335 (1995)
- 3) Palladium(0)/LiCl Promoted Cross-Coupling Reaction of (4-Pyridyl)stannanes and Aromatic Bromides: Easy Access to Poly(4-pyridyl)-Substituted Aromatics, M. Fujita, H. Oka, and K. Ogura, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5247-5250 (1995)
- 4) Self-assembly of ten molecules into nonometre-sized organic host frameworks, M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, and K. Ogura, *Nature*, **378**, 467-471 (1995)
- 5) Third-Order Optical Properties, K. Ogura, M. Miokawa, M. Fujita, H. Ashidaka, and A. Mito, *Nonlinear Optics*, **13**, 253-266 (1995)
- 6) Novel Synthesis of  $\gamma$ -Lactones Starting from  $\beta,\gamma$ -Unsaturated Carboxylic Esters, A. Kayano, Y. Yajima, M. Akazome, and K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3599-3609 (1995)
- 7) Lipase-Catalyzed Practical Synthesis of (R)-1-Benzyl-3-hydroxy-2,5-pyrrolidinedione and Its Related Compounds, H. Tomori, K. Shibutani, and K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 207-215 (1996)
- 8) Practical Synthesis of (R)-1-Benzyl-3-hydroxy-2,5-pyrrolidinedione and Its Acetate from L-Tartaric Acid, H. Tomori, H. Maruyama, and K. Ogura, *Heterocycles*, **43**, 415-423 (1996)
- 9) Catenane Formation from Two Molecular Rings through Very Rapid Slippage. A Mobius Strip Mechanism, M. Fujita, F. Ibukuro, H. Seki, O. Kamo, M. Imanari, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 899-900 (1996)

- 10) Macrocyclic dinuclear complexes self-assembled from (en)Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and pyridine-based bridging ligands, M. Fujita, M. Aoyagi, and K. Ogura, *Inorg. Chim. Acta*, **246**, 53-57 (1996)
- 11) Optional Formation of "Parallel or Antiparallel"  $\beta$ -Sheet-like Structures in (R)-(1-Naphthyl)glycyl-(R)-phenylglycine Crystals, M. Akazome, A. Sumikawa, R. Sonobe, and K. Ogura, *Chem. Lett.*, 995-996 (1996)
- 12) Facile Optical Resolution of a Dibenzopyrazinoazepine Derivative and the Nature of Molecular Recognition of Amines by Chiral Diaroyltartaric Acids, H. Tomori, H. Yoshihara, and K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3581-3590 (1996)
- 13) Practical Synthesis of (S)-3-(p-Nitrobenzyloxy carbonylamino)proline and Its Related Compounds from L-Aspartic Acid, H. Tomori, K. Shibutani, and K. Ogura, *Heterocycles*, **44**, 213-225 (1997)
- 14) Enantiomeric Recognition of Alkyl Phenyl Sulfoxides by Crystalline (R)-Phenylglycyl-(R)-phenylglycine, M. Akazome, M. Noguchi, O. Tanaka, A. Sumikawa, T. Uchida, and K. Ogura, *Tetrahedron*, **53**, 8315-8322 (1997)
- 15) Asymmetric Recognition of 1-Arylethylamines by (R)-Phenylglycyl-(R)-phenylglycine and Its Mechanism, M. Akazome, H. Matsuno, and K. Ogura, *Tetrahedron Asymmetry*, **8**, 2331-2336 (1997)
- 16) Stereoselective Formation of  $\alpha$ -Fluoro- $\alpha$ -trifluoromethyl- $\gamma$ -lactones Starting from  $\gamma$ -Hydroxy- $\alpha,\beta$ -unsaturated Sulfones and a Hexafluoropropene-Diethylamine Adduct (PPDA), K. Ogura, K. Ogu, T. Ayabe, J. Sonehara, and M. Akazome, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5173-5176 (1997)
- 17) Highly Stereoselective Radical Addition to 3-Hydroxy-1-(methylthio)-1-(p-tolylsulfonyl)-1-alkenes and Its Application to the Preparation of Optically Active Compounds, A. Kayano, M. Akazome, M. Fujita, and K. Ogura, *Tetrahedron*, **53**, 12101-12114 (1997).

- 18) Specific Inclusion of 1,2-Dimethoxybenzene Derivatives by Crystalline (*R*)-Arylglycyl- (*R*)-phenylglycines and Its Structure M. Akazome, Y. Yanagita, R. Sonobe, and K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**(11), 2823-2827 (1997).
- 19) High 1,2-Asymmetric Induction in Radical Reactions: Radical Addition to  $\gamma$ -Hydroxy  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carboxylic Esters and Sulfones, K. Ogura, A. Kayano, and M. Akazome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, (12), 3091-3101 (1997)
- 20) Novel Reaction of Allylic Alcohols with a Hexafluoropropene-Diethylamine Adduct (PPDA) to Form  $\alpha$ -Fluoro- $\alpha$ -(trifluoromethyl)- $\gamma,\delta$ -unsaturated Amides, K. Ogu, M. Akazome, and K. Ogura, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 305-308 (1998)
- 21) A Novel Nucleophilic Addition to  $\alpha$ -Fluoro- $\alpha$ -(trifluoroethyl)- $\gamma$ -lactones, K. Ogu, Y. Saito, M. Akazome, and K. Ogura, *Heterocycles*, **48**, 15-20 (1998).

## 2. 口頭発表

- 1) ラジカル反応における立体制御、小倉克之、第14回理研シンポジウム(和光市)、1995年7月28日
- 2) Stereospecific Recognition of Alkyl Aryl Sulfoxide by Crystalline (*R*)-Phenylglycyl- (*R*)-Phenylglycine, K. Ogura, A. Sumikawa, M. Noguchi, R. Sonobe, M. Fujita, and M. Akazome, The Fourth International Conference on Heteroatom Chemistry (Seoul), Abstract pp. 247, Aug. 3, 1995
- 3) 生体レセプターのモデル化—有機分子を認識する場の設計と機能、小倉克之、第4回生物化学・有機化学合同研究会(盛岡)、1995年10月27日
- 4) ペルフルオロプロペン-ジエチルアミン付加体とアリルアルコール類との反応による $\gamma$ -ラクトン環形成、小倉克之、小具健一、綾部敬士、曾根原純一、赤染元浩、藤田誠、第19回フッ素化学討論会、講演要旨集 pp.78-79、1995年11月11日

- 5) Molecular Recognition with Dipeptides, M. Akazome, R. Sonobe, A. Sumikawa, and K. Ogura, 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Lecture No. ORGN-0374 (1995, Dec. Honolulu).
- 6) Supramolecular Assembly of Finite and Infinite Frameworks through Coordination: Macrocycles, Rods, and 2D Nets, M. Fujita, M. Aoyagi, and K. Ogura, 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Lecture No. ORGN-0375 (1995, Dec. Honolulu).
- 7) Molecular Grids, Ladders, and Bricks Assembling from Cadmium(II) and Pyridine-Based Ligands, M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, and K. Ogura, 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Lecture No. ORGN-0376 (1995, Dec. Honolulu).
- 8) Efficient 1,2-Asymmetric Induction in Radical Addition to Chiral Allylic Alcohol Derivatives, K. Ogura, A. Kayano, M. Akazome, and M. Fujita, 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Lecture No. ORGN-1304 (1995, Dec. Honolulu)
- 9) 硝酸カドミウムとビスピリジルメタンおよびビス(ピリジルフェニル)エーテルの錯形成による無限骨格錯体の形成、藤田誠、渡部剣也、青柳将、岡弘子、山口健太郎、小倉克之、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号1E203、1996年3月28日
- 10) 硝酸カドミウムとビス(ピリジルメチル)テトラフルオロベンゼンの錯形成による鎖状および網目状無限包接錯体の形成、藤田誠、権潤政、渡部剣也、佐々木統、山口健太郎、小倉克之、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号1E204、1996年3月28日
- 11) *N*-末端修飾フェニルグリシンとアミン類のシート構造形成、赤染元浩、高橋敏明、園部龍一、小倉克之、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号1G510、1996年3月28日



- 12) 結晶場のゲスト交換における動的挙動 =(*R*)-(1-ナフチル)グリシル-(*R*)-フェニルグリシンと水分子の水素結合ネットワークによる新しい  $\beta$ -シート構造=、赤染元浩、園部龍一、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 1 G 5 0 8、1996 年 3 月 28 日
- 13) レセプターの誘起適合モデル =(*R*)-フェニルグリシル-(*R*)-フェニルグリシン結晶場におけるスルホキシド類の分子認識発現のメカニズム=、赤染元浩、野口誠、田中修、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 1 G 5 0 9、1996 年 3 月 28 日
- 14) ジペプチド結晶場への  $\alpha$ -ジメトキシベンゼン類の包接とその構造、赤染元浩、柳田幸子、園部龍一、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 1 G 5 0 7、1996 年 3 月 28 日
- 15) 弱い分子間力に基づく光学活性ジベンゾイル酒石酸とアミンの分子認識と自己集合、戸森浩、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 1 G 5 1 1、1996 年 3 月 28 日
- 16) パラジウム(II)錯体とトリス(4-ピリジル)メタン誘導体からの非対称三次元 M<sub>6</sub>L<sub>4</sub> 錯体の自己集合、藤田誠、船木秀紀、青柳将、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 1 E 3 1 6、1996 年 3 月 28 日
- 17) ナノスケール内部空孔を有する三次元パラジウム(II)六核錯体によるアダマンタン誘導体の包接、藤田誠、近藤伴則、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 1 E 3 1 5、1996 年 3 月 28 日
- 18) 3 種類 8 成分からの[2]カテナンの定量的自己集合、藤田誠、青柳将、山口健太郎、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 1 E 3 1 8、1996 年 3 月 28 日
- 19) トポロジー不斉を有する[2]カテナンの定量的自己集合、藤田誠、青柳将、衣袋文明、山口健太郎、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 1 E 3 1 7、1996 年 3 月 28 日

- 20) 3種類8成分からの[2]カテナンの定量的自己集合、藤田誠、青柳将、山口健太郎、小倉克之、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号1E318、1996年3月28日
- 21) 新規ベンゼン環形成反応 =4-アセトキシ-1-クロロ-3-スルホニル-1,5-ヘキサジエンからの生成=、小倉克之、謝建栄、赤染元浩、藤田誠、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号2H142、1996年3月29日
- 22) 自己集合性大環状パラジウム(II)四核錯体の構造、藤田誠、佐々木統、山口健太郎、小倉克之、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号2B201、1996年3月29日
- 23) チオフェン環を有するシクロファンの分子認識能、小倉克之、櫛さゆり、赤染元浩、藤田誠、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号3G516、1996年3月30日
- 24) 酸素官能基を有するキラルシクロファンの合成と分子認識、小倉克之、藤田典史、櫛さゆり、赤染元浩、藤田誠、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号3G515、1996年3月30日
- 25) 三次非線形光学材料の開発 =ケテンジチオアセタール S,S-ジオキソド部位を有する 2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体=、小倉克之、矢内宏幸、澤川正澄、三井田淳、赤染元浩、藤田誠、横沢伊裕、松本幸男、横尾泰日児、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号3D240、1996年3月30日
- 26) N-アリール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体の物性 =カチオンラジカルの発生と挙動=、小倉克之、矢内宏幸、澤川正澄、赤染元浩、藤田誠、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号3G434、1996年3月30日
- 27) 3-クロロ-2-プロペニル *p*-トリルスルホンを用いる立体選択的 1,2,3-トリオール誘導体の合成、小倉克之、竹田美音子、謝建栄、赤染元浩、藤田誠、日本化学会第70春季年会(東京)、講演番号4H418、1996年3月31日

- 28) 高効率ラジカル 1,2-不斉誘導 (1)  $\gamma$ -オキシ- $\alpha$ -チオ- $\alpha, \beta$ -不飽和スルホンへのアシルラジカルの高立体選択的付加、栢野明生、赤染元浩、藤田誠、小倉克之、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 4H305、1996 年 3 月 31 日
- 29) 高効率ラジカル 1,2-不斉誘導 (2)  $\gamma$ -オキシ- $\alpha$ -チオ- $\alpha, \beta$ -不飽和エステルへのラジカル付加、小倉克之、藤田伸哉、栢野明生、赤染元浩、藤田誠、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 4H306、1996 年 3 月 31 日
- 30) 高効率ラジカル 1,2-不斉誘導 (3)  $\gamma$ -フルオロ- $\alpha, \beta$ -不飽和スルホンへのラジカル付加、小倉克之、久保美佐子、栢野明生、曾根原順一、赤染元浩、藤田誠、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 4H307、1996 年 3 月 31 日
- 31) PPDA による  $\gamma$ -ヒドロキシ  $\alpha, \beta$ -不飽和スルホンの  $\gamma$ -ラクトン環形成反応—その立体制御と適用限界—、小倉克之、小具健一、綾部敬士、藤田誠、赤染元浩、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 4H327、1996 年 3 月 31 日
- 32) 光学活性トリフルオロ置換イソプロピル基の新規構築法、小倉克之、曾根原順一、赤染元浩、藤田誠、日本化学会第 70 春季年会 (東京)、講演番号 4H326、1996 年 3 月 31 日
- 33) 1-Aryl-2,5-bis(2-thienyl)pyrrole Derivatives Having Ketone Dithioacetal *S,S*-Dioxide Groups <Synthesis and Physical Properties>, K. Ogura, H. Yanai, M. Miokawa, M. Akazome, M. Fujita, 17th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (Tsukuba), Abstracts pp. 279, July 11, 1996
- 34) The Salts of Amines and *N*-Terminal Modified Phenylglycine = Crystal Structures and Asymmetric Recognition =, M. Akazome, T. Takahashi, R. Sonobe, K. Ogura, Tokyo Institute of Technology International Symposium (Tokyo), Abstracts pp. 35, October 1, 1996.

