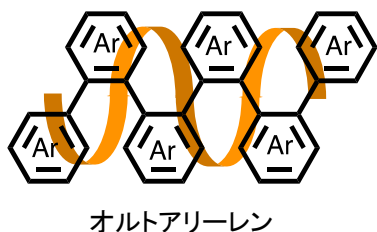
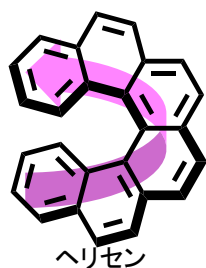


# 新奇らせん型分子N-ヘテロオルトフェニレンの合成・構造・応用に関する研究

研究代表者 福澤 信一 研究員

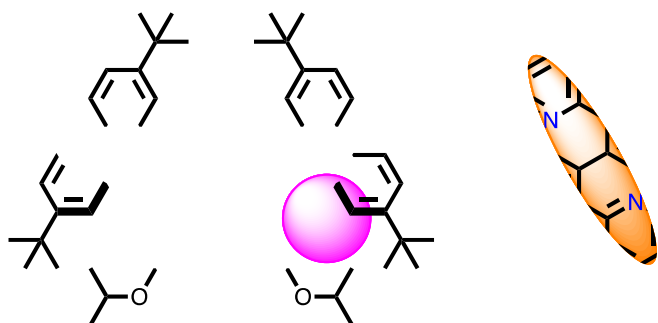
## 1. 緒言



ヘリセンやオルトアリーレンはらせん構造を有し、不斉認識材料や不斉触媒、分子ばね等に应用されている。

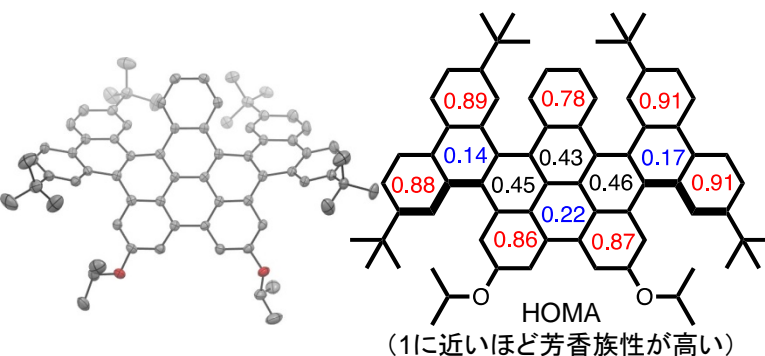
立体障害の小さいヘリセンやオルトアリーレンのらせん構造は動的であり、らせんの反転や崩れを引き起こす。ヘリセンの骨格は剛直であり、コンホメーションの自由度が小さい。一方、オルトアリーレンは平衡により複数のコンホメーションが混在しやすい。これらの構造的特徴に対する理解を深め、複数のコンホメーションを制御する方法論を確立できれば、外部刺激によるコンホメーション変化を活かしたセンシング材料やメモリーへの応用が期待出来る。

## 2. 本研究



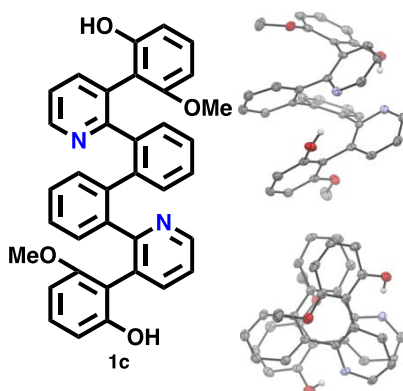
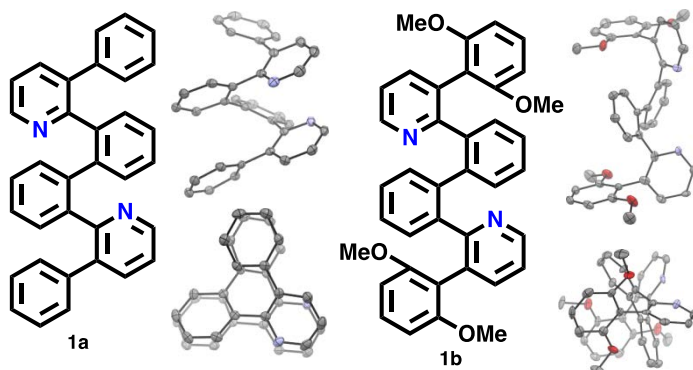
ヘリセン様部位を複数有する多環芳香族炭化水素 (PAH) の合成  
 ピリジン環の双極子や水素結合能を利用したオルトアリーレンのコンホメーション制御

## 3. 合成したPAHの結晶構造



立体反発により分子がねじれ、内部の六員環の芳香族性が低下する傾向にあった。

## 4. N-ヘテロオルトフェニレンの結晶構造

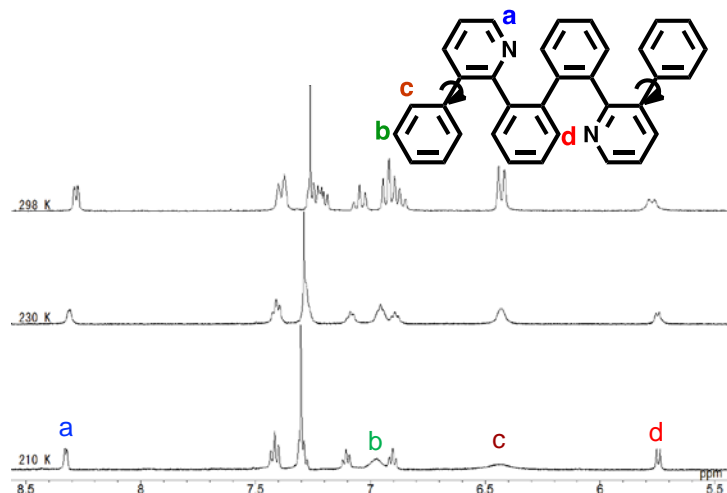


無置換のN-ヘテロオルトフェニレン(1a)では芳香環のπ-π相互作用により閉じたらせん構造が誘起された。

末端フェニル基に立体障害となるメトキシ基を導入することで、開いたらせん構造が得られた(1b)。

ヒドロキシ基を導入することでピリジン環の窒素との分子内水素結合が形成され、らせんが安定化されることが示唆された。

## 5. N-ヘテロオルトフェニレンの<sup>1</sup>H NMRスペクトル



低温にすることで末端フェニル基に由来するピークのプロードニングが観測されたが、内部のプロトンに由来するピークが目立った変化は見られなかった。したがって室温付近では、右または左巻きのらせん構造がピリジン環により安定化されていると考えられる。