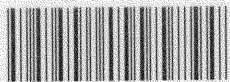


フォトクロミックキラルスイッチの研究

2007年3月

横浜国立大学附属図書館



11908557

谷 泰

377.51
7A

博士論文

フォトクロミックキラルスイッチの研究

横浜国立大学附属図書館



11908557

横浜国立大学大学院工学府

機能発現工学専攻 物質創製化学コース

谷 泰

目次

論文要旨

第1章 序論	1
1.1 フォトクロミズム	3
1.2 ジアリアルエテンのフォトクロミズム	5
1.2.1 ジアリアルエテン	5
1.2.2 フォトンモード記録	8
1.2.3 キラルフォトクロミズム	11
1.2.4 フォトクロミズムに伴う比旋光度変化	13
1.3 本研究の目的	14
1.4 参考文献	15
第2章 アリリックストレインを用いた配座制御によるジアリアルエテンの ジアステレオ選択的フォトクロミズム	19
2.1 緒言	21
2.1.1 ジアリアルエテンの不斉	21
2.1.2 Allylic 1,3-strain による立体配座制御	22
2.1.3 置換基と芳香環の立体および静電反発	23
2.1.4 目的	25
2.2 結果および考察	26
2.2.1 CBS 不斉ボラン還元 of 反応機構	26
2.2.2 合成	27
2.2.3 キラルアルコール 12 のエナンチオマー過剰率	28
2.2.4 キラルアルコール 12 の比旋光度および絶対立体配置	29
2.2.5 吸収スペクトル	29
2.2.6 変換率	32
2.2.7 量子収率	34
2.2.8 ジアステレオ選択性	35
2.2.9 比旋光度	36

2.2.10	CD スペクトル	37
2.2.11	X 線結晶構造解析	39
2.3	まとめ	43
2.4	Experimental details	45
2.4.1	General	45
2.4.2	Synthesis	46
2.4.3	Optical purity and specific optical rotation of chiral alcohol	50
2.4.4	Photochromic reactions	51
2.4.5	Quantum yields	52
2.4.6	Diastereoselectivity	53
2.4.7	Specific optical rotation	54
2.4.8	Circular dichroism	54
2.5	参考文献	55
第3章	芳香環の種類と置換位置、および置換基の種類によるジアステレオ選択性の制御	57
3.1	緒言	59
3.1.1	ヘリセンの不斉	59
3.1.2	芳香環の置換位置による静電反発の効果	62
3.1.3	目的	64
3.2	結果および考察	66
3.2.1	ジアリールエテン2	66
3.2.1.1	合成の試み (1)	66
3.2.1.2	キラルな置換基を持つ[4]-ヘリセン骨格の立体配座	67
3.2.1.3	合成の試み (2)	68
3.2.2	ジアリールエテン3	72
3.2.2.1	合成	72
3.2.2.2	吸収スペクトル	74
3.2.2.3	変換率	77
3.2.2.4	量子収率	78

3.2.2.5	ジアステレオ選択性	79
3.2.2.6	[4]ヘリセン構造を持つジアリールエテンの立体配座	81
3.2.3	ジアリールエテン 4	83
3.2.3.1	合成	83
3.2.3.2	キラルアルコール 42 のエナンチオマー過剰率	85
3.2.3.3	キラルアルコール 42 の比旋光度および絶対立体配置	86
3.2.3.4	吸収スペクトル	87
3.2.3.5	変換率	90
3.2.3.6	量子収率	90
3.2.3.7	ジアステレオ選択性	91
3.2.3.8	比旋光度	93
3.2.3.9	ORD スペクトル	94
3.2.3.10	CD スペクトル	96
3.3	まとめ	99
3.4	Experimental details	101
3.4.1	General	101
3.4.2	Diarylethene 2	102
3.4.2.1	Synthetic trials	102
3.4.3	Diarylethene 3	114
3.4.3.1	Synthesis	114
3.4.3.2	Photochromic reactions	116
3.4.3.3	Quantum yields	117
3.4.3.4	Diastereoselectivity	119
3.4.4	Diarylethene 4	119
3.4.4.1	Synthesis	119
3.4.4.2	Optical purity and specific optical rotation of chiral alcohol	125
3.4.4.3	Photochromic reactions	126
3.4.4.4	Quantum yields	127

3.4.4.5	Diastereoselectivity	129
3.4.4.6	Specific optical rotation	129
3.4.4.7	Optical rotatory dispersion	129
3.4.4.8	Circular dichroism	129
3.5	参考文献	131
第4章	光環化反応におけるジアステレオ選択性および旋光度変化の向上	133
4.1	緒言	135
4.1.1	置換基間の静電反発によるジアステレオ選択性の向上	135
4.1.2	キラリティーの増幅	136
4.1.3	目的	138
4.2	結果および考察	140
4.2.1	ジアリールエテン 5	140
4.2.1.1	合成	140
4.2.1.2	キラルアルコール 51 のエナンチオマー過剰率	141
4.2.1.3	キラルアルコール 51 の比旋光度および絶対立体配置	142
4.2.1.4	吸収スペクトル	142
4.2.1.5	変換率	145
4.2.1.6	蛍光スペクトル	147
4.2.1.7	量子収率	150
4.2.1.8	ジアステレオ選択性	151
4.2.1.9	比旋光度	152
4.2.1.10	CD スペクトル	153
4.2.2	ジアリールエテン 6	155
4.2.2.1	合成	155
4.2.2.2	吸収スペクトル変化	155
4.3	まとめ	161
4.4	Experimental details	163
4.4.1	General	163

4.4.2	Diarylethene 5	164
4.4.2.1	Synthesis	164
4.4.2.2	Optical purity and specific optical rotation of chiral alcohol	165
4.4.2.3	Photochromic reactions	166
4.4.2.4	Fluorescence spectra	167
4.4.2.5	Quantum yields	167
4.4.2.6	Diastereoselectivity	169
4.4.2.7	Specific optical rotation	169
4.4.2.8	Circular dichroism	170
4.4.3	Diarylethene 6	170
4.4.3.1	Synthesis	170
4.4.3.2	Photochromic reactions	171
4.5	参考文献	173
第5章	結語	175
	発表論文・口頭発表	179
	謝辞	181

論 文 要 旨

学位論文の概要

フォトクロミック化合物は、光によって可逆的に構造とスペクトルを変化させる。この可逆的な二値的変化は、光による様々なスイッチや記録材料に応用できる。熱で異性化しないフォトクロミック化合物を記録材料に用いる時、解決しなくてはならない問題点は数々あるが、その内の一つに、いかにして記録を破壊せずに読み出すか、ということと、いかに転送速度を大きくするか、ということがある。転送速度を大きくするためには光による処理を行わざるを得ないが、読み出しに光を使うと、フォトクロミック反応が起きて記録が破壊されることがあり得る。これを防ぐために、フォトクロミック反応を誘起しない光を用いて、フォトクロミズムに伴う物性変化を検出して記録の読み出しを行うことが必要となるが、その様な性質の一つに旋光度の変化がある。

旋光度は、不斉要素を持つ化合物がラセミ体ではない偏った光学純度で存在する時にゼロでない値を持ちうる。熱安定で繰り返し耐久性に優れるフォトクロミック分子の一つであるジアリールエテンは、らせん状の立体配座を有する開環体と、その配座を反映した立体配置をとる閉環体の間で異性化するが、アキラルな分子である場合にはらせんの不斉に偏りはなく、光反応に伴う旋光度の変化は見られない。そこで本研究では、ジアリールエテン分子内に光学的に純粋な不斉置換基を導入し、それに由来して分子の立体配座・立体配置を効果的に制御したジアステレオ選択的フォトクロミズムを発現させることで旋光度の可逆的変化をもたらすことを目的とした。同時に、多大な労力を要する光学分割に代わって不斉合成法を導入し、その実用性の検討を行なった。

本論分の構成および各章の概要

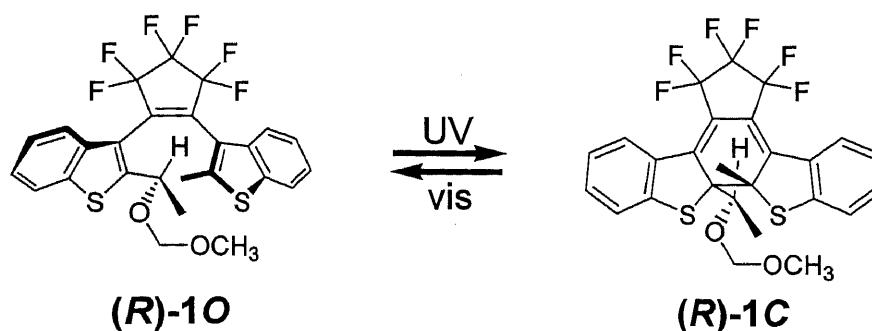
本論文は全5章からなり、各章の概要は以下の通りである。

第1章 序論

当該分野に関するこれまでの研究背景とその課題を示し、本研究の目的・意義について論じた。

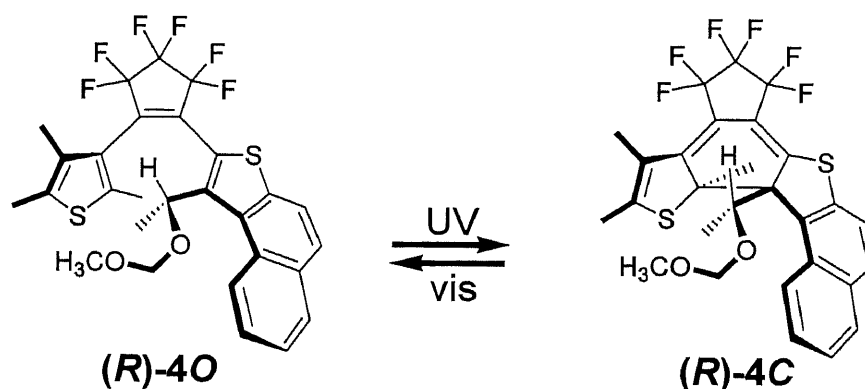
第2章 アリリックストレインを用いた配座制御によるジアリールエテンのジアステレオ選択的フォトクロミズム

本章では、立体配座および立体配置を考慮した、ジアリールエテンへの光学活性な置換基の効果的な導入法と置換基効果およびジアステレオ選択的フォトクロミズムについて述べた。立体配座の制御法の一つにallylic1,3-strainがある。アリル位に位置する3つの異なる置換基の中で最小の置換基（通常は水素原子）が、対面する二重結合側に向く配座が圧倒的に安定になることが知られている。有機合成分野ではその有用性が広く認識されてきたが、その他の分野では応用の前例がない。今回、ジアリールエテンのらせん配座の制御にアリリックストレインの適用の検討を行なった結果、光環化反応の際に88% *de*という高いジアステレオ選択性を示すことが判った。光環化部位へ1-メトキシメトキシエチル基を導入すると、アリリックストレインが働くことで不斉炭素および光環化部位周辺の配座が固定されると同時に、不斉炭素上の置換基と、対面の芳香環の間の立体および静電反発によって、ジアリールエテン開環体のらせんのねじれ方向を大きく一方に偏らせたことによるものである。その結果、光学分割 (100% *ee*) や不斉合成 (96.5% *ee*) を経て得られた(**R**)-**1**では、開環体と光定常状態の間で約90°の比旋光度変化を示した。このように単一の不斉炭素によって開環体の分子全体の配座のみならず、閉環体の立体配置を効果的に制御できる優れた系であることを示した。



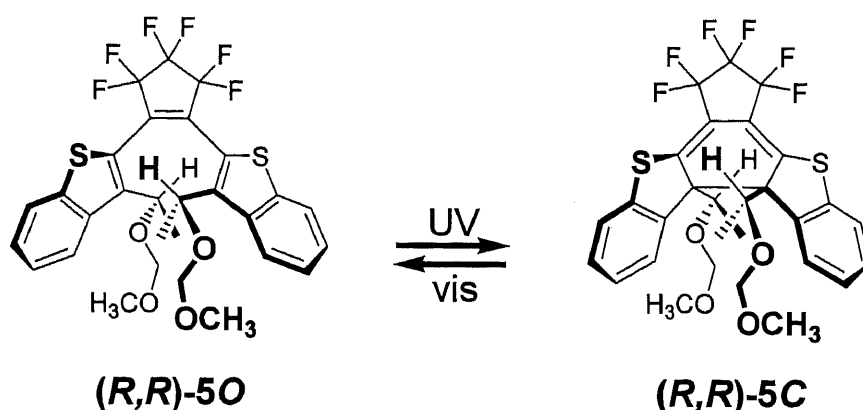
第3章 芳香環の種類と置換位置、および置換基の種類によるジアステレオ選択性の制御

本章では、フォトクロミック分子への、元来大きな旋光度を持つヘリセン骨格の導入について述べた。ヘリセンは芳香環がらせん状に縮環した構造を持つ化合物で、光学活性なヘリセンでは比旋光度が数千度に及ぶ。このようなヘリセン骨格の生成と消滅を、ジアリールエテンの光反応によって制御し、かつ光学活性が維持されれば大きな旋光度変化が期待できる。これまでに報告されたヘリセン様ジアリールエテンは大きな旋光度変化を示すものの、ジアステレオマー過剰率は47% *de*にとどまっており、持てる能力の半分しか利用できない状況だった。これは、環数の大きなヘリセン構造を持たせるために芳香環の置換位置が変化し、置換基間の電子的反発が小さくなったことによるものである。本研究ではこうした問題点を解決すべく、分子構造全体の詳細な検討を行ない、芳香環の種類とその置換位置、置換基の種類によってジアステレオマー過剰率の向上を図った。これらの化合物では立体的に込み入ったヘリセン骨格上に光学活性な置換基を持つため、その置換基の配座制御は重要な問題である。検討の結果、[4]ヘリセン骨格ではその嵩高さから、不斉炭素周辺の配座はアリリック ストレインが働く場合とは異なり、単一の安定な配座がとれないことが明らかになった。一方、[3]ヘリセンではヘリセンからの立体反発が減少することでアリリック ストレインが効果的に働き、このような骨格を有するジアリールエテンが90% *de*という高いジアステレオ選択性で[5]ヘリセン構造を有する閉環体へと光異性化することを見出した。不斉合成(96% *ee*)によって得られた(*R*)-**4**は、開環体と光定常状態の間で950°の比旋光度変化をもたらし、本系におけるヘリセン骨格の有効性を示した。



第4章 光環化反応におけるジアステレオ選択性および旋光度変化の向上

本章では、種々のヘリセン骨格を持つジアリールエテンの光環化反応における、更なるジアステレオ選択性の向上と、それに伴う旋光度変化の向上を目指した分子骨格の構築について述べた。前章までの化合物は、光学活性な1-メトキシメトキシエチル基（あるいはそれに準ずる置換基）ともう一つの芳香環との間における立体・静電反発を発現させることを主眼においたため、全て非対称型構造であった。本研究では、光学活性置換基を持つ芳香環を分子内に二ヶ所有する、対称型化合物についてジアステレオ選択的フォトクロミズムの検討を行なった。C₂対称型構造では、これまでの反発作用に加えて光学活性置換基同士の間での反発による、さらなるジアステレオ選択性の向上が期待された。今回検討を行なった**(R,R)-5C**は**(R)-4C**と同じ [5]ヘリセン構造を有するが、そのジアステレオ選択性は98% *de*と非常に高くなり、同時に変換率も向上した。その結果、光反応に伴って比旋光度が1400°以上変化した。そこで**(R)-4**上の光学活性ナフトチオフェンを導入した**(R,R)-6**では、閉環体が[7]ヘリセン構造をとるために大きな旋光度変化を示すことが期待された。しかし、予想に反して光照射によって閉環体をほとんど生成しなかった。環化部位に二つの嵩高いキラルな置換基がある場合や、同じ[7]ヘリセン構造を持つ化合物では高い変換率で環化生成物を与えたため、この変換率の極端な低下は、それらが複合的に作用した結果と考えることができた。



第5章 結語

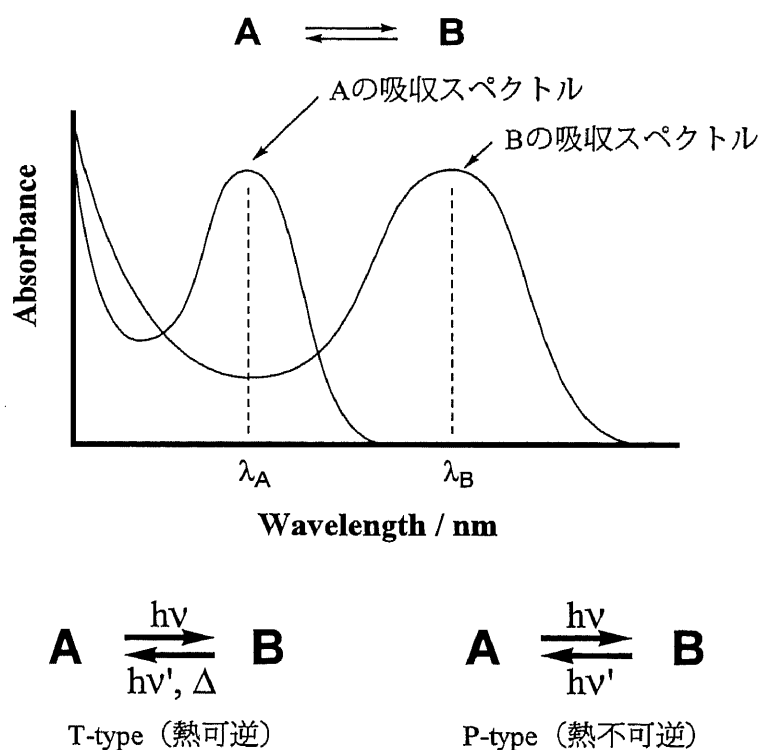
第1章から第4章までの結果を総括するとともに、今後の研究の展開について言及する。

第1章

序 論

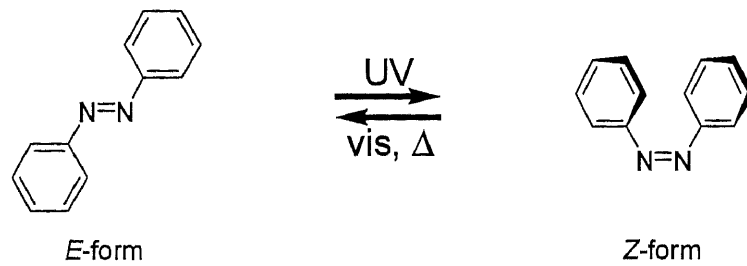
1.1 フォトクロミズム

フォトクロミズムとは「ある単一の化学種が二つの異なる安定な異性体の間を、吸収スペクトルの大きな変化を伴って可逆的に往復し、少なくとも一方の変換の過程が光照射によって起こる現象」と定義される¹⁾。すなわち、ある種の化合物の一つの異性体 A が波長 λ_A に吸収を持っていて、そこに λ_A の光を照射すると、A とは異なる波長 λ_B に吸収を持つ異性体 B に変化し、また B に λ_B の光を照射すると、元の A に戻る現象を示す。このような現象を示す化合物はフォトクロミック化合物と呼ばれ、これまで数多くの化合物が合成されてきており、それらをまとめた成書や総説も多数報告されている²⁾。

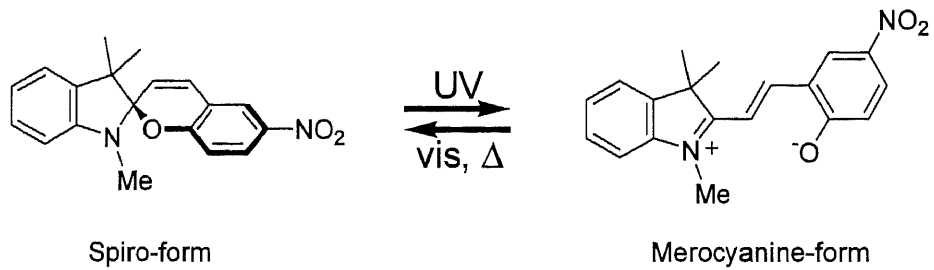


フォトクロミック化合物は熱安定性の観点から、大きく二つに分類することができる。

一つは T-type のフォトクロミック化合物であり、変換の過程が光以外に熱によっても起きるものである。代表的のものとして、アゾベンゼン、スピロベンゾピラン、スピロナフトオキサジンなどが挙げられる。これらは、光照射で生成した熱不安定な異性体が、熱によって再び元の異性体へと戻る性質を利用して、調光材料への応用が考えられる。既に、繰り返し耐久性に優れる一部のナフトピラン類が調光材料として実用化されている。

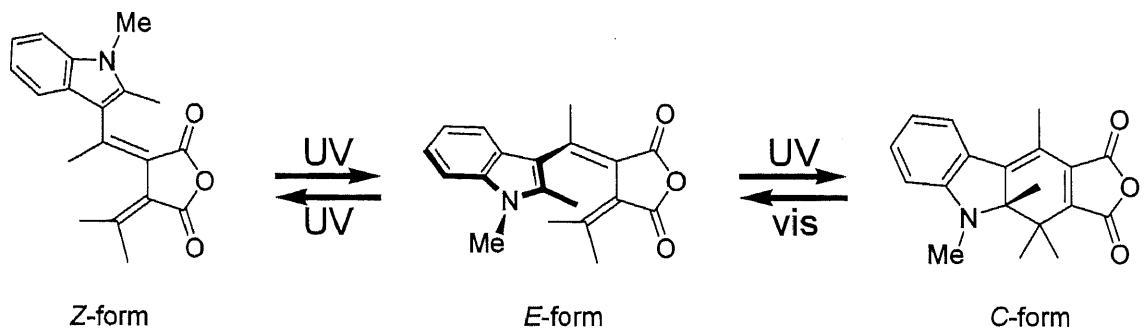


Azobenzene

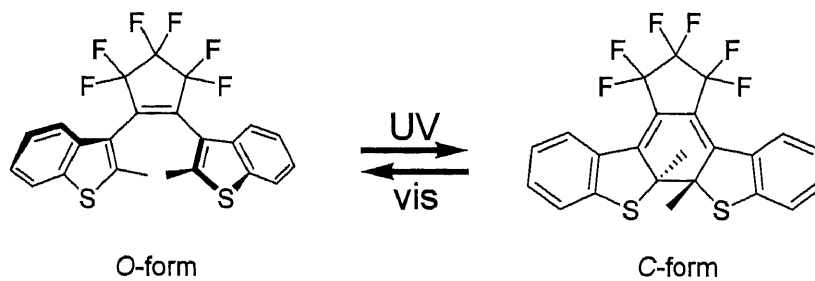


Spirobenzopyran

もう一つは P-type のフォトクロミック化合物であり、どちらの異性化の過程も光照射によってのみ起き、熱によっては変化しないものである。代表的なものとして、フルギド、ジアリールエテン、アリールプタジエン、フェノキシナフタセンキノンなどが挙げられる。



Fulgide



Diarylethene

その熱安定という特性から、これらの安定な異性体を二進法、あるいは多進法の情報とみなすことができ、後述する光子モードの反応を最大限に活かした光記録材料・光スイッチング材料への応用が期待されている。特に近年開発されたジアリールエテン類は、繰り返し耐久性に優れるため、こうした光材料を実現する有望な化合物として注目を集めている。

これらのフォトクロミック化合物は、それ自身の吸収スペクトル (色) を光照射によって変化させるだけにとどまらず、分子構造、電子状態、極性、屈折率、旋光度、誘電率、磁性、導電性など、さまざまな物性も可逆的に変化させることができる²⁰⁾。さらに分子を取り巻く環境に対しても分子間相互作用によって影響を与える場合がある。こうした背景からフォトクロミック材料は、液晶との相互作用³⁾、化学種の取り込み、放出の制御⁴⁾、分子モーター⁵⁾、蛍光発光のスイッチング⁶⁾、導電性のスイッチング⁷⁾、磁性のスイッチング⁸⁾、PSR 形成⁹⁾、分子レベルの光異性化に伴うマクロレベルでの形状変化¹⁰⁾など、さまざまな機能材料・スイッチング材料へ向けた研究も盛んになされている。

1.2 ジアリールエテンのフォトクロミズム

1.2.1 ジアリールエテン²⁰⁾

ジアリールエテンは、エチレンの1位と2位にそれぞれ一つずつ *cis* の配置で芳香環を有している化合物のうち、フルギドと同様、6 π 系の電子環状反応によって開環体と閉環体間でフォトクロミズムを示す化合物の総称である。Chart 1.2.1 に代表的なジアリールエテンのフォトクロミズムを示す。

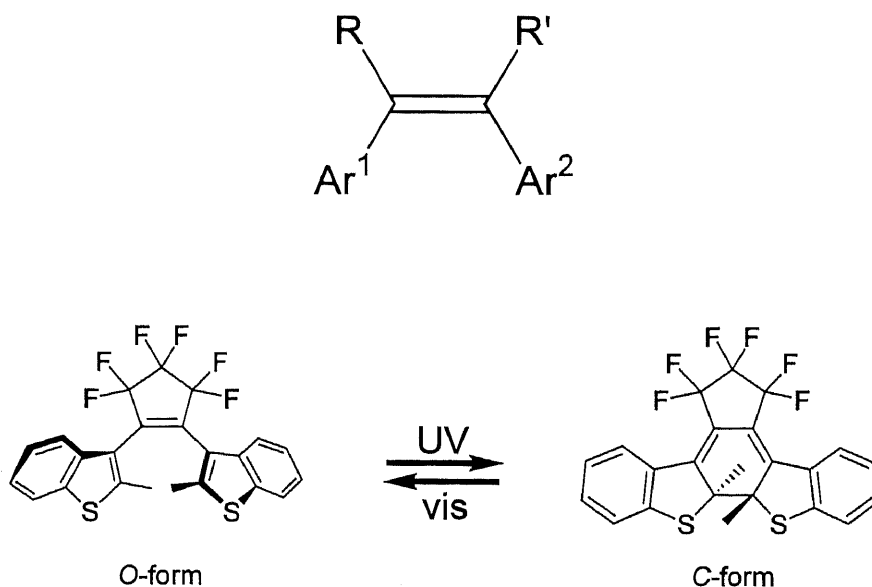


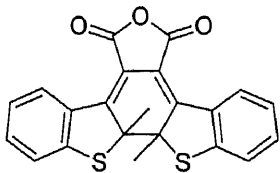
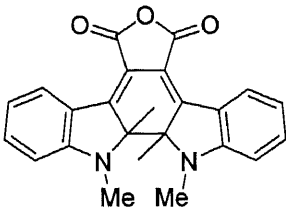
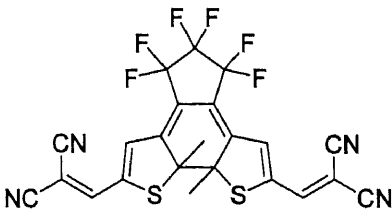
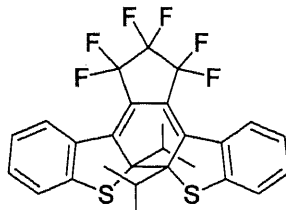
Chart 1.2.1 Photochromism of a diarylethene

従って、同様の骨格を持っていながら、*E/Z* 異性化のみを起こすスチルベンやアゾベンゼン類は、通常この部類には属さない。

芳香環、置換基、エテン部分の構造の組み合わせにより、これまで多数の誘導体が報告されてきた。フォトクロミック化合物としてのジアリールエテンの特徴は、以下の通りである。

九州大学の入江らは、ジアリールエテンの二つの芳香環のうち少なくとも一方を、芳香族共鳴安定化エネルギーの低いチオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環とした場合の光閉環体は熱安定となって熱不可逆なフォトクロミズムを示す一方、芳香族共鳴安定化エネルギーの高いピロール環、インドール環、ベンゼン環などだけからなるジアリールエテン類は、熱によって閉環体から開環体へ戻ると報告している。これは、閉環体構造ではこれらの芳香環はもはや芳香族ではなくなるため、芳香族安定化エネルギーの高い芳香環を用いた場合にはその再芳香族化のために開環反応を起こすためである¹¹⁾。また、芳香環の置換基に強力な電子吸引基を有する化合物も熱的に不安定である¹²⁾。これは、閉環体において光生成した中央の炭素-炭素結合が、電子吸引基によって弱められるからであると報告されている。同様に、嵩高い置換基のような嵩高い置換基をベンゾチオフェン環の2位に導入することでも、嵩高い置換基が光生成した中央の炭素-炭素結合を弱める為、閉環体が熱的に不安定になると報告されている¹³⁾ (Table 1.2.1)。

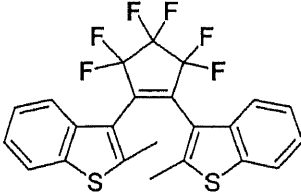
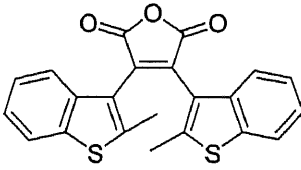
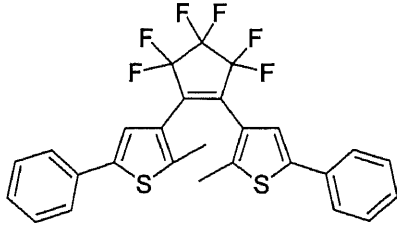
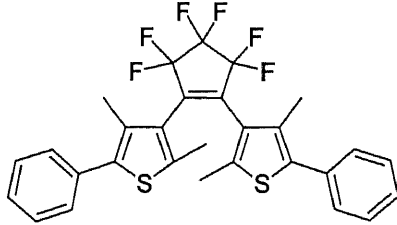
Table 1.2.1 Thermal stability of several photochromic diarylethenes

Compound	Lifetime, $t_{1/2}$	Compound	Lifetime, $t_{1/2}$
	Stable ^{a)}		3h. at 80 °C
	3.3 min. at 60 °C		20h. at 70 °C

a) Stable means that the lifetime is longer than 12h. at 80 °C

エテン部分はこれまで、ジシアノエテン、無水マレイン酸、マレイミド、シクロペンテン、パーフルオロアルケンなどが報告されているが、ジシアノエテンを除く環状化合物では、 6π 系電子環状反応と競争して起こる *E/Z* 異性化が抑制されている。またこれらのうち、シクロペンテン、パーフルオロシクロアルケンのジアリールエテンは比較的合成が容易である。熱安定性、繰り返し耐久性については、無水マレイン酸、パーフルオロシクロアルケンではほとんど違いがなく、一万回以上の繰り返し耐久性を示す化合物も報告されているが、シクロペンテンの繰り返し耐久性は低いことが報告された¹⁴⁾。

Table 1.2.2 Fatigue resistivity of diarylethene derivatives

Compound	Repeatable cycle number ^{a)}	
	in air	under vacuum
	$> 1.3 \times 10^4$ (in methylcyclohexane)	
	3.7×10^4	
	80 (in hexane)	200 (in hexane) $> 10^4$ (in crystal)
	200 (in hexane) ($n_{1/2} = 500$)	> 850 (in hexane)

a) The number of photochromic cycles at which the absorbances of the closed-ring isomers decrease to 80% of the first cycle. $n_{1/2}$ is the number of cycles at which one-half of the open-ring isomers decompose.

繰り返し耐久性に関しては、芳香環を換えることでも変化し、ベンゾチオフェン環からチオフェン環に換えると、空気存在下での光反応で耐久性が減少したと報告された。この耐久性の低さは、ベンゾチオフェンに比べてチオフェンは一重項酸素との反応性が高いため、エンドペルオキドが生成するためである。しかしながら、チオフェン環の4位にメチル基を導入することで、耐久性の低さをある程度抑制することができる¹⁵⁾ (Table 1.2.2)。

また、パーフルオロシクロアルケンのうち4から6員環について合成され、その光反応特性について研究された。その結果、環のサイズを小さくすると閉環体の吸収極大が、より長波長へとシフトする一方、量子収率は減少した¹⁶⁾。吸収極大と環化量子収率を考慮すると、5員環がパーフルオロシクロアルケンとして適切である、とされ、多くのパーフルオロシクロペンテン環を有するジアリールエテン類が研究されることとなった (Chart 1.2.2)。

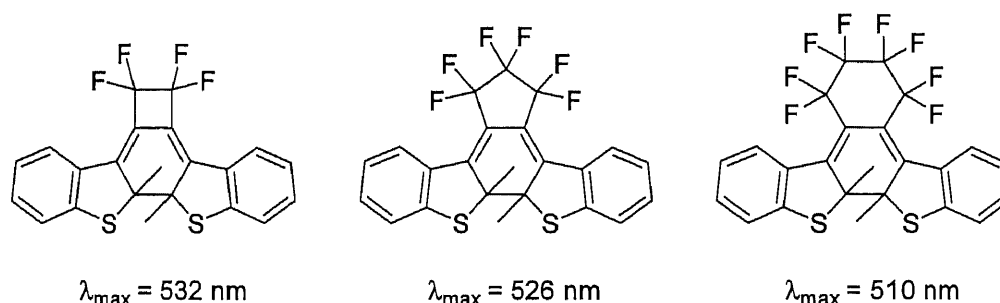


Chart 1.2.2 Absorption maxima of closed form of diarylperfluorocycloalkene derivatives

1.2.2 フォトンモード記録

現行の書き換え可能な光記録材料は、MO あるいは DVD-RAM などに代表される、磁気光学効果または相変化効果をベースにした、ヒートモード記録である。前者ではレーザー光により磁気記録媒体を Curie 温度以上に加熱し、磁気の熱揺らぎを起こすことで外部磁場による書き換えが可能になり、磁気 Kerr 効果による直線偏光の回転角の違いを読み出しに利用している。後者ではレーザーによる媒体の加熱をコントロールして、アモルファス/結晶相状態間を変化させることで書き換えを行ない、光の反射率変化を読み出しに用いている。しかし、光を熱に変換する性質上、熱の伝播に伴う記録領域の拡大が避けられない上、媒体の温度上昇に時間がかかるという基本的な欠点を持っている。

ここ数年の IT 産業の急速な発展に伴って、扱われる情報量は飛躍的に増加している。今後もこの傾向は維持されると考えられており、現行の記録メディアを超える大容量記録材料が求められている。

上述の方式でも、年々、記録密度の向上が図られてはいるが、現行方式の延長線上では画期的な向上は期待できないと考えられる。

一方、これらと競争する磁気記録方式 (HDD など) は、既に 300 Gbits inch² の時代に入ろうとしている。しかし上に述べた磁気の熱安定性に対する問題から、現行の面内磁気記録に代わる垂直磁気記録などの次世代方式を使ってさえも、400 Gbits inch² が限界ではないかと考えられている。また磁気ヘッドのわずか 10 数 nm 下をメディアが高速回転しているという構造上、光記録方式に比べて扱いに慎重にならざるを得ず、可搬性において光記録方式に劣っている。

これら現行方式に変わるデバイスとして、フォトンモード記録には様々な利点がある¹⁷⁾。

フォトンモード記録とは、光を熱源として利用するこれまでのヒートモード記録とは異なり、光のフォトンとしての性質を利用する方式である。そのため、光が持っている偏光性、非線形特性、波長多重性などの特性を活かすことが可能になる。また、光反応そのものがピコ秒オーダーの速度で進行するため、原理的に高速書き換えが可能である、ヒートモードの欠点である熱拡散を伴わない、究極的には 1 分子を最小記録単位とすることが可能になる、など数々の優れた特徴を有している。

P-type のフォトクロミック化合物は、それらの二つの安定な異性体を 0 または 1 と見なすことで、これらに代わる光記録材料に応用することができる。その際、次のような性能が求められている²⁰⁾。

- (1) 両異性体がともに熱安定である。
- (2) 繰り返し耐久性に優れる。
- (3) ダイオードレーザー発振波長に吸収を持つ。
- (4) 感度が高い。
- (5) 応答速度が速い。
- (6) マトリックスとの親和性が高い。
- (7) 非破壊読み出し機能を持つ。

ここ 10 年余りの努力によって、(7) 以外の性能を満たすフォトクロミック化合物は得られているが、問題は非破壊読み出し機能である。記録密度の上昇に伴い、読み出しも書き込み同様に光で行わなければ高速の転送は行えない。最も簡便な方法は、一方の異性体のみが吸収を有する波長での、吸収の有無の観測であるが、光反応には閾値がないので、吸収帯にかかる光を用いるとフォトクロミック反

応によって記録の破壊が起きてしまう。従ってフォトクロミズムに伴って変化する物性を、吸収のない波長で読み出すか、吸収のある波長でも光反応を起こさない、などの工夫が必要である。これらを Table 1.2.3 にまとめる。

Table 1.2.3 Non-destructive read out methods

・吸収帯の外側の光を用いた読み出し法	屈折率変化 ¹⁸⁾
	旋光度変化 ¹⁹⁾
	赤外光読み出し ²⁰⁾
・閾値を設ける読み出し法	温度 ²¹⁾
	量子収率の波長依存性 ²²⁾
	光強度 ²³⁾
・記録のロック	電気化学反応 ²⁴⁾
	酸塩基平衡 ²⁵⁾
	水素結合 ²¹⁾

旋光度変化を用いる読み出し方法はこうした候補の一つである。旋光度は、光反応を誘起しない波長領域であっても値を持たせることができるため、光反応に伴ってフォトクロミック化合物の旋光度が可逆的に変化すれば、記録を全く劣化させずに情報を読み出すことが期待できる。また上述したように、現行の光磁気記録材料においても同様に旋光度変化を読み出しに用いているため、類似の光学系によって記録の読み出しが可能であるなどの利点をもっている。こうした旋光度変化を読み出しに用いるには、フォトクロミック化合物の光反応に伴って旋光度が変化する必要があるが、旋光性はキラルな化合物に特有の性質である。そこで、フォトクロミック化合物自体をキラルな化合物とする、あるいはキラルな媒体中に (Chart 1.2.1 のような) 光学活性のないフォトクロミック化合物を添加する、などの方法によって、閉環部の二種類の立体配置のうち、一方のものだけを効果的に生成するような、キラルフォトクロミック系の構築が鍵を握っている。

1.2.3 キラルフォトクロミズム

Chart 1.2.3 に示すようなジアリールエテンの場合、光照射による環化反応に伴って二種類の光学異性体を等量生じるが、これらの関係はエナンチオマーである。

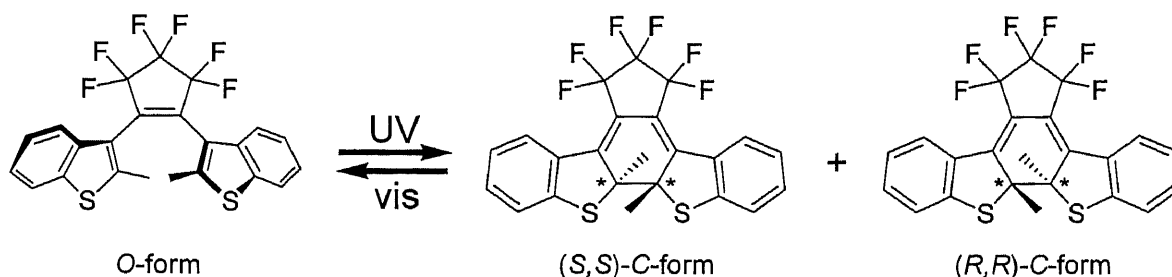


Chart 1.2.3 Photochromism of an achiral diarylethene

しかし、キラル修飾基を持つフォトクロミック化合物においては、二つの閉環体はもはやエナンチオマーではなく、ジアステレオマーの関係となる。このとき、その一方のジアステレオマーが優先的に生成するフォトクロミック反応を、ジアステレオ選択的フォトクロミズムと呼ぶ。熱不可逆なジアステレオ選択的フォトクロミズムに関して、これまでにいくつかの報告がある。

Chart 1.2.4 に示す、マレイン酸無水物部分にキラル修飾基の(*R*)-ビナフトールをアセタール縮合させたフルギド(*R*)-BIF は、(*S*) の絶対立体配置を持つ閉環体が 90% のジアステレオ選択性で優先的に生成した^{19a)}。

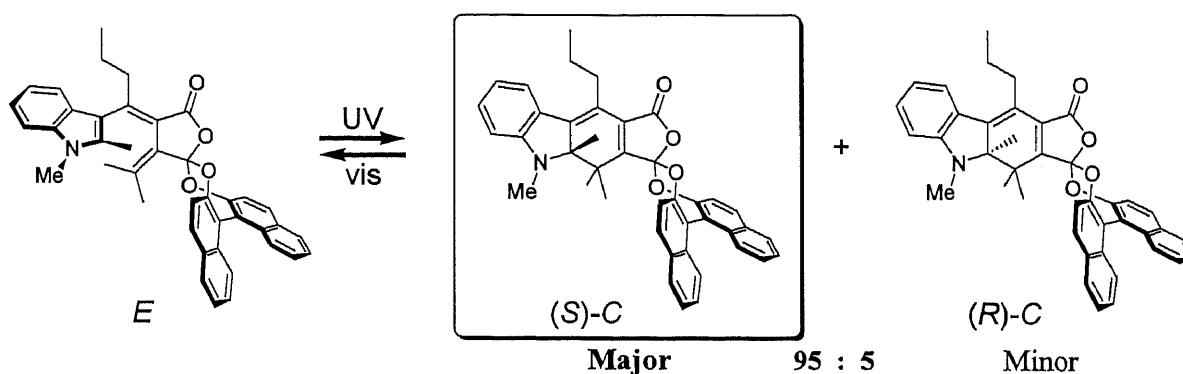


Chart 1.2.4 Diastereoselective photochromism of (*R*)-BIF

一方のベンゾチオフェン環 2 位に光学活性な *d*-または *l*-メンチルオキシ基を持つジアリールエテンのジアステレオ選択性は、光反応を行なう溶媒の極性と温度に依存した。選択性の最高値は、室温で

は *n*-ヘキサンと THF の体積比が 80.8 : 19.2 の混合溶媒中で 62.8% *de* であるが、トルエン中、-40 °C では 86.6% *de* まで向上した²⁶⁾ (Chart 1.2.5(a))。

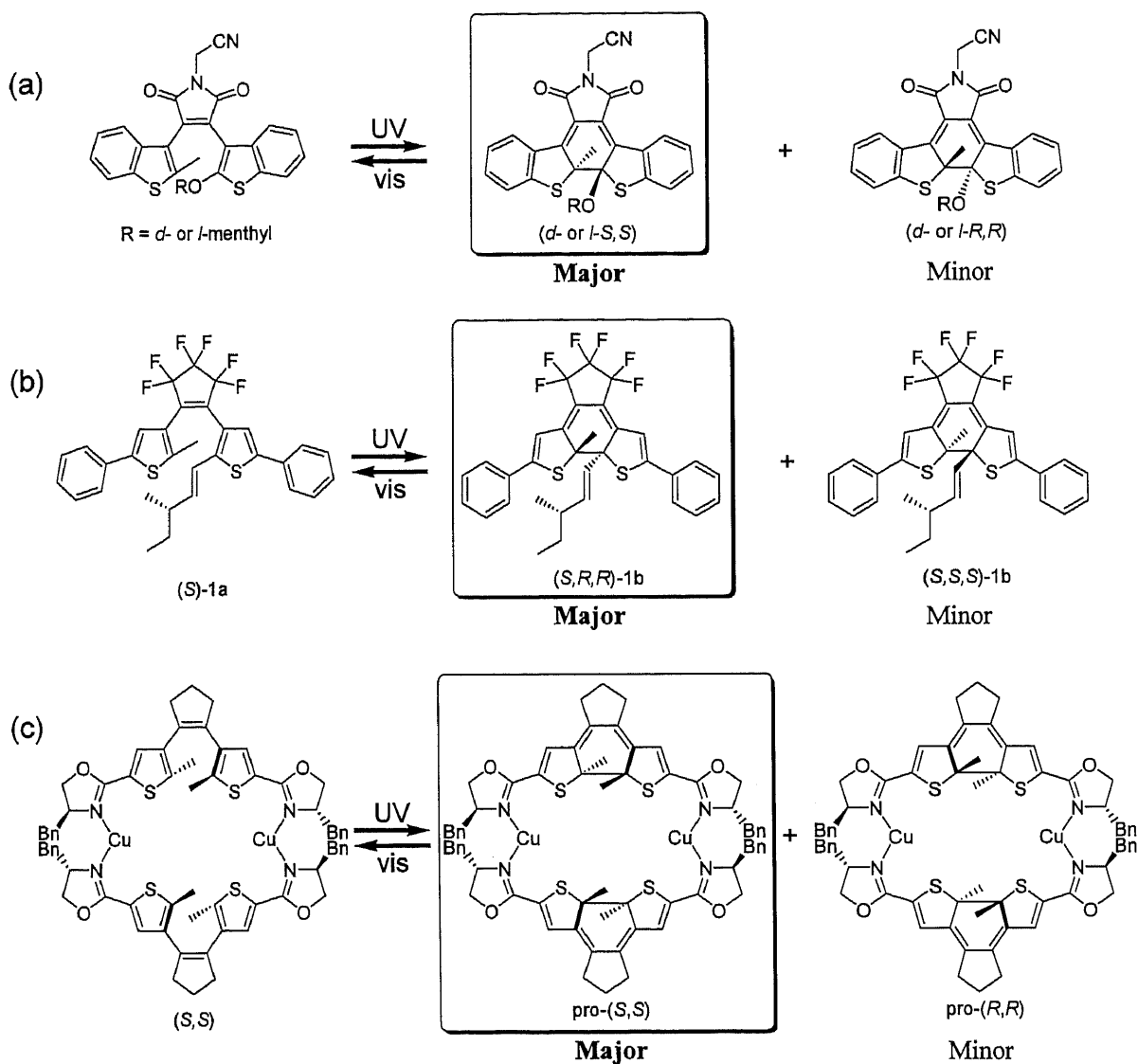


Chart 1.2.5 Diastereoselective photochromism of diarylethenes

Chart 1.2.5(b)の化合物は、*n*-ヘキサン、アセトニトリル、THF 中の光反応では、閉環体のジアステレオマー過剰率は0であるが、単結晶状態で紫外光を照射すると、開環体から閉環体への変換率が約10%以下の時には、ジアステレオマー過剰率は99% *de* 以上に、13%までの時には、95-97% *de* 前後になった。このジアステレオマー過剰率の減少は、光反応に伴う結晶格子の歪みのせいであると説明されている²⁷⁾。

