

ビニレンリンカーで架橋した大環状アントラセンオリゴマーの合成と構造

2017

岡山理科大学大学院

理学研究科

材質理学専攻

井上 真隆

目次

目次

略語表	P.1
第一章 導入	P.2
1.1. 背景	P.3
1.1.1. π 共役化合物	P.3
1.1.2. アントラセン-アセチレンオリゴマーの研究	P.3
1.1.3. ビニレンリンカーの特徴	P.6
1.1.4. アントラセン-ビニレンオリゴマー	P.7
1.2. 研究の目的	P.7
1.3. 論文概要	P.7
1.4. 参考文献	P.10
第二章 アントラセン- <i>trans</i> -ビニレン環状二量体の合成と構造	P.12
2.1. 緒言	P.13
2.2. 結果と考察	P.13
2.2.1. アントラセン- <i>trans</i> -ビニレン環状二量体の合成	P.13
2.2.2. X 線結晶構造解析	P.15
2.2.3. 分子構造計算	P.16
2.2.4. <i>trans</i> -ビニレン環状二量体の動的挙動	P.18
2.2.5. UV-vis, FL スペクトル	P.21
2.3. 要約	P.23
2.4. 実験の部	P.23
2.5. 参考文献	P.30
第三章 アントラセン- <i>cis</i> -ビニレン環状二量体の合成と構造	P.33
3.1. 緒言	P.34
3.2. 結果と考察	P.35
3.2.1. アントラセン- <i>cis</i> -ビニレン環状二量体の合成	P.35
3.2.2. UV-vis, FL スペクトル	P.37
3.2.3. X 線結晶構造解析	P.38
3.2.4. 分子構造計算	P.39
3.2.5. ビニレン環状二量体の VT-NMR	P.42
3.2.6. ビニレン環状二量体への光照射	P.42
3.2.7. アントラセン-エチレン環状二量体	P.43
3.2.7.1. UV-vis, FL スペクトル	P.43

3.2.7.2.	X 線結晶構造	P.44
3.2.7.3.	分子構造計算	P.45
3.2.7.4.	動的挙動	P.46
3.3.	要約	P.49
3.4.	実験の部	P.49
3.5.	参考文献	P.55
第四章 アントラセンビニレン大環状オリゴマーの合成と構造		P.58
4.1.	緒言	P.59
4.2.	結果と考察	P.60
4.2.1.	アントラセンビニレン環状三量体の合成	P.60
4.2.2.	環状三量体の分子構造計算	P.62
4.2.3.	環状三量体の動的挙動	P.66
4.2.4.	環状三量体の UV-vis, FL スペクトル	P.66
4.2.5.	アントラセンビニレン環状四量体の合成	P.68
4.2.6.	環状四量体の X 線結晶構造	P.69
4.2.7.	環状四量体の分子構造計算	P.70
4.2.8.	環状四量体の動的挙動	P.73
4.2.9.	環状四量体の UV-vis, FL スペクトル	P.73
4.3.	要約	P.74
4.4.	実験の部	P.75
4.5.	参考文献	P.82
発表論文ならびに学会リスト		P.84
謝辞		P.85

略語表

ε	molar absorption coefficient
δ	chemical shift in ppm
Bpin	boronic acid pinacol ester
DFT	density functional theory
DNMR	dynamic NMR
Φ_f	fluorescence quantum yield
ΔG^\ddagger	free energy of activation
ΔG_c^\ddagger	free energy of activation at coalescence temperature
GPC	gel permeation chromatography
h	Planck constant (6.62608×10^{-34} J s)
ΔH^\ddagger	enthalpy of activation
HOMO	highest occupied molecular orbital
J	coupling constant in Hz
k	rate constant
λ_{\max}	wavelength at maximum absorption
λ_{em}	emission wavelength
λ_{ex}	excitation wavelength
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Mes	mesityl (2,4,6-trimethylphenyl) group
NMR	nuclear magnetic resonance
NOE	nuclear Overhauser effect
R	gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) or R -factor
ΔS^\ddagger	entropy of activation
τ	fluorescence life time
t	temperature in Celsius degree
t_c	coalescence temperature in Celsius degree
T	absolute temperature in Kelvin
T_c	coalescence temperature
T_2	spin–spin relaxation time
TDDFT	time-dependent density functional theory
THF	tetrahydrofuran
TMS	trimethylsilyl
$\Delta\nu$	chemical shift difference in Hz
VT	variable temperature
wR	redundancy with weight

第一章

導入

1.1. 背景

1.1.1. π 共役化合物

芳香族ユニットを不飽和リンカーで連結した π 共役分子は、特徴的な構造や分光学的性質から OLED¹，太陽電池²，有機トランジスタ³ など様々な分野で研究されている (Figure 1-1).⁴ 例えば，ポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) は 1990 年に報告された連続するスチルベン骨格を持つポリマーであり，LED 材料として利用されている π 共役分子である。¹ また，クラウンエーテルを導入したポリ(*p*-フェニレンエチニレン) (PPE) は，カリウムイオンの存在により凝集し，蛍光を示さなくなることから化学センサーとして機能することが報告されている。⁵ テトラフェニルエチレン (TPE) は溶液中ではフェニル基の回転により励起エネルギーを失うため光らないが固体になると回転が制限されるため蛍光を示す π 共役化合物として知られており，これをピレンに 4 つ導入した TTPEPy でも，溶液中では光らないがフィルム状では 70 % の蛍光量子収率を示すことが報告されている。⁶

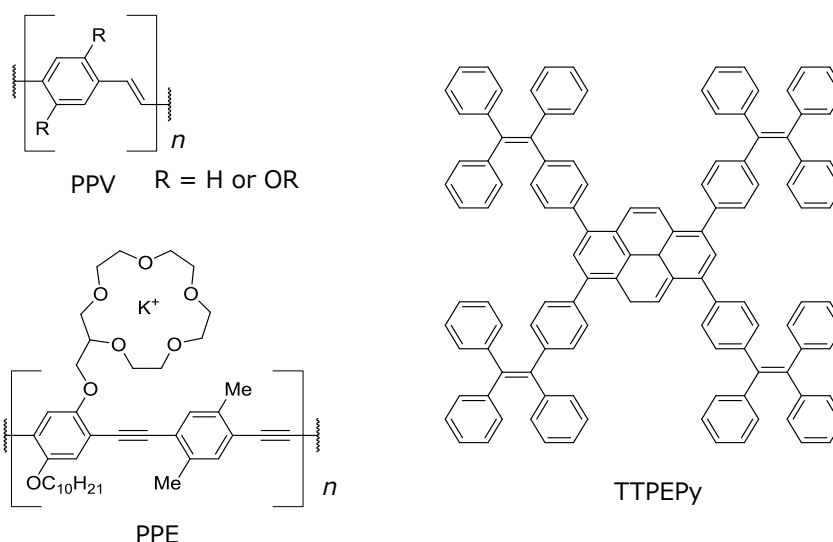


Figure 1-1. π 共役化合物の例

この様に， π 共役化合物は芳香族ユニットと不飽和リンカーの組み合わせにより様々な性質を示す。我々の研究室ではこれまでに，芳香族ユニットとしてアントラセンを，不飽和リンカーとしてアセチレンを用いた化合物について研究してきた。次にアントラセンとアセチレンの特徴と，我々の研究室で研究されてきたアントラセン-アセチレンオリゴマーの化学について述べる。

1.1.2. アントラセン-アセチレンオリゴマーの研究

我々の研究室では芳香族ユニットとしてアントラセンを用いて，不飽和リンカーとしてアセチレンを用いた化合物を合成し，その構造や性質について研究してきた。⁷

アントラセンは長方形の板状芳香族ユニットで，リンカーの連結位置と数により様々な形状のユニットとして用いることができる (Figure 1-2).⁸ 置換基を一つ導入するときは，1，2，または9位の3種類であるのに対し，置換基を二つ導入するときは15種類であり，その内よく使われるのはU字形

(1,8-置換), 直線形 (9,10-置換または 1,4-置換), クランク形 (1,5-置換), 擬直線形 (2,6-置換), 折れ曲がり形 (1,7-置換), 非対称折れ曲がり形 (2,9-置換) などである.⁹

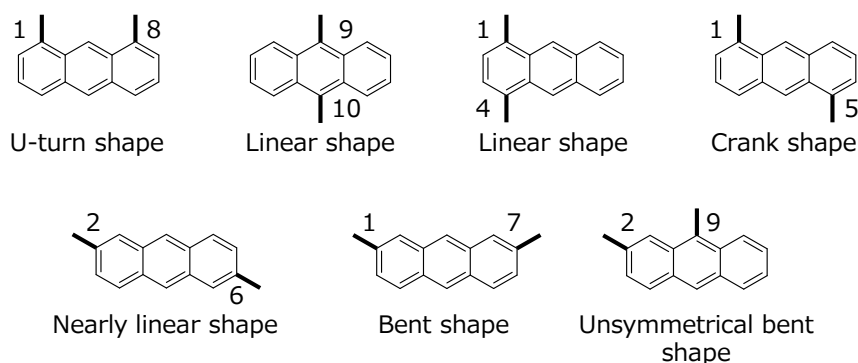


Figure 1-2. 様々なアントラセンユニットの構造.

アセチレン (エチニレン) リンカー ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) は置換基間の長さが 4.2 \AA で, さらにアセチレンを連結したジアセチレンリンカー ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$) は長さ 6.8 \AA になる, 軸の電子密度の直径が 3.4 \AA の直線状のリンカーである (Figure 1-3 (a)).¹⁰ アセチレンリンカーは p 軌道が軸周りに広がっているため, アセチレンリンカーと芳香族ユニット間の共役は常につながった状態になる (Figure 1-3 (b)). しかし, 両端の芳香族ユニット間の回転障壁は一般に非常に小さく容易に回転できるため, 芳香族ユニット間の共役の広がる程度はその配座によって変わる.



Figure 1-3. (a) アセチレンリンカーとジアセチレンリンカーの構造 (b) アセチレンリンカーの軌道.³

アントラセンユニットの中で, U字形の 1,8-置換アントラセン (1,8-アントリレン, 以下 1,8-アントラセン) を直線構造のアセチレンリンカーまたはジアセチレンリンカーで連結した環状オリゴマーは, 特徴的な構造となる (Figure 1-4).⁷ このアントラセン-アセチレン環状オリゴマー (以下, アントラセンユニット n 個のオリゴマーを n 量体と表現する) は, ユニットの数により大きく三つのグループに分けられる. 一つ目は平面構造の二量体, 二つ目は歪んだ三次元立体構造となる三量体以上の奇数オリゴマー, 三つ目は規則的な三次元立体構造となる四量体以上の偶数オリゴマーである. これらの構造的特徴の違いは, 二量体 **1**, 三量体 **2**, 四量体 **3**, 五量体 **4** などで調べられている. 特に奇数オリゴマーと偶数オリゴマーでは, その立体構造の動的挙動も調べられている.

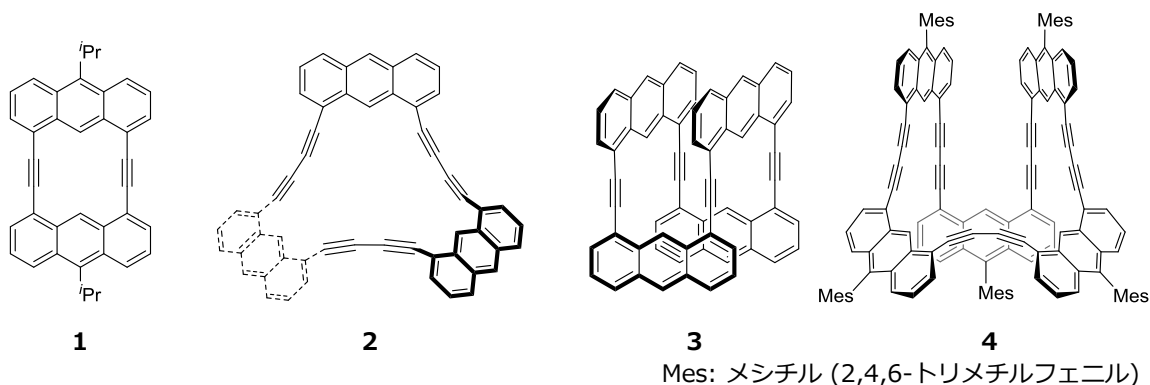
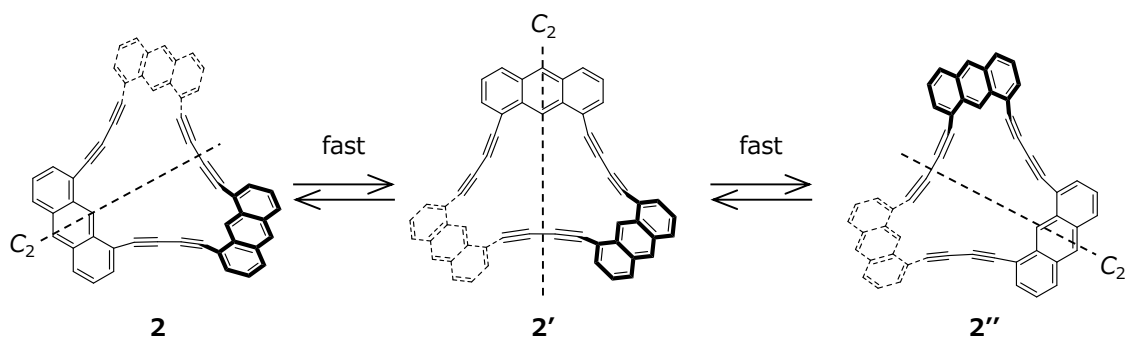


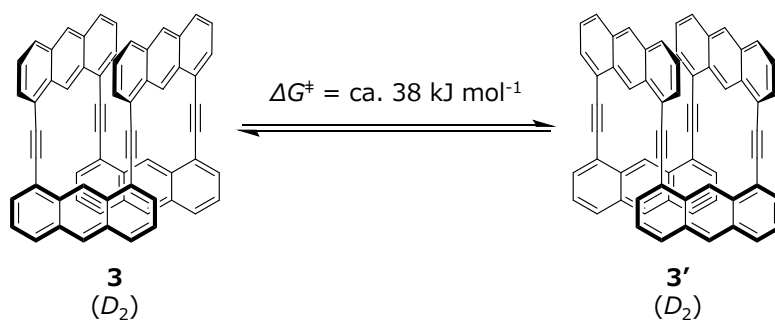
Figure 1-4. アントラセン-アセチレンまたはジアセチレン環状オリゴマー

ジアセチレン三つで連結された環状三量体 **2** は一つのアントラセンに C_2 軸の通った C_2 対称の歪んだ構造となり、 C_2 軸の通るアントラセンが入れ替わる配座変換が非常に速く起きていると報告されている (Scheme 1-1).^{11a}

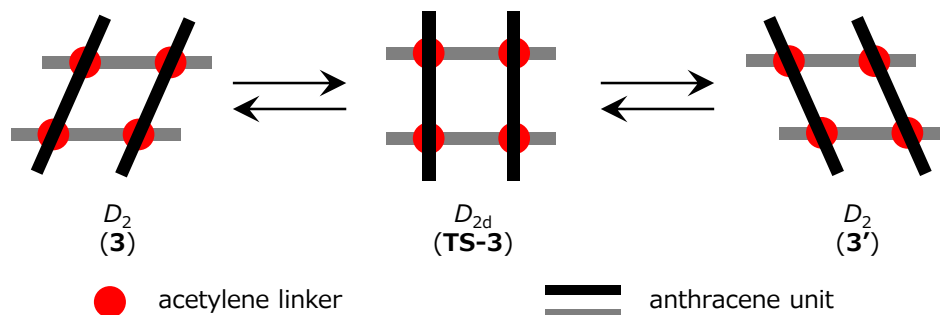


Scheme 1-1. 環状三量体 **2** の配座変換.

環状四量体 **3** は D_2 対称が安定構造であり、上から見るとひし形構造になる (Scheme 1-2, Scheme 1-3).^{7c} 溶液中、室温では、この D_2 対称の構造から D_{2d} 対称の遷移状態を経てエナンチオマーへと速く異性化しているが、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ では $^1\text{H NMR}$ でピークが分裂するほど遅くなると報告されている。この挙動の障壁は NMR の線形変化から、約 38 kJ mol^{-1} と見積もられている。



Scheme 1-2. 環状四量体の配座変換



Scheme 1-3. 環状四量体の配座変換機構を上から見た模式図

環状五量体 **4** は歪んだ骨格をもち、室温では五つのアントラセンユニットが非常に速く配座変換することで NMR スペクトルが平均化されている。^{11b}

1.1.3. ビニレンリンカーの特徴

π 共役ユニットを連結する不飽和リンカーとして、アセチレンリンカーの他にビニレンリンカー (正式名は 1,2-エテニレンであるが、以下一般名であるビニレンを用いる) ($-\text{C}=\text{C}-$) も広く用いられている。¹²

ビニレンリンカーは、二重結合の立体化学が異なる *trans*-ビニレンリンカーと *cis*-ビニレンリンカーがある (Figure 1-5). *trans*-ビニレンリンカーはジグザグ構造となり、二つの連結軸は約 1.1 Å ずれた構造になる。^{12d,13} このため、リンカーが回転することで複数の配座をとることができる。¹⁴

一方、*cis*-ビニレンリンカーは折れ曲がり構造となり、二つの連結軸は約 80° の角度を持った構造になる。¹⁵ このため、連結部が 3.2 Å と非常に接近した構造になり、立体障害により二つの芳香族ユニットは同一平面になることができず、*trans*-ビニレンリンカーと比べて π 共役が広がりにくくなる。

また、ビニレンの π 共役は異方性があり、芳香族ユニットとビニレンリンカーのねじれ角により共役の広がる程度が異なる。このため、ビニレンリンカーの配座により π 共役化合物の性質が大きく変わってくる。

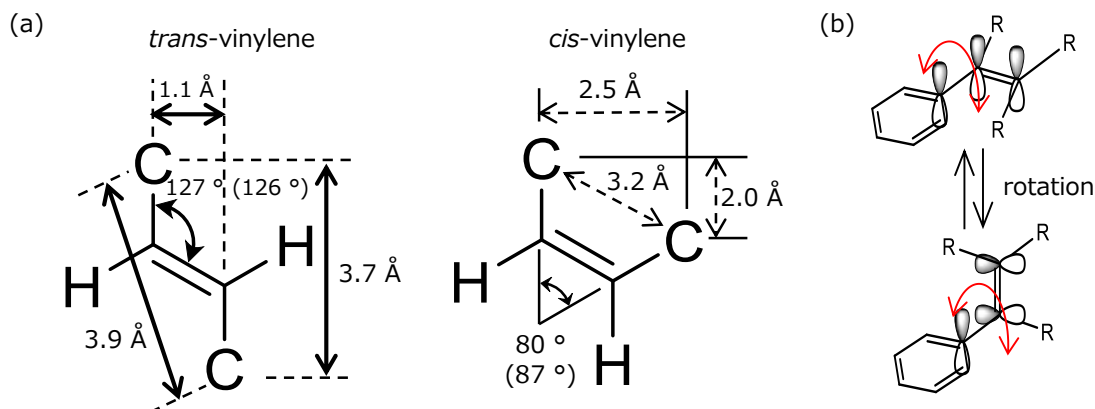


Figure 1-5. (a) *trans*-ビニレンリンカーと *cis*-ビニレンリンカーの構造 (b) ビニレンリンカーの軌道.

ビニレンリンカーの値はスチルベン誘導体の X 線結晶構造^{13,15} と DFT 計算から算出した。カッコ内は DFT 計算 (M06-2X/6-31G(d))によりジフェニルアセチレン, (*E*)-スチルベン, (*Z*)-スチルベンを最適化して得た値で, 実測値と異なる場合に記した。

1.1.4. アントラセン-ビニレンオリゴマー

アントラセン-ビニレンオリゴマーに関しては, いくつかの鎖状または環状オリゴマーが報告されている (Figure 1-6)。アントラセンの 9 位を *trans*-ビニレンで連結した化合物 **5** と *cis*-ビニレンで連結した化合物 **6** は, H.-D. Becker によって多くの誘導体が合成され研究されている。¹⁶ 特に光反応について研究されており, 光を当てると *trans* 体から *cis* 体への異性化と分子内のアントラセン間で [4+4] 環化反応が起きる。また, この光反応はビニレンにメトキシ基を導入した化合物の場合, アントラセンとビニレンの二面角が増大することによって量子収率が増大することが報告されている。また, アントラセンの 1 位を *trans*-ビニレンで連結した化合物 **7** は S. Akiyama らによって報告され, 合成法と UV-vis スペクトルが幅広い形状を示すことが報告されている。¹⁷ *trans*-ビニレン環状二量体 **8** も S. Akiyama らによって報告された化合物であり, 骨格が非平面構造であることが述べられているが, 溶解性が低いため詳細な研究はされていない。¹⁸ また, アントラセンの 1,4 位をビニレンで連結したポリマー **9** はフェニレンの 1,4 位をビニレンで連結したポリマーに比べて 0.3 eV 小さいバンドギャップを持つことが報告されている。¹⁹

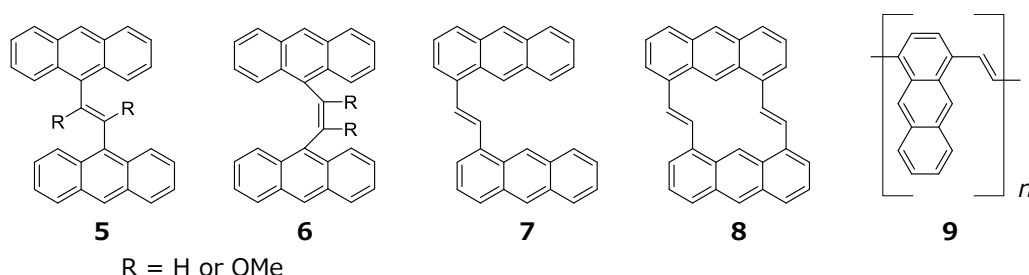


Figure 1-6. 既知のアントラセン-ビニレン二量体

1.2. 研究の目的

1,8-アントラセン-アセチレン環状オリゴマーに対して, 1,8-アントラセン-ビニレン環状オリゴマーは, ビニレンリンカーの非直線構造, 配座による共役の大きな変化, *trans* と *cis* の違いにより多種多様な構造や性質を持つ化合物群になることが期待される。しかし, これらの化合物群は二量体の **8** が合成されているのみであり, その構造や性質の研究も不十分である。そこで, この 1,8-アントラセン-ビニレン環状オリゴマーについて合成法を確立し, 構造や性質を明らかにすることを目的とした。

1.3. 論文概要

本論文は, アントラセン-ビニレン環状オリゴマーに関する研究成果を報告したもので, 全四章で構成される。第一章は研究全般の導入で, 第二章から第四章が本論である。第二章ではアントラセン

-*trans*-ビニレン環状二量体 **10**, 第三章ではアントラセン-*cis*-ビニレン環状二量体 **11**, 第四章ではアントラセン-ビニレン環状三量体 **12** とアントラセン-*trans*-ビニレン環状四量体 **13** についてそれぞれ構造と性質について述べる (Figure 1-7). 以下に各章の成果の概要を示す.

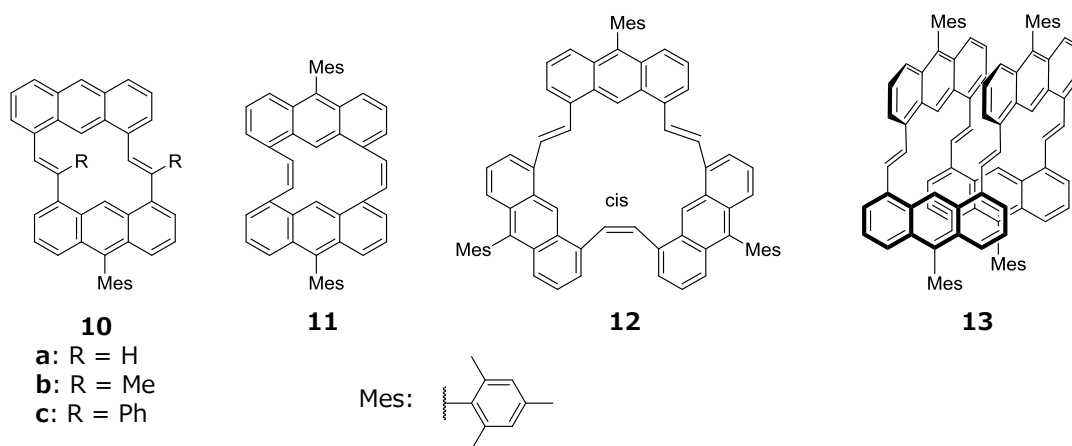


Figure 1-7. アントラセン-ビニレン環状オリゴマーの構造

(第二章)

アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体の合成と構造

標的化合物である Mes 基を一つもつ化合物 **10** は, クロスカップリング反応を組み合わせることにより合成した. Heck 反応により合成したビニルボロン酸誘導体と, 1,8-ジヨードアントラセン誘導体を Suzuki-Miyaura カップリングで環化すると, 目的化合物が得られた.

化合物 **10a** の X 線構造 [Figure 1-8 (a)]では, アントラセンに対して 2 つのビニレン基は同じ側に約 40° ねじれた *syn* の配座をとり, 分子は非平面の階段形構造をとる. この構造は DFT 計算によってよく再現され, 2 つのビニレン基が反対側に向いた *anti* 体よりも安定であることがわかった. 温度可変 ^1H NMR 測定により Mes 基のシグナルを解析すると, Figure 1-8 (b) に示す 2 種類の *syn* 体間の交換が非常に速いことが明らかになった. DFT 計算により, この交換は *anti* 体の中間体を経由して 2 つのビニレン基が順次回転する機構で進行することが示された.

化合物 **10b** と **10c** も合成して, ビニレン部の置換基効果を調べた. 置換基が H, Ph, Me と大きくなるにつれて, ビニレンリンカーのねじれ角が増加し, 共役の減少にともない UV-vis 吸収の波長が短波長にシフトし, 上記の配座変換過程の障壁が高くなった.

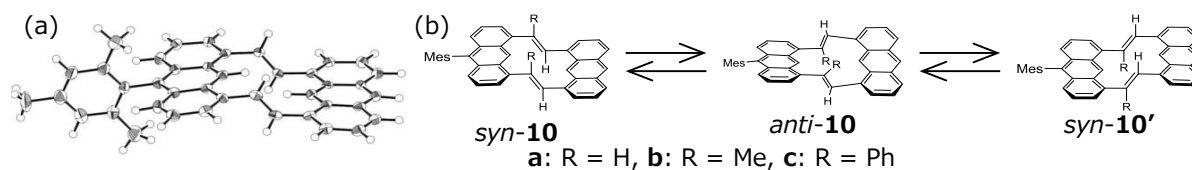


Figure 1-8. 化合物 **10** の構造. (a) **10a** の X 線構造. (b) **10** の配座変換機構.

(第三章)

アントラセン-*cis*-ビニレン環状二量体の合成と構造

cis-ビニレンリンカーをもつ化合物 **11** は、相当するアセチレン誘導体を部分水素化することにより合成した。種々の条件で水素化を行ったところ、キノリンで被毒した Lindlar 触媒を用いると、目的化合物 **11** が良好な収率で得られた。化合物 **11** の X 線構造[Figure 1-9 (a)]では、2つのアントラセンはリンカーに対してシスの配置にあり、分子は剛直な折れ曲がった構造をとっている。リンカーとアントラセンの π 系がほぼ直交しているので結合を通した共役は小さいが、DFT 計算により、LUMO など一部の MO で向かい合ったアントラセン間で空間を通した軌道の重なりがあることが明らかになった [Figure 3(b)]. それを反映して、化合物 **11** は弱い複雑な UV-vis 吸収スペクトルを示した。

化合物 **11** に加えて、Mes 基を 2 個もつエチニレン、*trans*-ビニレン、エチレンで連結した環状二量体も合成し、分子構造、動的挙動および電子スペクトルに及ぼすリンカーの効果を連結方向と π 共役の観点から比較した。

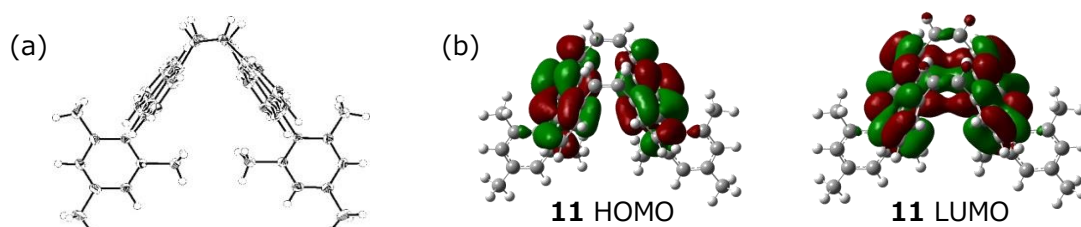


Figure 1-9. 化合物 **11** の分子構造. (a) X 線結晶構造, (b) DFT 計算による構造とフロンティア軌道.

(第四章)

多様なアントラセン-ビニレンオリゴマーを創製するために、さらに大きい環状オリゴマーである環状三量体 **12** と環状四量体 **13** を合成した。1-ヨード-8-ビニルアントラセン誘導体を前駆体として、メタセシスおよび Suzuki-Miyaura カップリングにより鎖長を伸長し、環化反応を行った。

環状三量体 **12** はオレフィンメタセシスによる分子内環化または Suzuki-Miyaura カップリングによる分子間環化により合成した。得られた環状化合物は一種類だけであり、 ^1H NMR シグナルの対称性から、リンカー部の立体化学は *trans* が二つと *cis* が一つであることが予想された。DFT 計算は、この立体異性体が最安定であり、分子は C_3 対称に近いサドル形構造をとることを示した[Figure 1-10(a)].

環状四量体 **13** は 2 種類の鎖状二量体の前駆体を Suzuki-Miyaura カップリングで分子間環化することにより合成した。生成物の ^1H NMR スペクトルは、非常に対称の高いシグナルを示した。X 線構造解析によると、環状四量体は四角柱形の立体的な構造をとり、向かい合う 2 組のアントラセン環の距離は 7.34 Å である[Figure 1-10(b)]. アントラセン平面と *trans*-ビニレン平面の二面角はいずれも 138°であり、分子は高い対称性（ほぼ D_{2d} ）をもつ。DFT 計算による構造最適化によっても同様な構造が得られ、配座の自由度は比較的制限され剛直な環構造をもつことが明らかになった。分子軌道の解析から、 π 共役はリンカー部を経由して分子全体に広がっている。

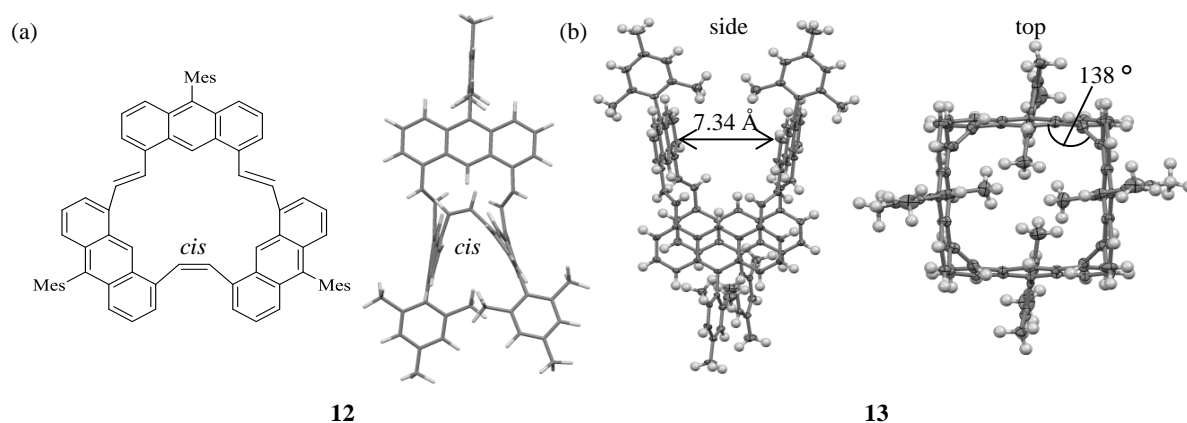


Figure 1-10. (a) 環状三量体 **5** の DFT 計算構造 [M06-2X/6-31G(d)] と (b) 環状四量体 **6** の X 線結晶構造.

まとめ

クロスカップリング反応を用いて Mes 基をもつ 1,8-アントラセンユニットを *trans*-ビニレンや *cis*-ビニレンリンカーで連結することにより、多様な π 共役系環状化合物を合成することができた。環状二量体はリンカーの種類により階段形や折れ曲がり形の特徴的な構造をもち、共役の広がりにはアントラセンとリンカーの配座に依存する。*trans*-ビニレン環状二量体では、リンカーの回転にともなう配座変換が可能で、その障壁と機構を決定した。環状三量体と環状四量体も合成し、立体的な分子構造の特徴を明らかにした。本研究の成果は、アントラセンとビニレンリンカーによる分子設計の基礎となるもので、さらに大きなオリゴマーや機能性物質の合成に向けての展開が期待される。

1.4. 参考文献

1. a) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, 365, 628-630. b) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539-541.
2. a) Y. J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868-5923. b) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324-1338. c) J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 31-47.
3. Y. Ie, T. Hirose, Y. Aso, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8169-8175.
4. a) U. H. F. Bunz, K. Seehafer, M. Bender, M. Porz, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 4322-4336. b) M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10522-10553. c) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605-1644. d) T. Kawase, *Synlett* **2007**, 2609-2626.
5. S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1339-1386.
6. Z. Zhao, S. Chen, J. W. Y. Lam, P. Lu, Y. Zhong, K. S. Wong, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2221-2223.