- 35) *N*-末端修飾フェニルグリシンのアミン塩における結晶構造と不斉認識、赤染元浩、高橋敏明、園部龍一、小倉克之、第2回有機結晶研究会シンポジウム（福岡）、1996年10月6日
- 36) Quantitative, Designer Self-Assembly of Catenane Complexes, M. Fujita, M. Aoyagi, T. Mizota, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, and K. Ogura, 第43回有機金属化学討論会（大阪）、Abstracts pp. 216-217、1996年10月31日
- 37) ペルフルオロプロペン-ジエチルアミン付加体と $\beta$ -ヒドロキシ- $\alpha, \beta$ -不飽和スルホンとの反応 = $\gamma$ -ラクトン環形成と反応機構=、小倉克之、小具健一、赤染元浩、第20回フッ素化学討論会（名古屋）、講演予稿集 pp. 131-132、1996年10月31日
- 38) ジペプチド結晶場によるスルホキシドの不斉認識、赤染元浩、田中修、野口誠、澄川敦子、小倉克之、第23回ヘテロ原子化学討論会（岡山）、講演予稿集 pp. 214-217、1996年12月13日
- 39) 硫黄の特性を利用する有機合成:ラジカル反応の立体制御から非線形光学材料の開発まで、小倉克之、第7回反応科学シンポジウム（仙台）、講演要旨集 pp. 23-24、1997年1月8日
- 40) 有機結晶を利用する分子認識、小倉克之、日本化学会有機結晶部会第一回講演会（東京）、1997年3月27日
- 41) ジペプチド結晶場による分子認識 =有機分子間に働く弱い相互作用の解明=、小倉克之、日本化学会第72春季年会（東京）依頼講演、講演番号1H210、1997年3月27日
- 42)  $\alpha$ -フルオロ- $\alpha$ -トリフルオロメチル- $\gamma$ -ラクトンと求核試剤との反応、小倉克之、小具健一、赤染元浩、日本化学会第72春季年会（東京）、講演番号1G210、1997年3月27日

- 43)  $\gamma$ -フルオロ- $\alpha, \beta$ -不飽和スルホンへの1-ヒドロキシアルキルラジカル付加 = 1,3-不斉誘導に見られるフッ素原子の効果 =、小倉克之、久保美佐子、赤染元浩、日本化学会第72春季年会（東京）、講演番号1G211、1997年3月27日
- 44) ジペプチド結晶場におけるピリジン類の分子認識、赤染元浩、岩田武史、小倉克之、日本化学会第72春季年会（東京）、講演番号1H218、1997年3月27日
- 45) (R)-フェニルグリシル-(R)-フェニルグリシン結晶場を用いるスルホキシド類の構造異性体包接における立体選択性の応答、赤染元浩、大磯晴子、野口誠、小倉克之、日本化学会第72春季年会（東京）、講演番号1H214、1997年3月27日
- 46) (R)-(1-ナフチル)グリシル-(R)-フェニルグリシン結晶場におけるヒドロキシエステル類の分子認識、赤染元浩、高橋敏明、小倉克之、日本化学会第72春季年会（東京）、講演番号1H215、1997年3月27日
- 47) (R)-(1-ナフチル)グリシル-(R)-フェニルグリシン結晶格子を貫通するポリエチレングリコール類の包接、赤染元浩、高橋敏明、園部龍一、小倉克之、日本化学会第72春季年会（東京）、講演番号1H217、1997年3月27日
- 48) 三次非線形光学材料の開発 = ケテンジチオアセタール-S, S-ジオキシド部位を有するアルキル置換オリゴチオフエン誘導体と 2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体 =、小倉克之、矢内宏幸、澤川正澄、赤染元浩、横沢伊祐、松本幸男、横尾泰日児、日本化学会第72春季年会（東京）、講演番号1K146、1997年3月27日
- 49) 1-アリール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロールのホルミル誘導体の蛍光発光と EL 発光プロセス、小倉克之、矢内宏幸、赤染元浩、田中哲、福田辰男、日本化学会第72春季年会（東京）、講演番号1K231、1997年3月27日

- 50) 電子吸引性基を有する 1-アリーール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体の蛍光発光と EL 発光、小倉克之、吉澤大介、矢内宏幸、赤染元浩、田中哲、福田辰男、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 1 K 2 4 1、1997 年 3 月 27 日
- 51) 1-アリーール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体のカチオンラジカル =その発生法と構造=、小倉克之、矢内宏幸、赤染元浩、西長明、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 2 H 4 4 3、1997 年 3 月 28 日
- 52) 3-アセトキシ-1-チオ-1-アルケニルスルホンに対する芳香族アルデヒドの高立体選択的付加反応、小倉克之、新井隆之、栢野明生、赤染元浩、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 2 J 2 0 6、1997 年 3 月 28 日
- 53) ジカルボン酸とアミン類による大環状化合物への自己組織化、小倉克之、櫛さゆり、赤染元浩、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 2 H 2 0 8、1997 年 3 月 28 日
- 54) 3-クロロ-2-プロペニルスルホンを利用した有機合成反応 =トリオール誘導体の新規合成法の開発=、小倉克之、岡本和哉、竹田美音子、赤染元浩、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 2 H 1 3 8、1997 年 3 月 28 日
- 55) 3-クロロ-2-プロペニルスルホンを利用した有機合成反応 =新規ベンゼン環構築反応=、小倉克之、竹田美音子、赤染元浩、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 2 H 1 3 9、1997 年 3 月 28 日
- 56) 自己集合による孤立反応場の構築、藤田誠、近藤伴則、藤原典子、小倉克之、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 2 B 4 2 7、1997 年 3 月 28 日
- 57) キラル中心隣接ラジカルによる高立体選択的水素引き抜き反応 =チオ基とアルコキシカルボニル基置換の効果=、小倉克之、藤田伸哉、赤染元浩、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 3 G 2 3 4、1997 年 3 月 29 日

- 58) 自在な設計に基づく新規カテナン錯体の自己集合、藤田誠、溝田貴志、山下陽平、小倉克之、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 3 H 2 0 5、1997 年 3 月 29 日
- 59) 三種成分からの三次元超分子自己集合、藤田誠、藤田典史、小倉克之、日本化学会第 72 春季年会 (東京)、講演番号 3 H 2 0 6、1997 年 3 月 29 日
- 60) The Nature of Molecular Recognition of Amines by Chiral 2,3-Di-O-(arylcarbonyl)tartaric Acid, H. Tomori and K. Ogura, 36th IUPAC Congress (Geneva; Aug. 18, 1997); CHIMIA, 51, 425 (1977).
- 61) 1-アリーール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体の蛍光発光と EL 素子への応用、小倉克之、矢内宏幸、赤染元浩、田中哲、福田辰男、日本化学会第 73 秋季年会 (盛岡)、講演番号 2PA002、1997 年 9 月 27 日
- 62) アリルアルコール類とペルフルオロプロペン-ジエチルアミン付加体 (PPDA) との反応:  $\alpha$ -フルオロ- $\alpha$ -トリフルオロメチル- $\gamma, \delta$ -不飽和アミドの生成とその利用、小具健一、赤染元浩、小倉克之、第 21 フッ素化学討論会 (札幌)、講演番号 O-23、1997 年 10 月 9 日
- 63) Asymmetric Recognition of 1-Arylethylamines by (*R*)-phenylglycyl-(*R*)-phenylglycine and Its mechanism, M. Akazome, H. Matsuno, and K. Ogura, 9th International Symposium on Chiral Discrimination (Nagoya), Abstract pp. 46 (No. PP1-5), Oct. 28, 1997.
- 64) Molecular Recognition of  $\alpha$ -Hydroxy Esters by Crystalline (*R*)-(1-Naphthyl)glycyl-(*R*)phenylglycine, M. Akazome, T. Takahashi, and K. Ogura, 9th International Symposium on Chiral Discrimination (Nagoya), Abstract pp. 46 (No. PP1-6), Oct. 28, 1997.
- 65) Molecular Recognition in Dipeptide Crystals, K. Ogura, The 2nd International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (Tokyo), No. L-6, Nov. 17, 1997.

- 66) MT-スルホンの特性を充分に利用した  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトン類の合成、小倉克之、新井隆之、栢野明生、赤染元浩、第 24 回ヘテロ原子化学討論会（仙台）、講演番号 16、1997 年 12 月 11 日
- 67) 新規フッ素化合物の合成と反応、小倉克之、有機合成化学のニュートレンド '98（大阪）、講演番号 4、1998 年 2 月 9 日
- 68) 三次元インターロック化合物の自己集合 -NMR と結晶構造解析による溶液及び結晶構造の決定-、藤田誠、藤田典史、山口健太郎、楠川隆博、小倉克之、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 1D416、1998 年 3 月 27 日
- 69) ニッケル触媒を用いる芳香族アミノ酸のベンゼン環ホモカップリング反応、赤染元浩、敷井和彰、小倉克之、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 1C131、1998 年 3 月 27 日
- 70) チオフェン環とピロール環からなる  $\pi$  電子共役系化合物の蛍光発光と EL 素子への応用、小倉克之、矢内宏幸、赤染元浩、田中哲、福田辰夫、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 1E437、1998 年 3 月 27 日
- 71) 2-(2-インドリル) チオフェン誘導体の蛍光発光と EL 特性、小倉克之、鈴木明子、矢内宏幸、赤染元浩、田中哲、福田辰夫、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 1E438、1998 年 3 月 27 日
- 72) 2-(5-アセチル-2-チエニル) アニリン誘導体の蛍光発光と EL 素子への応用、小倉克之、吉澤大介、鈴木明子、赤染元浩、田中哲、福田辰夫、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 1E439、1998 年 3 月 27 日
- 73) ビナフチル骨格を有するはさみ型分子による分子認識：水素結合形成に伴う動的挙動、小倉克之、松井弘幸、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 1D442、1998 年 3 月 27 日



- 74) 1-(メチルスルホニル)-1-*p*-トリルスルホニル)-1,2-エポキシ化合物とアミン類によるアミノ酸誘導体の高効率合成、小倉克之、石井路子、齋藤裕介、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 1D548、1998 年 3 月 27 日
- 75) ベンゾフェノン骨格 2 個を有するキラルシクロファンの合成、構造および反応、小倉克之、山下陽平、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 2C104、1998 年 3 月 28 日
- 76)  $\gamma$ -オキソ- $\alpha, \beta$ -不飽和スルホンを利用した 1-インダノン類の合成、小倉克之、新井隆之、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 2C127、1998 年 3 月 28 日
- 77) 鎖状 1,3-ヘキサジエン-5-イン化合物の環化反応、小倉克之、竹田美音子、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 2C128、1998 年 3 月 28 日
- 78) ベンゾ置換芳香族複素環化合物の新規合成、小倉克之、岸本卓也、竹田美音子、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 2C129、1998 年 3 月 28 日
- 79) スルホキシド類をプローブとして用いる *R*-フェニルグリシル-*R*-フェニルグリシン結晶場の包接空孔における柔軟性の解明、赤染元浩、上野由希、大磯晴子、小倉克之、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 2A331、1998 年 3 月 28 日
- 80) ロイシルアラニンを用いるスルホキシドの包接、赤染元浩、高岡浩介、敷井和彰、小倉克之、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 2A332、1998 年 3 月 28 日
- 81) ペルフルオロエチリデン基を有するジオールの合成とその有機合成への利用、小倉克之、齋藤裕介、小具健一、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会（京都）、講演番号 3D504、1998 年 3 月 29 日

- 82) 包接されたヒドロキシエステル類の形状による *R*-(1-ナフチル)グリシル-*R*-フェニルグリシンの分子配列制御、赤染元浩、高橋敏明、小倉克之、日本化学会第 73 春季年会 (京都)、講演番号 3A304、1998 年 3 月 29 日
- 83) *Z*-アリアルアルコール類とヘキサフルオロプロペン-ジエチルアミン付加体との反応による  $\alpha$ -フルオロ- $\alpha$ -トリフルオロメチル- $\gamma, \delta$ -不飽和アミドの立体特異的合成、小倉克之、小具健一、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会 (京都)、講演番号 3D505、1998 年 3 月 29 日
- 84) 2-ベンゾイルアミノ-2-アルケンニトリル類へのラジカルの付加反応、小倉克之、広田光司、藤田伸哉、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会 (京都)、講演番号 4D632、1998 年 3 月 30 日
- 85) ラジカル付加に伴う高立体選択的水素引き抜き反応の開発、小倉克之、藤田伸哉、赤染元浩、日本化学会第 73 春季年会 (京都)、講演番号 4D631、1998 年 3 月 30 日

## VI. 研究成果

まず、研究成果の概要を述べ、それらの内の代表的な成果について詳述する。

### VI-1. 概要

我々はヘテロ原子、とくに硫黄原子と窒素原子の特性に注目し、これらの特性を活用した有機合成について、1,2-不斉誘起ラジカル反応と光学活性化合物の合成、新規ベンゼン環形成反応、硫黄と窒素を有する機能材料の開発、ピリジン-金属配位を利用した大環状化合物の合成、 $\alpha$ -アミノ酸の合成とその結晶場における分子認識、の項目に分けて研究した。それぞれの成果の概要は以下の通りである。

#### i) 1,2-不斉誘起ラジカル反応と光学活性化合物の合成：

$\gamma$ -オキシ置換の $\alpha, \beta$ -不飽和スルホンおよびエステルへのラジカル付加における高効率1,2-不斉誘起反応を見い出し、その不斉誘起に対する要因を明らかにした。さらに、 $\alpha$ -フェニルチオ- $\alpha, \beta$ -不飽和エステルへ1-ヒドロキシアシルラジカルが高効率1,2-不斉誘起を伴って付加することを見いだし、その要因について解明した。

#### ii) 新規ベンゼン環形成反応：

3-メチルチオまたは3-クロロ置換アリル *p*-トリルスルホンと $\alpha, \beta$ -不飽和アルデヒドとの縮合体の光反応で、ベンゼン環が形成できことを見い出した。この反応では著しい置換効率が認められるが、その本質を明らかにした。さらに、1,3,5-ジエンイン体が光照射でベンゼン誘導体になる新規な反応も見いだした。

#### iii) 硫黄と窒素を有する機能材料の開発：

N上に芳香族基を有するピロール環とチオフェン環との組み合わせが、有効な $\pi$ 電子供与体になることが分かった。さらに、その両端に1-(メチルチオ)-1-(*p*-トリルスルホニル)エチニル基を導入すると、容易にカチオンラジカルを発生出来、高い三次非線形性を示すことおよびEL発光素子としても応用できることを明らかにした。

#### iv) ペルフルオロエチリデン基をもつ化合物の新規合成：

各種アリルアルコール類をペルフルオロプロペン-ジエチルアミン付加体と反応させることによって、 $\alpha$ 位にペルフルオロエチリデン基を組み込んだ $\gamma$ -ラクトンや $\gamma, \delta$ -不飽和アミドが得られる新規反応を確立した。

#### v) ピリジン-金属配位を利用した大環状化合物の合成：

これまでの知見をもとに、4-ピリジル基を3個有する三座配位子を合成、パラジ

ウム錯体との反応による三次元カゴ型有機金属分子や各種[2]カテナンの自己集合に成功した。

vi)  $\alpha$ -アミノ酸の合成とその結晶場における分子認識：

種々の芳香族置換グリシンの光学活性体が、フェニルグリシノールを光学活性修飾基を用いることにより合成できる。この反応を利用して、 $\alpha$ -(2-ナフチル)グリシンの光学活性体の合成法を確立した。

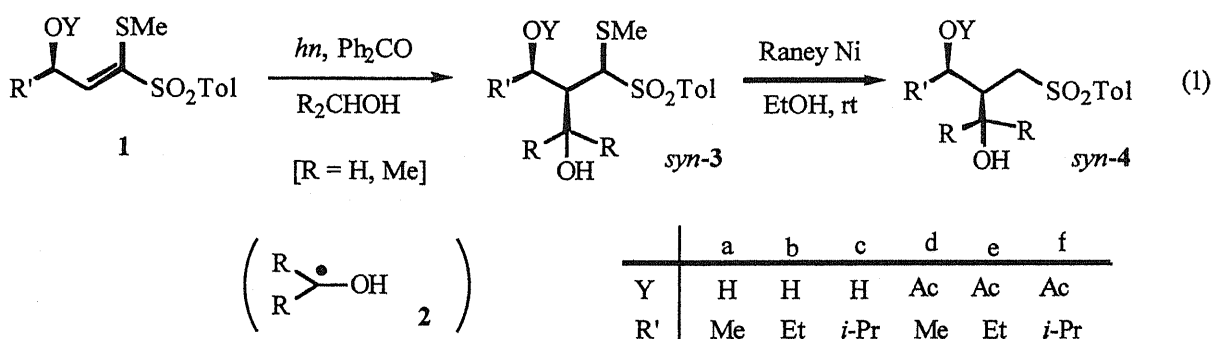
また、ケテンジチオアセタール S-オキシドおよび S,S-ジオキシドを過酸で酸化すると、ジスルホニル置換エポキシドになる。これをアミンと反応させると、 $\alpha$ -アミノ酸のアミド誘導体が一気に生成する。いずれも室温で高収率で起こる極めて効率の良い反応を開発した。

芳香族基を有するグリシンのジペプチド固相は種々の分子 (ゲスト) を包接し、その結晶構造を変化させる。この包接現象に水素結合はもちろん、CH- $\pi$  相互作用が重要であることを明らかにし、種々の生理活性物質の分子設計への重要な知見を得た。

