

10b, 10c-ジヒドロピレン類の合成と機能性

田代, 昌士
九州大学機能物質科学研究所

又賀, 駿太郎
九州大学機能物質科学研究所

澤田, 剛
九州大学機能物質科学研究所

三村, 敬介
九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/6675>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 9 (1), pp.87-93, 1995-11-15. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :

10b,10c-ジヒドロピレン類の合成と機能性

田代昌士, 又賀駿太郎, 澤田剛, 三村敬介*,
若林真樹*, 大和武彦**

Preparation and Characterization of 10b, 10c-Dihydropyrenes

Masashi Tashiro, Shuntaro Mataka, Tsuyoshi Sawada, Keisuke Mimura,
Masaki Wakabayashi, and Takehiro Yamato

Several 10b, 10c-disubstituted-10b, 10c-dihydropyrenes were prepared and their photochromism was discussed. In addition, aromatic electrophilic substitution such as halogenation, acylation and nitration of the titled compounds was carried out under the various conditions.

1. 緒言

近年, 色々な構造を有する色素が機能性材料として使用されている¹⁾。それらの色素の中で, ホトクロミズムを示す色素は光情報記憶素子として応用できる可能性を持っており, それらに関する多くの研究がなされている。その代表的な例であるジアリールエテン類を Chart 1 に示す²⁻⁴⁾。

なお, ビスチエニルエテン類に関する研究は本研究所の入江教授のグループによって精力的になされ, 顕著な成果を上げている⁵⁾。また, 米国の Boekelheide 教授ら^{6,7)}は, 10b,10c-ジヒドロピレン類が可視光線により対応する [2.2] メタシクロファン-1,9-ジエン類に可逆的に変化することを報告しているが, 合成が困難な為にこれらの化合物に関する系統的な研究は現在まで行われていなかった。さて, 著者らの研究室では *tert*-ブチル基を保護基とする種々の芳香族化合物の位置