7. a) S. Toyota, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 917-929. b) S. Toyota, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 12-18. c) S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2248-2251.
8. M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1885-1898.
9. S. Toyota, T. Kawakami, T. Iwanaga, *Synthesis* **2014**, *46*, 1667-1673.
10. a) S. Toyota, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5398-5424. b) P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863-1933.
11. a) S. Toyota, H. Miyahara, M. Goichi, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1147-1157. b) M. Yoshikawa, S. Imigi, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 559-561.
12. a) T. Nishiuchi, M. Iyoda, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 329-346. b) G. J. Bodwell, P. R. Nandaluru, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 105-138. c) B. L. Merner, L. N. Dawe, G. J. Bodwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5487-5491. d) P. F. H. Schwab, J. R. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1197-1279.
13. a) J. Harada, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3539-3544. b) K. Ogawa, T. Sano, S. Yoshimura, Y. Takeuchi, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1041-1051.
14. a) D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415-436. b) U. Mazzucato, F. Momicchioli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1679-1719.
15. M. S. Gerova, G. R. Encheva, R. P. Nikolova, C. D. Chanev, B. L. Shivachev, M. D. Apostolova, O. I. Petrov, *J. Chem. Crystallogr.* **2016**, *46*, 105-112.
16. H.-D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145-172.
17. Y. Takeuchi, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3183-3187.
18. a) S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3158-3160. b) 中川正澄, アヌレンの化学, 大阪大学出版会, **1996**.
19. R. O. Garay, H. Naarmann, K. Müllen, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1922-1927.

第二章

アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体の合成と構造

2.1 緒言

アントラセンの 1,8 位を *trans* ビニレンで連結した環状二量体 **1** は S. Akiyama らによって、アヌレンの研究の過程でアントラセンを縮合したアヌレン誘導体として合成された (Figure 2-1).¹ この化合物は UV-vis スペクトルが幅広いことから骨格が非平面構造であると報告されたが、溶解性が低いため詳しい構造や性質については調べられていない。一方、アントラセンの 10 位に Mes 基を導入すると、溶解性が向上し構造や動的挙動の解析に利用できることが知られている。² そこで、化合物 **1** の骨格に Mes 基を 1 個を導入した環状二量体 **2a** を合成し、構造や配座、動的挙動について調べることにした。また、ビニレンリンカー部に Me 基を導入した化合物 **2b** と Ph 基を導入した化合物 **2c** も合成し、置換基が与える構造や性質の違いを調べた。

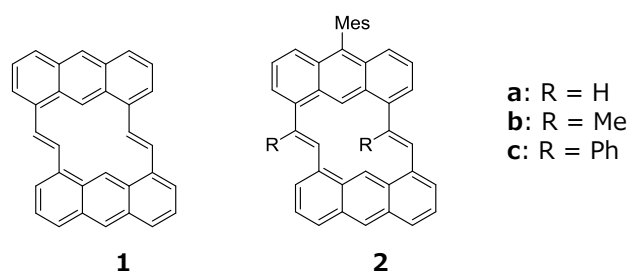


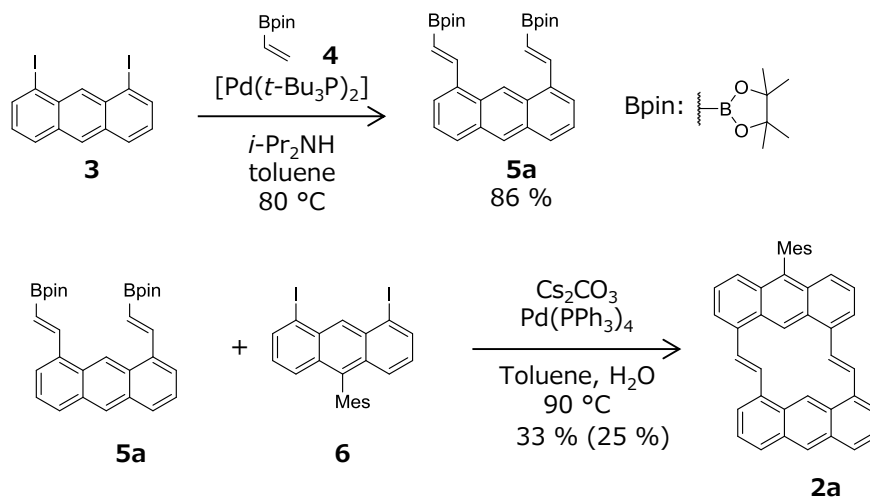
Figure 2-1. アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体

2.2. 結果と考察

2.2.1. アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体の合成

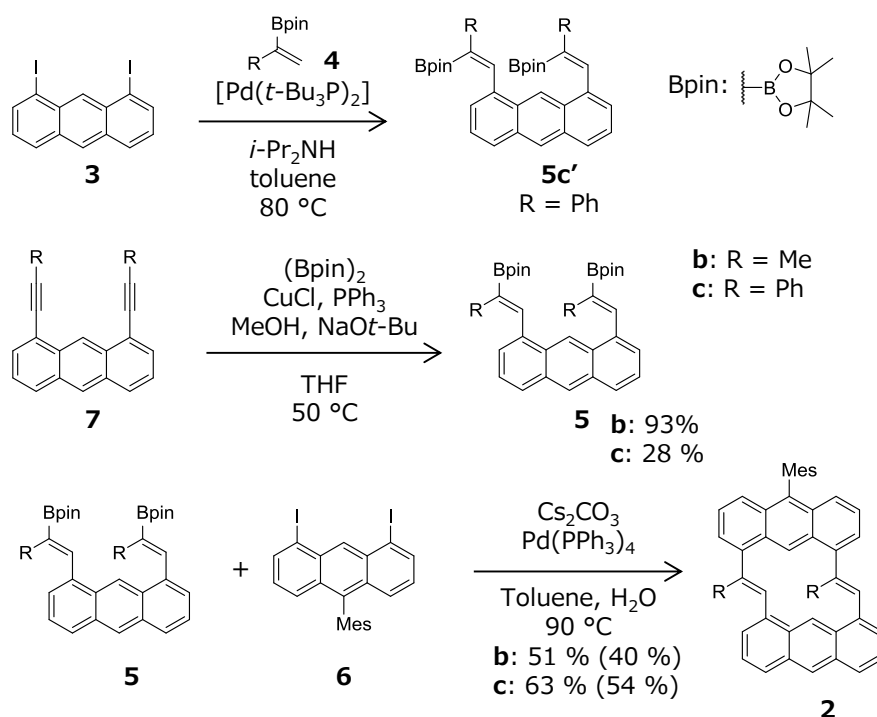
化合物 **1** は Wittig 反応により合成されているが、Itami らが報告したビニルボロン酸ピナコールエステル **4a** に Heck 反応と Suzuki-Miyaura カップリングを用いることで非対称芳香族ユニットを連結する方法を採用し、より短い経路で化合物 **2** を合成することを検討した。³ Heck 反応と Suzuki-Miyaura カップリングの連結の順番を検討した結果、先に Suzuki-Miyaura カップリングを行う経路はビニルボロン酸ピナコールエステルの反応性が低すぎて効率よく合成できなかったため、Heck 反応を先に行う経路で合成した。

環状二量体 **2a** の合成経路を Scheme 2-1 に示す。化合物 **3**⁴ とビニルボロン酸ピナコールエステル **4a** を Mizoroki-Heck 反応³ で連結すると、**5a** が 86 % で得られた。1,8-ジヨードアントロンとグリニャール反応で合成した化合物 **6**^{5a} と **5** の反応溶液中の濃度を 1.0×10^{-4} M の高希釈条件にして Suzuki-Miyaura カップリング³ により連結すると、**2a** を (33 %) で得ることができた。この時、 1.0×10^{-3} M の濃度で反応を行うと、**2a** (25 %) となり、濃度による収率への影響は僅かであった。



Scheme 2-1. 環状二量体 **2a** の合成経路.

同様の経路で **5b**, **5c** の合成を試みた (Scheme 2-2). **3** と **4b** を反応させて **5b** の合成を試みたが、反応性が低く、僅かに一置換体を得られたのみで **5b** を得ることはできなかった. また, **3** と **4c** を反応させたが, X 線結晶構造解析より *E* 体の **5c'** のみ生成することが分かった. そこで, 置換エチニルアントラセン **7b**^{5b} と **7c**⁴ にヒドロホウ素化を行うことで **5b** と **5c** を合成することにした. しかし, ピナコールボランを用いた条件でヒドロホウ素化を試みたが, 金属を用いない反応^{6a} と鉄触媒を用いた反応^{6b} では **5b** と **5c** を得ることはできなかった. CuCl を用いたヒドロホウ素化⁷ を行い **5b** と **5c** を得た. **5c** は位置異性体も生成するため低収率となった. 化合物 **2b** と **2c** の合成を **2a** と同様に行うと, 反応溶液中の濃度が 1.0×10^{-4} M の高希釈条件では, **2b** (51 %), **2c** (63 %) となり, 1.0×10^{-3} M の濃度では, **2b** (40 %), **2c** (54 %) となった. 濃度による収率への影響は **2a** と同様に小さかったが, 収率は **2a** より高い傾向にあった.



Scheme 2-2. 環状二量体 **2b**, **2c** の合成経路.

化合物 **2** は NMR と MS 分子イオンピーク (m/z : 522.2 (**2a**), 550.3 (**2b**), 674.3 (**2c**)) により同定した. アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体 **2** の ^1H NMR では, Mes 基 *o*-Me 基のピークが室温では一本のピークとして表れていた. このシグナルパターンは構造と動的挙動を反映した結果であり, 動的挙動に関する項 (2.2.4.項) で詳細に議論する.

2.2.2. X 線結晶構造解析

環状二量体 **2a**, **2b**, **2c** の単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行った. 得られた X 線構造の ORTEP 図を Figure 2-2 に示す. すべての結晶構造は, アントラセン 9 位の水素とビニレンの水素との立体障害により, 階段構造を取っていた. 二つのビニレンは同じ方向を向いており, アントラセンとビニレンの二面角は, **2a** が約 40.0°, **2b** が約 80°, **2c** が約 73°であった. 化合物 **2a** に比べて **2b** と **2c** の二面角が大きいことから, 置換基を導入することで立体障害が大きくなり二面角が大きくなっていることがわかった. 化合物 **2** の Mes 基のアントラセンに対する二面角は 75-88°であり, ほぼ直交していた.

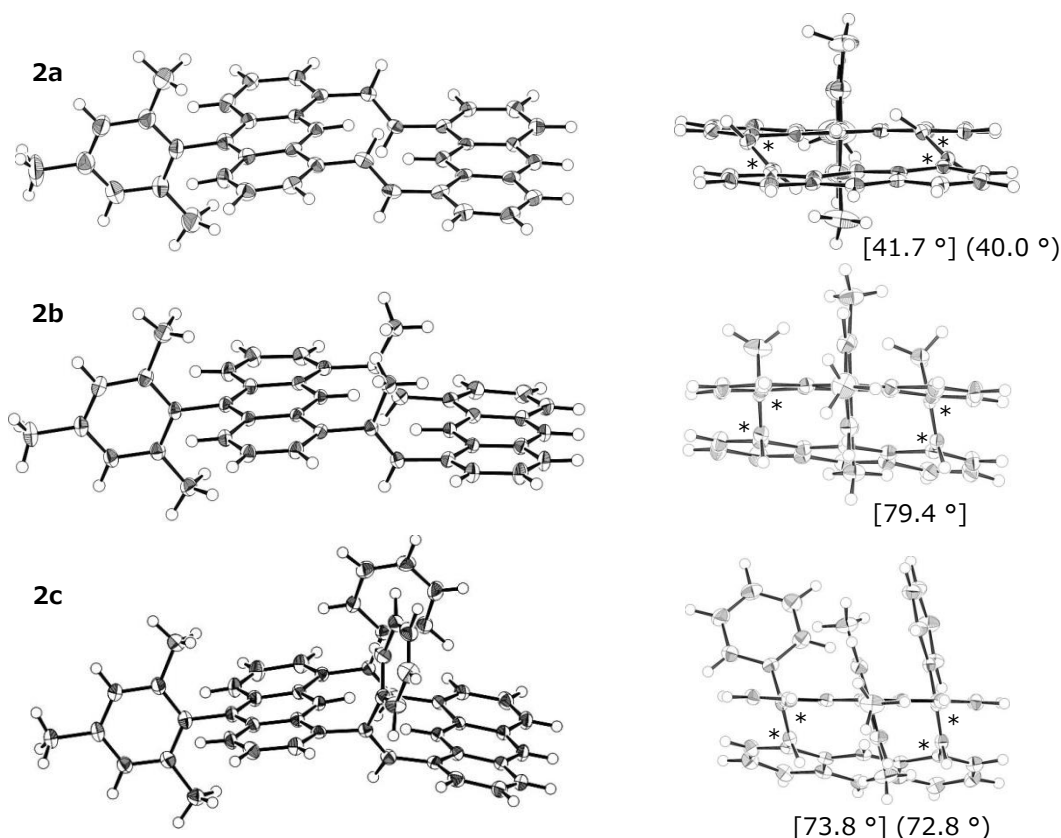


Figure 2-2. アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体 **2** の X 線結晶構造. 溶媒分子は除いた. 環状二量体 **2a** と **2c** は独立二分子の内の一つを示している. *: アントラセンとビニレンの二面角測定部. 角カッコ内は分子内のアントラセンとビニレンの二面角の平均値. カッコ内は独立 2 分子のもう一方の分子のアントラセンとビニレンの二面角の平均値.

2.2.3. 分子構造計算

アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体 **2** の分子構造を調べるために DFT 計算 (M05/6-31G(d)) を行った. 最適化によって得られた配座異性体の構造を Figure 2-3 に, 相対エネルギーを Table 2-1 に示す. ビニレンが同方向を向いた構造 (以下 *syn*) と逆方向に向いた構造 (以下 *anti*) から, それぞれ *syn-2* と *anti-2* の構造を得た. 最も安定な構造は X 線結晶構造に対応する *syn-2* であり, *anti* 体は *syn* 体よりも $9.0\text{--}11.1\text{ kJ mol}^{-1}$ 不安定であった.

環状二量体 **2** の HOMO, LUMO から π 共役の広がりを評価した (Figure 2-4). 化合物 **2a** の HOMO と LUMO は, アントラセンとビニレン全体に軌道が広がっていた. しかし **2b** はアントラセンとビニレンの二面角が大きいためアントラセンとビニレンの軌道が繋がっておらず, HOMO は一つのアントラセン, LUMO は二つのアントラセンに局在化していた. また, **2c** も同様に HOMO と LUMO が二つのアントラセンに局在化しており, ビニレンには軌道があまり広がっていなかった.

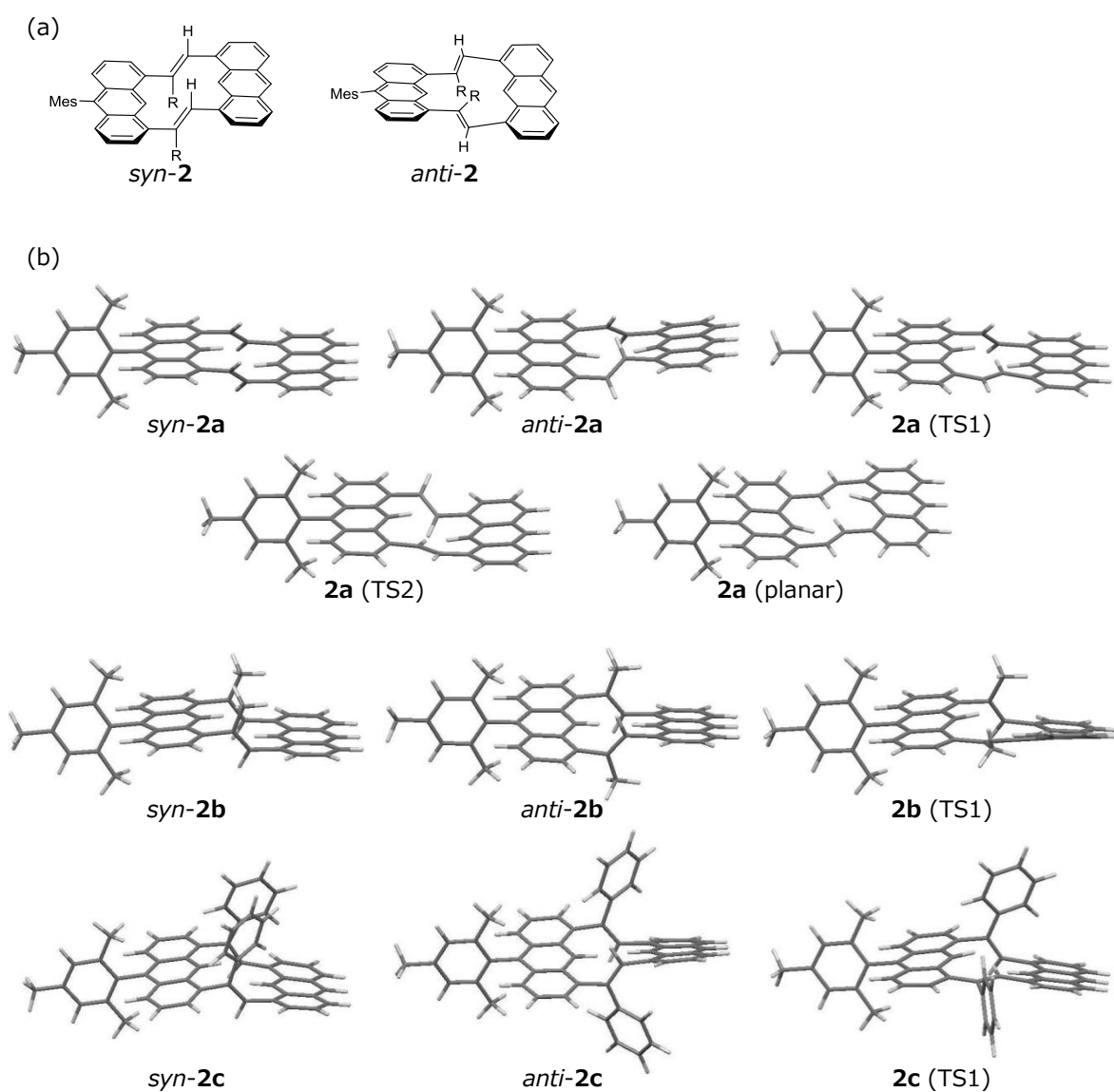


Figure 2-3. 環状二量体 **2a-c** の配座異性体. (a)構造式, (b) 計算構造. (M05/6-31G(d))

Table 2-1. 環状二量体 **2a-c** の配座異性体の相対エネルギー (DFT 計算: M05/6-31G(d)) と配座変換障壁の実測値

	$E / \text{kJ mol}^{-1}$					Observed barrier/ kJ mol^{-1}
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	TS1	TS2	planar	
2a	0	9.4	37.6	36.6	61.7	34 (168 K)
2b	0	9.0	72.0	—	—	70 (305 K)
2c	0	11.1	57.1	—	—	55.8 (273 K)

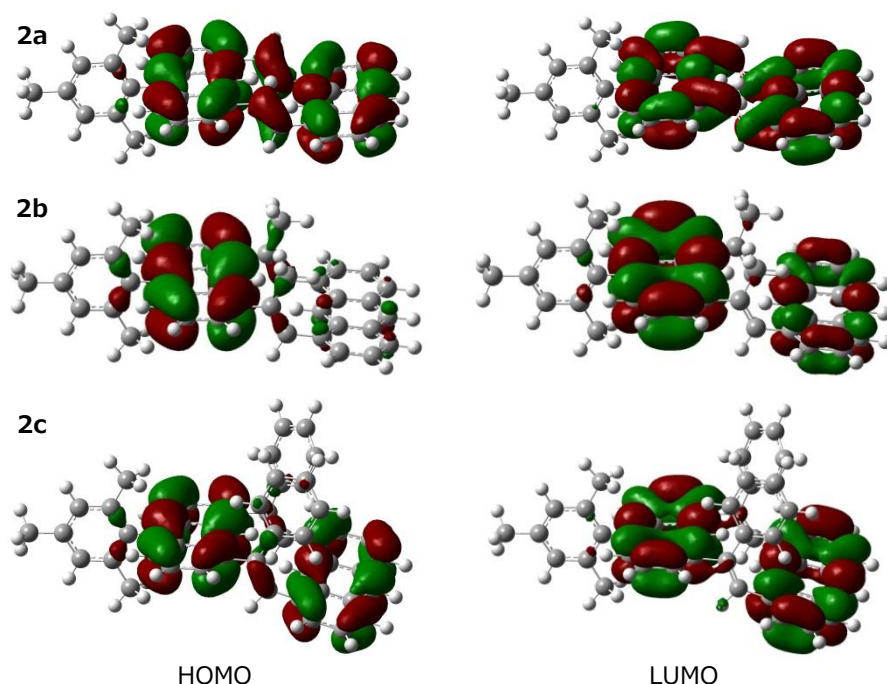


Figure 2-4. 化合物 **2a-c** のフロンティア軌道の MO 図. (M05/6-31G(d))

2.2.4. *trans*-ビニレン環状二量体の動的挙動

結晶構造と DFT 計算から階段構造の *syn-2* が安定構造であると考えられる. この *syn-2* の構造では, Mes 基が大きな回転障壁のためアントラセンに対して直交した配座で固定されており, 骨格の構造を反映して Mes 基 *o*-Me 基のピークが二本の一重線として現れると考えられる.² しかし, ¹H NMR の Mes 基 *o*-Me 基のピークは一本の一重線として表れていることから, 骨格の配座変換によりピークが平均化されていると考えられる. そこで, 環状二量体 **2** の動的挙動を調べるため温度可変 NMR を測定し, Mes 基 *o*-位 Me 基のピークを観察した (Figure 2-5).

温度可変 ¹H NMR を測定すると, 全ての **2** は, 一本だったピークが低温では二本のピークに分裂する線形変化を示した. 化合物 **2a** は -105 °C, **2b** は 32 °C, **2c** は -2 °C が融合温度であった. この線形変化は, *syn-2* から *syn-2'* へ変換する機構に対応しており, 高温では配座変換が速いためピークが平均化されるが, 低温では配座変換が遅いため Mes 基 *o*-Me 基のピークが区別されていることを意味する (Scheme 2-3). この線形変化から **2a** と **2b** をコアレス法, **2c** を完全線形解析法により活性化自由エネルギーを求めると, **2a** は 34 kJ mol⁻¹, **2b** は 70 kJ mol⁻¹, **2c** は 55.8 kJ mol⁻¹ となった.

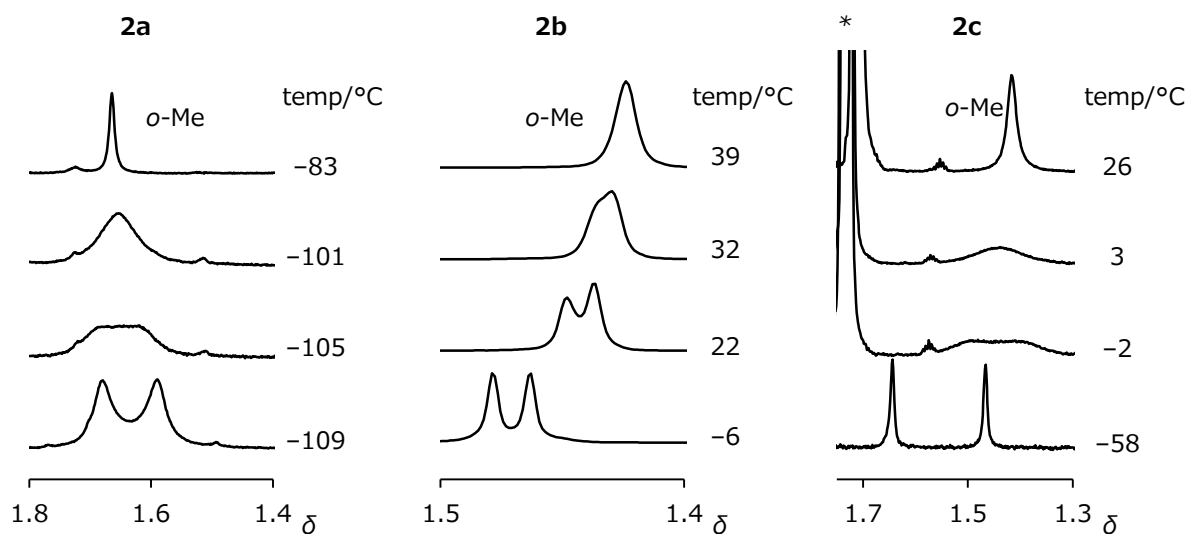
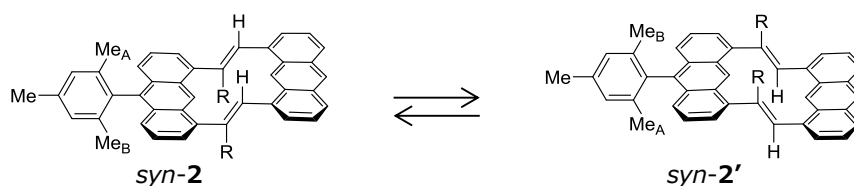


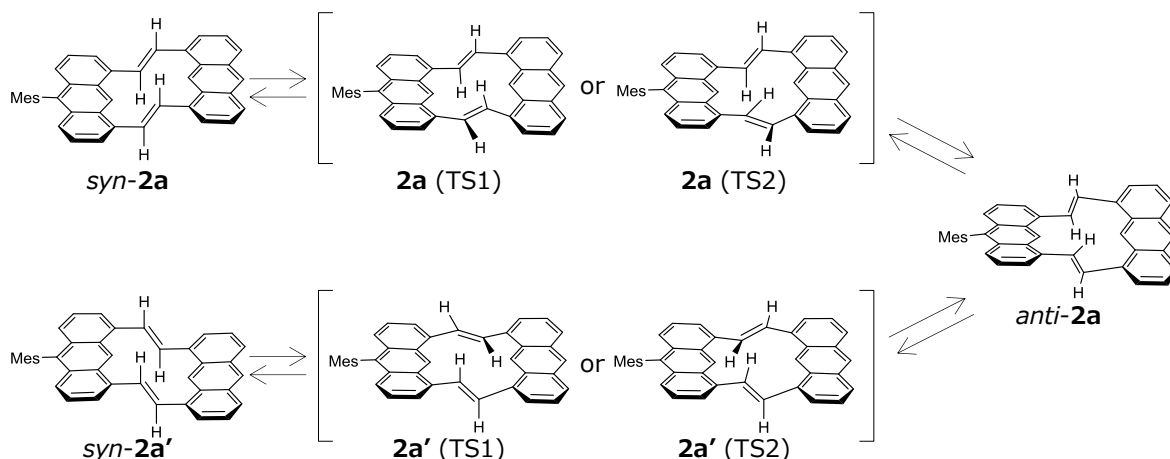
Figure 2-5. 環状二量体 **2** の温度可変 ^1H NMR 測定による Mes 基 *o*-Me の線形変化 (溶媒 **2a**: CD_2Cl_2 , **2b**, **2c**: toluene- d_8)



Scheme 2-3. 環状二量体 **2** の動的挙動. Me 基の A または B の記号は同じ化学シフトであることを示す.

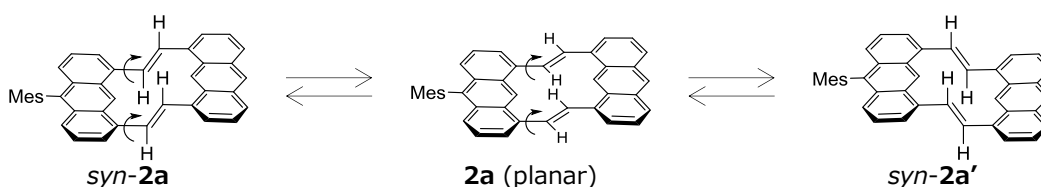
環状二量体 **2a** の *syn-2a* から *syn-2a'* への配座変換機構について調べるため, DFT 計算 (M05/6-31G(d)) で遷移状態を探索した. 配座変換はビニレンの回転によって起こり, ビニレンが一つずつ段階的に回転する機構と, ビニレンが二つ同時に回転する機構が考えられるので, この二つの機構の遷移状態を計算した (Scheme 2-4, Scheme 2-5).

まず, **2a** の一つのビニレンだけが回転する機構の遷移状態を調べた (Scheme 2-4). 一つのビニレンと二つのアントラセンを同一平面に固定して構造を最適化した後, 固定を外して遷移状態へ最適化した. その結果, **2a** (TS1), **2a** (TS2) が得られた. **2a** (TS1), **2a** (TS2) はビニレンの回転する向きの違いによる異性体なので, 以降はより安定な **2a** (TS2) について述べる. 化合物 **2a** の *syn* 体に比べ, **2a** (TS2) は 36.6 kJ mol^{-1} 不安定な構造であった. この構造は虚の振動の一つを示しており, この振動は平面に固定したビニレンが回転して *syn* 体または *anti* 体に変換する振動に対応していた. そのため, これらの構造は *syn-2a* と *anti-2a* の間の遷移状態であると決定した.



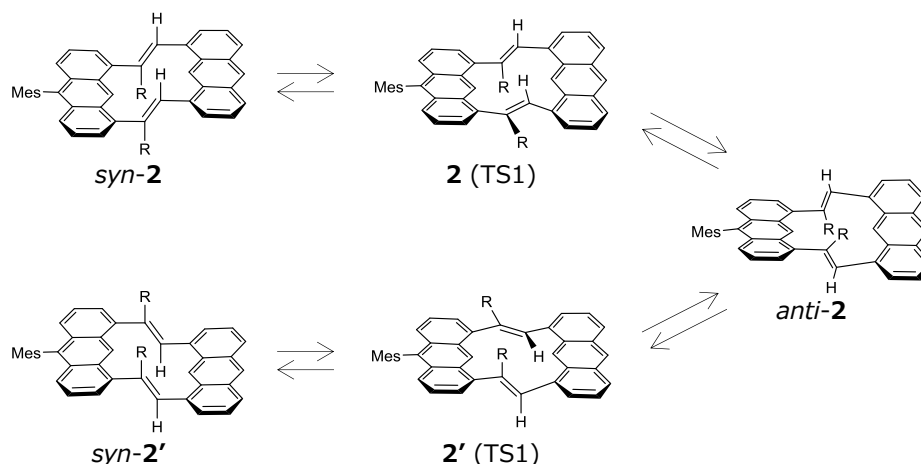
Scheme 2-4. 環状二量体 **2a** の段階的配座変換機構.

次に二つのビニレンが同時に回転する機構について調べた (Scheme 2-5). 遷移状態を探索するため、二つのビニレンを二つのアントラセンと同一平面に固定して安定構造に最適化すると、**2a** (planar) が得られた. この **2a** (planar) から遷移状態へ最適化するためビニレンの固定を外して遷移状態に最適化した. しかし、その結果得られた構造は **2a** (TS) であり、ビニレンが二つ同時に回転する機構の遷移状態は得られなかった. 環状二量体 **2a** (planar) は *syn-2a* に比べ 61.7 kJ mol^{-1} 不安定な構造であり、アントラセン 9-位の水素とビニレンの水素の立体障害により大環状部は大きく歪んでいた. そして **2a** (planar) は虚の振動を二つ示しており、二つのビニレンが同旋的に回転して *syn* 体になる振動と逆旋的に回転して *anti* 体になる振動に対応していた. これらのことからビニレンが二つ同時に回転する機構は遷移状態ではなく、ビニレンが一つずつ段階的に回転する機構が遷移状態であると決定した.



Scheme 2-5. 環状二量体 **2a** の同時回転配座変換機構.

化合物 **2a** と同様に、ビニレンに置換基の導入された **2b** と **2c** についても配座変換機構について調べた (Scheme 2-6). DFT 計算で遷移状態を計算すると、**2a** と同様に一つのビニレンが回転する機構の遷移状態となり、**2b** (TS1), **2c** (TS1) が得られ、*syn-2* 体と比べ、**2b** (TS1) は 72.0 kJ mol^{-1} , **2c** (TS1) は 57.1 kJ mol^{-1} 不安定な遷移状態として得られた. 二つのビニレンが同時に回転する機構は、置換基が必ず環の内側を通る必要があるため、起こらない機構である. この結果から、**2b** と **2c** も **2a** と同様にビニレンが一つずつ回転する機構で *syn-2* から *anti-2* を経て *syn-2'* になっていると決定した.



Scheme 2-6. 環状二量体 **2b** と **2c** の段階的配座変換機構. R = Me または Ph.

2.2.5. UV-vis, FL スペクトル

アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体 **2** の UV-vis と FL スペクトルを測定した. 環状二量体 **2** のスペクトルを Figure 2-6, 環状二量体 **2** と関連化合物 **8**, **9**⁸, **10**⁹ のスペクトルデータを Table 2-2 に示す. 環状二量体 **2a** の UV-vis スペクトルでは, 417 nm に幅広い吸収が観測された. **2a** の極大吸収波長は関連化合物の **8** より 6 nm, **9** より 18 nm, **10** より 11 nm 長波長シフトしており, 関連化合物より共役が広がっていることを示している. 環状二量体 **2a** の吸収帯が幅広いことは, **2a** の配座が複数あることが一つの原因だと考えられる.

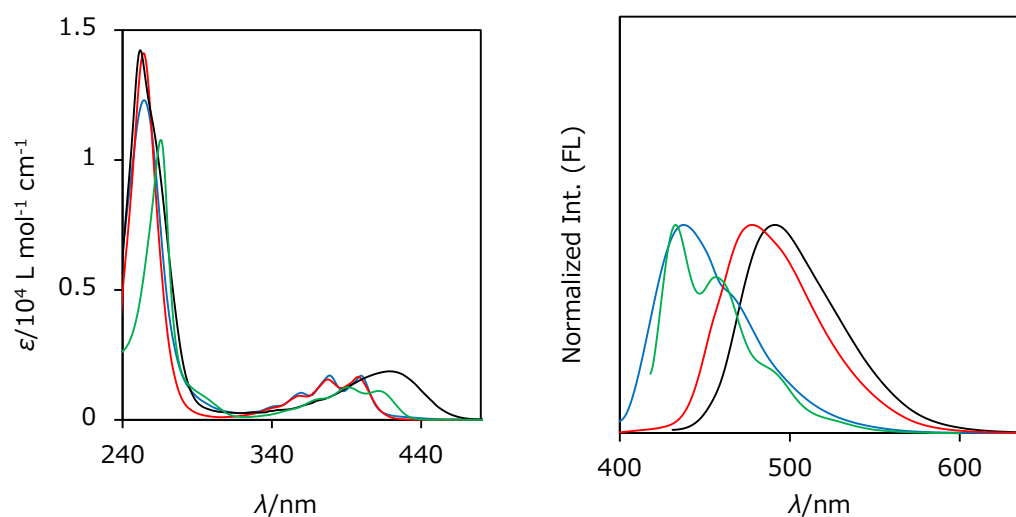


Figure 2-6. *trans*-ビニレン環状二量体 **2** および関連化合物の UV-vis (左), FL スペクトル (右). **2a** (黒), **2b** (青), **2c** (赤), **8** (緑).