Chart 1.2.5 (c)では、異なる二つのジチエニルエテンの窒素原子上の非共有電子対同士が、同じ銅(I)に配位し、2分子がらせん構造をしている。個々の二重鎖の周辺にあるキラルオキサゾリン修飾基が接近したとき起きる不斉認識が、ジチエニルエテン骨格に伝承して、最終的にらせん不斉を決定することになる。この開環体に紫外光を照射すると、キラル修飾基によるらせん不斉のため、閉環反応がジアステレオメリックに起こる。銅(I)の不在下では、閉環反応の際、二つのジアステレオマーは等量存在するが、銅(I)存在下では、上のらせん不斉により、主要な立体異性体生成物が86% *de* のジアステレオ選択性で生成した²⁸⁾。

1.2.4 フォトクロミズムに伴う比旋光度変化

様々なキラルフォトクロミック化合物の、光反応に伴う比旋光度変化やCD スペクトル変化が報告されている。しかし、多くのものが熱可逆なアゾベンゼン誘導体²⁹⁾やスピロピラン誘導体³⁰⁾であり、記録材料としてより適切である、熱不可逆なフルギドやジアリールエテンに関するものは少ない。

Chart 1.2.4 に示したフルギド(*R*)-BIF は、トルエン溶液中で 589 nm 光における比旋光度を測定したところ、無色の *E* 体は -572° 、着色した *C* 体を含む光定常状態では -186° となり、光照射に伴って比旋光度が可逆的に 400° 変化することがわかった^{19a)}。竹下と大和は、ユニークなメタシクロファンタイプの 1,2-ジフェニルマレイミドを合成した³¹⁾ (Chart 1.2.6)。立体的な混雑により、この化合物は軸不斉を持つエナンチオマーに分割することができる。光学分割したエナンチオマーは熱的に安定でラセミ化せず、光学純度を保ったままフォトクロミズムを示した。開環体と閉環体の比旋光度は、*n*-ヘキサン中、750 nm においてそれぞれ -470° と -2050° であった。これはジアステレオ選択的フォトクロミズムとは異なり、エナンチオ選択的フォトクロミズムに分類される。残念ながら、このメタシクロファンは熱可逆性を示した。

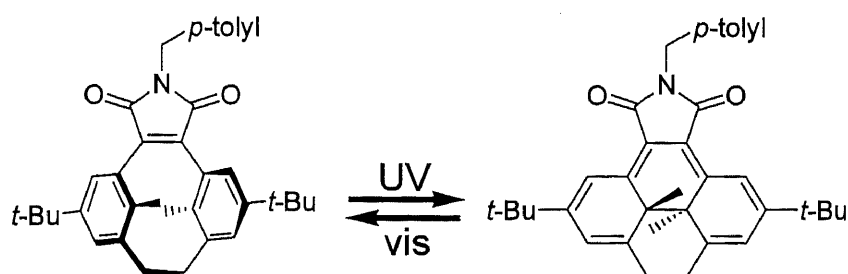


Chart 1.2.6 Chiral photochromism of a metacyclophan-1-ene

1.3 本研究の目的

本研究では、熱安定性、繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック化合物であるジアリールエテン分子内に光学的に純粋な不斉置換基を導入し、それに由来して分子の立体配座・立体配置を効果的に制御したジアステレオ選択的フォトクロミズムを発現させることで、光記録材料に応用可能な旋光度の可逆的变化をもたらすことを目的とした。同時に、多大な労力を要する光学分割に代わって不斉合成法を導入し、その実用性の検討を行なった。

本論文は全5章から構成されている。第2章では、allylic 1,3-strain と呼ばれる立体反発を適用し、立体配座および立体配置を考慮した、ジアリールエテンへの光学活性な置換基の効果的な導入法と置換基効果、および高いジアステレオ選択的フォトクロミズムを発現させる基本的な系の構築について述べた。なお、本章の研究においては、ラセミ化合物の合成とその光学分割については本学大学院 工学研究科 横山 泰 研究室所属の白石が、不斉合成とその絶対立体配置の確定は筆者の私が担当した。第3章では、元来大きな旋光度を持つヘリセン骨格の、フォトクロミック分子への導入について述べた。これまで報告されたヘリセン様ジアリールエテンのジアステレオ選択性の低下の問題点について議論し、芳香環の種類、接続位置、置換基の立体配座、ヘリセンのらせん不斉などについて最適化を行なった。第4章では、さらなるジアステレオ選択性の向上を目指し、前章までの議論を踏まえつつ、対称構造を持つ新しいヘリセン様ジアリールエテンを設計、合成し、そのジアステレオ選択性、旋光度変化などについて議論した。第5章では、第1章から第4章までの結果を総括するとともに、各章における研究の問題点、今後の課題について言及を行なった。

1.4 参考文献

- 1) 横山 泰, 稲田 妙子, “機能性色素の最新応用技術”, 入江 正浩 監修, シーエムシー, p.272 (1996).
- 2) (a) H. Dürr, H. Bouas-Laurent ed., “*Photochromism : Molecules and Systems*”, Elsevier, Amsterdam (1990).
(b) J. C. Crano and R. J. Guglielmetti ed., “*Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, vols. 1 and 2*”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
(c) Y. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **100**, 1717 (2000).
(d) M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
(e) B. L. Feringa ed., “*Molecular Switches*”, Wiley-VCH, New York (2001).
(f) 季刊化学総説 “有機フォトクロミズムの化学” 日本化学会編, 学会出版センター (1996).
(g) 調査報告書 “超高密度・超高速フォトニック分子メモリ”,
(財) 化学技術戦略推進機構 フォトニック分子メモリテーマ検討委員会 (2001).
- 3) (a) T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science*, **268**, 1873 (1995).
(b) M. Suarez and G B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6732 (1995).
(c) T. Sagisaka and Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 191 (2000).
(d) M. Frigoli, C. Welch, and G H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15382 (2004).
(e) M. Frigoli and G H. Mehl, *Chem. Eur. J.*, **10**, 5243 (2004).
(f) T. Yoshioka, T. Ogata, T. Nonaka, M. Moritsugu, S. -N. Kim, and S. Kurihara, *Adv. Mater.*, **17**, 1226 (2005).
(g) S. Abraham, V. A. Mallia, K. V. Ratheesh, N. Tamaoki, and S. Das, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7692 (2006).
- 4) (a) S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, and O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1851 (1983).
(b) S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 425 (1987).
(c) M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, and K. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8977 (1990).
- 5) N. Koumura, E. M. Geertsema, M. B. van Gelder, A. Meetsma, and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5037 (2002).

- 6) (a) T. Inada, S. Uchida, and Y. Yokoyama, *Chem. Lett.*, 321 (1997).
 (b) H. Cho and E. Kim, *Macromolecules*, **35**, 8684 (2002).
 (c) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, and T. Kawai, *Nature*, **420**, 759 (2002).
 (d) R. Davis, N. P. Rath and S. Das, *Chem. Commun.*, 74 (2004).
 (e) S. -J. Lim, B. -K. An, and S. Y. Park, *Macromolecules*, **38**, 6236 (2005).
 (f) G. Jiang, S. Wang, W. Yuan, L. Jiang, Y. Song, H. Tian, and D. Zhu, *Chem. Mater.*, **18**, 235 (2006).
- 7) (a) N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13344 (2005).
 (b) E. Kim and H. W. Lee, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1384 (2006).
- 8) N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda, *Chem. Lett.*, **34**, 1580 (2005).
- 9) (a) P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995).
 (b) D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995).
 (c) N. Kawatsuki, T. Hasegawa, H. Ono, and T. Tamoto, *Adv. Mater.*, **15**, 991 (2003).
 (d) K. Yang, S. Yang, X. Wang, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4517 (2004).
 (e) M. J. Kim, C. Chun, T. Nakayama, and D. Y. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 169 (2006).
 (f) M. Z. Alam, T. Ohmachi, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara, *Opt. Mater.*, **29**, 365 (2006).
- 10) Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature*, **425**, 145 (2003).
- 11) M. Irie, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1368 (1996).
- 12) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J. -M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **1**, 275 (1995).
- 13) K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.*, 63 (1999).
- 14) L. N. Lucas, J. V. Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, **17**, 2313 (1998).
- 15) M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, T. Kobatake, Y. Shindo, *Chem. Commun.*, 747 (1999).
- 16) (a) G. Hohlneicher, M. Muller, M. Denner, J. Lex, J. H. Penn, L. -X. Gan, P. D. Loesel, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4483 (1988).
 (b) M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa and M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 206 (1992).
- 17) 河田 聡 編著 “ここまできた光記録技術” 工業調査会 (2001).
- 18) A. Toriumi, S. Kawata, M. Gu, *Opt. Lett.*, **23**, 1924 (1998).
- 19) (a) Y. Yokoyama, S. Uchida, Y. Yokoyama, Y. Sugawara, and Y. Kurita, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3100 (1996).

- (b) Y. Yokoyama, T. Okuyama and Y. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **11**, 1112 (2001).
- 20) (a) M. Seibold, H. Port, K. Gustav, *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 65 (1999).
(b) F. Stellacci, C. Bertarelli, F. Toscano, M. C. Gallazzi, G. Zerbi, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 563 (1999).
(c) K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, T. Kobayashi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Eur. J.*, **11**, 534 (2005).
- 21) (a) M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, and T. Eriguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9894 (1994).
(b) M. Irie, T. Eriguchi, T. Takada, and K. Uchida, *Tetrahedron*, **53**, 12263 (1997).
- 22) (a) 横山 泰、栗田 雄喜生、日化, p.998, (1992).
(b) F. Matsui, H. Taniguchi, Y. Yokoyama, K. Sugiyama, and Y. Kurita, *Chem. Lett.*, 1869, (1994).
- 23) H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 753 (2001).
- 24) G. M. Tsivgoulis and J. -M. Lehn, *Adv. Mater.*, **9**, 627 (1997).
- 25) Y. Yokoyama, T. Yamane, Y. Kurita, *Chem. Commun.*, 1722, (1992).
- 26) T. Yamaguchi, K. Uchida, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6066 (1997).
- 27) T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, S. Kobatake, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9631 (2000).
- 28) E. Murguly, T. B. Norsten, and N. R. Branda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1752 (2001).
- 29) (a) A. Ueno, J. Anzai, and T. Osa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **17**, 149 (1979).
(b) O. Pieroni, J. L. Houben, A. Fissi, P. Costantino, and F. Ciardelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5913 (1980).
(c) F. Ciardelli, O. Pieroni, A. Fissi, and J. L. Houben, *Biopolymers*, **23**, 1423 (1984).
(d) A. Ueno, K. Takahashi, J. Anzai, and T. Osa, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 639 (1984).
(e) G. Iftime, F. L. Labarthe, A. Natansohn, and P. Rochon, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12646 (2000).
- 30) (a) Y. Suzuki, K. Ogawa, A. Hosoki, and K. Ichimura, *Polym. Bull.*, **17**, 285 (1987).
(b) T. M. Cooper, K. A. Obermeier, L. V. Natarajan, and R. L. Crane, *Photochem. Photobiol.*, **55**, 1 (1992).
(c) R. Pachter, T. M. Cooper, L. V. Natarajan, K. A. Obermeier, and R. L. Crane, *Biopolymers*, **32**, 1129 (1992).
(d) N. Angelini, B. Corrias, A. Fissi, O. Pieroni, and F. Lenci, *Biophys. J.*, **74**, 2601 (1998).
- 31) M. Takeshita and T. Yamato, *Chem. Lett.*, **33**, 844 (2004).

第2章

アリリックストレインを用いた配座制御による
ジアリールエテンのジアステレオ選択的
フォトクロミズム

2.1 緒言

2.1.1 ジアリールエテンの不斉

光照射に伴う、代表的なジアリールエテンの構造変化を Chart 2.1.1 に示す¹⁾。ジアリールエテンの開環体 (O 体) には、芳香環を含む中央の 1,3,5-ヘキサトリエン部位の少なくとも一方が *s-trans* 構造になっている parallel 型と、2ヶ所とも *s-cis* 構造になっている anti-parallel 型とがあり、これらの間には熱的な平衡が存在している。そしてこの anti-parallel 型は、立体的な混雑さゆえにらせん構造をしている。らせんの巻く方向が右回りのものを P 巻き ((P)-O)、左回りのものを M 巻き ((M)-O) という。この関係をらせん不斉と言い、これらは鏡像の関係になっている。これらジアリールエテンの開環体に紫外線を照射すると、環化点の距離的な制約と環化後に考えられる構造の立体的歪みから、parallel 型は閉環反応を起こさない。しかし、anti-parallel 型では光吸収によって電子が HOMO から LUMO に励起された後に 6 π 系電子環状反応を起こし、Woodward-Hoffmann 則に従ってヘキサトリエン骨格が同旋的に環化することで、シクロヘキサジエン構造を持つ閉環体 (C 体) に異性化することができる。

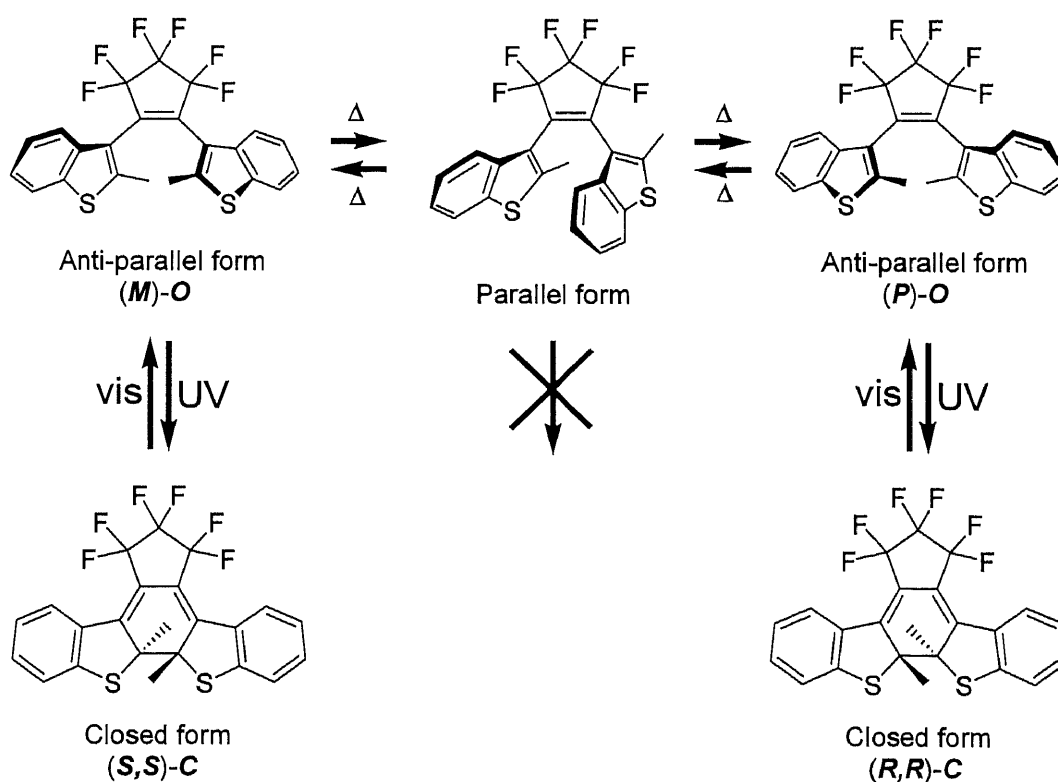


Chart 2.1.1 Photochromism of a diarylethene

ここで重要なことは、閉環体で新たに生成する環化部位の二つの4級不斉炭素の絶対立体配置は、らせん不斉と1対1の関係を保っており、(P)-Oからは(R,R)-C、(M)-Oからは(S,S)-Cが生成することである。従って、開環体がP巻きかM巻きかによって閉環体に光学異性体が生じることになる。また閉環体に可視光を照射すると閉環体が励起されて開環反応が起き、元の開環体となる。

ジアリールエテン開環体の熱閉環反応は、逆旋的閉環反応が原理的にはあり得るものの、芳香環2位の置換基同士の立体障害が大きいため、熱閉環反応は起きにくい。

以上の特性から、分子内外にキラリティーのないジアリールエテンの場合、その光閉環体は必ずラセミ混合物になってしまい、開環体と閉環体との間で旋光度変化は観測されない。旋光度変化を記録の読み出し法に应用するためには、閉環体の二種類の光学異性体のうち、一方のらせん不斉を有する閉環体が過剰に存在しなければならず、しかも繰り返し再現されなければならない。

1.2.3 で述べたように、分子内にキラリティーを持つ「ジアステレオ選択的フォトクロミズム」は、こうした要求に応えることができるが、結晶相中での反応であったり、添加物を必要とするなど、特殊な環境でのみ効果的に選択性を発現するものが多かったため、一般性のある手法が求められる。

2.1.2 Allylic 1,3-strain による立体配座制御

高い立体選択性を発現させる方法に、allylic 1,3-strain がある。これは、アリル位の置換基と、これと二重結合をはさんで向かい合うZ側の置換基 R₁ との間に働く立体反発のことである (Chart 2.1.2)。これまで有機合成分野ではその有用性が広く認識されてきたが、他の分野では応用の前例がない²⁾。

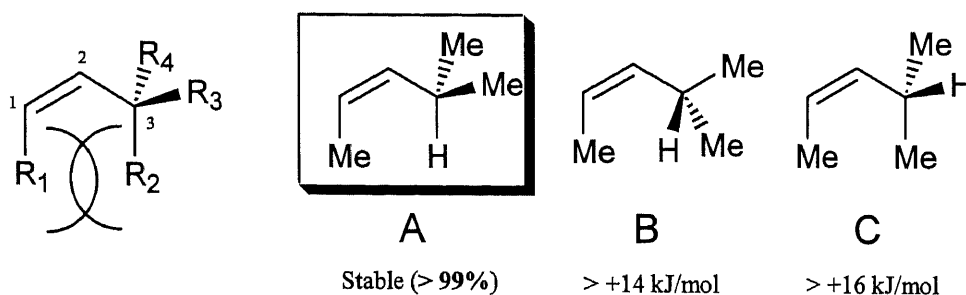


Chart 2.1.2 Allylic 1,3-strain

(Z)-4-Methyl-2-pentene を例に挙げると、Chart 2.1.2 には、それらの考える三つの配座 (A-C) とともに、各々について *ab initio* 計算を用いて算出された、A の配座を基準にした生成熱の差が併記して

ある。これらの生成熱の値を元にボルツマン分布式を適用したところ、三者のうち A の配座が最も安定に存在することがわかり、その存在比は 99%以上であった。これより、アリル位の三つの置換基のうち、一番小さい置換基が二重結合側に向く配座が最も安定になることがわかる。このとき、二重結合の 1 位の置換基と、3 位の置換基との間の立体相互作用という意味で、allylic 1,3-strain という。

ここで C3 が不斉炭素であるならば、最も小さい置換基は二重結合側に向き、残る大きさの異なる二つの置換基は、その絶対立体配置に依存して、二重結合及びアリル位炭素の作る平面の奥と手前に存在することになり、分子全体の立体的な配置及び周辺の立体的・電子的環境が一意に決定されることがわかる。

2.1.3 置換基と芳香環の立体および静電反発

2.1.1 で述べたように、ジアリールエテンの光閉環反応では、閉環体の立体配置は開環体のらせん配座を反映する。そこで、開環体のらせん配座を allylic 1,3-strain によって制御できれば、効果的なジアステレオ選択的フォトクロミズムを発現させることができると考えられる。

Chart 2.1.1 のジアリールエテンでは、パーフルオロシクロペンテン環の 1 位の炭素原子、そこに接続するベンゾチオフェン環の 3 位の炭素原子、そして隣接するベンゾチオフェン環の 2 位の炭素原子を、それぞれ Chart 2.1.2 の R_1 、C1、および C2 に対応させることができる。従って、ベンゾチオフェン環 2 位に不斉な置換基を持つジアリールエテンでは allylic 1,3-strain が働き、最も小さい置換基 R_S がパーフルオロシクロペンテン側に、残る置換基 R_L と R_M は、その絶対立体配置に従った方向に位置することが予想される (Chart 2.1.3)。

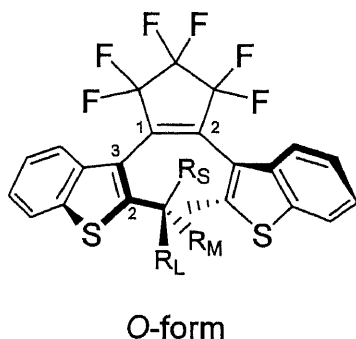


Chart 2.1.3 Allylic 1,3-strain working on a stereogenic carbon atom on a diarylethene

一般的に、開環体はその環化部分の置換基同士の立体的混雑によって、らせん構造を有している。このらせん構造がP巻きかM巻きかによって、不斉炭素上の最も大きい置換基 R_L と中程度の置換基 R_M のいずれか一方が、対面する第二のベンゾチオフェン環の2位のメチル基と、より接近することになる。このとき、このメチル基は、立体反発の大きな R_L を避けて、 R_M に接近するようならせん構造を優先的にとるものと考えられる。

また、 R_L に電子密度の大きい置換基を導入することで、 R_L と第二のベンゾチオフェン環のイオウ原子との間での静電反発によって、より大きな反発を生じるものと期待できる (Chart 2.1.4)。

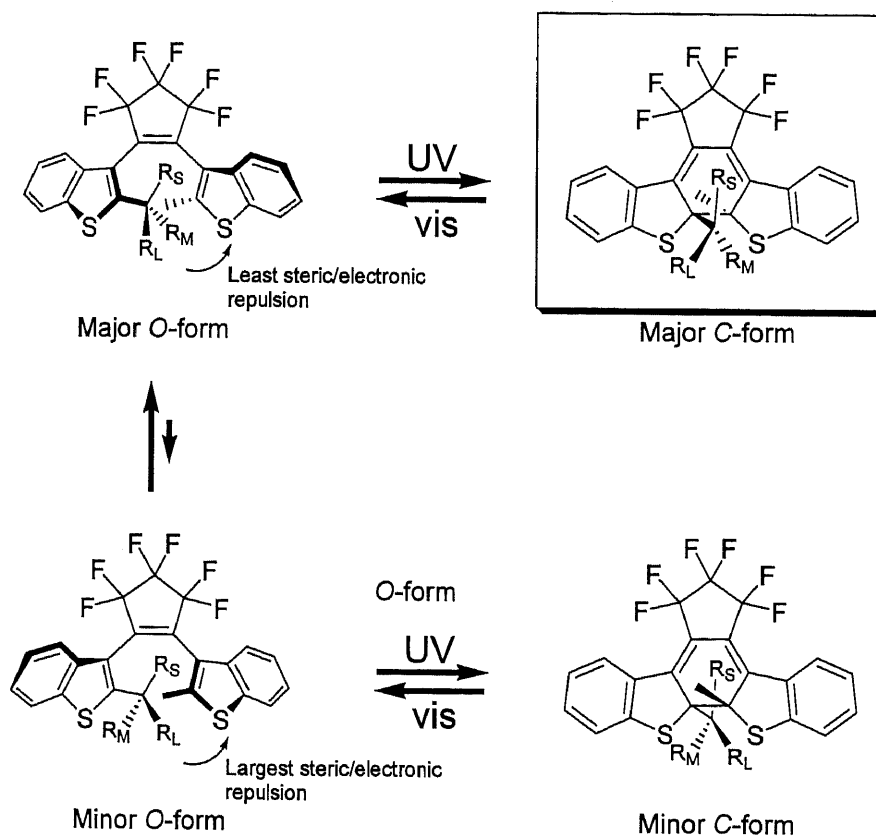


Chart 2.1.4 Diastereoselective photochromism of a diarylethene regulated by allylic 1,3-strain and steric / electronic repulsion

2.1.4 目的

以上の考察から、 R_S を水素原子、 R_M をメチル基、 R_L をメトキシメトキシ基としたキラルなジアリールエテン(**(R)-10**)を合成し、フォトクロミズムに伴うジアステレオ選択性、旋光度変化、CDスペクトル変化を測定、検証することを目的とした。また、触媒の絶対立体配置と生成物の絶対立体配置の関係が確定しているCBS不斉ボラン還元を適用し、光学活性置換基の絶対立体配置とジアステレオ選択性および旋光度の符合の関係を明らかにすることを目的とした。

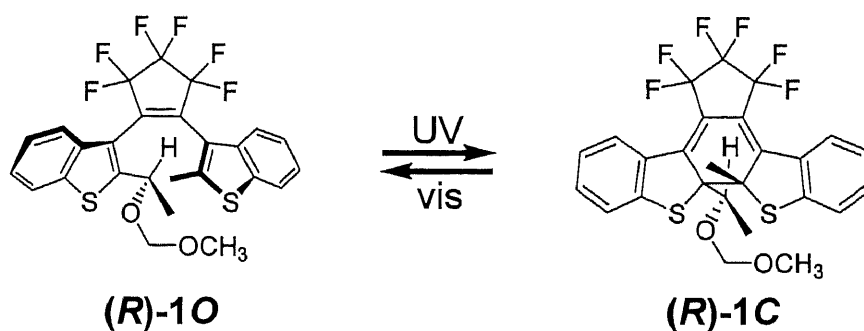
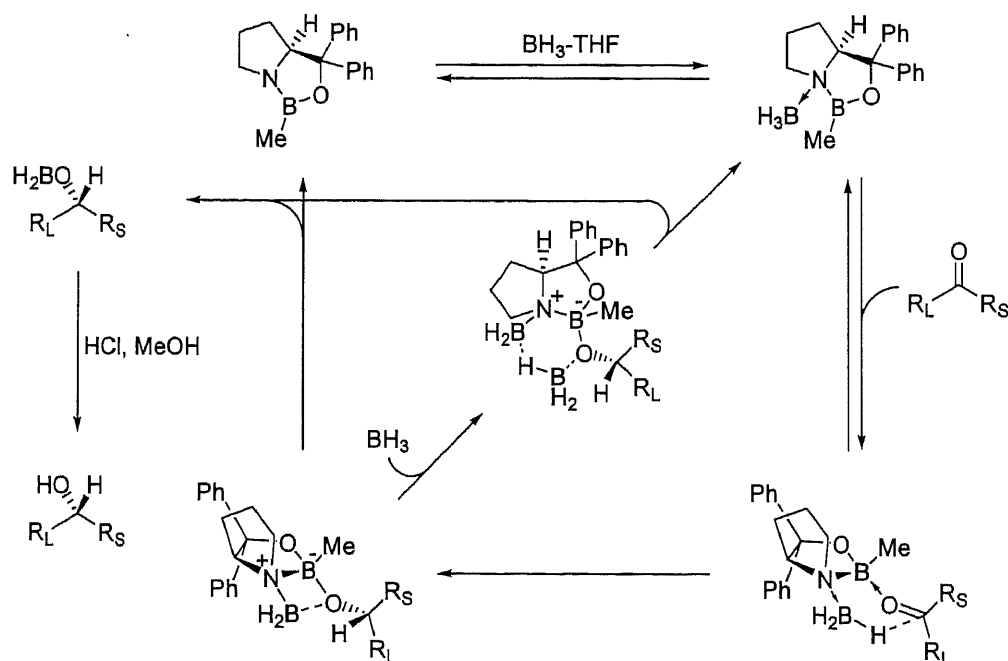


Chart 2.1.5 Diarylethene (**(R)-1**)

2.2 結果および考察

2.2.1 CBS 不斉ボラン還元反応機構³⁾

本研究に適用した、E. J. Corey の CBS 不斉ボラン還元 (CBS 還元) の反応機構を Scheme 2.2.1 に示す。これは、芳香環、環状化合物あるいは立体的に嵩高い官能基と、アルキル基がカルボニル基に結合している非対称ケトンを選択的に不斉還元するものである。カルボニル基に結合する置換基の間の立体的嵩高さの違いを認識することで、一方の光学異性体が主要な生成物となる。この還元反応は、ケトンに対して 0.05-0.1 当量のキラルオキサザボロリジン触媒によって、数分という速さで進行し、84-98% ee の高い光学純度のキラルアルコールを与える。またキラルオキサザボロリジン触媒の絶対立体配置と生成するキラルアルコールの絶対立体配置の関係が明白である、という特徴を持っている。



Scheme 2.2.1 Proposed mechanism for CBS-reduction of ketones
catalyzed by (*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine

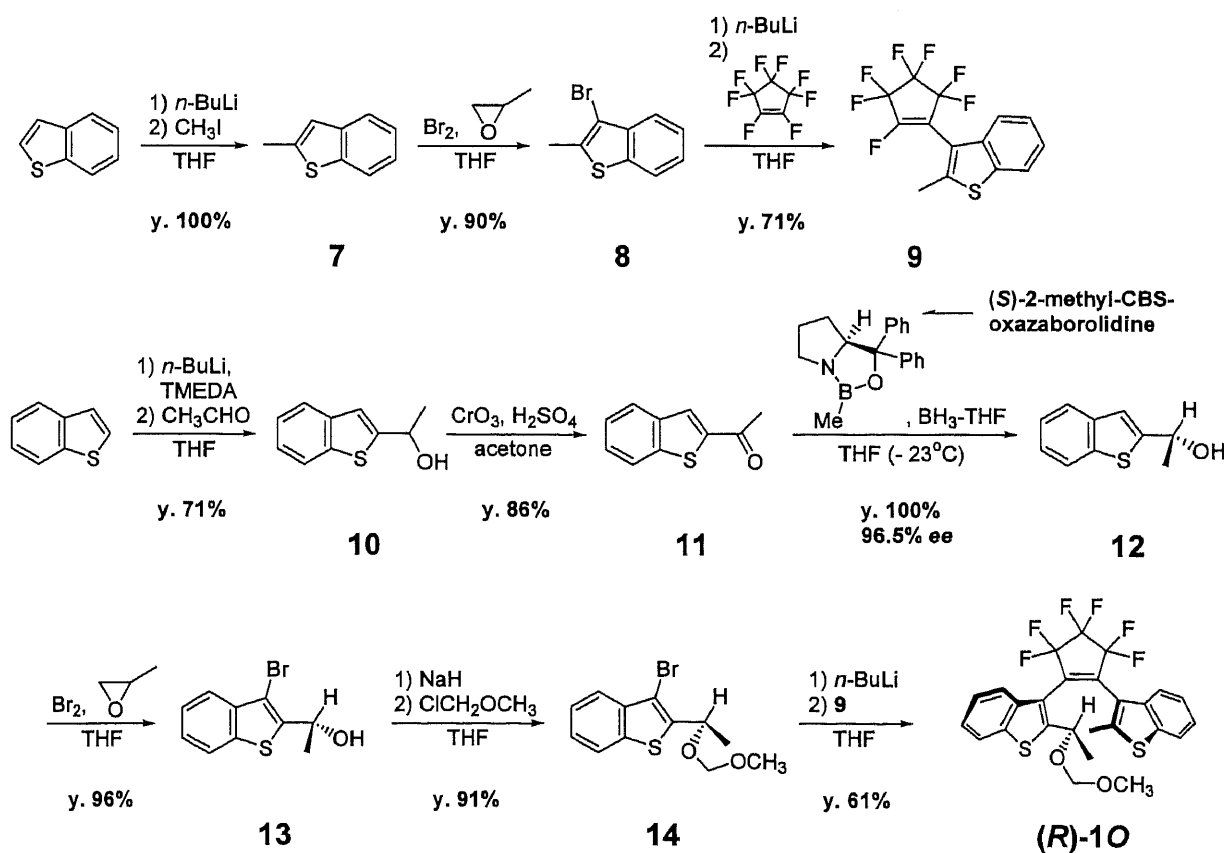
Scheme 2.2.1 に示したように、(*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒として用いた場合、還元生成物はごく一部の例外を除いて *R* の絶対立体配置を持つことが明らかにされている。*R_S* 基側がハロゲンなどの重原子を持っている場合などに、命名法上、還元生成物が *S* の立体配置となる例外が生じるが、その場合であっても *R_S* と *R_L* の官能基の立体的識別は正確に行なわれる (Table 2.2.1)。

Table 2.2.1 CBS reduction of ketones catalyzed by (*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine

<i>R</i> (96.5% ee)	<i>R</i> (96.7% ee)	<i>R</i> (97.3% ee)	<i>S</i> (95.3% ee)	<i>R</i> (84% ee)	<i>R</i> (86% ee)	<i>R</i> (91% ee)

2.2.2 合成

(*R*)-**10** の合成経路を Scheme 2.2.2 に示す。



Scheme 2.2.2 Synthetic procedure of (*R*)-**10**

ベンゾチオフェンを原料として 2-アセチルベンゾチオフェン **11** を合成し、(S)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする、E. J. Corey の CBS 不斉ボラン還元を適用することで、化学収率 100%、光学純度 96.5% *ee* で、*R* の絶対立体配置を持つキラルアルコール **12** を合成した。引き続き反応によって、目的のジアリールエテン(*R*)-**10** を 9 段階で合成した。また、Jones 酸化、および CBS 還元を省略して、ラセミのジアリールエテン **10** を 7 段階で合成した⁴⁾。なお、ラセミの **10** を用いた実験は白石が、不斉還元による(*R*)-**10** を用いた実験は筆者の私が担当した。また、CBS 不斉還元については、本学大学院 工学研究科 浅見 真年 研究室の佐藤 慎介氏の博士論文を参考に行なった⁵⁾。

2.2.3 キラルアルコール **12** のエナンチオマー過剰率

CBS 不斉還元によって得られたキラルアルコール **12** の $1.31 \times 10^4 \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-ヘキサン溶液を調製し、キラルカラム (Daicel Chiralpac OD-H) を装着した高速液体クロマトグラフィー (HPLC) に注入することで、*R* と *S* の各エナンチオマーの吸収ピーク面積 (検出波長 : 265 nm) の比率を求めた (Fig. 2.2.1(b))。ラセミアルコール **10** の面積比を補正用リファレンスとして (Fig. 2.2.1(a))、エナンチオマー過剰率を算出した結果、96.5% *ee* となった。

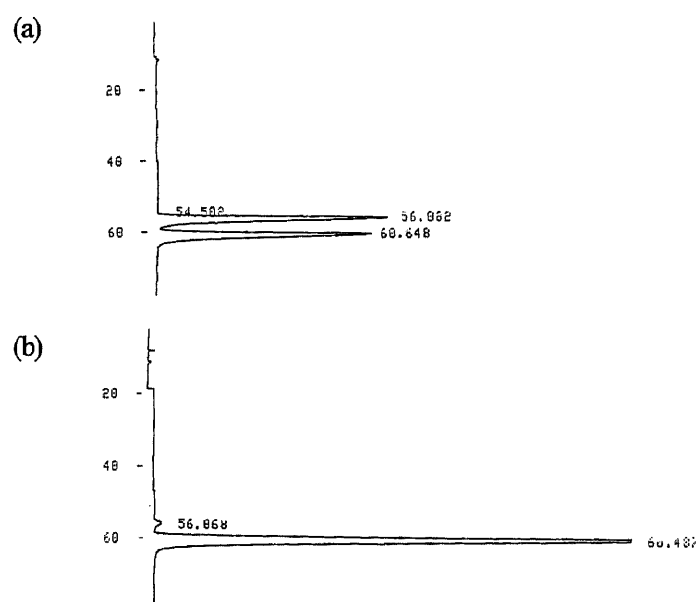


Fig. 2.2.1 HPLC chromatograms of (a) racemic alcohol **10** and (b) optically-enriched alcohol **12**

Daicel Chiralpac OD-H, 3% 2-PrOH / *n*-hexane, 0.5 ml min^{-1}

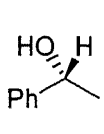
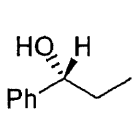
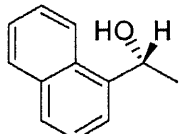
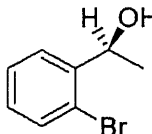
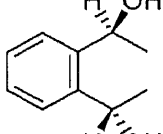
Detection wavelength: 265 nm

2.2.4 キラルアルコール **12** の比旋光度および絶対立体配置

2.2.3 で用いた、**12** の $1.31 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-ヘキサン溶液を用いて、比旋光度を測定した。820 nm における比旋光度の値は、31.7 °C において、+49.6° であった。

一般的には、絶対立体配置と旋光度の符号との間には関係性がない。例えば、(*R*)-(-)乳酸は左旋性を示すが、そのメチルエステルであり、絶対立体配置が変化しない(*R*)-(+)-乳酸メチルでは右旋性を示す。しかしながら、構造が類似のものに関してはそれらの間に共通の関係があり、芳香環とアルキル基からなる単純なキラルアルコールに関しては、*R* には(+), *S* には(-)が対応している^{3a)} (Table 2.2.2)。

Table 2.2.2 Specific optical rotation values and absolute configurations of chiral alcohols^{6,7)}

					
$[\alpha]_D^{20} / \text{deg}$	+ 42	+ 48	+ 78	- 47.8	- 72.4
<i>R</i> / <i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	(<i>S</i> , <i>S</i>)

従って、(*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする CBS 不斉還元の反応機構、および旋光度の符号から判断して、キラルアルコール **12** の絶対立体配置は *R* であると決定した。

2.2.5 吸収スペクトル

エーテル/*n*-ヘキサンからの再結晶により得た(*R*)-**10** の結晶を用いて、 $1.08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-ヘキサン溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。この溶液に 313 nm の紫外光 (光強度: 0.238 mW cm^{-2}) を照射しながら任意の時間に吸収スペクトルを測定したところ、紫外光照射に伴って可視部に吸収が現れ、55 分経過したところで光定常状態 (Photostationary State, PSS) に達した。この可視部の吸収は、着色した閉環体(*R*)-**1C** の生成によるものである。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 2.2.2 に示す。次に、光定常状態に達した溶液に 519 nm の可視光 (光強度: 0.551 mW cm^{-2}) を照射したところ、可視部の吸収が減少し、40 分経過したところで可視部の吸収は完全に消失した。光照射以前の(*R*)-**10** のそれとほぼ完全に同一となり、紫外光/可視光照射により可逆的なフォトクロミズムを示した。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 2.2.3 に示す。

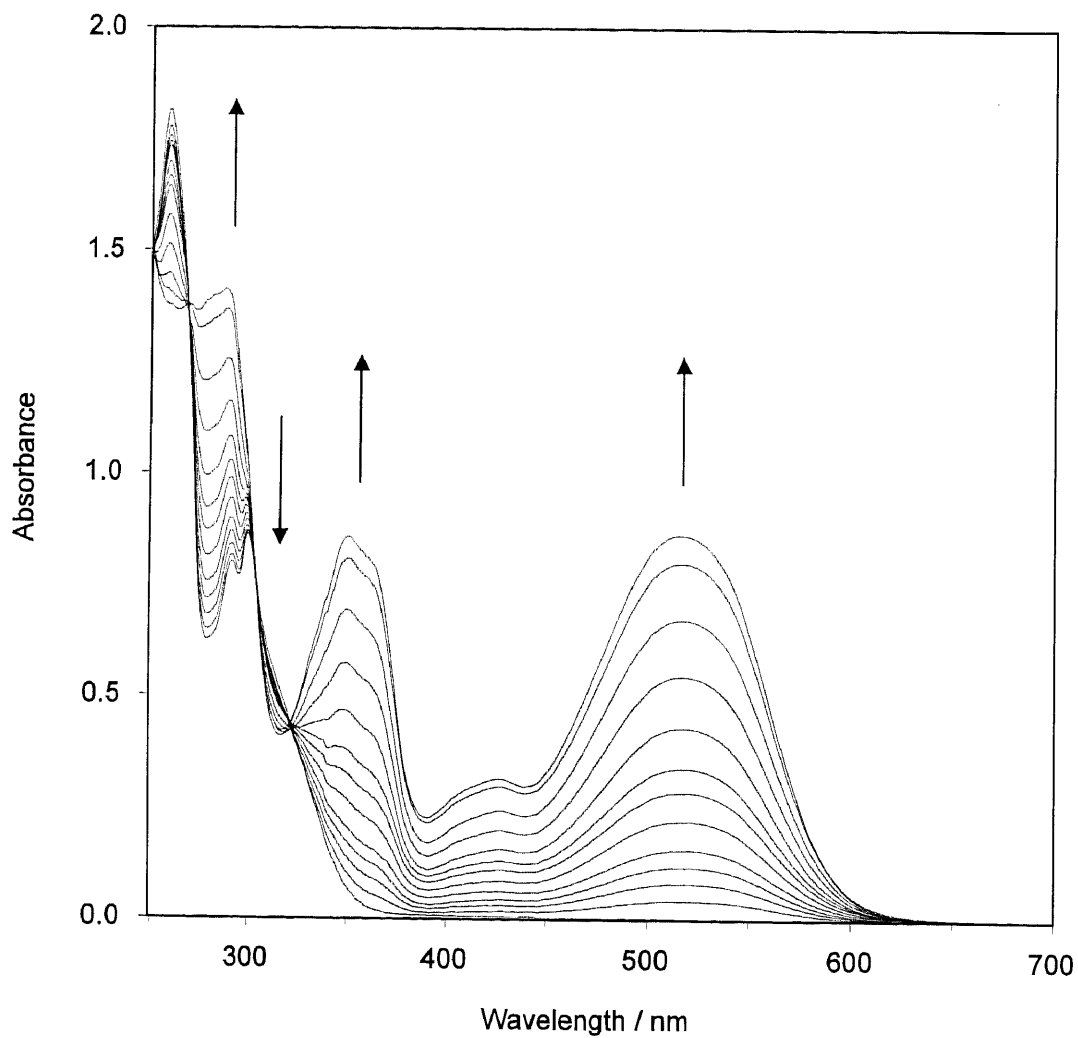


Fig. 2.2.2 The change in absorption spectra from **(R)-10** to PSS

Concentration / mol dm⁻³: 1.08×10^{-4} in *n*-hexane

Light intensity / mW cm⁻²: 0.238 (313 nm)

Irradiation time / min: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 25, 55