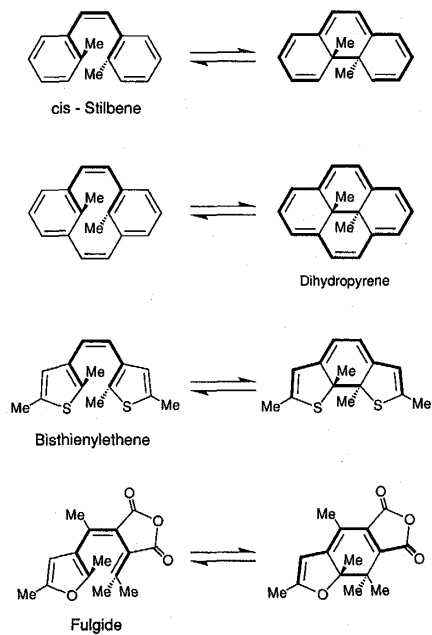


Chart 1

受理日 1995年8月29日

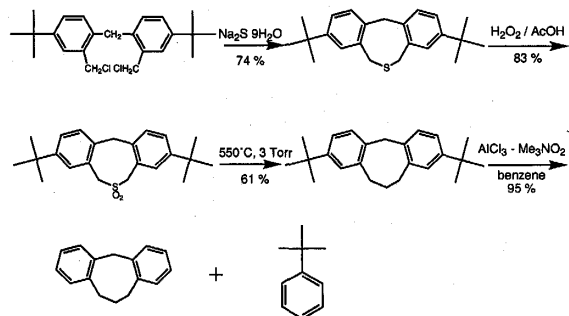
本論文を名誉教授 小林宏先生に献呈する。

本論文は, 1995年機能物質科学研究所講演会 (1995年3月17日) に於ける講演内容をまとめたものである。

*九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

**佐賀大学理工学部工業化学科

選択的合成を行ってきた^{8,9)}。紙面の関係もありその一例を示すにとどめるので詳細は先に引用した文献を参考にしてほしい (Scheme 1)。

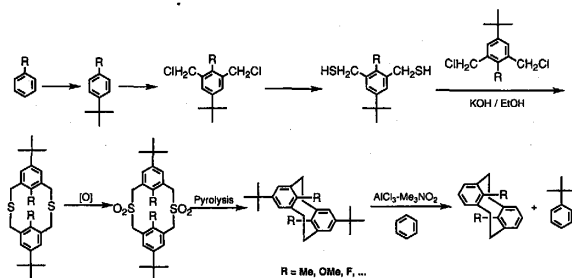


Scheme 1

2. 合成ルート

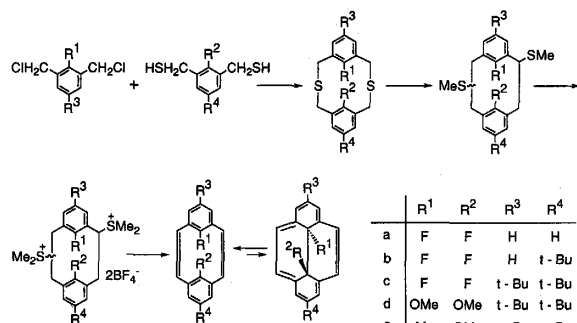
まず、標記化合物の合成ルートについて述べる。

先に述べた *tert*-ブチル基を保護基として用いる方法は 8, 16-ジ置換 [2.2] メタシクロファン類の合成に適用できることを明らかにした (Scheme 2)。これらの詳細については、公表した文献¹⁰⁻¹²⁾を参照されたい。



Scheme 2

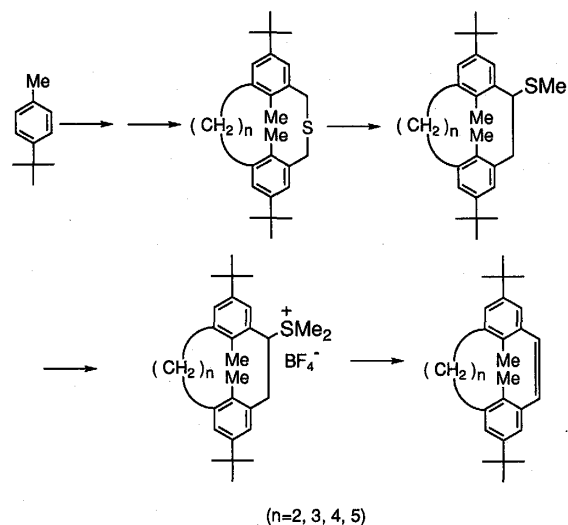
さらに、*tert*-ブチル基を保護基として用いるこの方法は、10b, 10c-ジヒドロピレン類の合成にも応用されることを明らかにしている (Scheme 3)¹³⁾。



Scheme 3

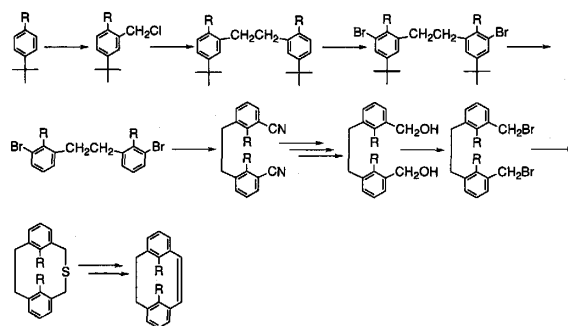
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	F	F	H	H
b	F	F	H	<i>t</i> -Bu
c	F	F	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu
d	OMe	OMe	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu
e	Me	OMe	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu
f	Me	Me	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu

また [2.n] メタシクロファン-1-エン類もシス-スチレン類の類縁体であり、これらの化合物はホクロミズム性を示すことが期待できるにも関わらず、合成法が容易でないため現在まで系統的研究はなされていない。そこで以下に示すように、*tert*-ブチル基を用いる方法で、[2.n]メタシクロファン-1-エン類を合成した (Scheme 4)¹⁴⁾。



Scheme 4

この場合、ジヒドロピレン類と同様に脱保護反応は進行しないので、無置換の [2.2] メタシクロファン-1-エンを合成するためには Scheme 5 に示すルートを用いる必要がある¹⁵⁾。



Scheme 5

すなわち、ジプロム体の合成に *tert*-ブチル基を保護基として使用し、目的とした [2.2] メタシクロファン-1-エンの合成を行った。

3. ジヒドロピレン類の核磁気共鳴スペクトル

一般に、10b,10c-ジヒドロピレン類の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、ピレン母核の π 電子雲の影響により内部位にある置換基のシグナルは高磁場側に観測される。一例として、Figure 1 にジメチル体のスペクトルを示す。内部位のメチル基のシグナルは -4.06 ppm に観測された¹²⁾。