FL スペクトルにおいて, 環状二量体 **2a** の極大蛍光波長は 491 nm (Φ_f 0.71) であり, Stokes shift は 74 nm と大きな値をとっていた. この大きな Stokes shift は, 基底状態と励起状態で構造が大きく変化

していることを示している。

これに対して、環状二量体 **2b** と **2c** の UV-vis スペクトルでは、極大吸収波長はそれぞれ 398 nm, 400 nm であり、スペクトルは微細構造を示していた。**2b** と **2c** の極大吸収波長が **2a** と比べて約 20 nm 短波長であることから、溶液中では **2b** と **2c** の共役が **2a** に比べて広がっていないことがわかった。これは X 線結晶構造解析と DFT 計算から得られた、アントラセンとビニレンの二面角が **2a** に比べて **2b** と **2c** は大きくなっている結果と一致する。また、長波長の吸収が微細構造を示すことから、**2a** に比べて配座の数が少ないことを示している。

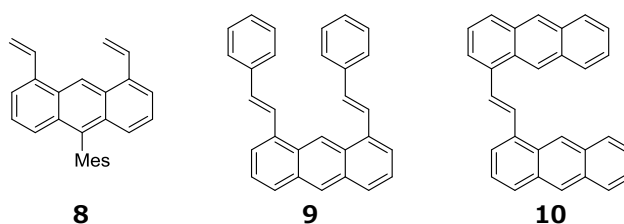
FL スペクトルにおいて、**2b** は極大蛍光波長が 438 nm であり、Stokes shift は 40 nm と小さい値であった。**2a** の Stokes shift の 74 nm に比べて **2b** が 40 nm と小さい値であったことは、**2a** に比べて **2b** は基底状態から励起状態への構造の変化が小さいことを示している。環状二量体 **2c** は極大蛍光波長が 478 nm であり、Stokes shift が 78 nm と大きい値であり、**2a** と同様に基底状態と励起状態で構造が大きく変化していることがわかった。

また、蛍光量子収率は、**2a** と **2b** がそれぞれ 0.71, 0.82 と高い値を示すのに対し、**2c** は 0.39 と低い値を示した。これは **2c** のビニレンに導入されている Ph 基の振動でエネルギーを熱として失活しているためだと考えられる。

Table 2-2. *trans*-ビニレン環状二量体 **2** と関連化合物 **8**, **9**, **10** の UV-vis, FL スペクトルデータ ^a

Compound	UV-vis		FL		
	λ_{\max}/nm (ϵ) ^b	$\lambda_{\text{edge}}/\text{nm}$ ^c	λ_{\max}/nm	Φ_{f} ^d	Stokes shift / nm [eV]
2a	417 (19000)	466	491	0.71	74 [0.45]
2b	398 (16500)	421	438	0.82	40 [0.284]
2c	400 (17000)	435	478	0.39	78 [0.506]
8	411 (11100)	436	433	0.48	22 [0.15]
9 ^e	399 (15000)	-	-	-	-
10 ^f	406 (20000)	-	-	-	-

a. CHCl₃ 溶液. b. モル吸光係数. c. 強度が λ_{\max} の 5 % となる吸収端. d. 絶対量子収率. e. CH₂Cl₂ 溶液. f. THF 溶液.



2.3. 要約

アントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体 **2** を, Heck 反応または hydroboration により合成した化合物 **5** と化合物 **7** の Suzuki-Miyaura カップリングにより合成した. X 線結晶構造解析により **2** は階段構造をとっているおり, ビニレンに置換基を導入することでアントラセンとビニレンの二面角が増大することがわかった. 温度可変 NMR を測定すると, 化合物 **2** の Mes 基 *o*-Me 基のピークが低温では一本から二本に分裂する線形変化を示し, これを解析すると, **2a** は 34 kJ mol^{-1} , **2b** は 70 kJ mol^{-1} , **2c** は 55.8 kJ mol^{-1} の障壁で 2 種類の *syn* 体間を配座変換していることが分かった. DFT 計算により, ビニレンが一つずつ段階的に回転する機構で配座変換していることがわかった. 環状二量体 **2** の UV-vis スペクトルを測定することにより, **2a** に比べて置換基を導入した **2b** と **2c** は共役が広がりにくくなっていることがわかった. FL スペクトルを測定することにより, **2a** と **2c** は基底状態と励起状態での構造の変化が大きい, **2b** は構造の変化が小さいことがわかった.

2.4. 実験の部

General. Melting points are uncorrected. Elemental analyses were performed with a Perkin-Elmer 2400 series analyzer. ^1H and ^{13}C NMR spectra were measured on a JEOL JNM-ECS400 spectrometer at 400 MHz and 100 MHz, respectively. Variable temperature ^1H NMR spectra were measured on a JEOL JNM-GSX400 spectrometer at 400 MHz or the JEOL JNM-ECS400 spectrometer. High-resolution mass spectra were measured on a JEOL MStation-700 spectrometer by FAB method or on a Bruker autoflex speed by MALDI-TOF/TOF method. UV-vis spectra were measured on a Hitachi U-3000 spectrometer with a 10 mm cell. Fluorescence spectra were measured on a JASCO FP-6500 spectrofluorometer with a 10 mm cell with the sample degassed by Ar gas immediately before measurements. Absolute fluorescence quantum yields were recorded on a Hamamatsu photonics C9920-02. Column chromatography was carried out with Merck Silica Gel 60 (70–230 mesh). Boronic acid pinacol esters were purchased from Aldrich.

Compound 5a. 1,8-Diiodoanthracene ⁴ (**3**, 3.00 g, 6.98 mmol) was dissolved in a mixture of degassed toluene (70 mL) and diisopropylamine (3.92 mL, 27.9 mmol). To the solution were added **4a** (3.58 mL, 20.9 mmol) and $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (357 mg, 0.699 mmol). The reaction mixture was heated at 80 °C for 24 h under Ar. After the mixture was filtered through Celite, the filtrate was evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with toluene/ CH_2Cl_2 1:1 eluent to give the desired compound as black oil. Yield 2.89 g (86%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.40 (24H, s), 6.36 (2H, d, $J = 18.2 \text{ Hz}$), 7.47 (2H, dd, $J = 6.8, 8.0 \text{ Hz}$), 7.75 (2H, d, $J = 6.8 \text{ Hz}$), 7.97 (2H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$), 8.40 (2H, d, $J = 18.2 \text{ Hz}$), 8.44 (1H, s), 9.09 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 24.91, 83.35, 118.47, 124.12, 125.26, 127.54, 129.15, 129.53, 131.59, 136.03, 146.65 (one aliphatic signal missing); HRMS (FAB) found: 482.2777

m/z $[M]^+$; calcd for $C_{30}H_{36}^{11}B_2O_4$ m/z 482.2810. The large coupling constant supports *E* stereochemistry for the ethenylene moieties.

1,8-Diiodo-9-mesitylanthracene (6) ⁵. To a solution of mesitylmagnesium bromide (1.0 mol L⁻¹ THF solution, 40.4 mL, 40.4 mmol) in THF (100 mL) was added 4,5-diiodo-9-anthrone ⁴ (3.00 g, 6.73 mmol) under Ar. After the solution was stirred for 24 h at room temperature, the reaction was quenched with NH₄Cl aq (60 mL). The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with ether (20 mL × 3). The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane eluent to give the desired compound as a yellow solid. Yield 3.12 g (85%); mp 247–251 °C (dec); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.65 (6H, s), 2.44 (3H, s), 7.05 (2H, dd, *J* = 6.8, 8.4 Hz), 7.07 (2H, s), 7.48 (2H, d, *J* = 6.8 Hz), 8.15 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 9.09 (1H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 20.12, 21.38, 100.98, 127.07, 127.16, 128.58, 130.65, 133.24, 133.89, 136.97, 137.51, 137.81, 137.94, 138.13; HRMS (FAB) found: m/z 547.9545 $[M]^+$; calcd for C₂₃H₁₈I₂ m/z 547.9498; Anal found: C, 50.23, H, 3.11%. calcd for C₂₃H₁₈I₂: C, 50.39, H, 3.31%.

Cyclic Dimer 2a. To a mixture of degassed toluene (200 mL) and water (20 mL) were added **5a** (10.1 mg, 20.9 μ mol, ca. 1.0×10^{-4} mol L⁻¹ in toluene), **6** (11.5 mg, 21.0 μ mol), Cs₂CO₃ (67.4 mg, 0.21 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (2.4 mg, 2.1 μ mol). The reaction mixture was heated at 90 °C for 48 h under Ar. After the mixture was filtered through Celite, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with ether (10 mL × 3). The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/CH₂Cl₂ 10:1 eluent to give the desired product (3.6 mg, 33%) as yellow crystals. The yield was 25% when the concentration of **5a** was 1.0×10^{-3} mol L⁻¹. Mp 290–301 °C (dec); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.78 (6H, s), 2.48 (3H, s), 7.13 (2H, s), 7.42 (2H, dd, *J* = 6.8, 8.8 Hz), 7.48 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.58 (2H, dd, *J* = 6.4, 8.4 Hz), 7.67 (2H, d, *J* = 6.8 Hz), 7.68 (2H, d, *J* = 6.4 Hz), 7.81 (4H, s), 8.04 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 8.56 (1H, s), 10.07 (1H, s), 10.08 (1H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 20.28, 21.42, 121.94, 122.64, 123.91, 125.65, 125.72, 125.75, 127.10, 127.71, 128.47, 130.20, 130.24, 130.34, 132.20, 133.54, 133.76, 136.80, 137.11, 137.23, 137.35, 137.76 (two aromatic signals missing); UV-vis (CHCl₃) λ_{\max} (ϵ) 252 (147000), 417 (19000) nm; FL (CHCl₃) λ_{\max} 491 nm, λ_{ex} 421 nm, Φ_f 0.71; HRMS (FAB) found: m/z 522.2308 $[M]^+$; calcd for C₄₁H₃₀ m/z 522.2348.

Reaction of 3 and 4b. This coupling reaction was similarly performed by using **3** (100 mg, 0.233 mmol), **4b** (0.131 mL, 0.697 mmol), and Pd(P^{*t*}Bu₃)₂ (11.9 mg, 0.0233 mmol) in toluene (5 mL) and

diisopropylamine (0.131 mL, 0.932 mmol) as the synthesis of **5a**. Even though the reaction mixture was heated at 80 °C for 72 h, the most of the starting material was recovered. A small amount of the mono-coupling product was obtained: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.40 (12H, s), 1.87 (3H, d, $J = 1.6$ Hz), 7.15 (1H, dd, $J = 7.2, 8.4$ Hz), 7.41 (1H, d, $J = 6.8$ Hz), 7.51 (1H, dd, $J = 7.2, 8.4$ Hz), 7.91 (1H, br), 7.95 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.99 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 8.09 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 8.37 (1H, s), 8.77 (1H, s); HRMS (FAB) found: m/z 470.0933 $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}^{11}\text{BiO}_2$ m/z 470.0914.

1,8-Bis(1-propynyl)anthracene (7b). To a solution of 1,8-diethynylantracene ¹⁰ (1.00 g, 4.42 mmol) in anhydrous THF (100 mL) was slowly added BuLi (1.6 mol L^{-1} hexane solution, 11.1 mL, 17.8 mmol) with a syringe at -78 °C under Ar. After this solution was stirred at that temperature for 1 h, and MeI (2.75 mL, 44.2 mmol) was added. The solution was stirred at that temperature at 1 h, and then at room temperature for 1 h. The reaction mixture was treated with aq. NH_4Cl (20 mL), and the organic solvents were evaporated. The organic materials were extracted with CH_2Cl_2 (20 mL \times 3). The combined organic layer was dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/ CH_2Cl_2 3:1 eluent to give the desired compound as a yellow solid. Yield 1.04 g (93 %); mp 200–203 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.30 (6H, s), 7.40 (2H, dd, $J = 6.8, 8.8$ Hz), 7.63 (2H, d, $J = 6.8$ Hz), 7.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 8.40 (1H, s), 9.40 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 4.81, 78.17, 91.50, 122.37, 124.37, 125.21, 127.20, 128.24, 129.69, 131.60, 131.93; HRMS (FAB) found 254.1081 m/z $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ m/z 254.1096; Anal found: C, 94.05, H, 5.73 %. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$: C, 94.45, H, 5.55 %.

Compound 5b. A mixture of CuCl (19.5 mg, 0.197 mmol), NaO^tBu (75.7 mg, 0.788 mmol), and PPh_3 (103 mg, 0.393 mmol) was suspended in THF (25 mL) under Ar. After this mixture was stirred for 30 min, bis(pinacolato)diboron (1.50 g, 5.91 mmol) was added. After this mixture was further stirred for 10 min, **7b** (500 mg, 1.97 mmol) and MeOH (0.64 mL, 16 mmol) were added. The reaction mixture was heated at 50 °C for 1h, and then filtered through Celite. The filtrate was evaporated, and the residue was dissolved in CHCl_3 (20 mL). This organic layer was washed with 1 mol L^{-1} aq. HCl (10 mL \times 3) and aq. NaCl (10 mL), dried over MgSO_4 , and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/ethyl acetate 40:1 eluent to give 932 mg (93 %) of the desired product as brown oil. Yield 932 mg (93%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.37 (24H, s), 1.87 (6H, s), 7.34 (2H, d, $J = 6.8$ Hz), 7.44 (2H, dd, $J = 6.8, 8.4$ Hz), 7.82 (2H, s), 7.93 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 8.44 (1H, s), 8.54 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ

16.74, 25.09, 83.57, 121.45, 124.83, 126.65, 127.46, 127.87, 130.16, 131.77, 135.76, 141.33 (one aliphatic signal missing); HRMS (FAB) found 510.3113 m/z $[M]^+$; calcd for $C_{32}H_{40}^{11}B_2O_4$ m/z 510.3113.

Cyclic dimer 2b. This compound was similarly synthesized from **5b** (10.0 mg, 19.6 μ mol), **7** (10.7 mg, 19.5 μ mol), Cs_2CO_3 (63.6 mg, 0.195 mmol), and $Pd(PPh_3)_4$ (2.25 mg, 1.95 μ mol) as the synthesis of **2a**. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/ CH_2Cl_2 10:1 eluent to give the desired product as yellow solid. The yield was 5.5 mg (51%) at ca. 1.0×10^{-4} mol L^{-1} and 4.3 mg (40%) at ca. 1.0×10^{-3} mol L^{-1} . Mp 167–169 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 1.81 (6H, s), 2.10 (6H, s), 2.49 (3H, s), 7.31 (2H, s), 7.15 (2H, s), 7.40 (2H, dd, $J = 6.4, 8.8$ Hz), 7.48 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.51–7.53 (4H, m), 7.58 (2H, dd, $J = 6.8, 8.8$ Hz), 8.05 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 8.57 (1H, s), 9.62 (2H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 20.38, 21.02, 21.43, 122.94, 123.66, 123.82, 125.25, 125.33, 125.51, 126.97, 127.29, 128.43, 129.23, 130.14, 130.18, 130.76, 132.03, 135.17, 136.56, 136.76, 137.26, 137.84, 141.47, 143.89 (one aromatic signal missing); UV-vis ($CHCl_3$) λ_{max} (ϵ) 254 (141000), 359 (9240), 378 (15500), 398 (16500) nm; FL ($CHCl_3$) λ_{max} 438 nm, λ_{ex} 398 nm, Φ_f 0.82; HRMS (FAB) found 550.2659 m/z $[M]^+$; calcd for $C_{43}H_{34}$ m/z 550.2661.

Reaction of 3 and 4c. This reaction was similarly performed with **3** (300 mg, 0.698 mmol), **4c** (483 mg, 2.10 mmol), and $Pd(P^tBu_3)_2$ (35.7 mg, 0.0699 mmol) in toluene (15 ml) and diisopropylamine (0.39 mL, 2.77 mmol) as the synthesis of **5a**. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/ethyl acetate 5:1 to give compound **5c'** (*E/E* product) as a brown solid. The stereochemistry was confirmed by X-ray analysis (Figure 2-7). Yield 342 mg (77%); mp 172–174 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 1.11 (24H, s), 7.28–7.33 (6H, m), 7.42 (2H, dd, $J = 6.8, 8.8$ Hz), 7.58–7.60 (6H, m), 7.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 8.03 (2H, s), 8.43 (1H, s), 8.96 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 24.80, 83.93, 121.88, 125.04, 125.31, 127.01, 127.07, 127.25, 128.20, 128.62, 130.50, 131.76, 137.26, 138.64, 142.40 (one aliphatic signal missing); HRMS (FAB) found 634.3436 m/z $[M]^+$; calcd for $C_{42}H_{44}^{11}B_2O_4$ m/z 634.3426.

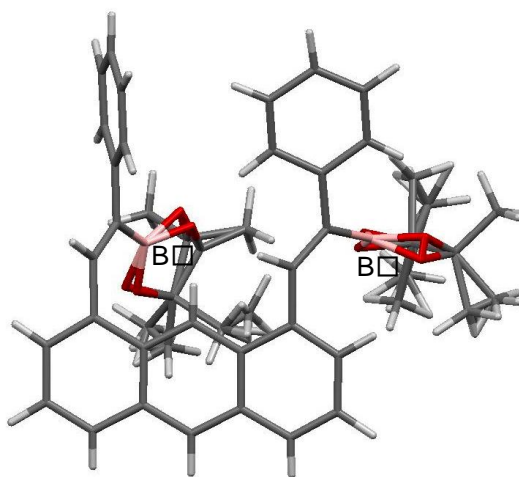


Figure 2-7. X-ray structure of compound **5c'**. Bpin groups are disordered. Recrystallized from chloroform/hexane. Formula $C_{42}H_{44}B_2O_4$, $M = 634.39$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.864(7)$, $b = 13.188(8)$, $c = 13.469(8)$ Å, $\alpha = 108.677(9)$, $\beta = 93.807(9)$, $\gamma = 99.535(10)^\circ$, $V = 1788.1(19)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.178$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.073$ mm⁻¹. Number of data 14050, number of data used 7747 ($I > 2.0\sigma(I)$), $R1 = 0.0724$, $wR2 = 0.2024$, GOF = 1.096. CCDC 1407433.

Compound 5c. This compound was similarly prepared from **7c**⁴ (900 mg, 2.38 mmol), bis(pinacolato)diboron (1.81 g, 7.13 mmol), CuCl (23.6 mg, 0.238 mmol), NaO^{*t*}Bu (91.5 mg, 0.952 mmol), PPh₃ (125 mg, 0.477 mmol), and MeOH (769 μ L, 19.0 mmol) in THF (45 mL) as the synthesis of **5b**. The crude product was purified by chromatography on silica gel with CHCl₃ eluent to give 421 mg (28 %) of the desired product as yellow solid. Mp 208–211 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.42 (24H, s), 7.00–7.11 (12H, m), 7.18 (2H, dd, $J = 7.2, 8.4$ Hz), 7.79 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.97 (2H, s), 8.33 (1H, s), 8.55 (1H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 25.13, 83.98, 121.39, 124.85, 126.23, 127.54, 127.89, 127.94, 127.99, 129.68, 131.61, 135.85, 140.30, 142.68 (one aliphatic signal and one aromatic signal missing); HRMS (FAB) found 634.3464 m/z [M]⁺; calcd for $C_{42}H_{44}B_2O_4$ m/z 634.3426. This reaction also gave several other isomers, which were not separable by conventional chromatography.

Cyclic Dimer 2c. This compound was similarly synthesized from **5c** (10.0 mg, 15.8 μ mol), **6** (8.68 mg, 15.8 μ mol), Cs₂CO₃ (51.3 mg, 0.157 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (1.83 mg, 1.58 μ mol) as the synthesis of **2a**. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/CH₂Cl₂ 10:1 eluent to give the desired product as yellow solid. The yield was 6.7 mg (63%) at ca. 1.0×10^{-4} mol L⁻¹ and 5.7 mg (54%) at ca. 1.0×10^{-3} mol L⁻¹. Mp 300–310 °C (dec); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.81 (6H, s), 2.48 (3H, s), 6.76 (4H, t, $J = 8.0$ Hz), 6.89 (2H, t, $J = 7.2$ Hz), 7.02 (4H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.13 (2H, s), 7.37 (2H, s), 7.42–7.50 (8H,

m), 7.66 (2H, d, $J = 6.4$ Hz), 7.99 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 8.51 (1H, s), 9.77 (1H, s), 9.86 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.52, 21.44, 123.92, 124.47, 124.99, 125.40, 125.45, 125.58, 125.72, 126.98, 127.29, 127.82, 128.45, 130.17, 131.02, 131.19, 131.38, 131.90, 135.07, 136.49, 136.75, 137.29, 137.90, 138.74, 142.33, 143.72 (two aromatic signals missing); UV-vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) 255 (123000), 360 (10400), 379 (17000), 400 (17000) nm; FL (CHCl_3) λ_{max} 478 nm, λ_{ex} 377 nm, Φ_f 0.39; HRMS (FAB) found 674.2988 m/z $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{38}$ m/z 674.2974.

1,8-Diethenyl-9-mesitylanthracene (8).¹¹ To a solution of **6** (500 mg, 912 μmol) in toluene (50 mL) were added tributylethynyltin (0.800 mL, 2.75 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (105 mg, 90.2 μmol). The solution was refluxed for 24 h under Ar atmosphere. The solvent was evaporated, and the residue was separated by chromatography on 20wt% K_2CO_3 silica gel with hexane as eluent to give the desired product (206 mg, 65 %) as yellow solid. Mp 204–205 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.69 (6H, s), 2.45 (3H, s), 5.59 (2H, dd, $J = 1.4, 10.8$ Hz), 5.89 (2H, dd, $J = 1.4, 17.0$ Hz), 7.08 (2H, s), 7.31 (2H, dd, $J = 6.8, 9.0$ Hz), 7.42 (2H, d, $J = 9.0$ Hz), 7.60 (2H, d, $J = 6.8$ Hz), 7.70 (2H, $J = 10.8, 17.0$ Hz), 8.97 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.12, 21.39, 117.58, 118.61, 123.46, 125.63, 126.18, 128.39, 129.63, 129.78, 135.05, 135.14, 136.66, 136.79, 137.28, 137.64; UV (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) 266 (108000), 391 (12500), 411 (11100) nm; FL (CHCl_3) λ_{max} 433, 456 nm, λ_{ex} 412 nm, Φ_f 0.48; HRMS (FAB) found m/z 348.1922 $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}$ m/z 348.1878; Anal found: C 92.67, H 6.95%. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}$: C 93.06, H 6.94%.

VT NMR Measurements. ^1H NMR spectra were measured at variable temperatures in toluene- d_8 (**2b** and **2c**) or in CD_2Cl_2 (**2a**) on a JEOL JNM-ECS400 spectrometer at 400 MHz (Figure S1). The sample temperature was monitored by a thermocouple after calibration with the ^1H NMR chemical shifts of a methanol sample or a 1,2-ethanediol sample. For **2a**, the signal due to the *o*-Me groups decoalesced at –105 $^\circ\text{C}$ (168 K). The chemical shift difference ($\Delta\nu/\text{Hz}$) was estimated to be 42 Hz, even though the signals were still broad at –109 $^\circ\text{C}$, the lowest attainable temperature. The rate constant at the coalescence temperature (T_c) was calculated by the empirical equation for the coalescence method, $k = (\pi/\sqrt{2}) \cdot \Delta\nu$, to be $k = 152 \text{ s}^{-1}$.¹² This value corresponded to the free energy of activation ΔG^\ddagger at T_c to be 34 kJ mol^{-1} . For **2b**, the *o*-Me signals coalesced at 32 $^\circ\text{C}$ (305 K) and the $\Delta\nu$ was approximately 3 Hz. These values afforded $k = 6.7 \text{ s}^{-1}$ and $\Delta G^\ddagger = 70 \text{ kJ mol}^{-1}$ at T_c in a similar manner. The total line shape analyses of the *o*-Me signals of **2c** were performed by the DNMR3K program (Figure 2-8).¹³ The line shape changes were analyzed as 2-site

mutual exchanges ($A \rightleftharpoons X$). The chemical shift difference ($\Delta\nu$) was assumed to be a linear function of the temperature ($t/^{\circ}\text{C}$) as $\Delta\nu = -0.247\ t + 56.9$ (Hz), and the spin-spin relaxation time (T_2/s) was fixed at 0.06. Rate constants are as follows: k/s^{-1} ($t/^{\circ}\text{C}$) = 15 (-21.7), 25 (-16.5), 40 (-11.4), 65 (-6.5), 100 (-1.5), 170 (3.3), 250 (8.1), 350 (12.7). The Eyring plot of these data afforded the following kinetic parameters: $\Delta H^{\ddagger} = (53.3 \pm 1.8) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger} = (-9.1 \pm 6.7) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta G^{\ddagger}_{273} = (55.8 \pm 3.8) \text{ kJ mol}^{-1}$.

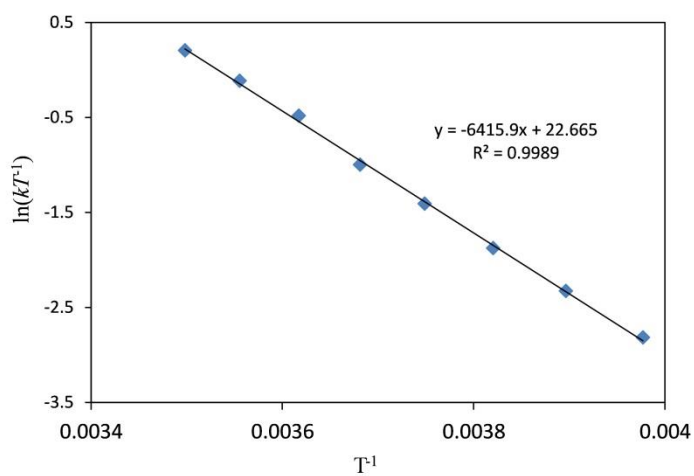
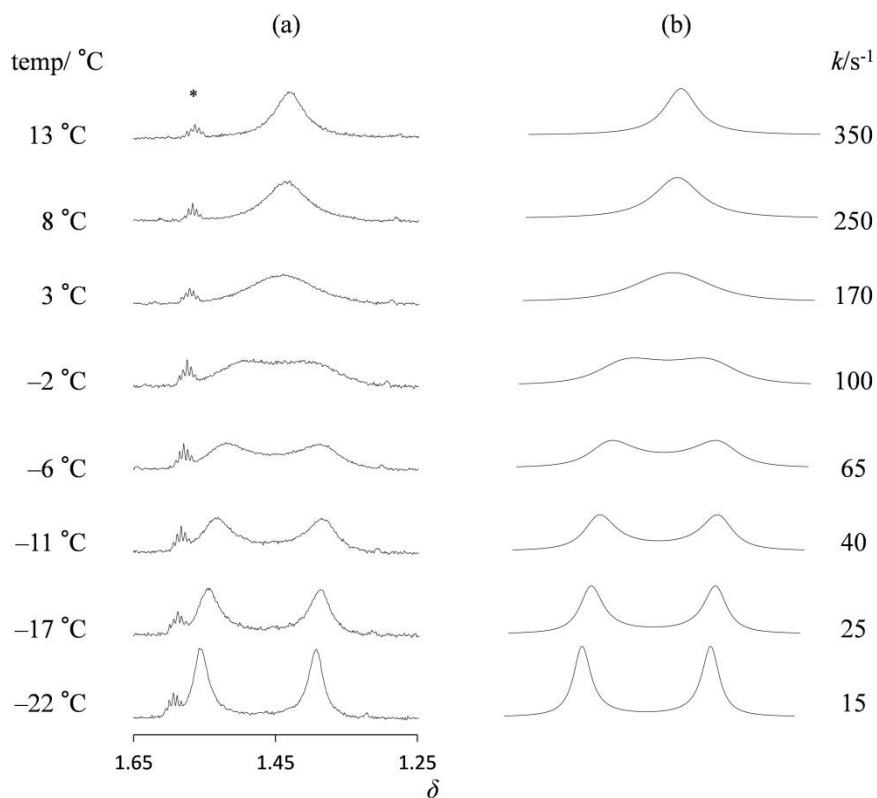


Figure 2-8. Observed and calculated ^1H NMR signals due to the *o*-Me protons at variable temperatures and Eyring plot for **2c**.

DFT Calculations. Calculations were carried out with Gaussian 09¹⁴ program on a Windows computer. The structures were optimized by the hybrid DFT method at the M05/6-31G(d) level. The frequency analysis gave no imaginary frequency for each energy minimum structure, one imaginary frequency for transition state structure, and two imaginary frequencies for nearly planar structure. The calculations of excited states were carried out by the TDDFT method at the same level.

X-ray Analysis. Single crystal of **2a**, **2b** and **2c** were obtained by crystallization from suitable solvents. Diffraction data were collected on a Rigaku Varimax imaging plate diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$) to a maximum 2θ value of 55.0° at -150°C . The structure was solved by the direct method (SHELXS97)¹⁵ and refined by the full-matrix least squares method (SHELXL97).¹⁶ Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were included in fixed positions. **2a** (CCDC 953893): Recrystallized from benzene/ethanol. Formula $(\text{C}_{41}\text{H}_{30}) \cdot 0.25(\text{C}_6\text{H}_6)$, $M = 1084.35$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.130(2)$, $b = 15.080(3)$, $c = 18.842(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.300(12)$, $\beta = 92.311(17)$, $\gamma = 110.700(9)^\circ$, $V = 2892.3(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.245 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.070 \text{ mm}^{-1}$. Number of data 24518, number of data used 12959 [$I > 2.0\sigma(I)$], $R1 = 0.0890$, $wR2 = 0.1801$, $\text{GOF} = 1.075$. CCDC 953893. **2b** (CCDC 1407436): Recrystallized from benzene/ethanol. Formula $\text{C}_{43}\text{H}_{34} \cdot 1.5(\text{C}_6\text{H}_6)$, $M = 667.86$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.318(3)$, $b = 12.288(3)$, $c = 15.711(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.516(3)$, $\beta = 90.952(3)$, $\gamma = 109.733(3)^\circ$, $V = 1821.7(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.218 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.069 \text{ mm}^{-1}$. Number of data 16025, number of data used 8187 ($I > 2.0\sigma(I)$), $R1 = 0.0528$, $wR2 = 0.1268$, $\text{GOF} = 1.055$. **2c** (CCDC 1407435): Recrystallized from benzene/ethanol. Formula $(\text{C}_{53}\text{H}_{38}) \cdot 1.5(\text{C}_6\text{H}_6)$, $M = 792.00$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.0012(13)$, $b = 14.897(2)$, $c = 29.721(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.707(4)$, $\beta = 84.409(5)$, $\gamma = 83.905(5)^\circ$, $V = 4330.5(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.215 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.069 \text{ mm}^{-1}$. Number of data 38314, number of data used 19509 ($I > 2.0\sigma(I)$), $R1 = 0.0756$, $wR2 = 0.1512$, $\text{GOF} = 1.071$.

2.5. 参考文献

1. S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3158-3160.
2. a) S. Toyota, T. Oki, M. Inoue, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 978-980. b) M. Yoshikawa, S. Imigi, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 559-561; c) Y. Yamamoto, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, H. Sato, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1370-1375

3. a) K. Itami, K. Tonogaki, T. Nokami, Y. Ohashi, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2404–2409.
b) K. Itami, K. Tonogaki, Y. Ohashi, J. Yoshida, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4093–4096.
4. M. Goichi, K. Segawa, S. Suzuki, S. Toyota, *Synthesis* **2005**, 2116–2118.
5. a) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1499–1501. b) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1591–1602.
6. a) C. E. Tucker, J. Davidson, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3482–3485. b) M. Haberberger, S. Enthaler, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 50–54.
7. H. R. Kim, J. Yun, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2943–2945.
8. K. U. Klabunde, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1491–1497.
9. Y. Takeuchi, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3183–3187.
10. H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183.
11. D. C. Harrowven, D. P. Curran, S. L. Kostiuk, I. L. Wallis-Guy, S. Whiting, K. J. Stenning, B. Tang, E. Packard, L. Nanson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6335–6337.
12. M. Ōki, *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH, Deerfield Beach, **1985**.
13. DNMR3K program. G. Binsch, *Top. Stereochem.* **1968**, *3*, 97. D. Kleier and G. Binsch, QCPE #165, Indiana University, Bloomington, IN, USA.
14. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

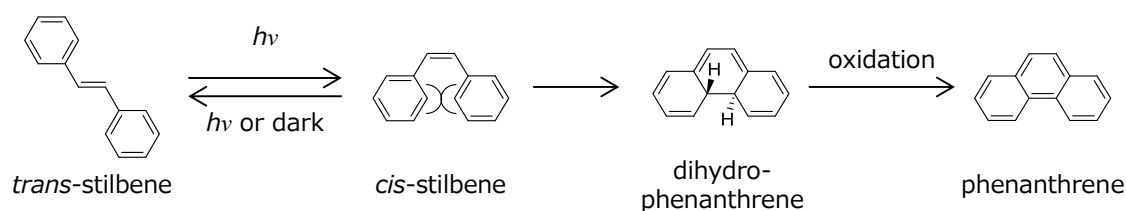
15. G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
16. G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

第三章

アントラセン-*cis*-ビニレン環状二量体の合成と構造

3.1. 緒言

芳香族ユニットをビニレンで連結した π 共役化合物の *cis-trans* 異性体としてスチルベンの性質がよく研究されている (Scheme 3-1). ¹ スチルベンには *trans* と *cis* で構造や性質が異なる. *trans*-スチルベンは共役が効果的に広がるのに対し, *cis*-スチルベンは立体障害のため平面構造をとれず共役があまり広がらない. 光により *trans*-スチルベンと *cis*-スチルベン間での異性化が起きる. また, *cis*-スチルベンは二つのフェニル基が接近しているため, 光により励起された後二つのフェニル基が反応してジヒドロフェナントレンとなり, さらに酸化されてフェナントレンになる反応が知られている.