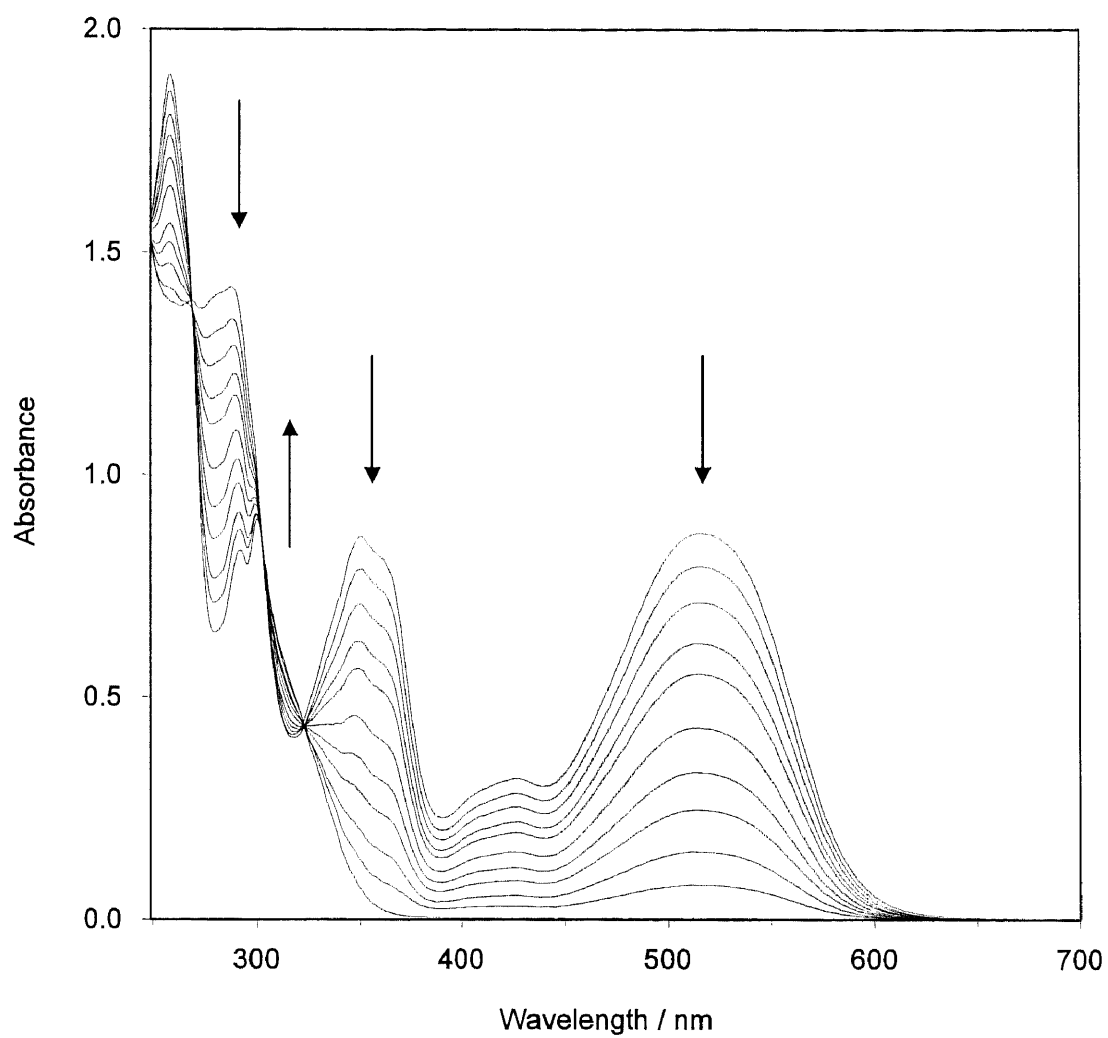


Fig. 2.2.3 The change in absorption spectra from PSS to **(R)-1O**

Concentration / mol dm⁻³: 1.08×10^{-4} in *n*-hexane

Light intensity / mW cm⁻²: 0.551 (519 nm)

Irradiation time / min: 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 13, 17, 40

2.2.6 変換率

2.2.5 で行なった、(R)-10 の $1.08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-ヘキサン溶液への 313 nm 光照射時に、任意の時間ごとに溶液の一部を、シリカゲルカラムを装着した HPLC に注入した。313 nm では開環体、閉環体ともに吸収を持っているが、486 nm では閉環体のみが吸収を持っている。そこで同一照射時間における二つのクロマトグラムを比較することで、開環体、および二つのジアステレオマー閉環体の流出時間を特定できる。紫外光照射前と光定常状態における HPLC クロマトグラムを Fig. 2.2.4 に示す。

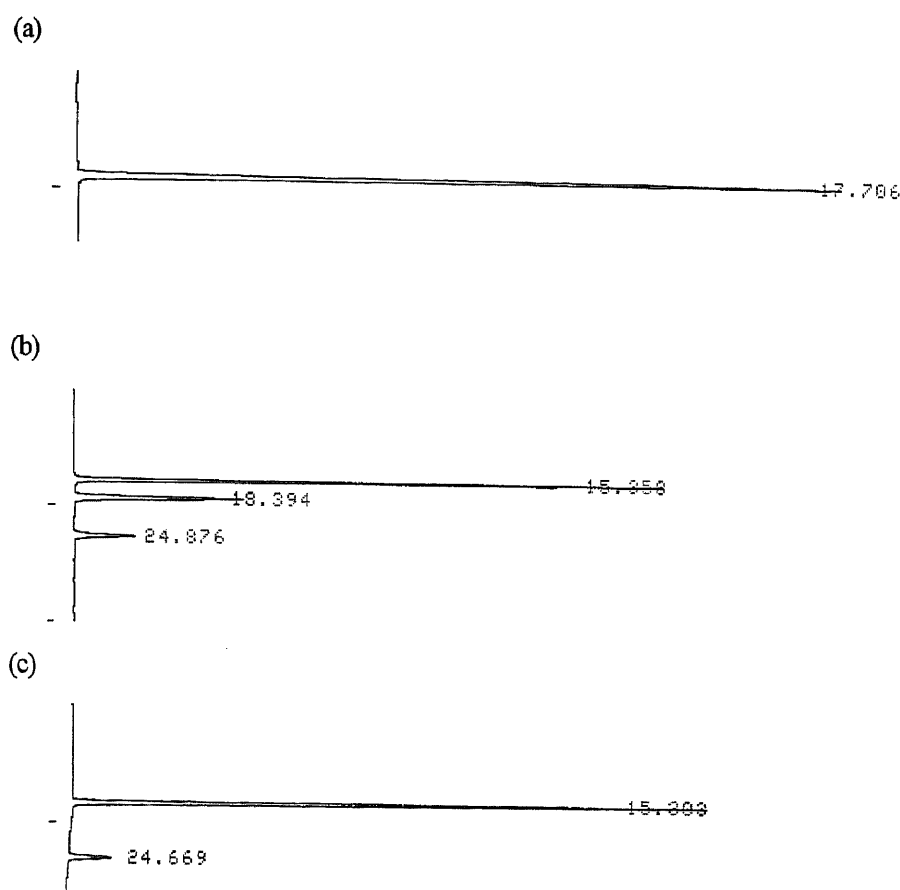


Fig. 2.2.4 HPCL chromatograms of (R)-1

Wakosil 5SIL, 2% AcOEt / *n*-hexane, 1.0 ml min^{-1}

(a) *O*-form (Detection wavelength: 313 nm)

(b) PSS (Detection wavelength: 313 nm)

(c) PSS (Detection wavelength: 486 nm)

Fig. 2.2.4(b)と Fig. 2.2.4(c)を比較することで、**(R)-1C_{Major}** (多く生成する閉環体) (流出時間: 15分)、**(R)-1O** (18分)、**(R)-1C_{Minor}** (少なく生成する閉環体) (25分) の順に流出することがわかった。

各測定時間におけるこれらのHPLCクロマトグラムから、開環体と閉環体の各濃度の時間経過を測定することで変換率を算出した。開環体と閉環体の吸収極大波長、モル吸光係数、および光定常状態における変換率を Table 2.2.3 に示す。

Table 2.2.3 Absorption spectral data of **(R)-1**, **A** and **B** in *n*-hexane^{8,10)}

	$\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon_{\max} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1})$		ratio at PSS
	O-form	C-form	O/C _{Major} /C _{Minor}
(R)-1	300 (8020)	515 (10640)	21.4 / 70.8 / 7.8
A	300 (6100) ^{a)}	517 (9100)	55 / 45
B	299 (7200)	535 (20800)	40 / 60 ^{b)}

a) Calculated from reported data. Ref. 8). b) Calculated from reported data. Ref. 10).

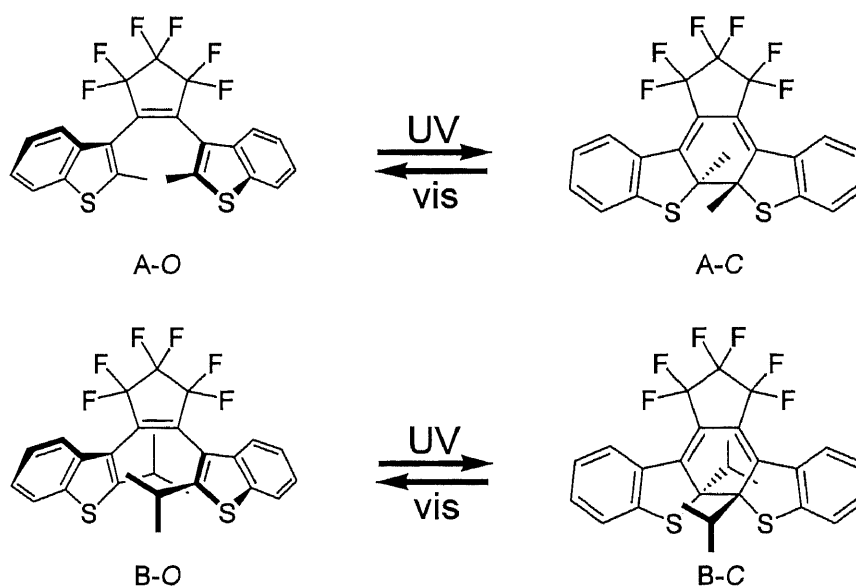


Chart 2.2.1 Photochromisms of diarylethenes **A** and **B**

最も基本的な骨格のジアリールエテン **A** (Chart 2.2.1) との比較では、吸収スペクトルの形状はほぼ同じものであった。**A** と比べて、**(R)-1** では開環体、閉環体ともにわずかにモル吸光係数が上昇した。

しかし、変換率においては大きな差が認められ、A では45%であった変換率⁸⁾は、(R)-1 では79%にまで上昇した。これは、開環体の配座の影響が考えられる。

一般に、パーフルオロシクロペンテンに対してベンゾチオフェンの2位で接続しているタイプのジアリールエテン開環体の¹H NMR スペクトル測定では、環化部位の置換基はただ一組のピークとして観測される⁹⁾のに対して、ベンゾチオフェンの3位で接続しているタイプのものでは、環化不可能な parallel 型の置換基と環化可能な anti-parallel 型の置換基は異なる化学シフトに観測される。これは、3位接続タイプのジアリールエテンでは anti-parallel と parallel の配座交換の速度が NMR 測定のタイムスケールよりも遅いことに加え、anti-parallel 型の置換基が他方の芳香環からの遮蔽効果によって高磁場シフトするためであることがわかっている。ジアリールエテン A では、2位のメチル基は異なる化学シフト δ 2.49 (parallel) と δ 2.21 (anti-parallel) に現れ、その積分比は 35:65 であることが報告されている¹⁰⁾。

環化部位に嵩高いイソプロピル基を持つジアリールエテン B (Chart 2.2.1) の¹H NMR スペクトル測定においても、イソプロピル基の二つのメチル基は異なる化学シフトに観測された。それらは、 δ 1.22、1.35 (parallel) と δ 0.25、1.19 (anti-parallel) であり、その積分比は 6:94 であったことから、A と比較して、parallel 型と anti-parallel 型の間の平衡が後者に偏っていることが明らかにされている¹⁰⁾。

本研究で得られた、環化部位に嵩高いメトキシメトキシエチル基を持つ(R)-10 においても同様に、ダブルレットのメチル基が、 δ 1.00、1.53 (parallel) と δ 0.23、1.45 (anti-parallel) に、20:80 の比率で観測されたため、開環体の配座は anti-parallel 型に偏っていることが示された。

これらの¹H NMR 測定は全て重クロロフォルム中で行なわれているため、実際の光反応の溶媒とは異なる環境にある。また、変換率はモル吸光係数や量子収率とも関連しているため、実際の変換率は¹H NMR 測定の結果と一致していない。しかしながら、閉環体に変換可能な開環体の配座は anti-parallel 型に限られており、その意味で NMR 測定の結果は、変換率向上の説明に必要な情報の一つと考えられる。よって、(R)-10 の変換率の向上は、環化可能な anti-parallel 型の配座の比率が増加したことが理由の一つと考えられる。

2.2.7 量子収率

2.2.6 での変換率の測定において、Table 2.2.3 のモル吸光係数の値と任意の照射時間における吸収スペクトルから求められる開環体と閉環体の各濃度、照射波長におけるそれぞれのモル吸光係数、およ

び照射光強度の値を用いて、量子収率を算出した。閉環体は一成分として扱った。光反応量子収率の値を Table 2.2.4 に示す。

Table 2.2.4 Quantum yields of (**R**)-**1**, **A**, and **B** in *n*-hexane^{8,10)}

	313 nm irradiation		519 nm irradiation
	ϕ_{oc}	ϕ_{co}	ϕ_{co}
(R) - 1	0.28	0.12	0.063
A	0.35	- ^{a)}	0.35 ^{b)}
B	0.52	- ^{a)}	0.34 ^{b)}

a) Not measured. b) Irradiation wavelength: 517 nm.

光環化量子収率においては、(**R**)-**1** の値は **A**、あるいは **B** のそれよりもわずかに減少した。しかし、可視光照射時の開環量子収率においては、照射波長が異なるものの、大幅な減少が認められた。開環反応は、可視光照射における堅固なシクロヘキサジエン骨格の励起によって引き起こされるため、環化部位からわずかに離れた位置にあり、共鳴構造に寄与していない置換基の影響はそれほど受けないと考えていた。(**R**)-**1** のメトキシメトキシエチル基がクエンチャーとなることで、励起状態から開環反応以外の失活過程を経由するエネルギー移動の可能性は否定できないが、分子骨格がさほど変化していないにも関わらず、これほど減少した理由については現時点では明らかになっていない。

2.2.8 ジアステレオ選択性

2.2.6 での変換率の測定において、可視部の吸収帯における二つのジアステレオマー閉環体のモル吸光係数が等しいと仮定し、閉環体のピーク面積 (検出波長: 486 nm) の比率から閉環体のジアステレオマー過剰率を算出した。光定常状態における(**R**)-**1C** のジアステレオマー過剰率は 80.1% と高い値を示した。この高いジアステレオ選択性は、2.1.2 および 2.1.3 で述べたように、allylic 1,3-strain によってキラルな置換基の立体配置が固定され、続いてメトキシメトキシ基と対面のメチル基の間の立体反発、およびメトキシメトキシ基と対面のイオウ原子間の静電反発が効果的に働いたことによるものと考えられる。しかし、濃度の異なる(**R**)-**1**、あるいは **1** の溶液では、ジアステレオマー過剰率に変化が見られた (Table 2.2.5)。

Table 2.2.5 Diastereomer excess values of **1** in *n*-hexane at various concentrations

	concentration / mol dm ⁻³	de / %
(<i>R</i>)- 1	1.08 x 10 ⁻³	98.0
racemic 1 ⁴⁾	1.40 x 10 ⁻⁴	86.7
(<i>R</i>)- 1	1.08 x 10 ⁻⁴	80.1
optically-resolved 1 ⁴⁾	9.25 x 10 ⁻⁵	89.6

光学純度とジアステレオマー過剰率は関係がないため、ジアステレオマー過剰率は基本的に同じ値になるはずである。光学分割した**1**の溶液 (9.25 x 10⁻⁵ mol dm⁻³, *n*-ヘキサン溶液) を除いて、濃度が高くなるほどジアステレオマー過剰率が増加する傾向が見られた。そのため、会合によって選択性が向上する可能性も考えられたが、最も希薄な溶液で高い選択性を示したことから、その可能性は低いと思われる。光反応を行なう際の温度の影響は原因の一つかもしれない¹¹⁾が、光照射時に温度を常に均一に保つことは困難であったため、その可能性について説明はできない。これらのデータからは、ジアステレオマー過剰率の変動の明らかな理由は見出せなかったが、常に 80%を超える選択性を保っており、高いジアステレオ選択的フォトクロミズムを発現する有効な手段であることがわかった。

2.2.9 比旋光度

(*R*)-**1**の光反応に伴う比旋光度変化を測定した。(R)-**10**の 1.08 x 10⁻³ mol dm⁻³ *n*-ヘキサン溶液を調製し、まず開環体の比旋光度を測定した。次いで、313 nm 光照射によって光定常状態とした後、再び比旋光度を測定した。検出波長は、光反応を誘起しない 820 nm とした。その結果を Table 2.2.6 に示す。

Table 2.2.6 Specific optical rotation values of (*R*)-**1** and optically-resolved **1** in *n*-hexane

	[α] ₈₂₀ / deg ^{a)}	
	<i>O</i> -form	PSS
(<i>R</i>)- 1 ^{b)}	+137 (+742)	+48 (+261)
optically-resolved 1 ^{c)}	+144 (+781)	+50 (+271)

a) In the parentheses: molar optical rotation values [Φ]₈₂₀.

b) 27.8 - 28.4 °C. Concentration: 5.88 x 10⁻² g dl⁻¹. Cell length: 10 cm.

c) 28.7 - 31.8 °C. Concentration: 5.02 x 10⁻² g dl⁻¹. Cell length: 10 cm.

また、不斉還元を経由しないラセミの **10** を光学分割し、得られた一方のエナンチオマー **10_{fast}** (100% ee) を用いて、同様の実験を行なった。ここで、光学分割によって得られた **10_{fast}** とは、ラセミの **10** をキラルカラム (Daicel Chiralpac OD-H) を装着した HPLC に注入した際に、先に流出してくる成分のことである。比旋光度の符号から判断し、**10_{fast}** と **(R)-10** は同じ光学異性体、すなわち、*R* の絶対立体配置を持つことがわかった。

Table 2.2.6 より、開環体と光定常状態の間での比旋光度変化は、100% ee の **1** では 94°、96.5% ee の **(R)-1** では 89° であった。両者の比旋光度差の違いは、光学純度の違いに由来する、妥当な結果であると言える。

2.2.10 CD スペクトル

ジアステレオ選択的な光環化反応を示す **(R)-1** の光学的特性を調べるため、円二色性 (Circular Dichroism, CD) スペクトルを測定した。これは、左円偏光と右円偏光のモル吸光係数の差 $\Delta\epsilon (= \epsilon_l - \epsilon_r)$ を波長で走査したスペクトルである。**(R)-10** は可視部では吸収がないため $\Delta\epsilon$ の値は 0 である。紫外光を照射して光定常状態にすると、可視部に吸収を持つ二つのジアステレオマー閉環体 **(R)-1C_{Major}** と **(R)-1C_{Minor}** が生成する。これらはキラルであるため、左右の円偏光の吸収に差が生じる。**(R)-1C_{Major}** が過剰に存在するため、光定常状態での CD スペクトルは、閉環体が吸収を持つ可視部において $\Delta\epsilon$ が 0 ではない値を持つようになると考えられる。 $\Delta\epsilon$ が 0 ではない値を持つ現象をコットン効果といい、 $\Delta\epsilon > 0$ のときを正のコットン効果、 $\Delta\epsilon < 0$ のときを負のコットン効果という。

(R)-10 の $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-ヘキサン溶液を用い、まず開環体の CD スペクトルを測定した。次いで、313 nm 光照射によって光定常状態とした後、再び CD スペクトルを測定した。この時の CD スペクトル変化を Fig. 2.2.5 に示す。開環体では可視部にはコットン効果は見られないが、光定常状態において可視部にわずかな負のコットン効果を示した。

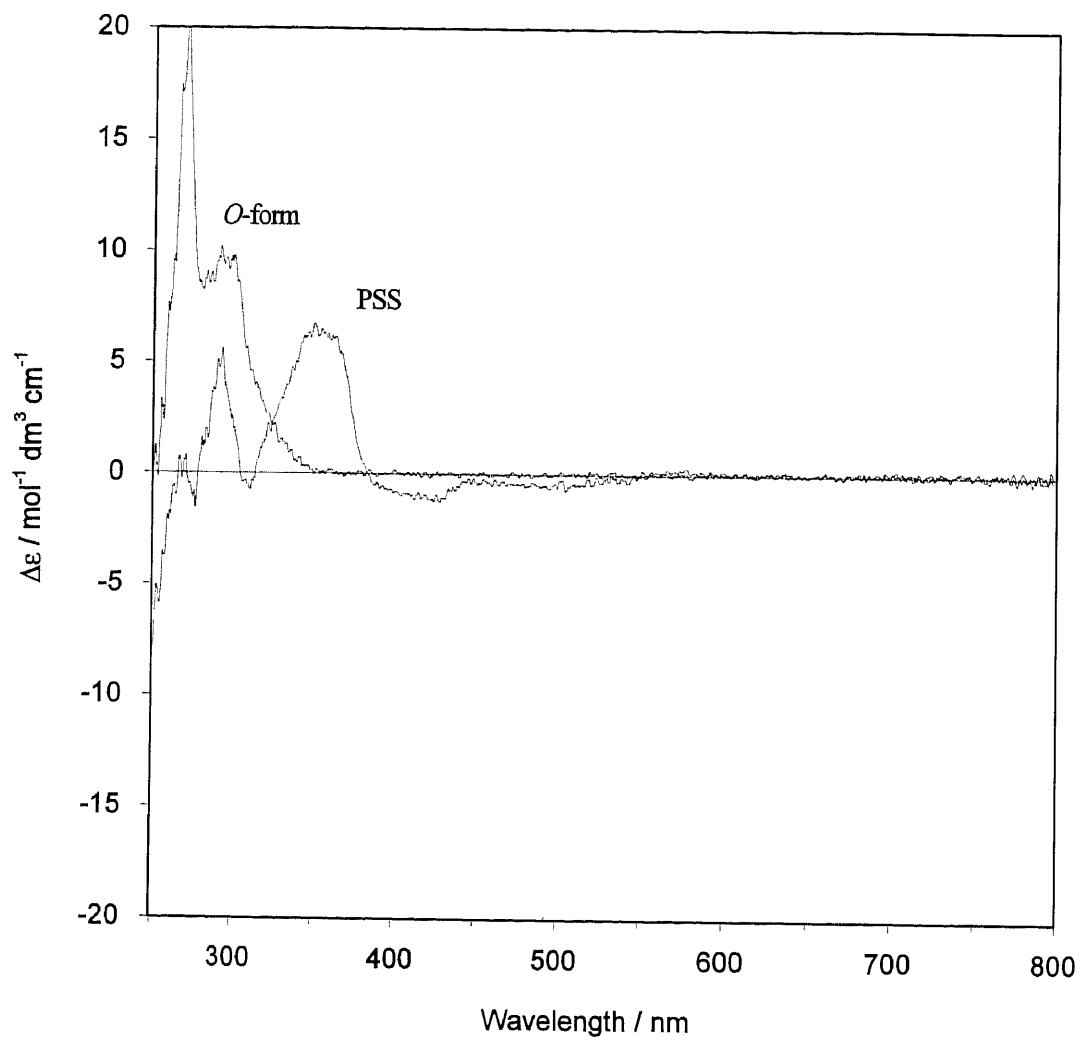


Fig. 2.2.5 CD spectra of *(R)*-1O and PSS

Concentration / mol dm^{-3} : 1.04×10^{-4} in *n*-hexane

2.2.11 X線結晶構造解析

ラセミの**10**をキラルカラム (Daicel Chiralpac OD-H) で光学分割を行なった際、遅く流出する成分であって、2.2.9 で比旋光度を測定した **10_{fast}** のエナンチオマーである **10_{slow}** を用いて単結晶を作製した。X線結晶構造解析から得られた **10_{slow}** の ORTEP 図を Fig. 2.2.6 に示す。光学活性化合物の X線結晶構造解析では、重原子を含まない場合、立体配置が反転して観測されることがあるとされているが、**10_{slow}** の分子内にはイオウ原子があるため、その異方性効果によって、不斉炭素の絶対立体配置が *S* であることが確認できた。この結果は、エナンチオマーである **10_{fast}** の立体配置が *R* であることを改めて強く示唆するものである。

Fig. 2.2.6 から判明したことを以下に示す。

- 1) イオウ原子の異方性効果により、不斉炭素の絶対立体配置が *S* であることが確認できた。
- 2) **10** は単結晶中では anti-parallel 型の配座をとっている。
- 3) 不斉炭素周辺では、allylic 1,3-strain が働いており、水素原子 (H9) がベンゾチオフェン環の 2 位と 3 位の間での二重結合 (C2-C3) と向かい合った、最も立体反発の少ない配座 (*S* の立体配置では *P* 巻き) をとっている。
- 4) 向かい合う第二のベンゾチオフェン環は、不斉炭素上のメチル基 (C23) とメトキシメトキシ基 (C26-O2-C25-O1) のうち、嵩高くない方の基であるメチル基と接近する配座をとっている。

Table 2.2.7 X-ray crystallographic data of (*S*)-10 (**10_{slow}**)

Crystal Data	
Empirical Formula	C ₂₆ H ₂₀ F ₆ O ₂ S ₂
Formula Weight	542.55
Crystal Color, Habit	red, prismatic
Crystal Dimensions	0.68 X 0.35 X 0.35 mm
Crystal System	orthorhombic
Lattice Type	Primitive
Space Group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)
Z value	4
Lattice Parameters	<i>a</i> = 16.779(3) Å <i>b</i> = 17.304(4) Å <i>c</i> = 8.443(4) Å <i>V</i> = 2451(1) Å ³
<i>D</i> _{calc}	1.470 g/cm ³
<i>F</i> ₀₀₀	1112.00
μ(MoKα)	2.85 cm ⁻¹
Intensity Measurements	
Diffractionmeter	Rigaku AFC-7R
Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å) graphite monochromated
Temperature	23.0 °C
Scan Type	ω - 2θ
2θ _{max}	60.0 °
No. of Reflections	4018 (total) 3991 (unique) 2300 (<i>I</i> > 2.0σ(<i>I</i>))
Corrections	Lorentz-polarization Absorption <i>T</i> _{min} = 0.9421 <i>T</i> _{max} = 0.9990
Refinement	
Residuals: <i>R</i> ; <i>R</i> _w (all data)	0.076 ; 0.136
Residuals: <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.0σ(<i>I</i>))	0.044
GOF Indicator	1.28
No. Variables	326
Reflection/Parameter Ratio	12.24
Max. Shift/Error in Final Cycle	0.000
Max. peak in Final Diff. Map	0.29 e ⁻ /Å ³
Min. peak in Final Diff. Map	-0.24 e ⁻ /Å ³
Absolute structure:	
Flack parameter	0.1(1)

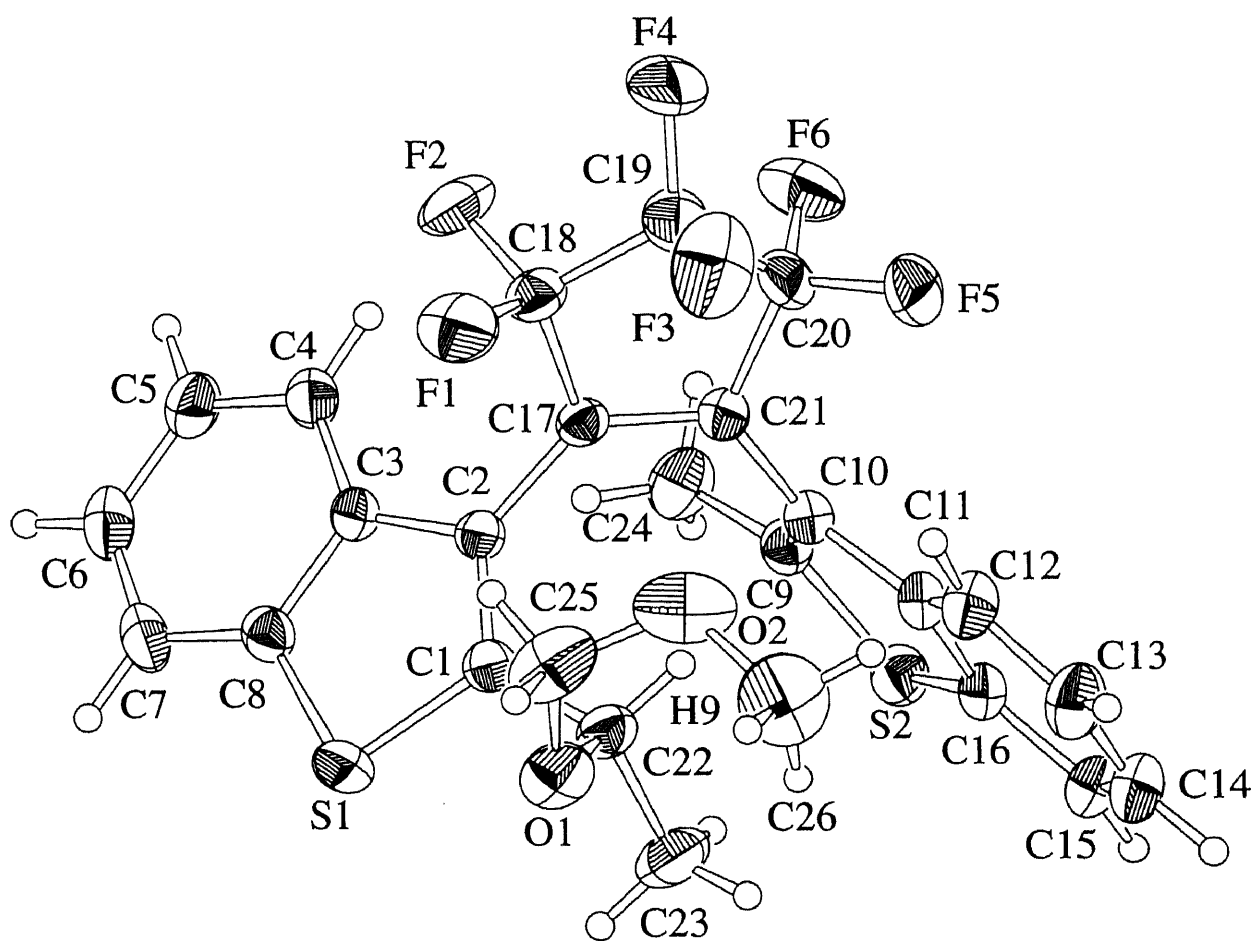


Fig. 2.2.6 ORTEP drawing of (*S*)-**10** (**10_{slow}**) (30% probability)

2.3 まとめ

- 1) 2-アセチルベンゾチオフェン **11** から、(*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする、E. J. Corey の CBS 不斉ボラン還元によって、化学収率 100%、光学純度 96.5% *ee* で、*R* の絶対立体配置を持つキラルアルコール **12** を合成した。類似のキラルアルコールの比旋光度の符号と絶対立体配置の関係を、**12** に適用することによって絶対立体配置を確認した。
- 2) 不斉還元を経由して目的のジアリールエテン(***R***-**10**) を合成した。また、不斉還元を行なわない経路でラセミのジアリールエテン **10** も合成した。なお、ラセミの **10** を用いた実験は白石が、不斉還元による(***R***-**10**) を用いた実験は筆者の私が担当した。
- 3) (***R***-**10**) に 313 nm 光を照射すると、閉環体が生成して光定常状態に達し、次いで 519 nm 光を照射すると元の開環体に戻る、可逆的なフォトクロミズムを示した。光定常状態における変換率は 79%であった。
- 4) 光定常状態において(***R***-**1**) のジアステレオマー過剰率を算出した。*n*-ヘキサン中で、80.1 - 98.0% *de* と高いジアステレオ選択性を示した。これは、allylic 1,3-strain によってキラルな置換基の立体配置が固定され、続いてメトキシメトキシ基と対面のメチル基の立体反発、およびメトキシメトキシ基と対面のイオウ原子の静電反発が効果的に働いたことによるものと考えられる。しかし、濃度条件の違いだけでこれほど選択性が変わる理由は明らかになっていない。
- 5) 820 nm における(***R***-**1**) の比旋光度を測定した。開環体では +137°、光定常状態では +48° であった。また、ラセミの **10** を HPLC で光学分割し、**10_{fast}** と **10_{slow}** を得た。**10_{fast}** (*R*, 100% *ee*) の比旋光度は開環体では +144°、光定常状態では +50° となり、光反応に伴って比旋光度が可逆的に約 90° 変化した。
- 6) (***R***-**1**) の CD スペクトルを測定した。光定常状態では、可視部において負のコットン効果を示した。
- 7) X 線結晶構造解析の結果、allylic 1,3-strain が効果的に働いていること、また、立体反発および静電反発を避けるようならせん配座をとっていることがわかった。また、**10_{fast}** のエナンチオマーである **10_{slow}** は *S* の絶対立体配置を持つことが確認された。

2.4 Experimental details

2.4.1 General

Chemical reactions were carried out under a dry nitrogen atmosphere. Tetrahydrofuran (THF) was freshly distilled from benzophenone ketyl immediately before use. All other solvents were used as received. All flash column chromatography were carried out on 230-400 mesh silica gel using ethyl acetate and hexane as eluent. Analytical thin-layer chromatography was performed on the pre-coated 0.25-mm thick silica gel TLC plates.

¹H NMR Spectra were recorded in deuteriochloroform (CDCl₃) with a JEOL JNM-EX270 (270 MHz) NMR spectrometer. J values are expressed in Hz and quoted chemical shifts are in ppm. Splitting patterns are indicated as s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet, m, multiplet. Infrared (IR) spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1650 or a Horiba FT-730 FT-IR spectrometer. Low- and high-resolution mass spectra were measured by the electron impact mass spectrometry using a JEOL JMS-AX-500 Mass spectrometer. Ultraviolet and visible spectra were recorded on a JASCO V-550 UV/Vis spectrophotometer. Optical rotation measurements were carried out using a JASCO DIP-1000 polarimeter. Circular dichroism measurements were carried out using a JASCO J-725 spectropolarimeter. Melting points were measured using a Yazawa BY-2 hot stage microscope, and those were uncorrected.

Photochemical reactions with 313 nm light which was separated by filters (a 5 cm water filter, a Toshiba UV-D35 glass filter, a 5 cm aqueous NiSO₄ 6H₂O solution, a 1 cm aqueous K₂CrO₄ solution, and a 1 cm aqueous potassium biphthalate solution) from a 500 W high-pressure mercury lamp were carried out in a 10 mm path length quartz cell, and those with 519 nm light which was separated by filters (a 5 cm water filter, a Pyrex glass filter, a Toshiba IRA-25 glass filter, a Toshiba Y-47 glass filter, and a Toshiba KL-50 interference glass filter) from a 500 W xenon lamp were carried out in a 10 mm path length quartz cell. During the photoreaction, solutions in the cell were stirred continuously.

High-performance liquid chromatography (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector (Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a chiral column (Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm) was used to determine the enantiomer excess of a chiral alcohol (**12**), obtained by the asymmetric reduction of 2-acetylbenzo[b]thiophene, and that equipped with a silica gel column (Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm) was used to determine the component concentration during photoreactions.

2.4.2 Synthesis

Synthesis of (*R*)-1-[2-(1-Methoxymethoxyethyl)-3-benzo[*b*]thienyl]-2-(2-methyl-3-benzo[*b*]thienyl)hexafluorocyclopentene ((*R*)-1*O*) was carried out according to the following procedures.

2-Methylbenzo[*b*]thiophene (7). To a solution of benzo[*b*]thiophene (3.65 g, 24.6 mmol, 1.0 eq.) in THF (100 ml) was added *n*-butyllithium (17.0 ml, 1.60 mol dm⁻³ *n*-hexane solution, 26.7 mmol, 1.1 eq.) at - 23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 20 min at this temperature, then 30 min at °C, and again 30 min at - 23 °C. To the mixture was added iodomethane (1.70 ml, 27.3 mmol, 1.1 eq.), and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (1%) as eluent, to give 3.69 g (24.9 mmol) of compound **7** as a white crystalline solid in 100% yield. **7**: Mp 47 - 49 °C. ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 2.58 (s, 3H), 6.96 (s, 1H), 7.20 - 7.31 (m, 2H), 7.64 (d, *J*/Hz = 7.6, 1H), 7.74 (d, *J*/Hz = 7.6, 1H). IR (KBr) ν/cm⁻¹ 2942, 1433, 1198, 829, 725.

3-Bromo-2-methylbenzo[*b*]thiophene (8). To a solution of **7** (3.65 g, 24.6 mmol, 1.0 eq.) in THF (100 ml) was added bromine (1.25 ml, 24.9 mmol, 1.0 eq.) at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the resultant mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction mixture was washed with 10% aq. Na₂S₂O₃ and 10% aq. NaHCO₃ successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was washed with sat. aq. NaCl, and dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (2%) as eluent, to give 4.18 g (18.4 mmol) of compound **8** as a dark orange liquid in 90% yield. **8**: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 2.56 (s, 3H), 7.28 - 7.46 (m, 2H), 7.70 - 7.74 (m, 2H). IR (neat) ν/cm⁻¹ 3059, 2917, 1431, 920, 749, 726.

1-(2-Methyl-3-benzo[b]thienyl)heptafluorocyclopentene (9). To a solution of **8** (1.22 g, 5.37 mmol, 1.0 eq.) in THF (60 ml) was added *n*-butyllithium (4.50 ml, 1.58 mol dm⁻³ *n*-hexane solution, 7.11 mmol, 1.3 eq.) at - 78 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 2 h at this temperature. To the mixture was added octafluorocyclopentene (5.00 ml, 37.3 mmol, 6.9 eq.) at one portion, and the mixture was stirred for further 30 min. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate two times. The combined organic layer was washed with sat. aq. NaCl, and dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using hexane as eluent, to give 1.29 g (3.80 mmol) of compound **9** as a pale yellow solid in 71% yield. **9**: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 2.52 (s, 3H), 7.33 - 7.43 (m, 2H), 7.49 (d, J/Hz = 7.6, 1H), 7.80 (d, J/Hz = 7.3, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 340 (M⁺, 100), 339 (33). IR (KBr) ν/cm⁻¹ 3069, 2930, 1703, 1435, 1278, 1118, 974.

2-(1-Hydroxyethyl)benzo[b]thiophene (10). To a solution of benzo[b]thiophene (3.27 g, 24.3 mmol, 1.0 eq.) in THF (50 ml) was added *n*-butyllithium (19.0 ml, 1.58 mol dm⁻³ *n*-hexane solution, 30.0 mmol, 1.2 eq.) and *N, N, N', N'*, tetramethylethylenediamine (4.40 ml, 29.2 mmol, 1.2 eq.) at - 23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 30 min. To the mixture was added acetaldehyde (3.00 ml, 53.4 mmol, 2.2 eq.), and the mixture was stirred for 1 h at this temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5%) as eluent, to give 3.08 g (17.3 mmol) of compound **10** as a pale yellow solid in 71% yield. **10**: Mp 61 - 63 °C. ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.66 (d, J/Hz = 6.6, 3H), 2.04 - 2.09 (m, 1H), 5.23 (q, J/Hz = 5.6, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.27 - 7.38 (m, 2H), 7.72 (d, J/Hz = 6.6, 1H), 7.82 (d, J/Hz = 6.9, 1H). IR (KBr) ν/cm⁻¹ 3256, 2925, 1455, 746, 726.

2-Acetylbenzo[b]thiophene (11). To a solution of **10** (2.02 g, 11.3 mmol, 1.0 eq.) in acetone (50 ml) was added chromium (VI) oxide (1.05 g, 10.5 mmol, 1.4 eq.), water (30 ml), and sulfuric acid (1.00 ml, 18.0 mmol, 1.6 eq.) successively at room temperature, and the mixture was stirred for 1 days. The reaction was quenched by adding 2-propanol and 10% aq. Na₂CO₃ successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three

times. The combined organic layer was washed with sat. aq. NaCl, and dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (14%) as eluent, to give 1.72 g (9.75 mmol) of compound **11** as a pink solid in 86% yield. **11**: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 2.68 (s, 3H), 7.45 (quint, J/Hz = 7.8, 2H), 7.89 (t, J/Hz = 6.9, 2H), 7.95 (s, 1H). IR (KBr) ν/cm⁻¹ 3058, 1658, 1510, 1271, 1020, 758, 718.

(R)-2-(1-Hydroxyethyl)benzo[b]thiophene (12). To a solution of borane-THF complex (4.70 ml, 1.04 mol dm⁻³ THF solution, 4.89 mmol, 1.0 eq.) was added (*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine (1.00 ml, 1 mol dm⁻³ toluene solution, 1.00 mmol, 0.21eq.) at -23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1.5 h at this temperature. To the mixture was added a solution of **11** (0.839 g, 4.76 mmol, 1.0 eq.) in THF (150 ml) over the period of 3.7 h at this temperature, and the resultant mixture was stirred for further 40min. The reaction was quenched by adding acetone, water and 5 mol dm⁻³ hydrochloric acid successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was washed with sat. aq. NaCl, and dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (20%) as eluent, to give compound **12** as a pale yellow crystalline solid in quantitative chemical yield and 96.5% optical purity. **12**: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.66 (d, J/Hz = 6.3, 3H), 2.05 - 2.12 (m, 1H), 5.22 (quint, J/Hz = 4.1, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.27 - 7.38 (m, 2H), 7.72 (d, J/Hz = 8.3, 1H), 7.82 (d, J/Hz = 8.3, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 178 (M⁺, 100), 163 (78), 161 (51). IR (KBr) ν/cm⁻¹ 3382, 2969, 1537, 1436, 749. [α]_D²⁰, n-hexane = +49.6 °.

(R)-3-Bromo-2-(1-hydroxyethyl)benzo[b]thiophene (13). To a solution of **12** (0.418 g, 2.35 mmol, 1.0 eq.) in THF (60 ml) was added methyloxirane (0.20 ml, 2.86 mmol, 1.2 eq.) at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1 h. To the mixture was added bromine (0.17 ml, 3.39 mmol, 1.5 eq.), and the resultant mixture was stirred for further 50 min. The reaction mixture was washed with 10% aq. Na₂S₂O₃ and 10% aq. NaHCO₃ successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was washed with sat. aq. NaCl, and dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (12%) as eluent, to give 0.582 g (2.26 mmol) of compound **13** as a colorless oil in 96%

yield. **13**: $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.64 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H), 2.29 (d, $J/\text{Hz} = 3.3$, 1H), 5.40 - 5.50 (m, 1H), 7.34 - 7.65 (m, 2H), 7.78 (d, $J/\text{Hz} = 7.3$, 1H), 7.81 (d, $J/\text{Hz} = 7.3$, 1H). IR (neat) ν/cm^{-1} 3346, 2974, 1456, 1432, 751, 726.

(R)-3-Bromo-2-(1-methoxymethoxyethyl)benzo[b]thiophene (14). To a suspension of sodium hydride (0.0982 g, 60% in oil, 2.46 mmol, 2.1 eq.) in THF (5 ml) was added a solution of **13** (0.299 g, 1.16 mmol, 1.0 eq.) at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1 h. To the mixture was added chloromethyl methyl ether (0.14 ml, 1.85 mmol, 1.6 eq.) slowly, and the mixture was stirred for 6 h with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was washed with sat. aq. NaCl, and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5%) as eluent, to give 0.318 g (1.06 mmol) of compound **14** as a pale yellow oil in 91% yield. **14**: $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.60 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H), 3.42 (s, 3H), 4.60 (d, $J/\text{Hz} = 6.9$, 1H), 4.72 (d, $J/\text{Hz} = 6.9$, 1H), 5.36 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H), 7.34 - 7.48 (m, 2H), 7.78 (d, $J/\text{Hz} = 4.6$, 1H), 7.81 (d, $J/\text{Hz} = 5.0$, 1H). IR (neat) ν/cm^{-1} 3060, 2977, 2929, 2887, 1435, 1097, 1028, 753.