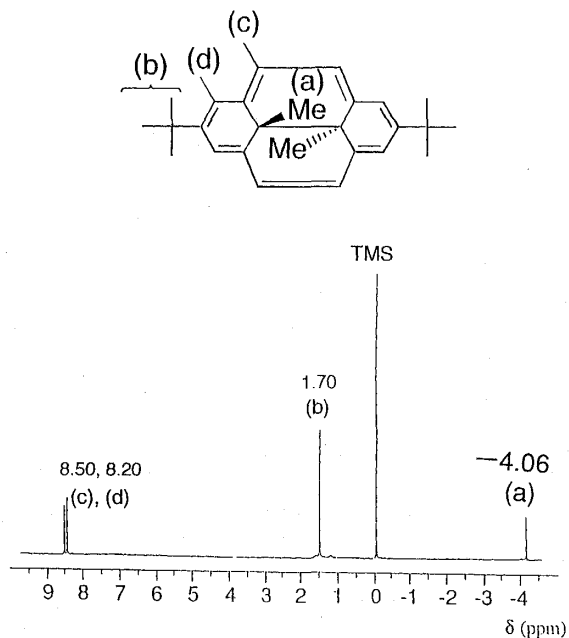


Figure 1

従って、内部位に CH_2SiMe_3 基がある場合、それらのメチレン及びメチル基のシグナルは極めて高磁場側に現れることが期待できる。そこでトリメチルシリル置換ジヒドロピレンを合成し $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、メチル基のシグナルは期待ほどシフトしなかったが、メチレン基はかなり高磁場側へシフトした (Figure 2)。

期待したほどにはメチル基の高磁場シフトが認められなかったことは、このメチル基がジヒドロピレン環の真上にあるのではなく若干離れた位置にあることを示唆している。さらに、興味あることに、この化合物は、ジヒドロピレン骨格を持つにもかかわらず、濃い緑色ではなく、薄い褐色をしめすことを見出した。

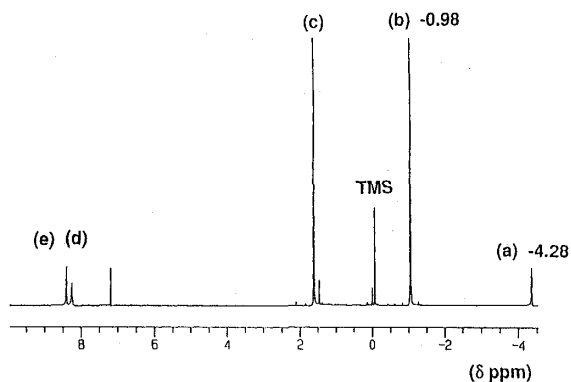
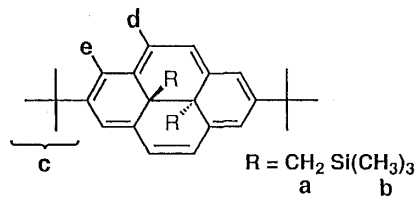
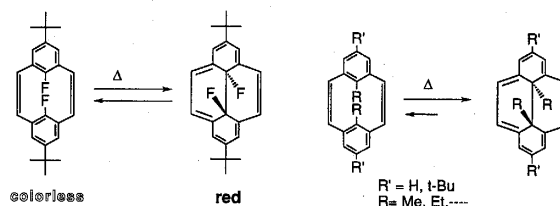


Figure 2

4. ホトクロミズム

種々のジヒドロピレン類を合成する過程において、無色の8,16-ジフルオロ [2.2] メタシクロファン-9,10-ジエンは、他の [2.2] メタシクロファン-エン類と異なり安定で、太陽光を照射することにより初めて対応する赤色のジヒドロピレン体に変化し、これを暗所に置くと再び無色の結晶に戻ることを見出した (Scheme 6)¹⁶⁾。



Scheme 6

なお、Scheme 6 に示したように、内部位にアルキル基などの置換基を持つ無色の8,16-ジ置換 [2.2] メタシクロファン-9,10-ジエン類は不安定で濃い緑色に着色したジヒドロピレン体に容易に変化することが知られている¹³⁾。以上のことから、著者らは10b,10c-ジヒドロ-10b,10c-ジ置換ピレン類のホトクロミズムに関心を持ち、九州大学総合理工学研究科材料開発専攻