Scheme 3-1. スチルベンの構造と異性化, 光反応

また, H.-D. Becker らはアントラセンの 9-位同士を *trans*-ビニレンリンカーで連結した化合物 *trans*-**A** または *cis*-ビニレンリンカーで連結した化合物 *cis*-**A** を合成し報告している. *trans*-ビニレン連結体は立体障害のため非平面構造となり *cis*-ビニレンでは折れ曲がり構造となること, UV-vis スペクトルにおいて *trans*-**A** は 400 nm 付近に幅広い吸収を示すのに対し, *cis*-**A** は 400 nm 付近にアントラセン由来の微細構造を持つ吸収を示すと報告している. このようにビニレンで連結した化合物は, *trans*-ビニレンと *cis*-ビニレンで構造や性質が大きくことが知られている. ²

第二章ではアントラセン-*trans*-ビニレン環状二量体が階段状構造をとり, ビニレンリンカーの回転による配座変換で特徴的な挙動を示すことを明らかにした. これに対してアントラセン-*cis*-ビニレン環状二量体 **1** は折れ曲がり構造となることが期待されることから, *trans*-ビニレン環状二量体とは異なる性質を示すと考えられる (Figure 3-1). そこで, *cis*-ビニレン環状二量体 **1** を合成し, その構造や性質を調べることとした. また, その構造異性体である *trans*-ビニレン環状二量体 **2** も第二章の合成法を用いて合成し, *cis*-ビニレン環状二量体 **1** と比較した. 合成の過程で得られたエチレン環状二量体 **3** についても, その構造と性質について 3.2.7.項で述べる. 環状体の Mes 基は, 溶解性と安定性の向上と, 構造の解析に用いるために導入した. ^{3,4,5}

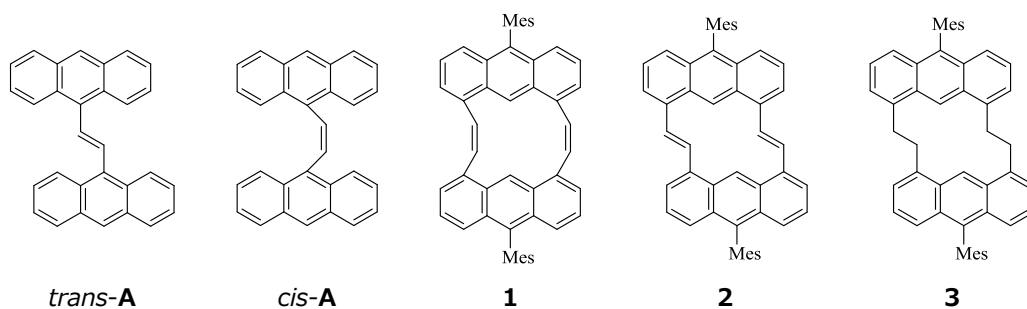
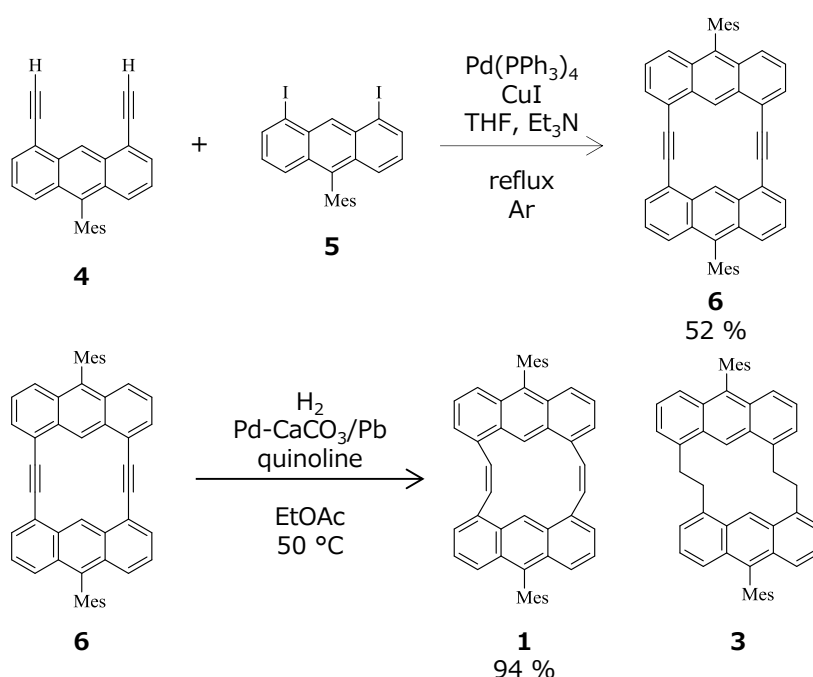


Figure 3-1. アントラセン-ビニレン二量体とアントラセン-エチレン環状二量体 **3**.

3.2. 結果と考察

3.2.1. アントラセン-*cis*-ビニレン環状二量体の合成

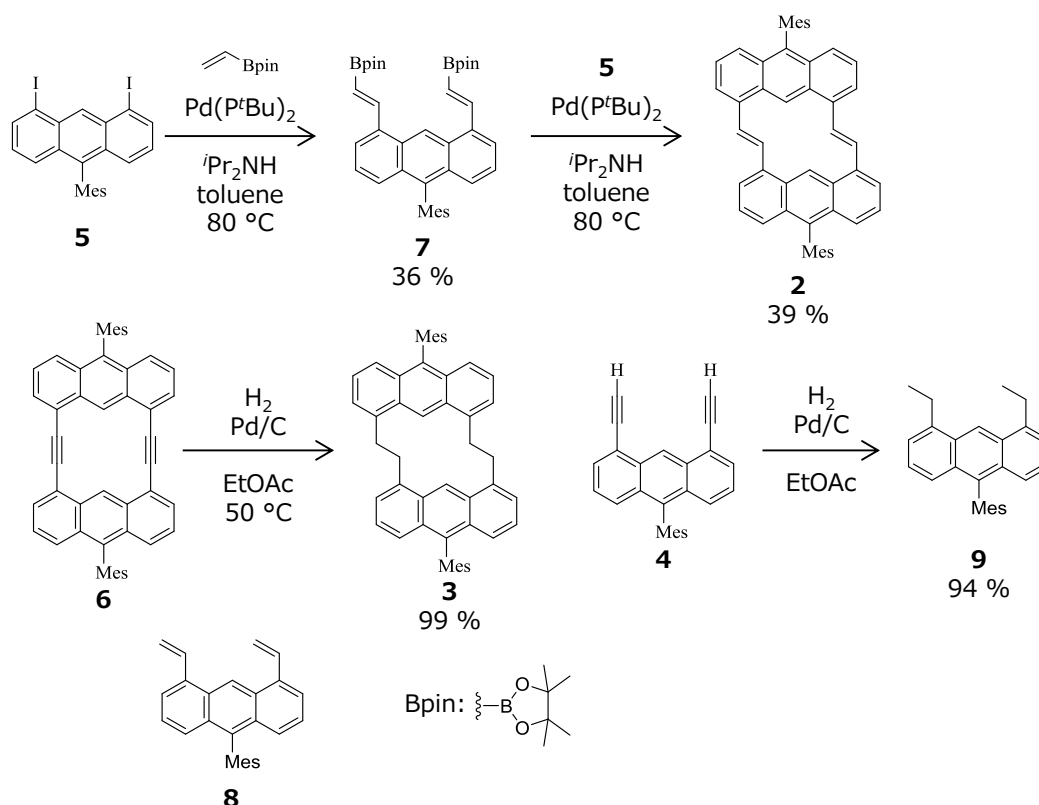
アントラセン-*cis*-ビニレン環状二量体 **1** は Lindlar 触媒による接触水素化を用いて合成した (Scheme 3-2). まず化合物 **4**^{5a} と化合物 **5**⁴ を用いて既知の Sonogashira カップリング条件で連結することにより, アセチレン連結環状二量体 **6** を収率 (52 %) で得た.⁶ 次に, **6** を H.-D. Becker らの条件を参考に, 酢酸エチル中 Lindlar 触媒存在下接触水素化を行った.⁷ その結果, **1** を少量確認したが, さらに水素化されたアントラセン-エチレン環状二量体 **3** が多く得られた. また MS スペクトルから, *cis*-ビニレン体 **1** のビニレンが一つ水素化された化合物の同位体イオンピークを確認した (m/z 642). そこで, **1** さらに水素化されるのを抑えるため, 触媒毒として quinoline を加え, 溶解させるため 50 °C に加熱して反応を行うと, **1** を黄色固体として収率 93 %で得ることができた. 別の方法として均一系触媒として Cu 触媒を用いた水素化^{8a} と Pd 触媒を用いた水素化^{8b} を検討したが, どちらも反応は進行しなかった.



Scheme 3-2. アントラセン-*cis*-ビニレン環状二量体 **1** の合成経路.

環状二量体 **2**, **3** と対照化合物 **8**, **9** の合成経路を Scheme 3-3 に示す. アントラセン-エチレン環状二量体 **3** は, **6** を Pd/C を用いて水素化することにより 99 % で得られた. 対照化合物として, *trans*-ビニレン環状二量体 **2** を第二章と同様の方法で合成した. ⁴ 化合物 **5** から化合物 **7** を合成し, 化合物 **7** と化合物 **5** を環化することで収率 39 % で合成した. ⁹ 化合物 **8** は第二章で合成したデータを用いた. 化合物 **9** は化合物 **4** を水素化することにより合成した.

環状化合物は NMR と HRMS (分子イオンピーク m/z : 640.3 (**1**), 640.3 (**2**), 644.3 (**3**)) により同定した. ビニレン環状二量体は, ¹H NMR では *cis* 体 **1** と *trans* 体 **2** のビニレンのピークが, それぞれ δ 7.78 と δ 7.85 に一重線として現れた. アントラセン 9-位のプロトンはビニレンリンカーとアントラセンの遮蔽効果の影響で, *cis* 体 **1** は δ 9.38, *trans* 体 **2** は δ 10.13 に現れた. また, Mes 基の *o*-Me 基は, *trans*-ビニレン体では一つの一重線として表れているのに対し, *cis*-ビニレン体では二つの一重線として表れていた. このシグナルパターンは構造を反映した結果であり, 分子構造に関する 3.2.4.項で詳細に議論する.



Scheme 3-3. 環状二量体 **2**, **3** と対照化合物 **9** の合成経路.

3.2.2. UV-vis, FL スペクトル

環状二量体 **1**, **2** と対照化合物 **8** の UV-vis, FL スペクトルを Figure 3-2 に, スペクトルデータを Table 3-1 に示す. 化合物の UV-vis スペクトルにおいて, *trans*-ビニレン環状二量体 **2** の極大吸収波長は 424 nm で, 対照化合物 **8** の 411 nm より 13 nm 長波長シフトしていた. これに対し, *cis*-ビニレン環状二量体 **1** の極大吸収波長は **8** と同じ 411 nm であった. このことより, *cis*-ビニレンによる連結は *trans*-ビニレンによる連結とは異なり, ほとんど共役が広がっていないことがわかった. このことについて, 後の分子構造の項 (3.2.4.項) で議論する.

化合物の FL スペクトルの極大蛍光波長は, *cis*-ビニレン環状二量体 **1** が 453 nm, *trans*-ビニレン環状二量体 **2** が 496 nm であった. それぞれ Stokes shift は 42 nm (**1**), 72 nm (**2**) であり, 励起状態で構造が大きく変化していることがわかった. 蛍光寿命を測定すると, 環状二量体 **1**, **2** はそれぞれ 4.2, 3.6 ns で, 対照化合物 **8** の 5.4 ns と同程度の値だった. このことから, 環状二量体 **1**, **2** の蛍光は一般に長寿命のエキシマー型の蛍光ではないと考えられる.^{10,11} 量子収率を測定すると, *trans*-ビニレン環状二量体 **2** は 0.67 であり, 対照化合物 **8** の 0.48 と比べても高い値であった. しかし, *cis*-ビニレン環状二量体 **1** は 0.34 であり, 対照化合物 **8** と比べても低い値を示していた. 環状二量体 **1** の量子収率が低い理由は, 励起状態のエネルギーを分子の振動で熱エネルギーとして失っているためだと考えられる.

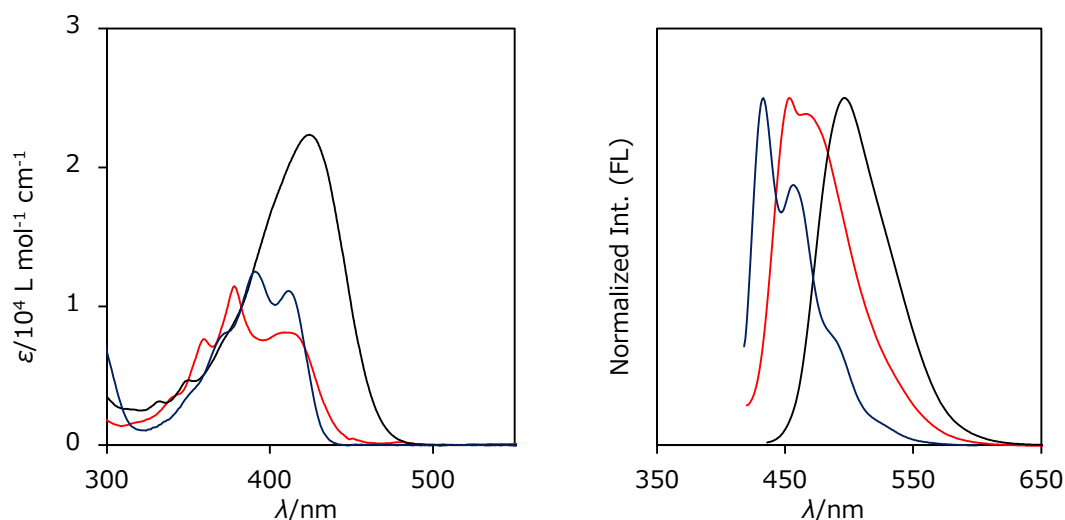


Figure 3-2. 環状二量体 **1** と **2** および対照化合物 **8** の UV-vis (左) と FL スペクトル (右). **1** (赤), **2** (黒), **8** (青).

Table 3-1. 化合物 **1**, **2**, **8** の UV-vis, FL スペクトルデータ. ^a

Compound	UV-vis	FL			
	Obsd				
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ) ^b	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Φ_{f} ^c	$\tau_{\text{f}}/\text{ns}$	Stokes shift / nm [eV]
1	411 (8110)	453	0.34	4.2	42 [0.28]
2	424 (22300)	496	0.67	3.6	72 [0.42]
8	411 (11100)	433	0.48	5.4	22 [0.15]

a. CHCl₃ 溶液. b. モル吸光係数. c. 絶対量子収率.

3.2.3. X 線結晶構造解析

X 線結晶構造解析により, **1** と **2** の結晶構造を解析した (Figure 3-3). *trans*-ビニレン環状二量体 **2** は第二章と同様に非平面の階段型構造をとるのに対して, *cis*-ビニレン環状二量体 **1** は折れ曲がり構造をとっていた. *cis*-ビニレン環状二量体 **1** はこの折れ曲がり構造のため, アントラセン 9 位の水素と炭素が接近しており, 水素同士の距離は 2.18 Å, 炭素同士の距離は 3.22 Å であった. これは van der Waals 半径の和 (H 1.20 Å, C(sp²) 1.70 Å) より接近している. そのため, 立体反発により二つのアントラセンが離れようとした結果, *cis*-ビニレンとアントラセンの二面角は 70-73 °となっていた. また, 折れ曲が

り骨格の内側を向く Mes 基の *o*-Me 基同士の距離は 3.70 Å であり, Me 基の有効半径 1.8 Å¹² よりも離れているので Mes 基は骨格の形状には影響していないと考えられる.

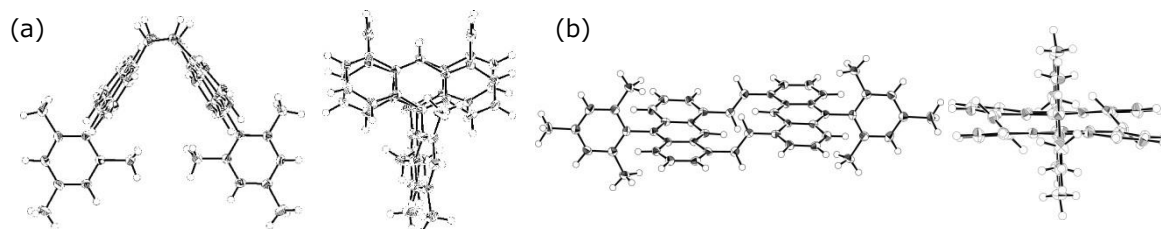


Figure 3-3. アントラセン-ビニレン環状二量体の X 線結晶構造. (a) *cis*-ビニレン体 **1**. (b) *trans*-ビニレン体 **2**.

3.2.4. 分子構造計算

アントラセン-ビニレン環状二量体 **1**, **2** の分子構造を DFT 計算 (M05/6-31G(d)) で最適化し, 比較した (Figure 3-4).¹³ *trans*-ビニレン体 **2** は第二章の結果と同様にビニレンの向きにより *syn* 体と *anti* 体の配座が得られ, *syn* 体の方が 9.1 kJ mol⁻¹ 安定であった. これに対して *cis*-ビニレン体 **1** は X 線結晶構造と同様の折れ曲がり構造がただ一つの最安定構造として得られ, *syn*-**2** に比べて 30.9 kJ mol⁻¹ 不安定であった. アントラセン 9 位の水素同士, 炭素同士の距離はそれぞれ 2.16 Å, 3.34 Å であり, ビニレンはアントラセンに対して 82-87 ° ねじれていた. また, 折れ曲がり骨格の内側を向く Mes 基 *o*-Me 基の炭素原子間距離は 3.91 Å であった.

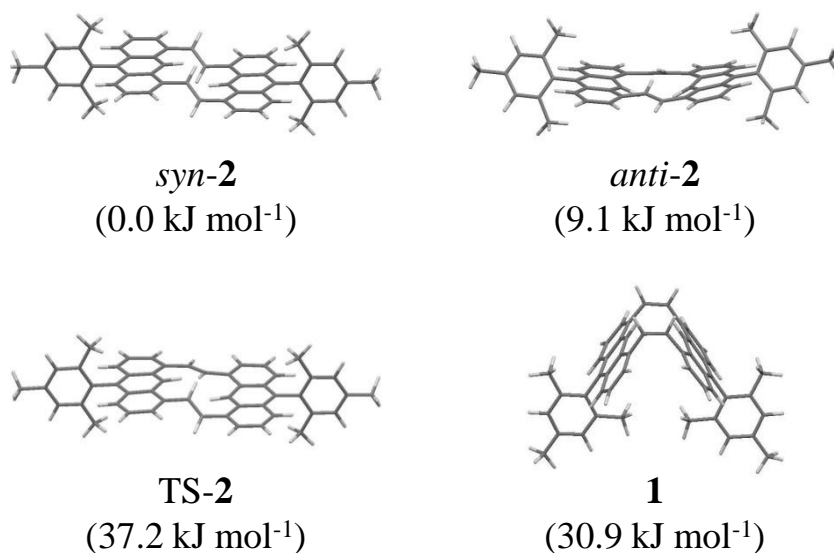


Figure 3-4. アントラセン-ビニレン環状二量体の **1**, **2** の安定構造. (M05/6-31G(d)). カッコ内は *syn*-**2** を基準とした相対エネルギー.

アントラセン-ビニレン環状二量体の HOMO, LUMO から π 共役の広がりを評価した (Figure 3-5). *trans*-ビニレン体 *syn-2* はアントラセンとビニレンリンカーの二面角が小さいため、軌道が分子全体に非局在化していた。これに対して、*cis*-ビニレン体 **1** はビニレンがアントラセンに対して直交しているため、アントラセンと *cis*-ビニレンの軌道はつながっていなかった。しかし二つのアントラセンが接近しているため空間を介して軌道が広がっており、LUMO と HOMO-1 ではローブが二つのアントラセンに広がっていた。

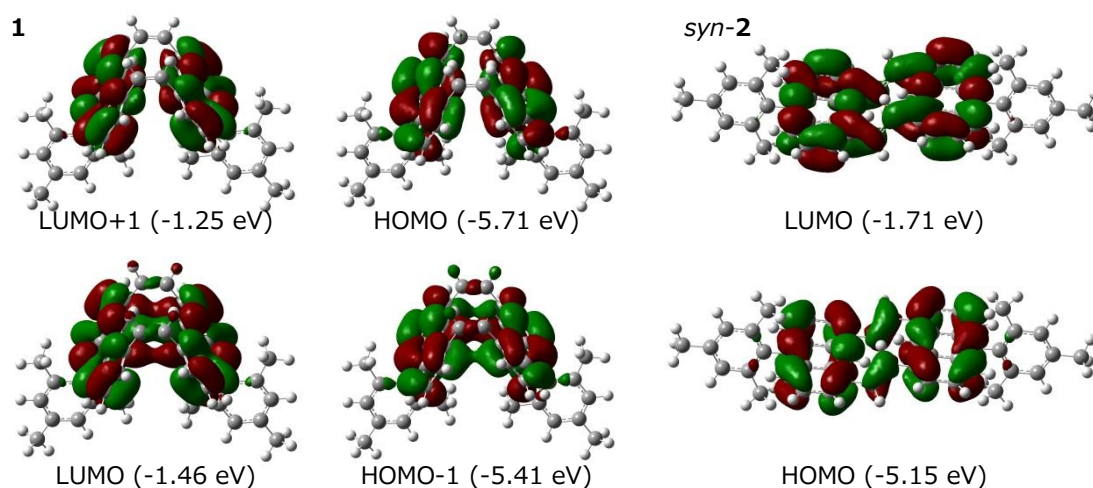


Figure 3-5. アントラセン-ビニレン環状二量体のフロンティア軌道の MO 図. (M05/6-31G(d)). カッコ内に各軌道のエネルギーを示す.

UV-vis スペクトルの電子遷移を調べるため TDDFT 計算により計算を行った. スペクトルを Figure 3-6 に、データを Table 3-2 に示す. *trans* 体 **2** の p-band 領域の吸収は 452 nm で、HOMO から LUMO への遷移であった。これに対して、*cis* 体 **1** の p-band 領域の吸収は、HOMO から LUMO (423 nm), HOMO から LUMO+1 (389 nm), HOMO-1 から LUMO (386 nm), HOMO-1 から LUMO+1 (368 nm) の複数の遷移が存在した. *cis* 体 **1** の UV-vis スペクトルはこれらの遷移が重なった結果、複雑な形状になっていると考えられる。

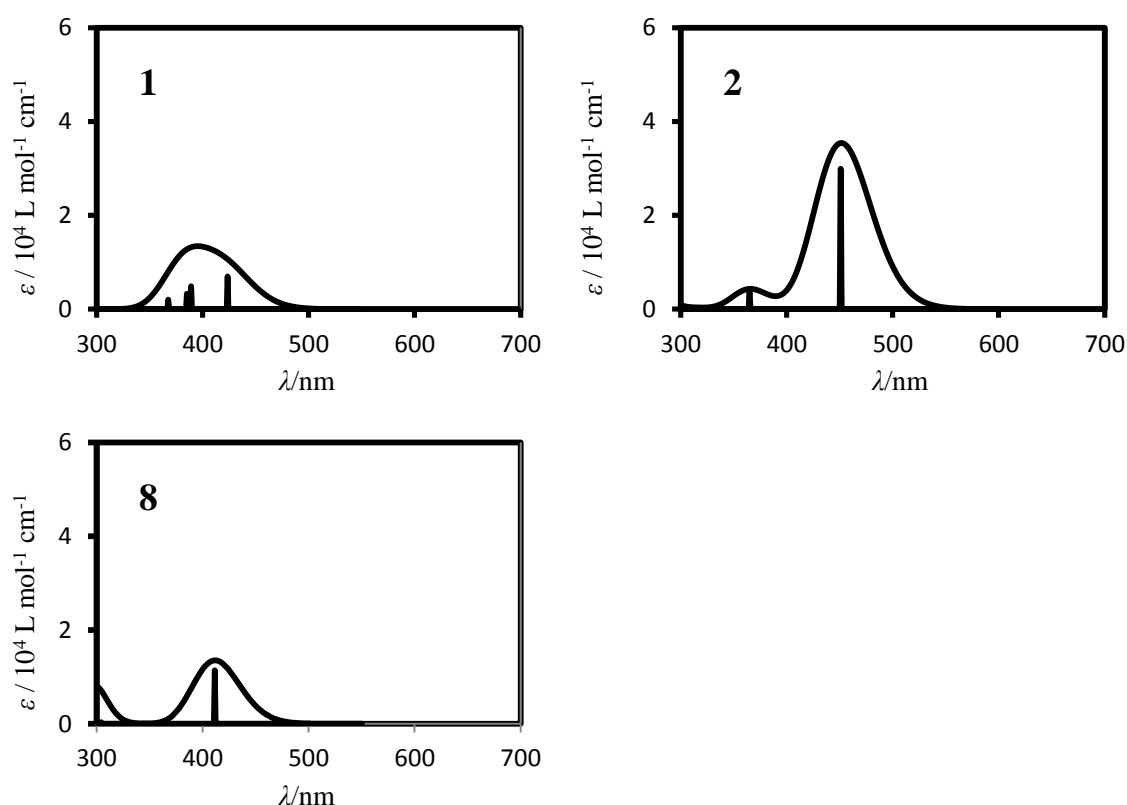


Figure 3-6. ビニレン環状二量体 **1**, **2** と対照化合物 **8** の計算で求めた吸収スペクトル (TD/M05/6-31G(d)//M05/6-31G(d) レベル). 半値幅 0.19 eV (1530 cm⁻¹)

Table 3-2. 環状二量体 **1**, **2** と対照化合物 **8** の計算で求めた吸収スペクトルの長波長領域のデータ (M05/6-31G(d) レベル)^a

Compound	Energy/ eV (nm)	Oscillator strength <i>f</i>	Assignment	
1	2.931 (423.0)	0.1163	HOMO --> LUMO	0.69798
	3.189 (388.8)	0.0813	HOMO --> LUMO+1	0.69690
	3.214 (385.8)	0.0548	HOMO-1 --> LUMO	0.69784
	3.373 (367.5)	0.0339	HOMO-1 --> LUMO+1	0.69689
2	2.745 (451.6)	0.4989	HOMO --> LUMO	0.69700
			HOMO-1 --> LUMO+1	0.10366
	3.391 (365.6)	0.0607	HOMO --> LUMO	-0.10753
			HOMO-1 --> LUMO+1	0.69439
8	3.011 (411.8)	0.1907	HOMO --> LUMO	0.70159

a) 計算は同じレベルで最適化した構造を用いて行った. . .

3.2.5. ビニレン環状二量体の VT-NMR

ビニレン環状二量体 **1** の分子の動的挙動を調べるため、温度可変 NMR を測定した。cis-ビニレン環状二量体 **1** の結果を Figure 3-71 に示す。cis-ビニレン環状二量体 **1** を C₂D₂Cl₄ 中、温度を 133 °C まで上げたが、線形変化などは見られなかった。そのため、cis-ビニレン環状二量体 **1** の骨格は高温でも変わらないことがわかった。

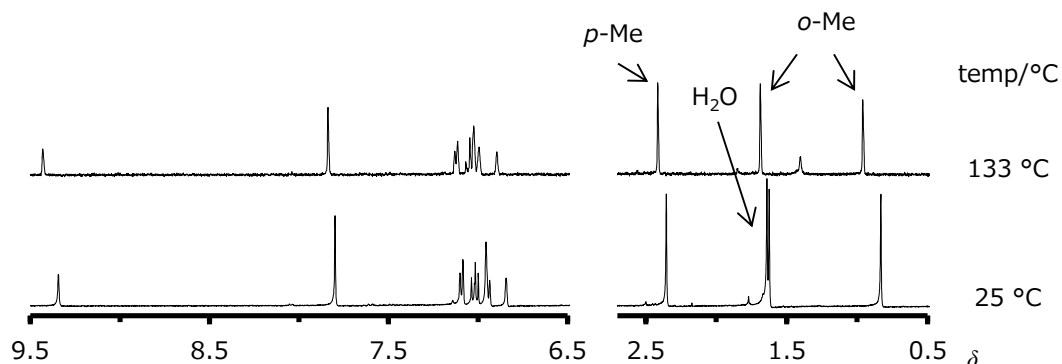


Figure 3-7. アントラセン-cis-ビニレン環状二量体 **1** の温度可変 NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄)

3.2.6. ビニレン環状二量体への光照射

ビニレン環状二量体 **1**, **2** へ光を照射し、その反応性を調べた。¹⁴ それぞれの CDCl₃ 溶液に光を高圧水銀ランプで光を照射し、5 分毎に ¹H NMR を測定した (Figure 3-8)。その結果、環状二量体 **1**, **2** の強度は徐々に低下し、25 分照射した時点でピークはほとんど消失した。¹⁵ アントラセンの 9 位をビニレンで連結した *trans*-**A** と *cis*-**A** は、光を照射することでビニレンの異性化または分子内アントラセンの [4+4] 環化反応などが起きることが知られている。^{7c,15} しかし、1,8-アントラセン-ビニレン環状二量体 **1**, **2** ではそのような反応は確認できなかった。

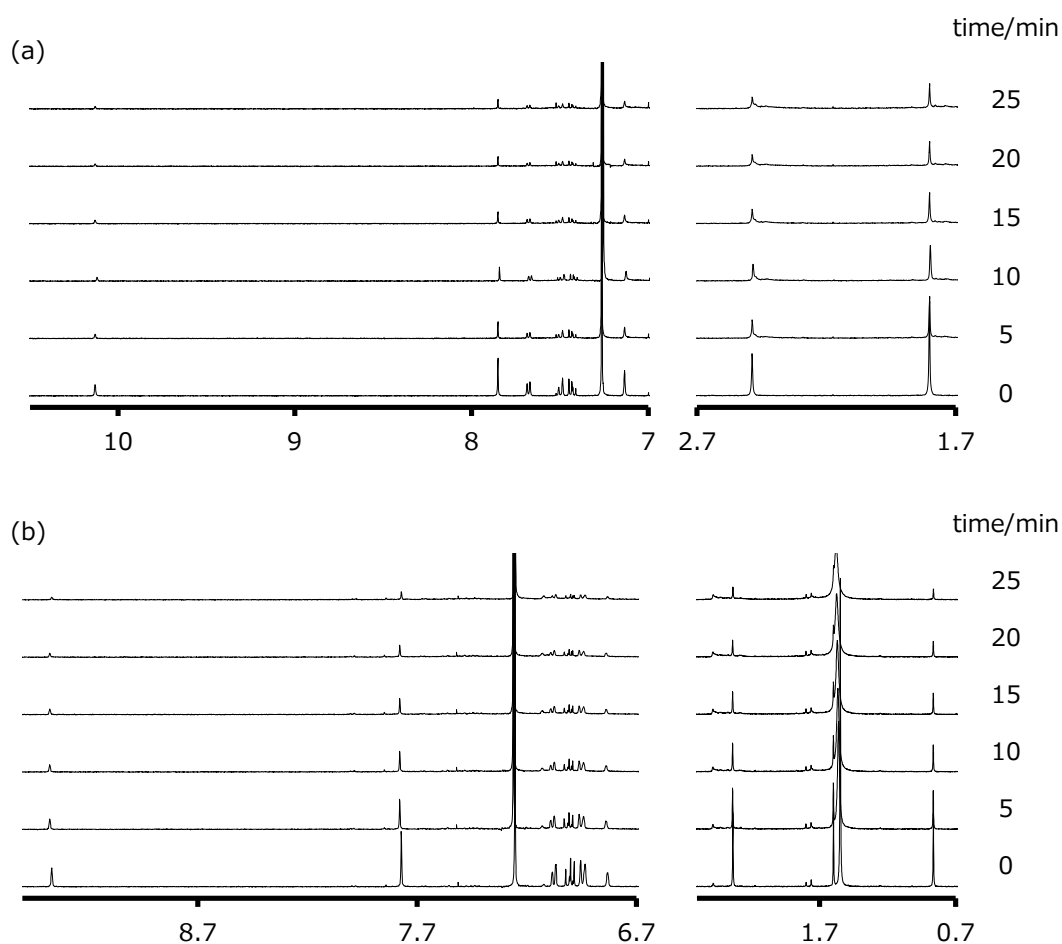


Figure 3-8. ビニレン環状二量体に高圧水銀ランプで光を照射した ^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3). (a) *cis*-ビニレン環状二量体 **1**, (b) *trans*-ビニレン環状二量体 **2**.

3.2.7. アントラセン-エチレン環状二量体

アントラセンの 1,8 位を C_2 リンカーで連結した化合物としてアセチレンリンカー, *trans*-リンカー, *cis*-リンカーを合成できた. エチレン環状二量体 **3** も合成し, C_2 リンカーの違いによる性質の違いを調べた. ここではエチレン環状二量体について詳しく述べる.

3.2.7.1. UV-vis, FL スペクトル

アントラセン-エチレン環状二量体 **3** と対照化合物の **9** の UV-vis, FL スペクトルを Figure 3-9 に, スペクトルデータを Table 3-3 に示す. 化合物の UV-vis スペクトルにおいて, エチレン環状二量体 **3** の極大吸収波長は 406 nm で, 対照化合物 **9** の 396 nm と比べると 10 nm 長波長シフトしていた. 不飽和リンカーで連結しているため, 共役の広がりに影響していないと考えられる.

