

氏 名	きた はら よし のり 北 原 芳 徳
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2317 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Synthesis, Structures and Properties of Thiaheterohelicenes (チアヘテロヘリセンの合成, 構造と性質に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教授 丸 岡 啓 二 教授 大須賀篤弘 講師 嶋 田 豊 司

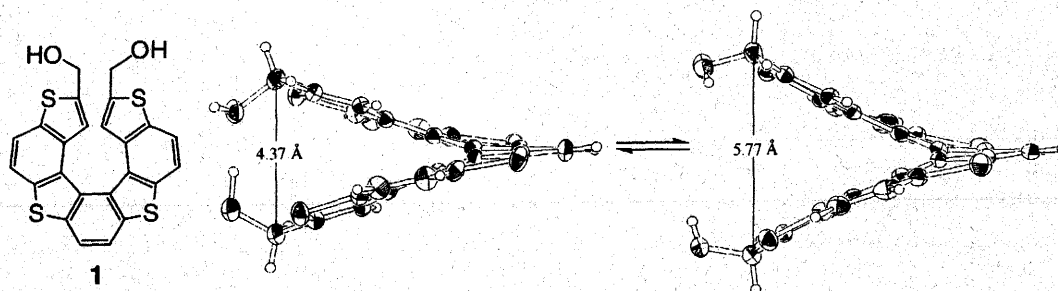
論 文 内 容 の 要 旨

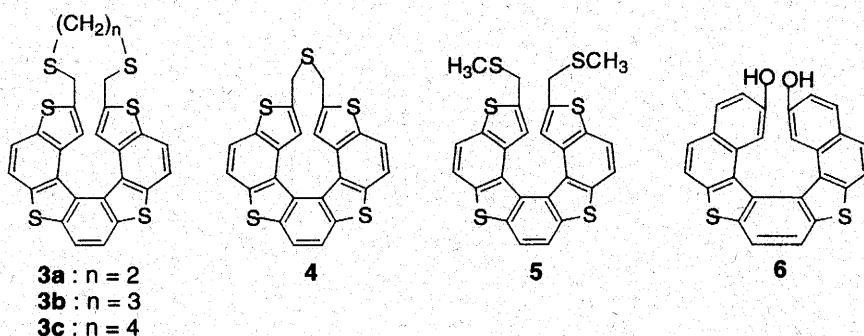
ヘリセンは芳香環がオルト位で縮環した化合物であり, 末端の環の立体反発のためラセン構造を有する。このため, らせんの右巻きと左巻きというヘリシティーにもとづくキラリティーを有する。このようにヘリセンはねじれた π 電子系であること, 数千度にも及ぶ比旋光度を持つことなど, その構造に由来する特異な性質を持つことが知られている。

C_2 対称を持ったビアリアル系分子は有機合成, 分子認識, 機能性材料の分野で幅広く研究され, 応用へと導かれている。これに対して, ヘリセンはヘリシティーという独特な構造を持っているにも関わらず, 合成が困難であるためにその性質さえ十分に調べられていないのが現状である。そこで申請者はヘリセン, 特に水酸基を持ったチアヘテロヘリセンの合成, 構造と性質に関する研究を行い, らせん構造に基づく特異な性質を明らかにすることを目的とした。

まず, ラセミ体, エナンチオマー体のヘリセンジオール(1)の包接能を調べた結果, 3つの包接結晶 (PM -1)·(EtOH), (PM -1)₂·(1,2-dichloroethane) 及び (M -1)·(testosterone) を得ることに成功した。右巻きの (P)-1 やラセミ体の (PM)-1 がテストステロンと包接結晶を形成しないこと, また類似のステロイドと1の包接結晶が得られないことから, 左巻きのヘリセンジオールはテストステロンの形を認識して選択的に包接結晶をつくると考えられる。これら包接結晶のX線解析を行った結果, 1の末端のチオフェン環の二面角は (PM -1)·(EtOH) で 38.0° , (PM -1)₂·(1,2-dichloroethane) で 54.5° , (M -1)·(testosterone) で 46.1° となり, 取り込む分子によって変化していることを見いだした。さらに, (PM)-1 と (P)-1 の結晶中で1は水素結合で自己会合して独特のネットワークを形成することがわかった。特に, (P)-1 の結晶は構成分子が右巻きであるにも関わらず, 左巻きの4回らせん軸を持った超分子構造を構築するという興味深い結果を得た。また, この結晶中で1は分子内水素結合をしているため, 末端のチオフェン環が近づき, 二面角が 33.8° , 末端のメチレン炭素間距離が $4.37 \text{ \AA}$ であった。(PM -1)₂·(1,2-dichloroethane) でのメチレン炭素間の距離は $5.77 \text{ \AA}$ であり, らせんのピッチが $1.4 \text{ \AA}$ も変化している。このことはヘリセン分子が柔軟性を持ち, バネの様な振る舞いをすることを意味する。

次に, 申請者はらせん分子としては初めてヘリセンジオール1が光学富化を起こすことを見いだした。光学活性な1をアキラルなカラムに通すと, 初めの溶出液では ee の低下が見られ, 最後の溶出液では ee の上昇が観察された。この現象は, シリカゲルカラム中で1が水素結合を介した自己会合を起こし, ヘテロダイマーが先に流出することで説明できる。さらに,