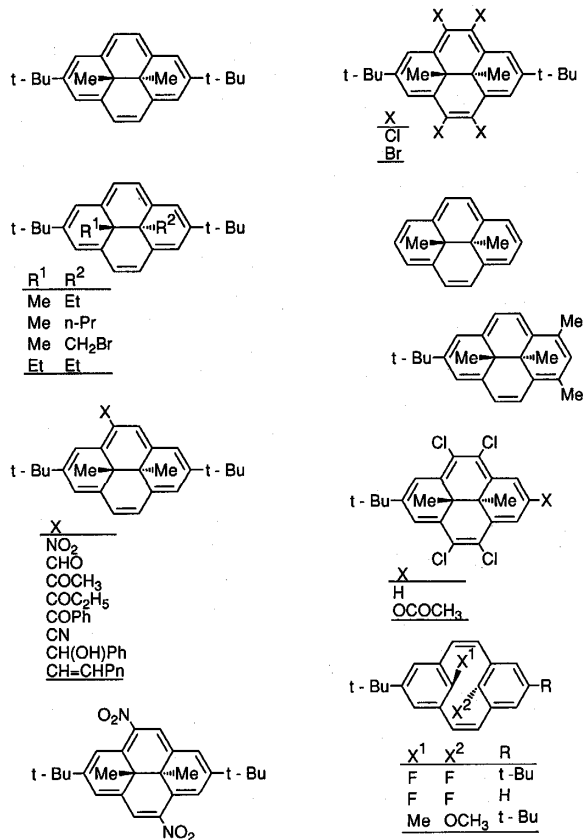


Chart 2

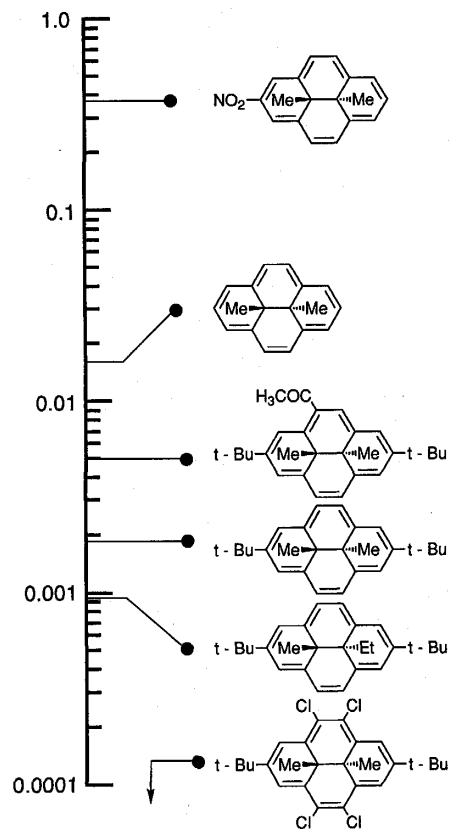


Chart 3

の斉藤教授のグループとの共同研究を行った。その結果を以下にまとめる¹⁷⁾。

なお、合成したジヒドロピレン類を Chart 2 に、代表的なジヒドロピレン類の光消色反応の量子収率を Chart 3 にまとめた。ちなみに、2-ニトロジヒドロピレン体の値は文献より引用した¹⁸⁾。Chart 3 から分かるように著者らの合成したジヒドロピレン体の量子収率は極めて小さく、これらの化合物は光情報記憶材料として実用的でないと判断される。従って、今後、高い量子収率を持つ化合物の合成を計画している。

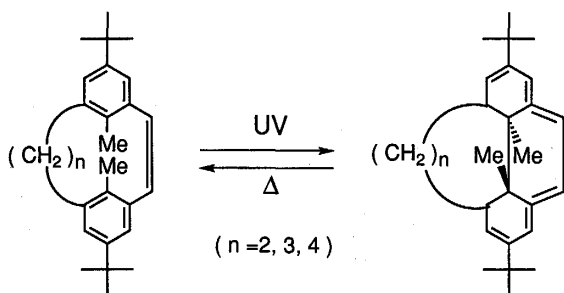
次に、[2.n]メタシクロファン-1-エン類のホトクロミズムについて検討したところ、Scheme 7 に示したように光照射による変化は見られたが、逆反応の速度が極めて早く素子としての使用は不可能であることが明らかとなった¹⁹⁾。