化合物の FL スペクトルの極大蛍光波長は、エチレン環状二量体 **3** が 409 nm、対照化合物 **9** が 399 nm で、Stokes shift はどちらも 3 nm であった。このことより励起状態での構造の変化は小さいことがわかる。溶液中の蛍光量子収率は **3** が 0.76 であり、**9** の 0.13 と比べるとかなり高い値となっている。これは、環状になることで、剛直でかさ高い構造になったことが原因の一つとして考えている。構造についての詳細は後の分子構造の項 3.2.7.3.項で議論する。同様に固体状態の量子収率も **3** は 0.47 であり、**9** の 0.19 より高い値を示している。

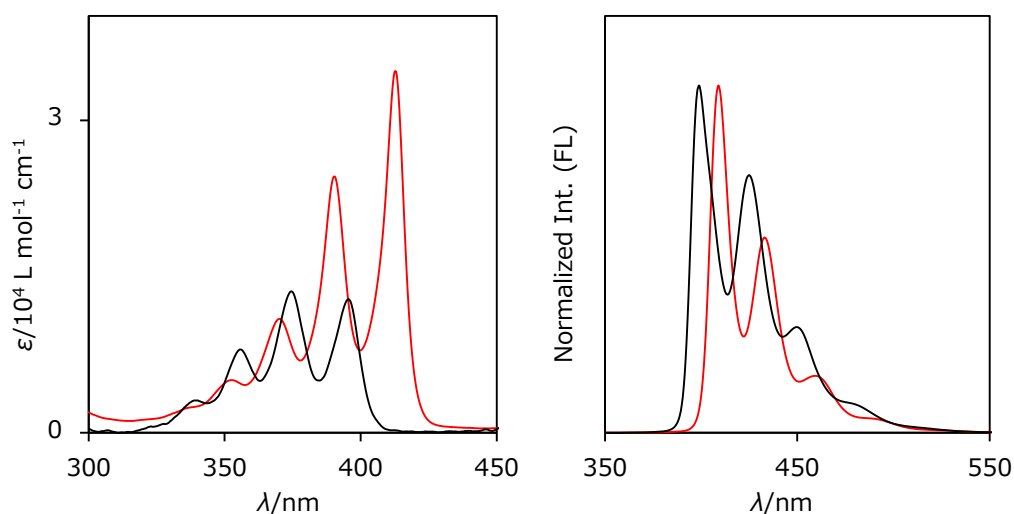


Figure 3-9. エチレン環状二量体 **3** と対照化合物 **9** の UV-vis, FL スペクトル. **3** (赤), **9** (黒).

Table 3-3. 化合物 **3**, **9** の UV-vis, FL スペクトルデータ. ^a

Comp.	UV-vis	FL (solution)			Stokes shift/ nm (eV)	FL (solid)	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ) ^b	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Φ_f ^c	τ_f/ns		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Φ_f ^c
3	406 (41500)	409	0.76	4.0	3 (0.02)	495	0.47
9	396 (12800)	399	0.13	—	3 (0.02)	472	0.19

a. CHCl₃ 溶液 b. モル吸光係数 c. 絶対量子収率.

3.2.7.2. X 線結晶構造

アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の結晶構造を Figure 3-10 に示す。エチレンリンカーはアンチペリプラナーの配座を取っており、リンカーがアントラセンに対して約 90°ねじれた階段型構造をとっていた。

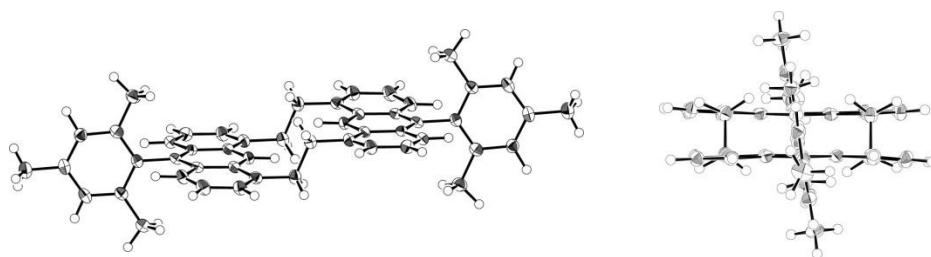


Figure 3-10. アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の X 線結晶構造

3.2.7.3. 分子構造計算

アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の構造を DFT 計算 (M05/6-31G(d)) で最適化すると、エチレンリンカーの配座により 4 種類の安定構造, *syn-3*, *anti-3*, **3** (planar), *cis-3* が得られた (Figure 3-11). エチレンリンカーの中央の C-C 結合に対するアントリル基の配座が, *syn-3*, *anti-3*, **3** (planar) ではアンチペリプラナーであり, *cis-3* ではシンクリナルとなっている. *cis-3* のエチレンリンカーの中央の C-C 結合のねじれ角は 35.0° と小さい値であった (Figure 3-12). アンチペリプラナーの配座の内, X 線結晶構造に対応する *syn-3* が最も安定な配座であり, エチレンが逆方向を向いた *anti-3* はアントラセン 9 位の水素間の立体障害により 8.8 kJ mol^{-1} 不安定な配座であった. また, **3** (planar) は二つのエチレンがアントラセンと同一平面上にある配座であるが, エチレンとアントラセンの 9 位の水素との立体障害が非常に大きいので $122.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 不安定な配座となっている. シンクリナルの *cis-3* は折れ曲がり構造で, 47.9 kJ mol^{-1} 不安定な構造である. エチレンがシンクリナルであることに加えて, 折れ曲がり構造のためアントラセン 9 位の水素同士が 2.30 \AA , 炭素同士が 3.28 \AA まで接近しているため立体障害により不安定になっている.

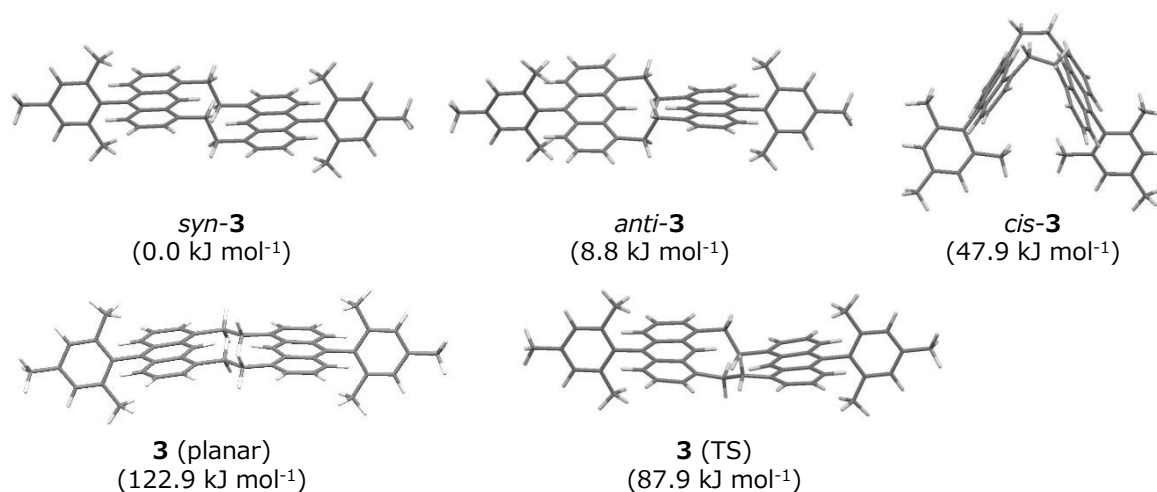


Figure 3-11. アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の 4 つの最適化構造と遷移状態 **3** (TS). (M05/6-31G(d)).

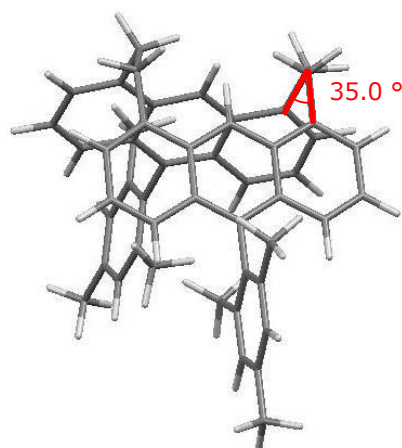
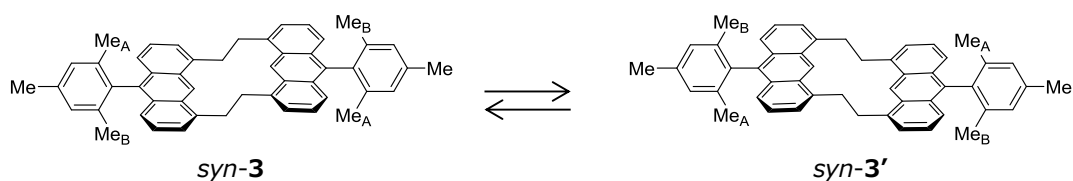


Figure 3-12. アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の最適化構造をエチレンのねじれ角に注目した図. (M05/6-31G(d)).

3.2.7.4. 動的挙動

アントラセン-エチレン連結環状二量体 **3** の ^1H NMR を室温で測定すると、エチレンは δ 3.32 と δ 4.13 に二種類のピーク (AA'BB') として表れていた。これを NOE により解析すると δ 4.13 のピークが δ 9.68 にあるアントラセン 9 位のピークと相関していた (Figure 3-13)。そのため、この相関していたピークを大環状部の内側のプロトンと決定し、もう一方のピークを大環状部の外側のプロトンと決定した。また、Mes 基の *o*-位 Me 基は二種類のピークとして表れていた。これらの結果は、配座が階段型構造の *syn-3* に固定されており、エチレンリンカーの回転による *syn-3* から *syn-3'* への配座変換が室温では非常に遅いことを示している (Scheme 3-4)。



Scheme 3-4. アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の配座変換. Mes 基 *o*-Me 基の Me_A と Me_B は化学シフトが同じメチル基を表す。

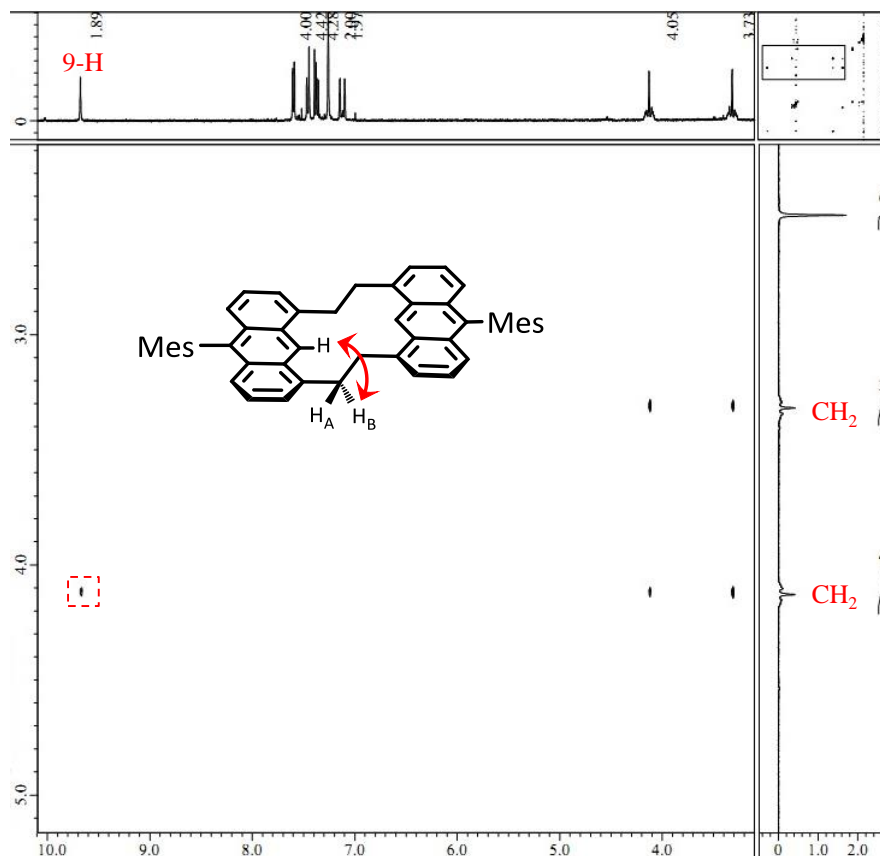


Figure 3-13. アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の NOE スペクトル.

そこで、エチレン連結環状二量体 **3** の配座変換について調べるため、 $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 中、高温で温度可変 NMR を測定した (Figure 3-14). その結果、エチレンのピークは高温で幅広くなり、室温では 2 本だった Mes 基 *o*-Me 基のピークが 116°C で融合し、 137°C で幅広い一重線になった. この Mes 基 *o*-Me 基の線形変化は、高温ではエチレンの回転により配座変換し、ピークが平均化されていることを示していた (Scheme 3-3). この線形変化を完全線形解析法により解析し、配座変換のエネルギーを算出した. その結果、配座変換の活性化エンタルピーは 88 kJ mol^{-1} 、活性化エントロピーは $19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり、活性化自由エネルギーは 81 kJ mol^{-1} (100°C) と見積もられた.

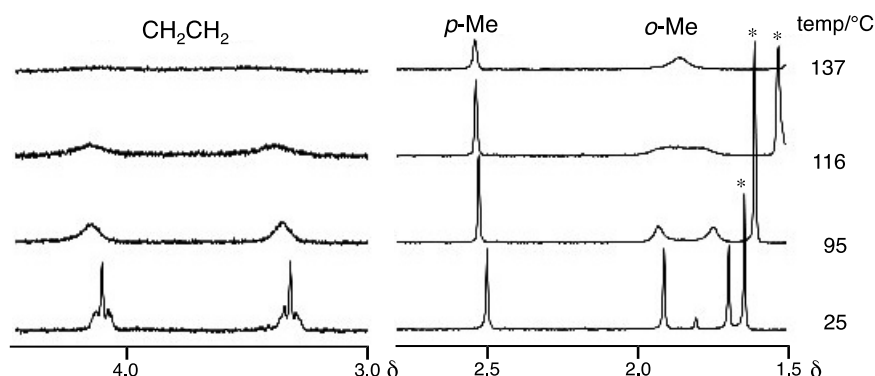
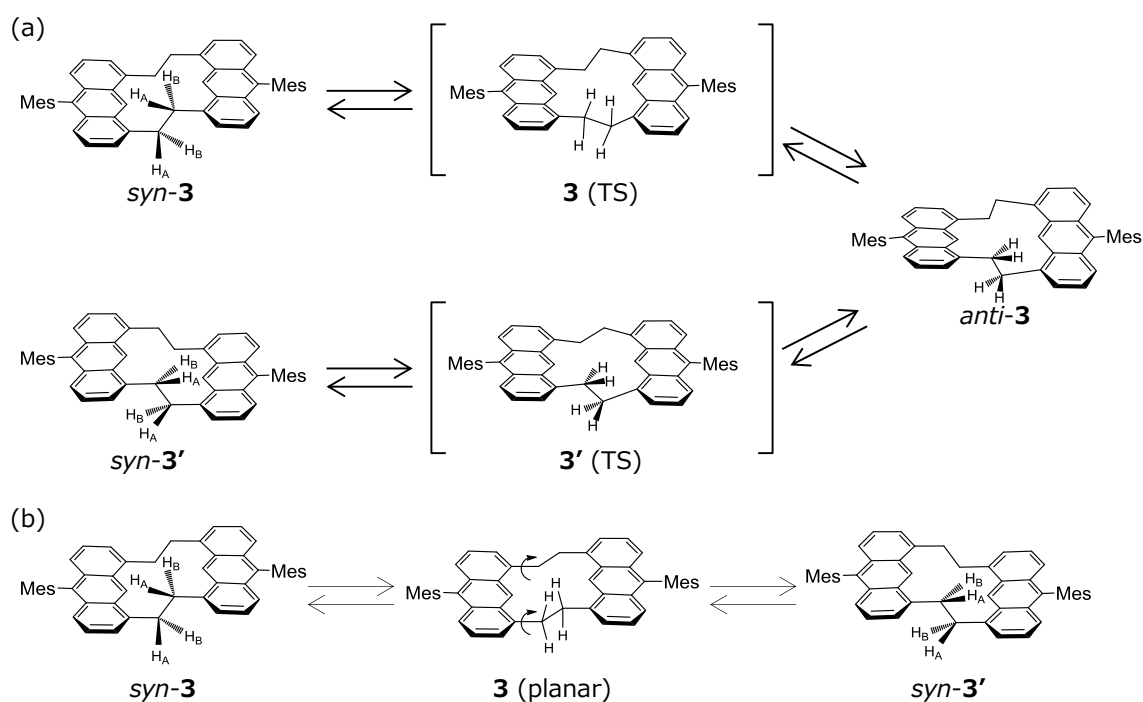


Figure. 3-14. アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の温度可変 NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄).

エチレン環状二量体 **3** の配座変換機構について、DFT 計算を用いて調べた。その結果、*syn*-**3** から一つのエチレンが回転してアントラセンと同一平面になった構造である **3** (TS) が、*syn*-**3** に比べて 87.9 kJ mol⁻¹ 不安定な遷移状態として得られた。この遷移状態はエチレンが一つずつ回転して配座変換する機構に対応する (Scheme 3-5 (a)). 一方、エチレンが二つ同時に回転する機構では **3** (planar) が中間体になると考えられる (Scheme 3-5 (b)). しかし、**3** (planar) のエネルギー 122.9 kJ mol⁻¹ は **3** (TS) より非常に高いことから、エチレンが二つ同時に回転する機構は不利であると考えられる。これらの結果から、エチレン環状二量体 **3** は高温ではエチレンリンカーが一つずつ回転することで、*syn*-**3** から *anti*-**3** を経由して *syn*-**3** へと配座変換することがわかった。この結果は、温度可変 NMR の解析により得られた配座変換の活性化自由エネルギー 81 kJ mol⁻¹ と良い一致を示している。



Scheme 3-5. アントラセン-エチレン環状二量体 **3** の配座変換機構。 (a) 段階的機構。 (b) 同時回転機構。

3.3. 要約

cis-ビニレン連結環状二量体 **1** を合成し、X 線結晶構造と DFT 計算から骨格が折れ曲がり構造を持つことがわかった。この折れ曲がり構造のためアントラセンと *cis*-ビニレンを経由した共役はほとんどないが、空間を介して二つのアントラセンの間の共役がある程度広がっていることがわかった。この効果により UV-vis スペクトルは弱い複雑なスペクトルを示していた。

エチレン連結環状二量体 **3** は室温では剛直な階段構造を取っており、高温でエチレンの回転にともなう配座変換が NMR の線形変化として観測された。この配座変換の活性化自由エネルギーは完全線形解析により 81 kJ mol⁻¹ と見積もることができた。DFT 計算により配座変換の機構を計算すると、エチレンが一つずつ段階的に回転し、*syn*-**3** から *anti*-**3** を経て *syn*-**3'** になる機構であることがわかった。

3.4. 実験の部

General. Melting points are uncorrected. Elemental analyses were performed with a Perkin-Elmer 2400 series analyzer. ¹H and ¹³C NMR spectra were measured on a JEOL JNM-ECS400 spectrometer at 400 MHz and 100 MHz, respectively. High-resolution mass spectra were measured on a JEOL MStation-700 spectrometer by FAB method. UV spectra were measured on a Hitachi U-3000 spectrometer with a 10 mm cell. Fluorescence spectra were measured on a JASCO FP-6500 spectrofluorometer with a 10 mm cell with the sample degassed by Ar gas immediately before measurements. Absolute fluorescence quantum yields were recorded on a Hamamatsu photonics C9920-02. Fluorescence lifetimes were measured on a Spectra-Physics time-resolved spectrofluorometer system (Tsunami 3960/50-M2S) with a Ti:Sapphire laser. Column chromatography was carried out with Merck Silica Gel 60 (70–230 mesh). Lindlar catalyst and Pd/C were purchased from TCI and Wako, respectively.

Compound 7. 1,8-Diiodo-9-mesitylanthracene ⁴ (**5**, 1.00 g, 1.82 mmol) was dissolved in a mixture of degassed toluene (18 mL) and diisopropylamine (1.0 mL). To the solution were added ethenylboronic acid pinacol ester (0.934 mL, 5.46 mmol) and Pd(P^{*i*}Bu₃)₂ (93.0 mg, 0.182 mmol). The reaction mixture was heated at 80 °C for 48 h under Ar. After the mixture was filtered through Celite, the filtrate was evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with toluene/CH₂Cl₂ 1:1 eluent to give black oil. This oil was washed with hexane to give the desired compound (391 mg, 36%) as yellow solid. Mp 180–190 °C (dec); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.40 (24 H, s), 1.68 (6 H, s), 2.45 (3H, s), 6.36 (2H, d, *J* = 17.8

Hz), 7.07 (2H, s), 7.31 (2H, dd, $J = 7.0, 8.8$ Hz), 7.45 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.72 (2H, d, $J = 7.0$ Hz), 8.48 (2H, d, $J = 17.8$ Hz), 9.14 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.15, 21.38, 25.09, 83.54, 118.34, 124.27, 125.58, 127.16, 128.39, 129.61, 129.85, 135.08, 136.68, 136.91, 137.30, 137.69, 147.26 (one aliphatic peak is overlapped); HRMS (FAB) found 600.3605 m/z $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{46}^{11}\text{B}_2\text{O}_4$ m/z 600.3582.

Cyclic dimer 6. A solution of **4**^{5a} (104 mg, 0.302 mmol) and **5**⁴ (139 mg, 0.254 mmol) in triethylamine (25 mL) and THF (25 mL) was degassed by bubbling Ar gas for 10 min. After the addition of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (45.4 mg, 39.3 μmol) and CuI (7.5 mg, 39.4 μmol), the solution was refluxed for 5 h under Ar atmosphere. The solvent was evaporated, and the residue was separated by chromatography on silica gel (NH) with hexane-chloroform (5:1) as eluent. The product was further purified by recrystallization from benzene to give the desired compound (84.1 mg, 52%) as orange crystals. Mp 358–368 °C (dec); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.76 (12H, s), 2.48 (6H, s), 7.13 (4H, s), 7.44 (4H, dd, $J = 7.0, 8.8$ Hz), 7.57 (4H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.99 (4H, d, $J = 7.0$ Hz), 10.21 (2H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.29, 21.43, 94.06, 122.24, 124.29, 125.78, 127.13, 128.53, 129.98, 130.74, 131.71, 134.23, 137.65, 137.78 (one aromatic peak is overlapped); UV-vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) 250 (141000), 278 (121000), 425 (15800), 450 (42600), 480 (73400) nm; FL (CHCl_3) λ_{max} 487, 520 nm, λ_{ex} 480 nm, Φ_f 0.63; HRMS (FAB) found 636.2835 m/z $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{36}$ m/z 636.2817; Anal found: C 94.75, H 5.74%. calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{36}$: C 94.30, H 5.70%.

Cyclic dimer 2. To a mixture of degassed toluene (250 mL) and water (25 mL) were added **7** (100 mg, 167 μmol), **5**⁴ (91.3 mg, 167 μmol), Cs_2CO_3 (544 mg, 1.67 mmol), and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (19.3 mg, 16.7 μmol). The reaction mixture was heated at 90 °C for 48 h under Ar. After the mixture was filtered through Celite, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with ether (10 mL \times 3). The combined organic layer was dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/ CH_2Cl_2 10:1 eluent to give the desired product (41.3 mg, 39 %) as yellow crystals. Mp 240–250 °C (dec); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.80 (12H, s), 2.49 (6H, s), 7.13 (4H, s), 7.43 (4H, dd, $J = 6.4, 8.8$ Hz), 7.49 (4H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.68 (4H, d, $J = 6.4$ Hz), 7.85 (4H, s), 10.13 (2H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 20.32, 21.43, 122.12, 123.93, 125.71, 125.78, 128.47, 130.20, 130.25, 133.81, 134.98, 136.76, 137.37, 137.79 (one aromatic peak is overlapped); UV-vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) 254 (143000), 424 (22300) nm; FL (CHCl_3) λ_{max} 496 nm, λ_{ex} 427 nm, Φ_f 0.67; HRMS (FAB) found 640.3156 m/z $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{40}$ m/z

640.3130.

Cyclic dimer 1. A solution of **6** (10.0 mg) in ethyl acetate (50 mL) stirred over Lindlar catalyst (100 mg) in the presence of quinoline (1.0 mL) under H₂ atmosphere at 50 °C for 12 h. The catalyst was removed by filtration, and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was treated with CHCl₃ (ca. 20 mL) and washed with 1 M HCl aq. (ca. 10 mL × 3) and then with water (10 mL × 1). The organic layer was dried over MgSO₄, and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/CH₂Cl₂ 5:1 eluent to give the desired product (9.5 mg, 94 %) as a yellow solid. Mp 290–300 °C (dec); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.87 (6H, s), 1.60 (6H, s), 2.34 (6H, s), 6.84 (2H, s), 6.94–6.96 (6H, m), 7.01 (4H, t, *J* = 8.2 Hz), 7.08 (4H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.78 (4H, s), 9.38 (2H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 19.03, 19.98, 21.29, 124.39, 124.73, 125.08, 125.43, 128.01, 128.07, 129.02, 129.12, 134.59, 134.76, 134.89, 136.32, 136.88, 137.34, 137.51; UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (ε) 252 (112000), 360 (7630), 378 (11400), 411 (8110) nm; FL (CHCl₃) λ_{max} 453, 466 nm, λ_{ex} 412 nm, Φ_f 0.34; HRMS (FAB) found 640.3086 *m/z* [M]⁺; calcd for C₅₀H₄₀ *m/z* 640.3130.

Cyclic dimer 3. A solution of **6** (10 mg) in ethyl acetate (50 mL) was stirred over Pd/C (100 mg) under H₂ atmosphere at 50 °C for 2 h. The catalyst was removed by filtration, and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by recrystallization with benzene/MeOH to give the desired product (10.0 mg, 99 %) as a yellow solid. Mp 350–358 °C (dec); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.66 (6H, s), 1.91 (6H, s), 2.48 (6H, s), 3.32 (4H, AA' of AA'BB', *J*_{AB} = –12.0 Hz, *J*_{AB'} = 12.0 Hz, *J*_{AA'} = 4.0 Hz), 4.13 (4H, BB' of AA'BB', *J*_{AB} = –12.0 Hz, *J*_{A'B} = 12.0 Hz, *J*_{BB'} = 4.0 Hz), 7.10 (2H, s), 7.15 (2H, s), 7.38 (4H, dd, *J* = 6.5, 8.9 Hz), 7.46 (4H, d, *J* = 8.9 Hz), 7.60 (4H, d, *J* = 6.5 Hz), 9.68 (2H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 20.14, 20.53, 21.42, 36.92, 117.83, 125.07, 125.68, 126.09, 128.38, 128.43, 130.33, 130.35, 135.39, 137.22, 137.73, 137.77, 139.17 (one aromatic peak is overlapped); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (ε) 257 (148000), 363 (13200), 383 (29500), 406 (41500) nm; FL (CHCl₃) λ_{max} 409, 433, 459 nm, λ_{ex} 406 nm, Φ_f 0.76; HRMS (FAB) found 644.3423 *m/z* [M]⁺; calcd for C₅₀H₄₄ *m/z* 644.3443. When the signal at δ 9.68 due to the 9-H atoms was irradiated in the ¹H NMR spectrum, an NOE enhancement was observed at the signal at δ 4.13. The coupling constants of the AA'BB' system were determined by the line-shape simulation by the DNMR3K program (Figure 3-15).¹⁶

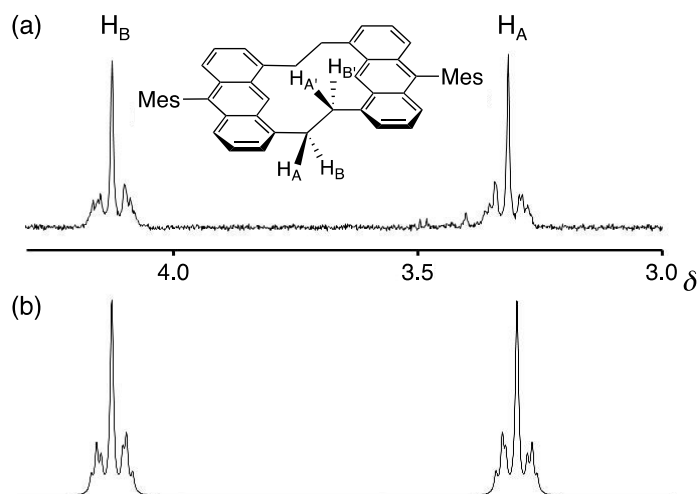


Figure 3-15. Observed (a) and simulated (b) spectra of the ^1H NMR signals due to the methylene protons in **7**: $\Delta\nu = 324.2$ Hz, $^2J_{AB} = ^2J_{A'B'} = -12.0$ Hz (geminal), $^3J_{AB'} = ^3J_{A'B} = 12.0$ Hz (anti), $^3J_{AA'} = ^3J_{BB'} = 4.0$ Hz (gauche), $T_2 = 0.10$ s.

1,8-Diethyl-9-mesitylanthracene (9). A solution of **4** (100 mg, 290 μmol) in ethyl acetate (5 mL) was stirred over Pd/C (5 mg) under H_2 atmosphere for 1 h. The catalyst was removed by filtration, and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by recrystallization with hexane to give 96.3 mg (94 %) of the desired product as a colorless solid. Mp 192–194 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.54 (6H, t, $J = 7.8$ Hz), 1.67 (6H, s), 2.45 (3H, s), 3.34 (4H, q, $J = 7.8$ Hz), 7.07 (2H, s), 7.25 (2H, dd, $J = 6.0, 9.2$ Hz), 7.32 (4H, m), 8.88 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.80, 20.18, 21.38, 26.43, 118.02, 123.73, 124.47, 125.45, 128.29, 129.87, 130.13, 135.53, 136.98, 137.05, 137.68, 140.55; UV-vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) 262 (100000), 355.5 (7900), 374.5 (13600), 395.5 (12800) nm; FL (CHCl_3) λ_{max} 399, 425, 450 nm, λ_{ex} 397 nm, Φ_f 0.13; HRMS (FAB) found 352.2155 m/z [M] $^+$; calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{28}$ m/z 352.2191.

Photoreaction. A solution of **1** or **2** (ca. 1 mg) in CDCl_3 in an NMR sample tube was degassed by the freeze-pump-thaw technique. This solution was irradiated with a high-pressure 250 W Hg lamp. The course of decomposition was monitored by ^1H NMR spectra.

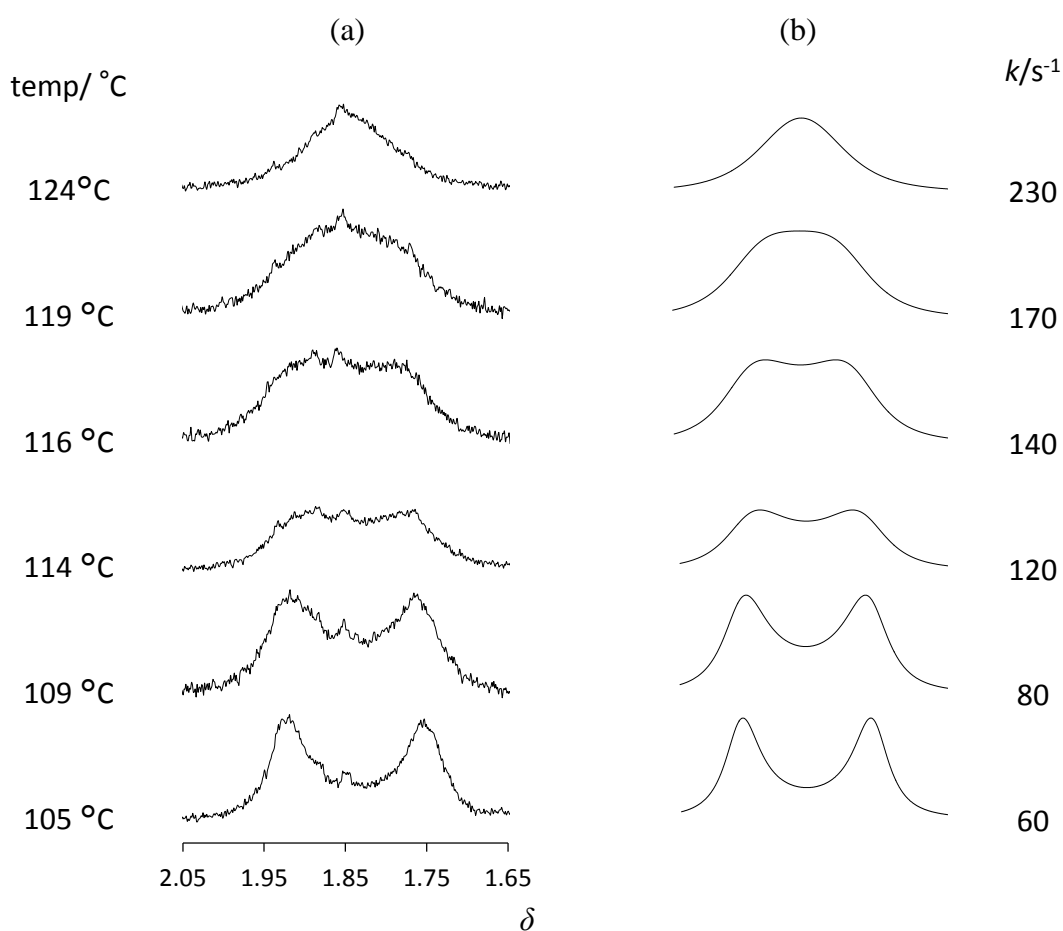
DFT Calculation. Calculations were carried out with Gaussian 09 program¹⁷ on a Windows computer. The structures were optimized by the hybrid DFT method at the M05/6-31G(d) level. The frequency analysis was performed for each optimized structure: one imaginary frequency for the transition

states and no imaginary frequency for the other structures. The calculations of excited states were carried out by the TDDFT method at the same level. Each excitation was treated as Gaussian type function with half band width of 0.19 eV (1530 cm⁻¹).