## VI-2. 1,2-不斉誘起ラジカル反応と光学活性化合物の合成

鎖状系二重結合へのラジカル付加における 1,2-不斉誘導反応に関する研究はあまり多くない。この反応を高効率に達成するためには、立体的に混んだ位置での反応の促進（位置選択性）と原系の配座固定が重要と考え、これらの問題の解決にケテンジチオアセタール S,S-ジオキシドの特性を利用した。

水酸基が置換したケテンジチオアセタール S,S-ジオキシド (1; Y=OH) の 2-プロパノール溶液にベンゾフェノンを追加し、高圧水銀灯を用いて光照射を行った。2-プロパノールの  $\alpha$  水素引き抜きにより 1-hydroxy-1-methylethyl radical (2) が生じ、1 に捕捉されて syn-付加体 (3) を与えた (式 1)。この反応における 1,2-不斉誘導の選択性は、ラネーニッケルによる還元脱硫で 4 に導くことによって求めた。



種々の置換基を用いた結果を表 1 にまとめたが、この syn 選択性は 1 (Y=OH) のアルキル基の嵩高さが増すにつれて向上した。R=*i*-Pr では 96:4 の選択性を示し、鎖状系の 1,2-ラジカル不斉誘導としては極めて高い選択性となる。1 の水酸基がアセトキシル基になると選択性は低下するが、syn 選択性でラジカル付加が進行する。これは、図 1 に示したように配座解析より求めた 1 の最安定配座で、立体障害の少ない側からラジカル種が攻撃することで説明できる。この場合、ジチオアセタール S,S-ジオキシド部位がラジカル付加の位置選択性を制御するのみならず、キラル中心の配座固定を補助し、不斉環境を増幅したと考えられる。

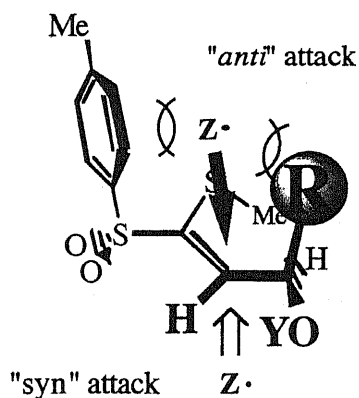


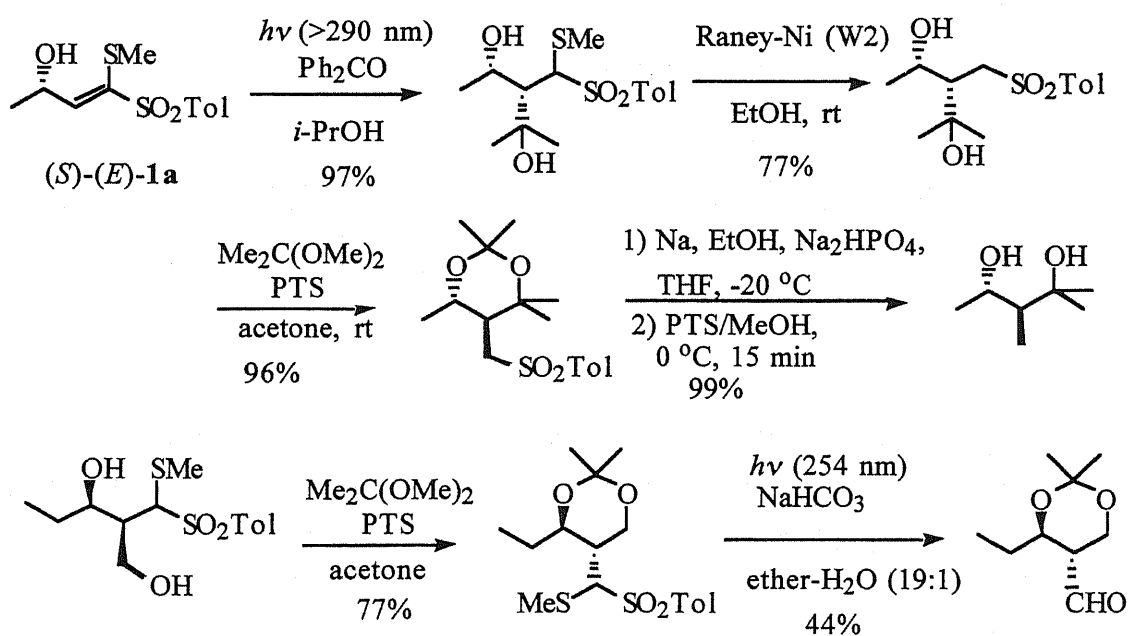
Figure 1 Radical attack to the most stable conformer of 1.

**Table 1.** Photochemical Addition to 1.

entry		1		<i>(E:Z)</i>	R <sub>2</sub> CHOH	Yield /%	
		Y	R'		R	3	<i>syn:anti</i>
1	1a	H	Me	(100:0)	Me	97	95: 5
2			Me	(0:100)	Me	98	95: 5
3			Me	(25:75)	Me	79	95: 5
4			Me	(100:0)	H	86	86:14
5	1b		Et	(100:0)	Me	79	96: 4
6			Et	(100:0)	H	83	94: 6
7	1c		<i>i</i> -Pr	(100:0)	Me	69	96: 4
8			<i>i</i> -Pr	(100:0)	H	81	94: 6
9	1d	Ac	Me	(50:50)	Me	94	85:15
10	1e		Et	(25:75)	Me	96	87:13
11	1f		<i>i</i> -Pr	(18:82)	Me	48 (94) <sup>a</sup>	89:15

<sup>a</sup> the yield based on the unrecovered 1.

1の光学活性体は、リパーゼPSによるトランスアシル化で容易に得ることができる。また、本ラジカル1,2-不斉誘起によって得られた付加体(3)は硫黄官能基を有しており、種々の官能基変換から有用な光学活性化合物に導くことができる。実際に、ジチオアセタールS,S-ジオキシド基の官能基変換を行い、キラルな1,3-ジチオール類に誘導することができた。



**Scheme 1.** Synthesis of Some Optically Active Compounds

更にこのラジカル不斉誘導反応をフェニルチオ基とメトキシカルボニル基が置換したアリルアルコール誘導体 (5) に展開した (式2)。

前述と同様の条件でラジカル付加反応を行った結果を表2にまとめた。表から明らかのように付加体 (7) に対して生成可能な四種のジアステレオマーのうち、一種が高い選択性で生成した。まず、5 の二重結合へのラジカル付加が高選択的に起こることは、1 と同様に考えることができる。そして、中間に生成したラジカル(6)への水素供与で更に不斉誘導が生じたことになる。この不斉誘導は、フェニルチオ基とメトキシカルボニル基により安定化されたラジカルへの水素供与である。

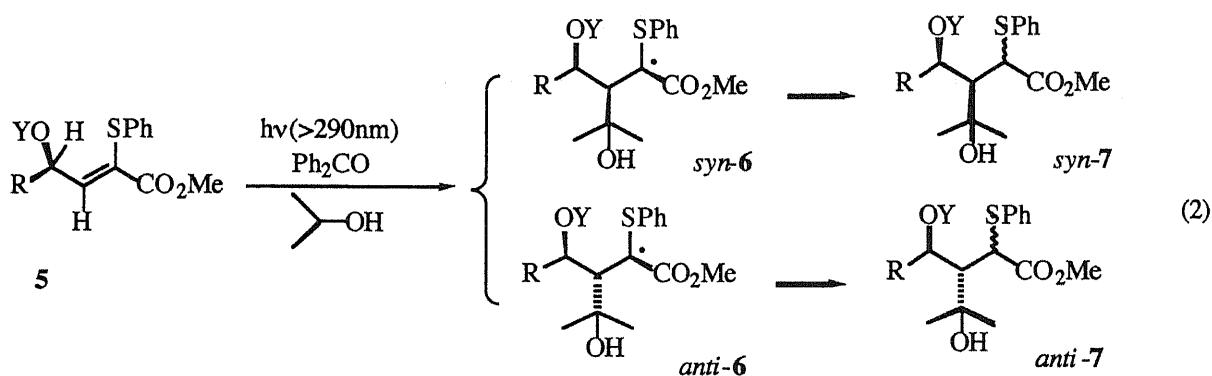
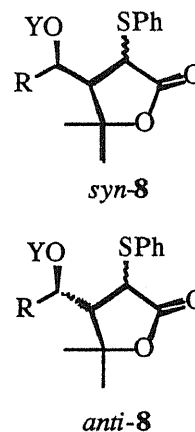


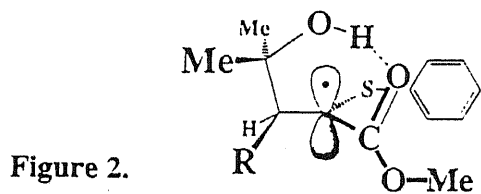
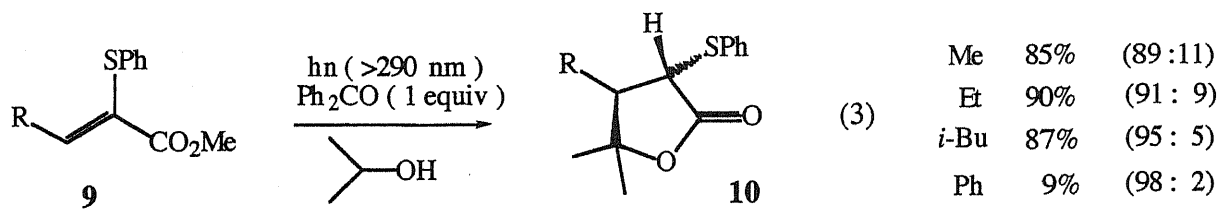
Table 2. Photochemical Addition of 5.

Entry	Y	R	Yield/%	syn : anti in 7 <sup>a</sup>
1	H	Me	85	97 (94:6) : 3 (67:37)
2		n-Pr	74	96 (96:4) : 4 (>99:1)
3		i-Pr	48	90 (96:4) : 10 (80:20)
4	Ac	Me	70	72 (96:4) : 28 (86:14)
5		n-Pr	56	76 (96:4) : 24 (>99:1)
6		i-Pr	28	74 (94:6) : 26 (>99:1)

<sup>a</sup> Isolated as the corresponding lactones (8). The value in parenthesis is the diastereomeric ratio of *syn-7* or *anti-7*.



この興味ある不斉誘起のメカニズムを検討すべく、水酸基を含まない  $\alpha$ -フェニルチオ  $\alpha, \beta$ -不飽和エステル (9) へのラジカル付加を行った。結果を式3にまとめたが、高い不斉誘起は 1-ヒドロキシ-1-メチルエチルラジカルに特徴的で、アルコキシ基で安定化されたラジカルでは選択性は著しく低下する。このこと、及び半経験的分子軌道法 (MNDO/PM3) 計算により、図2のような中間ラジカルの立体配座への水素供与で高い選択性が発現したと考えることができた。

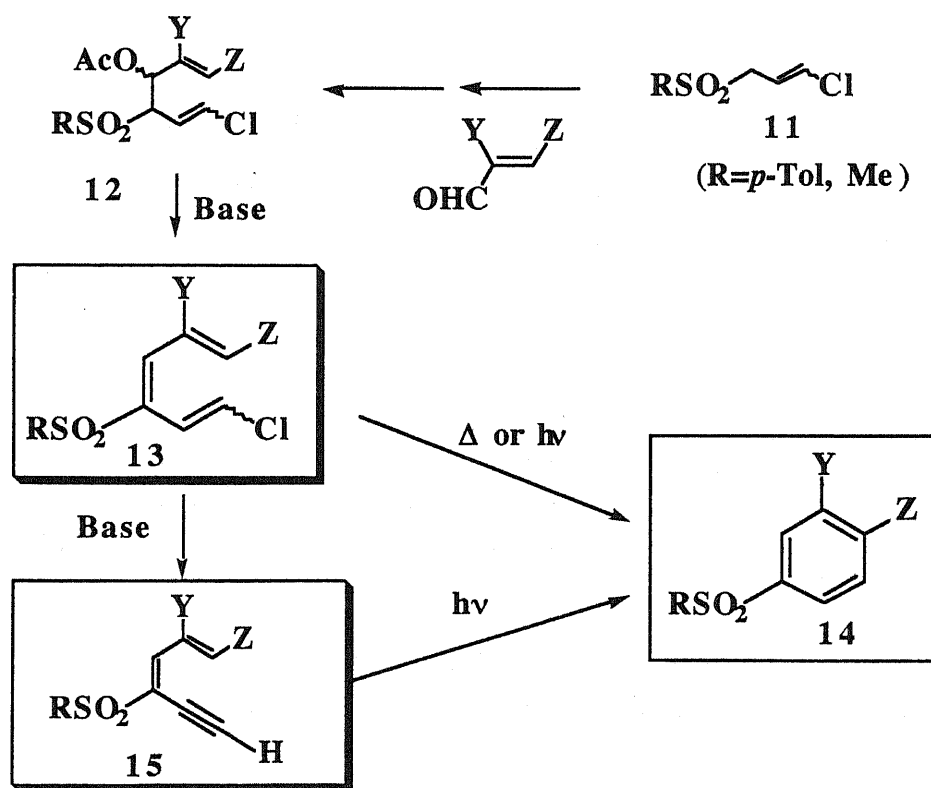


以上、本研究により鎖状系ラジカル付加における不斉誘起発現メカニズムを明らかにし、今後の不斉合成へのラジカル反応利用に途を拓いた。発展に寄与できると考えられる。



### VI-3. 新規ベンゼン環形成反応

ベンゼン骨格は、多くの有機化合物において重要な基本骨格である。その電子的性質などから種々の生理活性物質哉、最近では  $\pi$  電子系化合物の構成要素にも用いられている。このような機能性物質ではベンゼン骨格に導入する置換基の種類やその位置に高度な制御が要求されるが、これまで報告されているベンゼン骨格構築反応のいくつかは厳しい反応条件（強酸や強熱など）や金属触媒を利用するものであった。そこで本研究では 3-クロロ-2-プロペニルスルホン類 (11) を出発原料に、11 と  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドの縮合体 (12) から 1,3,5-ヘキサトリエン (13) を導き、これから温和な条件下でベンゼン骨格 (14) を構築する方法を見出した。またこの反応が、出発原料を E/Z 幾何異性およびアルデヒドの置換基により異なる経路を通過して進行することを明らかとし、その反応機構を考察した。さらに 13 から 1,3-ヘキサジエン-5-イン化合物 (15) を誘導し、15 の光環化反応を利用した新規ベンゼン骨格構築反応を見出したので、併せて報告する。



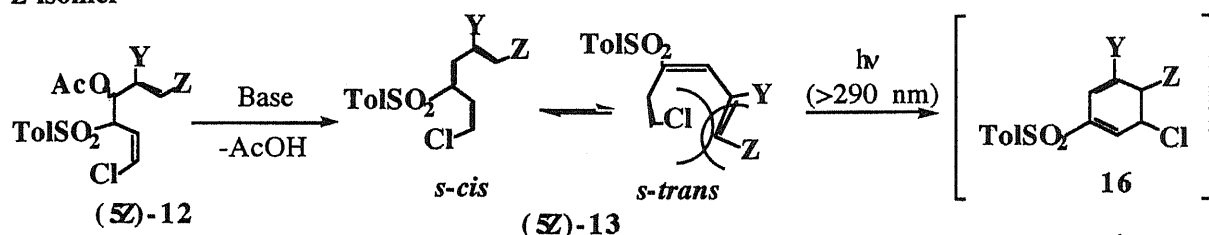
2-メチルシンナムアルデヒド (Y=Me, Z=Ph) と 11 (R=*p*-Tol) の縮合体 (12a) に THF 中水素化ナトリウムを作用させたところ、脱酢酸反応が起こり、(5*Z*) 幾何異性体からは 13a が得られた。しかしながら(5*E*) 幾何異性体ではさらに環化反応が進行し、HCl が脱離した 14a が同条件下で生成した。また得られた 13a に高圧水銀灯により紫外線照射を行うと、環化中間体 (16a) を経ながら数時間で 14a を与えること