(R)-1-[2-(1-Methoxymethoxyethyl)-3-benzo[b]thienyl]-2-(2-methyl-3-benzo[b]thienyl)hexafluorocyclopentene ((R)-1O). To a solution of **14** (0.198 g, 0.656 mmol, 1.0 eq.) in THF (4 ml) was added *n*-butyllithium (0.70 ml, 1.58 mol dm^{-3} *n*-hexane solution, 1.11 mmol, 1.7 eq.) at -78 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 2 h at this temperature. To the mixture was added a solution of **9** (0.445 g, 1.31 mmol, 2.0 eq.) in THF (4 ml) slowly, and the mixture was stirred for further 1 h. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was washed with sat. aq. NaCl, and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (3%) as eluent, to give 0.217 g (0.400 mmol) of compound **(R)-1O** as a white solid in 61% yield. **(R)-1O**: Mp 140 - 142 °C. $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm [0.22 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H, anti-parallel conformer), 1.00 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H, parallel conformer), 1.45 (d, $J/\text{Hz} = 6.3$, 3H, a-p), 1.53 (d, $J/\text{Hz} = 6.3$, 3H, p): these are the doublet methyl groups of conformational isomers], [2.06 (s, 3H, a-p), 2.11 (s, 3H, a-p), 2.64 (s, 3H, p), 2.90 (s, 3H, p):

these are the singlet methyl groups of conformational isomers], 3.35 (s, 3H), 4.40 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H), 4.46 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H), 4.73 (q, $J/\text{Hz} = 6.4$, 1H), 7.30 - 7.48 (m, 4H), 7.68 - 7.90 (m, 4H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 542 (M^+ , 100), 510 (6). Found: m/z 542.0819. Calcd for $C_{26}H_{20}F_6O_2S_2$: M , 542.0804. IR (KBr) ν/cm^{-1} 3056, 2984, 2956, 2885, 1434, 1258, 1156, 1027, 754. $[\alpha]_{820}^{28, n\text{-hexane}} = +136.7^\circ$.

2.4.3 Optical purity and specific optical rotation of chiral alcohol

The optical purity of **12** obtained by the asymmetric reduction of ketone **11** was measured. First, all the obtained **12** (pale yellow solid) was dissolved in ethyl acetate to ensure the homogeneity of **12** for HPLC analysis. A part of the solution was separated and the solvent was removed *in vacuo*. The obtained 2.34 mg of **12** was dissolved in *n*-hexane (HPLC grade, 100 ml) completely to prepare a 1.31×10^{-4} mol dm^{-3} *n*-hexane solution. For the reference of the analysis, 0.16 mg of racemic **10** was dissolved in 10 ml of *n*-hexane to prepare an 8.98×10^{-5} mol dm^{-3} *n*-hexane solution in a similar manner. The 10 μl of the solution of **12** was injected into an HPLC (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector (Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a chiral column (Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm) to determine the enantiomer excess of the chiral alcohol. The measurement conditions were as follows.

Stationary phase: Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm

Detection wavelength: 265 nm

Moving phase: 3.0 v/v% 2-propanol / *n*-hexane

Flow rate: 0.5 ml min^{-1}

The ratio of the enantiomers was determined based on the area of chromatograms, and the ratio was corrected by comparing with the chromatograms of racemic one on the same conditions because the tailing behavior of each enantiomer detected at different moving time should become different ones.

Specific optical rotation value of **12** was also measured on the same 1.31×10^{-4} mol dm^{-3} (0.00234 g dl^{-1}) *n*-hexane solution in a 10cm path length cell at 820 nm on a JASCO DIP-1000 polarimeter. The ambient temperature was 31.7 °C through the measurement.

2.4.4 Photochromic reactions

A single crystalline solid of diarylethene (**R**)-**1O** was grown from ether / *n*-hexane solution by slow evaporation at room temperature, and the photochromic reactions were performed on the solution of the crystal. A 24.9 mg of (**R**)-**1O** was dissolved in *n*-hexane (Spectrochemical analytical grade, 50 ml) to prepare a $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-hexane solution for optical rotation measurements. A 5 ml of this solution was diluted with *n*-hexane to prepare a $1.08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-hexane solution (50 ml) for photochromic reactions.

Photochromic reactions were carried out by irradiation with 313 nm light from an Hg lamp (0.238 mW cm^{-2} , for conversion from *O*-form to PSS) and 519 nm light from a Xe lamp (0.551 mW cm^{-2} , for conversion from PSS to *O*-form) those were separated by appropriate glass and / or water filters. These lights were irradiated to a $1.08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-hexane solution in a 10 mm path length quartz cell, and the absorption spectra were recorded several times on a JASCO V-550 UV/Vis spectrophotometer.

During photoreactions, a 10 μl of the solution of (**R**)-**1** was injected into an HPLC (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector (Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a silica gel column (Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm) at arbitrary irradiation time to determine the conversion ratio from *O*- to *C*-form. The measurement conditions were as follows.

Stationary phase: Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm

Detection wavelength: 313 nm (conversion), 486 nm (diastereomer excess)

Moving phase: 2.0 v/v% AcOEt / *n*-hexane

Flow rate: 1.0 ml min^{-1}

The ratio of the photoisomers was determined based on the peak area of chromatograms detected at 313 nm recorded at arbitrary time. The relationship between S_i (peak area of chromatogram of component “*i*”) and C_i (concentration of component “*i*”) follows the equation (2.4.1).

$$S_O F_O + S_C F_C = C_O + C_C = C(\text{constant}) \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.1)$$

In (2.4.1), the F_i is a coefficient for each component *i*. The equation (2.4.1) can be converted to (2.4.2).

$$S_C = (C(\text{constant}) / F_C) - (F_O / F_C) \cdot S_O \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.2)$$

From the equation (2.4.2), the average y axis constant $(C(\text{constant}) / F_C)$ and slope $[- (F_O / F_C)]$ are obtained successively by plotting (S_O, S_C) coordinate data and draw the approximate line. As a result, C_O and C_C can be calculated as a function of S_O and S_C , respectively. The conversion ratio from O - to C -form is calculated from C_O and C_C at the photostationary state (PSS).

2.4.5 Quantum yields

The quantum yield ϕ is defined to be the ratio of the number of photochemically reacting molecules to the number of photon absorbed by them, and the quantum yield from component A to B is describe as ϕ_{AB} .

When a light is irradiated to a photochromic solution and the number of reacted molecules after absorbing light is “n”, the change in the concentration of component i is described by the equations as shown below.

$$dC_i / dt = (- \sum_j k_{ij} C_i + \sum_j k_{ji} C_j) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.3)$$

$$k_{ij} = \varepsilon_i \phi_{ij} I_0 \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.4)$$

$$A = \sum_i \varepsilon_i C_i d \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.5)$$

$$(i, j = 1, 2, \dots, n, i \neq j)$$

C_i : Concentration of component i

t : Irradiation time

A : Absorbance of the solution at the irradiation wavelength

ε_i : Molar absorption coefficient of component i at the irradiation wavelength

ϕ_{ij} : Quantum yield converting from i to j at the wavelength

I : Irradiation intensity

d : Cell length

The quantum yields of both photochromic reactions were calculated. When 313 nm light is irradiated onto a diarylethene photochrome, photocyclization ($O \rightarrow C$) and cycloreversion ($C \rightarrow O$) reaction proceed simultaneously. As a result, the change of concentration of each component is described by the equations as shown below.

$$dC_O / dt = (-k_{OC} C_O + k_{CO} C_C) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.6)$$

$$dC_C / dt = (-k_{CO} C_C + k_{OC} C_O) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.7)$$

These differential equations can not be solved mathematically, so Runge-Kutta method is applied to estimate approximate values by using actual concentration of each component to minimize the error Δ

$$\Delta = \sum_i \sum_h [C_{i,calc}(t_h) - C_{i,obs}(t_h)]^2 \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.8)$$

via systematic changing of k_{ij} where $C_{i,calc}(t_h)$ is calculated concentration and $C_{i,obs}(t_h)$ is actual concentration calculated in chapter 2.4.4. From the combination of the most suitable k_{ij} , ϵ_i , and I_0 , ϕ_{ij} can be estimated.

When 519 nm light is irradiated onto diarylethene photochrome, only cycloreversion ($C \rightarrow O$) reaction proceeds. As a result, the change of concentration of each component is described by the equations as shown below.

$$dC_C / dt = (-k_{CO} C_C) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.9)$$

The equation (2.4.9) can be solved mathematically to give the equation (2.4.10).

$$\log(10^{A(t)} - 1) = -k_{CO} \cdot t + \log(10^{A(0)} - 1) \quad \cdot \cdot \cdot (2.4.10)$$

The relationship between the $\log(10^{A(t)} - 1)$ value and the irradiation time t obtained from photoreaction experiment gives photoreaction rate coefficient k_{CO} , where $A(0)$ is absorbance before visible light irradiation. From the combination of k_{CO} , ϵ_C , and I_0 , ϕ_{CO} can be estimated.

2.4.6 Diastereoselectivity

The diastereoselectivity was estimated by comparing the peak areas of chromatograms of HPLC of two diastereomeric *C*-form (C_{Major} and C_{Minor}) detected at 486 nm simultaneously obtained at the measurement of conversion ratio in chapter 2.4.4. The absorption coefficients of C_{Major} and C_{Minor} ($\epsilon(C_{Major})$ and $\epsilon(C_{Minor})$) are assumed to be the same.

2.4.7 Specific optical rotation

The specific optical rotation values of (*R*)-**1O** and PSS were measured on a $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (0.0588 g dl^{-1}) *n*-hexane solution in a 10 cm path length cell at 820 nm on a JASCO DIP-1000 polarimeter. After measurement of optical rotation of (*R*)-**1O**, the solution was irradiated with 313 nm light passing through appropriate filters from a high-pressure mercury lamp for five hours to reach PSS, and then optical rotation measurement of PSS was carried out. The ambient temperature was 27.8 - 28.4 °C through the measurements.

2.4.8 Circular dichroism

A 28.3 mg of (*R*)-**1O** crystalline solid was dissolved in *n*-hexane (Spectrochemical analytical grade, 50 ml) to prepare a $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-hexane solution, and a 5 ml of this solution was diluted with *n*-hexane to prepare a $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-hexane solution (50 ml) for circular dichroism measurement. Circular dichroism (CD) measurements of (*R*)-**1O** and PSS were carried out on a $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-hexane solution in a 10 mm path length quartz cell on a JASCO J-725 spectropolarimeter. After the measurement of circular dichroism of (*R*)-**1O**, the solution was irradiated with 313 nm light (0.312 mW cm^{-2}) passing through appropriate filters from a high-pressure mercury lamp for 50 min to reach PSS, and the measurement of CD of the PSS solution was carried out.

2.5 参考文献

- 1) (a) "Photoreactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory", ed. by M. Irie, Elsevier, Amsterdam (1994).
(b) S. Nakamura and M. Irie, *J. Org. Chem.*, **53**, 6136 (1988).
(c) M. Irie and M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **53**, 803 (1988).
(d) K. Uchida, Y. Nakayama, and M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1311 (1990).
- 2) (a) W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Moeller, D. Sloboda-Rozner, R. Zhang, *J. Org. Chem.*, **68**, 1721 (2003).
(b) W. Adam, N. Bottke, O. Krebs, I. Lykakis, M. Orfanopoulos, M. Stratakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14403 (2002).
(c) Y. G. Lee, K. Ishimaru, H. Iwasaki, K. Ohkata, K. Akiba, *J. Org. Chem.*, **56**, 2058 (1991).
(d) Y. Moritani, C. Fukushima, T. Miyagishima, H. Ohmizu, T. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2281 (1996).
(e) Y. Yokoyama, H. Kawashima, H. Masaki, *Chem. Lett.*, 453 (1989).
(f) Y. Yokoyama, H. Kawashima, M. Kohno, Y. Ogawa, S. Uchida, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1479 (1991).
(g) Y. Yokoyama, K. Tsuchikura, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2823 (1992).
- 3) (a) E. J. Corey, R. K. Bakshi, and S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5551 (1987).
(b) E. J. Corey and C. J. Heral, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1986 (1998).
- 4) 白石 英則, 横浜国立大学大学院 工学研究科 物質工学専攻 平成12年度修士論文
- 5) 佐藤 慎介, 横浜国立大学大学院 工学研究科 物質工学専攻 平成12年度博士論文
- 6) Aldrich Chemical, 2005-2006 総合カタログ.
- 7) M. Asami, M. Wada, and S. Furuya, *Chem. Lett.*, 1110 (2001).
- 8) M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa and M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 206 (1992).
- 9) M. Irie, R. Sumiya, M. Kabasawa, Y. Horikawa, Japan Patent 4360886 (1992).
- 10) K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, and M. Irie, *Chem. Lett.*, 63 (1999).
- 11) T. Yamaguchi, K. Uchida, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6066 (1997).

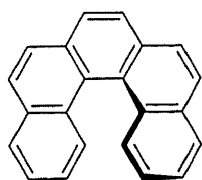
第3章

芳香環の種類と置換位置、
および置換基の種類による
ジアステレオ選択性の制御

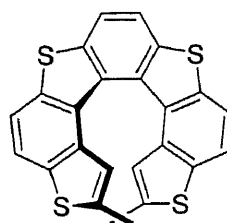
3.1 緒言

3.1.1 ヘリセンの不斉

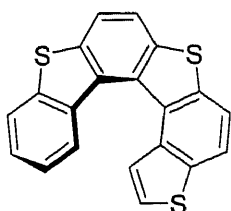
旋光度変化を読み出し法に用いた光記録材料へのフォトクロミック化合物の応用を考えた場合、フォトクロミズムに伴って大きな旋光度変化が発現することが必要になる。これまでに報告されてきたフォトクロミック化合物の旋光度変化は、比旋光度の絶対値にして、せいぜい数百度、数倍程度に留まるものが多かった¹⁾。大きな旋光度変化をもたらすには、元来旋光度の大きな骨格が光により生成・消滅し、かつその光学活性が保たれるような系が有効である。旋光度の大きな骨格には、ヘリセン、ビアリールといった、らせん不斉物質や軸不斉物質などが知られている²⁾。代表的なものを Chart 3.1.1 に示す。



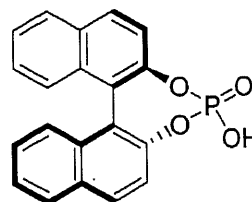
(*M*)-(-)-[5]helicene
 $[\alpha]_{436} = -4950^\circ$



(*P*)-(+)-[7]thiaheterohelicene
 $[\alpha]_D = +2720^\circ$



(*P*)-(+)-[6]thiaheterohelicene
 $[\alpha]_{436} = +3640^\circ$



(*R*)-(-)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl
hydrogenphosphate
 $[\alpha]_D = -605^\circ$

Chart 3.1.1 Helical and axial chiral compounds

中でもヘリセン骨格は特に大きな旋光度を示す。ヘリセンとは、輪を作るように芳香環が互いのオルト位で縮環した化合物の総称である。全ての芳香環がベンゼン環からなるものをカルボヘリセン、複素芳香環を含むものをヘテロヘリセンという。これまで様々なヘリセンの合成が報告され²³⁾、いくつかの総説も出されている⁴⁾。ヘリセンはその芳香環の数 *n* により [*n*]ヘリセンと呼ばれ、カルボヘリ

センでは $n=4$ 以上かららせん構造をとるようになる。これはヘリセン末端部分の立体障害のために、平面構造をとれなくなるためである。このらせんの巻く方向が右回りのものをP巻き (*P*)、左回りのものをM巻き (*M*) といい、互いに光学異性体である。5員環の複素芳香環を含むヘテロヘリセンの場合、同じ数のベンゼン環からなるカルボヘリセンよりも緩やかならせんになる。これは隣接する芳香環が共有する二重結合同士のなす角度が 60° よりも狭くなるからである⁵⁾。

意外にもヘリセンはらせん不斉の反転が比較的容易であることが知られている⁶⁾。室温程度でも比較的安定な光学活性カルボヘリセンは $n=5$ からである。 n の数が大きくなるほど旋光性が大きくなり、その比旋光度 $[\alpha]_D$ は、 $n=5$ の時ではその絶対値で 1670° 、 $n=6$ の時では 3640° におよぶ。

ヘリセンのらせん不斉と旋光性の間には一定の相関が見られる。Newmanらは、光学活性な電子受容体である(*R*)-(-)-TAPAと、電子供与体である[6]カルボヘリセンとの錯体を数回再結晶することによって光学分割を行なった。X線結晶構造解析により、左旋性の(すなわち、負の比旋光度を示す)ヘリセンがM巻きのらせん構造を持つことを明らかにしている⁷⁾(Chart 3.1.2)。この関係は、類似のヘテロヘリセンについても一般性のあるものである⁸⁾。

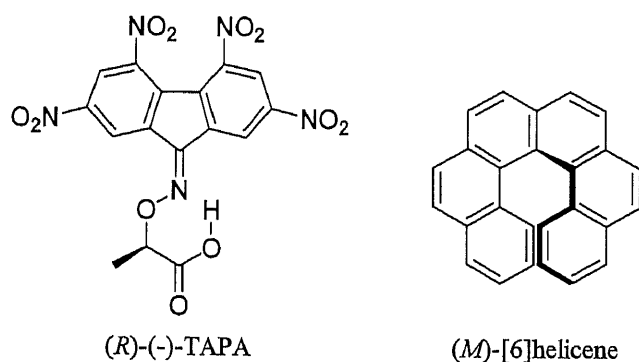
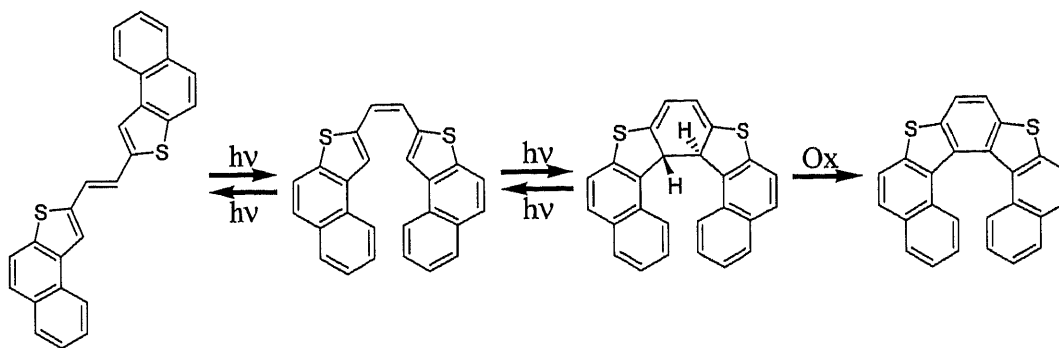


Chart 3.1.2 Optical resolution of (*M*)-[6]helicene by complex formation with (*R*)-(-)-TAPA

ジアリールエテン分子にこのようなヘリセン骨格を組み込むことで、光異性化によって大きく旋光度を変化させることが期待できる。それには、1) ヘリセン骨格を分割しておき、光環化反応に伴ってヘリセン様の骨格を形成する、2) ヘリセンのらせん不斉の大きさを光反応によって変化させる、3) 光反応によってらせん不斉の向きを変化させる、といった方法が考えられる。現在、ほぼ唯一となっているヘリセン類の合成法との類似性からみて、これらの中で、1)の方法が最も有力であると考えられる。ヘリセン類の一般的な合成法をScheme 3.1.1に示す。



Scheme 3.1.1 Typical synthesis of a helicene applied with photocyclization

Scheme 3.1.1 に示す通り、オレフィンの *cis/trans* 異性化に次いで起こる反応は、 6π 系の電子環状反応であり、引き続き脱水素反応がなければフォトクロミック化合物そのものである。奥山はこの合成法に注目し、Chart 3.1.3 に示すヘリセン様ジアリールエテン **HE1O** と **HE2O** を合成した⁹⁾。

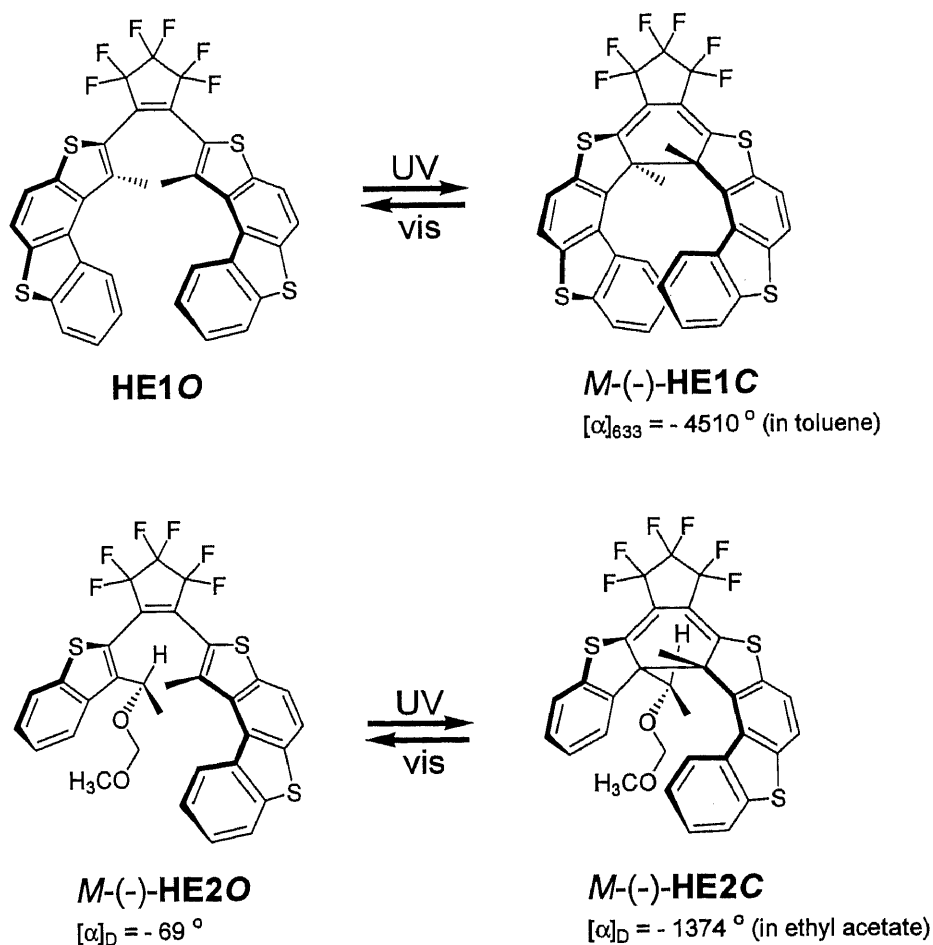


Chart 3.1.3 Helicenoid diarylethenes **HE1** and **HE2**

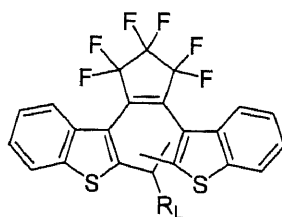
Chart 2.1.1 に示したジアリールエテンと同様、**HE10** には不斉はない。閉環体 **HE1C** はらせん不斉を持っているが、P 巻きと M 巻きのを等量含むラセミ混合物である。また不斉合成を経由していないため、不斉炭素を持つ **HE20** もラセミ体として得られた。これらを光学分割し、その比旋光度を測定したところ、[9]ヘテロヘリセン骨格を持つ **HE1** では、633 nm において -4510° であった。また、キラルな置換基によってジアステレオ選択的フォトクロミズムを示す、[7]ヘテロヘリセン骨格を持つ **HE2** の系では、光反応に伴って 589 nm において約 1300° の比旋光度差を示すことがわかった。

3.1.2 芳香環の置換位置による静電反発の効果

HE2 のようなヘリセン骨格はこれまでにないほど可逆的に大きな旋光度変化を示すことがわかった。**HE2** は、第 2 章で合成したジアリールエテン **1** と同じ置換基を持っているため、同様の立体反発、および静電反発効果によって高いジアステレオ選択性が期待された。しかしながら、そのジアステレオ選択性は最大でも 47% *de* に留まっており、予想に反して低い結果となった。これは、大きな旋光度を示す分子骨格が、持っている半分程度の能力しか発揮できていないことを示唆している。

ジアステレオマー過剰率低下の理由に、メトキシメトキシエチル基の二つの酸素原子と、対面する第二の複素芳香環上のイオウ原子との距離の相違が考えられる。白石、関および中村は、様々なジアリールエテンについて、置換基の種類とジアステレオマー過剰率の関係を報告している¹⁰⁾ (Table 3.1.1)。

Table 3.1.1 Diastereomer excess values of various diarylethenes in toluene



R_L								
<i>de</i> / %	88	30	61	55	25	5	84	83

a) in *n*-hexane

これにより、ベンゾチオフェン2位の側鎖置換基と他方のメチル基との立体反発以上に、置換基とイオウ原子の間の静電反発がジアステレオマー過剰率に大きく寄与していることが明らかとなった。

Chart 3.1.4 に、**(R)-10** と **M-(-)-HE20** のらせん配座のうち、立体反発および静電反発が大きくなる、より不安定な P 巻きのらせん配座を示した。

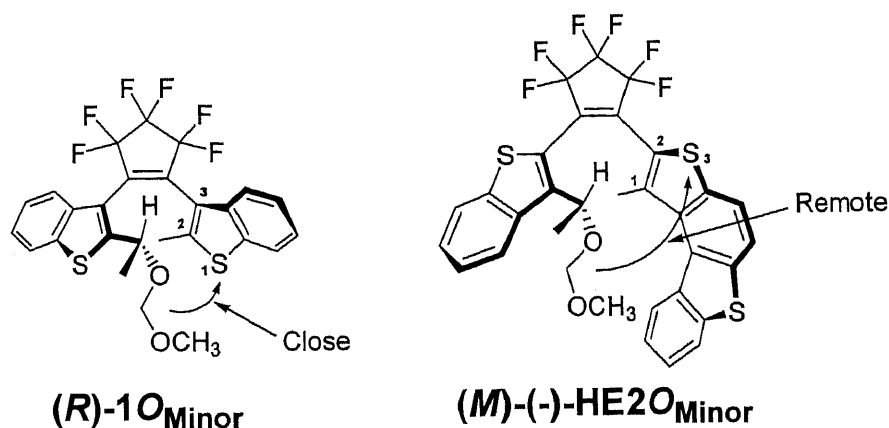


Chart 3.1.4 Minor conformations of **(R)-10** and **M-(-)-HE20**

HE2 と **1** は同じメトキシメトキシエチル基を有しているものの、パーフルオロシクロペンテン環に対して芳香環の接続位置が異なっている。すなわち、**1** では、キラルな置換基に対面する第二のベンゾチオフェン環はその3位で接続している。その結果、第二のベンゾチオフェン環上のイオウ原子は骨格下側に位置することになり、メトキシメトキシ基に近接するため、大きな電子反発が働くことになる。**1** のジアステレオ選択性が大きくなる理由は、この反発を避けるようにならせんが反転した、より安定な M 巻きのらせん配座に存在比が大きく偏り、そこから光環化反応が起こるためである。

一方、**HE2** では、キラルな置換基に対面する第二の芳香環 ([4]チアヘテロヘリセン) はその2位でパーフルオロシクロペンテン環に接続している。その結果、[4]チアヘテロヘリセン上の、キラルな置換基に近い方のイオウ原子は骨格上側に位置することになり、相対的にメトキシメトキシ基から離れる。そのため、静電反発が減少し、Chart 3.1.4 に示した不安定ならせん配座と、らせんが反転した安定な配座の間でその安定性の差が小さくなり、ジアステレオ選択性が低下したものと考えられる。

従って、1) キラルな置換基と対面するチオフェン環はパーフルオロシクロペンテン環に3位で接続すること、2) そのキラルな置換基はヘリセン骨格上にあること、が、ジアステレオ選択性向上の条件となる。

3.1.3 目的

以上の考察から、Chart 3.1.6 に示すジアリールエテン 2、3、および 4 を合成し、フォトクロミズムに伴うジアステレオ選択性、旋光度変化、CD スペクトル変化を測定、検証することを目的とした。これらは、HE2 と同様にヘリセン骨格を持ちながら、置換基上の酸素原子と、向かい合うイオウ原子との位置関係は 1 のそれと同一または類似している。これにより、光反応に伴って大きなジアステレオ選択性が期待される。光学活性置換基に対面する芳香環にベンゾチオフェンを用いると、光環化により生成する閉環体は純粋なヘリセン構造ではなくなり、S 字型の構造をとる。荒井は Chart 3.1.5 に示す HE3 を合成し、そのフォトクロミック特性を調べた結果、互いに逆向きのらせん構造が旋光性を相殺する可能性を示唆した¹¹⁾。そこで本研究ではベンゾチオフェンに代わってチオフェンを導入することとした。また、1.2.1 での繰り返し耐久性の言及 (Table 1.2.2) から、チオフェンの 4 位にメチル基を導入することとした。

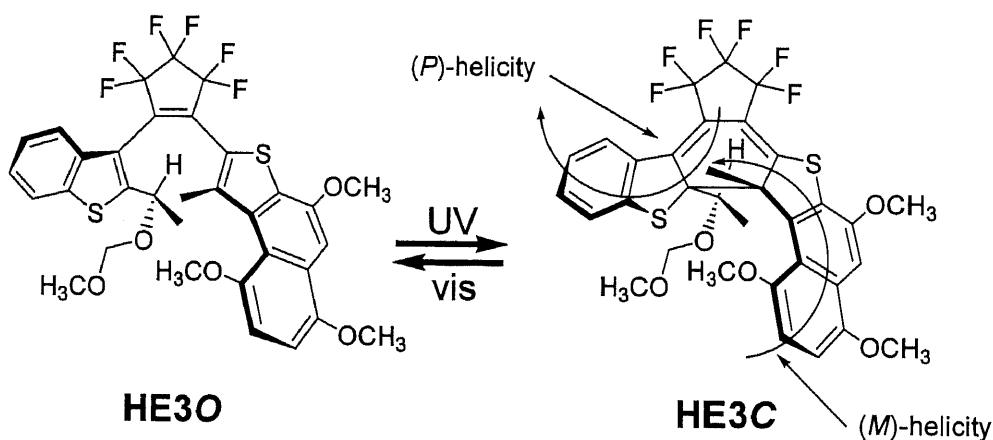


Chart 3.1.5 S-shaped diarylethene HE3

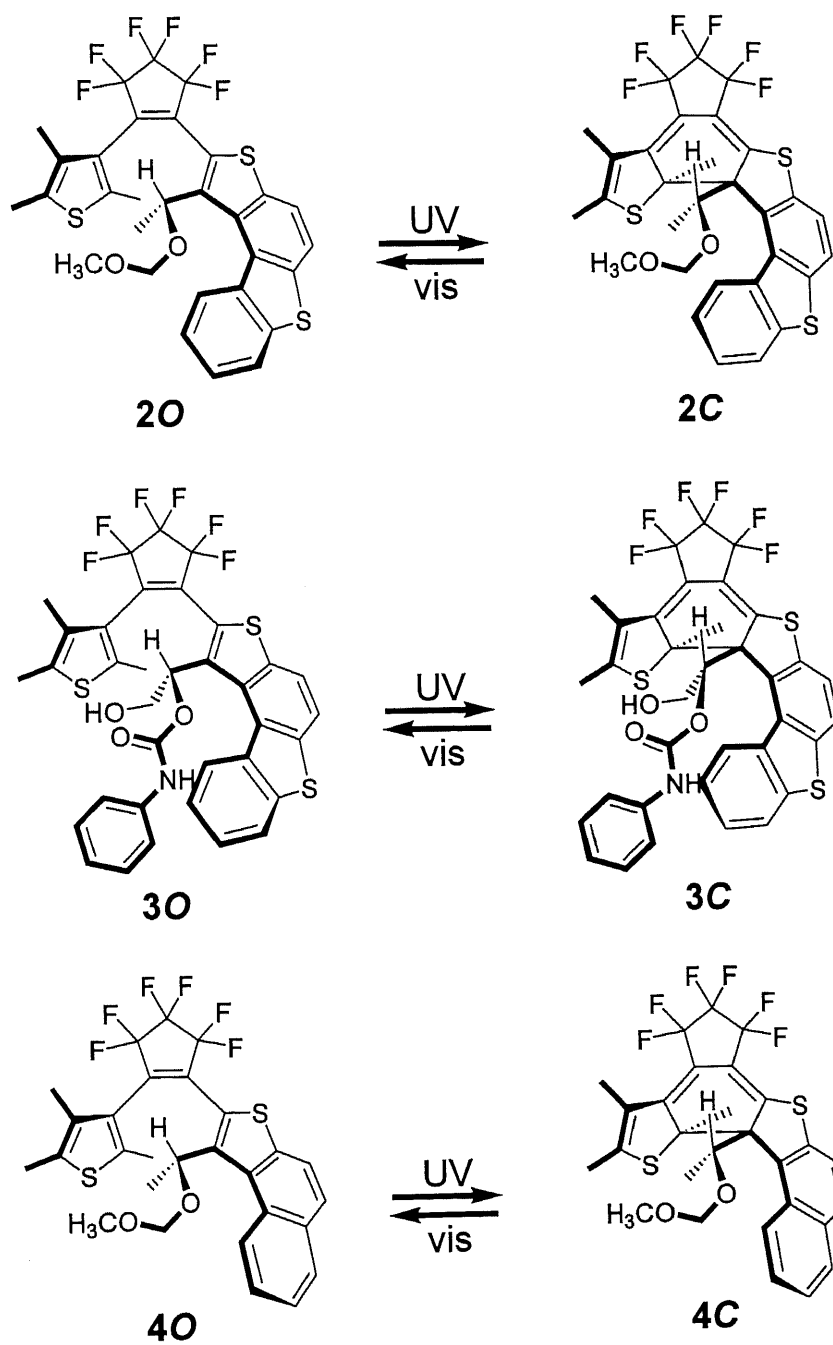


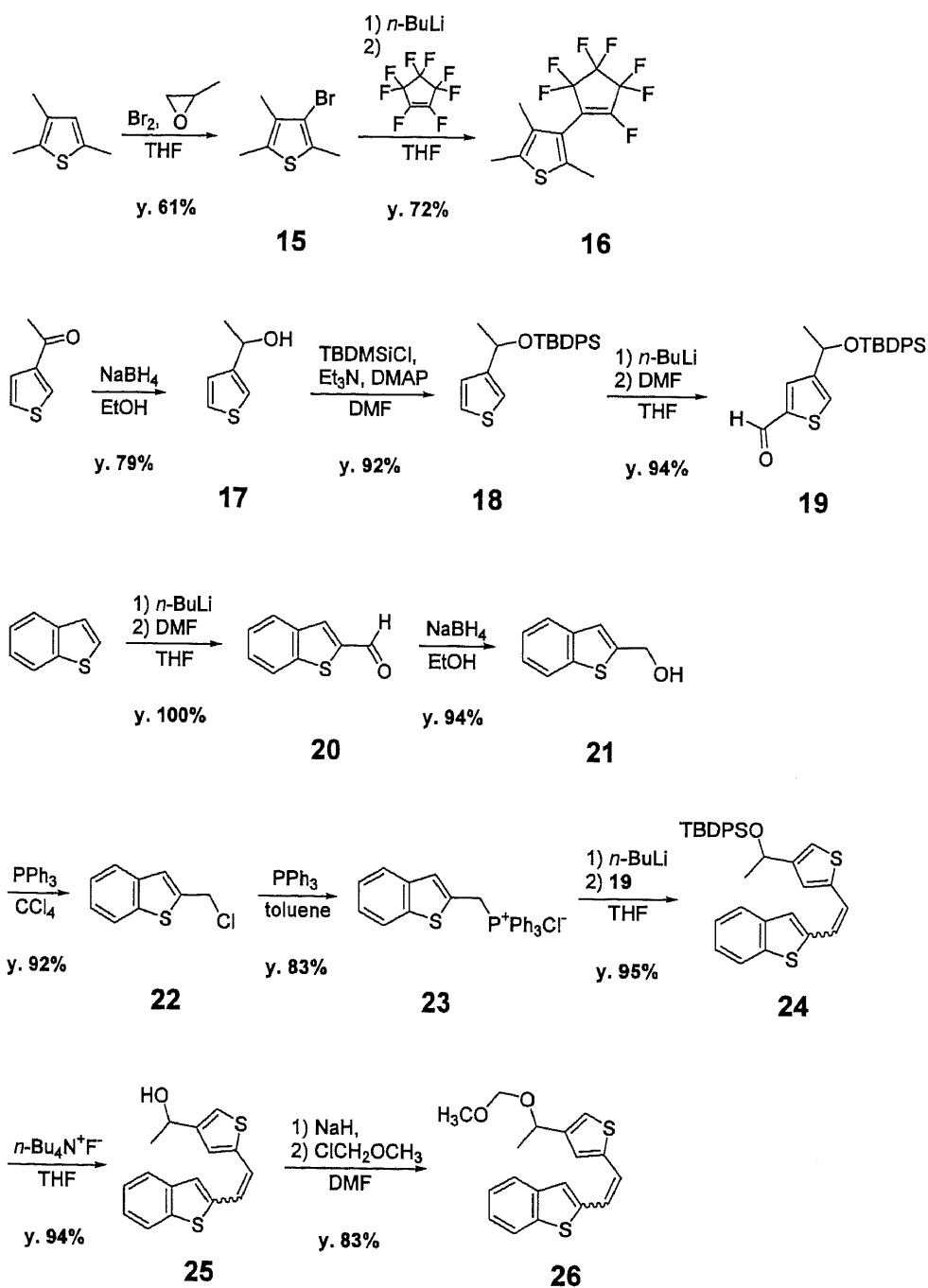
Chart 3.1.6 Helicenoid diarylethenes 2, 3, and 4

3.2 結果および考察

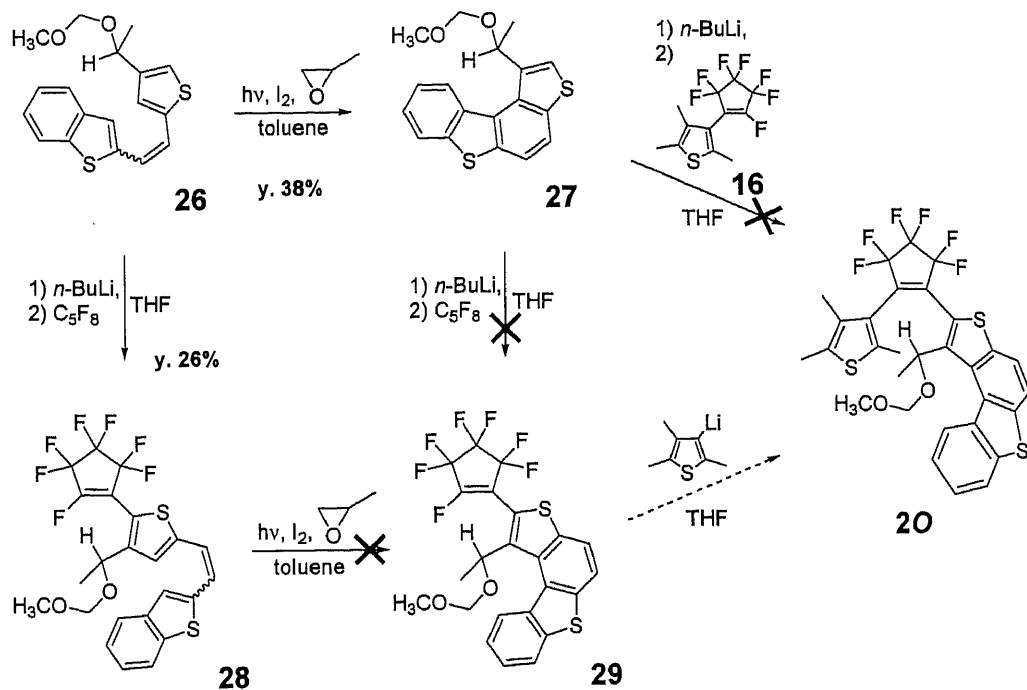
3.2.1 ジアリールエテン2

3.2.1.1 合成の試み (1)

20の合成経路をScheme 3.2.1.1 およびScheme 3.2.1.2 に示す。



Scheme 3.2.1.1 Synthetic procedures of intermediate 26



Scheme 3.2.1.2 Synthetic trials of **20** (1)

ベンゾチオフェン、2,3,5-トリメチルチオフェン、および 3-アセチルチオフェンを原料として中間体 **16** および **26** までを合成した。引き続き、Scheme 3.2.1.2 に示すように、合成可能なすべての反応経路を行なったが、**20** の合成には至らなかった。

3.2.1.2 キラルな置換基を持つ[4]ヘリセン骨格の立体配座

Scheme 3.2.1.2 において、[4]ヘリセン **27** からの反応が進行しなかった理由として、キラルな置換基周辺の立体的な混雑が考えられる。PM3 半経験的分子軌道計算により、**27** の末端のベンゼン環はキラルな置換基に対して、互いにほぼ接触するほどの立体的な反発を与えるため、**27** は Chart 3.2.1.1 に示すような配座をとっていることが示唆された。この配座では、反発を避けるために、最も小さい置換基である水素原子が末端のベンゼン環側に向くようになり、従って残りのメチル基とメトキシメトキシ基はチオフェン環 2 位に接近するように張り出すことになる。従って、**27** とブチルリチウムから生成するカルバニオンと、パーフルオロシクロペンテンとのカップリング反応は、メチル基とメトキシメトキシエチル基による反応部位の立体障害のためにほぼ不可能となったものと考えられる。

この配座制御に関して、ごく最近、ヘリカルなオリゴアミドフォルダマーの末端に接続したキラル修飾基の立体配座とらせん不斉に関する、類似の報告がされた¹²⁾。

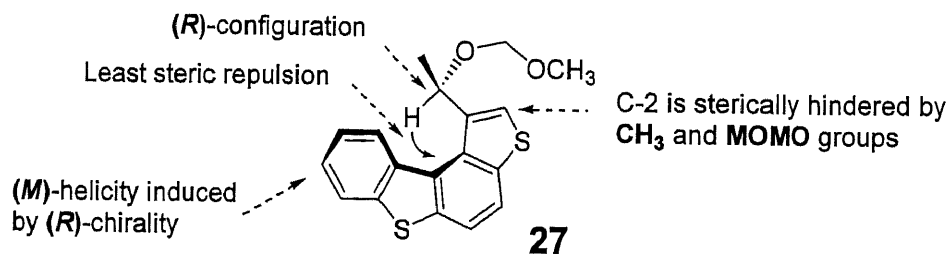


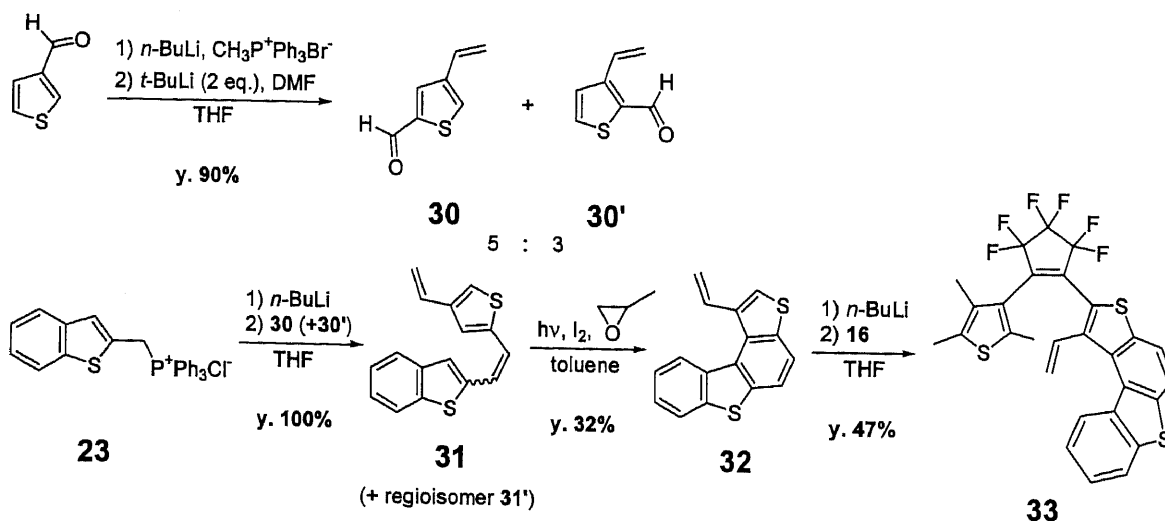
Chart 3.2.1.1 The most stable conformation of **27**