X-ray Analysis. Single crystal of **1**, **2**, **3** were obtained by crystallization from suitable solvents. Diffraction data were collected on a Rigaku Varimax imaging plate diffractometer with Mo *K*α radiation ($\lambda = 0.71075$ Å) to a maximum 2θ value of 55.0° at -150 °C. The structure was solved by the direct method (SHELXS97)¹⁸ and refined by the full-matrix least squares method (SHELXL97).¹⁹ Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were included in fixed positions. **4**: Recrystallized from benzene/methanol. Formula (C₅₀H₃₆)·2(C₆H₆), *M* = 793.00, monoclinic, *P*2₁/n, *a* = 14.661(2), *b* = 9.2406(14), *c* = 16.141(3) Å, β = 91.314(2)°, *V* = 2186.1(6) Å³, *Z* = 2, *D*_c = 1.205 g cm⁻³, μ (Mo *K*α) = 0.068 mm⁻¹. Number of data 8371, number of data used 4871 [*I* > 2.0σ(*I*)], *R*1 = 0.0469, *wR*2 = 0.1147, GOF = 1.089. **7**: Recrystallized from benzene/methanol. Formula (C₅₀H₄₀)·0.5(C₆H₆), *M* = 640.82, triclinic, *P*1̄, *a* = 12.108(2), *b* = 12.187(2), *c* = 14.603(2) Å, α = 67.082(9), β = 66.791(8), γ = 79.462(11)°, *V* = 1823.2(2) Å³, *Z* = 2, *D*_c = 1.167 g cm⁻³, μ (Mo *K*α) = 0.066 mm⁻¹. Number of data 15998, number of data used 8206 [*I* > 2.0σ(*I*)], *R*1 = 0.0875, *wR*2 = 0.1215, GOF = 0.999. **1**: Recrystallized from benzene/cyclohexane. Formula (C₅₀H₄₀)·(C₆H₁₂), *M* = 724.98, monoclinic, *P*2₁/c, *a* = 13.789(2), *b* = 16.405(3), *c* = 18.314(3) Å, β = 95.611(2)°, *V* = 4122.8(11) Å³, *Z* = 4, *D*_c = 1.168 g cm⁻³, μ (Mo *K*α) = 0.066 mm⁻¹. Number of data 32325, number of data used 9412 [*I* > 2.0σ(*I*)], *R*1 = 0.0653, *wR*2 = 0.1708, GOF = 1.066. **5**: Recrystallized from benzene/methanol. Formula C₅₀H₄₄, *M* = 644.85, monoclinic, *P*2₁/a, *a* = 13.578(11), *b* = 9.870(8), *c* = 13.801(11) Å, β = 109.081(9), *V* = 1748(2) Å³, *Z* = 2, *D*_c = 1.225 g cm⁻³, μ (Mo *K*α) = 0.069 mm⁻¹. Number of data 7752, number of data used 3917 [*I* > 2.0σ(*I*)], *R*1 = 0.0762, *wR*2 = 0.1618, GOF = 1.086.

VT NMR Measurements. ¹H NMR spectra were measured at variable temperatures on the JEOL JNM-ECS400 spectrometer at 400 MHz. The sample temperature was monitored by a thermocouple after calibration with the ¹H NMR chemical shifts of a methanol sample or a 1,2-ethanediol sample. The NMR spectra of **1** and **5** were measured in 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂ at high temperatures. For **5**, the signal due to the *o*-Me groups decoalesced at 116 °C (389 K). The total line shape analyses were carried out for the signal by the DNMR3K program (Figure 3-16).^{16,20} The line shape changes were analyzed as 2-site mutual

exchanges ($A \rightleftharpoons X$). The chemical shift difference ($\Delta\nu/\text{Hz}$) was assumed to be a linear function of the temperature ($t/^\circ\text{C}$) as $\Delta\nu = -0.114 t + 90.0$, and the spin-spin relaxation time (T_2/s) was fixed at 0.06. Rate constants are as follows: k/s^{-1} ($t/^\circ\text{C}$) = 60 (104.6), 80 (109.3), 120 (114.1), 140 (116.0), 170 (118.8), 230 (123.5). The Eyring plot of these data afforded the following kinetic parameters: $\Delta H^\ddagger = 88 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta G_{373}^\ddagger = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$.



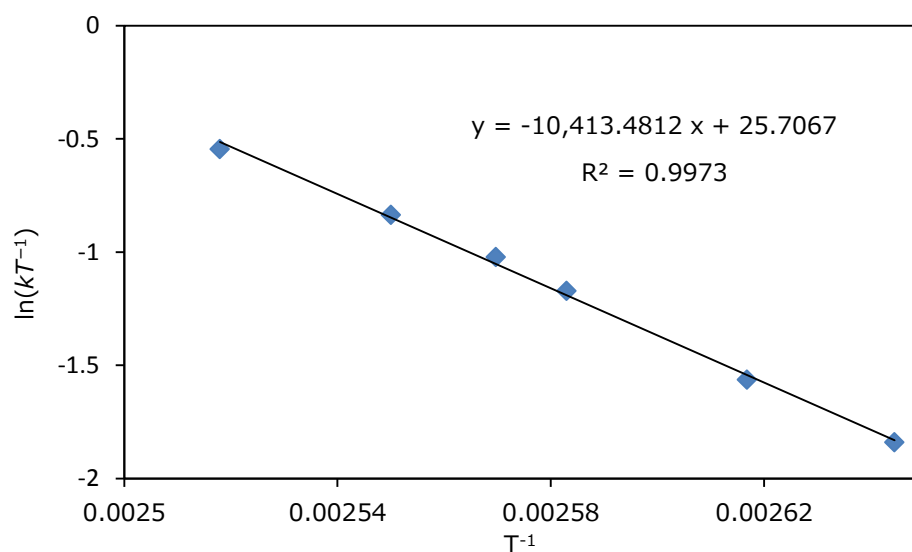


Figure 3-16. Total line shape analysis of the signals due to *o*-Me protons and the Eyring plot for **3**, (a) Observed spectra in C₂D₂Cl₄. (b) Simulated signals.

3.5 参考文献

1. a) D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415-436. b) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Organic Reactions*, **1988**, *30*, 1. c) B. L. Merner, L. N. Dawe, G. J. Bodwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5487-5491.
2. H. D. Becker, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5205-5213.
3. S. Toyota, T. Oki, M. Inoue, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 978-980.
4. a) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1499-1501; b) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1591-1602.
5. a) M. Yoshikawa, S. Imigi, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 559-561; b) Y. Yamamoto, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, H. Sato, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1370-1375; c) A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 592-594; d) E. H. Fort, P. M. Donovan, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16006-16007.
6. S. Toyota, M. Kurokawa, M. Araki, K. Nakamura, T. Iwanaga, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3655-3658.
7. a) H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 89-92; b) E. N. Marvell, T. Li, *Synthesis* **1973**, 457-468; c) H.-D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5419-5422; d) J. Rajaram, A. P. S. Narula, H. P. S. Chawla, S. Dev, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2315-2322.

8. Our attempts to Z-selective hydrogenation reactions by other conditions were unsuccessful. a) G.-H. Wang, H.-Y. Bin, M. Sun, S.-W. Chen, J.-H. Liu, C.-M. Zhong, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2175–2179; b) J. Li, R. Hua, T. Liu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2966–2670.
9. a) K. Itami, K. Tonogaki, T. Nokami, Y. Ohashi, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2404–2409; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2464–2469; b) K. Itami, K. Tonogaki, Y. Ohashi, J. Yoshida, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4093–4096.
10. S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, M. Takezaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 2214–2227
11. a) B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Chap 6.4; b) T. Hayashi, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, M. Morita, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5910–5913; c) H. Yao, T. Okada, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7388–7394.
12. G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5618–5626.
13. a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167; b) S. Toyota, K. Wakamatsu, T. Kawakami, T. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 283–291.
14. a) T. Arai, K. Tokumaru, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 23–39; b) K. Tokumaru, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1065–1087; c) H.-D. Becker, T. Elebring, K. Sandros, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1064–1068.
15. H.-D. Becker, K. Sandros, K. Andersson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 495–496; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 507–508.
16. a) G. Binsch, *Top. Stereochem.* **1968**, *3*, 97–192; b) D. Kleier and G. Binsch, QCPE #165, Indiana University, Bloomington, IN, USA.
17. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J.

- Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
18. G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
19. G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
20. C. Wolf, *Dynamic Stereochemistry of Chiral Compounds*, RSC publishing, Cambridge, 2008, Chap 4.

第四章

アントラセン-ビニレン大環状オリゴマーの合成と構造

4.1. 緒言

第二章でビニレンリンカーの連結法を確立し、*trans*-ビニレン環状二量体を合成した。アントラセン-アセチレン環状体は多様なオリゴマーが合成され、研究されてきた。そこで、アントラセン-ビニレン環状オリゴマーの三量体以上のオリゴマーについて、その合成法の確立と構造について調べることにした。三量体以上の最小奇数オリゴマーである環状三量体と、最小偶数オリゴマーである環状四量体を標的化合物とした。

本章ではまず、環状三量体について述べる (Figure 4-1)。¹ アントラセン-アセチレン環状三量体として、ジアセチレン三つで連結した **1**、ジアセチレン一つとアセチレン二つで連結した **2** は合成されている。しかし、アセチレンのみで連結した **3** は歪みが大きすぎるため計算により構造が議論されているのみであり、合成はされていない。² これは、環状三量体が奇数枚のアントラセンユニットを持つ最小の環状オリゴマーであるため、ユニットやリンカー部の歪みが大きくなるためである。ビニレンリンカーはアセチレンリンカーより自由度が大きく、リンカー部の回転により様々な配座をとることができるので、環状三量体の歪みがある程度緩和されると期待される。そこで、新しい大環状アントラセン-ビニレンオリゴマーとして、環状三量体 **4** を実際に合成し、構造や配座を研究することにした。ビニレンリンカー部は *cis* と *trans* で連結できる可能性があり、リンカー部の立体化学と分子構造の関係も調べた。

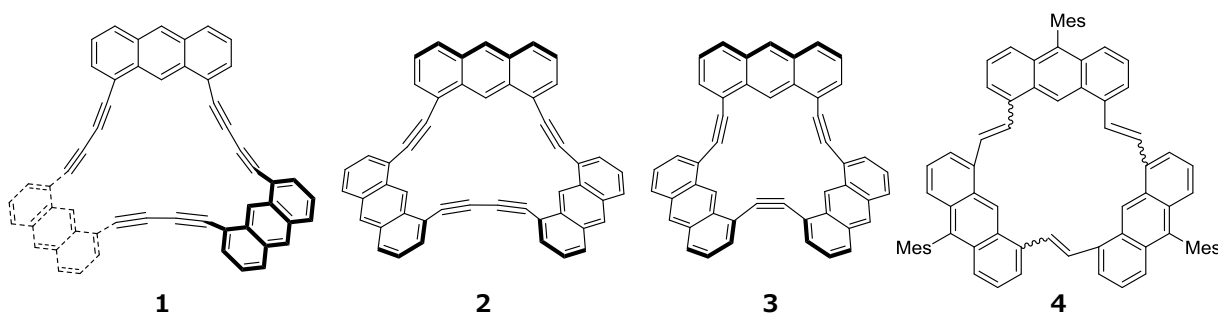


Figure 4-1. アントラセン環状三量体と本章の標的化合物 **4**

次に環状四量体について述べる。³ アントラセン-アセチレン環状四量体 **5** は、分子内 π - π 相互作用により向かいあったアントラセンが接近するため D_2 対称の平行四辺形骨格をもつ。この分子は D_{2d} 対称の正方形の遷移状態を経てエナンチオマーへと異性化し、その配座変換の障壁は約 38 kJ mol^{-1} と見積もられた。^{3c} ここで、アントラセンを *trans*-ビニレンで連結した環状四量体 **6** は、アセチレンで連結した四量体の挙動に加えて、*trans*-ビニレンの回転による挙動も加わり異なる構造を示すと考えられる (Figure 4-2)。そこで、*trans*-ビニレンで連結したアントラセン環状四量体 **6** を合成し、その構造と動的挙動について調べることにした。

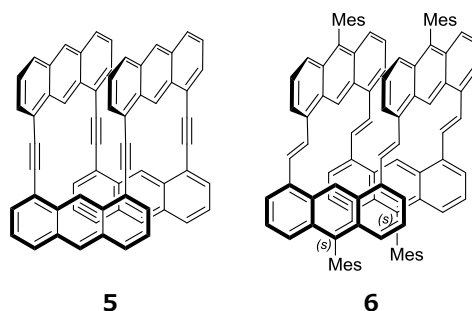


Figure 4-2. アセチレン環状四量体 **5** と本章の標的化合物 **6**.

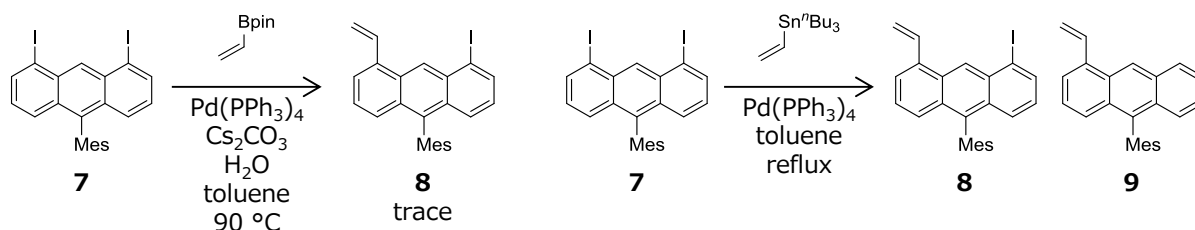
4.2. 結果と考察

4.2.1. アントラセン-ビニレン環状三量体の合成

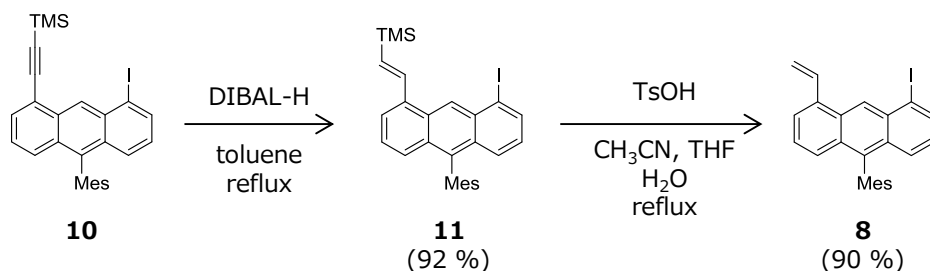
アントラセン-ビニレン環状三量体の合成は、反応による生成物の立体構造の違いを調べるために、二つの経路での合成を行った。まずユニット **8** の合成を行い、最後の環化を Route A ではオレフィンメタセシス、Route B では Suzuki-Miyaura カップリングにより行った結果、どちらも環状三量体 **4b** のみが得られた。以下に詳細を記す。

(a) ユニット **8** の合成

まずユニットである化合物 **8** の合成を行った (Scheme 4-1)。化合物 **7**⁴ とビニルボロン酸エステルを用いて Suzuki-Miyaura カップリング⁵ による連結で合成を試みたが、反応性が低く合成できなかった。次に化合物 **7** とトリブチルビニルスズを用いて Stille カップリングによる連結で合成を試みたが、脱ヨウ素プロトン化が起これ化合物 **9** が生成するため効率よく合成できなかった。そこで、アセチレンを一つ導入した化合物 **10**^{6,7} を DIBAL-H で水素化⁸ し **11** を 92 % で得たのち、**11** の TMS 基を TsOH を用いて除去⁹ することで **8** を 90 % で得ることができた (Scheme 4-2)。また、**11** をカラムクロマトグラフィーで分離せずに **12** まで反応させると、**12** は **10** から 72 % の収率で得られた。



Scheme 4-1. 検討したユニット **8** の合成経路

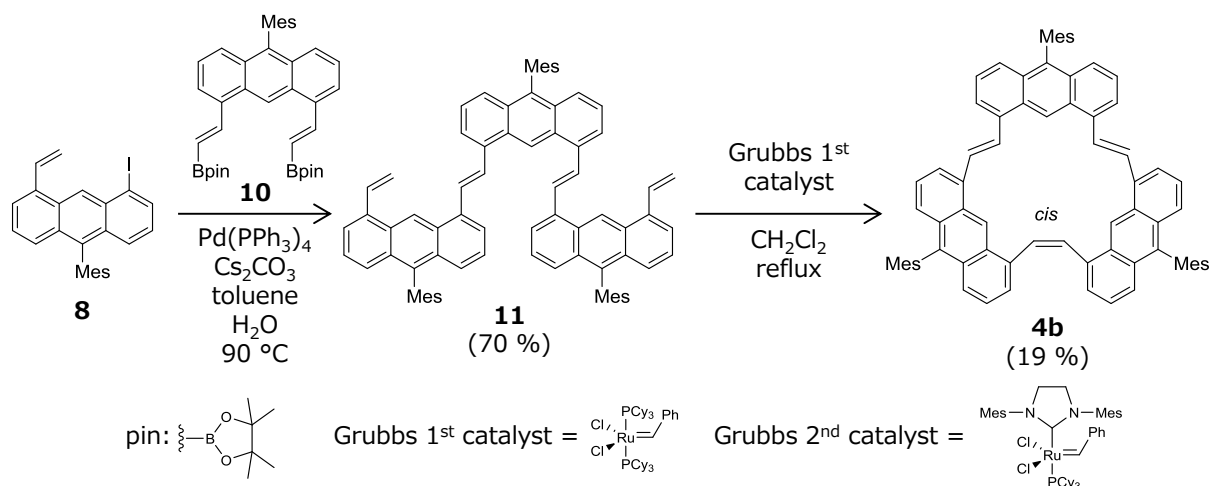


Scheme 4-2. ユニット化合物 **8** の合成経路.

(b) ユニットの連結と環化-Route A (オレフィンメタセシス)

Route A の合成経路を Scheme4-3 に示す. 得られた **8** と **9** (第三章, Scheme 3-3 参照) を Suzuki-Miyaura カップリングで連結し, 鎖状三量体 **11** を得た. この鎖状三量体 **11** を用いてオレフィンメタセシスによる環化を検討した. 始めに第二世代 Grubbs 触媒を用いて化合物 **11** の溶媒に対する濃度を 1×10^{-3} M にして環化¹⁰を行ったが, 複雑なオリゴマーとなった. 次に **11** の反応溶液中の濃度を 1×10^{-4} M の高希釈条件にして, 反応性の低い第一世代 Grubbs 触媒により環化を行ったが, 反応の進行は確認できなかった. そこで, 溶媒に対する **11** の濃度を 1×10^{-4} M のままに, 第一世代 Grubbs 触媒の量を **11** に対して 1.0 当量と, 通常よりかなり多い量にして反応を行うと, 環状三量体 (MS: 分子イオンピーク m/z : 960.5) を得ることができた.

得られた環状三量体の ^1H NMR を Figure 4-3 に示す. NMR ではアントラセンの 9 位の水素が δ 8.90, δ 9.87 に 1:2 の比率で表れており, 一つのアントラセンと二つのアントラセンに環境が分かれていることを示していた. また, ビニレンのピークが δ 7.71 と δ 8.14 に結合定数 ($J = 15.8$ Hz) の二重線としてそれぞれ 2H 分表れており, 結合定数から *trans*-ビニレンであると決定した. もう一つのビニレンは δ 7.74 に一重線で表れていたため, ^1H NMR からは立体構造を決定することはできなかった. このビニレンの立体化学は NMR の対称性からおそらく *cis* であり, その決定は分子構造計算の項 (4.1.2.2) で詳しく述べる. したがって, 生成物は, **4b** の骨格のアントラセン-ビニレン環状三量体であると決定した. この時得られた三量体は **4b** のみであり, その他の立体異性体は得られなかった. また, 六量体などの大きな鎖状・環状オリゴマーは得られなかった.



Scheme 4-3. 環状三量体のオレフィンメタセシスで環化する合成経路 Route A.

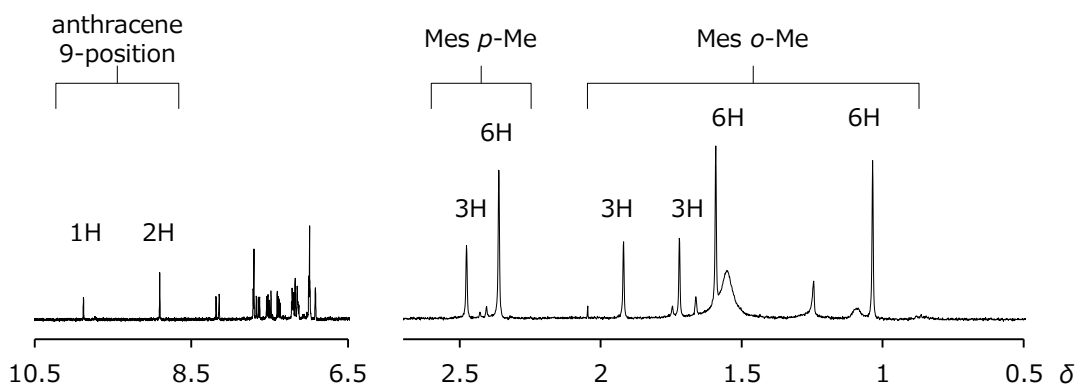
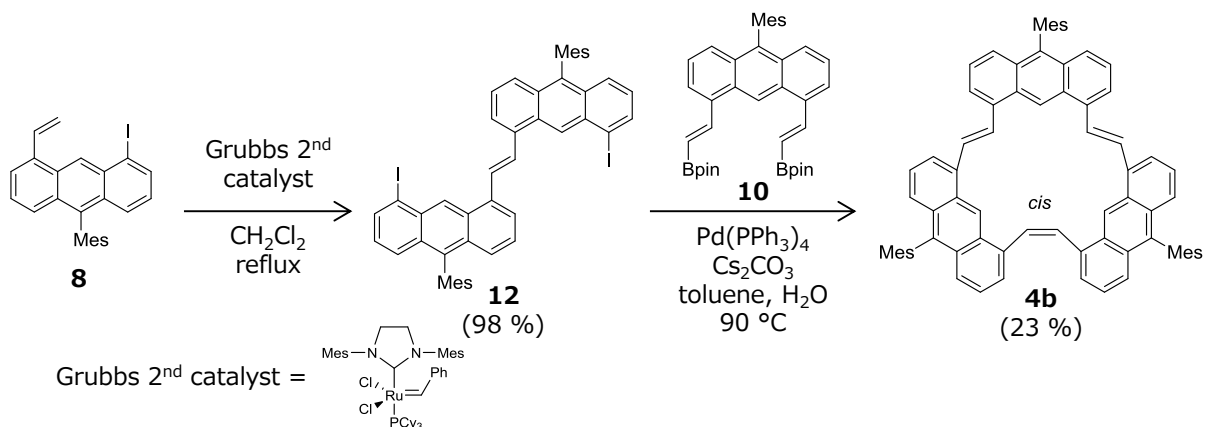


Figure 4-3. 環状三量体 **4b** の NMR スペクトル (400 MHz, CDCl₃)

(c) ユニットの連結と環化-Route B (Suzuki-Miyaura カップリング)

Route B の合成経路を Scheme 4-4 に示す. **8** を第二世代 Grubbs 触媒で連結すると **12** が得られた. **12** のビニレンの立体化学は X 線結晶構造解析により決定した (Figure 4-14). この **12** を **10** と Suzuki-Miyaura カップリング⁵ で連結することでも環状三量体を合成することができた. このときに得られた環状三量体は Route A で得られた環状三量体 **4b** と同一であり, その他の立体異性体や六量体などの大きな鎖状・環状オリゴマーは得られなかった.



Scheme 4-4. 環状三量体の Suzuki-Miyaura カップリングで環化する合成経路 Route B.

4.2.2. 環状三量体の分子構造計算

アントラセン-ビニレン環状三量体の構造を調べるため, DFT 計算を行った. 骨格部分の構造を予想するために, まず Mes 基を H に置き換えたモデル化合物を用いた. **4a'** (3*trans*-0*cis*), **4b'** (2*trans*-1*cis*), **4c'** (1*trans*-2*cis*), **4d'** (0*trans*-3*cis*) を CONFLEX を用いて配座探索をしたのち, 各配座を DFT 計算 (M06-2X/6-31G(d)) で最適化した (Figure 4-4). 構造最適化により得られた安定構造は, **4a'** は三つ, **4b'** は三つ, **4c'** は二つ, **4d'** は一つであった. それぞれの *cis-trans* 異性体の内最も安定な配座である **4a'-1**, **4b'-1**, **4c'-1**, **4d'** を比較すると, **4b'-1** (0 kJ mol⁻¹) が最も安定な構造で, **4c'-1** (5.1 kJ mol⁻¹),

4d' (18.2 kJ mol⁻¹), **4a'-1** (37.2 kJ mol⁻¹) の順で不安定な構造だった。

これは *trans*-ビニレンのみの **4a'** では環状三量体の歪みをあまり緩和できず不安定になっているが、*cis*-ビニレンが入ることで歪みを緩和することで安定になっているためだと考えられる。しかし、*cis*-ビニレンは共役が広がりにくく、*trans*-ビニレンよりアントラセン同士が接近する構造となるため、*cis*-ビニレンがさらに増えるごとに共役の非局在化の減少と構造の歪みによりなどの寄与により若干不安定になっていると考えられる。

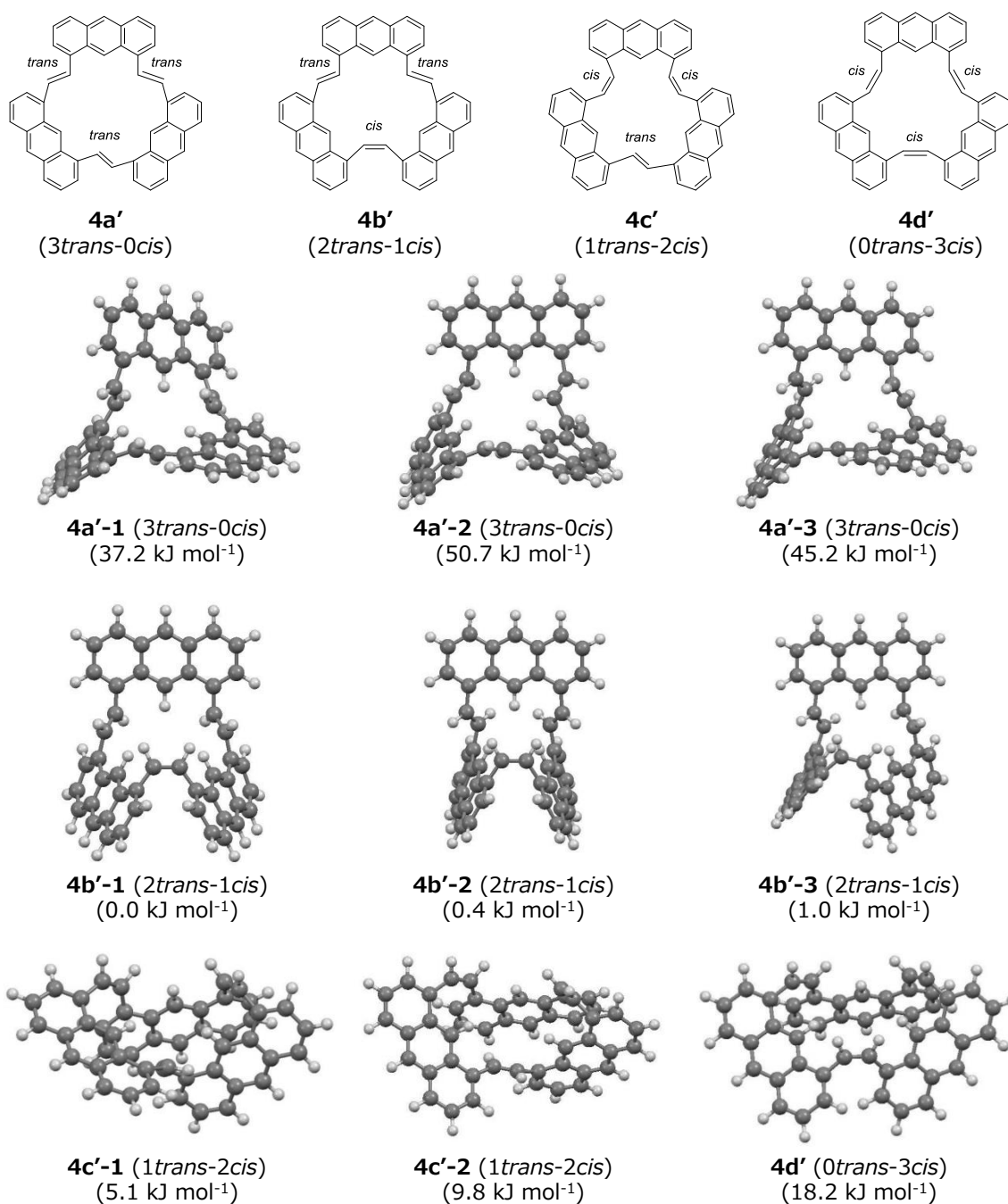


Figure 4-4. アントラセン-ビニレン環状三量体モデル化合物 **4a'**, **4b'**, **4c'**, **4d'** の配座異性体(Mes → H) の最適化構造と **4b'-1** 基準の相対エネルギー(M06-2X/6-31G(d)).

アントラセン-ビニレン環状三量体の *cis-trans* 異性体の MO を Figure 4-5 に示す。環状三量体 **4a'** は、HOMO は二つのアントラセンに非局在化しているが、LUMO は分子全体に非局在化している。**4b'** は HOMO, LUMO とともに *trans*-ビニレンを介して三つのアントラセンに MO が広がっているが、*cis*-ビニレン部は広がっていない。*cis*-ビニレンが二つになる **4c'** では、*trans*-ビニレンで連結された二つのアントラセンに MO が広がっているが、*cis*-ビニレン二つで連結されたアントラセンには広がっていない。そして、**4d'** も二つのアントラセンには MO が広がっているが、一つのアントラセンにはほとんど広がっていない。これらの化合物の MO の結果から、*cis*-ビニレンで連結されると共役が広がりにくくなっていることがわかった。

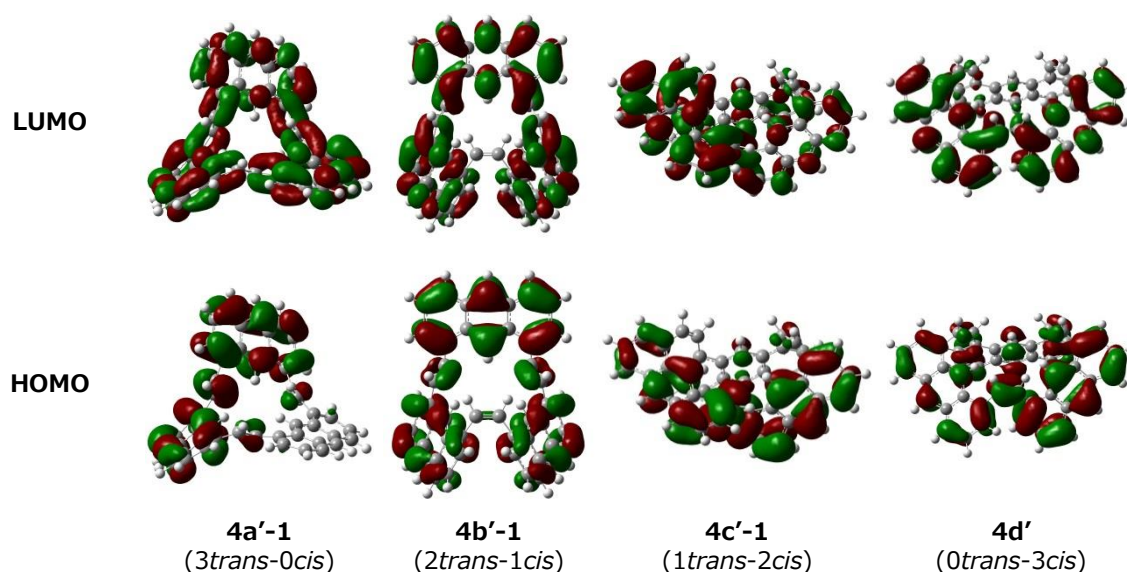


Figure 4-5. アントラセン-ビニレン環状三量体 **4a'**, **4b'**, **4c'**, **4d'** (Mes → H) の最安定構造の MO 図. (M06-2X/6-31G(d)レベル).

合成したアントラセン-ビニレン環状三量体の ^1H NMR データから、一つのビニレンの立体化学を確実に決定することはできなかった。そこで、三つのビニレンリンカーのうち、すべて *trans* の構造 **4a** と、二つが *trans* で一つが *cis* の構造 **4b** について、DFT 計算により構造を調べた。Mes 基がないモデル化合物の最適化構造に Mes 基を加えて、環状三量体 **4a** と **4b** の各配座を DFT(M06-2X/6-31G(d))で構造最適化した。それぞれの配座を Figure 4-6 に示す。

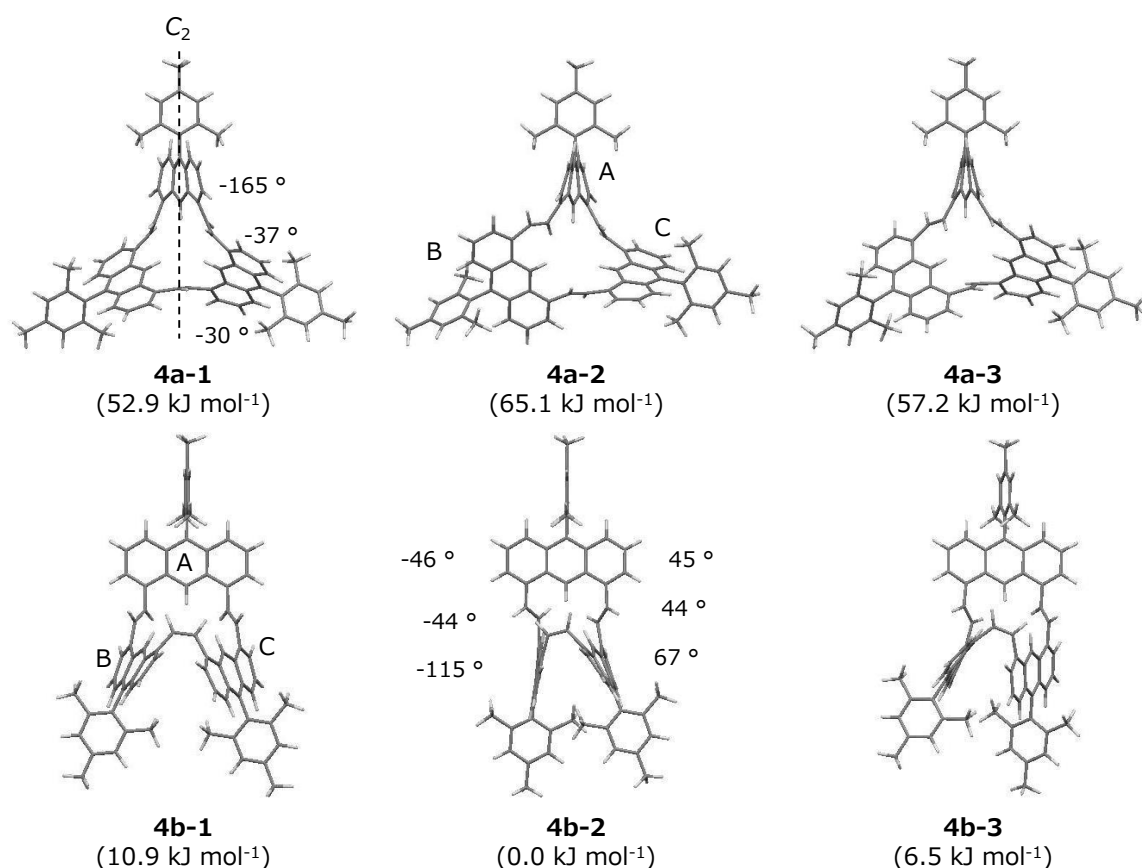


Figure 4-6. 環状三量体 **4a** と **4b** の配座異性体 (M06-2X/6-31G(d)). 数字はアントラセンとビニレンの二面角を記した.