が  $^1\text{H NMR}$  の観測から明らかとなった。

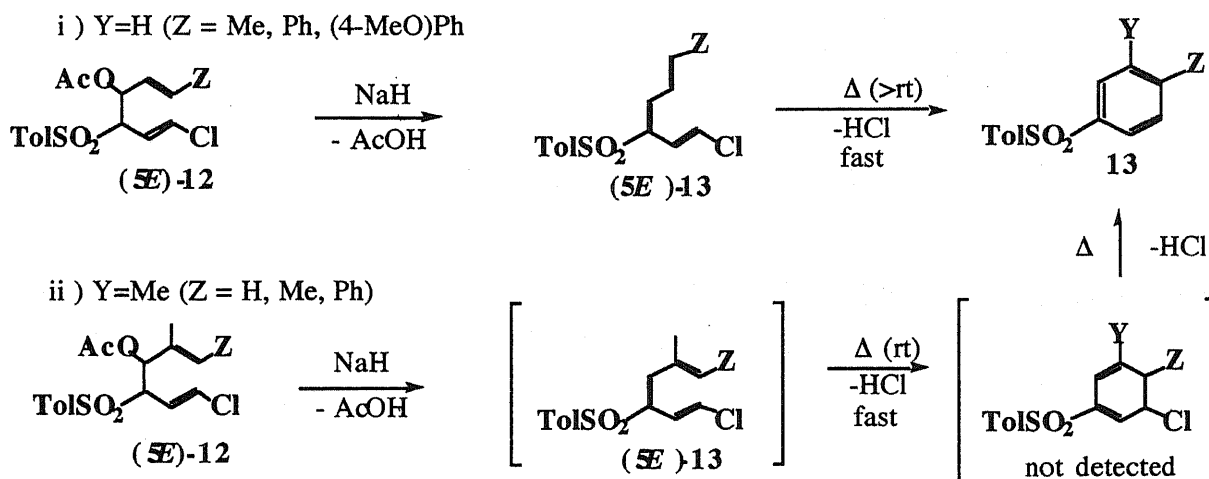
次に、この水素化ナトリウムによる脱酢酸反応をアルデヒドの置換基(Y,Z) を変えてさらに追求した。その結果、(5Z) 幾何異性体の場合、Yに置換基が有る無しにかかわらず 13 を主生成物として与え、14 の生成はほとんど見られなかった。一方、(5E) 幾何異性体の反応では、Yが Me であるときは 14 が主に得られてくるが、Yが無置換のときは 14 は生成せず、13 のみを与えた。また Y=Me の(5E)-13 から熱的に 14 が得られてくることも見出した。

これらのことからこの反応の反応機構は以下のように考えられる。

#### Z-isomer



#### E-isomer

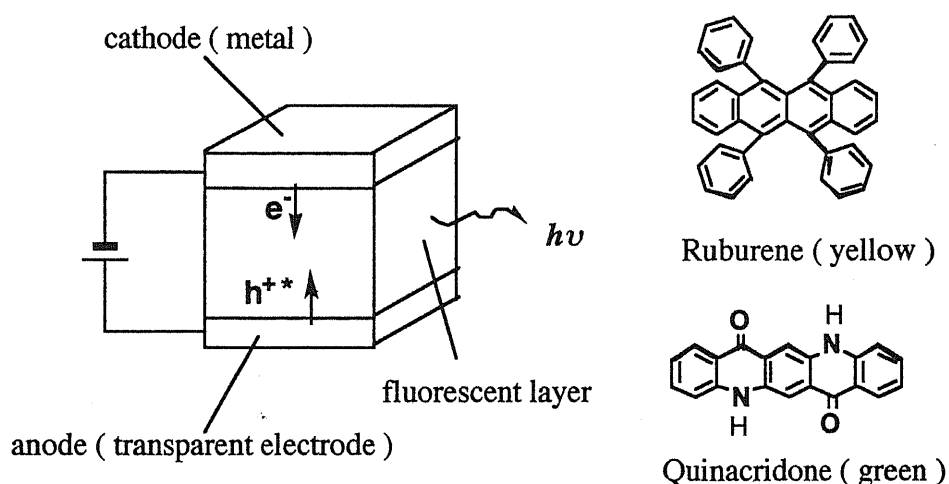


以上のように、このような 1,3,5-ヘキサトリエン化合物が室温という温和な条件下で環化するための条件は、(5E) の幾何を持ち、2 位に置換基を持つことであることが明らかとなった。

また (5Z)-13 (Y=Me, Z=Ph; Y=H, Z=(4-MeO)Ph) に THF 中-78 度下で LDA を作用させると 15 が得られることがわかった。さらに 15 (Y=Me, Z=Ph) に紫外線照射を行うと数時間で 14 を与えることが  $^1\text{H NMR}$  で確認された。このような 1,3-ヘキサジエン-5-インの光環化反応はこれまでに例がなく、今後のベンゼン骨格構築反応として有用である。

## VI-4 硫黄と窒素を有する機能材料の開発

有機エレクトロルミネッセンス素子はフルカラーフラットパネルディスプレイへの応用などの観点から注目を集めている。有機 EL 素子の最も基本的な構造は強い蛍光を持つ有機分子の薄膜を発光層として、陰極、陽極の2つの電極で挟んだ構造であり、電極間に数Vの電圧を印加すると、陽極から注入されたホールと陰極から注入された電子が発光層中で再結合して励起状態を形成し基底状態へと緩和する過程で放出される光が EL として観察される。代表的な発光色素材料としては対称な構造を持つルブレンやキナクリドンがある。



我々は、チオフェン・ピロール・チオフェンの $\pi$ 共役系を電子供与基、ホルミル基を電子求引基とした化合物 (17, EWG=CHO) が強い蛍光を持つことを見出し、この発見を EL 素子の発光材料の開発に展開すべく、種々の誘導体の合成をし、EL 特性評価を行った。

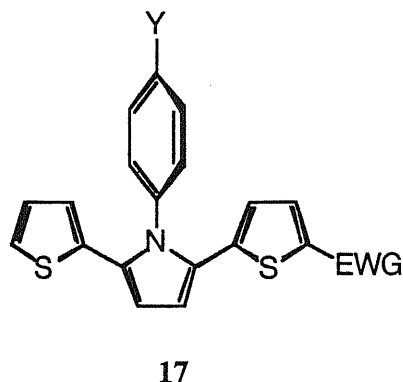


Table 3. UV-vis spectra of 17.<sup>a</sup>

Y	EWG	$\lambda_{\max}$ / nm	$\epsilon$ / $M^{-1}cm^{-1}$
H	CHO	404	25000
F	CHO	404	26000
<sup>n</sup> HexO	CHO	409	27000
<sup>n</sup> HexO	COPh	420	27000
<sup>n</sup> HexO	COOCH <sub>3</sub>	381	26000

<sup>a</sup>measured in THF. conc.:  $3 \times 10^{-5}$  M

種々の誘導体は下記のスキームに示す経路で合成できる。紫外-可視吸収スペクトルに対する置換基効果を見ると、ピロール環の N 上のフェニル基の置換基を変えても、紫外-可視吸収スペクトルの  $\lambda_{\max}$  にほとんど影響は見られない (表 3)。これは、フェニル基がチオフェン・ピロール・チオフェンの  $\pi$  共役平面に対して直交しているためだと考えられる。次に、電子求引性基についてはホルミル基をベンゾイル基に変えることにより長波長側へ、メトキシカルボニル基に変えることにより短波長側へそれぞれシフトすることが分った。また、吸光係数にはそれぞれの置換基の影響はほとんど見られず、ほぼ同じ値を示した。

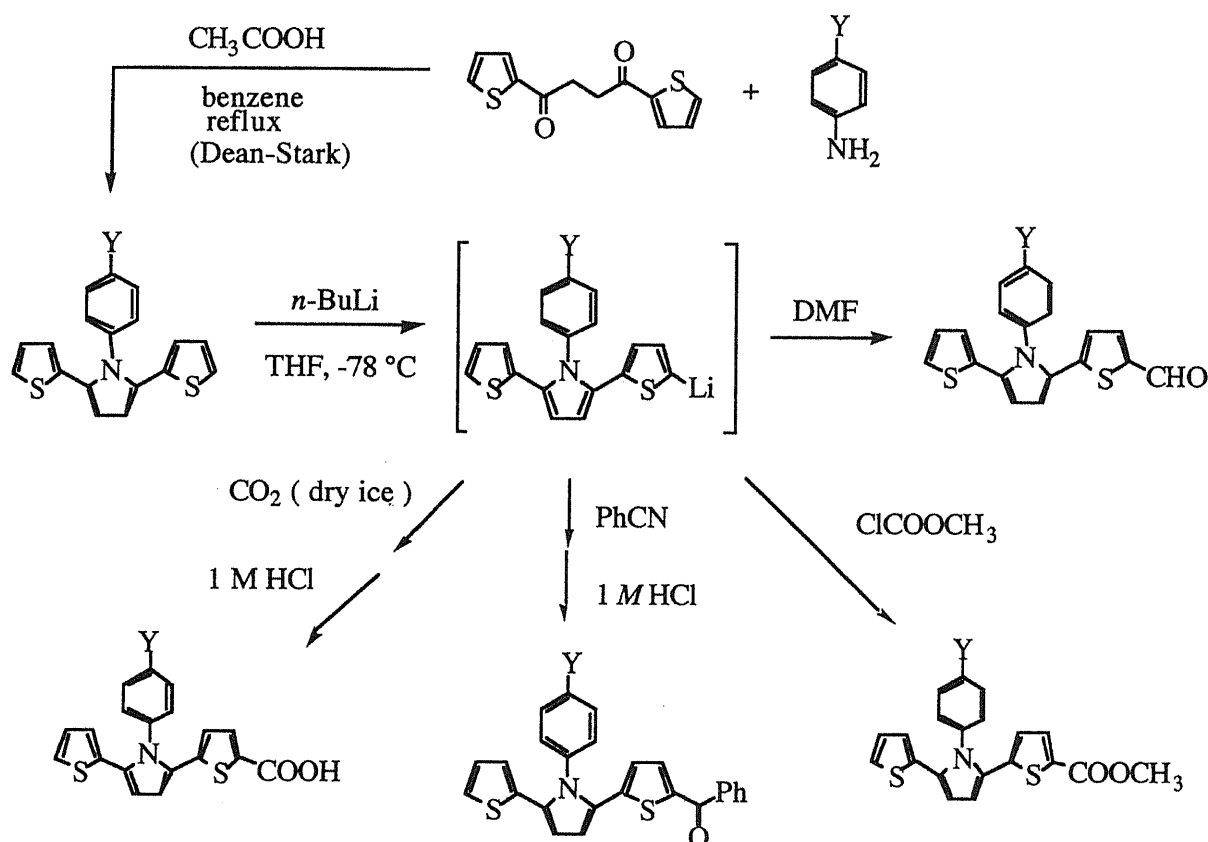


図 3 に 17 (EWG=CHO) 及びその関連化合物の蛍光スペクトルをまとめた。同濃度での無置換体 (18) 及びジホルミル体 (19) の蛍光強度と比較すると、対称的な構造を持つ無置換体 (18) とジホルミル体 (19) よりも非対称な構造を持つモノホルミル体 (17) の方が強い蛍光発光を示す。このことから、チオフェン・ピロール・チオフェンの  $\pi$  共役系に電子吸引性基を両端に導入するよりも、片側にだけ導入した方が強い蛍光を持つことが明らかになった。蛍光スペクトルに対する置換基効果を表 4 と表 5 にまとめた。まず、末端の電子求引性基をホルミル基に統一してフェニル基の置換基を変えた場合、紫外-可視吸収スペクトルと同様の結果が得られた。つまり、ピロール環の N 上のフェニル基の置換基を変えても PL ピークにほとんど影響は見られなかった。

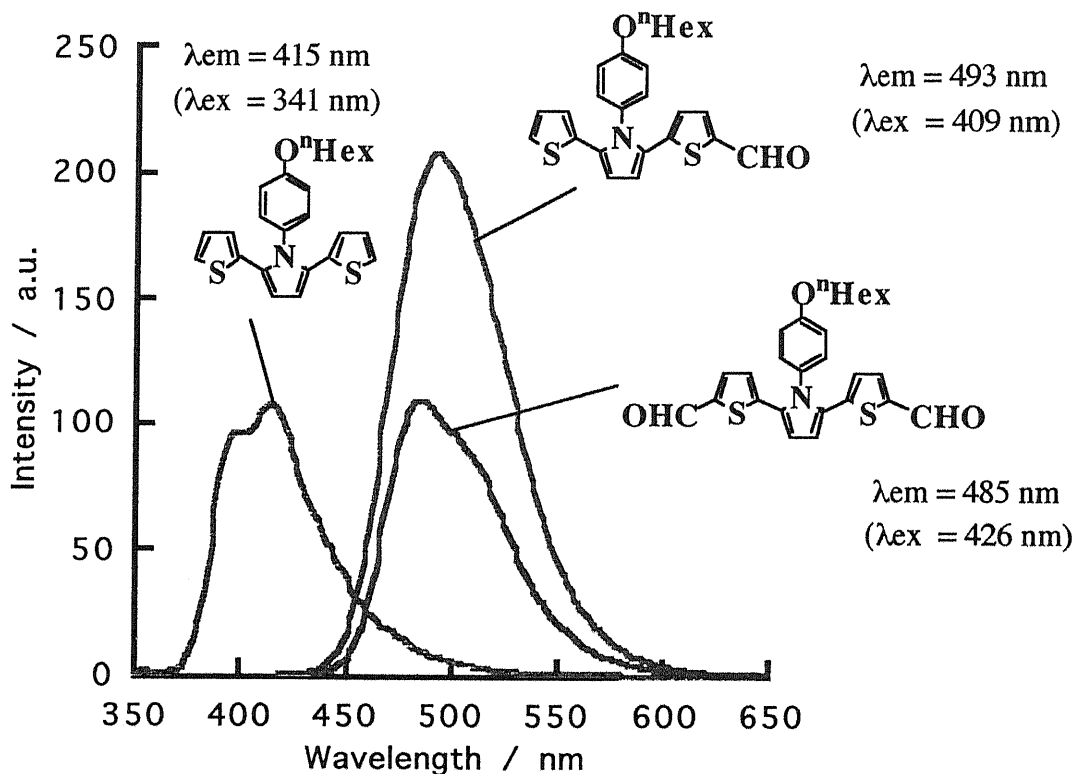


Figure 3 Fluorescence spectra (in THF, conc.:  $6 \times 10^{-7}$  M)

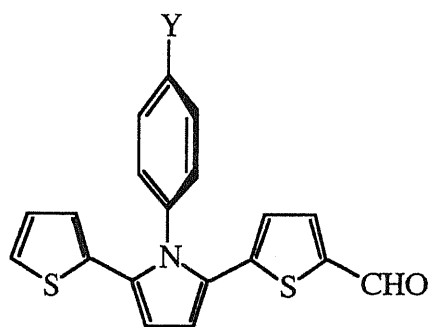


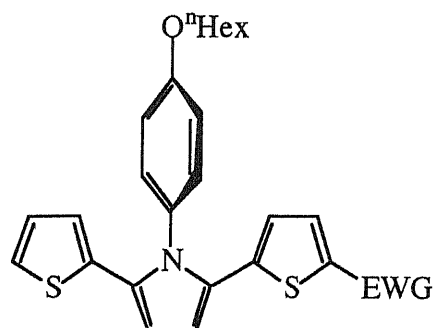
Table 4. Fluorescence Spectra of 17(EWG=CHO)<sup>a</sup>

Y	PL peak / nm
H	491
<sup>n</sup> HexO	493
F	495

<sup>a</sup>measured in THF.