カップリングを行なった後に光環化を行なう経路 (Chart 3.2.1, **26**→**28**→**29**) が進行しなかったことについては、別の説明がされる。この経路で合成した **28** はヘリセン構造をしていないため、構造上の柔軟性がある。そのため、キラルな置換基に allylic 1,3-strain が働くことが可能となり、不斉炭素上の水素原子はパーフルオロシクロペンテン側に、メチル基とメトキシメトキシ基は末端のベンゼン環側に位置することになる。つまり、引き続き光環化反応の環化部位がメチル基とメトキシメトキシ基に遮られてしまうことになり、結果として光環化生成物 **29** を生成しなかったと考えられる。

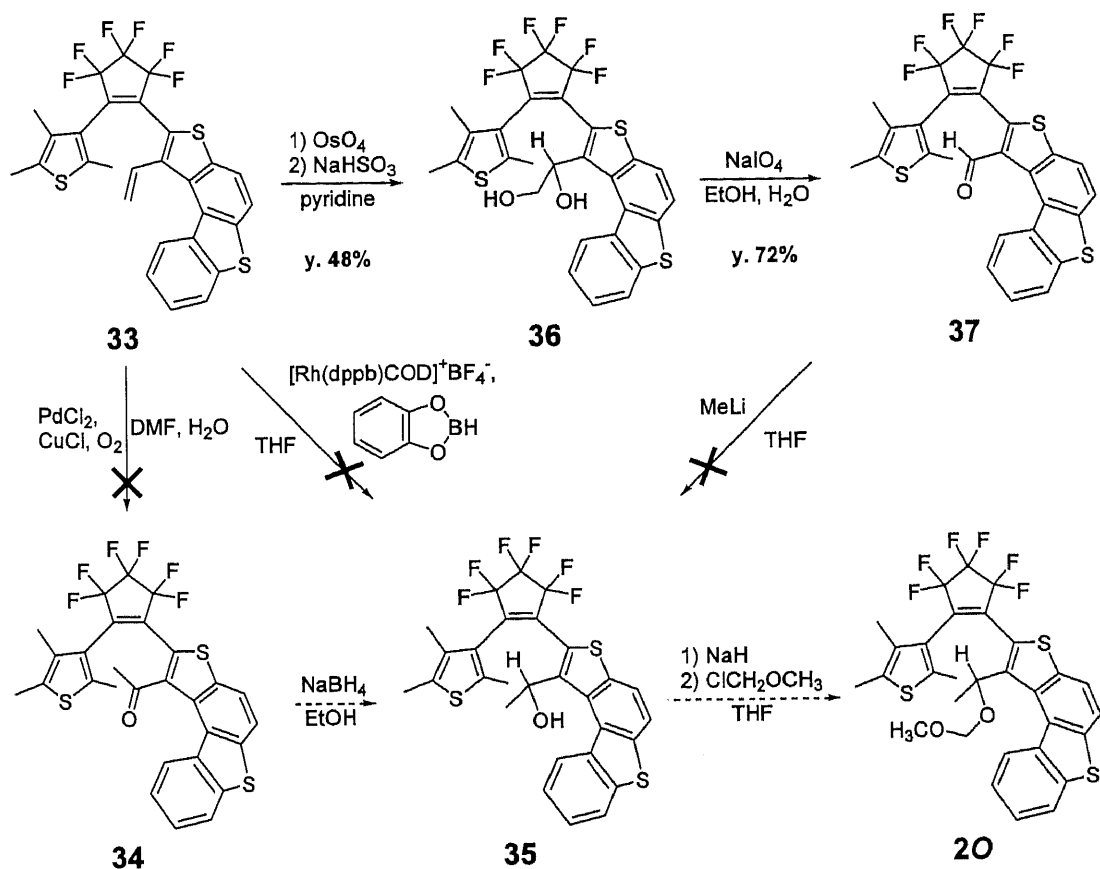
以上の考察から、嵩高いキラルな置換基を骨格上に持つヘリセンと、パーフルオロシクロペンテンとをカップリングさせる合成経路は困難と判断した。そこで、小さい置換基としてビニル基を持つヘリセンからジアリールエテンを合成し、官能基変換によって **20** を合成することを試みた。

3.2.1.3 合成の試み (2)

20 の合成経路を Scheme 3.2.1.3 および Scheme 3.2.1.4 に示す。

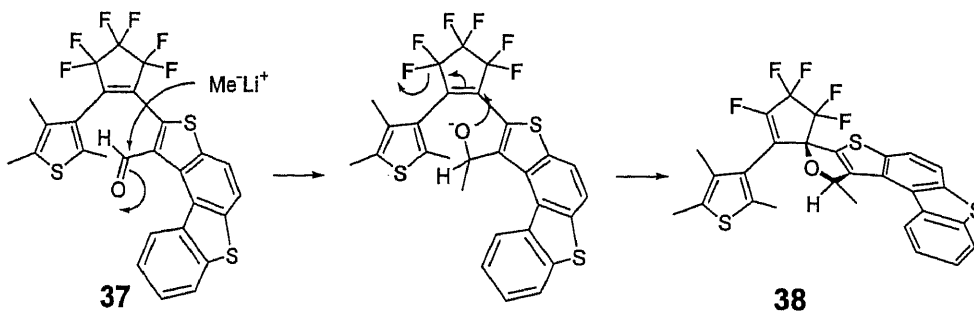


Scheme 3.2.1.3 Synthetic procedures of intermediate **33**



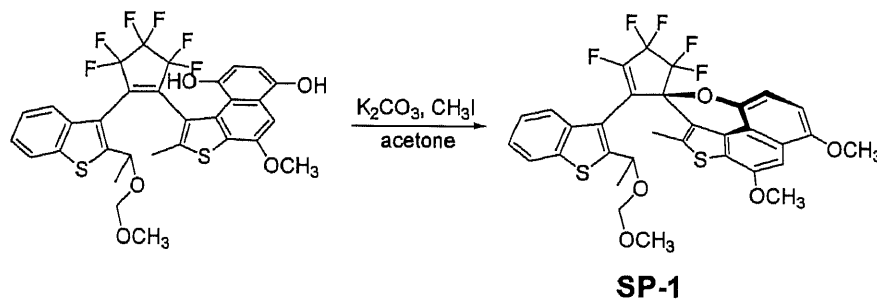
Scheme 3.2.1.4 Synthetic trials of **20** (2)

3-チオフェナルデヒド、**16**、および **23** からビニル基を持つジアリールエテン **33** を合成した。引き続き、Wacker 法によるオレフィンのアセチル化 (**33**→**34**) やロジウム錯体触媒による水素化 (**33**→**35**) を試みたが、これらは反応しなかった。ジアリールエテンがイオウ原子を含むために遷移金属が失活した可能性と、反応点が立体的に非常に込み入っていることから、反応が進行しなかった可能性が考えられる。試みた種々の実験の中で、四酸化オスミウムによるオレフィンのジヒドロキシル化のみが中程度の収率で進行した (**33**→**36**)。そこでジオールの酸化によってアルデヒド **37** を合成し、メチルリチウムと反応させることで **35** の合成を試みた。しかし、生成したものは **35** ではなく、スピロ化合物 **38** であることが ¹H NMR および IR によって示唆された。これは、メチルアニオンのカルボニル炭素への付加、生成するアルコキシドのパーフルオロシクロペンテン 1 位への付加、二重結合の転位、フッ化物イオンの脱離を経由して生成すると考えられる (Scheme 3.2.1.5)。



Scheme 3.2.1.5 Expected reaction scheme from 37 to spiro byproduct 38

類似の反応は当研究室の Kose も経験している (Scheme 3.2.1.6)。生成したスピロ構造を持つ副生物 SP-1 については、X 線結晶構造解析もされた¹³⁾ (Fig. 3.2.1.1)。



Scheme 3.2.1.6 Production of spiro byproduct via substitution reaction on diarylethene

従って、ジアリールエテン 37 への求核試薬を用いた反応は適切ではないことがわかった。

以上、様々な反応を試みたが、合成上の立体的な問題と反応そのものの問題が解決できず、20 の合成は困難と考えた。そのため、続く 3.2.2 では、メトキシメトキシエチル基に代わる置換基の導入の検討を行なった。

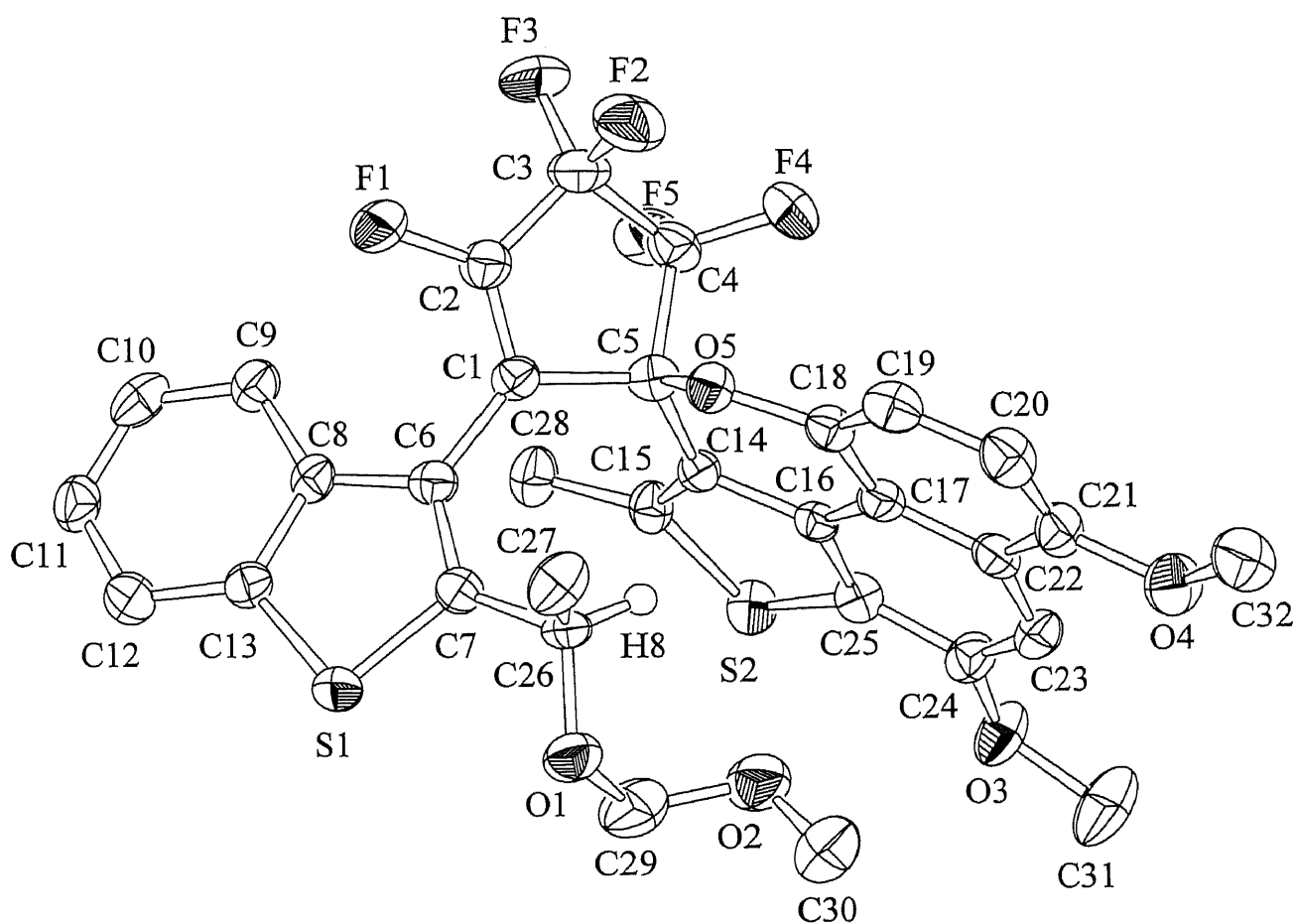
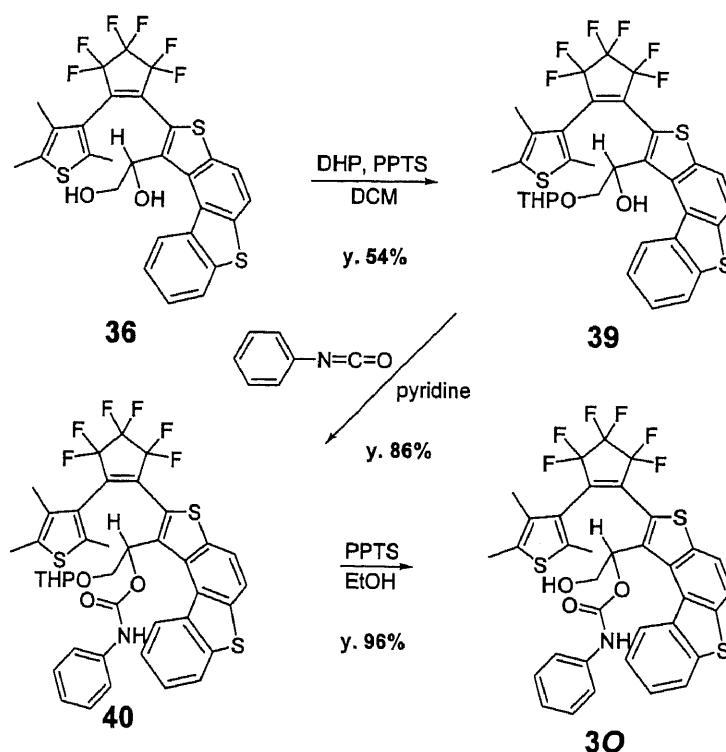


Fig. 3.2.1.1 ORTEP drawing of spiro compound SP-1

3.2.2 ジアリーールエテン3

3.2.2.1 合成

上述の Scheme 3.2.1.4 では、ジオール **36** が唯一、官能基変換の可能な化合物であることから、**36** の修飾を検討した。当然のことながら、目的化合物は高いジアステレオ選択性を示すことが望ましい。これまで様々な **1** の誘導体が合成されてきたが、メトキシメトキシ基をカルバメート類で置換した化合物は、同等以上のジアステレオ選択性を示すことが報告されている¹⁴⁾。合成の反応機構に関する考察と、不斉炭素上の酸素原子の導入位置を **1** と類似させる関係から、**30** を目的化合物とした。**30** の合成経路を Scheme 3.2.2.1 に示す。



Scheme 3.2.2.1 Synthetic procedures of **30**

36 の1級のヒドロキシル基をジヒドロピランで選択的に保護した後、2級のヒドロキシル基をイソシアン酸フェニルと反応させ、**40** を得た。これは、ヒドロキシル基のイソシアネートへの求核付加反応であるので、**2** の合成で問題となったスピロ構造を持つ副生物の生成を避けることが可能になった。

Chart 2.1.4 では、立体反発と静電反発が働くことで、キラルな置換基と対面するベンゾチオフェン環は、メトキシメトキシ基 (R_L) を避けてメチル基 (R_S) に近接する anti-parallel 型の配座に平衡が偏

っていることを示した。しかし、1 のメトキシメチル基の脱保護によって得られる、ヒドロキシル基を持つ1'O では、逆の傾向が見られた¹⁴⁾ (Chart 3.2.2.1)。

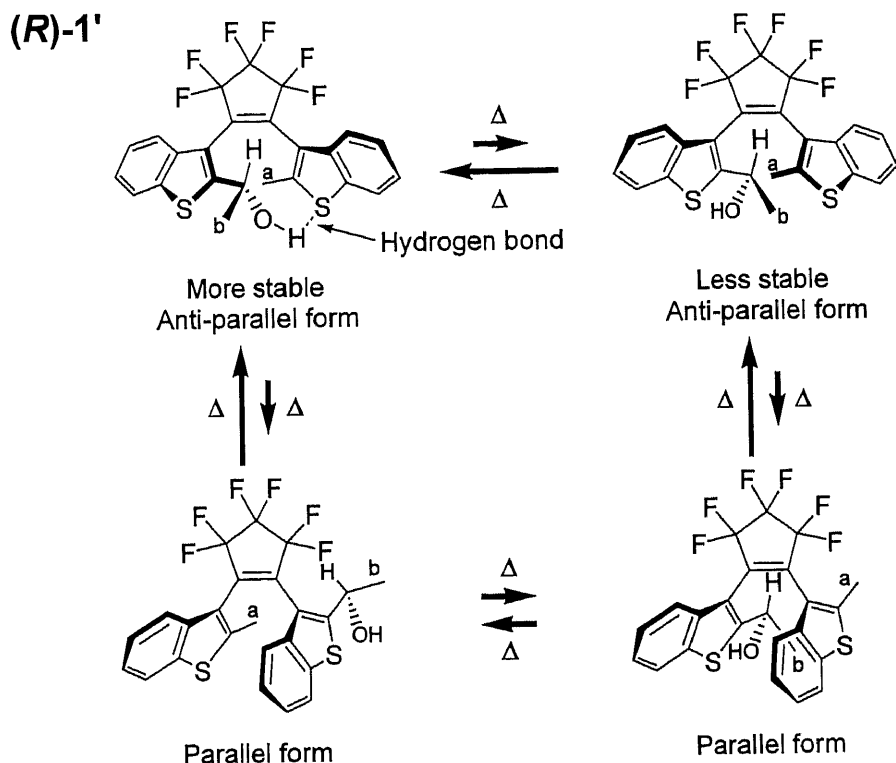


Chart 3.2.2.1 Reverse stability of anti-parallel conformations of diarylethene 1'O

Chart 3.2.2.1 に示した1'O の¹H NMR 測定では、メチル基 (a) はシングレット、メチル基 (b) はダブルレットとして観測された。これら四種類の配座は異なる化学シフトに観測され、シングレットの a は、 δ 2.18、2.20、2.57、および 2.61 に 33 : 50 : 6 : 11 の比率で観測された。2.2.6 の変換率の項で述べたように、anti-parallel 型のメチル基は、対面する芳香環からの遮蔽効果によって高磁場シフトすることが知られている。よって、高磁場に位置する二つのシグナルは、anti-parallel 型に帰属される。また、ダブルレットの b は、 δ 0.68、1.35、1.50、および 1.59 に 31 : 8 : 47 : 14 の比率で観測された。a のシングレットメチル基で anti-parallel 型に帰属したシグナルの積分比から考えて、 δ 2.18 と δ 2.20 の a シグナルは、それぞれ δ 0.68 と δ 1.50 の b のシグナルと対応し、これらが anti-parallel 型に帰属される。b のダブルレットメチル基は同じ anti-parallel 型であっても、対面する芳香環からの距離が異なっており、b がより芳香環に近い位置にある配座が最も高磁場シフトした δ 0.86 に、芳香環から離れた位置にある配座が δ 1.50 に対応する。すなわち、ジアリールエテン 1 で見られた開環体の配座の偏りとは逆の偏り

を見せたことになる。これは、ヒドロキシル基が同じ不斉炭素上にあるメチル基よりも立体的に小さく、なおかつ対面のイオウ原子と水素結合を形成していることを示唆するものである。

今回、**36** からの誘導体の合成にあたっては、このような R_S 基 (ヒドロキシメチル基) とイオウ原子との水素結合の効果も期待し、エタノール中、酸処理によって **40** の脱保護を行ない、1 級のヒドロキシル基を持つ **30** を合成した。

3.2.2.2 吸収スペクトル

30 を用いて、 $8.08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。この溶液に 313 nm の紫外光 (光強度: 0.233 mW cm^{-2}) を照射しながら任意の時間に吸収スペクトルを測定したところ、紫外光照射に伴って可視部に吸収が現れ、60 分経過したところで光定常状態に達した。この可視部の吸収は、着色した閉環体 **3C** の生成によるものである。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 3.2.2.1 に示す。次に、光定常状態に達した溶液に 506 nm の可視光 (光強度: 0.482 mW cm^{-2}) を照射したところ、可視部の吸収が減少し、40 分経過したところで可視部の吸収は完全に消失した。光照射以前の **30** のそれとほぼ完全に同一となり、紫外光/可視光照射により可逆的なフォトクロミズムを示した。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 3.2.2.2 に示す。

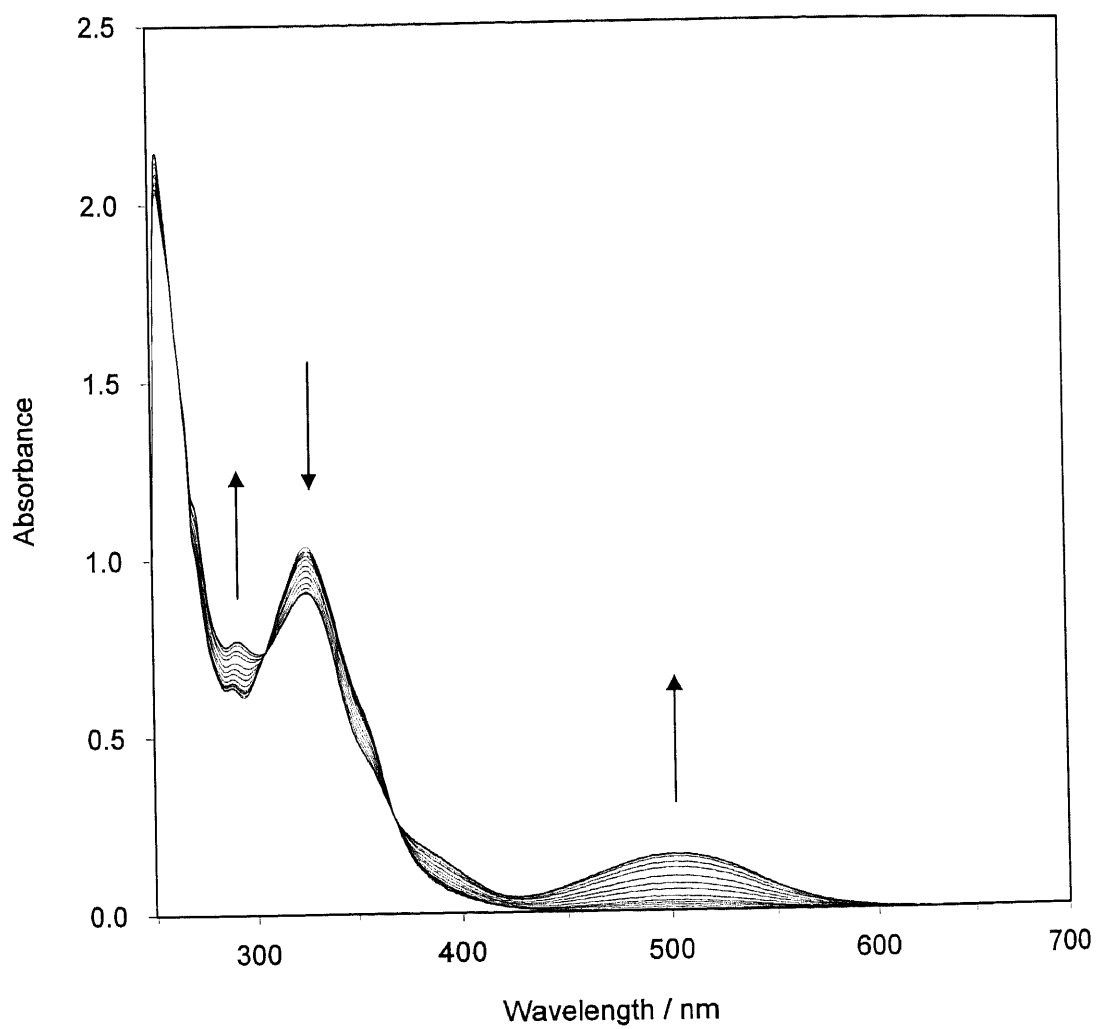


Fig. 3.2.2.1 The change in absorption spectra from **3O** to PSS

Concentration / mol dm⁻³: 8.08×10^{-5} in ethyl acetate

Light intensity / mW cm⁻²: 0.233 (313 nm)

Irradiation time / min: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60

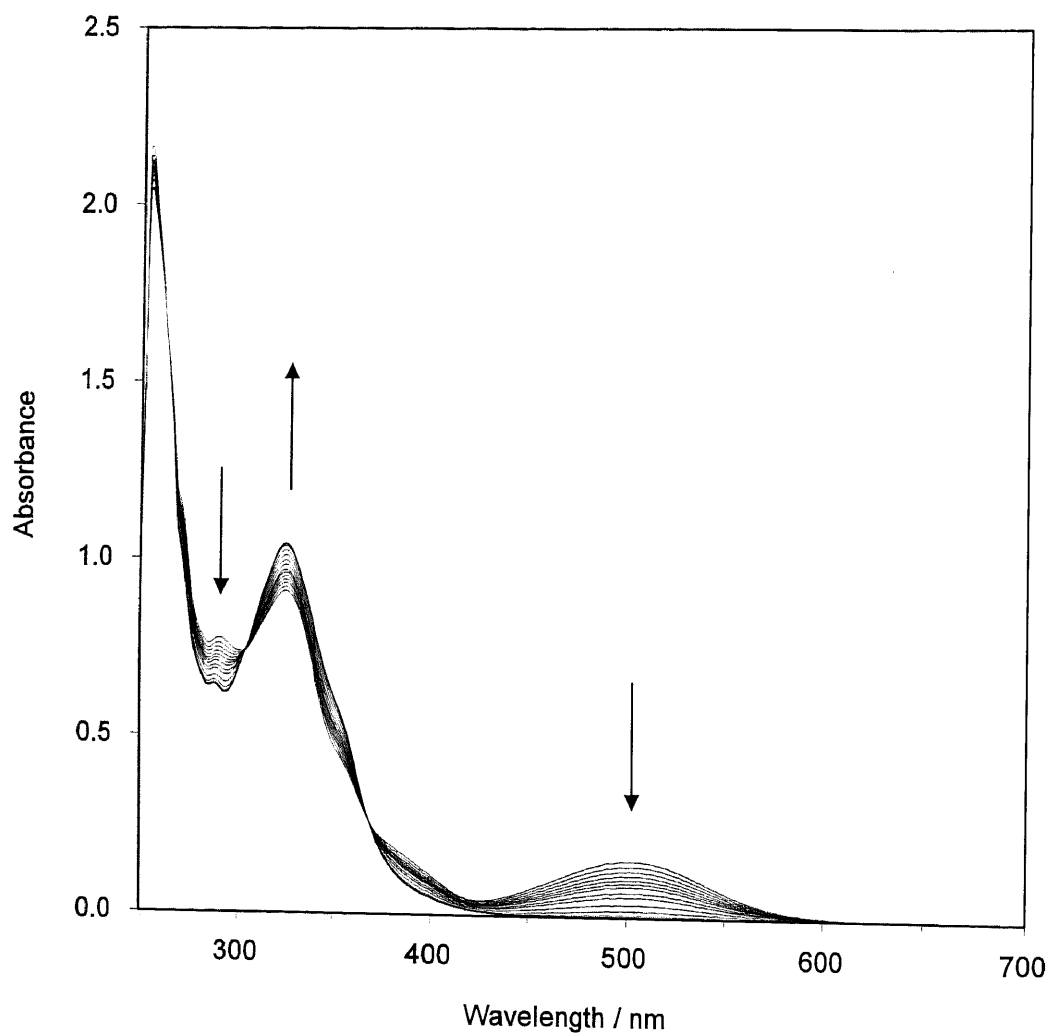


Fig. 3.2.2.2 The change in absorption spectra from PSS to 3O

Concentration / mol dm⁻³: 8.08×10^{-5} in ethyl acetate

Light intensity / mW cm⁻²: 0.482 (506 nm)

Irradiation time / min: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40

同様の操作を **30** のトルエン溶液、メタノール溶液、アセトニトリル溶液 (各 $8.08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) についても行なったところ、類似の結果を得た。

3.2.2.3 変換率

3.2.2.2 で行なった、**30** の $8.08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液への 313 nm 光照射時に、任意の時間ごとに溶液の一部を、シリカゲルカラムを装着した HPLC に注入した。305 nm の紫外光により開環体と閉環体の両方を、508 nm の可視光により閉環体のみを検出した。紫外光照射前と光定常状態における HPLC クロマトグラムを Fig. 3.2.2.3 に示す。

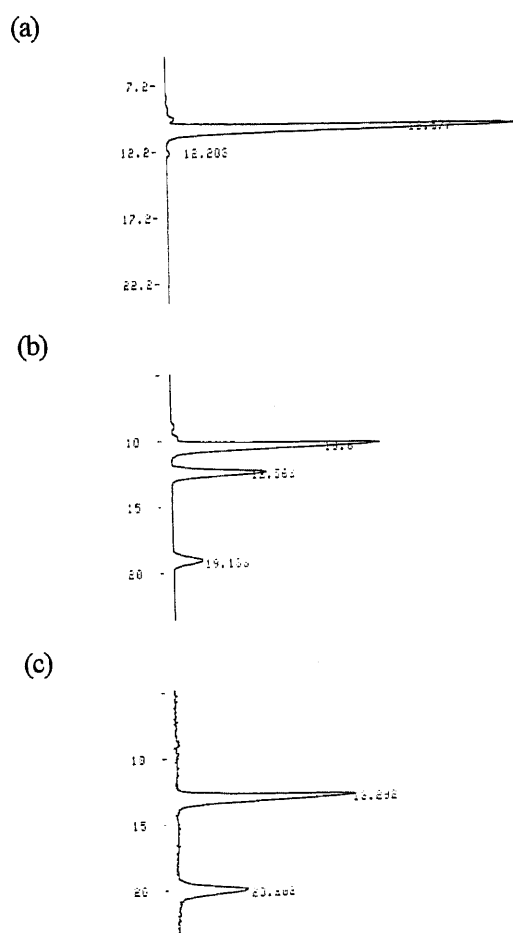


Fig. 3.2.2.3 HPLC chromatograms of **3**

Wakosil 5SIL, 25% AcOEt / *n*-hexane, 0.5 ml min^{-1}

(a) *O*-form (Detection wavelength: 305 nm)

(b) PSS (Detection wavelength: 305 nm)

(c) PSS (Detection wavelength: 508 nm)

Fig. 3.2.2.3 より、酢酸エチル中での光反応では、**3O** (流出時間: 11 分)、**3C_{Major}** (多く生成する閉環体) (13 分)、**3C_{Minor}** (少なく生成する閉環体) (20 分) の順に流出することがわかった。

各測定時間におけるこれらの HPLC クロマトグラムから、開環体と閉環体の各濃度の時間経過を測定することで変換率を算出した。開環体と閉環体の吸収極大波長、照射波長におけるそれぞれのモル吸光係数、および光定常状態における変換率を Table 3.2.2.1 に示す。

Table 3.2.2.1 Absorption spectral data of **3** and **HE2** in several solvents

	$\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon_{\max} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1})$		ratio at PSS
	O-form	C-form	O / C _{Major} / C _{Minor}
3 (AcOEt)	326 (12820)	502 (4840)	60.1 / 26.6 / 13.3
3 (toluene)	328 (12830)	500 (5060)	60.8 / 21.7 / 17.5
3 (MeOH)	325 (12580)	501 (5040)	63.7 / 22.4 / 13.9
3 (MeCN)	326 (12280)	503 (4320)	63.2 / 23.6 / 13.3
HE2 (toluene)	368 (14370)	485 (4750)	33 / 47 / 20 ^{a)}

a) Irradiation wavelength: 405 nm.

HE2 と比較して、**3** の開環体の極大吸収波長は 40 nm 程度短波長化する一方、閉環体の極大吸収波長は 15 nm 程度長波長化した。**HE2** では二つの芳香環はそれらの 2 位でパーフルオロシクロペンテン環に接続しているのに対して、**3** では一方のチオフェン環は 2 位で接続し、他方は 3 位で接続しているため、開環体では **HE2** の方が、閉環体では **3** の方が、共役が長くなっているためと考えられる¹⁵⁾。

照射波長が異なるものの、変換率は **HE2** の 67% から約 40% に大幅に減少した。これは後の 3.2.2.6 で述べるように、[4]ヘリセン末端に嵩高いキラルな置換基持っていることによる、ジアリールエテンの配座制御の影響と考えられる。

3.2.2.4 量子収率

3.2.2.3 での変換率の測定において、Table 3.2.2.1 のモル吸光係数の値と任意の照射時間における吸収スペクトルから求められる開環体と閉環体の各濃度、モル吸光係数、および照射光強度の値を用いて、量子収率を算出した。閉環体は一成分として扱った。**3** と **HE2** の光反応量子収率の値をそれぞれ Table

3.2.2.2、Table 3.2.2.3 に示す。

Table 3.2.2.2 Quantum yields of **3** in ethyl acetate

	313 nm irradiation		506 nm irradiation
	ϕ_{oc}	ϕ_{co}	ϕ_{co}
3	0.092	0.18	0.21

Table 3.2.2.3 Quantum yields of **HE2** in toluene

	405 nm irradiation				517 nm irradiation
	$\phi_{oc(1)}$	$\phi_{oc(2)}$	$\phi_{c(1)o}$	$\phi_{c(2)o}$	ϕ_{co}
HE2	0.034	0.091	0.50	0.57	0.36

HE2 では、ジアステレオマーの関係にある二つの閉環体をうち、シリカゲルカラムを装着した HPLC で先に流出する成分を C(1)、後に流出する成分を C(2)とし、三成分系として量子収率を計算している。また、照射波長、光反応溶媒が **3** とは異なるため正確な比較はできないが、313 nm 照射時の **3** の開環量子収率は **HE2** のそれよりも大きく低下し、変換率の向上が期待できる値となっている。しかしながら、3.2.2.3 で述べたように変換率は **HE2** よりも低下している。これは、それぞれの溶媒中でのそれぞれの照射波長における、開環体と閉環体のモル吸光係数の差 (**3**: $\epsilon_{O(313)} = 11020$, $\epsilon_{C(313)} = 8400$; **HE2**: $\epsilon_{O(405)} = 7040$, $\epsilon_{C(405)} = 760$) によるものと考えられる。すなわち、照射波長 313 nm における **3O** に対する **3C** のモル吸光係数の大きさと比較して、照射波長 405 nm における **HE2O** に対する **HE2C** のモル吸光係数が非常に低いことによるものと考えられる。

3.2.2.5 ジアステレオ選択性

3.2.2.3 での変換率の測定において、可視部の吸収帯における二つのジアステレオマー閉環体のモル吸光係数が等しいと仮定し、閉環体のピーク面積 (検出波長: 508 nm) の比率から閉環体のジアステレオマー過剰率を算出した。異なる四種類の溶媒中で紫外光を照射して光定常状態とし、そのときの HPLC クロマトグラムを Fig. 3.2.2.4 に示す。

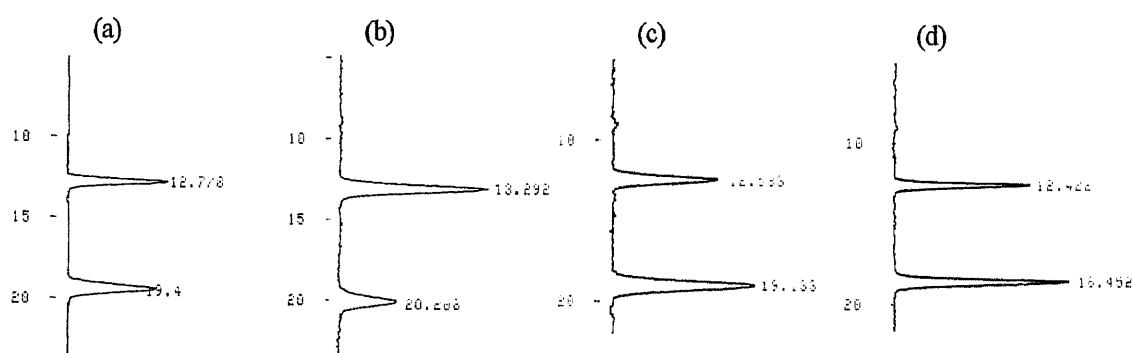


Fig. 3.2.2.4 HPLC chromatograms of **3** at PSS irradiated in (a) Toluene, (b) AcOEt, (c) MeCN, (d) MeOH

Wakosil 5SIL, 25% AcOEt / *n*-hexane, 0.5 ml min⁻¹

Detection wavelength: 508 nm

このHPLCで先に流出する成分を $3C_{fast}$ 、後に流出する成分を $3C_{slow}$ として、これらのジアステレオ選択性を Table 3.2.2.4 にまとめる。

Table 3.2.2.4 Diastereomer excess values of **3** and **HE2** irradiated in various solvents

Solvent ($E_T(30)$)	$3C_{fast}$	$3C_{slow}$	<i>de</i> of 3 / %	<i>de</i> of HE2 / %
toluene (33.9)	44.7	55.3	10.7	41
AcOEt (38.1)	66.6	33.4	33.2	47
MeCN (45.6)	36.0	64.0	27.9	^{a)}
MeOH (55.4)	38.4	61.6	23.2	41

a) Not measured.

3 は酢酸エチル中の光反応で、最も良いジアステレオ選択性を与えた。しかし、これは **HE2** のジアステレオ選択性 (41 - 47% *de*) と比較して予想外に低い結果となった。

注目すべきことに、溶媒の種類によって $3C_{Major}$ (多く生成する閉環体) と $3C_{Minor}$ (少なく生成する閉環体) の流出する順位が逆転した。すなわち、酢酸エチルを光反応溶媒としたときには $3C_{fast}$ が $3C_{Major}$ となったが、その他の溶媒では $3C_{slow}$ が $3C_{Major}$ であった。このような挙動はこれまでの化合物では見られなかった現象である。

ジアステレオ選択性の逆転の原因として、溶媒効果が考えられる。そこで溶媒の極性の指標として、各溶媒の $E_T(30)$ の値を用いて、ジアステレオ選択性を評価することを試みた。しかしながら、明らかな関係を見出すことはできなかった。3 の分子内には 1 級のヒドロキシル基があるため、メタノールを用いた場合に強い水素結合の影響が考えられる。そのため、他の溶媒とは異なった特異な環境にあると考えられるが、これを除外して考慮した場合であっても、選択性と極性の相関は見られなかった。そこで、3 の分子構造に選択性低下の原因があるのではないかと考え、3.2.2.6 で分子軌道計算による評価を試みた。

3.2.2.6 [4]ヘリセン構造を持つジアリールエテンの立体配座

2.1.1 で述べたように、ジアリールエテンの開環体の立体配置は、開環体のらせん配座を転写したものである。そこで PM3 半経験的分子軌道計算により、3 の開環体における最安定配座を算出した。Chart 3.2.2.2 に、環化可能な anti-parallel 型の中で最も安定な二つの配座を示す。

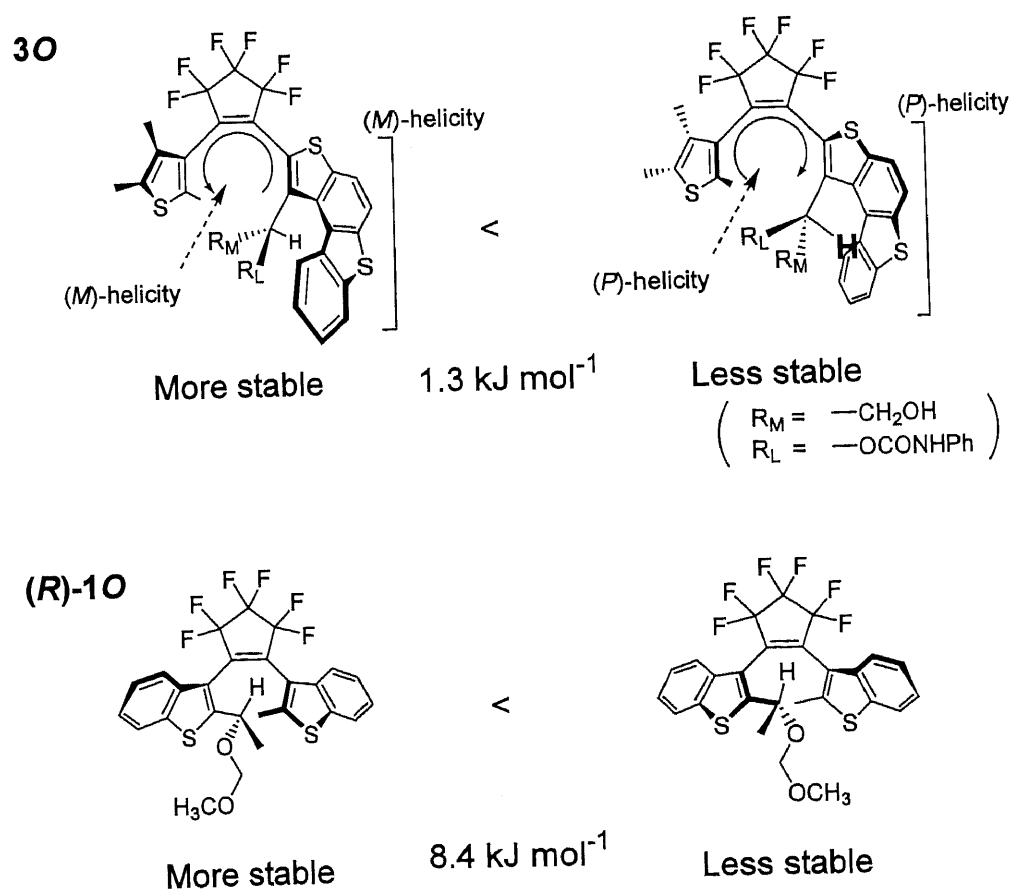


Chart 3.2.2.2 Calculated stable anti-parallel conformations of 30 and (R)-10

3.2.1.2 で述べた、[4]ヘリセン上のキラルな置換基の配座は、ジアリールエテン骨格の中でも同様であることが示唆された。つまり、キラルな置換基の不斉炭素上の最も小さな水素原子は[4]ヘリセンのらせんの内側に位置する配座が最も安定となった。これは、allylic 1,3-strain が働くことを想定した配座とは全く異なるものである。そこで、allylic 1,3-strain が働かない場合であっても、ジアステレオ選択性を決定する要因がないかを検討した。

[4]ヘリセンのみの場合、不斉炭素の立体配置が *R* の時、らせんは *M* 巻きになることが同じ計算によって示されていた (Chart 3.2.1.1) が、この部分構造を持つジアリールエテン³ では、[4]ヘリセン部位のらせんは一意に規定されなかった。すなわち、環化可能な配座に限定すると、不斉炭素の立体配置を固定した場合、1,3,5-ヘキサトリエン骨格が *M* 巻きの際は[4]ヘリセン部位も *M* 巻きとなるが、ヘキサトリエンが *P* 巻きの際は[4]ヘリセンも *P* 巻きが安定な配座となった。