4b の最安定構造は椅子型構造の **4b-2** になっており、下部の二つのアントラセンの Mes 基が前後にずれた C_1 対称の構造であった. この下部の二種類のアントラセンの骨格は容易に交換して平均化すると考えられるので、モデル化合物の最適化構造と同様の C_s 対称に近い性質を示すと考えられる. **4b** の他の配座異性体は *trans*-ビニレンの向きによるものである. **4a** の安定構造はアントラセン A からアントラセン B とアントラセン C の間の *trans*-ビニレンの C=C の中点を通る C_2 軸をもつ C_2 対称の構造であった. **4a** の配座異性体も *trans*-ビニレンの向きによる配座異性体である. ここでもやはり、**4a** は **4b** に比べて 50 kJ mol⁻¹ 以上不安定であることがわかる.

合成したアントラセン-ビニレン環状三量体の ¹H NMR スペクトルでは、Mes 基の *o*-位 Me 基が二種類の 6H ピークと二種類の 3H ピークとして表れている (Figure 4-3). 骨格の配座変換が十分遅ければ、**4a-1** と **4b-2** とともに下部のアントラセンは Mes 基 *o*-位 Me 基が二種類の 6H ピークになるが、アントラセン A は **4b-2** が二種類の 3H ピーク、**4a-1** が一種類の 6H ピークとなる. これらの結果から、得られたアントラセン-ビニレン環状三量体は **4b** の構造であると決定した.

環状三量体 **4a-1** のアントラセンとビニレンの二面角は、アントラセン B と C に連結しているビニレンが約 30° ねじれた構造であり、アントラセン A に連結しているビニレンは 15° と小さな値であった. 環状三量体 **4b-2** のアントラセンとビニレンの二面角は、*trans*-ビニレン部が約 45° であった. ま

た, *cis*-ビニレン部は約 70°ねじれた構造であった.

4.2.3. 環状三量体の動的挙動

4b の室温での ^1H NMR スペクトルは, C_s 対称の構造 1 種類に相当するものであった. しかし DFT 計算から, *trans*-ビニレンの回転によりエネルギーの近い三種類の配座が存在することから, 室温では速く配座変換することで平均化されている可能性がある. そこで, 低温での温度可変 NMR により, 複数の配座間の交換の過程が観測できるかどうかを測定した. **4b** の温度可変 NMR を測定すると, -94 °C でスペクトル全体のピークが幅広くなり, 特に 6H 分の Mes 基 *p*-位の Me 基のピークがかなり幅広くなった (Figure 4-7). この結果は, 低温にすることで何らかの配座の変換が遅くなり, 複数のピークへ分裂し初めているためだと考えられる.

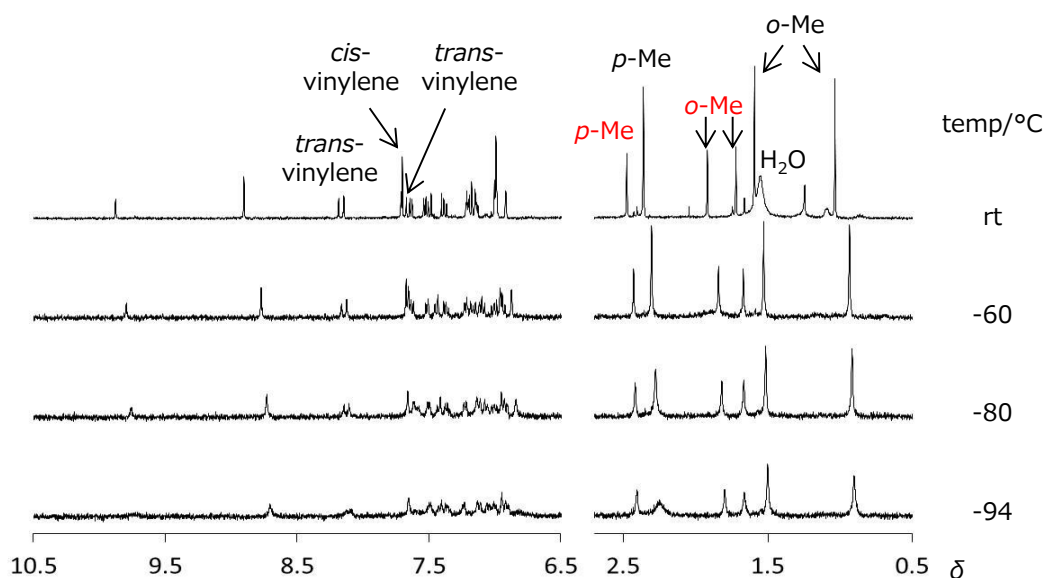


Figure 4-7. アントラセン-ビニレン環状三量体 **4b** の温度可変 NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ).

4.2.4. 環状三量体の UV-vis, FL スペクトル

CHCl_3 中で環状三量体 **4b** と鎖状三量体 **11**, 第三章で合成した関連化合物 **13**, **14**, **15** (第三章 Scheme 3-2, Scheme 3-3 参照) の UV-vis と FL スペクトルを測定した. その結果を Figure 4-8 と Table 4-1 に示す.

UV-vis スペクトルを測定すると, 鎖状三量体 **11** は 427 nm に極大吸収波長を示しているのに対し, 環状三量体 **4b** は 418 nm に示し, 9 nm 短波長シフトしていた. 環化しても吸収波長があまり変わらないことから, 環化による共役の広がりの影響があまり無いことがわかった. これは, DFT 計算構造では *cis*-ビニレンとアントラセンの二面角は 67° と -115° とねじれているため共役があまり広がっていないためだと考えられる. また, **4b** に比べて **13** の極大吸収波長は 6 nm 長波長に表れておりほぼ同じ値である. そして, **4b** に対して **14** と **15** の極大吸収波長は 7 nm 短波長に表れており, ほぼ同じ位置だが, **4b** の裾野が若干幅広く長波長に伸びているため, 強度が λ_{max} の 5% となる吸収端は **4b**

の 482 nm に対して **14** は 453 nm, **15** は 436 nm であり, それぞれ 29 nm, 46 nm 短波長に位置していた.

FL スペクトルでは鎖状体 **11** が 496 nm に極大蛍光波長を示しており, 環状体 **4b** は 16 nm 長波長シフトした 512 nm に極大値を示している. 極大値が違うもののスペクトルの形状はほぼ同じ形をしており, 環化による励起状態での構造変化にあまり影響がないと考えられる. また量子収率は鎖状体 **11** が 0.42 であるのに対し, 環状体 **4b** は 0.20 と低下している. これは, 励起状態の環状体 **4b** が *trans*-ビニレンの回転による配座変換などで構造が変化することで, 励起状態のエネルギーを熱として失っていると考えられる. 二つのアントラセンの 9 位を *trans*-ビニレンで連結した化合物でこの様な失活は知られており, 例えば *trans*-1,2-bis(10-acetoxy-9-anthryl)ethylene は, 室温では蛍光量子収率が 1 % 以下であるのに対し, 77 K では蛍光量子収率が 80 % になるため, この失活は配座変換によるエネルギー失活であると報告されている.¹¹

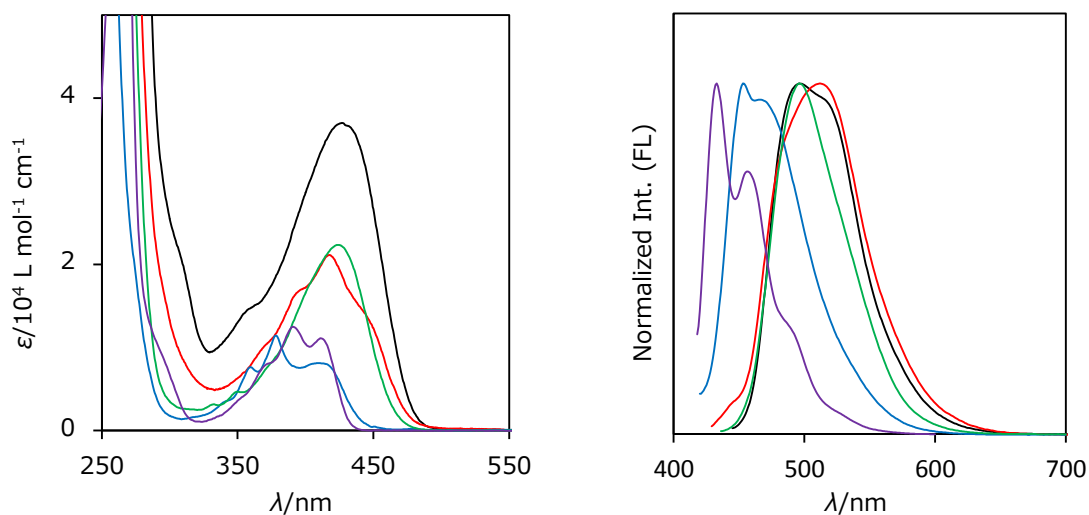
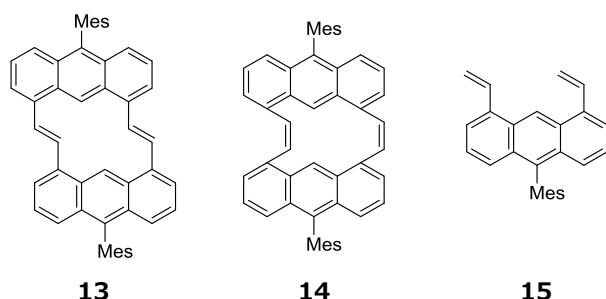


Figure 4-8. UV-vis (左), FL スペクトル (右). **4b** (赤), **11** (黒), **13** (緑), **14** (青), **15** (紫)

Table 4-1. 化合物 **4b**, **11**, **13-15** の UV-vis, FL スペクトルデータ ^a

Compound	UV-vis		FL		
	λ_{\max}/nm (ϵ) ^b	$\lambda_{\text{edge}}/\text{nm}$ ^c	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Φ_{f} ^d	Stokes shift/nm (eV)
4b	418 (21200)	482	512	0.20	95 (0.54)
11	427 (37000)	482	496	0.42	69 (0.40)
13	424 (22300)	472	496	0.67	74 (0.42)
14	411 (8110)	453	453	0.34	42 (0.28)
15	411 (11100)	436	433	0.48	22 (0.15)

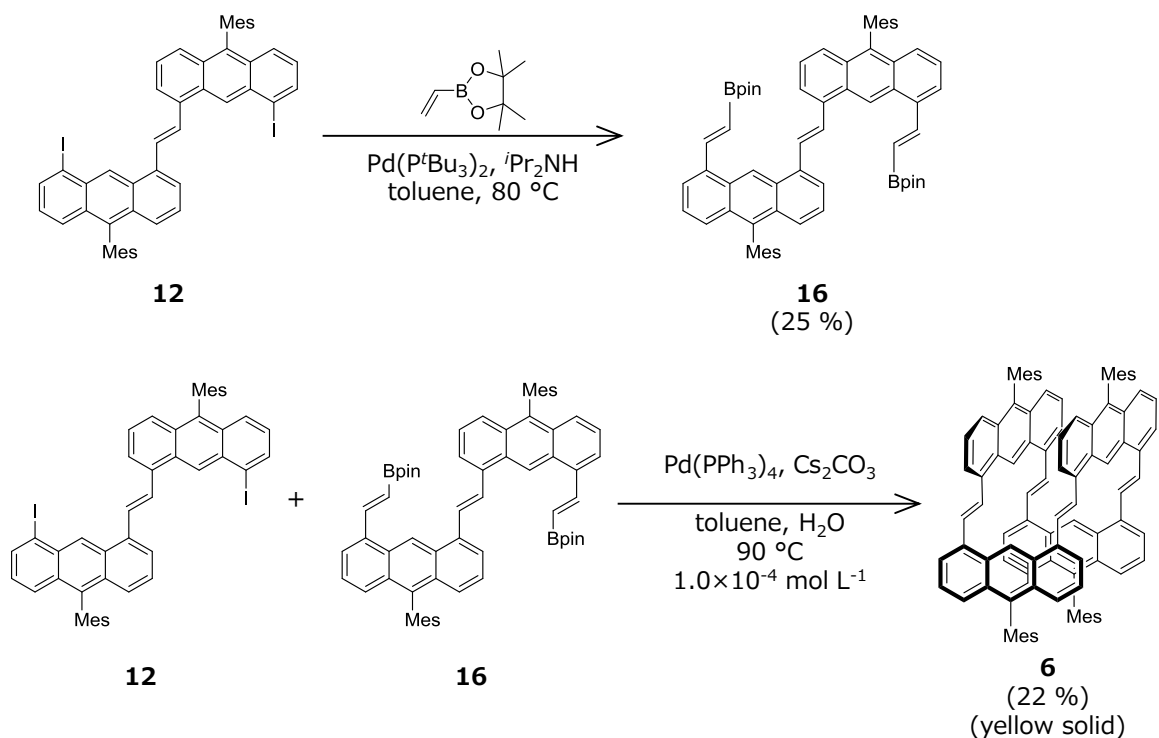
a. CHCl_3 溶媒で測定. b. モル吸光係数. c. 強度が λ_{\max} の 5 % となる吸収端. d. 絶対量子収率.



4.2.5. アントラセン-ビニレン環状四量体の合成

アントラセン-ビニレン環状四量体の合成経路を Scheme 4-5 に示す. アントラセン-*trans*-ビニレン環状三量体の合成に使用した **12** にビニルボロン酸ピナコールエステルを Mizoroki-Heck 反応で導入し, **16** を得た. ⁵ **16** の粗生成物の ^1H NMR では原料の **12** がなくなっており化合物 **16** が主な化合物として表れていたが, 精製でシリカゲルカラムクロマトグラフィーや GPC を用いたときに強くテーリングして精製が困難だったため 25 % と低収率になった. 得られた **12** と **16** を Suzuki-Miyaura カップリングで連結し, 環状四量体 **6** を合成した. ⁵

環状四量体 **6** は NMR と MS (分子イオンピーク m/z : 1280.6) と X 線結晶構造解析により同定した. 環状四量体 **6** の ^1H NMR スペクトルを Figure 4-9 に示す. NMR ではアントラセンの 9 位が δ 8.88 に一重線として表れており, 残りのアントラセンのピークは三種類のピークとして表れていた. また, ビニレンのピークは δ 7.91 に一重線として表れており, 高い対称性を示すスペクトルであった. Mes 基のピークは *o*-位が二種類の 12H 分のピークとして表れており, 骨格の内側と外側の環境が交換されていないことをしめしていた.



Scheme 4-5. アントラセン-ビニレン環状四量体 **6** の合成経路.

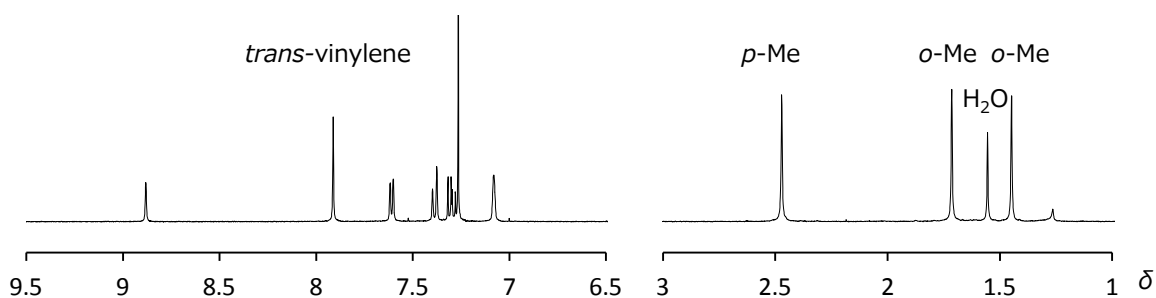


Figure 4-9. ビニレン環状四量体 **6** の ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).

4.2.6. 環状四量体の X 線結晶構造

様々な溶媒で単結晶の作成を行った結果、 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 溶液から黄色の単結晶を得ることができ、X 線結晶構造解析を行った (Figure 4-10). 環状四量体の内部と外部に溶媒分子があったが、溶媒分子の *disorder* が大きかったので、SQUEEZE 処理で完全に消すことで解析することができた. X 線構造により、*trans*-ビニレンで連結された環状四量体 **6** であることが分かった. アントラセンとビニレンで作られた骨格は、正方形に近い D_{2d} 対称の構造であり、アントラセン-アセチレン環状四量体とは異なる構造であった.

アントラセンとビニレンの二面角は 138.5° と -138.2° であった. 向かい合ったアントラセンの Mes 基 *o*-位 Me 基どうしの距離は 3.71 \AA であり、非常にこみあった構造であった. **6** のアントラセンの面間距離を、アントラセンの中心と向かい合ったアントラセン平面との距離から算出した (Figure 4-10

(b)). その結果、環状四量体 **6** の向かい合ったアントラセンの面間距離はいずれも 7.39 \AA であり、非常に離れていることがわかった。アセチレン環状四量体の面間距離は 3.38 \AA ^{3f} と報告されており、ビニレン環状四量体はその値より 4.01 \AA 離れていた。

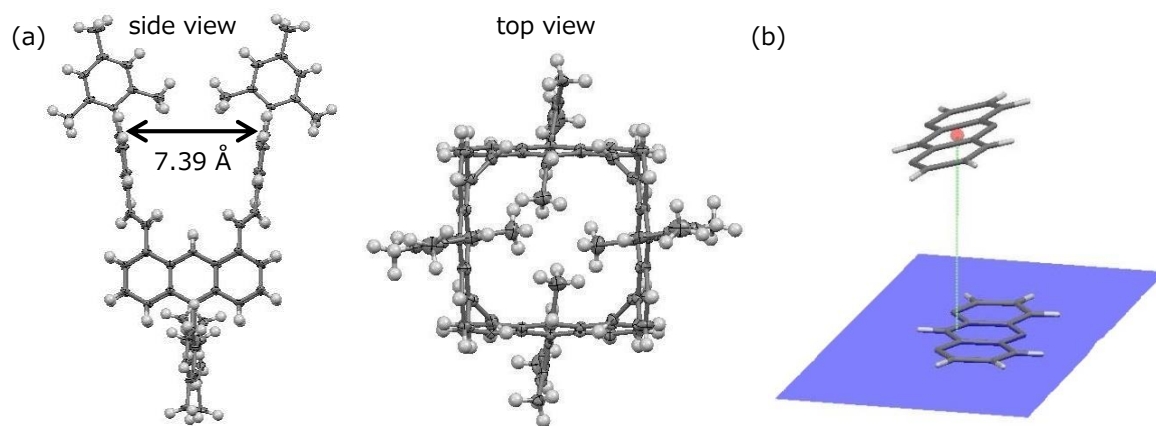


Figure 4-10. (b) 化合物 **6** の X 線結晶構造の横から見た図と上から見た図. (a) 向かい合ったアントラセンの面間距離の算出方法の図.

4.2.7. 環状四量体の分子構造計算

X 線結晶構造解析から得られた分子構造を初期構造にして **6** の DFT 計算を行うと、X 線結晶構造と同様の配座へ収束した (Figure 4-11). 向き合ったアントラセンの面間距離は X 線結晶構造に近い 7.38 \AA で、 CHCl_3 が無くても大きな空孔を有していた。アントラセンとビニレンの二面角は平均 139° ねじれた構造であった。Mes 基はアントラセンに対して 84° ねじれていた。Mes 基の内側の Me 基間の距離は 3.67 \AA だった。

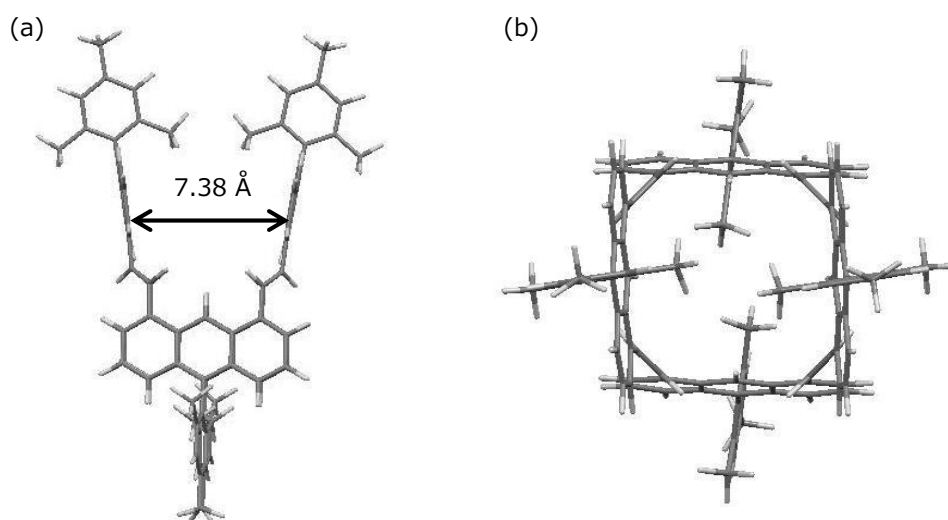


Figure 4-11. 化合物 **6** の最適化構造 (M06-2X/6-31G(d)) (a) 横から見た図 (b) 上から見た図.

環状四量体 **6** のフロンティア軌道を Figure 4-12 に示す。環状四量体 **6** のフロンティア軌道を確認すると、アントラセンとビニレン間で軌道がつながっており、分子全体に非局在化していることがわかった。

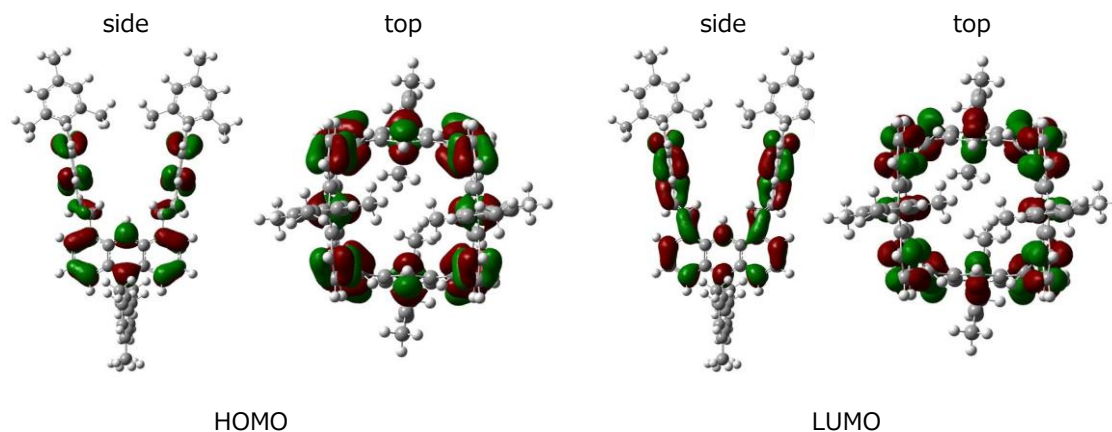


Figure 4-12. 環状四量体 **6** のフロンティア軌道図。

Mes 基を水素に置き換えたモデル化合物 **6'** でいくつかの配座異性体の構造を最適化し、その特徴を調べた (Figure 4-13)。四量体 **6** の計算結果から Mes 基を水素に置き換えて計算すると **6'-1** が安定構造として得られた。最適化した **6'-1** は **6** の結晶構造類似の構造である。向かい合ったアントラセンの面間距離は 7.24 Å で、Mes 基の反発が無い分少し近づいた構造だった。アントラセンとビニレンの二面角は平均 138.3 ° だった。アントラセン-ビニレンの二面角を 90, 180 ° に固定した配座 **6'-2** は、長方形の構造となった。この配座は **6'-1** より 83.2 kJ mol⁻¹ 不安定な構造であった。共役が広がらないことと、ビニレンの水素とアントラセン 9 位の水素との立体障害により不安定になっていると考えられる。長辺方向のアントラセンの面間距離は 7.18 Å であり、**6'-1** の構造に比べると僅かに広がった程度であった。また、短辺方向のアントラセンの面間距離は 5.27 Å で、**6'-1** の値から 1.84 Å 接近した構造であった。また、アントラセン-ビニレンの二面角を 0 °, 90 ° に固定した配座 **6'-3** は、ビニレンの水素とアントラセン 9 位水素との立体障害が大きいため **6'-1** より 93.2 kJ mol⁻¹ 不安定なやや歪んだ構造となった。0 ° に固定したアントラセンの面間距離は、3.42 Å となり、90 ° に固定したアントラセンの面間距離は 3.65 Å となった。

これらの結果から、Mes 基を除いた **6'** でも D_{2d} 構造が安定であり、**6** の骨格は Mes 基の立体反発によるものではないことが示唆された。**6'** の骨格はビニレンとアントラセン間で共役が広がることによる安定化と、ビニレンの水素とアントラセンの 9 位の水素間の立体反発による結果であると考えられる。**6'** の向かい合ったアントラセン間の面間距離は、**6'-3** から **6'-1** と **6'-2** の値で約 3.8 Å 程変化していた。

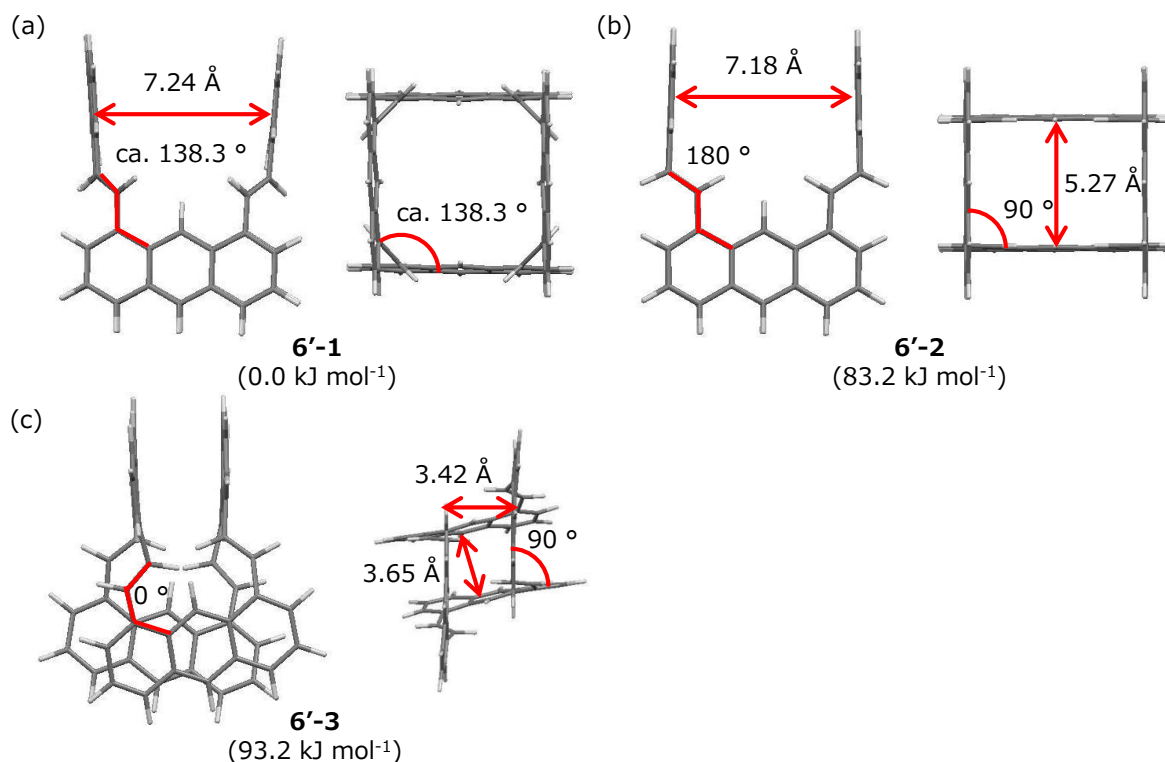


Figure 4-13. ビニレン環状四量体配座異性体の構造計算 (M06-2X/6-31G(d)). アントラセン-ビニレンの二面角を (b) 180°, 90° (c) 0°, 90° に固定.

配座 **6'-1** が安定構造である理由を調べるため、アントラセンの 1 位にビニル基を導入したモデル化合物の様々な配座を M06-2X/6-31G(d) レベルで最適化して評価した. アントラセンとビニル基の二面角を固定し, 0° から 180° まで 10° ずつ変化させてエネルギーを比較した (Figure 4-14). その結果, 40° と 140° 付近に安定構造, 0° と 80° と 180° 付近に遷移状態があることを示していた. そこで, 二面核の固定を外してこれらの角度から最適化すると, 41.0° と 141.8° が安定構造として得られ, 0° と 83.3° と 180° が遷移状態として得られた. 最安定構造は 141.8° であり, 41.0° は 141.8° より 5.8 kJ mol⁻¹ 不安定な安定構造であった. 遷移状態は 141.8° に比べて, 0° (18.1 kJ mol⁻¹), 83.3° (11.4 kJ mol⁻¹), 180° (6.9 kJ mol⁻¹) 不安定な構造であった.

この結果から, ビニル基とアントラセンの共役が広がることによる安定化と, ビニル基とアントラセンの立体障害による不安定化のバランスにより, アントラセンとビニル基がねじれる配座が安定であることがわかった. また, 141.8°の方が 41.0°より 5.8 kJ mol⁻¹ 安定であるため, 8箇所あるアントラセンとビニル基の二面角が全て 138.3°になる D_{2d} 対称の配座が安定であると考えられる.

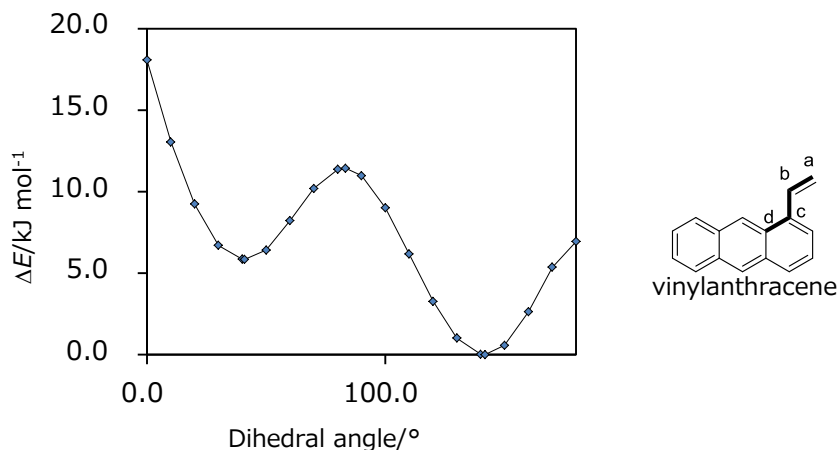


Figure 4-14. ビニルアントラセンのアントラセンとビニル基の二面角と相対エネルギー. 構造式の a-b-c-d 部分で二面角を設定した. (M06-2X/6-31G(d))

4.2.8. 環状四量体の動的挙動

アントラセン-アセチレン環状四量体 **5** は温度可変 NMR より, 低温では配座変換が遅くなることでピークが分裂する線形変化が確認された.^{3f} ビニレン環状四量体 **6** も, 室温で配座変換していれば低温で線形が変化すると考えられるので, 実際に測定した(Figure 4-15). CDCl_3 中, 室温から -60°C まで温度を下げて測定したが, 線形はほとんど変化しなかった. これはアセチレン連結体と違い D_{2d} 対称の構造が安定構造となっており, 低温でも対称性の高い構造であるためだと考えられる. さらに温度を下げるために CH_2Cl_2 中で温度可変 NMR を測定したが, 溶解性が悪く測定できなかった.

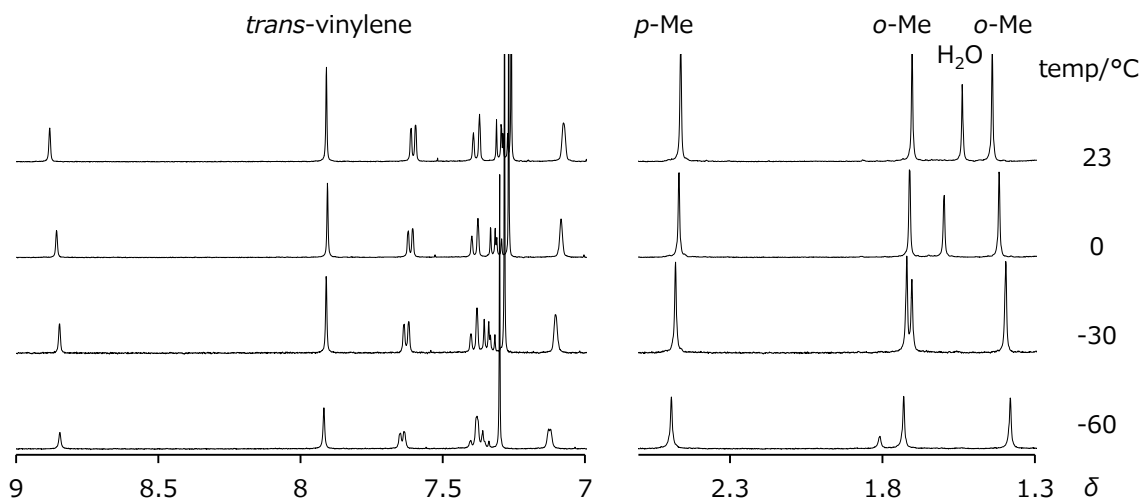


Figure 4-15. 化合物 **6** の温度可変 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz).