5. 反応

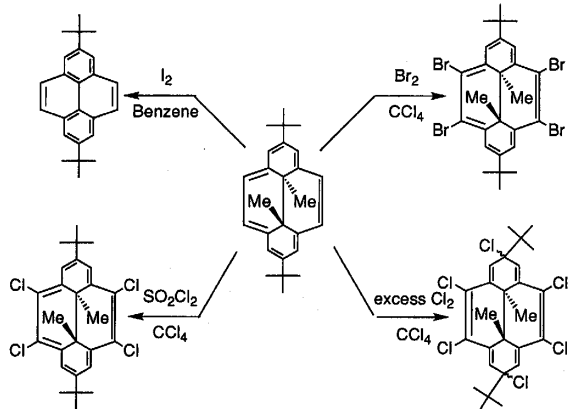
以上述べた *tert*-ブチル基を保護基として用いる合成方法以外に、一旦合成したジヒドロピレン類に対して反応を行う方法が考えられる。この方法は、多くのジヒドロピレン誘導体の合成の可能性を有しており、またさらに、ジヒドロピレン類の反応性を明らかにすることにも興味を持たれる。以下、ジヒドロピレン類のハロゲン化、アシル化、及びニトロ化反応などの親電子置換反応を検討した。

5. 1 ハロゲン化反応^{13a,20-22)}

ジヒドロピレン類のハロゲン化反応を検討し、それらの結果を Scheme 8 にまとめた。



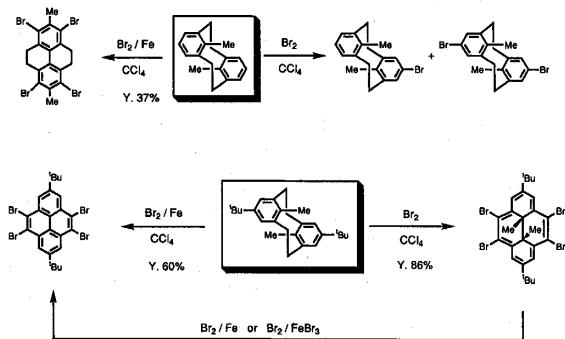
Scheme 7



Scheme 8

臭素化反応及び塩化スルフリルを用いる塩素化反応ではそれぞれ対応するテトラハロゲンジヒドロピレン体が生成し、一方ヨウ素との反応ではピレン体が生成した。なお、塩素との反応はヘキサクロロ体を与えた。さらに興味あることに、テトラプロモジヒドロピレン体はジメチル [2.2] メタシクロファン臭素化反応でも得られた (Scheme 9)。

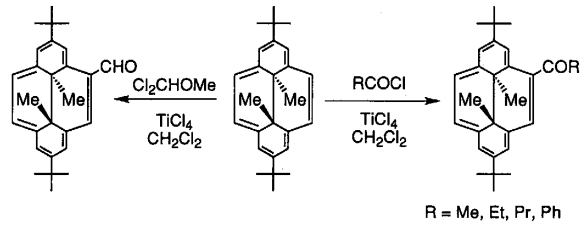
すなわち、この場合には *tert*-ブチル基及び触媒の有無により生成物が異なることが明らかとなった。特に、*tert*-ブチル基を持つ化合物では、対応するテトラプロモジヒドロピレンの生成が見いだされたことは合成化学的に興味深い。



Scheme 9

5. 2 アシル化反応²³⁾

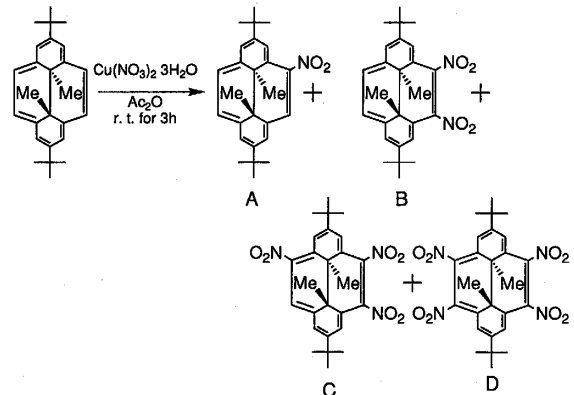
アシル化及びホルミル化反応も容易に進行することが明らかになった (Scheme 10)。



Scheme 10

5. 3 ニトロ化反応²⁴⁾

ニトロ化反応を種々の条件で検討し Scheme 11 及び Table 1 に示す結果を得た。



Scheme 11

Table 1 Nitration of 2,7-di-*tert*-butyl-10b,10c-dimethyl-10b,10cdihydro-1H-dropyrene