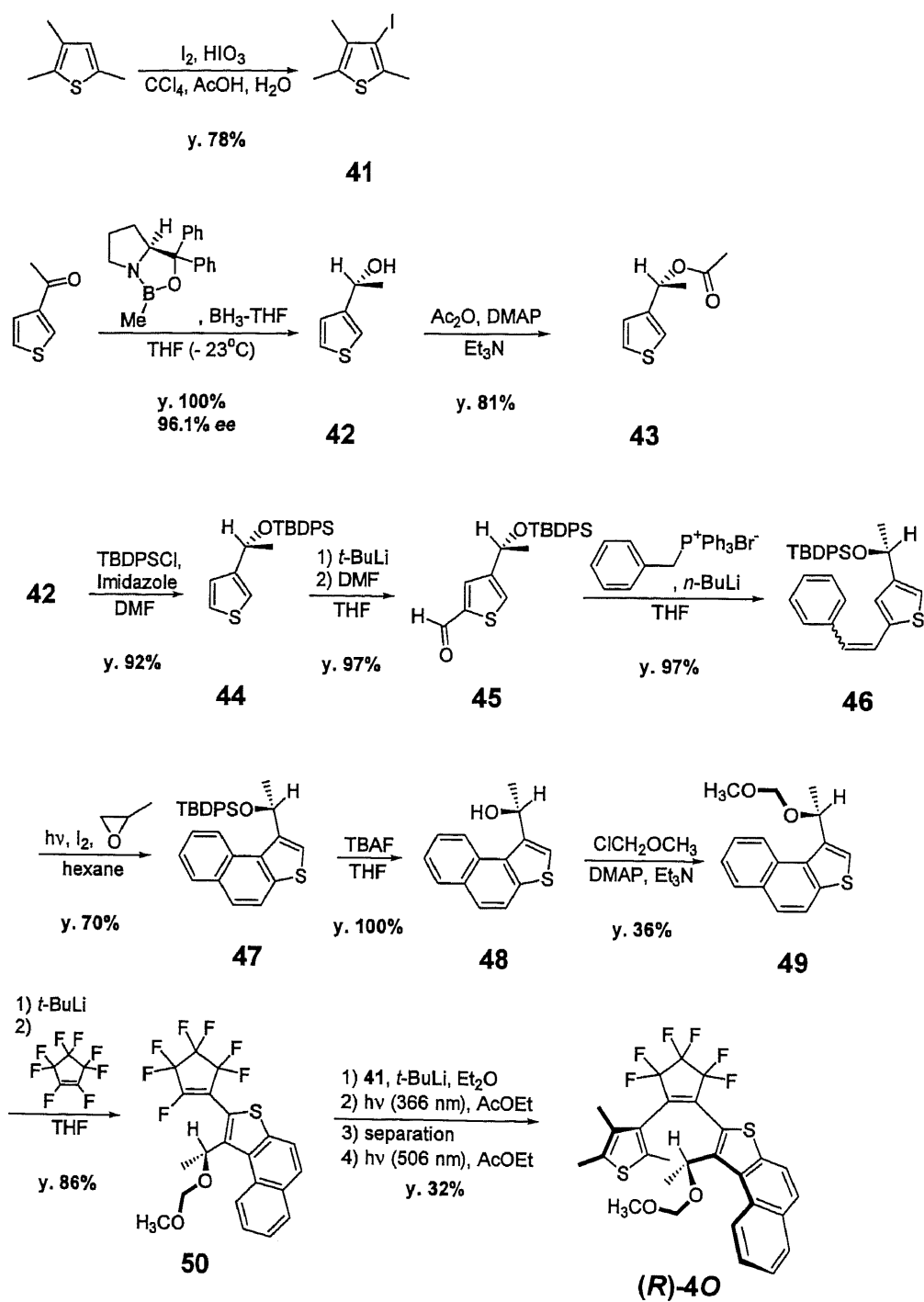
計算によって求められたこれらの配座の生成熱の差は約 1.3 kJ mol^{-1} であった。これはジアリールエテン¹ (80 - 98% *de*) や Chart 1.2. 4 の(*R*)-BIF (90% *de*) の場合に得られた、安定配座と不安定配座の生成熱の差の約 8.4 kJ mol^{-1} や約 9.7 kJ mol^{-1} と比較して低い値となった¹⁶。ジアステレオ選択性の低下は、開環体における安定配座と不安定配座の生成熱の差の低下を反映している。そしてこの生成熱の差の低下は、[4]ヘリセンとキラルな置換基の立体障害によって、allylic 1,3-strain が働く場合とは異なり、単一の安定な配座がとれなかったためと考えられる。そのため、キラルな置換基を持つヘリセン構造として、[4]ヘリセンは適切ではないと言える。

一方、ジアステレオ選択性の逆転の理由については、上記のように低いジアステレオ選択性のために溶媒の効果を受けやすく、微妙な環境の変化によって選択性が逆転した可能性はあるものの、現時点ではその理由について明らかではない。

3.2.3 ジアリールエテン 4

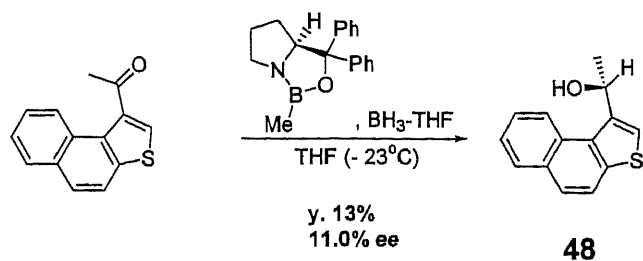
3.2.3.1 合成

3 は、[4]ヘリセンの大きならせん構造のために大きな比旋光度が期待されたが、元来その閉環体では **HE2** よりもヘリセンを構成する芳香環の数が少ない (**HE2**: [7]ジヒドロヘテロヘリセン, **3**: [6]ジヒドロヘテロヘリセン) 上に、ジアステレオマー過剰率も大幅に低下した。しかし、芳香環の数を増加させることは、Chart 3.2.1.1 や Chart 3.2.2.2 に示すように allylic 1,3-strain が働く配座とは異なる配座を与えてしまう。そこで、ヘリセンを構成する芳香環の数を減少させることで、allylic 1,3-strain を働かせ、ジアステレオ選択性を向上させる方法を検討した。PM3 分子軌道計算の結果、**40** の構造では、キラルな置換基がヘリセンから受ける反発の影響はそれほど大きくなく、allylic 1,3-strain が働く配座をとることが示唆された。**(R)-40** の合成経路を Scheme 3.2.3.1 に示す。



Scheme 3.2.3.1 Synthetic procedure of intermediate (R)-40

1-アセチルナフト[2,1-b]チオフェンに対して、(S)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする CBS 不斉ボラン還元を適用したが、キラルアルコール **48** は化学収率 13%、光学純度 11.0% ee でしか得られなかった (Scheme 3.2.3.2)。



Scheme 3.2.3.2 Catalytic asymmetric reduction of 1-acetylnaphtho[2,1-b]thiophene

これは反応点が立体的に込み入っているために触媒サイクルが適切に進行しなかったためと考えられる。一方、3-アセチルチオフェンに対して同じ条件で不斉ボラン還元適用すると化学収率 100%、光学純度 96.1% *ee* で、*R* の絶対立体配置を持つキラルアルコール **42** を合成することができた。光学純度の測定はアセテート **43** に変換後、キラルカラム (Daicel Chiralpac OD-H) を装着した HPLC で行なった。

キラルアルコール **42** のヒドロキシル基を嵩高い *t*-ブチルジフェニルシリル基で保護した後、チオフェン環 5 位へのフォルミル基の導入を行なった。これより立体的に小さい *t*-ブチルジメチルシリル基で保護を行なった場合、5 位または 2 位にフォルミル基を持つ混合物となった。なお、**42** をメトキシメトキシ基で保護すると、フォルミル基は選択的に 2 位に導入された。これは、二つの酸素原子からの効果的なキレーションによって 2 位が選択的にリチオ化されるためである。

合成の最後のカップリング反応では、カラムクロマトグラフィーでは単離不可能な、フォトクロミズムを示さない副生物が生成した。この副生物を同定することはできなかった。THF を溶媒とするとこの副生物は多量に生成したが、エーテル中で反応を行なうと副生物の量は大幅に減少した。酢酸エチル中で 366 nm 光を照射して(*R*)-**4C** とした後、カラムクロマトグラフィーによって(*R*)-**4C** のみを単離した。(*R*)-**4O** は、酢酸エチル中で(*R*)-**4C** に可視光を照射することで得た。

3.2.3.2 キラルアルコール **42** のエナンチオマー過剰率

CBS 不斉還元によって得られたキラルアルコール **42** そのものでは、キラルカラムを装着した HPLC によって *R* および *S* のピークを分離することはできなかったため、そのアセテート **43** によって、エナンチオマー過剰率を見積もった。

43 の $1.17 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-ヘキサン溶液を調製し、キラルカラム (Daicel Chiralpac OD-H) を装着した HPLC に注入することで、*R* および *S* の各エナンチオマーの吸収ピーク面積 (検出波長 : 254 nm) の

比率を求めた (Fig. 3.2.3.1(b))。ラセミのアセテートの面積比を補正用リファレンスとして (Fig. 3.2.3.1(a))、エナンチオマー過剰率を算出した結果、96.1% *ee* となった。

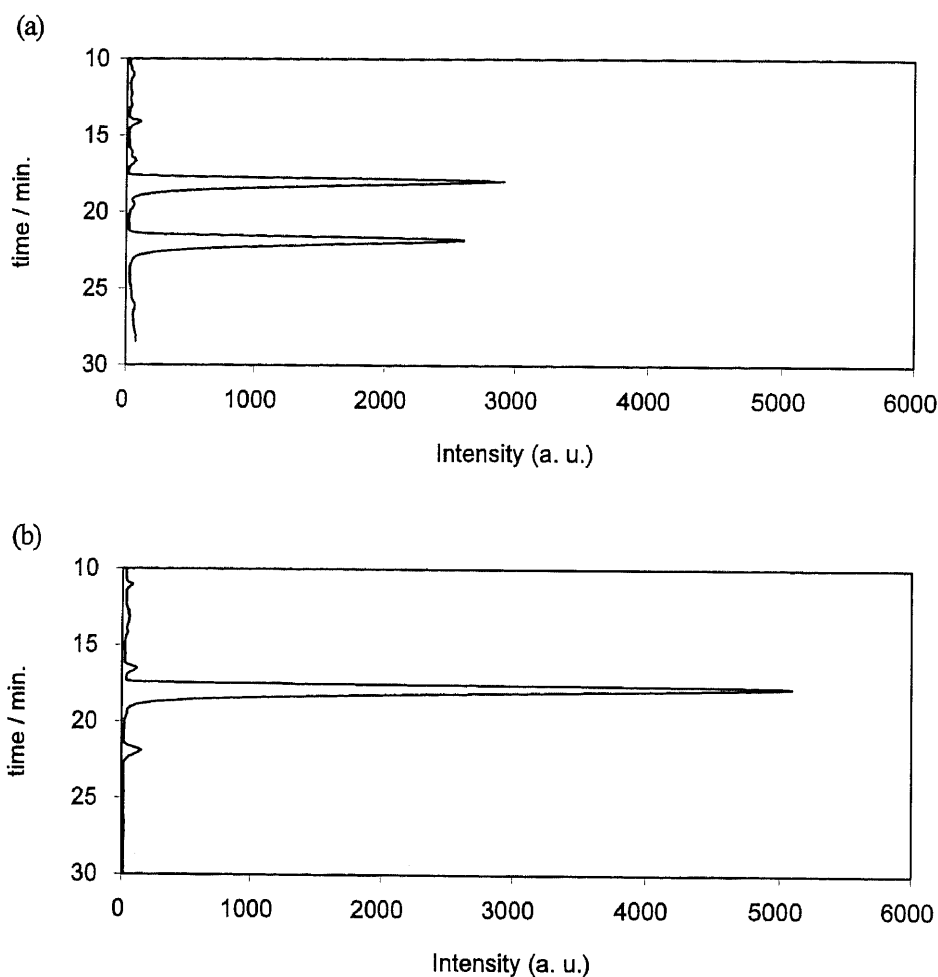


Fig. 3.2.3.1 HPLC chromatograms of (a) racemic **43** and (b) optically-enriched **43**

Daicel Chiralpac OD-H, *n*-hexane, 1.0 ml min⁻¹

Detection wavelength: 254 nm

3.2.3.3 キラルアルコール **42** の比旋光度および絶対立体配置

42 の 4.98×10^{-3} mol dm⁻³ 酢酸エチル溶液を用いて、比旋光度を測定した。ナトリウム D 線 (589 nm) における比旋光度の値は、19.1 °C において、+20.4° であった。従って、2.2.4 で述べたキラルアルコール **12** と同様、(S)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする CBS 不斉還元反応機構、および旋光度の符号から判断して、キラルアルコール **42** の絶対立体配置は *R* であると決定した。

3.2.3.4 吸収スペクトル

(R)-4 の光反応は、単離した閉環体(R)-4C から行なった。

(R)-4C の $1.35 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。この溶液に 506 nm の可視光 (光強度: 1.62 mW cm^{-2}) を照射しながら任意の時間に吸収スペクトルを測定したところ、可視光照射に伴って可視部の吸収が減少し、30 分経過したところで可視部の吸収は完全に消失し、全て開環体になった。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 3.2.3.2 に示す。次に、開環体になった溶液に 366 nm の紫外光 (光強度: 0.832 mW cm^{-2}) を照射したところ、再び可視部に吸収が現れ、20 分経過したところで光定常状態に達し、紫外光/可視光照射により可逆的なフォトクロミズムを示した。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 3.2.3.3 に示す。

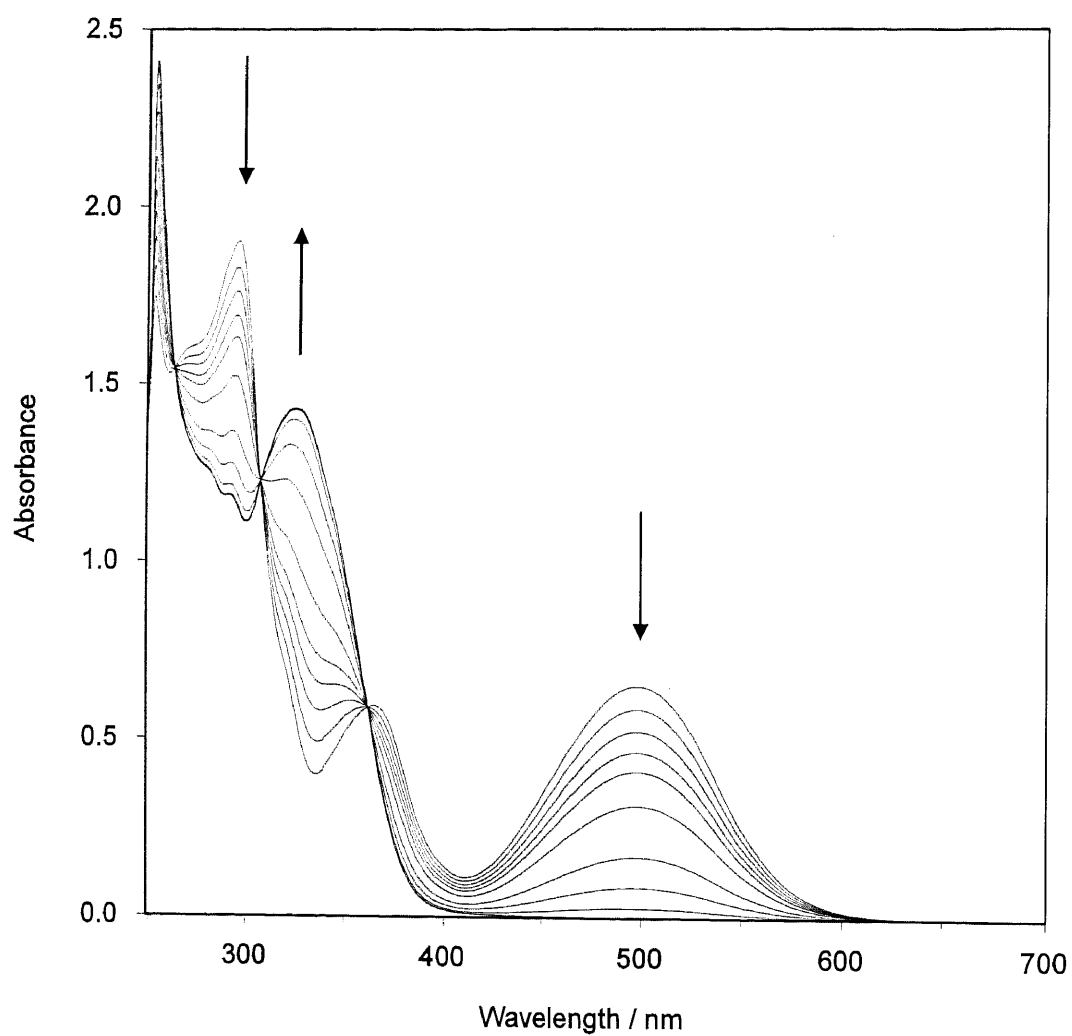


Fig. 3.2.3.2 The change in absorption spectra from (*R*)-4C to (*R*)-4O

Concentration / mol dm⁻³: 1.35×10^{-4} in ethyl acetate

Light intensity / mW cm⁻²: 1.62 (506 nm)

Irradiation time / min: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 7, 10, 20, 30

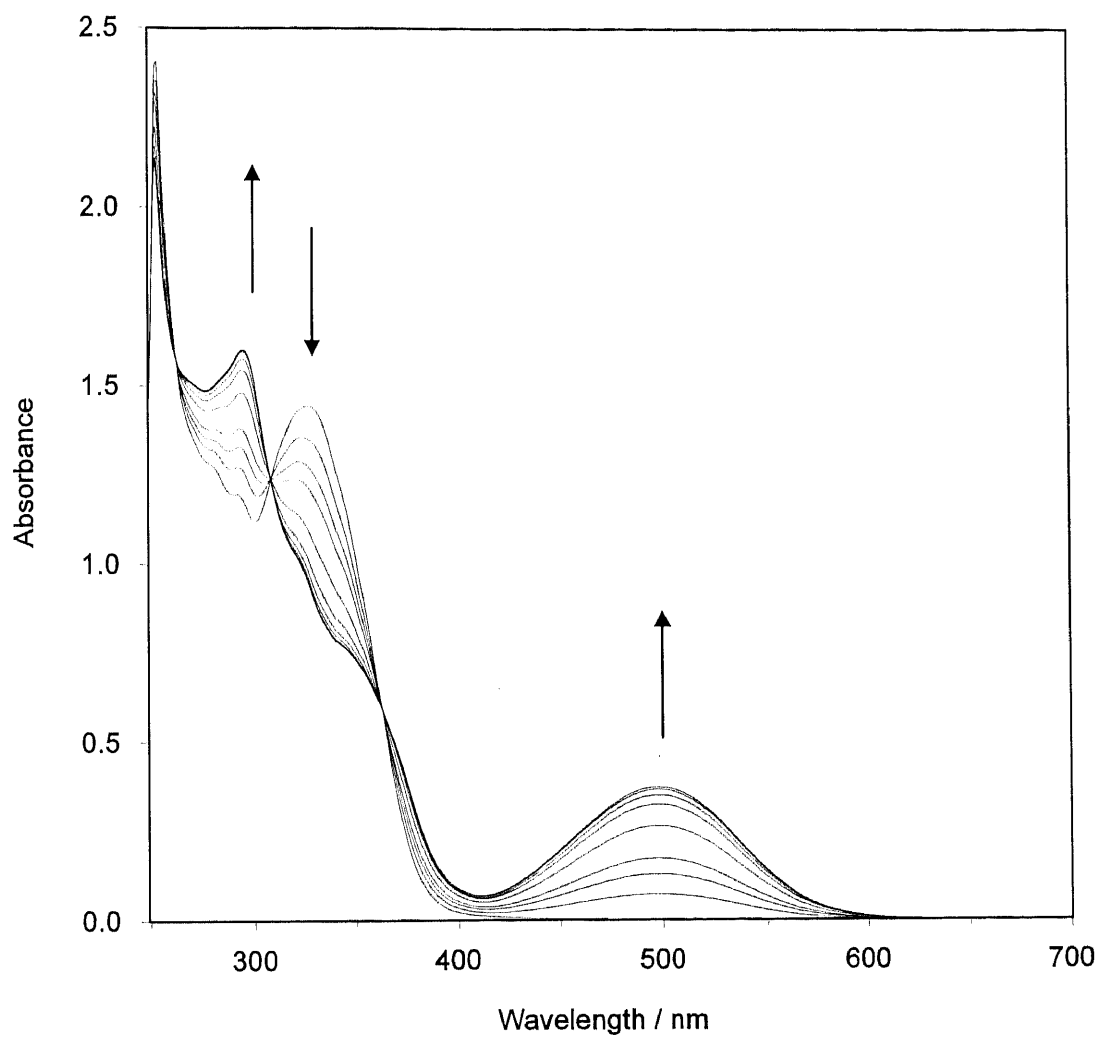


Fig. 3.2.3.3 The change in absorption spectra from *(R)*-4O to PSS

Concentration / mol dm⁻³: 1.35×10^{-4} in ethyl acetate

Light intensity / mW cm⁻²: 0.832 (366 nm)

Irradiation time / min: 0, 0.5, 1, 1.5, 3, 5, 7, 10, 15, 20

3.2.3.5 変換率

紫外部では、開環体、閉環体ともに吸収を持っているが、可視部では閉環体のみが吸収を持っている。そこで、Fig. 3.2.3.2 に示した(**R**)-**4C** の $1.35 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液の吸収スペクトルから、498 nm における(**R**)-**4C** のモル吸光係数を算出した。ここに 506 nm 可視光を照射して(**R**)-**4O** とした後、再び 366 nm 紫外光を照射して溶液を光定常状態にした。光定常状態での 498 nm における吸光度を、498 nm における(**R**)-**4C** のモル吸光係数と光反応セルの光路長 (1 cm) で除することによって得られた(**R**)-**4C** の濃度から、変換率を算出した。

開環体と閉環体の吸収極大波長、モル吸光係数、および光定常状態における変換率を Table 3.2.3.1 に示す。

Table 3.2.3.1 Absorption spectral data of (**R**)-**4**, **3** and **HE2**

	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_{\text{max}} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$		ratio at PSS
	<i>O</i> -form	<i>C</i> -form	<i>O</i> / C_{Major} / C_{Minor}
(R)- 4 (AcOEt)	326 (10610)	498 (4830)	42.9 / 54.2 / 2.9
3 (AcOEt)	326 (12820)	502 (4840)	60.1 / 26.6 / 13.3 ^{a)}
HE2 (toluene)	368 (14370)	485 (4750)	33 / 47 / 20 ^{b)}

a) Irradiation wavelength: 313 nm. b) Irradiation wavelength: 405 nm.

[4]ヘリセンと[3]ヘリセン (ナフトチオフェン) の違いはあるものの、(**R**)-**4** と **3** のスペクトルデータは酷似したものとなった。しかしながら、変換率については **3** の 40% から (**R**)-**4** の 57% へと、大幅な向上が見られたが、**HE2** の 67% には及ばなかった。この変換率の向上は、[4]ヘリセンからナフトチオフェンに芳香環の数を縮小したことで、閉環する際の立体的な反発が減少したことによるものと考えられる。

3.2.3.6 量子収率

3.2.3.5 での変換率の測定において、Table 3.2.3.1 のモル吸光係数の値と任意の照射時間における吸収スペクトルから求められる開環体と閉環体の各濃度、モル吸光係数、および照射光強度の値を用いて、量子収率を算出した。閉環体は一成分として扱った。光反応量子収率の値を Table 3.2.3.2 に示す。

Table 3.2.3.2 Quantum yields of (*R*)-4 and 3 in ethyl acetate

	366 nm irradiation		506 nm irradiation
	ϕ_{oc}	ϕ_{co}	ϕ_{co}
(<i>R</i>)-4	0.32	0.21	0.11
3	0.092 ^{a)}	0.18	0.21

a) Irradiation wavelength: 313 nm.

紫外光照射による光環化反応において、開環量子収率はわずかに増加したものの、閉環量子収率については、(*R*)-1 の値は 3 のそれよりも大幅に向上した。一方、可視光照射による開環反応での開環量子収率は半減した。

3.2.3.7 ジアステレオ選択性

(*R*)-1 や 3 の場合とは異なり、シリカゲルカラムあるいはキラルカラムを装着した HPLC によって、(*R*)-4 の開環体と二つのジアステレオマー閉環体の全てのピークを分離することは困難だった。そこで、閉環体での ¹H NMR スペクトルによってジアステレオマー過剰率の算出を試みた。

(*R*)-4O の酢酸エチル溶液に 366 nm の紫外光を照射した後、カラムクロマトグラフィーによって (*R*)-4C のジアステレオマー混合物を得た。この閉環体のジアステレオマー混合物を重クロロフォルムに溶解し、¹H NMR 測定を行なった。¹H NMR スペクトルを Fig. 3.2.3.4 に示す。

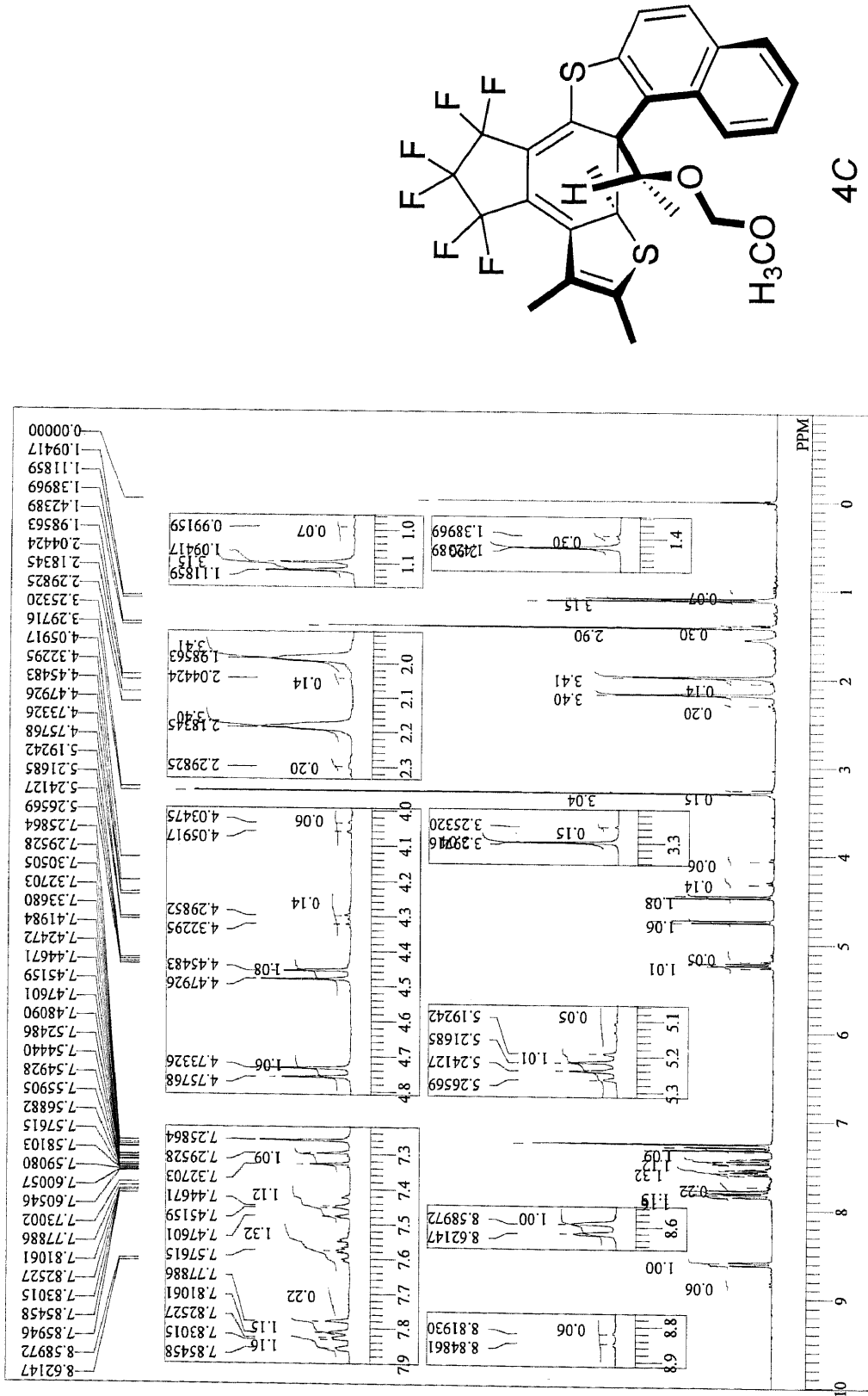


Fig. 3.2.3.4 ¹H NMR spectrum of (*R*)-**4C** (270 MHz, CDCl₃, TMS)

(*R*)-4C_{Major}に帰属される大きなシグナルのほぼ全てが、(*R*)-4C_{Minor}に帰属される小さいシグナルを伴って観測された。最も明確に現れたのは 3.3 ppm 前後に現れるメトキシ基であり、(*R*)-4C_{Major} (δ 3.30) と(*R*)-4C_{Minor} (δ 3.25) の積分比は 3.04 : 0.15 であった。これはその他のシグナルにおいてもほぼ一致する値であった。従って、これはジアステレオマー閉環体の存在比に対応しており、このときジアステレオマー過剰率はおよそ 90% であった。この値は HE2 の選択性 (41 - 47% *de*) よりも格段に向上した。この向上は芳香環や置換基の適切な配置によって、allylic 1,3-strain と静電反発が効果的に働いたためであると考えられる。

3.2.3.8 比旋光度

(*R*)-4 の光反応に伴う比旋光度変化を測定した。(*R*)-4C の $1.35 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を用い、まず閉環体の比旋光度を測定した。次いで、506 nm 光照射によって開環体とした後と、その後さらに 366 nm 光照射によって光定常状態とした後に、それぞれの比旋光度を測定した。検出波長は、光反応を誘起しない 633 nm (He-Ne レーザー) とした。比旋光度の値を Table 3.2.3.3 に示す。

Table 3.2.3.3 Specific optical rotation values of (*R*)-4 and *M*-(-)-HE2 in ethyl acetate

	[α] _λ / deg ^{a)}		
	O-form	C-form	PSS
(<i>R</i>)-4 ^{b)}	+ 48 (+ 270)	- 1614 (- 9210)	- 905 (- 5170)
<i>M</i> -(-)-HE2 ^{c)}	- 69 (- 450)	- 4680 (- 30360) ^{d)}	- 1374 (- 8910)

a) In the parentheses: molar optical rotation values [Φ]_λ.

b) Detection wavelength: 633 nm. 33 - 36 °C. Concentration: $7.70 \times 10^{-3} \text{ g dl}^{-1}$. Cell length: 10 cm.

c) Detection wavelength: 589 nm. 25 - 29 °C. Concentration: $9.73 \times 10^{-3} \text{ g dl}^{-1}$. Cell length: 10 cm.

d) Data of HE2C_{fast/Major} (faster-moving enantiomer of HE2C_{Major} in Daicel Chiralpac OD-H).

Table 3.2.3.3 より、(*R*)-4 は、開環体と閉環体の間で 1662°、開環体と光定常状態の間では 953° の比旋光度変化を示した。光学分割して得られた *M*-(-)-HE2 と同様、(*R*)-4 においても閉環体は開環体と比較して著しく大きい比旋光度を示した。これは閉環体のキラルな [5]ジヒドロヘテロヘリセン構造に由来するものである。また、閉環体は左旋性 (負の比旋光度) であった。3.1.1 で述べたように、M 巻きのヘリセンは左旋性を示す。したがって、(*R*)-4C は M 巻きのらせん不斉を持っていることがわか

る。これは、*R*の絶対立体配置を持つ側鎖置換基に allylic 1,3-strain と立体反発、および静電反発が働くことで、開環体のらせん不斉が *M* 巻きの配座になり、この配座からの光環化反応によって閉環体が *M* 巻きのらせん構造をとったためである。

一方、ジアステレオ選択性は大きく向上 (**HE2**: 47% *de*, (**R**)-**4**: 90% *de*) し、変換率も同程度 (**HE2**: 64%, (**R**)-**4**: 57%) であったにもかかわらず、光反応に伴う比旋光度変化の大きさは、**HE2** の 1305° に対して 953° に留まった。これは閉環体でヘリセンを構成する環の数が 7 から 5 へと減少したためと考えられる。実際、芳香環の数は旋光度の大きさに影響を与えると報告されている²⁾。

3.2.3.9 ORD スペクトル

比旋光度は、分子のモル吸光係数がゼロとなる波長領域において、直線偏光を用いて検出ができるが、分子の吸収端に近づくほど、比旋光度の値は大きくなる。旋光度変化が現存のデバイスで記録の読み出しに利用可能であるかを知るため、(**R**)-**4** の旋光分散 (Optical rotatory dispersion, ORD) スペクトルを測定した。(**R**)-**4C** の $1.01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を調製し、まず閉環体の ORD スペクトルを測定した。次いで、506 nm 光照射によって開環体とした後、再び ORD スペクトルを測定した。Fig. 3.2.3.5 に(**R**)-**4O** と(**R**)-**4C** の ORD スペクトルを示す。

(**R**)-**4C** の吸収は 600 nm でほぼゼロになるが、600 nm よりも長波長の可視域であっても旋光度はゼロでない値を示した。従って、DVD 記録システムで用いられている 658 nm ダイオードレーザーの直線偏光によって記録を読み出しが可能であることが示唆された。

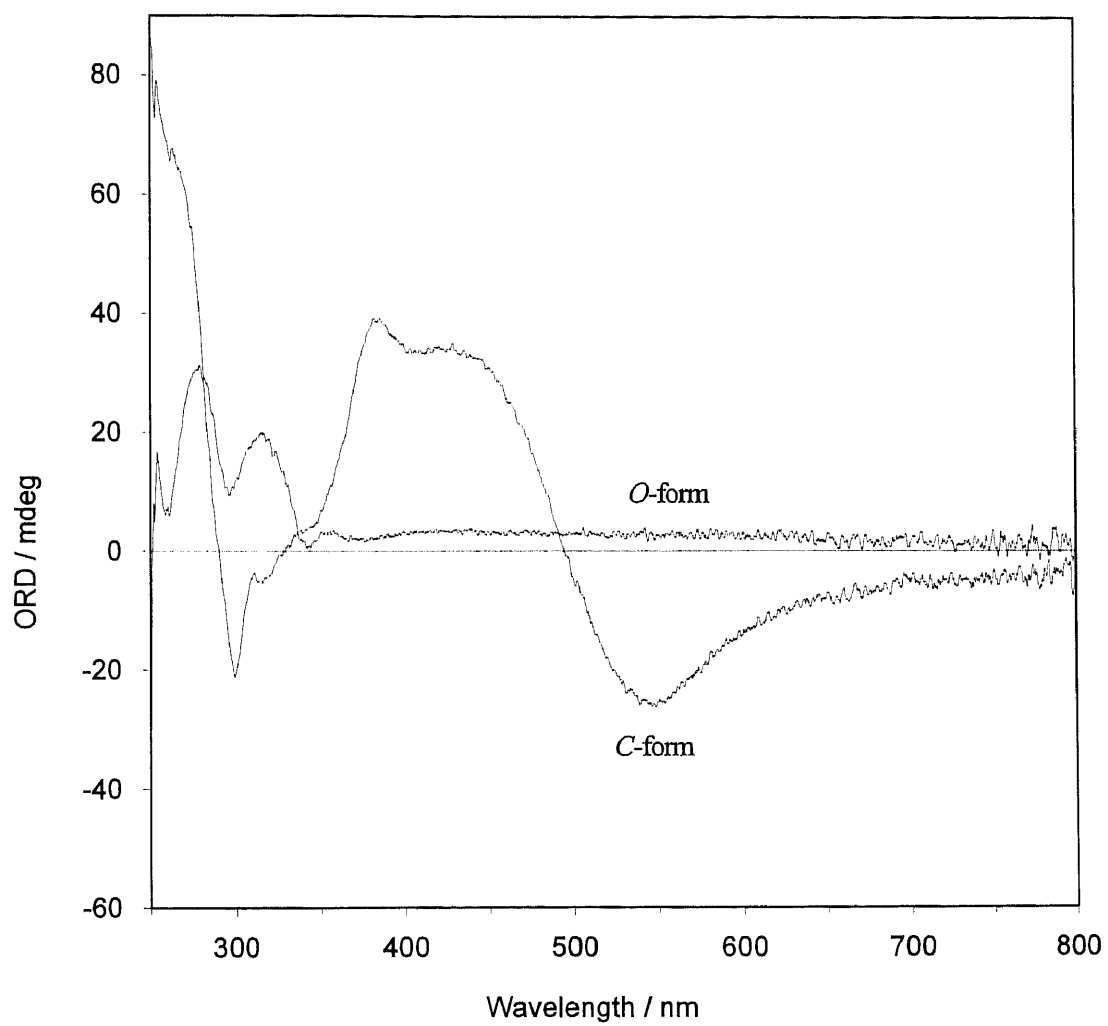


Fig. 3.2.3.5 ORD spectra of *(R)*-4O and *(R)*-4C

Concentration / mol dm⁻³: 1.01×10^{-4} in ethyl acetate

3.2.3.10 CD スペクトル

ジアステレオ選択的な光環化反応を示す(**R**)-**4** のキロプティカルな特性を調べるため、CD スペクトルを測定した。**(R)**-**4C** の $1.01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を用い、まず閉環体の CD スペクトルを測定した。次いで、506 nm 光照射によって開環体とした後、再び CD スペクトルを測定した。この時の CD スペクトル変化を Fig. 3.2.3.6 に示す。開環体では可視部にはコットン効果は見られないが、閉環体では可視部に大きな負のコットン効果を示した。一般に、M 巻きのヘリセンは短波長領域で正のコットン効果、長波長領域で負のコットン効果を示すことが知られている¹⁷⁾。従って、**(R)**-**4C** は M 巻きのヘリセン構造を持つことがあらためて確認できる。

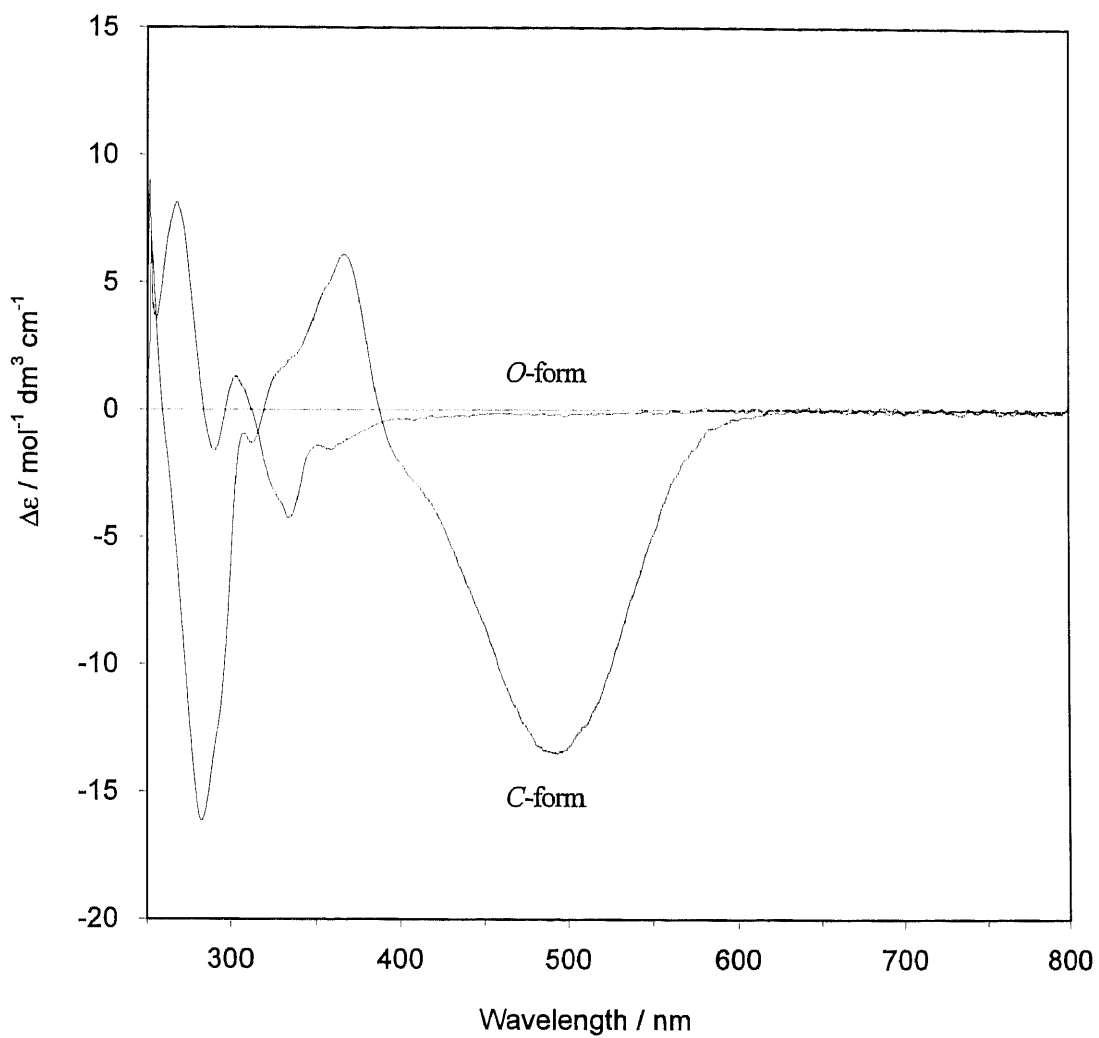


Fig. 3.2.3.6 CD spectra of *(R)*-4O and *(R)*-4C

Concentration / mol dm^{-3} : 1.01×10^{-4} in ethyl acetate

3.3 まとめ

- 1) ジアリーールエテン **20** の合成を試みたが合成には至らなかった。これは、キラルな置換基を持つ[4]ヘリセン骨格 **27** では、反応点の立体障害が大きくなるためにカップリング反応が進行しなかったためである。また、ビニル基を持つジアリーールエテン **33** から官能基変換を行なう経路を検討したが、合成上の立体的な問題と反応そのものの問題が解決できず、**20** の合成を断念した。
- 2) **33** を四酸化オスmiumで酸化することで得られるジオール **36** を用いて、ジアリーールエテン **30** を合成した。
- 3) **30** の酢酸エチル、トルエン、アセトニトリル、およびメタノールの四種類の溶液に 313 nm 光を照射すると閉環体が生成して光定常状態に達し、次いで 506 nm 光を照射すると元の開環体に戻る、可逆的なフォトクロミズムを示した。光定常状態における変換率は 36.3 - 39.9%であった。
- 4) 光定常状態において **3** のジアステレオマー過剰率を算出した。ジアステレオ選択性は、10.7 - 33.2% *de* となり、**HE2** の場合よりも予想外に低い選択性であった。[4]ヘリセンからの立体反発によって、キラルな置換基は、allylic 1,3-strain が働く場合とは異なる配座をとっていることが、ジアステレオ選択性の低下の理由と考えられる。
- 5) 溶媒の種類によって **3** のジアステレオ選択性は逆転した。低いジアステレオ選択性のために溶媒の効果を受けやすく、微妙な環境の変化によって選択性が逆転した可能性はあるが、現時点ではその理由について明らかにはできていない。
- 6) 3-アセチルチオフェンから、(*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする、E. J. Corey の CBS 不斉ボラン還元によって、化学収率 100%、光学純度 96.1% *ee* で、*R* の絶対立体配置を持つキラルアルコール **42** を合成した。類似のキラルアルコールの比旋光度の符号と絶対立体配置の関係を、**42** に適用することによって絶対立体配置を確認した。
- 7) 不斉還元を経由してジアリーールエテン(*R*)-**40** および(*R*)-**4C** を合成した。
- 8) (*R*)-**4C** に 506 nm 光を照射すると、開環体となり、次いで 366 nm 光を照射すると閉環体を生成して光定常状態に達し、可逆的なフォトクロミズムを示した。光定常状態における変換率は 57%であった。

- 9) ¹H NMR スペクトルより、**(R)-4C** のジアステレオマー過剰率を算出した。酢酸エチル中で 366 nm 照射を行なうと 90% *de* と高いジアステレオ選択性を示し、**HE2** の選択性 (41 - 47% *de*) よりも格段に向上した。これは芳香環や置換基の適切な配置によって、allylic 1,3-strain と静電反発が効果的に働くことで向上したためである。
- 10) 633 nm における**(R)-4** の比旋光度を測定した。閉環体では -1614°、開環体では +48°、光定常状態では -905° となり、フォトクロミズムに伴って可逆的に 953° の比旋光度変化を示した。しかし、ジアステレオ選択性が大幅に向上し、変換率も同程度にも関わらず、**HE2** が示した 1300° の比旋光度変化よりも著しく低下した。これは閉環体でヘリセンを構成する環の数が 7 から 5 へと減少したためと考えられる。
- 11) **(R)-4** の ORD スペクトルを測定した。閉環体の吸収は 600 nm でほぼゼロになるが、600 nm よりも長波長の可視域であっても旋光度はゼロでない値を示した。従って、DVD 記録システムで用いられている 658 nm ダイオードレーザーの直線偏光によって記録を読み出しが可能であることが示唆された。
- 12) **(R)-4** の CD スペクトルを測定した。閉環体では、可視部に、閉環体のらせん構造が M 巻きであることを示唆する、大きな負のコットン効果を示した。

3.4 Experimental details

3.4.1 General

Chemical reactions were carried out under a dry nitrogen atmosphere. Tetrahydrofuran (THF) was freshly distilled from benzophenone ketyl immediately before use. Ether and dichloromethane (DCM) were distilled from CaH₂. All other solvents were used as received. All flash column chromatography were carried out on 230-400 mesh silica gel using ethyl acetate and hexane as eluent. Analytical thin-layer chromatography was performed on the pre-coated 0.25-mm thick silica gel TLC plates.