次に、フェニル基の置換基を *n*-ヘキシルオキシに統一して、末端の電子求引性基を変えた場合の結果を表5に示した。置換基により PL ピークがそれぞれ異なり、最も短波長のカルボキシル体から最も長波長のニトロ体まで、PL ピークの差は最大 116 nm にもなった。これらは、置換基の電子求引能による大きな影響を受け、電子求引性が増すほど、超波長にシフトできることが明らかとなった。

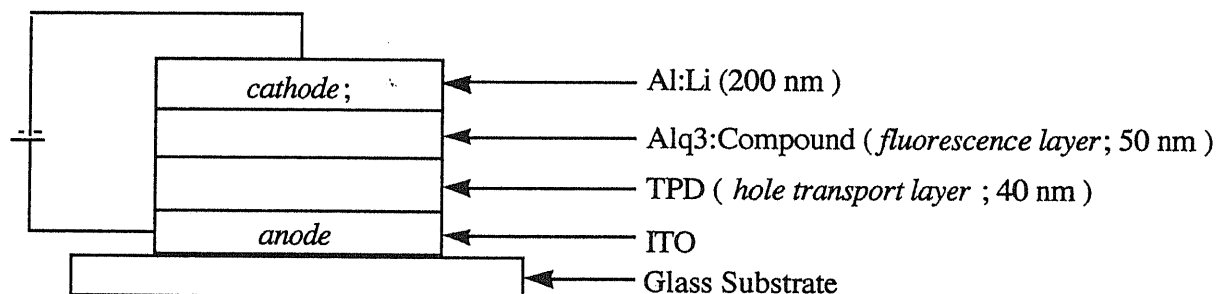
Table 5. Fluorescence Spectra of 17(Y=O<sup>n</sup>Hex)<sup>a</sup>



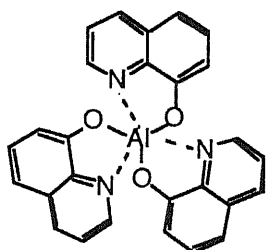
EWG	PL peak / nm
COOH	467
COOCH <sub>3</sub>	471
CHO	493
COPh	523
NO <sub>2</sub>	582

<sup>a</sup>measured in THF.

このような蛍光特性を有する化合物 (17) 及びその MT-スルホン誘導体 (20) を発光層に用いて EL 素子を作成した。実際に作製した EL 素子は図のような積層構造である。各々、ガラス基板上に陽極として ITO (Indium Tin Oxide)、ホール輸送層として TPD、発光層としてトリス(キノリノール) -アルミニウム錯体(Alq3) と 1 mol%の化合物を共蒸着させて形成、陰極としてアルミニウム-リチウムを用いた。



Alq3



TPD

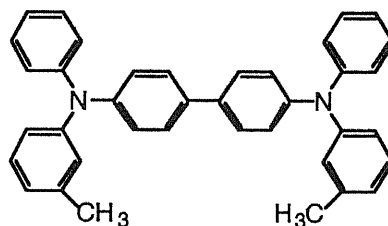


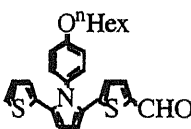
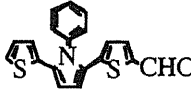
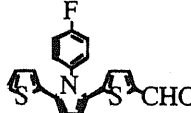
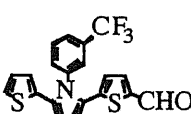
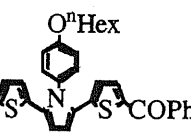
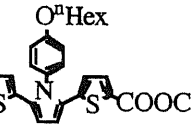
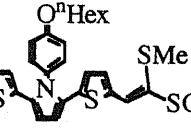
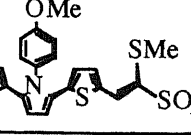
表 6 に PL 特性と EL 素子特性を示した。メチルエステル体 (17f) の PL ピークが 466 nm と青色発光を示すのに対し、EL ピークが 506 nm となっているのは、ホスト材料の Alq3 のためと考えられ、Alq3 にメチルエステル体がキレートして長波長にシフトしていると考えられる。

最高輝度についてはそれほど置換基の影響は見られず、発光効率ベンゾイル体 (17e) やメチルエステル体 (17f) と比べて、ホルミル体 (17a-d) の方が優れて

いるという結果になった。フェニル基のメタ位に電子求引性の強いトリフルオロメチル基を導入したホルミル体では、EL 素子特性など、他のホルミル体とほぼ同じであった。このようなことから、フェニル基上の置換基は EL 特性にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

特筆すべきは、MT-スルホン縮合体 (20) が 17 の倍以上の最高輝度を示すことであり、この値は実用的に十分なものである。今後は、耐久性の向上などを検討して、実用的 EL 素子へ近づけたい。

Table 6. PL and EL Device Performance of Compounds ( 17 and 20 )

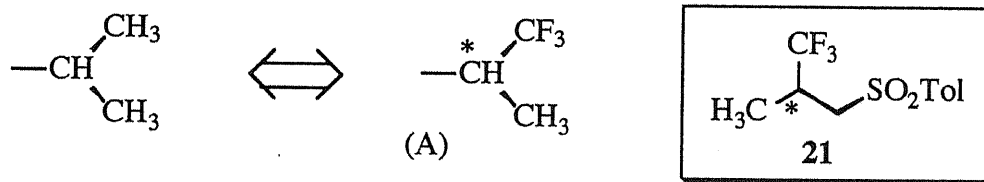
		PL peak (in THF, nm)	PL peak (film; nm)	EL peak ( nm )	Maximum Luminance ( cd / m <sup>2</sup> )	Luminous Efficiency ( cd / A )
	<b>17a</b>	496	518	506	19000 ( 15 V )	3.1
	<b>17b</b>	494	530	502	15600 ( 15 V )	3.4
	<b>17c</b>	492	529	512	18000 ( 16 V )	2.6
	<b>17d</b>	489	522	507	15000 ( 13 V )	2.6
	<b>17e</b>	528	551	525	18700 ( 13 V )	2.2
	<b>17f</b>	466	464	506	16000 ( 14 V )	2.3
	<b>20a</b>	549	572	545	32000 ( 15 V )	5.8
	<b>20b</b>	547	576	551	39500 ( 15 V )	2.3

## VI-5 ペルフルオロエチリデン基をもつ化合物の新規合成

フッ素化学は、新しい機能性材料や生理活性物質を次々と産み出している。テフロンのような耐熱性と耐薬品性を備えたポリマー、9 $\alpha$ -フルオロコルチゾール誘導体をはじめとする含フッ素副腎皮質ホルモン系抗炎症剤、5-フルオロウラシルのような制ガン剤、トリフルオロメチル基を含む強誘電性液晶などをその代表例としてあげることができる。

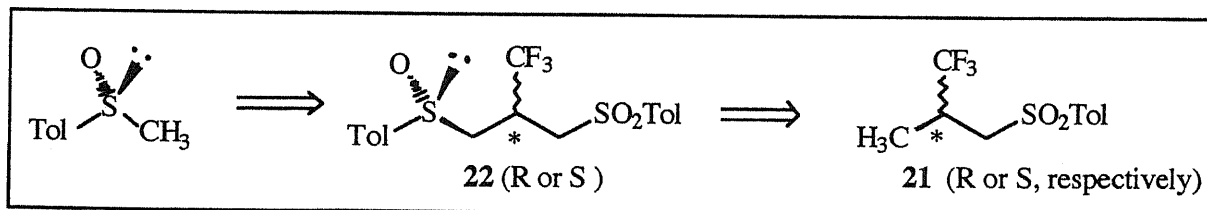
本研究では、有機フッ素化合物の新しい展開を図るべく、これまで余り多く研究されていない光学活性トリフルオロイソプロピル基とペルフルオロエチリデン基に注目して研究を進めた。

イソプロピル基は、農薬や医薬品などの種々の生理活性物質に見られる基であり、生体内での生理活性物質認識において重要な役割を果たしている。イソプロピル基にフッ素を導入することは、フッ素の特異的性質によりイソプロピル基をもつ化合物に新たな生理活性の発現が期待されるため、非常に興味深い。

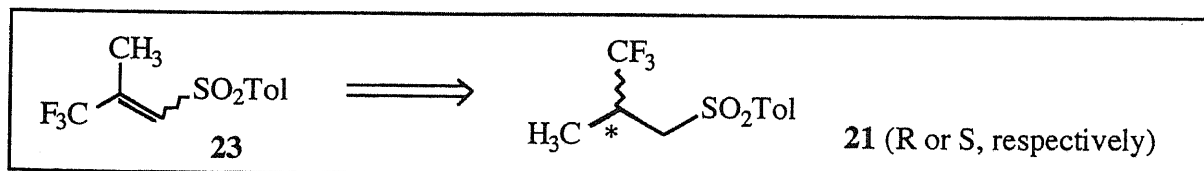


そこで、イソプロピル基の一方のメチル基をトリフルオロメチル基に置換した 2,2,2-トリフルオロ-1-メチルエチル基に注目、光学活性トリフルオロ置換イソプロピル基の導入試剤として 3,3,3-トリフルオロ-2-メチルプロピル *p*-トリルスルホン (21) を取り上げ、その合成を二つの経路 (A と B) で行った。

[経路 A]

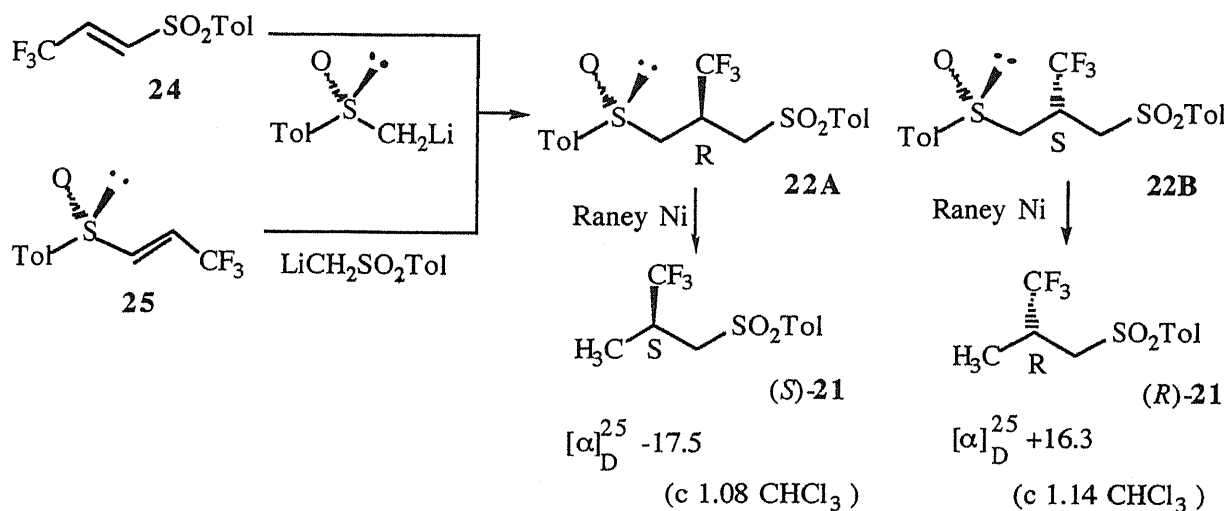


[経路 B]





まずは、経路 A の結果について述べる。この経路でも、さらに二つのルートを検討し、以下に述べるように、絶対配置の決定を行うことができた。



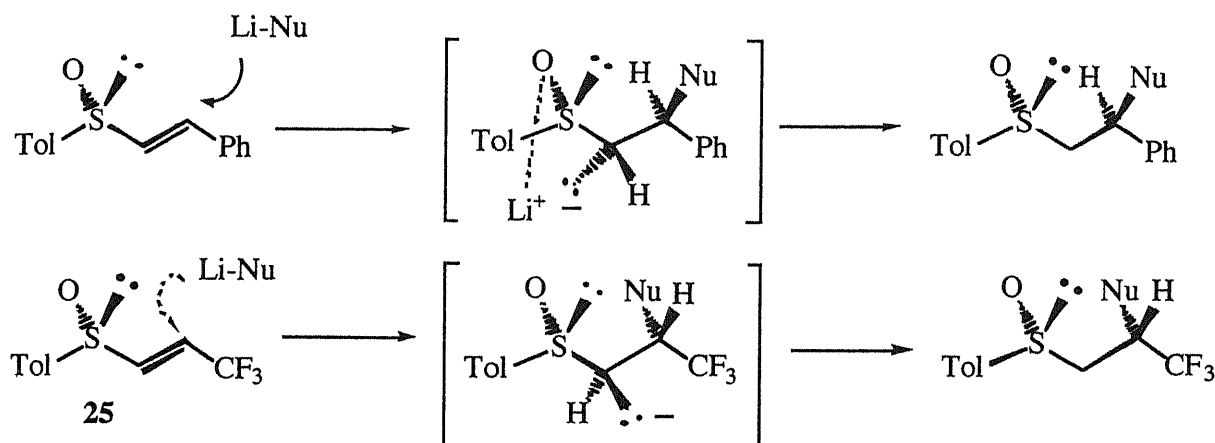
まず、光学活性(R)-メチル *p*-トリル スルホキシド 1.1 当量を等量の LDA でリチオ化し、そこに 3,3,3-トリフルオロ-2-プロペニル *p*-トリル スルホン (24) の THF 溶液を滴下し、 $-75^\circ\text{C}$  で反応させたところ、付加体 (22) が収率 66% で得られた。そのジアステレオマー比は 56:44 で、それぞれのジアステレオマーはシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより容易に分離できた。また、( $R_S, S_C$ ) 体 (22 B) の単結晶が得られたので、X 線構造解析によりその立体構造を決定できた。スルフィニル基の立体が R 配座なので、トリフルオロメチル基の付け根の絶対配置は S 配座となった。それぞれのジアステレオマーを Raney Ni により還元することによりそれぞれの光学活性 3,3,3-トリフルオロ-2-メチルプロピル *p*-トリルスルホン (21) を 99% 以上の ee で得た。また、その絶対配置は、それぞれのジアステレオマーの絶対配置を保持すると考えられるので、旋光度が + を示すものを S 体、- を示すものを R 体と決定した。

一方、メチル *p*-トリルスルホンをリチオ化し、そこに (*R*)-(E)-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル *p*-トリルスルホキシド (25) の THF 溶液を滴下し、 $-78^\circ\text{C}$  で反応させることにより、付加体として一方のジアステレオマー (22 A) のみを収率 55% で得ることができた。