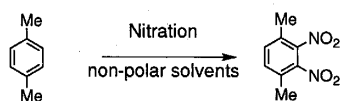
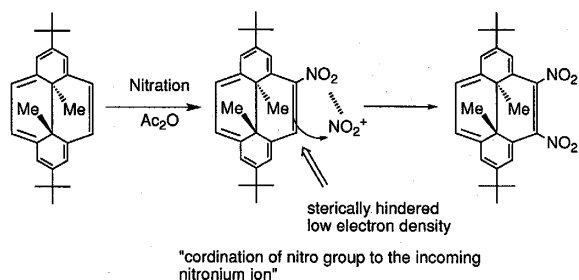
Run	Cu(NO ₃) ₂ [equ.]	Products (%) ^a
1	1.2	A (80) ^b
2	2.2	B (75)
3	3.2	C (60)
4	4.2	D (0) ^c

^aisolation yields were shown. ^bStarting compound was recovered in 20% yield. ^cFormation of inseparable products was obtained.

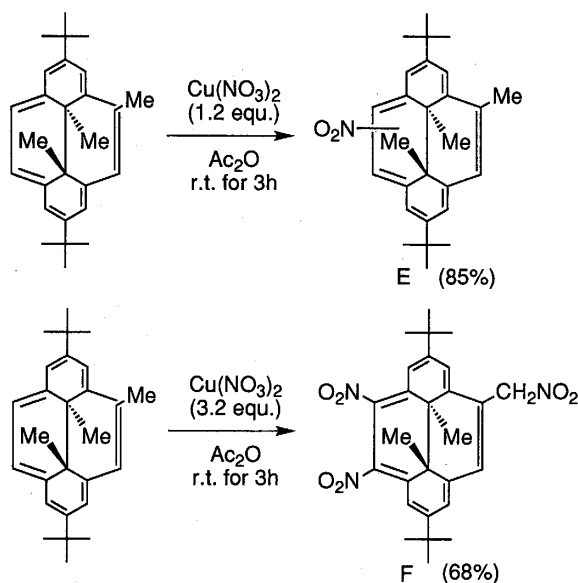
以上の結果から分かるように、2モル当量のニトロ化剤を用いた場合4,5-ジニトロジヒドロピレン体が得られた。これは Scheme 12 に示した経路を経て反応が進行したものと推定される。

このような、オルトジニトロ化反応はパラキシレン

のニトロ化反応において報告されている²⁵⁾。なお、メチルジヒドロピレン体のニトロ化反応では、化合物Fのような興味ある化合物が得られた (Scheme 13)。



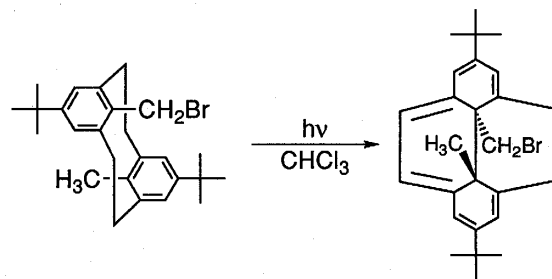
Scheme 12



Scheme 13

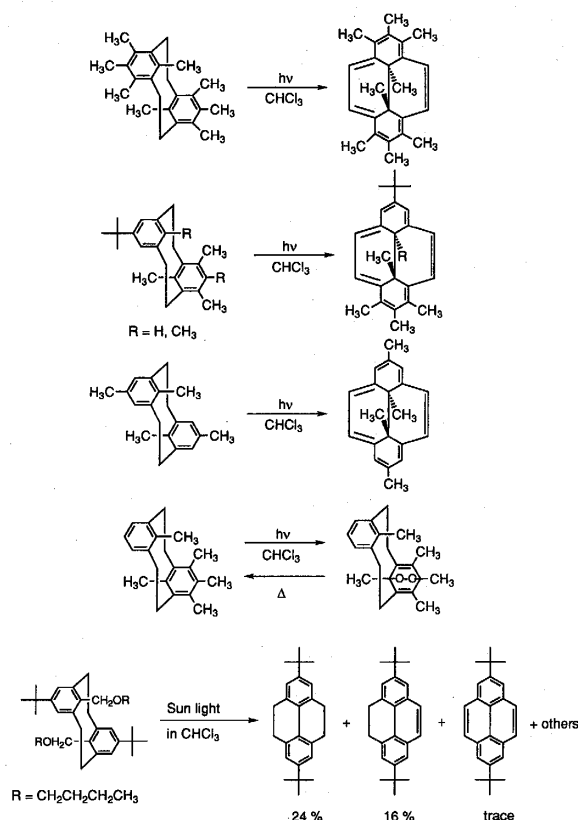
6. [2.2] メタシクロファン類の光反応による 10b, 10c-ジヒドロピレン類の生成