申請者は系中にステロイドを添加することで、アキラルなカラムを用いてヘリセンジオールのラセミ体を光学分割することに成功している。

先に申請者はヘリセン骨格が柔軟性を持つことを示したが、らせんのピッチの変化が共役系に影響を及ぼしてヘリセンの物性が変化すると考えられる。そこで、らせんのピッチを固定したヘリセン 3a-c 及び 4 を合成し、それらの構造と物性を調べた。X 線解析から、スペーサーの長さに応じて架橋ヘリセンの二面角は 23° から 59° まで変化していることがわかった。UV スペクトルを測定したところ 4 が他のヘリセンに比べて 15nm 長波長シフトしていることを見いだした。このことはヘリセン骨格が平面性を帯びることによって、共役が伸びたためであると考えられる。さらに、架橋ヘリセンでは二面角が大きくなるにつれて CD 強度、モル旋光度が大きくなることがわかった。また、非架橋ヘリセン 5 は架橋ヘリセンに比べて旋光度が大きくなることも明らかになった。この様にらせんのピッチ、スペーサーの有無の二つの要因によって、ヘリセンの特徴の一つである旋光度が 2.5 倍も増減することを見いだした。

さらに申請者はフェノール性水酸基を持ったヘリセン 6 を効率よく合成し、その構造を X 線結晶解析によって明らかにした。さらに、6 の前駆体であるジメトキシヘリセンの光学分割にも成功している。

論文審査の結果の要旨

ヘリセンは 1950 年代半ばに Newman らによって初めて合成されて以来、その特異な構造のため、多くの研究者に興味を持たれてきた。しかし、合成に長いステップがかかること、官能基の導入が難しいこと、不斉合成が困難であることなどからヘリセンの研究は合成法の開発に主眼がおかれ、その性質は十分に調べられていないのが現状である。近年、合成方法に改良が加えられ、ヘリセンがグラムスケールで合成出来るようになり、非線形光学効果などの物性の研究や、不斉合成への試みが始められている。申請者はヘリセンの合成、構造および物性の体系的な研究に取り組み、光学活性ヘテロチアヘリセンの性質の解明に大きな関与を果たした。

ヘリセンジオールの包接結晶化および自己会合の研究では、ヘリセン分子がバネの様に柔軟性を持っていること、水素結合で超分子構造をつくること、ステロイドの形を認識して選択的に包接結晶を形成すること、を明らかにしている。ヘリセンは π 電子系分子であるため、剛直な構造を持つとこれまで信じられてきたが、らせんのピッチが $1.4 \text{ \AA}$ も伸縮するという結果は今までの常識を打ち破る結果である。また、X 線結晶構造解析は通常、静的な構造を観察するものであるが、5 つの結晶構造を比較することで、コンフォメーションの変化という動的な現象を観察し、申請者の独創的な手法であると言える。この「分子バネ」の研究は「分子機械」や「ナノテクノロジー」の分野へ応用が期待できる。

また、ヘリセンに水酸基を導入することで、固体状態で水素結合によってステロイドの形状を認識させたり、自己会合パターンを制御している。特にキラルなヘリセンジオール(1)の結晶は、ヘリセン分子がらせんを巻きながら結晶サイズまで規則正しく連なり、結晶自身に新しいキラリティーを生じている。単分子では見られない性質が結晶状態で発現する可能性もあり、クリスタルエンジニアリングの分野への応用が考えられる。

さらに、申請者はヘリセンジオール(1)がらせん分子として初めて光学富化を起こすことを見だし、その機構についての検討を行った。光学富化とは、光学活性なヘリセンジオールをカラムに通すと流出画分によって ee が変化する現象で、二つのエナンチオマーの流速が見かけ上異なっている。アキラルな環境下では通常このようなことは起こり得ないが、ヘリセンが自分自身のキラリティーを認識し、ヘテロキラルなダイマーが優先的に形成することで、この現象を説明している。この

応用として、ステロイドを添加剤として用いて、HPLCによるヘリセンジオールの光学分割にも成功している。人工的に合成したヘリセンと天然分子であるステロイドが互いの形状を認識しているという結果は注目に値する。

次に申請者は先の結果をふまえ、ヘリセンのらせんのピッチと物性の相関について研究を行った。ヘリセンが柔軟性を持つことは、逆にらせんのピッチを正確に知ることが出来ないことを意味するが、ヘリセンの両端を架橋してコンフォーメーションを固定することで、溶液状態での物性と結晶状態での構造の比較を可能にした。UVスペクトルの研究では、らせんのピッチが短いヘリセンは平面性を持つことで π 電子の共役が伸びて、長波長側にシフトすることを明らかにしている。また、架橋ヘリセンは二面角が増加するとコットン効果も大きくなることを見だし、この現象を励起子カイラリティー法を用いて説明している。申請者が合成した一連のチアヘテロヘリセンは、らせんのピッチ、スパーサーの有無の2つの要因によって、ヘリセンの最大の特徴と言える旋光度が2.5倍も増減することを明らかにしている。これらの結果は、今後ヘリセンを機能性材料へと応用する際に基礎となるばかりでなく、ねじれた π 電子系化合物の化学に及ぼす波及効果は大きいものと考えられる。

さらに申請者はフェノール性水酸基を持つチアヘテロヘリセンの簡便な合成方法を開発し、その構造をX線結晶解析によって明らかにした。さらに、この前駆体となるジメトキシヘリセンの光学分割にも成功している。BINOLと同様に、フェノール性水酸基、分子不斉と柔軟性を持つこのヘリセンは、ヘリシティーと軸不斉のキラリティーの違いを調べる上で興味を持たれる。

以上のように、申請者は新規なチアヘテロヘリセンの合成、構造及び物性の評価を行い、ヘリセンのらせん構造に特有の性質を明らかにした点でその業績は高く評価できる。

よって、この申請論文は当該分野の研究の進展に寄与し、博士（理学）の学位論文として価値あるものと判定される。なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。