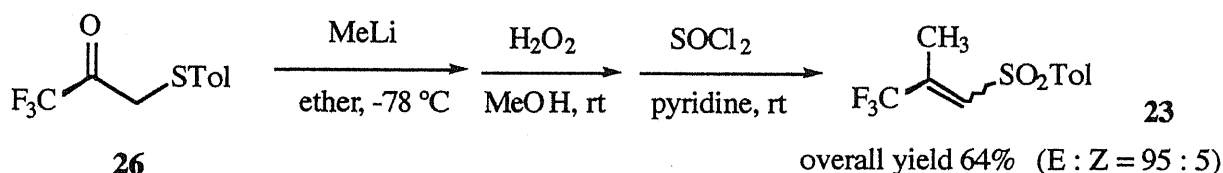
THF- $\text{Li}^+$ 系において一般的な  $\alpha, \beta$ -不飽和スルホキシドへのマイケル付加はキレーションモデルにより立体特異的に進行することは、既に土橋らによって報告されている。しかし、トリフルオロメチル基を有する (*R*)-25 へのマイケル付加は、その選択性が逆転している。

トリフルオロメチル基の電子求引性によりスルフィニル酸素の負電荷が小さくなりキレーションができないため、キレーションをしない遷移状態を経て、一方のジア

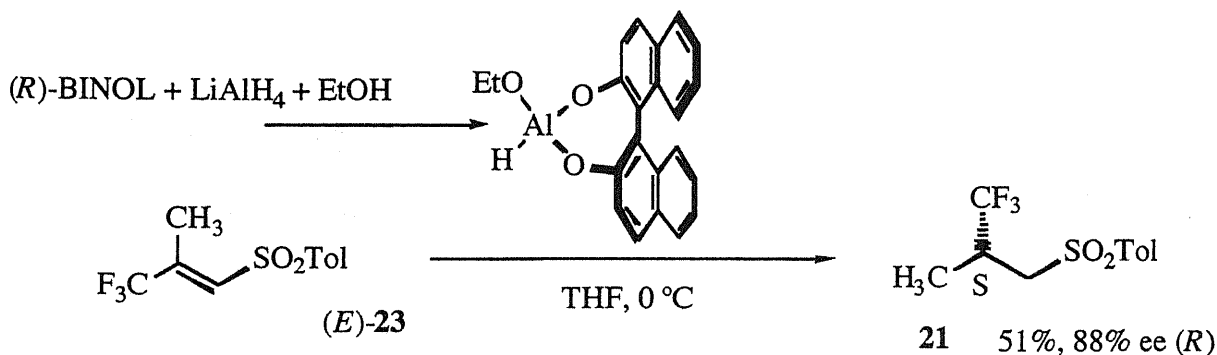
ステレオマーが優先的に生成すると考えられる。しかし、置換基がフェニル基の場合選択性はだいたい 8:2 であるのに対し、トリフルオロメチル基の場合はその選択性がかなり高い。MNDO/PM3 法によりそれぞれの不飽和スルホキシドの最安定配座の計算を行った結果、トリフルオロメチル基により出発物質である  $\alpha,\beta$ -不飽和スルホキシドの配座がより固定されることが明らかになり、これが高立体選択性の大きい要因になっていると考えられる。



一方、経路 B の出発原料 (23) は、トリフルオロアセトンより容易に得られる (*p*-トリルスルホニル) トリフルオロアセトンから、下式にしたがって合成した。

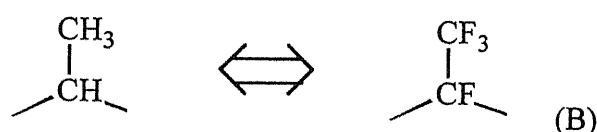


23 では、強い電子求引性基であるスルホニル基とトリフルオロメチル基を有しているため、その二重結合の電子は不足しており、 $\text{LiAlH}_4$  による還元が可能で、定量的に進行した。

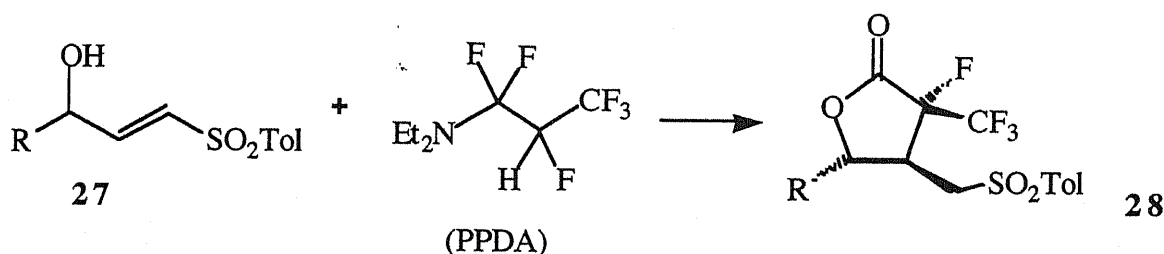


そこで、野依らにより報告されている光学活性(R)-ビナフトール(>99%ee)によりキラル修飾した LiAlH<sub>4</sub>による不斉還元を試みたところ、所望の 3,3,3-トリフルオロ-2-メチルプロピル *p*-トリルスルホン (21) の R 体が収率 51% (88%ee) で得られた。

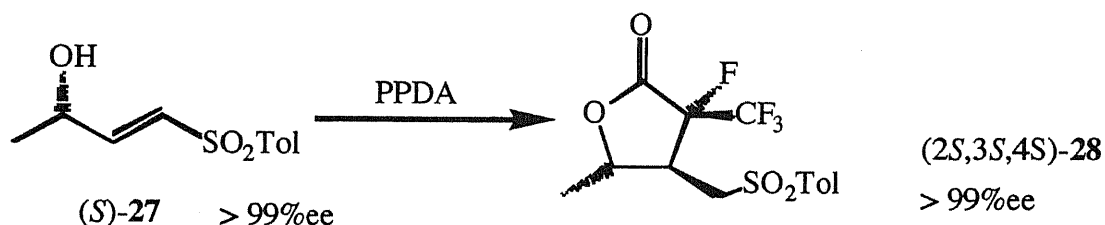
これまでに、トリフルオロメチル基を含んだ有機フッ素化合物は極めて多く合成されてきたが、ペルフルオロエチリデン基 (B) となると、意外に少ない。もし、この基の導入反応がいろいろと開発できれば、すでに数多く存在するエチリデン基を有する化合物を置き換えることが可能であり、有用な有機フッ素化合物を創出できることになる。



まず、我々は  $\gamma$ -ヒドロキシ  $\alpha, \beta$ -不飽和スルホン (27) がペルフルオロプロペン-ジエチルアミン付加体 (PPDA) と極めて容易に反応して、 $\alpha$ -フルオロ- $\alpha$ -トリフルオロメチル- $\gamma$ -ラクトン誘導體 (28) を与えることを見出した。



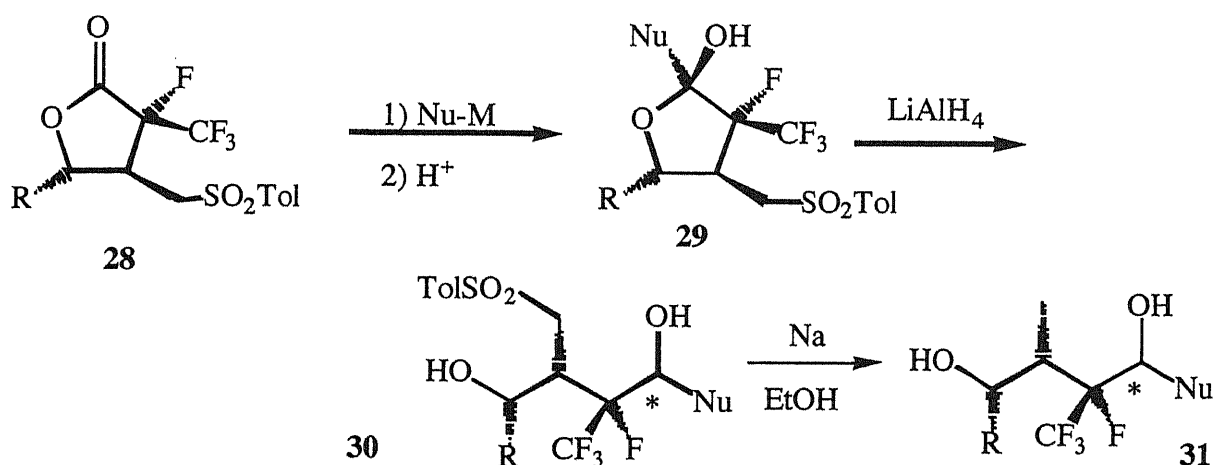
この反応は、極めて高い立体選択性を示し、生成物として可能な4種のジアステレオマーのうち、ただ1種のみを生成する。また、この反応は光学活性体にも適用でき、光学活性  $\alpha$ -フルオロ- $\alpha$ -トリフルオロメチル- $\gamma$ -ラクトン誘導體を与える。



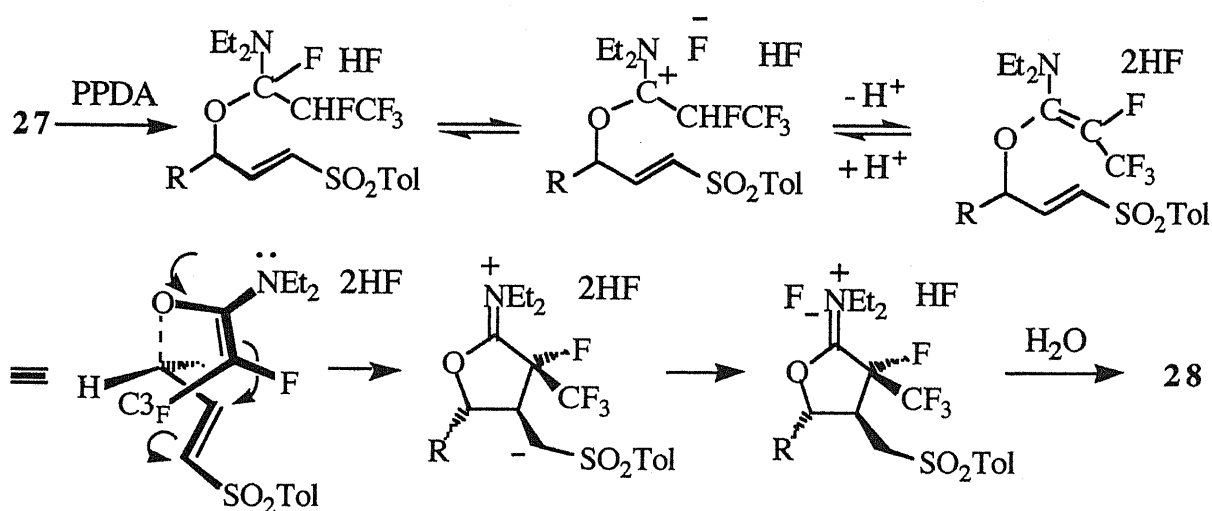
このようにして得られた  $\gamma$ -ラクトンのカルボニル基は、隣接する  $\alpha$ -フッ素原子と  $\alpha$ -トリフルオロメチル基の効果により、求電子性に富み、アルキルリチウムなどの有

機金属試薬との反応で付加体 (29) を高収率で高立体選択的に与える。

この付加体は水素化アルミニウムリチウムにより還元され、1,4-ジオール (30) と誘導されるが、この還元反応も高立体選択的に進行する。さらに、Na/EtOH 系で還元脱硫され、ペルフルオロエチリデン基を有する 1,2-ジオール体 (31) が得られる。

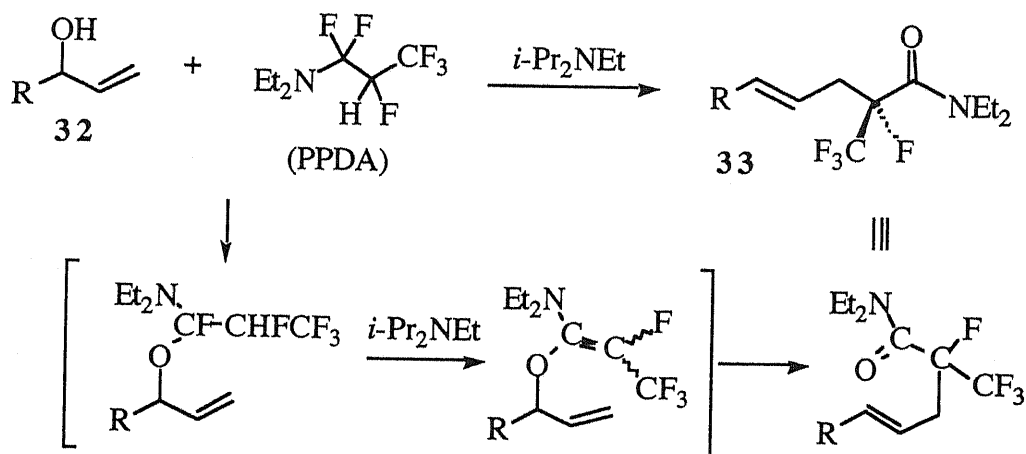


さて、本合成経路の第一段階の機構は、以下のように考えられる。エナミン中間体の生成とそれに続く分子内マイケル型付加反応である。

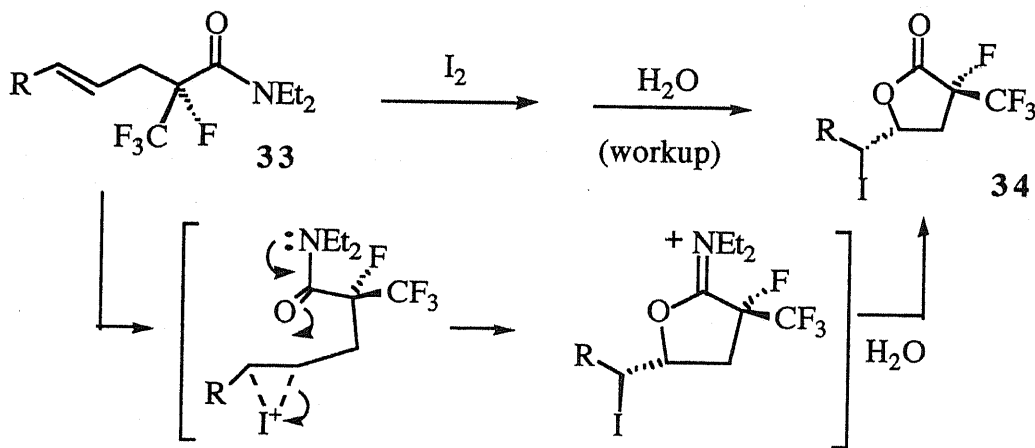


この分子内 Michael 型の環化反応の駆動力は、強い電子求引性であるスルホニル基が  $\alpha, \beta$ -不飽和結合を良好なマイケル付加受容体にしたことである。このスルホニル基が存在しないと、この反応は起こらず、むしろ [3.3]シグマトロピー転位が期待される。

事実、1-アルケン-3-オール (32) との反応では、 $\alpha$ -フルオロ- $\alpha$ -トリフルオロメチル- $\gamma, \delta$ -不飽和アミド (33) が収率よく生成した。この反応は中間のエナミンから [3.3]シグマトロピー転位が起こったものと解釈できる。



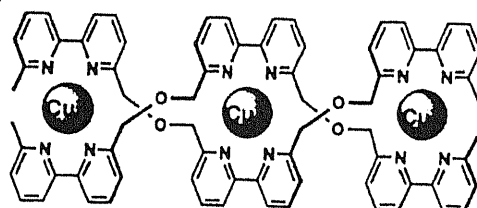
この生成物は、 $\text{I}_2$  との反応によってヨードラクトン化反応を受け、 $\alpha$ -フルオロ- $\alpha$ -トリフルオロメチル- $\gamma$ -ラクトン体 (34) に導くことができる。