¹H NMR Spectra were recorded in deuteriochloroform (CDCl₃) with a JEOL JNM-EX270 (270 MHz), a Bruker DRX-300 (300 MHz), or a JEOL JNM-AL-400 (400 MHz) NMR spectrometer. J values are expressed in Hz and quoted chemical shifts are in ppm. Splitting patterns are indicated as s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet. Infrared (IR) spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1650 or a Horiba FT-730 FT-IR spectrometer. Low- and high-resolution mass spectra were measured by the electron impact mass spectrometry using a JEOL JMS-AX-600 Mass spectrometer. Ultraviolet and visible spectra were recorded on a JASCO V-550 UV/Vis spectrophotometer. Optical rotation measurements were carried out using a JASCO DIP-1000 polarimeter. Optical rotatory dispersion (ORD) measurements were carried out using a JASCO J-820 spectropolarimeter with an ORD M-401 attachment. Circular dichroism (CD) measurements were carried out using a JASCO J-820 spectropolarimeter. Melting points were measured using a Yazawa BY-2 hot stage microscope, and those were uncorrected.

Photochemical reactions with 313 nm light which was separated by filters (a 5 cm water filter, a Toshiba UV-D35 glass filter, a 5 cm aqueous NiSO₄ 6H₂O solution, a 1 cm aqueous K₂CrO₄ solution, and a 1 cm aqueous potassium biphthalate solution) from a 500 W high-pressure mercury lamp were carried out in a 10 mm path length quartz cell, and those with 366 nm light which was separated by filters (a 5 cm water filter, a 5 cm aqueous CuSO₄ 5H₂O solution, a Toshiba UV-35 glass filter, and a Toshiba UV-D35 glass filter) from a 500 W high-pressure mercury lamp were carried out in a 10 mm path length quartz cell, and those with 506 nm light which was separated by filters (a 5 cm water filter, a Pyrex glass filter, a Toshiba Y-47 glass filter, and a Toshiba KL-50 interference glass filter) from a 500 W xenon lamp were carried out in a 10 mm path length quartz cell. During the photoreaction, solutions in the cell were stirred continuously.

High-performance liquid chromatography (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector

(Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a chiral column (Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm) was used to determine the enantiomer excess of a chiral alcohol (**42**) as its acetate (**43**), obtained by the asymmetric reduction of 3-acetylthiophene, and that equipped with a silica gel column (Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm) was used to determine the component concentration during photoreactions.

3.4.2 Diarylethene **2**

3.4.2.1 Synthetic trials

Synthetic trials of 1-[1-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-benzothieno[3,2-e]benzothienyl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (**20**) were carried out according to the following procedures.

3-Bromo-2,4,5-trimethylthiophene (15). To a solution of 2,3,5-trimethylthiophene (0.671 g, 5.32 mmol, 1.0 eq.) in THF (15 ml) was added methyloxirane (0.45 ml, 6.44 mmol, 1.2 eq.) at -23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 15 min. To the mixture, was added bromine (0.30 ml, 5.98 mmol, 1.1 eq.) at this temperature, and the resultant mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction mixture was washed with 10% aq. Na₂S₂O₃ and 10% aq. NaHCO₃ successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 2, 5, 10%) as eluent, to give 0.667 g (3.25 mmol) of compound **15** as an orange liquid in 61% yield. **15**: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 2.08 (s, 3H), 2.33 (s, 6H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 206 (M⁺, 100), 191 (33). IR (neat) ν/cm⁻¹ 2918, 2856, 1569, 1440, 1378, 1151, 995, 766.

1-(2,4,5-Trimethyl-3-thienyl)heptafluorocyclopentene (16). To a solution of **15** (0.879 g, 4.29 mmol, 1.0 eq.) in THF (20 ml) was added *n*-butyllithium (3.30 ml, 1.58 mol dm⁻³ *n*-hexane solution, 5.21 mmol, 1.2 eq.) at -78 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 3.3 h at this temperature. To the mixture was added octafluorocyclopentene (1.80 ml, 13.4 mmol, 3.1 eq.) at one portion, and the mixture was stirred for further 1.5 h. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent

was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using hexane as eluent, to give 0.978 g (3.07 mmol) of compound **16** as an orange liquid in 72% yield. **16**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.95 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.30 (s, 3H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 318 (M^+ , 100), 303 (100). IR (neat) ν/cm^{-1} 2927, 2866, 2360, 1707, 1278, 1202, 1156, 1028, 972.

3-(1-Hydroxyethyl)thiophene (17). To a solution of sodium borohydride (1.11 g, 29.4 mmol, 1.2 eq.) in ethanol (10 ml) was added a solution of 3-acetylthiophene (3.04 g, 24.1 mmol, 1.0 eq.) in ethanol (60 ml) at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding acetone and 3 mol dm^{-3} hydrochloric acid successively, and ethanol was removed *in vacuo*. The resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (20%) as eluent, to give 2.44 g (19.1 mmol) of compound **17** as a pale yellow oil in 79% yield. **17**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.53 (d, $J/\text{Hz} = 6.3$, 3H), 1.81 (br s, 1H), 4.98 (q, $J/\text{Hz} = 6.5$, 1H), 7.10 (dd, $J/\text{Hz} = 4.9, 1.2$, 1H), 7.19 (dd, $J/\text{Hz} = 2.9, 0.7$, 1H), 7.30 (dd, $J/\text{Hz} = 4.9, 2.9$, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 128 (M^+ , 27), 111 (100). IR (Nujol) ν/cm^{-1} 3369, 3104, 1320, 1160, 1078, 786.

3-(1-tert-Butyldiphenylsilyloxyethyl)thiophene (18). To a mixture of *tert*-butyldiphenylchlorosilane (6.83 g, 24.9 mmol, 1.4 eq.) and 4-dimethylaminopyridine (1.12 g, 9.17 mmol, 0.53 eq.) in DMF (26 ml) was added a solution of **17** (2.23 g, 17.4 mmol, 1.0 eq.) in DMF (16 ml) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 30 min. To the mixture was added triethylamine (12.5 ml, 90.2 mmol, 5.2 eq.), and the resultant mixture was stirred for 1 week. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 5%) as eluent, to give 5.85 g (16.0 mmol) of compound **18** as a colorless oil in 92% yield. **18**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.05 (s, 9H), 1.36 (d, $J/\text{Hz} = 6.3$, 3H), 4.93 (q, $J/\text{Hz} = 5.9$, 1H), 6.98 (s, 1H), 7.00 (d, $J/\text{Hz} = 4.9$, 1H), 7.21 (d, $J/\text{Hz} = 4.9$, 1H), 7.28 (t, $J/\text{Hz} = 7.6$, 2H), 7.34 - 7.43 (m, 4H), 7.53 (d, $J/\text{Hz} = 8.1$, 2H), 7.69 (d, $J/\text{Hz} = 8.1$, 2H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity),

365 ($(M-1)^+$, 1), 309 (100), 265 (43), 199 (100). IR (neat) ν/cm^{-1} 3070, 2929, 2857, 1589, 1472, 1159, 968, 786.

4-(1-*tert*-Butyldiphenylsilyloxyethyl)thiophene-2-carbaldehyde (19). To a solution of **18** (4.90 g, 13.4 mmol, 1.0 eq.) in THF (100 ml) was added *n*-butyllithium (11.5 ml, 1.58 mol dm^{-3} *n*-hexane solution, 18.2 mmol, 1.4 eq.) at -23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 3.8 h. To the mixture was added DMF (1.50 ml, 19.5 mmol, 1.5 eq.), and the mixture was stirred for 40 min at this temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (6, 10%) as eluent, to give 4.96 g (12.6 mmol) of compound **19** as a yellow solid in 94% yield. **19**: Mp 81 - 82 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.06 (s, 9H), 1.39 (d, $J/\text{Hz} = 6.3$, 3H), 4.91 (q, $J/\text{Hz} = 6.3$, 1H), 7.29 (d, $J/\text{Hz} = 7.6$, 2H), 7.38 (d, $J/\text{Hz} = 1.2$, 1H), 7.36 - 7.47 (m, 4H), 7.51 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.67 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 2H), 9.82 (d, $J/\text{Hz} = 1.2$, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 394 (M^+ , 1), 337 (100), 293 (17), 199 (100). IR (KBr) ν/cm^{-1} 3310, 3045, 2930, 2857, 1890, 1666, 1427, 1233, 973.

Benzo[b]thiophene-2-carbaldehyde (20). To a solution of benzo[b]thiophene (7.63 g, 56.9 mmol, 1.0 eq.) in THF (100 ml) was added *n*-butyllithium (40.0 ml, 1.54 mol dm^{-3} *n*-hexane solution, 61.6 mmol, 1.1 eq.) at -23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 4 h. To the mixture was added DMF (5.00 ml, 65.0 mmol, 1.1 eq.), and the mixture was stirred for 20 min at this temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5, 10%) as eluent, to give compound **20** as an orange oil in quantitative yield. **20**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 7.44 (t, $J/\text{Hz} = 8.1$, 1H), 7.51 (t, $J/\text{Hz} = 8.3$, 1H), 7.92 (dd, $J/\text{Hz} = 8.1, 0.7$, 1H), 7.95 (d, $J/\text{Hz} = 8.1$, 1H), 8.04 (s, 1H), 10.11 (s, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 162 (M^+ , 100), 133 (18), 89 (25). IR (neat) ν/cm^{-1} 3058, 2824, 1673, 1593, 1137, 841, 750.

2-Hydroxymethylbenzo[b]thiophene (21). To a solution of sodium borohydride (2.82 g, 74.5 mmol, 1.2 eq.) in ether (80 ml) was added a solution of **20** (9.78 g, 60.3 mmol, 1.0 eq.) in ether (50 ml) and ethanol (5 ml) successively at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1 days with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding acetone and 5 mol dm⁻³ hydrochloric acid successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by recrystallization from ether / hexane, and the solvent of filtrate was removed *in vacuo*. The residue from filtrate was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5, 10, 20%) as eluent, to give 9.26 g (56.4 mmol) of compound **21** in all as a white crystalline solid in 94% yield. **21**: Mp 96 - 97 °C. ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.91 (t, J/Hz = 6.3, 1H), 4.94 (d, J/Hz = 5.9, 2H), 7.23 (s, 1H), 7.31 (t, J/Hz = 7.3, 1H), 7.35 (t, J/Hz = 6.6, 1H), 7.72 (d, J/Hz = 7.3, 1H), 7.82 (d, J/Hz = 7.3, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 164 (M⁺, 100), 147 (80), 135 (73). Found: m/z 164.0320. Calcd for C₉H₈OS: M, 164.0296. IR (Nujol) ν/cm⁻¹ 3174, 2721, 1911, 1804.

2-Chloromethylbenzo[b]thiophene (22). To a mixture of **21** (3.50 g, 21.3 mmol, 1.0 eq.) and triphenylphosphine (7.71 g, 27.0 mmol, 1.3 eq.) was added tetrachloromethane (10.0 ml, 103.8 mmol, 4.9 eq.) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 5 days. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 20, 30%) as eluent, to give 3.57 g (19.6 mmol) of compound **22** as a pale yellow solid in 92% yield. **22**: Mp 43 - 44 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 4.87 (s, 2H), 7.30 (s, 1H), 7.30 - 7.38 (m, 2H), 7.73 (dd, J/Hz = 5.4, 2.4, 1H), 7.80 (dd, J/Hz = 5.9, 2.7, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 182 (M⁺, 100), 147 (100). Found: m/z 181.9963. Calcd for C₉H₇ClS: M, 181.9957. IR (KBr) ν/cm⁻¹ 3053, 1955, 1537, 1456, 1430, 1253, 758, 700.

(2-Benzo[b]thienylmethyl)triphenylphosphonium chloride (23). A mixture of **22** (7.07 g, 38.7 mmol, 1.0 eq.) and triphenylphosphine (20.0 g, 76.3 mmol, 2.0 eq.) in toluene (30 ml) was refluxed for 11 h under a nitrogen atmosphere. After cooling down to room temperature, the precipitate was filtered and washed with toluene and hexane, to give 14.3 g (32.2 mmol) of compound **23** as a white solid in 83% yield. **23**: Mp 223 - 224 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 6.05 (d, J/Hz = 13.9, 2H), 7.22 - 7.30 (m, 2H), 7.57 - 7.68 (m, 9H), 7.73 - 7.79

(m, 3H), 7.79 - 7.90 (m, 6H). LRMS (FAB⁺, mNBA) m/z (rel intensity), 409 ((M - Cl)⁺, 100), (FAB⁺, mNBA) m/z (rel intensity), 35 (Cl, 11). IR (KBr) ν/cm^{-1} 3055, 2840, 2773, 1622, 1586, 1438, 1111, 764, 743, 719.

1-(2-Benzo[b]thienyl)-2-[4-(1-*tert*-butyldiphenylsilyloxyethyl)-2-thienyl]ethene (24). To a solution of **23** (0.725 g, 1.63 mmol, 1.0 eq.) in THF (20 ml) was added *n*-butyllithium (1.13 ml, 1.58 mol dm⁻³ *n*-hexane solution, 1.79 mmol, 1.1 eq.) at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 80 min at this temperature. To the mixture was added a solution of **19** (0.642 g, 1.63 mmol, 1.0 eq.) in THF (5 ml), and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 1, 2, 3%) as eluent, to give 0.807 g (1.54 mmol) of compound **24** as a mixture of *E*- and *Z*-isomers (*E* : *Z* = 50 : 50) as a yellow oil in 95% yield. **24**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.05 (s, 9H, *E*-isomer), 1.07 (s, 9H, *Z*-isomer), 1.32 (d, J/Hz = 5.9, 3H, *E*), 1.36 (d, J/Hz = 6.6, 3H, *Z*), 4.86 (q, J/Hz = 6.6, 1H, *E* and *Z*), 6.64 (s, 2H, *E*), 6.88 (s, 1H, *E* and *Z*), 6.96 (d, J/Hz = 7.9, 1H, *Z*), 7.04 (s, 1H, *E* and *Z*), 7.08 (d, J/Hz = 9.2, 1H, *Z*), 7.20 (s, 1H, *E* and *Z*), 7.25 - 7.45 (m, 8H, *E* and *Z*), 7.50 - 7.59 (m, 2H, *E* and *Z*), 7.65 - 7.75 (m, 4H, *E* and *Z*). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 524 (M⁺, 4), 467 (3). IR (neat) ν/cm^{-1} 2962, 2930, 2857, 1739, 1589, 1471, 1242, 741, 701.

1-(2-Benzo[b]thienyl)-2-[4-(1-hydroxyethyl)-2-thienyl]ethene (25). To a solution of **24** (1.75 g, 3.34 mmol, 1.0 eq.) in THF (15 ml) was added a solution of tetrabutylammonium fluoride (0.901 g, 3.45 mmol, 1.0 eq.) in THF (30 ml) at 0 °C over the period of 40 min, and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10, 20, 30, 50, 80%) as eluent, to give 0.895 g (3.13 mmol) of compound **25** as a mixture of *E*- and *Z*-isomers (*E* : *Z* = 80 : 20) as a yellow solid in 94% yield. **25**: Mp 146 - 147 °C. ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.51 (d, J/Hz = 6.6, 3H, *E*-isomer), 1.53 (d, J/Hz = 5.3, 3H, *Z*-isomer), 1.78 (br s, 1H, *E* and *Z*), 4.91 (q, J/Hz = 6.6, 1H, *E* and *Z*), 6.65 (d, J/Hz = 12.5, 1H, *E* and *Z*), 6.70 (d, J/Hz = 12.5, *E* and *Z*), 7.11 (s, 1H,

E and *Z*), 7.16 (d, $J/\text{Hz} = 1.3$, 1H, *E* and *Z*), 7.26 (s, 1H, *E* and *Z*), 7.26 - 7.34 (m, 2H, *E* and *Z*), 7.71 (d, $J/\text{Hz} = 7.3$, 1H, *E* and *Z*), 7.74 (d, $J/\text{Hz} = 7.3$, 1H, *E* and *Z*). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 286 (M^+ , 100), 256 (25). IR (Nujol) ν/cm^{-1} 3256, 3054, 1149, 744.

1-(2-Benzo[b]thienyl)-2-[4-(1-methoxymethoxyethyl)-2-thienyl]ethene (26). To a solution of sodium hydride (0.111 g, 60% in oil, 2.78 mmol, 1.9 eq.) in DMF (8 ml) was added a solution of **25** (0.414 g, 1.44 mmol, 1.0 eq.) in DMF (4 ml) at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 2 h. To the mixture was added chloromethyl methyl ether (0.200 ml, 2.64 mmol, 1.8 eq.) slowly, and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (3, 5, 10, 20%) as eluent, to give 0.394 g (1.19 mmol) of compound **26** as a mixture of *E*- and *Z*-isomers (*E* : *Z* = 40 : 60) as a pale yellow oil in 83% yield. **26**: $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.48 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H, *Z*-isomer), 1.59 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H, *E*-isomer), 3.37 (s, 3H, *Z*), 3.39 (s, 1H, *E*), 4.57 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, *Z*), 4.63 (d, $J/\text{Hz} = 7.2$, 1H, *Z*), 4.76 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, *E*), 4.81 (d, $J/\text{Hz} = 5.9$, 1H, *E*), 6.05 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, *E* and *Z*), 6.65 (d, $J/\text{Hz} = 11.9$, 1H, *Z*), 6.67 (s, 2H, *E*), 6.70 (d, $J/\text{Hz} = 11.9$, 1H, *Z*), 7.06 - 7.18 (m, 2H, *E* and *Z*), 7.28 - 7.35 (m, 2H, *E* and *Z*), 7.68 - 7.78 (m, 2H, *E* and *Z*), 8.07 (s, 1H, *Z*), 8.09 (s, 1H, *E*). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 330 (M^+ , 100), 314 (68), 270 (95). IR (neat) ν/cm^{-1} 2977, 2820, 2358, 1722, 1616, 1456, 747, 725.

1-(1-Methoxymethoxyethyl)benzothieno[3,2-*e*]benzothiophene (27). To a solution of **26** (0.434 g, 1.31 mmol, 1.0 eq.) in nitrogen-saturated toluene (200 ml) was added iodine (0.355 g, 1.40 mmol, 1.1 eq.) and methyloxirane (0.70 ml, 10.0 mmol, 7.6 eq.), and the mixture was irradiated with UV light from a water-filtered high pressure mercury lamp for 18.5 h under a nitrogen atmosphere with vigorous stirring. The reaction mixture was washed with 10% aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and 10% aq. NaHCO_3 successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (3%) as eluent, to give 0.162 g (0.493 mmol) of compound **27** as a pale yellow oil in 38%

yield. **27**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.65 (d, $J/\text{Hz} = 6.4$, 3H), 3.40 (s, 3H), 4.74 (s, 2H), 6.01 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H), 7.43 - 7.57 (m, 2H), 7.80 (d, $J/\text{Hz} = 8.6$, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.92 (d, $J/\text{Hz} = 8.6$, 1H), 7.95 (d, $J/\text{Hz} = 7.8$, 1H), 8.55 (d, $J/\text{Hz} = 7.8$, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 328 (M^+ , 87), 312 (100), 283 (71). IR (neat) v/cm^{-1} 3112, 3059, 1722, 1442, 1377, 779, 741, 725.

1-[1-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-benzothieno[3,2-e]benzothienyl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (20). To a solution of **27** (0.0451 g, 0.137 mmol, 1.0 eq.) in THF (2 ml) was added *n*-butyllithium (0.095 ml, 1.58 mol dm^{-3} *n*-hexane solution, 0.150 mmol, 1.1 eq.) at -23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 3.5 h at this temperature. To the mixture was added a solution of **16** (0.0444 g, 0.140 mmol, 1.0 eq.) in THF (1 ml) slowly, and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate five times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 5, 10, 20%) as eluent, however any trace of photochromic **20** was not detected on $^1\text{H NMR}$ measurement.

1-[1-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-benzothieno[3,2-e]benzothienyl]heptafluorocyclopentene (29). To a solution of **27** (0.143 g, 0.435 mmol, 1.0 eq.) in THF (3 ml) was added *n*-butyllithium (0.400 ml, 1.58 mol dm^{-3} *n*-hexane solution, 0.632 mmol, 1.5 eq.) at -78 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 4 h at this temperature. To the mixture was added octafluorocyclopentene (0.80 ml, 5.96 mmol, 13.7 eq.) at one portion, and the mixture was stirred for 2.6 h. The reaction was quenched by adding water and 0.5 mol dm^{-3} hydrochloric acid (0.5 ml) successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 3, 5, 10, 20, 50%) as eluent, however any trace of compound **29** was not detected on $^1\text{H NMR}$ and MS measurement.

1-[5-[2-(2-Benzothiényl)ethényl]-3-(1-methoxymethoxyéthyl)-2-thiényl]heptafluorocyclopentene (28). To a solution of **26** (0.290 g, 0.878 mmol, 1.0 eq.) in THF (7 ml) was added *n*-butyllithium (0.900 ml, 1.58 mol dm⁻³ *n*-hexane solution, 1.42 mmol, 1.6 eq.) at -21 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 2 h at this temperature. To the mixture was added octafluorocyclopentene (1.00 ml, 7.45 mmol, 8.5 eq.) at one portion, and the mixture was stirred for further 2 days with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 2, 5%) as eluent, to give 0.117 g (0.224 mmol) of compound **28** as an orange oil in 26% yield. **28**: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.50 (t, J/Hz = 5.9, 3H), 3.30 (d, J/Hz = 1.3, 3H), 4.43 (dd, J/Hz = 5.5, 5.3, 1H), 4.51 (dd, J/Hz = 7.9, 6.6, 1H), 4.67 (q, J/Hz = 6.6, 1H), 6.63 (d, J/Hz = 11.9, 1H), 6.81 (d, J/Hz = 11.9, 1H), 7.33 (d, J/Hz = 7.3, 1H), 7.36 (d, J/Hz = 7.3, 1H), 7.28 - 7.37 (m, 2H), 7.64 - 7.80 (m, 2H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 522 (M⁺, 23), 279 (14), 256 (20). IR (neat) ν/cm⁻¹ 3060, 2361, 1456, 1372, 1142, 975, 857, 746.

1-[1-(1-Methoxymethoxyéthyl)-2-benzothieno[3,2-*e*]benzothiényl]heptafluorocyclopentene (29). To a solution of **28** (0.103 g, 0.198 mmol, 1.0 eq.) in nitrogen-saturated toluene (200 ml) was added iodine (0.063 g, 0.247 mmol, 1.3 eq.) and methyloxirane (0.15 ml, 2.15 mmol, 10.9 eq.), and the mixture was irradiated with UV light from a water-filtered high pressure mercury lamp for 14.5 h under a nitrogen atmosphere with vigorous stirring. The reaction mixture was washed with 10% aq. Na₂S₂O₃ and 10% aq. NaHCO₃ successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 1, 2, 3%) as eluent, however any trace of compound **29** was not detected on ¹H NMR measurement.

4-Ethénylthiophene-2-carbaldehyde (30). To a solution of methyltriphenylphosphonium bromide (10.4 g, 29.0 mmol, 1.1 eq.) in THF (50 ml) was added *n*-butyllithium (18.0 ml, 1.60 mol dm⁻³ *n*-hexane solution, 28.8 mmol, 1.1 eq.) at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 2.5 h at this temperature. To the mixture was added a solution of 3-thiophenaldehyde (3.01 g, 26.8 mmol, 1.0 eq.) in THF (20 ml) slowly, and the

mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. To the mixture was added *tert*-butyllithium (40.0 ml, 1.46 mol dm⁻³ pentane solution, 58.4 mmol, 2.2 eq.) at - 78 °C, and the mixture was stirred for 1 h at this temperature. To the reaction mixture was added DMF (4.80 ml, 62.4 mmol, 2.3 eq.), and the mixture was stirred for 30 min at this temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate five times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 3, 7, 10%) as eluent, to give 3.35 g (24.2mmol) of a mixture containing compound **30** and its C2-formilated regioisomer **30'** (**30** : **30'** ca. 3 : 2) as a dark orange liquid in 90% combined yield. **30**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 5.31 (dd, J/Hz = 10.7, 0.7, 1H), 5.66 (d, J/Hz = 17.6, 1H), 6.67 (dd, J/Hz = 17.6, 10.7, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.87 (d, J/Hz = 1.5, 1H), 9.91 (d, J/Hz = 1.5, 1H). **30'**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 5.57 (dd, J/Hz = 11.0, 1.0, 1H), 5.82 (dd, J/Hz = 17.6, 1.0, 1H), 7.26 (dd, J/Hz = 17.6, 11.0, 1H), 7.32 (d, J/Hz = 5.1, 1H), 7.64 (dd, J/Hz = 5.1, 0.5, 1H), 10.13 (d, J/Hz = 1.0, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 138 (M⁺, 100), 109 (19).

1-(2-Benzo[b]thienyl)-2-(4-ethenyl-2-thienyl)ethene (31). To a solution of **23** (15.4 g, 34.7 mmol, 1.2 eq.) in THF (70 ml) was added *n*-butyllithium (21.5 ml, 1.58 mol dm⁻³ *n*-hexane solution, 34.0 mmol, 1.1 eq.) at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1 h at this temperature. To the mixture was added a solution of **30** (4.16 g, 30.1 mmol, 1.0 eq., as a mixture with its regioisomer **30'**) in THF (30 ml), and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10, 20, 25%) as eluent, to give a mixture containing **31** and its regioisomer **31'** as a yellow oil in quantitative combined yield. **31**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm [5.17 (d, J/Hz = 10.7, 1H), 5.21 (d, J/Hz = 10.7, 1H), 5.34 (d, J/Hz = 11.0, 1H): these are the *trans*-β protons of vinyl groups of regio / stereo isomers], [5.53 (d, J/Hz = 17.8, 1H), 5.58 (d, J/Hz = 17.3, 1H), 5.62 (d, J/Hz = 18.1, 1H): these are the *cis*-β protons of vinyl groups of regio / stereo isomers], [6.60 (d, J/Hz = 11.0, 1H), 6.65 (d, J/Hz = 10.7, 1H), 7.08 (d, J/Hz = 17.1, 1H): these are the α protons of vinyl groups of regio / stereo isomers], [6.68 (s, 2H), 6.88 - 6.99 (m, 2H), 7.02 - 7.20 (m, 2H): these are the olefin protons of regio / stereo

isomers], 7.21 - 7.35 (m, 5H), 7.64 - 7.77 (m, 2H). LRMS (EI, 70 eV) *m/z* (rel intensity), 268 (M^+ , 100), 234 (24).

1-Ethenylbenzothieno[3,2-*e*]benzothiophene (32). To a solution of **31** (0.821 g, 3.06 mmol, 1.0 eq., as a mixture with its regioisomer **31'**) in nitrogen-saturated toluene (200 ml) was added iodine (0.406 g, 1.60 mmol, 0.52 eq.) and methyloxirane (1.00 ml, 14.3 mmol, 4.7 eq.), and the mixture was irradiated with UV light from a water-filtered high pressure mercury lamp for 13.5 h under a nitrogen atmosphere with vigorous stirring. The reaction mixture was washed with 10% aq. $Na_2S_2O_3$ and 10% aq. $NaHCO_3$ successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using toluene / hexane (100, 0%) as eluent, to give 0.263 g (0.986 mmol) of compound **32** as a pale yellow solid in 32% yield. **32**: 1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ / ppm 5.49 (dd, *J*/Hz = 10.6, 1.3, 1H), 5.82 (dd, *J*/Hz = 17.2, 1.3, 1H), 7.38 (dd, *J*/Hz = 17.2, 10.6, 1H), 7.41 - 7.48 (m, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.80 (d, *J*/Hz = 8.6, 1H), 7.90 (d, *J*/Hz = 8.6, 1H), 7.90 - 7.95 (m, 1H), 8.92 (q, *J*/Hz = 3.3, 1H). LRMS (EI, 70 eV) *m/z* (rel intensity), 266 (M^+ , 100), 251 (10), 234 (18). LRMS (EI, 70 eV) *m/z* (rel intensity), 266 (M^+ , 100), 234 (9), 132 (14).

1-(1-Ethenyl-2-benzothieno[3,2-*e*]benzothienyl)-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (33). To a solution of **32** (0.538 g, 2.02 mmol, 1.3 eq.) in THF (15 ml) was added *n*-butyllithium (1.25 ml, 1.60 mol dm^{-3} *n*-hexane solution, 2.00 mmol, 1.3 eq.) at -19 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 15 min at this temperature. To the mixture was added a solution of **16** (0.506 g, 1.59 mmol, 1.0 eq.) in THF (15 ml) slowly, and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 1%) as eluent, to give 0.422 g (0.747 mmol) of compound **33** as a yellow solid in 47% yield. **33**: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ / ppm 1.88 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 5.29 (dd, *J*/Hz = 17.8, 1.2, 1H), 5.57 (dd, *J*/Hz = 11.0, 1.2, 1H), 6.90 (dd, *J*/Hz = 17.6, 11.0, 1H), 7.36 - 7.45 (m, 2H), 7.83 (d, *J*/Hz = 8.3, 1H), 7.85 (d, *J*/Hz = 8.5, 1H), 7.89 (dd, *J*/Hz = 7.3, 2.0, 1H), 8.72 (dd, *J*/Hz = 7.8, 2.0, 1H). LRMS (EI, 70 eV) *m/z* (rel intensity), 564 (M^+ ,

100), 549 (11), 516 (6), 487 (14), 368 (13), 236 (20).

1-(1-Acetyl-2-benzothieno[3,2-e]benzothieryl)-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (34). To a mixture of palladium (II) chloride (0.0050 g, 0.028 mmol, 0.40 eq.) and copper (I) chloride (0.0115 g, 0.116 mmol, 1.6 eq.) in a mixture of DMF (0.88 ml) and water (0.12 ml) was added a solution of **33** (0.0400 g, 0.0708 mmol, 1.0 eq.) in a mixture of DMF (0.88 ml) and water (0.12 ml) at room temperature under an oxygen atmosphere, and the mixture was stirred for 2 months. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (0, 3%) as eluent, however any trace of compound **34** was not detected on ^1H NMR measurement.

1-[1-(1-Hydroxyethyl)-2-benzothieno[3,2-e]benzothieryl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (35). To a solution of [1,4-bis(diphenylphosphino)butane](1,5-cyclooctadiene)rhodium (I) tetrafluoroborate (0.0050 g, 0.0069 mmol, 0.16 eq.) in THF (0.2 ml) was added a solution of **33** (0.0246 g, 0.0436 mmol, 1.0 eq.) in THF (0.5 ml) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 30 min. To the mixture was added catecholborane (0.11 ml, 1.0 mol dm^{-3} THF solution, 0.11 mmol, 2.5 eq.), and the mixture was stirred for 4 days. The reaction was quenched by adding methanol and 10% aq. NaOH (0.2 ml, 0.5 mmol, 11.5 eq.) and 3% aq. H_2O_2 (0.05 ml, 0.044 mmol, 1.0 eq.) successively, and the resultant mixture was stirred for further 3 h. The resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10, 30%) as eluent, however any trace of compound **35** was not detected on ^1H NMR measurement.

1-[1-(1,2-Dihydroxyethyl)-2-benzothieno[3,2-e]benzothieryl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (36). To a solution of **33** (0.186 g, 0.329 mmol, 1.0 eq.) in pyridine (7 ml) was added osmium tetroxide (4.50 ml, 0.0798 mol dm^{-3} *tert*-butanol solution, 0.359 mmol, 1.1 eq.) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 5 days. To the mixture was added a solution of sodium hydrogen

sulfite (0.292 g, 2.81 mmol, 8.5 eq.) in water (2 ml), and the mixture was stirred for further 2 days. To the mixture was added water and 3 mol dm⁻³ hydrochloric acid successively, and the reaction was quenched by adding 10% aq. Na₂S₂O₃, and the resultant mixture was extracted with CHCl₃ seven times, then with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10%) as eluent, to give 0.0954 g (0.159 mmol) of compound **36** as a yellow solid in 48% yield. **36**: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, TMS) δ / ppm 1.97 (s, 3H, major conformer), 2.09 (s, 1H, major), 2.16 (s, 1H, major), 2.22 (s, 1H, minor conformer), 2.33 (s, 1H, minor), 2.44 (s, 1H, minor), 3.20 - 3.30 (m, 2H), 4.75 (dt, J/Hz = 5.1, 5.1, 1H), 5.74 - 5.84 (m, 1H), 5.98 (dd, J/Hz = 6.3, 3.7, 1H), 7.53 (t, J/Hz = 3.7, 1H), 7.55 (t, J/Hz = 4.1, 1H), 8.11 - 8.15 (m, 3H), 8.75 (m, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 598 (M⁺, 1), 597 (2), 596 (2), 592 (17), 578 (57), 561 (34), 547 (100), 507 (58), 493 (14), 368 (38). IR (Nujol) ν/cm⁻¹ 3367, 3170, 1708, 1274, 980.

1-[1-Formyl-2-benzothieno[3,2-e]benzothienyl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (37).

To a solution of **36** (0.699 g, 0.117 mmol, 1.0 eq.) in ethanol (5 ml) was added a solution of sodium periodate (0.098 g, 0.458 mmol, 3.9 eq.) in water (2.5 ml) at room temperature, and the mixture was stirred for 2 days. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10, 20%) as eluent, to give 0.0473 g (0.0835 mmol) of compound **37** as a yellow solid in 72% yield. **37**: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.95 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 7.43 - 7.54 (m, 2H), 7.88 (d, J/Hz = 8.6, 1H), 7.88 - 7.97 (m, 2H), 7.96 (d, J/Hz = 8.6, 1H), 10.44 (s, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 566 (M⁺, 34), 565 (100), 550 (58), 547 (10), 536 (17), 506 (16), 505 (21).

Spiro byproduct (38). To a mixture of **37** (0.0179 g, 0.0316 mmol, 1.0 eq.) and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (0.01 ml, 0.067 mmol, 2.1 eq.) in THF (1 ml) was added methyllithium (0.05 ml, 0.98 mol dm⁻³ ether solution, 0.049 mmol, 1.6 eq.) at - 23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 3 h with gradual warming up to 0 °C. To the mixture was added methyllithium (0.01 ml, 0.98 mol dm⁻³ ether solution, 0.0098 mmol, 0.31 eq.) again, and the mixture was stirred for further 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was

filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10%) as eluent, to give compound **38** as a yellow solid in quantitative yield. **38**: $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm [1.16 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H), 1.61 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H): these are the doublet methyl groups of diastereomeric isomers], [1.87 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 2.53 (s, 3H): these are the singlet methyl groups of diastereomeric isomers], [6.11 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H), 6.30 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H): these are the quartet hydrogen groups of stereo isomers], 7.43 - 7.54 (m, 2H), 7.85 (t, $J/\text{Hz} = 2.0$, 2H), 7.87 - 7.93 (m, 1H), 8.05 - 8.10 (m, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 562 (M^+ , 18), 561 (57), 518 (100). IR (Nujol) ν/cm^{-1} 1521, 1309, 1218, 992, 841.

3.4.3 Diarylethene 3

3.4.3.1 Synthesis

Synthesis of 1-[1-(2-Hydroxy-1-phenylaminocarbonyloxyethyl)-2-benzothieno[3,2-*e*]benzothienyl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (**30**) was carried out according to the following procedures.

1-{1-[1-Hydroxy-2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl]-2-benzothieno[3,2-*e*]benzothienyl}-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (**39**). To a solution of **36** (0.0077 g, 0.0129 mmol, 1.0 eq.) in DCM (2 ml) was added 3,4-dihydro-2*H*-pyran (0.0014 ml, 0.0155 mmol, 1.2 eq.) and pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.0005 g, 0.00199 mmol, 0.15 eq.) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1 day. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with CHCl_3 four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10, 20%) as eluent, to give 0.0024 g (0.00352 mmol) and 0.0024 g (0.00352 mmol) of diastereomers of compound **39** as a pale yellow oil in 54% combined yield. **39** (diastereomer I): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.42 - 1.50 (m, 6H), [1.95 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.49 (s, 3H): these are the singlet methyl groups of the conformational isomers], 3.32 - 3.44 (m, 1H), 3.54 - 3.84 (m, 2H), 4.22 - 4.25 (m, 2H), 5.92 - 5.98 (m, 1H), 7.44 - 7.52 (m, 2H), 7.80 (d, $J/\text{Hz} = 8.5$, 1H), 7.82 (d, $J/\text{Hz} = 8.5$, 1H), 7.90 - 7.93 (m, 1H), [8.64 (d, $J/\text{Hz} = 7.6$, 1H), 8.72 (d, $J/\text{Hz} = 9.0$, 1H): these are the terminal protons on helicene of conformational isomers]. LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 681 ($(\text{M}-1)^+$, 5), 577 (47), 546 (100), 506 (52). IR (Nujol) ν/cm^{-1} 3283,

1741, 1713, 1339, 1273. **39** (diastereomer II): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.40 - 1.48 (m, 6H), [1.92 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.48 (s, 3H): these are the singlet methyl groups of the conformational isomers], 2.98 - 4.43 (m, 5H), 5.91 (q, $J/\text{Hz} = 9.3$, 1H), 7.43 - 7.52 (m, 2H), 7.79 - 7.85 (m, 2H), 7.91 (d, $J/\text{Hz} = 9.0$, 1H), [8.63 (d, $J/\text{Hz} = 7.3$, 1H), 8.75 (d, $J/\text{Hz} = 9.0$, 1H): these are the terminal protons on helicene of conformational isomers]. LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 681 ($(M-1)^+$, 6), 577 (35), 546 (63), 506 (31). IR (Nujol) ν/cm^{-1} 3379, 1732, 1341, 1274, 1192.

1-[1-[1-Phenylaminocarbonyloxy-2-(2-tetrahydropyranyloxy)ethyl]-2-benzothieno[3,2-e]benzothienyl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (40). To a solution of **39** (0.0145 g, 0.0212 mmol, 1.0 eq.) in pyridine (0.5 ml) was added phenyl isocyanate (0.02 ml, 0.185 mmol, 8.7 eq.) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was refluxed for 4 h. The reaction was quenched by adding methanol and water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5, 10, 20%) as eluent, to give 0.0146 g (0.0182 mmol) of compound **40** as a mixture of diastereomers as a pale yellow oil in 86% yield. **40**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 0.75 - 1.50 (m, 6H), [1.98 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.45 (s, 3H): these are the singlet methyl groups of the conformational / diastereomeric isomers], 3.10 - 3.70 (m, 3H), 4.00 - 4.45 (m, 2H), 6.61 - 6.69 (m, 1H), 7.10 (dd, $J/\text{Hz} = 7.3, 6.3$, 1H), 7.27 - 7.75 (m, 5H), 7.40 - 7.56 (m, 2H), 7.80 (d, $J/\text{Hz} = 8.5$, 1H), 7.83 (d, $J/\text{Hz} = 8.5$, 1H), 7.90 - 7.95 (m, 1H), 8.72 - 8.82 (m, 1H).

1-[1-(2-Hydroxy-1-phenylaminocarbonyloxyethyl)-2-benzothieno[3,2-e]benzothienyl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene (3O). To a solution of **40** (0.0146 g, 0.0182 mmol, 1.0 eq.) in ethanol (5 ml) was added pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.0096 g, 0.0382 mmol, 2.1 eq.) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1 day and then refluxed for 6 h. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (20%) as eluent, to give 0.0125 g

(0.0174 mmol) of compound **3O** as an orange oil in 96% yield. **3O**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm [2.01 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.44 (s, 3H): these are the singlet methyl groups of the conformational isomers], 3.55 - 3.77 (m, 2H), [6.66 (s, 1H), 6.75 (s, 1H): these are the NH protons of conformational isomers], 7.11 (t, $J/\text{Hz} = 7.2$, 1H), 7.27 - 7.56 (m, 7H), 7.83 (d, $J/\text{Hz} = 8.5$, 1H), 7.86 (d, $J/\text{Hz} = 8.5$, 1H), 7.94 (d, $J/\text{Hz} = 7.8$, 1H), 8.63 (t, $J/\text{Hz} = 7.5$, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 681 ($(\text{M}-1)^+$, 16), 597 (14), 560 (32), 305 (35), 199 (28), 168 (37), 153 (100).

3.4.3.2 Photochromic reactions

A 2.90 mg of **3O** was dissolved in CHCl_3 (10 ml) to prepare a $4.04 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ CHCl_3 solution. An each 2 ml of this solution was separated and the solvent was removed *in vacuo*, and then dissolved in ethyl acetate, toluene, methanol, and acetonitrile (Spectrochemical analytical grade, 10 ml) to prepare an $8.08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ of each solution for photochromic reactions.

Photochromic reactions were carried out by irradiation with 313 nm light from an Hg lamp (0.233 mW cm^{-2} , for conversion from *O*-form to PSS) and 506 nm light from a Xe lamp (0.482 mW cm^{-2} , for conversion from PSS to *O*-form) those were separated by appropriate glass and / or water filters. These lights were irradiated to an $8.08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ solution in a 10 mm length quartz cell, and the absorption spectra were recorded several times on a JASCO V-550 UV/Vis spectrophotometer.

During photoreactions, a 10 μl of the solution of **3** was injected into an HPLC (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector (Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a silica gel column (Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm) at arbitrary irradiation time to determine the conversion ratio from *O*- to *C*-form. The measurement conditions were as follows.

Stationary phase: Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm

Detection wavelength: 305 nm (conversion), 508 nm (diastereomer excess)

Moving phase: 25 v/v% AcOEt / *n*-hexane

Flow rate: 0.5 ml min^{-1}

The ratio of the photoisomers was determined based on the peak area of chromatograms detected at 305 nm recorded at arbitrary time. The relationship between S_i (peak area of chromatogram of component “ i ”) and C_i (concentration of component “ i ”) follows the equation (3.4.3.1).

$$S_O F_O + S_C F_C = C_O + C_C = C(\text{constant}) \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.1)$$

In (3.4.3.1), the F_i is a coefficient for each component i . The equation (3.4.3.1) can be converted to (3.4.3.2).

$$S_C = (C(\text{constant}) / F_C) - (F_O / F_C) \cdot S_O \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.2)$$

From the equation (3.4.3.2), the average y axis constant $(C(\text{constant}) / F_C)$ and slope $[-(F_O / F_C)]$ are obtained successively by plotting (S_O, S_C) coordinate data and draw the approximate line. As a result, C_O and C_C can be calculated as a function of S_O and S_C , respectively. The conversion ratio from O - to C -form is calculated from C_O and C_C at the photostationary state (PSS).

3.4.3.3 Quantum yields

The quantum yield ϕ is defined to be the ratio of the number of photochemically reacting molecules to the number of photon absorbed by them, and the quantum yield from component A to B is describe as ϕ_{AB} .

When a light is irradiated to a photochromic solution and the number of reacted molecules after absorbing light is “ n ”, the change in the concentration of component i is described by the equations as shown below.

$$dC_i / dt = (-\sum_j k_{ij} C_i + \sum_j k_{ji} C_j) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.3)$$

$$k_{ij} = \epsilon_i \phi_{ij} I_0 \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.4)$$

$$A = \sum_i \epsilon_i C_i d \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.5)$$

$$(i, j = 1, 2, \dots, n, i \neq j)$$

C_i : Concentration of component i

t : Irradiation time

A : Absorbance of the solution at the irradiation wavelength

ε_i : Molar absorption coefficient of component i at the irradiation wavelength

ϕ_{ij} : Quantum yield converting from i to j at the wavelength

I : Irradiation intensity

d : Cell length

The quantum yields of both photochromic reactions were calculated. When 313 nm light is irradiated onto a diarylethene photochrome, photocyclization ($O \rightarrow C$) and cycloreversion ($C \rightarrow O$) reaction proceed simultaneously. As a result, the change of concentration of each component is described by the equations as shown below.

$$dC_O / dt = (-k_{OC} C_O + k_{CO} C_C) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.6)$$

$$dC_C / dt = (-k_{CO} C_C + k_{OC} C_O) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.7)$$

These differential equations can not be solved mathematically, so Runge-Kutta method is applied to estimate approximate values by using actual concentration of each component to minimize the error Δ

$$\Delta = \sum_i \sum_n [C_{i,calc}(t_n) - C_{i,obs}(t_n)]^2 \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.8)$$

via systematical changing of k_{ij} where $C_{i,calc}(t_n)$ is calculated concentration and $C_{i,obs}(t_n)$ is actual concentration calculated in chapter 3.4.3.2. From the combination of the most suitable k_{ij} , ε_i , and I_0 , ϕ_{ij} can be estimated.

