

Photochemical Reaction of Fluorinated [33] (1,3,5)cyclophanes Toward the Synthesis of Hexaprismane Derivatives

Zhang, Hua

<https://hdl.handle.net/2324/1500497>

出版情報 : Kyushu University, 2014, 博士 (理学) , 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



氏 名： 張 華

論 文 名： Photochemical Reaction of Fluorinated [3₃](1,3,5)cyclophanes Toward the
Synthesis of Hexaprismane Derivatives
(ヘキサプリズマン誘導体の合成を指向したフッ素原子置換[3₃](1, 3, 5)
シクロファン類の光化学反応に関する研究)

区 分： 甲

論 文 内 容 の 要 旨

六角柱構造を有するヘキサプリズマンは、立方体構造を持つキュバンよりも高い歪エネルギーを有する高エネルギー化合物である。対称性の高い美しい構造を有するヘキサプリズマンは多くの化学者を魅了し、これまでに多数の有機合成化学者がその合成に挑戦して来た。しかしながら、それらの努力にもかかわらず、ヘキサプリズマンは誘導体を含めて未知の化合物である。我々は、これまでに多架橋[3n]シクロファン類(n=3-6)の合成、構造、及び光物理的性質について詳細に調べて来た。これらの化合物では2個のベンゼン環が約3 Åの渡環距離で完全に重なり合っている構造を有しており、固定されたベンゼン二量体のモデルと考えられる。ベンゼン二量体は段階的な光反応によりヘキサプリズマンに変換する可能性が示唆されていたので、我々は多架橋[3n]シクロファン類(n=3-6)の光化学反応について詳細に研究する事にした。最も合成の容易な[3₃](1,3,5)シクロファン **1** の光反応を種々の溶媒中で行った所、CH₂Cl₂ 中でのみ籠型光反応生成物が単離された。それらの構造から、CH₂Cl₂ への光照射(254 nm)により生成するプロトンが一次光反応生成物と反応して二次生成物に変化するものと推測された。そこで、一次光反応生成物を単離してその構造を決める目的で、[3₃](1,3,5)シクロファン **1** のベンゼン環に 1, 3, 6 個のフッ素原子を導入した F_n[3₃](1,3,5)シクロファン **2** (n=1), **3** (n=3), **4** (n=6)を合成して、それらの光反応を調べることにした。フッ素原子の導入により、一次光反応生成物の熱力学的安定化と化学的不活性化が期待される。理論計算(BY3/6-31G(d))ではフッ素原子数が増加するに従って LUMO エネルギーが大きく低下するが、HOMO エネルギーの変化は少ないために、結果として HOMO-LUMO ギャップが増大すると予測された。また、吸収及び蛍光スペクトルではフッ素原子数の増加に伴って吸収帯及び発光帯の短波長シフトが観測された。

フッ素原子 1 個を置換した F₁[3₃](1,3,5)シクロファン **2** の光反応では、無置換体 **1** と同様に、CH₂Cl₂ 中だけで反応が進行する。光反応生成物の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により、hexacyclic chloro-fluorododecane **5** と hexacyclic hydroxy-fluorododecane 構造 **6** を持つ二次生成物が単離された。一方、フッ素原子 3 個を置換した F₃[3₃](1,3,5)シクロファン **3** の光反応は、CH₂Cl₂ 中だけでなくシクロヘキサンやベンゼン中でも速やかに進行する他、光源の波長も 254 nm だけでなく 300 nm でも同じ反応が進行する。この光反応生成物を HPLC で分離した後、¹H 及び ¹³C NMR, 並びに Mass スペクトルにより構造決定し、この化合物が pentacyclododecadiene 骨格 **7** を有する事を明らかにした。この化合物は熱に不安定で室温でも一部がシクロファン **3** に戻り、更に温度を上げると完全に元のシクロファン **3** に戻る他、光でも **3** に戻る事が明らかになった。

フッ素原子 6 個を置換した F₆[3₃](1,3,5)シクロファン **4** は、F₃[3₃](1,3,5)シクロファン **3** と同様な反応性を示す。HPLC により生成物を単離して構造確認を行った所、F₃[3₃](1,3,5)シクロファン **3** の光反応生成物と同じ pentacyclododecadiene 骨格を持つ化合物 **8** である事が分かった。この化合物は光反応生成物 **7** と異なり熱に安定であるが、光照射により元のシクロファン **4** に戻る。

本研究により、一次光反応生成物として pentacyclododecadiene 骨格を有する化合物が生成する事を、フッ素置換[3₃](1,3,5)シクロファン類の光反応により証明した。二次反応生成物 **5**, **6** も pentacyclododecadiene 骨格を有する一次生成物を經由して生成するものと推測される。pentacyclododecadiene 骨格を有する一次生成物よりはるかに高い歪を持つヘキサプリズマン誘導体が一次光反応生成物として存在するかどうか、についての情報は本実験では得られていないが、今後、ヘキサプリズマン誘導体を更に安定化する方法、並びに、比較的容易に得られ熱安定性に優れた pentacyclododecadiene 骨格を持つ化合物 **8** の二個の二重結合を電子移動反応により反応させる方法等の開発が必要である。