この $\gamma$ -ラクトンは $\gamma$ 位に1-ヨードアルキル基を有しており、種々のペルフルオロエチリデン基を有する化合物を合成する先駆体と見なすことができ、今後の利用が期待される。

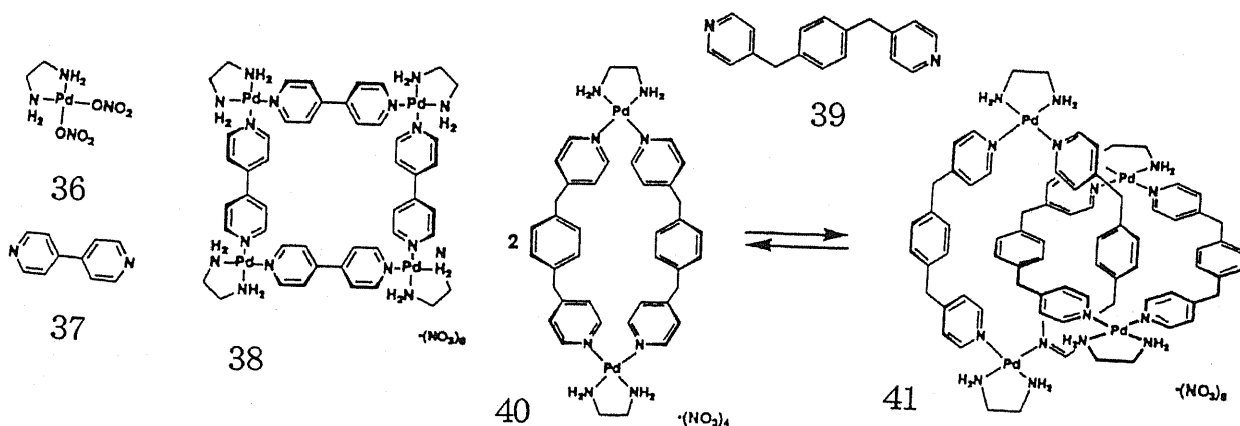
## VI-6 ピリジン-金属配位を利用した大環状化合物の合成

生体系では、水素結合のような弱い可逆的結合に誘起されて、様々な高次構造が自発的に組織化される。このような自然界のしくみを人工的な系に利用し、複雑な構造を自己集合により構築しようとする「超分子化学」が近年注目を集めている。弱い結合には、水素結合、配位結合、Van der Waals 力などがあるが、遷移金属と有機化合物との比較的弱い配位結合を利用して安定な有機高次構造体が自発的に自己集合する系もその一つである。1988年に Lehn は、配位結合を利用し遷移金属とポリピリジン配位子とから二重らせん構造を持つ錯体を自己集合させた。この化合物 (35) は、超分子を明確に意識して作られた金属錯体の最初の例であり、配位結合は非共有結合の中では強い結合である。したがって、安定な結合形成に必ずしも多点相互作用を必要とせず、また中心金属の種類と酸化数により結合方向が定まるなど、超分子を設計して組み立てるうえで利点が多く、超分子化学の新たな局面が開かれた。



35

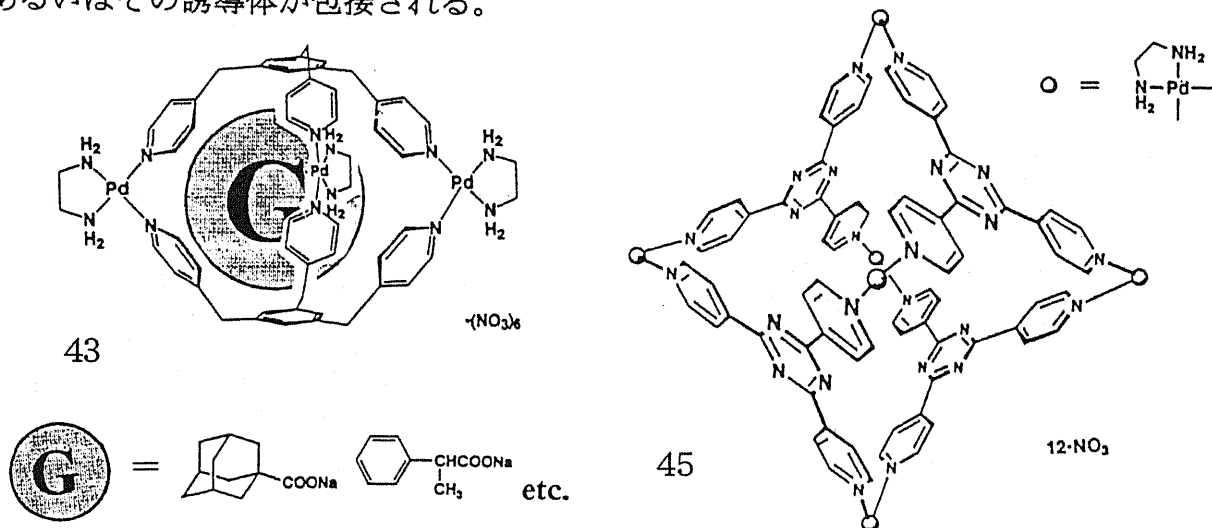
我々も、Pd(II)とピリジンとの配位結合を利用する超分子合成に着手した。平面四配位の Pd(II) のシス位の二座をエチレンジアミンでブロックしたもの (36) では、残りの直交する二つの配座が利用でき、配位子の方向を 90° に固定することが出来る。そこで、直線二座配位子と反応では、四核大環状有機金属分子が熱力学的に安定な構造として自己集合できると考え、二価 Pd 錯体 (36) と 4,4'-ビピリジン (37) とを水中で混合した。その結果、四核錯体 38 が定量的に自己集合することを見いだした。この系では、Pd(II) とピリジン核の結合が可逆なために熱力学的平衡に到達し、濃度条件や成分を加える順序を変えても 36 : 37 = 1 : 1 である限り、38 が定量的に自己集合する。



二座配位子として柔軟性を有する配位子 **39** を用いたところ、水中で大環状二核構造の錯体 **40** が定量的に自己集合した。濃度を高めると、この **40** の2分子からなる [2]カテナン錯体 (**41**) の生成が認められ、単環 (**40**) と平衡にあることがわかった。系中の成分を高濃度 (50 mM/Pd 以上) にすると、カテナン (**41**) に、低濃度 (10 mM/Pd 以下) では単環 (**40**) に片寄る。また、NaNO<sub>3</sub> を共存させると、[2]カテナン錯体 (**41**) がほぼ定量的に生成する。中心金属を Pt(II) にかえると、室温では安定で、単離可能なカテナンが得られ、単結晶 X線構造解析により、その構造を明らかにした。

これまでに述べてきたように、遷移金属と二座配位子の組み合わせでは、大環状錯体が生成する。配位子を三座配位とすると、三次元に広がった構造を自己集合させることが可能となる。Pd(II) 錯体 (**36**) と三座配位子 1,3,5-(4-PyCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**42**) との反応 (水中) では、複雑なオリゴマー混合物が生成した。しかし、この系に特定のゲスト化合物を加えると、そのゲスト化合物に誘起されて三次元内部空孔を有する Pd (II) 三核錯体 (**43**) が定量的に自己集合することを見いだした。

さらに、平面性三座配位子 1,3,5-(4-Py<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**44**) との自己集合では、三次元かご型錯体 (**45**) が定量的に生成する。この錯体の内部空孔には四個のアダマンタンあるいはその誘導体が包接される。



以上の大環状構造、カテナン構造、三次元かご型構造は通常の有機合成手法では合成が難しい化合物ばかりである。これまでの超分子化学では主に水素結合が利用されてきたが、極めて弱い結合であるため、安定な超分子構造を保つためには無極性媒体中でいくつかの水素結合を組み合わせる必要がある。また、水素結合の方向性が明確に定まらないことから超分子を設計しにくく、また剛直な構造をつくり難いという難点があった。配位結合を利用する自己集合が、高次構造の構築に関して新しい概念と手法を供したと言える。次世代の技術として、ナノメートルスケール構造の精密制御 (ナノテクノロジー) が注目されつつあるが、超分子化学がナノ領域の化学にとって極めて重要な手法となるものと期待される。

## VI-7 $\alpha$ -アミノ酸の合成とその結晶場における分子認識

古くから酵素が基質を認識する場合、基質を鍵、酵素の認識サイトを鍵穴にたとえて「鍵と鍵穴」モデルで表現されるが、現在では、酵素の認識サイトは鍵穴のように堅い物ではなく、ホストは、ゲストの立体構造に応じて構造を変化させ、分子認識が発現する「誘起適合」モデルで示される。我々は、蛋白質酵素の生体反応場のモデルとして、ジペプチドの「柔軟な結晶場での分子認識」に関して研究を行った。用いたジペプチドは、主として、(R)-フェニルグリシル-(R)-フェニルグリシン [以下 (R,R)-46] や (R)-(1-ナフチル)グリシル-(R)-フェニルグリシン [以下 (R,R)-47] 2種類である (図4)。

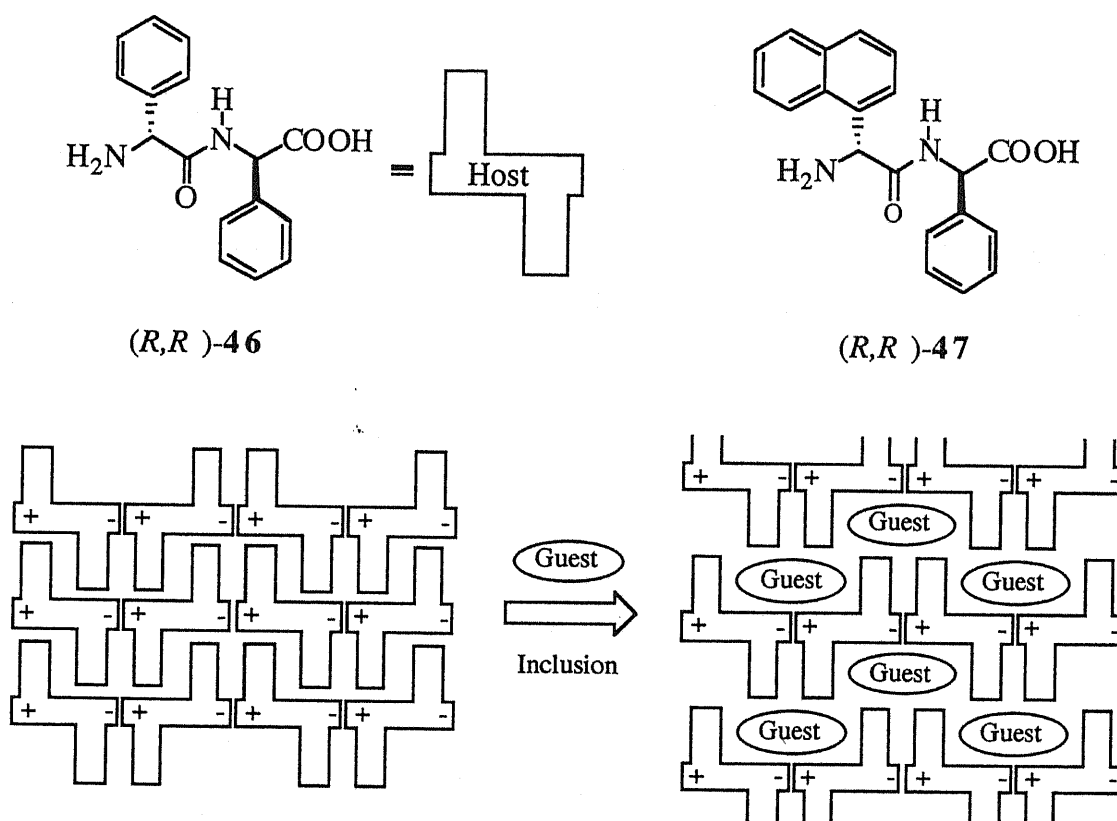


Figure 4. Inclusion of guest molecules in Dipeptide Crystals

ジペプチド分子は、分子中央のアミドは平面性が高く、剛直な直線分子と見なすことができる。また、末端  $\text{COO}^-$  と他分子の末端  $\text{NH}_3^+$  とのイオン結合(塩形成)での配列によりシート構造を構築し、その層間に生じる包接空孔にエーテル、アルコール、スルホキッド等の有機分子をゲストとして包接することを見いだした (図5)。その分子集合体による分子認識空孔(ホスト)の形成と基質(ゲスト)との分子間相互作用を解明した。

(1). ジペプチドの特徴と包接化合物の合成法 (R,R)-46 は、固体状態で粉末



X線回折パターンで強いピークを7.0と7.8 Åに示し、強固に閉じた層構造であると考えられる。水及び有機溶媒に対して不溶である。一方、(R,R)-47は、(R,R)-46とは異なり、固体状態ではアモルファスであり、分子を包接して結晶構造を構築する。また(R,R)-46に比べ有機溶媒への溶解度が向上し、ゲスト分子存在下メタノール中から包接結晶を得ることができる。包接化合物を得る方法として、次の3通りが可能である。

- (a) ゲストとホストを含む溶液からの結晶化。
- (b) ゲストと水中に懸濁したジペプチドの攪拌によるホストへの吸収。
- (c) ゲストとホストを無溶媒条件下、乳鉢での直接攪拌。

しかしながら、(a) から (c) の順に、より強いホスト-ゲスト相互作用が必要となる。

(2). ゲスト分子によるジペプチドホストの結晶配列の制御 (R,R)-47は、ゲスト分子の種類及び形状により、その結晶配列を変化させながら包接結晶を形成する。エーテル類(テトラヒドロフラン及びジエチルエーテル)をゲスト分子に用いると、ジペプチドが互いに同じ方向に並んだ順平行β-シート様構造を構築する。また、アルコール類(アリルアルコール)をゲスト分子に用いると、ジペプチドのN末端とC末端が、逆方向に並ぶ、逆平行β-シート様構造を構築することを見出した(図5)。

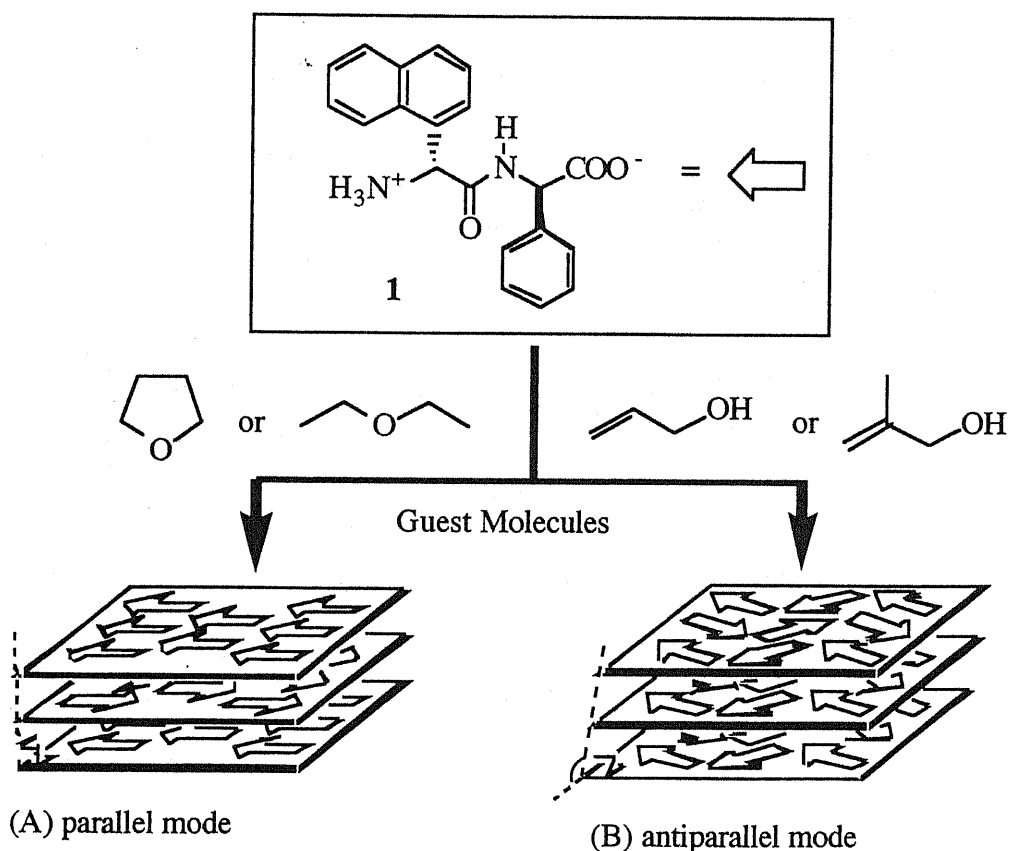


Figure 5. Control of Crystal Arrangement by Guest Molecules

これらの結果は、包接するゲスト分子の種類及び形状により、ジペプチドのグリシルグリシン骨格の分子配列を制御することが可能であることを示しており、結晶工学的に興味深い。