4.2.9. 環状四量体の UV-vis, FL スペクトル

化合物 **6** および関連化合物の UV-vis と蛍光スペクトルを CHCl_3 中で測定した. スペクトルを Figure 4-16, データを Table 4-2 に示す.

UV-vis スペクトルを測定すると, 環状四量体 **6** の極大吸収波長が *trans*-ビニレン環状二量体 **13** に

比べて 12 nm 長波長にシフトしており, アントラセン環の共役が若干広がっていることが示唆された. また, アントラセンの微細構造が若干残っており, 溶液中で分子がとる配座が少ないと考えられる.

FL スペクトルにおいて **6** の蛍光波長は *trans*-二量体 **13** に比べて 43 nm 短波長にシフトしており, Stokes shift は 17 nm と小さい値となった. このことより基底状態と励起状態での構造の変化が小さいことが示唆された. また, **6** の蛍光寿命は 2.5 ns であり, アセチレン環状四量体 **5** で観測された *eximer* 由来の値ではなかった (**5**: τ_f 14.7 ns).^{3b} そのため **6** では向かい合ったアントラセンどうしは相互作用していないと考えられる. これらの結果から, **6** は溶液中においても構造変化が小さく, 比較的剛直な骨格であることが分かった.

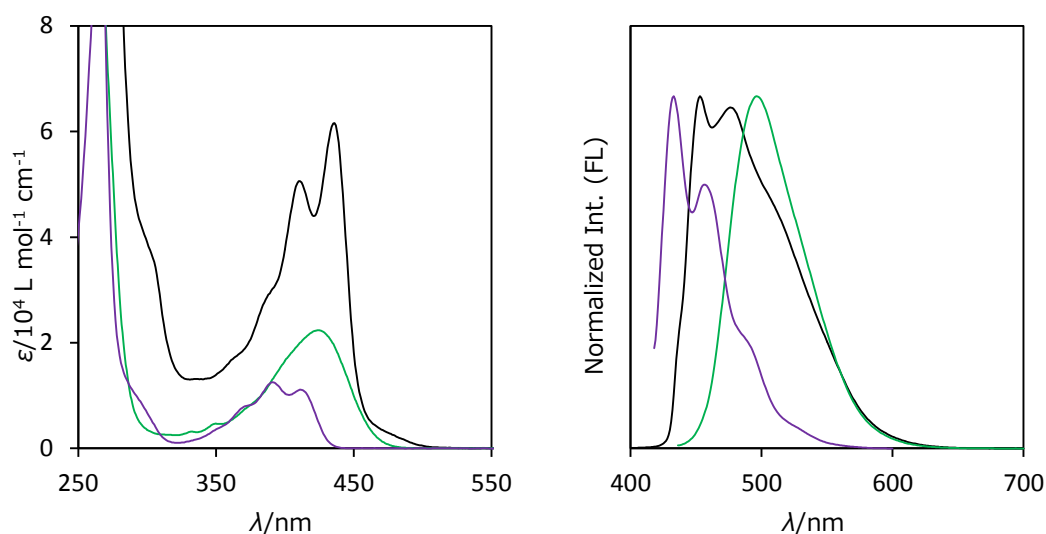


Figure 4-16. 環状四量体 **6** と関連化合物 **13**, **15** の UV-vis, FL スペクトル. **6** (黒), **13** (緑), **15** (紫).

Table 4-2. 化合物 **6** および対照化合物と関連化合物の UV-vis, FL スペクトルデータ^a

	λ_{\max}/nm	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Φ_f^b	τ_f/ns	Stokes shift/nm (eV)
6	436 (61600)	453	0.68	2.5	17 (0.11)
13	424 (22300)	496	0.67	3.6	74 (0.42)
15	411 (11100)	433	0.48	5.4	22 (0.15)
5	439 (12000)	478	0.40	2.4, 14.7	39 (0.23)

a. CHCl₃ 溶媒で測定. b. 絶対量子収率

4.3. 要約

アントラセン-ビニレン環状三量体を二通りの経路で合成した. オレフィンメタセシスで環化する方法と Suzuki-Miyaura coupling で環化する方法を行った結果, どちらの経路でも *trans*-ビニレン二つと *cis*-ビニレン一つで連結された環状三量体 **4b** のみが得られた. DFT 計算から環状三量体の立体異

性体の中では **4b** が最も安定であることがわかった。温度可変 NMR と UV-vis, FL スペクトルから、骨格はやや柔軟な構造であることがわかった。

アントラセン-ビニレン環状四量体 **6** は Suzuki-Miyaura coupling を用いて合成した。X 線結晶構造解析により、Mes 基の立体障害が原因で骨格が D_{2d} 対称構造をとることがわかった。温度可変 NMR では低温で線形変化が見られなかったことから、溶液中でも D_{2d} 対称をとることが示唆された。UV-vis, FL スペクトルから、溶液中でも骨格が剛直であることがわかった。

4.4. 実験の部

General. Melting points are uncorrected. ^1H and ^{13}C NMR spectra were measured on a JEOL JNM-ECS400 spectrometer at 400 MHz and 100 MHz, respectively. High-resolution mass spectra were measured on a JEOL MStation-700 spectrometer by FAB method. UV spectra were measured on a Hitachi U-3000 spectrometer with a 10 mm cell. Fluorescence spectra were measured on a JASCO FP-6500 spectrofluorometer with a 10 mm cell with the sample degassed by Ar gas immediately before measurements. Absolute fluorescence quantum yields were recorded on a Hamamatsu photonics C9920-02. Fluorescence lifetimes were measured on a Spectra-Physics time-resolved spectrofluorometer system (Tsunami 3960/50-M2S) with a Ti:Sapphire laser. Column chromatography was carried out with Merck Silica Gel 60 (70–230 mesh).

Compound 10; 1-iodo-10-mesityl-8-[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracene.^{6,7}

A solution of **1,8-diiodo-9-mesitylanthracene**⁴ (3.00 g, 5.47 mmol) in a mixture of isopropylamine (70.5 mL) and THF (420 mL) was degassed by bubbling Ar. (Trimethylsilyl)ethyne (2.27 mL, 16.4 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (315 mg, 273 μmol), and CuI (51.9 mg, 273 μmol) were added to the solution, and the resulting mixture was stirred for 24 h at r.t. under Ar. After the solvents were evaporated, the residue was chromatographed on silica gel (hexane). The desired compound was obtained as yellow oil (1.41 g, 50 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.44 (9H, s), 1.65 (6H, s), 2.44 (3H, s), 7.03 (1H, dd, $J = 6.8, 8.8$ Hz), 7.07 (2H, s), 7.30 (1H, dd, $J = 6.4, 8.4$ Hz), 7.46 (2H, m), 7.75 (1H, dd, $J = 1.0, 6.8$ Hz), 8.13 (1H, dd, $J = 1.0, 6.8$ Hz), 9.33 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 0.54, 20.10, 21.40, 101.10, 101.25, 103.14, 121.73, 125.75, 126.81, 127.01, 127.13, 128.51, 129.85, 130.35, 130.47, 130.85, 132.44, 132.56, 133.97, 137.49, 137.56, 137.61, 137.70; HRMS (FAB) found 518.0909 m/z $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ISi}$ m/z 518.0927.

Compound 11; 1-iodo-10-mesityl-8-[(E)-2-(trimethylsilyl)ethenyl]anthracene.

To a solution of **10** (1.06 g, 2.04 mmol) in toluene (10 mL) was added diisobutylaluminium hydride (DIBAL-H) in hexane (3.06 mL of 1.0 M solution, 3.06 mmol), and the mixture was stirred for 30 min under reflux. Then, the reaction mixture was cooled at 0 °C and stirred for 10 min. The reaction mixture was treated with 40 % aqueous Rochelle salt (10 mL) for 1 h. The organic layer was separated, washed with brine (10 mL \times 3). The aqueous layer was extracted with hexane (10 mL \times 3). The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. Purification of the residue by silica gel column chromatography (hexane) gave a yellow solid (*trans* : *cis* = ca. 100 : 1). The solid was recrystallization from EtOH to give **6** (872 mg, 82 %). Mp 180.0-182.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.31 (9H, s), 1.66 (6H, s), 2.44 (3H, s), 6.69 (1H, d, *J* = 18.8 Hz), 7.00 (1H, dd, *J* = 6.8, 8.8 Hz), 7.08 (2H, s), 7.35 (1H, dd, *J* = 6.8, 8.4 Hz), 7.41 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.45 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.66 (1H, d, *J* = 6.8 Hz), 7.93 (1H, d, *J* = 18.8 Hz), 8.10 (1H, d, *J* = 6.4 Hz), 9.12 (1H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 0.16, 20.11, 21.39, 101.51, 123.69, 125.93, 126.34, 126.53, 127.12, 128.00, 128.47, 129.82, 130.55, 131.78, 134.47, 135.06, 137.25, 137.51, 137.56, 137.61, 141.38 (two aromatic peak were overlapped); HRMS (FAB) found 520.1115 *m/z* [M]⁺; calcd for C₂₈H₂₉ISi *m/z* 520.1083.

Compound 8; 1-ethenyl-8-iodo-10-mesitylanthracene.

Compound **11** (500 mg, 0.961 mmol), and TsOH·H₂O (18.3 g, 96.1 mmol) were dissolved in CH₃CN:THF:H₂O = 3:3:1 (100 mL). The reaction mixture was refluxed for 24 h. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (10 mL \times 3). The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel (hexane) to give the desired product **8** as a yellow solid (396 mg, 92 %). Mp 194.0-196.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.67 (6H, s), 2.44 (3H, s), 5.64 (1H, dd, *J* = 1.6, 10.8 Hz), 5.93 (1H, dd, *J* = 1.6, 17.2 Hz), 7.00 (1H, dd, *J* = 6.8, 8.8 Hz), 7.08 (2H, s), 7.35 (1H, dd, *J* = 6.8, 9.2 Hz), 7.43 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.46 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.65 (1H, d, *J* = 6.4 Hz), 7.74 (1H, dd, *J* = 10.8, 17.2 Hz), 8.10 (1H, d, *J* = 6.8 Hz), 9.02 (1H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 20.12, 21.39, 101.35, 117.97, 123.92, 126.05, 126.32, 126.55, 127.14, 127.85, 128.49, 129.90, 130.48, 130.73, 131.89, 134.44, 134.76, 136.64, 137.39, 137.52, 137.55 (one aromatic peak was overlapped); HRMS (FAB) found 448.0652 *m/z* [M]⁺; calcd for C₂₅H₂₁I *m/z* 448.0688.

Compound 8; 1-ethenyl-8-iodo-10-mesitylanthracene. (from 10, 2 steps)⁹

To a solution of **10** (107 mg, 206 μmol) in toluene (5 mL) was added diisobutylaluminium hydride (DIBAL-H) in hexane (310 μL of 1.0 M solution, 310 μmol), and the mixture was stirred for 30 min under reflux. Then, the reaction mixture was cooled at 0 °C and stirred for 10 min. The reaction mixture was treated with 40 % aqueous Rochelle salt (10 mL) for 1 h. The organic layer was separated, washed with brine (10 mL \times 3). The aqueous layer was extracted with hexane (10 mL \times 3). The combined organic layer was evaporated. The crude mixture and TsOH \cdot H₂O (300 mg, 1.58 mmol) were dissolved in CH₃CN:THF:H₂O = 3:3:1 (5 mL). The reaction mixture was refluxed for 24 h. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (10 mL \times 3). The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel (hexane) to give the desired product **8** as a yellow solid (67.2 mg, 72 %).

Compound 11; anthracene-vinylene acyclic trimer

To a mixture of degassed toluene (5 mL) and water (0.5 mL) were added **8** (17.6 mg, 39.3 μmol), **10** (9.43 mg, 15.7 μmol), Cs₂CO₃ (64.2 mg, 0.197 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (2.28 mg, 1.97 μmol). The reaction mixture was heated at 90 °C for 10 h under Ar. After the mixture was filtered through Celite, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CHCl₃ (10 mL \times 3). The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/CH₂Cl₂ 5:1 eluent to give the desired product **11** (6.89 mg, 70 %) as a yellow solid. Mp 260.0-270.0 °C (dec); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.66 (12H, s), 1.83 (6H, s), 2.47 (6H, s), 2.51 (3H, s), 5.50 (2H, dd, J = 1.2, 10.8 Hz), 5.84 (2H, dd, J = 1.6, 16.8 Hz), 7.08 (4H, s), 7.14-7.18 (4H, m), 7.29 (2H, dd, J = 6.8, 8.8 Hz), 7.37-7.42 (4H, m), 7.49 (2H, dd, J = 6.4, 8.8 Hz), 7.56-7.59 (4H, m), 7.68 (2H, dd, J = 11.2, 17.2 Hz), 7.78 (2H, d, 7.2 Hz), 7.92 (2H, d, J = 6.4 Hz), 8.19 (2H, d, J = 16.4 Hz), 8.23 (2H, d, J = 16.4 Hz), 9.10 (2H, s), 9.36 (1H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 20.17, 20.31, 21.41, 21.46, 117.68, 118.63, 119.06, 123.47, 124.30, 125.71, 125.77, 125.93, 126.15, 126.33, 126.45, 128.39, 128.53, 129.67, 129.72, 129.85, 129.94, 130.13, 130.24, 135.04, 135.11, 136.31, 136.64, 136.74, 136.94, 137.28, 137.44, 137.64, 137.71 (five aromatic peak were overlapped); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (ϵ) 427 (37000) nm; FL (CHCl₃) λ_{max} 496 nm, λ_{ex} 438 nm, Φ_f 0.42; HRMS (FAB) found 988.4993 m/z [M]⁺; calcd for C₇₇H₆₄ m/z 988.5088.

Compound 4b; anthracene-vinylene cyclic trimer (olefin metathesis¹⁰)

To a solution of **11** (50.0 mg, 50.5 μmol) in CH_2Cl_2 (500 mL, ca. $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) was added Grubbs 1st Catalyst (41.6 mg, 50.5 μmol). The mixture was refluxed for 24 h. The reaction mixture was cooled to r.t. and the solvent was evaporated. The crude product was purified by short column chromatography on silica gel with CHCl_3 eluent to give the yellow solid. The solid was further purified by gel permeation chromatography with CHCl_3 to give the desired compound **4b** (8.98 mg, 19 %) as a yellow solid (Figure 4-17, 4-18). Mp 190.0-200.0 $^{\circ}\text{C}$ (dec); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.08 (6H, s), 1.65 (6H, s), 1.75 (3H, s), 1.98 (3H, s), 2.39 (6H, s), 2.50 (3H, s), 6.93 (2H, s), 6.99-7.06 (6H, m), 7.15 (1H, s), 7.18 (1H, s), 7.20-7.21 (4H, m), 7.24 (2H, dd, $J = 1.2, 6.4 \text{ Hz}$), 7.40 (2H, dd, $J = 6.8, 8.4 \text{ Hz}$), 7.53-7.56 (4H, m), 7.62 (2H, t, $J = 3.6 \text{ Hz}$), 7.71 (2H, d, $J = 15.8 \text{ Hz}$), 7.74 (2H, s) 8.14 (2H, d, $J = 15.8 \text{ Hz}$), 8.90 (2H, s), 9.87 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 19.54, 20.07, 20.19, 20.50, 21.34, 21.44, 119.73, 121.91, 123.79, 124.15, 124.78, 125.19, 125.74, 125.80, 126.32, 127.72, 127.78, 128.10, 128.20, 128.49, 128.61, 129.26, 129.57, 129.76, 130.29, 130.45, 131.89, 133.32, 133.42, 134.88, 134.93, 135.79, 137.03, 137.15, 137.24, 137.45, 137.48, 137.55, 137.60, 137.71, 137.81 (two aromatic peak were overlapped); UV-vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) 418 (21200) nm; FL (CHCl_3) λ_{max} 512 nm, λ_{ex} 420 nm, Φ_f 0.20; HRMS (FAB) found 960.4712 m/z $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{75}\text{H}_{60}$ m/z 960.4695.

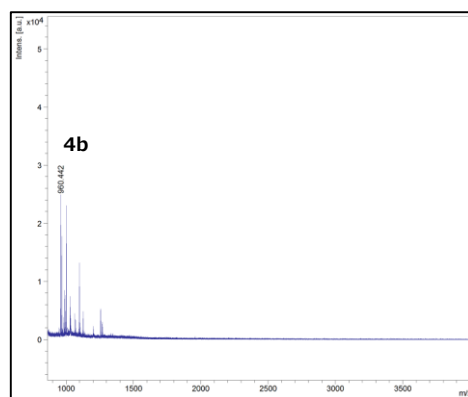


Figure 4-17. MALDI-TOF mass spectrum of the crude product of olefin metathesis of **11**.

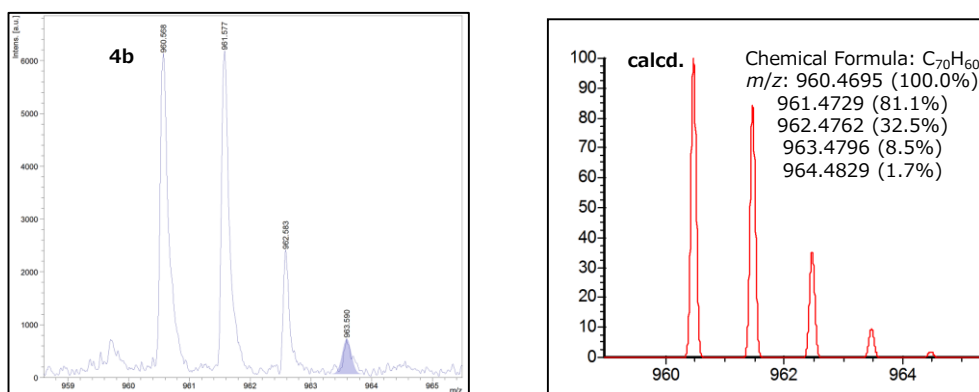


Figure 4-18. MALDI-TOF mass spectra of **4b**.

Compound **12**; anthracene-vinylene acyclic dimer

To a solution of **8** (300 mg, 669 μmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added Grubbs 2nd Catalyst (28.4 mg, 33.5 μmol). The mixture was refluxed for 48 h under Ar. The reaction mixture was cooled to r.t. and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with hexane/ CH_2Cl_2 10:1 eluent to give the desired product **12** (284 mg, 98 %) as a yellow solid. Mp 260.0-270.0 $^\circ\text{C}$ (dec); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.73 (12H, s), 2.47 (6H, s), 7.04 (2H, dd, $J = 7.2, 8.8$ Hz), 7.12 (4H, s), 7.50-7.53 (6H, m), 8.07 (2H, dd, $J = 3.2, 5.2$ Hz), 8.13 (2H, d, $J = 6.4$ Hz), 8.35 (2H, s), 9.24 (2H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.21, 21.42, 101.50, 124.39, 126.30, 126.62, 126.65, 127.20, 127.93, 128.53, 129.50, 130.04, 130.68, 131.10, 131.99, 134.47, 136.38, 137.45, 137.62 (two aromatic peak were overlapped); HRMS (FAB) found 868.1063 m/z [M]⁺; calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{I}_2$ m/z 868.1063.

Compound **4b**; anthracene-vinylene cyclic trimer (Suzuki-Miyaura coupling)

To a mixture of degassed toluene (167 mL) and water (16.7 mL) were added **12** (14.5 mg, 16.7 μmol), **10** (10.0 mg, 16.7 μmol), Cs_2CO_3 (54.4 mg, 0.167 mmol), and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.93 mg, 1.67 μmol). The reaction mixture was heated at 90 $^\circ\text{C}$ for 48 h under Ar. After the mixture was filtered through Celite, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CHCl_3 (10 mL \times 3). The combined organic layer was dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by short chromatography on silica gel with CHCl_3 eluent to give a yellow solid. This yellow solid was further separated by GPC with CHCl_3 to give the desired product **4b** (3.67 mg, 23 %) as a yellow solid (Figure 4-19).

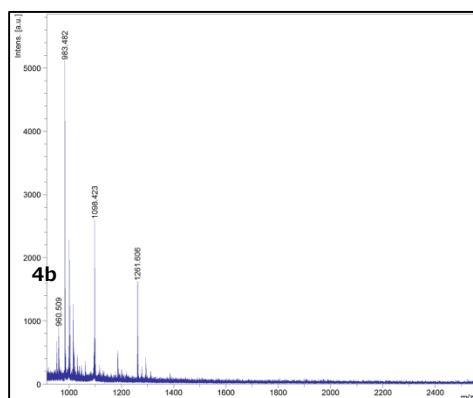


Figure 4-19. MALDI-TOF mass spectrum of the crude product of coupling between **10** and **12**.

Compound **16**; anthracene-(vinylboronic acid) acyclic dimer

Compound **12** (100 mg, 0.115 mmol) was dissolved in a mixture of degassed toluene (50 mL) and diisopropylamine (64.6 μ L). To the solution were added ethenylboronic acid pinacol ester (59.0 μ L, 345 μ mol) and Pd(P^tBu₃)₂ (5.88 mg, 11.5 μ mol). The reaction mixture was heated at 80 °C for 48 h under Ar. After the mixture was filtered through Celite, the filtrate was evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with toluene eluent to give black oil. The black oil was further separated by GPC with CHCl₃ to give the desired product **16** (26.3 mg, 25 %) as yellow oil.; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.30 (24H, s), 1.75 (12H, s), 2.47 (6H, s), 6.35 (2H, d, *J* = 18.0 Hz), 7.11 (4H, s), 7.35 (2H, dd, *J* = 6.8, 8.4 Hz), 7.44 (2H, dd, *J* = 7.2, 9.2 Hz), 7.47-7.51 (4H, m), 7.70 (2H, d, *J* = 6.4 Hz), 8.05 (2H, d, *J* = 6.0 Hz), 8.33 (2H, s), 8.50 (2H, d, *J* = 18.0 Hz), 9.31 (2H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 20.19, 21.41, 25.01, 83.52, 118.64, 121.04 (br), 123.58, 124.11, 125.71, 125.77, 126.22, 127.00, 128.42, 129.54, 129.91, 129.98, 130.05, 135.11, 136.37, 136.70, 136.89, 137.33, 137.72, 147.43 (one aliphatic signal missing); HRMS (FAB) found 920.5108 *m/z* [M]⁺; calcd for C₆₄H₆₆¹¹B₂O₄ *m/z* 920.5147.

Compound **6**; anthracene-vinylene cyclic tetramer

To a mixture of degassed toluene (115 mL) and water (11.5 mL) were added **12** (10.0 mg, 11.5 μ mol), **16** (10.6 mg, 11.5 μ mol), Cs₂CO₃ (37.5 mg, 0.115 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (1.33 mg, 1.15 μ mol). The reaction mixture was heated at 90 °C for 48 h under Ar. After the mixture was filtered through Celite, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CHCl₃ (10 mL \times 3). The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel with hexane/CH₂Cl₂ 20:3 eluent to give the desired product (3.25 mg, 22 %) as yellow solid (Figure

4-20, 4-21). Mp 290.0-300.0 °C (dec); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.44 (12H, s), 1.70 (12H, s), 2.46 (12H, s), 7.08 (8H, s), 7.29 (8H, dd, $J = 6.2, 8.8$ Hz), 7.38 (8H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.60 (8H, d, $J = 6.2$ Hz), 7.91 (8H, s), 8.88 (4H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.12, 20.22, 21.39, 120.00, 125.62, 125.67, 128.33, 128.37, 129.77, 130.37, 131.30, 135.06, 137.05, 137.23, 137.55, 137.77, 137.90 (one aromatic peak was overlapped); HRMS (FAB) found 1280.6272 m/z $[\text{M}]^+$; calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{80}$ m/z 1280.6260.

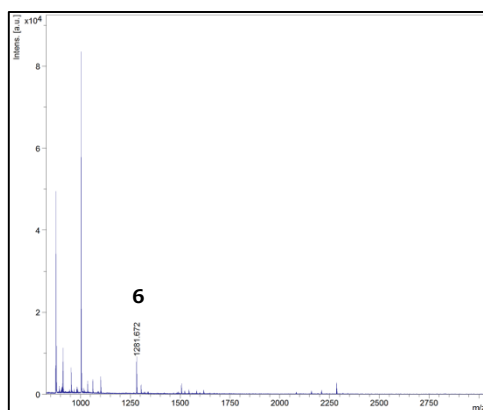


Figure 4-20. MALDI-TOF mass spectrum of the crude product of coupling between **12** and **16**.

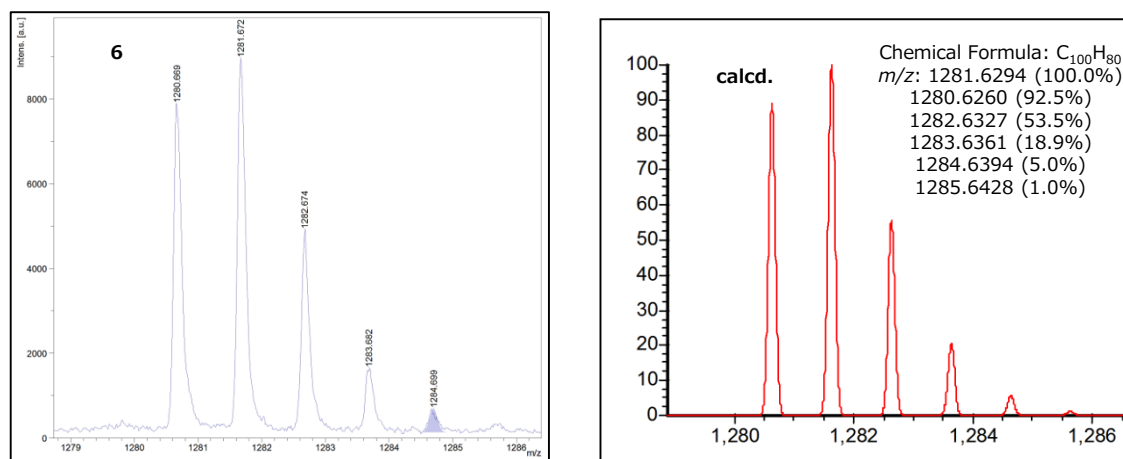


Figure 4-21. MALDI-TOF mass spectra of **6**.

DFT Calculation. Calculations were carried out with Gaussian 09 program¹² on a Windows computer. The structures were optimized by the hybrid DFT method at the M05/6-31G(d) level. The frequency analysis was performed for each optimized structure: one imaginary frequency for the transition states and no imaginary frequency for the other structures.

X-ray Analysis. Single crystals of **12** and **6** were obtained by crystallization from suitable solvents. Diffraction data were collected on a Rigaku Varimax imaging plate diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71075$ Å) to a maximum 2θ value of 55.0° at -150°C . The structure was solved by the direct method (SHELXS97)¹³ and refined by the full-matrix least squares method (SHELXL97).¹⁴ Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were included in fixed positions. There exists some remaining peaks of **6** indicating the presence of an unlocalized solvent molecule, and it was treated with PLATON/SQUEEZE program..¹⁵ **12** (Figure 4-22): Recrystallized from benzene/methanol. Formula $(\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{I}_2) \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_6)$, $M = 1102.91$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 16.223(2)$, $b = 9.8145(11)$, $c = 16.728(2)$ Å, $\beta = 104.5714(16)^\circ$, $V = 2577.8(6)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.421$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.261$ mm⁻¹. Number of data 19586, number of data used 5854 [$I > 2.0\sigma(I)$], $R1 = 0.0328$, $wR2 = 0.864$, $\text{GOF} = 1.077$. **6**: Recrystallized from $\text{CHCl}_3/\text{methanol}$. Formula $\text{C}_{100}\text{H}_{80}$, $M = 1281.73$, orthorhombic, $Fddd$, $a = 16.9935(8)$, $b = 23.4349(13)$, $c = 48.2056(18)$ Å, $V = 19197.4(16)$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 0.887$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 4.99$ mm⁻¹. Number of data 12602, number of data used 5471 [$I > 2.0\sigma(I)$], $R1 = 0.0739$, $wR2 = 0.2550$, $\text{GOF} = 1.444$

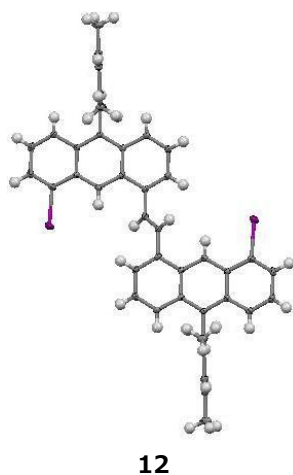


Figure 4-22. ORTEP drawing of **12**. (Solvent molecules are omitted)

4.5. 参考文献

- 3mer;a) S. Toyota, H. Miyahara, M. Goichi, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1147-1157. b) M. Goichi, H. Miyahara, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 920-921.
- S. Toyota, K. Wakamatsu, T. Kawakami, T. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 283-291.
- 4mer; a) M. Goichi, S. Yamasaki, H. Miyahara, K. Wakamatsu, H. Akashi, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2007**,

- 36, 404-405. b) S. Toyota, H. Miyahara, M. Goichi, S. Yamasaki, T. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 931-945. c) S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, M. Takezaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 78, 2214-2227. d) M. Goichi, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 684-685. e) S. Toyota, S. Suzuki, M. Goichi, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2482-2487. f) S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2248-2251.
4. a) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1499-1501. b) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1591-1602.
 5. K. Itami, K. Onogaki, T. Nokami, Y. Ohashi, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2404-2409.
 6. S. Toyota, H. Miyahara, M. Goichi, S. Yamasaki, T. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 931-945.
 7. S. Toyota, S. Suzuki, M. Goichi, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2482-2487.
 8. (a) Y. Matano, Y. Motegi, S. Kawatsu, Y. Kimura, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 5944-5950. (b) H. Kinoshita, N. Hirai, K. Miura, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 8171-8181.
 9. S. Fujikura, M. Inoue, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1999-2002.
 10. P. Zhao, C. M. Beaudry, *Org. Lett.* **2013**, 15, 402-405.
 11. H.-D. Becker, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5205-5213.
 12. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
 13. G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
 14. G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
 15. A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 9-18.

発表論文ならびに学会リスト

発表論文：

- 1) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota,
Synthesis of 1,8-Anthracene-Ethenylene Cyclic Dimers and Related Compounds and Effects of Linkers on their Structures, Electronic Properties, and Dynamic Behavior,
Asian J. Org. Chem. electronically published (doi: 10.1002/ajoc.201700046).
- 2) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota,
Structures, Dynamic Behavior, and Spectroscopic Properties of 1,8-Anthrylene-Ethenylene Cyclic Dimers and Their Substituent Effects,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2015**, 88 (11), 1591–1602. 査読あり
- 2) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota,
Nonplanar and Dynamic Structures of 1,8-Anthrylene-Ethenylene Cyclic Dimers,
Chem. Lett. **2013**, 42 (12), 1499–1501. 査読あり

学会発表：

- 1) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
1,8-アントラセン-ビニレン大環状オリゴマーの合成と構造
日本化学会第 97 春季年会，横浜，2017 年 3 月（口頭，発表予定）.
- 2) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
Synthesis of 1,8-Anthracene Cyclic Trimer with Vinylene Linkers.
第 48 回構造有機化学若手の会夏の学校，高島，2016 年 8 月（ポスター）.
- 3) M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota,
Synthesis Anthracene-Vinylene Cyclic Dimers and Substituent Effects on Molecular Structures,
16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Madrid, Spain, 2015. 7 (poster).
- 4) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
ビニレンリンカーで連結した 1,8-アントラセン環状三量体の合成
日本化学会第 96 春季年会，京田辺，2016 年 3 月（ポスター）.
- 5) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
アントラセンを用いた新規 π 共役環状分子の構造と電子スペクトル
第 47 回構造有機化学若手の会夏の学校，つくば，2015 年 8 月（ポスター）.
- 6) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
アントラセンを用いた新規 π 共役環状分子の構造と電子スペクトル
第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014，東京，2014 年 10 月（ポスター）.
- 7) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
様々なリンカーで連結した 1,8-アントラセン環状二量体の合成と構造
第 25 回基礎有機化学討論会，仙台，2014 年 9 月（口頭）.
- 8) 井上真隆・岩永哲夫・豊田真司
ビニレン架橋アントラセン環状二量体の合成と分子構造に及ぼす置換基効果
第 46 回構造有機化学若手の会夏の学校，大阪，2014 年 8 月（ポスター）.

謝辞

本研究は2011年4月から2017年3月まで、岡山理科大学大学院理学研究科 物理有機化学研究室において行いました。

本研究を行うにあたり、直接ご指導頂きました東京工業大学 豊田真司先生に深く感謝いたします。実験の基本操作から学会発表、論文作成に至るまで、多大なご指導ご鞭撻を賜りました。心からお礼申し上げます。

本学教授 山田晴夫先生、折田明浩先生、赤司治夫先生、東村秀之先生におかれましては、本論文の作成指導及び審査を引き受けて頂きました。二回にわたる予備審査会において適切かつ有意義な助言を多くいただきました。深くお礼申し上げます。

本学講師 岩永哲夫先生には研究の方向性をはじめ、多岐にわたる相談に乗って頂きました。厚くお礼申し上げます。

本学准教授 若松寛先生には、計算化学についてご教授頂きました。心よりお礼申し上げます。

本学教授 竹崎誠先生には、蛍光寿命の測定でいくつかの化合物の測定して頂きました。心よりお礼申し上げます。

リガクの佐藤寛泰氏には、ビニレン連結環状四量体の X 線結晶構造を解析して頂きました。心よりお礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、岡山理科大学物理有機化学研究室の皆様並びに理学部、工学部の多くの皆様のご支援をいただきました。心よりお礼申し上げます。

2017 年 3 月

井上 真隆