8-プロモメチル-16-メチル [2.2] メタシクロファン の NMR スペクトルを測定した後、そのサンプル管を窓際に長時間置いていたところ、無色の溶液が次第に緑色に変化するのが認められた。そこでその溶液を処理したところ、興味あることに対応する 10b, 10c-ジヒドロピレンが単離された (Scheme 14)²⁶⁾。



Scheme 14

そこで種々の [2.2] メタシクロファン類の光反応を検討することにした。現在、この研究について詳細に検討しているところであり、結論を得るに至っていないが、得られた若干の結果を Scheme 15 に示す。



Scheme 15

この結果から明らかなように、原料となる [2.2] メタシクロファン類の構造によって生成物が異なることが明らかになった。すなわち、ある場合には対応するジヒドロピレン体が生成するが、パーオキサイド体が生成することも見いだされている。なお、エーテル体場合には渡環反応が進行して種々の化合物を与えて

いる。これらの現象に対して、構造との相関関係及び反応条件との関係についての詳細は不明であり、今後さらに検討を加えたいと考えている。

7. まとめ

以上述べたように現在のところ、光情報記憶素子としての優れた性質をもつ10b,10c-ジヒドロピレンは得られていない。しかし最近見出した反応を利用して、さらに高い機能性を有する化合物を合成する計画である。

参考文献

1. A.E.Wilson, *J. Phys. Technol.*, **15**, 232 (1984).
2. H.G. Heller, *IEE Proc. Part I*, **130**, 209 (1983).
3. H.G. Heller, *Spec. Publ.-R. Soc. Chem.*, **60**, 120 (1986).
4. C.Lenoble, R.S. Becker, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2651 (1986).
5. M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 206 (1992).
6. V. Boekelheide, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1709 (1967).
7. V. Boekelheide, S.E. Sturn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 402 (1969).
8. M. Tashiro, T. Yamato, *Synthesis*, 214 (1978).
9. M. Tashiro, T. Yamato, *Synthesis*, 921 (1979).
10. M. Tashiro, T. Yamato, *Synthesis*, 435 (1978).
11. M. Tashiro, T. Yamato, *Chem. Lett.*, 595 (1979).
12. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **46**, 1543 (1981).
13. (a) M. Tashiro, T. Yamato, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3701 (1982).
(b) T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **57**, 266 (1992).
14. (a) T. Yamato, K. Kobayashi, T. Arimura, M. Tashiro, K. Yoshihira, K. Kawazoe, S. Sato, C. Tamura, *J. Org. Chem.*, **51**, 2214 (1986).
(b) T. Yamato, J. Matsumoto, S. Ide, K. Suehiro, M. Tashiro, *Chem. Ber.*, **126**, 447 (1993).
15. M. Tashiro, T. Yamato, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **49**, 4724 (1984).
16. 田代昌士, 大和武彦, 小林和正, 小林 宏, 九大生研報告, 15 (1984).
17. (a) 村上慎一, 筒井哲夫, 田代昌士, 齊藤省吾, *染料と薬品*, **33**, 35 (1988).
(b) 村上慎一, 筒井哲夫, 齊藤省吾, 大和武彦, 田代昌士, 日化, 221 (1988).
18. H.R. Blattmann, W. Schmidt, *Tetrahedron*, **26**, 5885 (1970).
19. S. Murakami, T. Tsutui, S. Saito, A. Miyazawa, T. Yamato, M. Tashiro, *Chem. Lett.*, 5 (1988).
20. M. Tashiro, T. Yamato, *Org. Prep. Procd. Int.*, **16**, 376 (1984).
21. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 617 (1983).
22. M. Tashiro, T. Yamato, K. Kobayashi, T. Arimura, *J. Org. Chem.*, **52**, 3196 (1983).
23. A. Miyazawa, T. Yamato, M. Tashiro, *Chem. Express*, **5**, 381 (1990).
24. A. Miyazawa, T. Yamato, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **56**, 1335 (1991).
25. K.A. Kobe, H. Levin, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 356 (1950).
26. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 617 (1983).