(3). 三中心水素結合による *o*-ジメトキシベンゼン類の選択的包接とその構造  
 (R,R)-46 及び (R,R)-47 は、ジメトキシベンゼンの異性体の中で、オルト体のみを選択的に包接し、メタ及びパラ体やアニソールは、包接されない。(R,R)-47 とオルト体の包接錯体の単結晶X線構造を図6に示した。ジペプチド分子は、アミノ基とカルボキシル基の塩形成によりシート構造を形成している。

ゲスト分子は、ナフチル及びフェニル基に囲まれた内部空孔に、2つのメトキシル基の酸素とペプチドの  $\text{H}_3\text{N}^+$  基の水素が、それぞれ 2.14 及び 2.55 Å の距離で三中心水素結合することにより包接されている。この包接錯体の粉末X線回折パターンは、13.7 Å の層間隔 (L.D.) に相当する強い回折ピークを示す。(R,R)-46 及び (R,R)-47 への種々の *o*-ジメトキシベンゼン類の包接結果を表7に示した。包接錯体の層間隔 (L.D.) の変化より、ゲストの形状に応じてジペプチドシート構造の層間を広げ、柔軟に変化している。

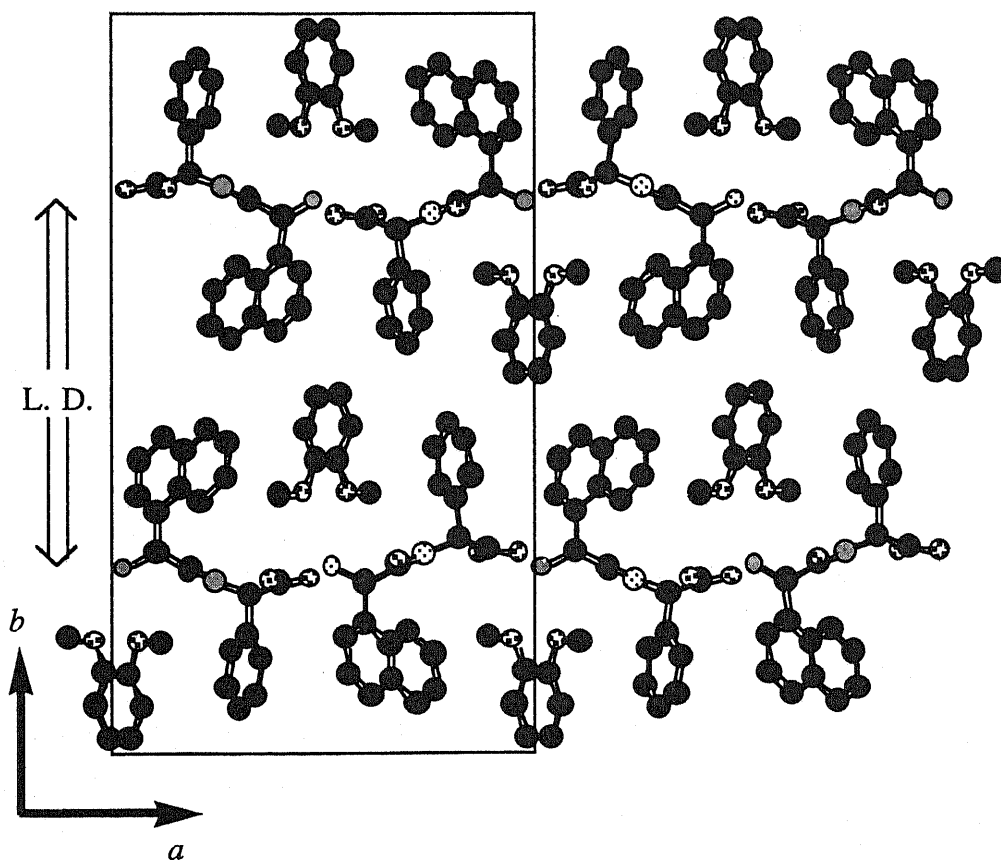


Figure 6. Dipeptide Crystal Including *o*-Dimethoxybenzenes

(4). ジペプチド結晶場におけるスルホキシド類の分子認識発現メカニズム：  
 レセプターの誘導適合モデル (R,R)-1 は、アルキルフェニルスルホキシド類を不斉認識をともなって包接する。包接化合物を得る方法には、二通りが可能である。方法 A は、(R,R)-46 (1.0 mmol) を水 (2 ml) に懸濁させ、スルホキシド (2.0 mmol) 加え 24 時間攪拌し、得られた包接錯体を濾別することにより得られる。方法 B では、スルホキシド存在下、(R,R)-46 の水溶液から結晶化することにより得られる。得られ包接錯体に含まれるゲストのエナンチオマー過剰率及びモル%を表 7 に示した。方法 A では、<sup>i</sup>Pr 基で 86% ee の高い S 体選択性を示した。しかしながら、Me 基については、92% ee の逆の高い R 体選択性を示した。結晶化による方法 B では、Et 基、<sup>t</sup>Bu 基ともに高い S 体選択性を示した。

Table 7. Inclusion of PhSOR by (R,R)-46

R PhSOR	A: Sorption		B: Crystallization	
	ee/%	Ef. <sup>a</sup> /%	ee/%	Ef. <sup>a</sup> /%
<sup>t</sup> Bu	37(S)	89	90(S)	100
<sup>i</sup> Pr	86(S)	100	87(S)	100
Et	N. I. <sup>b</sup>		91(S)	95
Me	92(R)	95	93(R)	100

<sup>a</sup> Ef. means the % of the included guest based on (R,R)-1.

<sup>b</sup> N. I. means no formation of the inclusion complex.

イソプロピルフェニルスルホキシド包接錯体の単結晶 X 線構造を示した (図 7)。

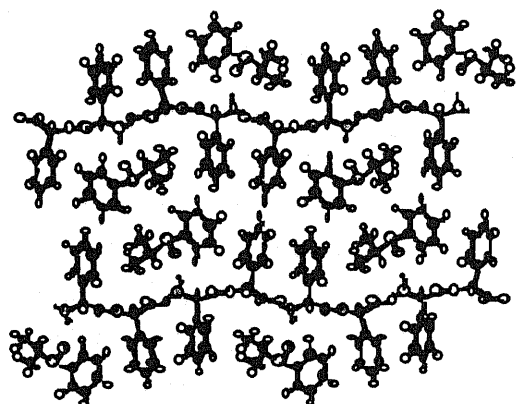


Figure 7. Inclusion Crystal of (S)-<sup>i</sup>PrSOPh

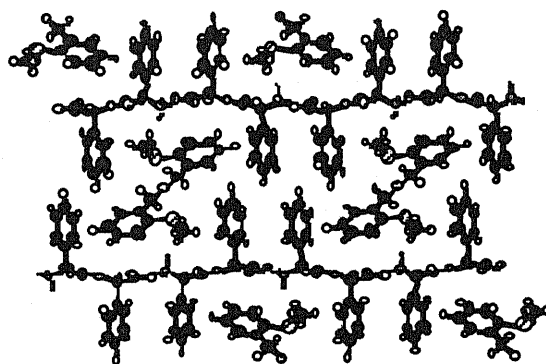


Figure 8. Inclusion Crystal of (R,R)-Disulfoxide (A)

ジペプチドは塩形成により、シート構造を構築し、フェニル基に囲まれた空間にスルホキシドを包接する。分子認識は、スルフィニル酸素と  $\text{H}_3\text{N}^+$  基間の水素結合、フェニル基間の edge-to-face 相互作用、 $\text{Ph}^i\text{Pr}$  基間の  $\text{CH}/\pi$  相互作用の 3 つの相互作用により発現している。一方、立体選択性が *S* 体から *R* 体に逆転したメチルフェニルスルホキシド包接錯体は、単結晶が得られなかったため、2 個のメチルフェニルスルホキシドを架橋したジスルホキシドを合成して包接させたところ、*R,R* 体が 92% ee で包接した単結晶が得られた (図 8)。この包接錯体は、先の *S* 体認識と同様のシート構造を有している。

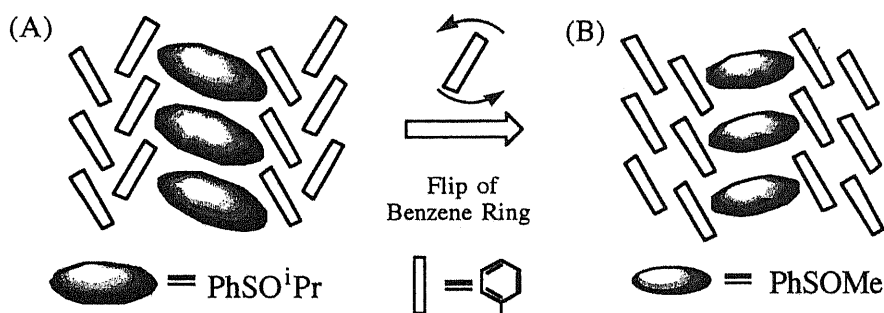


Figure 9. Alteration of the Dipeptide Conformation by the Shape of Guest Molecule.

どちらの包接錯体においても水素結合、フェニル基間 edge-to-face 相互作用、 $\text{CH}/\pi$  相互作用により分子認識が行われているが、最も特徴的であるのは、図 9 に示すようにジペプチドのフェニル基間の edge-to-face 相互作用 (A) が、parallel stacking (B) に変化していることである。このジペプチドのコンフォメーションの変化を模式的に示した。側鎖のフェニル基がフリップすることにより、体積の小さいメチルフェニルスルホキシドに応じた構造に変化し、高い立体選択性を保ったまま、包接されるスルホキシドの立体が *S* 体から *R* 体へと変化していることが明らかとなった。

(5). ジペプチドを用いるアミン類の不斉認識と結晶内分子配列 (*R,R*)-**46** は、1-アリールエチルアミン類を不斉認識をともなって塩形成する。つまり、(*R,R*)-**46** (0.5 mmol) とラセミ体の 1-アリールエチルアミン (1.1 mmol) を水 (1 ml) 中で 24 時間攪拌することにより、立体選択的に *S* 体のアミンと塩形成する。

また、(*R,R*)-**46** と 1-フェニルエチルアミンの塩の単結晶構造解析 (図 10) より、水分子を結晶水として取り込みシート構造を形成するとともに、(*R,R*)-**46** の N 末端フェニル基が互いにインターロックして、特徴的な層状構造を構築する。アミンは、その層間にフェニル-フェニル相互作用及び  $\text{CH}/\pi$  相互作用により、立体認識されることが明らかとなった。

これらの結果より、単純なジペプチド分子がアミン類の光学分割剤としての可能性を有することを示している。

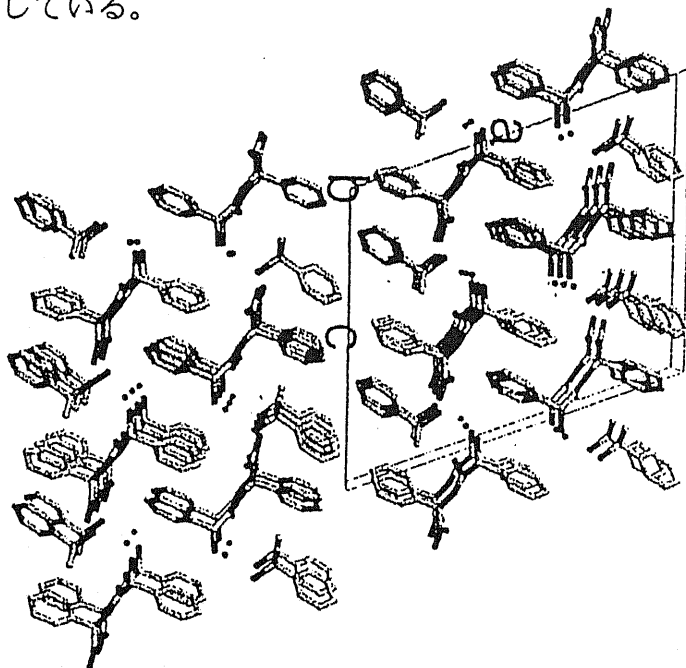


Figure 10. A Salt of (R,R)-46 and (S)-1-Phenylethylamine

(6). 結語及び今後の展望 以上のように、ジペプチド結晶場は、ゲストの形状に応じて層間を広げたり、ゲストの立体構造に適合するように、側鎖のフェニル基のコンフォメーションを変化させる「柔軟な分子認識場」であることを解明した。このような柔軟な構造変化により効率的なホスト-ゲスト間の分子間相互作用（水素結合、フェニル基間の edge-to-face、CH/ $\pi$  相互作用）を達成し、包接における分子認識や高い立体選択性が発現することが明らかとなった。現在 (i) (R)-(2-ナフチル)グリシル-(R)-フェニルグリシンをはじめ、他のジペプチド包接化合物の構造と物性の解明、(ii) ポリエチレングリコール等のポリマーをジペプチドの貫通型包接空間への取込み、(iii) 有機合成上有用な  $\alpha$ -ヒドロキシエステル類の包接を利用した光学分割と不斉認識場の解明などの研究を進めており、今後の更なる発展が期待される場所である。これらジペプチド認識場の結晶構造の解明は、「柔軟な認識場」に認識させる有機分子の設計に有用な知見を与えた。

## あ と が き

この三年間の研究を通して、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子のヘテロ原子の特性に注目し、これらの特性を活用した有機合成を精力的に研究した。そして、1,2-不斉誘起ラジカル反応と光学活性化合物の合成、新規ベンゼン環形成反応、硫黄と窒素を有する機能材料の開発、ペルフルオロエチリデン基をもつ化合物の新規合成、ピリジン-金属配位を利用した大環状化合物の合成、さらに $\alpha$ -アミノ酸の合成とその結晶場における分子認識などに革新的な成果を挙げることができた。

この研究を通じて、ヘテロ原子とは何か、ヘテロ原子の特性が何に基づくのかという問題にも一歩踏み込むことができたようにも思う。

このような多大な成果は、科学研究費補助金の援助によるところが大きい。超伝導フーリエ変換核磁気共鳴装置を身近かに設置することができ、研究効率があがったこと、さらに高価な消耗品の購入もでき、高度な研究に取り組むことができたためと考えられる。ここに、本援助に対して心より謝意を表したい。

今回の研究が今後の有機合成の発展に先駆的な役割を果たすことができれば、幸いである。