When 506 nm light is irradiated onto diarylethene photochrome, only cycloreversion ($C \rightarrow O$) reaction proceeds. As a result, the change of concentration of each component is described by the equations as shown below.

$$dC_C / dt = (-k_{CO} C_C) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.9)$$

The equation (3.4.3.9) can be solved mathematically to give the equation (3.4.3.10).

$$\log(10^{A(t)} - 1) = -k_{CO} \cdot t + \log(10^{A(0)} - 1) \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.3.10)$$

The relationship between the $\log(10^{A(t)} - 1)$ value and the irradiation time t obtained from photoreaction experiment gives photoreaction rate coefficient k_{CO} , where $A(0)$ is absorbance before visible light irradiation. From the combination of k_{CO} , ϵ_C , and I_0 , ϕ_{CO} can be estimated.

3.4.3.4 Diastereoselectivity

Diastereoselectivity was estimated by comparing the peak areas of chromatograms of HPLC of two diastereomeric *C*-form (C_{Major} and C_{Minor}) detected at 508 nm simultaneously obtained at the measurement of conversion ratio in chapter 3.4.3.2. The absorption coefficients of C_{Major} and C_{Minor} ($\epsilon(C_{Major})$ and $\epsilon(C_{Minor})$) are assumed to be the same.

3.4.4 Diarylethene 4

3.4.4.1 Synthesis

Synthesis of **(*R*)-1-[1-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-naphtho[2,1-b]thienyl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)-hexafluorocyclopentene ((*R*)-4*O*)** and **(*R*)-4*C*** were carried out according to the following procedures.

3-Iodo-2,4,5-trimethylthiophene (41). To a mixture of 2,3,5-trimethylthiophene (1.39 g, 11.0 mmol, 1.0 eq.) in CCl_4 (15 ml), acetic acid (15 ml), and water (1.5 ml) was added iodine (1.40 g, 5.51 mmol, 0.5 eq.) and iodic acid (0.599 g, 3.40 mmol, 0.3 eq.), and the mixture was refluxed for 5 h with stirring. The reaction was quenched by adding 10% aq. $Na_2S_2O_3$, and the resultant mixture was extracted with $CHCl_3$ seven times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using hexane as eluent, to give 2.17 g (8.62 mmol) of compound **41** as a colorless liquid in 78% yield. **41**: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ / ppm 2.12 (s, 3H), 2.36 (s, 6H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 252 (M^+ , 100), 237 (37), 125 (48). Found: m/z 251.9421. Calcd for C_7H_9IS : M , 251.9470. IR (neat) ν/cm^{-1} 2915, 2855, 2385, 1559, 1440, 1377, 1148, 987, 751.

(*R*)-3-(1-Hydroxyethyl)thiophene (42). To a solution of (*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine (0.40 ml, 1 mol dm^{-3} toluene solution, 0.40 mmol, 0.017eq.) was added borane-THF complex (4.20 ml, 1.0 mol dm^{-3} THF solution, 4.20 mmol, 0.17 eq.) at -23 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 20 min at this

temperature. To the mixture was added a solution of 3-acetylthiophene (0.507 g, 4.02 mmol, 0.17 eq.) in THF (20 ml) over the period of 45 min at this temperature, and the resultant mixture was stirred for further 20 min. This cycle, successive addition of borane-THF complex (4.20 ml) and a solution of 3-acetylthiophene (0.5 g) in THF (20 ml) at -23 °C, was performed in a similar manner repeatedly five more times to consume all the 3.04 g of 3-acetylthiophene. The reaction was quenched by adding water and 1 mol dm⁻³ hydrochloric acid successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate six times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (20%) as eluent, to give compound **42** as a colorless liquid in quantitative yield. The optical purity of **42** was determined on its acetate **43**. **42**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.53 (d, J/Hz = 6.4, 3H), 1.84 (br s, 1H), 4.98 (q, J/Hz = 6.4, 1H), 7.10 (ddd, J/Hz = 5.1, 1.3, 0.4, 1H), 7.20 (ddd, J/Hz = 3.0, 1.3, 0.8, 1H), 7.30 (dd, J/Hz = 4.9, 3.0, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 128 (M⁺, 58), 113 (70), 85 (100), 45 (20). Found: m/z 128.0315. Calcd for C₆H₈OS: M, 128.0296. IR (Nujol) ν/cm⁻¹ 3368, 3107, 2974, 2942, 1416, 1159, 1077, 786. [α]_D^{19, AcOEt}₅₈₉ = +20.4 °.

(R)-3-(1-Acetoxyethyl)thiophene (43). To a mixture of **42** (0.0248 g, 0.194 mmol, 1.0 eq.) and 4-dimethylaminopyridine (0.0045 g, 0.0368 mmol, 0.2 eq.) was added triethylamine (0.10 ml, 0.721 mmol, 3.7 eq.) and acetic anhydride (0.06 ml, 0.635 mmol, 3.3 eq.) successively at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 30 min. The reaction was quenched by adding ethanol, and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10%) as eluent, to give 0.0265 g (0.156 mmol) of compound **43** as a colorless liquid in 81% yield. **43**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.56 (d, J/Hz = 6.6, 3H), 2.06 (s, 3H), 6.00 (q, J/Hz = 6.6, 1H), 7.08 (dd, J/Hz = 5.1, 1.3, 1H), 7.24 (ddd, J/Hz = 3.0, 1.3, 0.8, 1H), 7.29 (dd, J/Hz = 5.1, 3.0, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 170 (M⁺, 17), 128 (100), 113 (32), 111 (55), 43 (48). Found: m/z 170.0426. Calcd for C₈H₁₀O₂S: M, 170.0402. IR (neat) ν/cm⁻¹ 1731, 1370, 1237, 1067, 1023, 786. [α]_D^{19, AcOEt}₅₈₉ = +90.1 °.

(R)-3-(1-tert-Butyldiphenylsilyloxyethyl)thiophene (44). To a mixture of **42** (1.69 g, 13.2 mmol, 1.0 eq.) and *tert*-butyldiphenylchlorosilane (4.00 g, 14.5 mmol, 1.1 eq.) in DMF (7 ml) was added imidazole (2.20 g, 32.4 mmol, 2.5 eq.) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 10 h. The

reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate five times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (1%) as eluent, to give 4.43 g (12.1 mmol) of compound **44** as a colorless oil in 92% yield. **44**: ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.05 (s, 9H), 1.36 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H), 4.93 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H), 6.98 - 7.03 (m, 2H), 7.21 (dd, $J/\text{Hz} = 5.3, 2.6$, 1H), 7.28-7.47 (m, 6H), 7.51 - 7.56 (m, 2H), 7.70 (dd, $J/\text{Hz} = 7.9, 1.3$, 2H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 366 (M^+ , 1), 309 (20), 255 (5), 199 (71). Found: m/z 366.1484. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{OSSi}$: M, 366.1474. IR (neat) ν/cm^{-1} 2960, 2857, 2349, 1428, 1112, 702. $[\alpha]_{589}^{19, \text{AcOEt}} = +75.0^\circ$.

(R)-4-(1-tert-Butyldiphenylsilyloxyethyl)thiophene-2-carbaldehyde (45). To a solution of **44** (3.98 g, 10.9 mmol, 1.0 eq.) in THF (80 ml) was added *tert*-butyllithium (8.40 ml, 1.56 mol dm^{-3} pentane solution, 13.1 mmol, 1.2 eq.) at -78°C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 75 min. To the mixture was added DMF (1.10 ml, 14.3 mmol, 1.3 eq.), and the mixture was stirred for 20 min at this temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (3, 10%) as eluent, to give 4.14 g (10.5 mmol) of compound **45** as a yellow oil in 97% yield. **45**: ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.06 (s, 9H), 1.39 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H), 4.91 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H), 7.30 (d, $J/\text{Hz} = 7.3$, 2H), 7.35 - 7.49 (m, 5H), 7.52 (dd, $J/\text{Hz} = 7.9, 1.3$, 2H), 7.59 (d, $J/\text{Hz} = 1.3$, 1H), 7.68 (dd, $J/\text{Hz} = 7.9, 1.3$, 2H), 9.83 (d, $J/\text{Hz} = 1.3$, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 394 (M^+ , 1), 337 (45), 293 (7), 199 (100). Found: m/z 394.1390. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SSi}$: M, 394.1423. IR (KBr) ν/cm^{-1} 3070, 1663, 1428, 1233, 1145. $[\alpha]_{589}^{19, \text{AcOEt}} = +98.6^\circ$.

(R)-1-[4-(1-tert-Butyldiphenylsilyloxyethyl)-2-thienyl]-2-phenylethene (46). To a solution of benzyltriphenylphosphonium bromide (5.14 g, 11.9 mmol, 1.2 eq.) in THF (80 ml) was added *n*-butyllithium (7.70 ml, 1.52 mol dm^{-3} *n*-hexane solution, 11.7 mmol, 1.2 eq.) at 0°C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 1 h at this temperature. To the mixture was added a solution of **45** (3.87 g, 9.81 mmol, 1.0 eq.) in THF (40 ml), and the mixture was stirred for further 2 h. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate five times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the

drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (10%) as eluent, to give 4.47 g (9.54 mmol) of compound **46** as a mixture of *E*- and *Z*-isomers (*E* : *Z* = 60 : 40) as a yellow oil in 97% yield. **46**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.03 (s, 9H, *Z*-isomer), 1.07 (s, 9H, *E*-isomer), 1.26 (d, $J/\text{Hz} = 6.3$, 3H, *Z*), 1.35 (d, $J/\text{Hz} = 6.3$, 3H, *E*), 4.78 (q, $J/\text{Hz} = 6.3$, 1H, *Z*), 4.85 (q, $J/\text{Hz} = 6.3$, 1H, *E*), 6.52 (d, $J/\text{Hz} = 12.0$, 1H, *Z*), 6.60 (d, $J/\text{Hz} = 12.0$, 1H, *Z*), 6.76 (s, 1H, *Z*), 6.85 (s, 2H, *E*), 6.89 (s, 1H, *Z*), 6.94 (s, 1H, *E*), 7.13 (s, 1H, *Z*), 7.17 (s, 1H, *Z*), 7.19 - 7.47 (m, 21H, *E* and *Z*), 7.52 (dd, $J/\text{Hz} = 8.1, 1.2$, 2H, *Z*), 7.56 (dd, $J/\text{Hz} = 8.1, 1.2$, 2H, *E*), 7.66 (dd, $J/\text{Hz} = 8.1, 1.5$, 2H, *Z*), 7.70 (dd, $J/\text{Hz} = 8.1, 1.5$, 2H, *E*). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 468 (M^+ , 12), 411 (91), 367 (24), 213 (25), 199 (100). Found: m/z 468.1975. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{OSSI}$: M, 468.1943. IR (neat) ν/cm^{-1} 2961, 2929, 2857, 1739, 1589, 1427, 1112, 1086, 915, 822, 741. $[\alpha]_{589}^{19, \text{AcOEt}} = +129.5^\circ$.

(R)-1-(1-*tert*-Butyldiphenylsilyloxyethyl)naphtho[2,1-b]thiophene (47). To a solution of **46** (0.506 g, 1.08 mmol, 1.0 eq.) in nitrogen-saturated hexane (200 ml) was added iodine (0.304 g, 1.20 mmol, 1.1 eq.) and methyloxirane (0.25 ml, 3.58 mmol, 3.3 eq.), and the mixture was irradiated with UV light from a water-filtered high pressure mercury lamp for 20 h under a nitrogen atmosphere with vigorous stirring. The reaction mixture was washed with 10% aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and 10% aq. NaHCO_3 successively, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. This experimental cycle was repeated seven more times in the similar manner to consume 4.07 g of **46**, 2.45 g of iodine, and 2.00 ml of methyloxirane in all. The combined residue was purified by column chromatography on silica gel using hexane as eluent, to give 2.85 g (6.11 mmol) of compound **47** as a yellow oil in 70% yield. **47**: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.11 (s, 9H), 1.53 (s, 3H), 5.87 (br s, 1H), 7.20 (t, $J/\text{Hz} = 7.2$, 2H), 7.30 (t, $J/\text{Hz} = 7.3$, 1H), 7.35 - 7.52 (m, 5H), 7.52 - 7.66 (br s, 2H), 7.70 (d, $J/\text{Hz} = 8.7$, 1H), 7.80 (dd, $J/\text{Hz} = 7.7, 1.3$, 2H), 7.84 (d, $J/\text{Hz} = 8.7$, 2H), 7.92 (t, $J/\text{Hz} = 4.7$, 2H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 466 (M^+ , 3), 409 (96), 365 (55), 211 (26), 199 (100), 178 (22). Found: m/z 466.1820. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{OSSI}$: M, 466.1787. IR (neat) ν/cm^{-1} 2930, 2857, 1739, 1589, 1512, 1471, 1427, 1240, 1135, 986, 906, 868, 740. $[\alpha]_{589}^{19, \text{AcOEt}} = +11.5^\circ$.

(R)-1-(1-Hydroxyethyl)naphtho[2,1-b]thiophene (48). To a solution of **47** (2.79 g, 5.98 mmol, 1.0 eq.) in THF (50 ml) was added a solution of tetra butylammonium fluoride (1.73 g, 6.60 mmol, 1.1 eq.) in THF (50 ml) at 0 °C over the period of 1 h, and the mixture was stirred for 5.5 h at this temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate six times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (7, 25%) as eluent, to give compound **48** as a white solid in quantitative yield. **48**: Mp 112 - 113 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.81 (d, J/Hz = 6.4, 3H), 2.09 (d, J/Hz = 4.9, 1H), 5.81 (quint, J/Hz = 5.8, 1H), 7.54 (ddd, J/Hz = 8.1, 7.0, 1.1, 1H), 7.64 (ddd, J/Hz = 8.5, 7.0, 1.5, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.75 (d, J/Hz = 8.9, 1H), 7.87 (d, J/Hz = 8.9, 1H), 7.97 (dd, J/Hz = 7.9, 1.5, 1H), 8.63 (dd, J/Hz = 8.5, 0.6, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 228 (M⁺, 83), 213 (46), 199 (100), 185 (70). Found: m/z 228.0639. Calcd for C₁₄H₁₂OS: M, 228.0609. IR (Nujol) ν/cm⁻¹ 3311, 2962, 2866, 2726, 1233, 970, 886, 801, 779. [α]_D^{19, AcOEt}₅₈₉ = + 39.5 °.

(R)-1-(1-Methoxymethoxyethyl)naphtho[2,1-b]thiophene (49). To a mixture of **48** (0.713 g, 3.12 mmol, 1.0 eq.) and 4-dimethylaminopyridine (0.0975 g, 0.798 mmol, 0.3 eq.) in triethylamine (4 ml, 28.9 mmol, 9.2 eq.) was added chloromethyl methyl ether (0.70 ml, 9.22 mmol, 3.0 eq.) at 0 °C, and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5, 7, 20%) as eluent, to give 0.304 g (1.12 mmol) of compound **49** as a colorless oil in 36% yield. **49**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.73 (d, J/Hz = 6.4, 3H), 3.46 (s, 3H), 4.76 (d, J/Hz = 6.8, 1H), 4.79 (d, J/Hz = 6.8, 1H), 5.72 (q, J/Hz = 6.4, 1H), 7.53 (ddd, J/Hz = 8.1, 6.9, 1.1, 1H), 7.63 (ddd, J/Hz = 8.7, 6.9, 1.7, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.74 (d, J/Hz = 8.7, 1H), 7.87 (d, J/Hz = 8.7, 1H), 7.97 (dd, J/Hz = 8.0, 1.5, 1H), 8.53 (d, J/Hz = 8.3, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 272 (M⁺, 78), 225 (34), 212 (100), 197 (72), 178 (36). Found: m/z 272.0832. Calcd for C₁₆H₁₆O₂S: M, 272.0871. IR (neat) ν/cm⁻¹ 2981, 2886, 2820, 2349, 1587, 1512, 1157, 1096, 918, 696. [α]_D^{19, AcOEt}₅₈₉ = + 145.2 °.

(R)-1-[1-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-naphtho[2,1-b]thienyl]heptafluorocyclopentene (50). To a solution of **49** (0.276 g, 1.01 mmol, 1.0 eq.) in THF (5 ml) was added *tert*-butyllithium (1.40 ml, 1.46 mol dm⁻³ pentane solution, 2.04 mmol, 2.0 eq.) at -78 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 75 min at this temperature. To the mixture was added octafluorocyclopentene (1.50 ml, 11.7 mmol, 11.6 eq.) at one portion, and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate five times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (3%) as eluent, to give 0.405 g (0.873 mmol) of compound **50** as a yellow oil in 86% yield. **50**: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.79 (d, J/Hz = 6.6, 3H), 3.35 (s, 3H), 4.60 (d, J/Hz = 6.6, 1H), 4.63 (d, J/Hz = 6.6, 1H), 5.47 (br s, 1H), 7.57 (ddd, J/Hz = 7.9, 6.6, 1.3, 1H), 7.63-7.70 (m, 1H), 7.84 (s, 2H), 7.97 (dd, J/Hz = 7.9, 2.0, 1H), 8.94 (br s, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 464 (M⁺, 90), 417 (27), 403 (60), 400 (100), 388 (42). Found: m/z 464.0689. Calcd for C₂₁H₁₅F₇O₂S: M, 464.0681. IR (neat) ν/cm⁻¹ 2893, 2349, 1710, 1387, 1367, 1330, 1277, 1204, 1097, 974, 785. [α]_D^{19, AcOEt}₅₈₉ = +29.5 °.

(R)-1-[1-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-naphtho[2,1-b]thienyl]-2-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)hexafluorocyclopentene ((R)-4O) and its ring-closed form ((R)-4C). To a solution of **41** (0.150 g, 0.597 mmol, 3.7 eq.) in anhydrous ether (3 ml) was added *tert*-butyllithium (0.40 ml, 1.59 mol dm⁻³ pentane solution, 0.636 mmol, 4.0 eq.) at -78 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 30 min at this temperature. To the mixture was added a solution of **50** (0.0742 g, 0.160 mmol, 1.0 eq.) in ether (1 ml), and the mixture was stirred for 1 h at this temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5%) as eluent to remove starting material. To a solution of the obtained mixture of **(R)-4O** and a non-photochromic byproduct in ethyl acetate (100 ml) was irradiated with 366 nm for 30 min. After the solvent was removed *in vacuo*, the residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5%) as eluent, to give 0.0294 g (0.0515 mmol) of compound **(R)-4C** as a red amorphous solid in 32% yield. The colored form **(R)-4C** thus obtained was then irradiated with visible light for 2 h in ethyl acetate to give

(R)-4O as a yellow solid in quantitative yield. **(R)-4C**: $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.00 (d, $J/\text{Hz}=6.6$, 3H, minor diastereomer), 1.11 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 3H, major diastereomer), 1.39 (s, 3H, minor), 1.42 (s, 3H, major), 1.99 (s, 3H, major), 2.04 (s, 3H, minor), 2.18 (s, 3H, major), 2.30 (s, 3H, minor), 3.25 (s, 3H, minor), 3.30 (s, 3H, major), 4.05 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, minor), 4.31 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, minor), 4.47 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, major), 4.75 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, major), 5.12 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, minor), 5.23 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H, major), 7.31 (d, $J/\text{Hz} = 8.6$, 1H, major), 7.32 (d, $J/\text{Hz} = 8.6$, 1H, minor), 7.41 - 7.49 (m, 1H, major), 7.51 - 7.56 (m, 1H, minor), 7.58 (ddd, $J/\text{Hz} = 7.9, 6.6, 1.3$, 1H, major), 7.68 - 7.77 (m, 2H, minor), 7.79 (d, $J/\text{Hz} = 8.6$, 1H, major), 7.84 (dd, $J/\text{Hz} = 7.9, 1.3$, 1H, major), 7.88 - 7.95 (m, 1H, minor), 8.61 (d, $J/\text{Hz} = 8.6$, 1H, major), 8.83 (d, $J/\text{Hz} = 7.9$, 1H, minor). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 570 (M^+ , 1), 526 (33), 494 (7), 481 (100), 466 (100), 451 (12). Found: m/z 570.1122. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$: M, 570.1122. IR (neat) ν/cm^{-1} 2925, 2854, 2349, 1647, 1545, 1336, 1277, 1184, 1127, 1049, 976, 919, 810, 777. $[\alpha]_{\text{D}}^{35, \text{AcOEt}}_{633} = -1614^\circ$. **(R)-4O**: Mp 159 - 160 $^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 1.03 (d, $J/\text{Hz} = 6.8$, 3H, minor conformer), 1.10 (d, $J/\text{Hz} = 6.8$, 3H, major conformer), 1.76 (s, 3H, minor), 2.07 (s, 3H, major), 2.10 (s, 3H, minor), 2.19 (s, 3H, major), 2.25 (s, 3H, minor), 2.51 (s, 3H, major), 3.37 (s, 3H), 4.55 (d, $J/\text{Hz} = 1.5$, 2H), 5.05 (br s, 1H), 7.52 (ddt, $J/\text{Hz} = 7.8, 6.8, 1.2$, 1H), 7.56 - 7.63 (m, 1H), 7.80 (dd, $J/\text{Hz} = 8.8, 1.7$, 1H), 7.83 (dd, $J/\text{Hz} = 8.8, 1.7$, 1H), 7.92 (dd, $J/\text{Hz} = 8.1, 1.5$, 1H), 9.23 (br s, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 570 (M^+ , 47), 526 (21), 508 (50), 494 (12), 481 (100), 466 (43). Found: m/z 570.1121. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$: M, 570.1122. IR (KBr) ν/cm^{-1} 2931, 2361, 1731, 1633, 1510, 1343, 1272, 1195, 1132, 1065, 1042, 1013, 917, 809, 744. $[\alpha]_{\text{D}}^{33, \text{AcOEt}}_{633} = +48.1^\circ$.

3.4.4.2 Optical purity and specific optical rotation of chiral alcohol

The measurement of optical purity of a chiral alcohol **42** on a chiral HPLC was not successful because the chromatogram of each enantiomer overlapped and broadened significantly. The optical purity of **42** was measured on its acetate **43** whose optical purity is equal to that of **42** in principle. A 1.99 mg of **43** (colorless liquid) was dissolved in *n*-hexane (HPLC grade, 10 ml) completely to prepare a $1.17 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-hexane solution. For the reference of the analysis, 1.40 mg of racemic **43** was dissolved in 10 ml of *n*-hexane to prepare an $8.22 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-hexane solution in a similar manner. The 10 μl of the solution of optically-enriched **43** was injected into an HPLC (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector (Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a chiral column (Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm) to determine the

enantiomer excess of optically-enriched alcohol. The measurement conditions were as follows.

Stationary phase: Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm

Detection wavelength: 254 nm

Moving phase: *n*-hexane

Flow rate: 1.0 ml min⁻¹

The ratio of the enantiomers was determined based on the area of chromatograms, and the ratio was corrected by comparing with the chromatograms of racemic one on the same conditions because the tailing behavior of each enantiomer detected at different moving time should become different ones.

A 3.19 mg of optically-enriched **42** (colorless liquid) was dissolved in *n*-hexane (HPLC grade, 5 ml) completely to prepare a 4.98×10^{-3} mol dm⁻³ (0.0638 g dl⁻¹) *n*-hexane solution, and the specific optical rotation value of **42** was measured on this solution in a 10cm path length cell detected at 589 nm on a JASCO DIP-1000 polarimeter. The ambient temperature was kept at 19.1 °C through the measurement.

3.4.4.3 Photochromic reactions

A 9.62 mg of (*R*)-**4C** was dissolved in CHCl₃ (25 ml) to prepare a 6.74×10^{-4} mol dm⁻³ CHCl₃ solution. A 2 ml of this solution was separated and the solvent was removed *in vacuo*, and then dissolved in ethyl acetate (Spectrochemical analytical grade, 10 ml) to prepare a 1.35×10^{-4} mol dm⁻³ ethyl acetate solution for photochromic reactions.

Photochromic reactions were carried out by irradiation with 366 nm light from an Hg lamp (0.832 mW cm⁻², for conversion from *O*-form to PSS) and 506 nm light from a Xe lamp (1.62 mW cm⁻², for conversion from *C*- to *O*-form) those were separated by appropriate glass and / or water filters. These lights were irradiated to a 1.35×10^{-4} mol dm⁻³ ethyl acetate solution in a 10 mm path length quartz cell, and the absorption spectra were recorded several times on a JASCO V-550 UV/Vis spectrophotometer.

The ratio of the photoisomers was determined based on the change in the concentration of *C*-form during photoreaction. The relationship between C_O (concentration of *O*-form) and C_C (concentration of *C*-form) follows the equation (3.4.3.1).

$$C_O + C_C = C(\text{constant}) \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.1)$$

The C_C can be easily measured from the absorbance at visible region where O -form has no absorption, the absorption coefficient ϵ_C at that wavelength, and cell length d by the equation as shown below.

$$A_C = \epsilon_C C_C d \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.2)$$

As a result, C_O and C_C can be calculated from equation (3.4.4.1) and (3.4.4.2). The conversion ratio from O - to C -form is calculated from C_O and C_C at the photostationary state (PSS).

3.4.4.4 Quantum yields

The quantum yield ϕ is defined to be the ratio of the number of photochemically reacting molecules to the number of photon absorbed by them, and the quantum yield from component A to B is describe as ϕ_{AB} .

When a light is irradiated to a photochromic solution and the number of reacted molecules after absorbing light is “n”, the change in the concentration of component i is described by the equations as shown below.

$$dC_i / dt = (-\sum_j k_{ij} C_i + \sum_j k_{ji} C_j) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.3)$$

$$k_{ij} = \epsilon_i \phi_{ij} I_0 \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.4)$$

$$A = \sum_i \epsilon_i C_i d \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.5)$$

$$(i, j = 1, 2, \dots, n, i \neq j)$$

C_i : Concentration of component i

t : Irradiation time

A : Absorbance of the solution at the irradiation wavelength

ϵ_i : Molar absorption coefficient of component i at the irradiation wavelength

ϕ_{ij} : Quantum yield converting from i to j at the wavelength

I : Irradiation intensity

d : Cell length

The quantum yields of both photochromic reactions were calculated. When 366 nm light is irradiated onto a diarylethene photochrome, photocyclization ($O \rightarrow C$) and cycloreversion ($C \rightarrow O$) reaction proceed simultaneously. As a result, the change of concentration of each component is described by the equations as shown below.

$$dC_O / dt = (-k_{OC} C_O + k_{CO} C_C) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.6)$$

$$dC_C / dt = (-k_{CO} C_C + k_{OC} C_O) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.7)$$

These differential equations can not be solved analytically, so Runge-Kutta method is applied to estimate approximate values by using actual concentration of each component to minimize the error Δ

$$\Delta = \sum_i \sum_{t_h} [C_{i,calc}(t_h) - C_{i,obs}(t_h)]^2 \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.8)$$

via systematical changing of k_{ij} where $C_{i,calc}(t_h)$ is calculated concentration and $C_{i,obs}(t_h)$ is actual concentration calculated in chapter 3.4.4.3. From the combination of the most suitable k_{ij} , ϵ_i , and I_0 , ϕ_{ij} can be estimated.

When 506 nm light is irradiated onto diarylethene photochrome, only cycloreversion ($C \rightarrow O$) reaction proceeds. As a result, the change of concentration of each component is described by the equations as shown below.

$$dC_C / dt = (-k_{CO} C_C) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.9)$$

The equation (3.4.4.9) can be solved analytically to give the equation (3.4.4.10).

$$\log(10^{A(t)} - 1) = -k_{CO} \cdot t + \log(10^{A(0)} - 1) \quad \cdot \cdot \cdot (3.4.4.10)$$

The relationship between the $\log(10^{A(t)} - 1)$ value and the irradiation time t obtained from photoreaction experiment gives photoreaction rate coefficient k_{CO} , where $A(0)$ is absorbance before visible light irradiation. From the combination of k_{CO} , ϵ_C , and I_0 , ϕ_{CO} can be estimated.

3.4.4.5 Diastereoselectivity

Measurements of diastereoselectivity of (*R*)-**4** on a silica gel or on a chiral HPLC were not successful because of complicated chromatograms. The diastereoselectivity was measured successfully on ¹H NMR spectrum of (*R*)-**4C** obtained by irradiation with 366 nm light to (*R*)-**4O** in ethyl acetate followed by separation on silica gel column chromatography.

3.4.4.6 Specific optical rotation

The specific optical rotation values of (*R*)-**4C**, (*R*)-**4O**, and PSS were measured on a 1.35 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ (0.00770 g dl⁻¹) ethyl acetate solution in a 10 cm path length cell at 633 nm using a He-Ne laser on a JASCO DIP-1000 polarimeter. The optical rotation measurements were carried out first on its *C*-form, then *O*-form after irradiation with 506 nm light (1.62 mW cm⁻²) passing through appropriate filters from a xenon lamp to the solution of (*R*)-**4C** for 30 min, and PSS after irradiation with 366 nm light (0.832 mW cm⁻²) passing through appropriate filters from a high-pressure mercury lamp to the solution of (*R*)-**4O** for 20 min. The ambient temperature was 33.0 - 35.6 °C through the measurements.

3.4.4.7 Optical rotatory dispersion

The optical rotatory dispersion measurements of (*R*)-**4O** and (*R*)-**4C** were carried out on a 1.01 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ (0.00575 g dl⁻¹) ethyl acetate solution in a 10 mm path length quartz cell on a JASCO J-820 spectropolarimeter with an ORD M-401 attachment. The optical rotatory dispersion measurements were carried out first on its *C*-form, then *O*-form after irradiation with 506 nm light passing through appropriate filters from a xenon lamp to the solution of (*R*)-**4C**.

3.4.4.8 Circular dichroism

The circular dichroism measurements of (*R*)-**4O** and (*R*)-**4C** were carried out on a 1.01 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ ethyl acetate solution in a 10 mm path length quartz cell on a JASCO J-820 spectropolarimeter. The circular dichroism measurements were carried out first on its *C*-form, then *O*-form after irradiation with 506 nm light passing through appropriate filters from a xenon lamp to the solution of (*R*)-**4C**.

3.5 参考文献

- 1) (a) Y. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **100**, 1717 (2000).
(b) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, and E. M. Geertsema, *Chem. Rev.*, **100**, 1789 (2000).
- 2) (a) M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3420 (1955).
(b) H. Wynberg, M. B. Groen, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5339 (1968).
(c) H. Nakagawa, S. Ogashiwa, H. Tanaka, K. Yamada, H. Kawazura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1903 (1981).
- 3) (a) D. Bogaert-Verhoogen, R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.*, 3045 (1967).
(b) L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.*, **56** 3769 (1991).
(c) B. Yang, L. Liu, T. J. Katz, C. A. Liberko, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8993 (1991).
(d) D. E. Pereira, G. L. Clauson, N. J. Leonard, *Tetrahedron*, **43**, 4931 (1987).
- 4) (a) H. Wynberg, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 65 (1971).
(b) R. H. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 649 (1974).
(c) 大須賀 秀次, 鈴木 仁美, 有合化, **52**, 1020 (1994).
- 5) M. B. Groen, H. Schadenberg, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 2797 (1971).
- 6) (a) R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron*, **30**, 347 (1974).
(b) J. H. Borkent, W. H. Laarhoven, *Tetrahedron*, **34**, 2565 (1978).
- 7) (a) D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, G. W. Frank, T. W. Powers, K. N. Trueblood, *Nature*, **232**, 124 (1971).
(b) D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3492 (1972).
- 8) J. Tribut and R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2839 (1972).
- 9) 奥山 智幸, 横浜国立大学大学院 工学研究科 物質工学専攻 平成 13 年度博士論文
- 10) (a) 白石 英則, 横浜国立大学大学院 工学研究科 物質工学専攻 平成 12 年度修士論文
(b) 関 佳奈子, 横浜国立大学大学院 工学府 機能発現工学専攻 平成 14 年度修士論文
(c) 中村 卓裕, 横浜国立大学大学院 工学府 機能発現工学専攻 平成 17 年度修士論文
- 11) 荒井 拓也, 横浜国立大学大学院 工学府 機能発現工学専攻 平成 16 年度修士論文

- 12) C. Dolain, H. Jiang, J-M. Léger, P. Guionneau, I. Huc, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12943 (2005).
- 13) M. Kose, unpublished data.
- 14) M. Kose, M. Shinoura, Y. Yokoyama, and Y. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, **69**, 8403 (2004).
- 15) K. Uchida and M. Irie, *Chem. Lett.*, 969 (1995)
- 16) 内田 聡一、横浜国立大学大学院 工学研究科 物質工学専攻 平成7年度博士論文.
- 17) M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2968 (1971).

第4章

光環化反応におけるジアステレオ選択性

および旋光度変化の向上

4.1 緒言

4.1.1 置換基間の静電反発によるジアステレオ選択性の向上

第2章および第3章で示したジアリールエテンは、一方の芳香環上のキラルな置換基と他方の芳香環との立体反発と静電反発によってジアステレオ選択的フォトクロミズムを発現するものであった。すなわち、allylic 1,3-strain によって立体配座が固定された、キラルな1-メトキシメトキシエチル基 (あるいはそれに順ずる置換基) と、対面する芳香環2位のメチル基との立体反発、イオウ原子との静電反発によって、ジアリールエテン開環体が一方のらせん配座へ大きく偏ることでジアステレオ選択性を発現させる、というコンセプトの下で分子設計・合成・解析を行なった。実際、(R)-1 と(R)-4 は高いジアステレオ選択的フォトクロミズムを示した。

一方で、この非対称構造のために、立体反発と静電反発を働かせようとする、キラルな置換基と対面する第二の芳香環の、パーフルオロシクロペンテン環に対する接続位置が3位に限定された。そのため、この第二の芳香環にヘリセン構造を導入しようとする、S字構造になってしまい (Chart 3.1.5)、大きなヘリセン構造を持たせることができないというジレンマが生じた。

これとは対照的に、光学活性置換基を持つ芳香環を分子内に二つ持つ、対称型のジアリールエテンでは、置換基上の酸素原子とイオウ原子間の静電反発に加えて、同じ置換基同士の静電反発が大きく働くことが考えられる (Chart 4.1.1)。

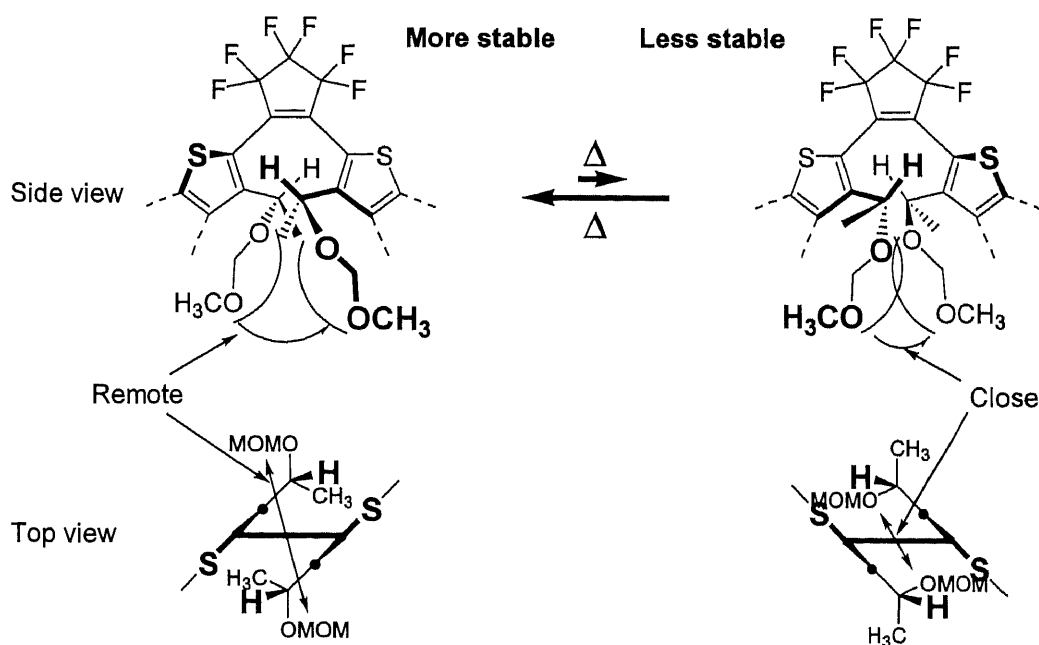


Chart 4.1.1 Electronic repulsion between MOMO groups

これは C_2 対称構造のために、ジアリールエテン開環体の不安定ならせん配座においては、両者の距離が非常に接近するためである。従って、これまで以上に高いジアステレオ選択性を発現するものと期待される。また、この置換基間の反発がこれまでの側鎖置換基と芳香環の間の反発以上に大きいのであれば、高いジアステレオ選択性発現の条件であった、キラルな置換基と対面する芳香環はパーフルオロシクロペンテンに3位で接続しなければならない、という条件から離れ、二つの芳香環がともに2位で接続する構造でありながら高いジアステレオ選択性を発現する可能性がある。この場合、ともに2位接続の複素芳香環はヘリセン構造を為す芳香環の数を容易に増やすことができるため、高いジアステレオ選択性によって、大きな旋光度変化をもたらす可能性がある。

4.1.2 キラリティーの増幅

分子内に同じ光学純度のキラルな置換基を二つ持っている場合、一つだけ持っている場合と比較して、分子全体の光学純度は向上する。例えば、 $R:S=a:1-a$ の比率で R に偏っている ($1>a>1-a$) 場合、単独のエナンチオマー過剰率は、

$$\begin{aligned} & [a - (1 - a)] / [a + (1 - a)] \times 100 \\ & = (2a - 1) \times 100\% ee \end{aligned} \quad \textcircled{1}$$

となる。これが分子内に二つあるとき、 $R-R$ 、 $R-S$ 、 $S-S$ の三つの異性体が存在することになる。三者の合成上の反応性が同じであるとすれば、それぞれの生成比率は、

$$(R-R) : (R-S) : (S-S) = a^2 : 2a(1-a) : (1-a)^2$$

となる。ここで、 $R-R$ と $S-S$ の関係はエナンチオマーであるが、これらと $R-S$ とはジアステレオマーの関係にある。従って、原理的には $R-S$ をカラムクロマトグラフィーなどの方法で分離、除去することが可能である。エナンチオマーの関係にある $R-R$ と $S-S$ のみを得ることができれば、その比率は、

$$(R-R) : (S-S) = a^2 : (1-a)^2$$

である。そのエナンチオマー過剰率は、

$$\begin{aligned} & [a^2 - (1-a)^2] / [a^2 + (1-a)^2] \times 100 \\ & = (2a-1) / [a^2 + (1-a)^2] \times 100\% \text{ ee} \end{aligned} \quad \textcircled{2}$$

となる。 $1 > a > 1-a (> 0)$ の関係から、

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} = (2a-1) \times 2a(a-1) / [a^2 + (1-a)^2] \times 100 < 0 \quad \textcircled{3}$$

となり、エナンチオマー過剰率は、 $\textcircled{2} > \textcircled{1}$ となることがわかる。例えば、 $R:S=95:5$ (90% ee) の場合、 $(R-R):(S-S)=95^2:5^2$ (99.45% ee) となり、 $R:S=90:10$ (80% ee) の場合でも、 $(R-R):(S-S)=90^2:10^2$ (97.56% ee) となるため、指数関数的にエナンチオマー過剰率が向上する。従って、多少、光学純度が低い化合物であっても分子内に二つ持つことで、ほぼ純粋なエナンチオマーとして入手することができる利点がある。

なお、 $R-S$ の開環体は、その鏡像が自分自身と同一になる、メソ化合物である。従って、開環体からせんに偏りはなく、開環体もエナンチオマーが等量生成するため、光反応に伴う旋光度の変化は観測されない (Chart 4.1.2)。

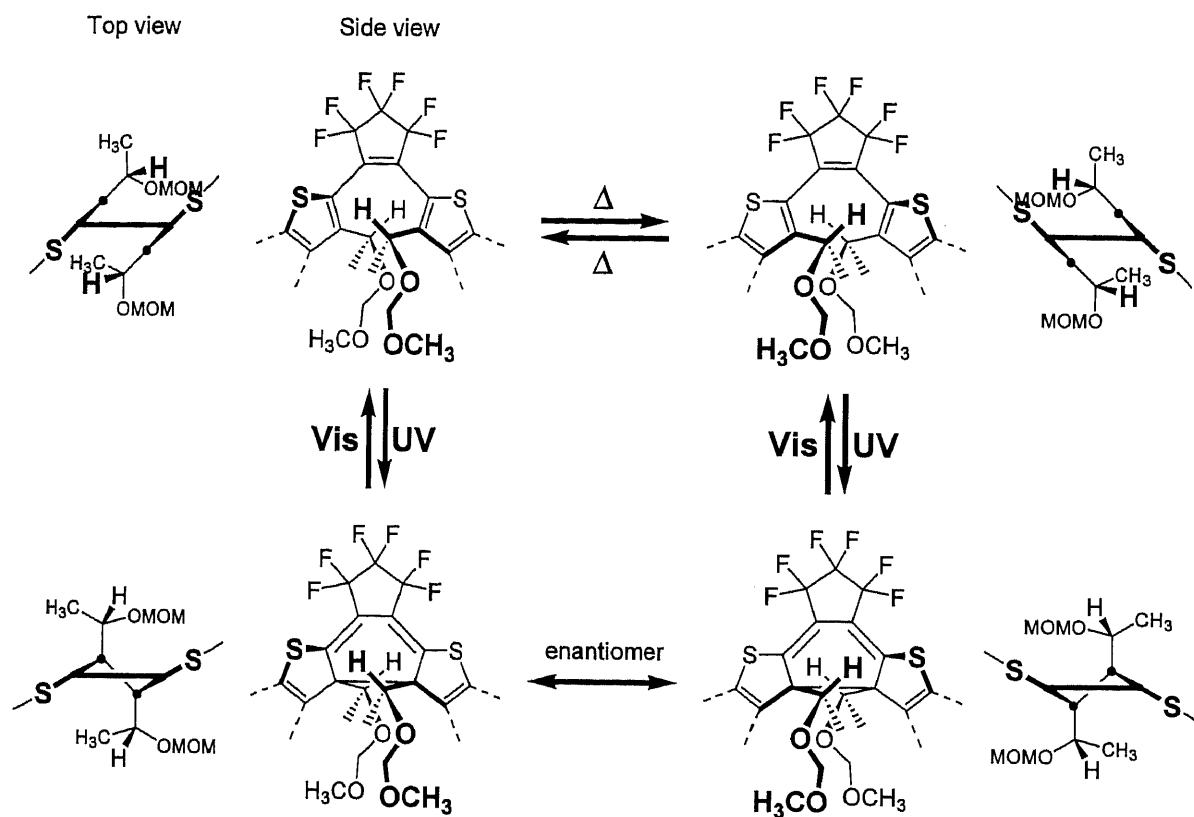


Chart 4.1.2 Photochromism of a meso-type diarylethene

4.1.3 目的

以上の考察から、Chart 4.1.3 に示すジアリールエテン **5** と **6** を合成し、フォトクロミズムに伴うジアステレオ選択性、旋光度変化、CD スペクトル変化を測定、検証することを目的とした。どちらも環化部分に二つのキラルなメトキシメトキシエチル基を有しているため、これらの間での静電反発によってジアステレオマー過剰率は大幅に向上するものと考えられる。**5** の閉環体 **5C** は **4C** と同じ[5]ジヒドロヘテロヘリセン構造を持っており、光反応に伴って同程度の旋光度変化が期待できる。また、**6** の閉環体 **6C** は **HE2C** と同じ[7]ジヒドロヘテロヘリセン構造を持っているが、ジアステレオ選択性の更なる向上によって **HE2** 以上の大きな旋光度変化が期待される。

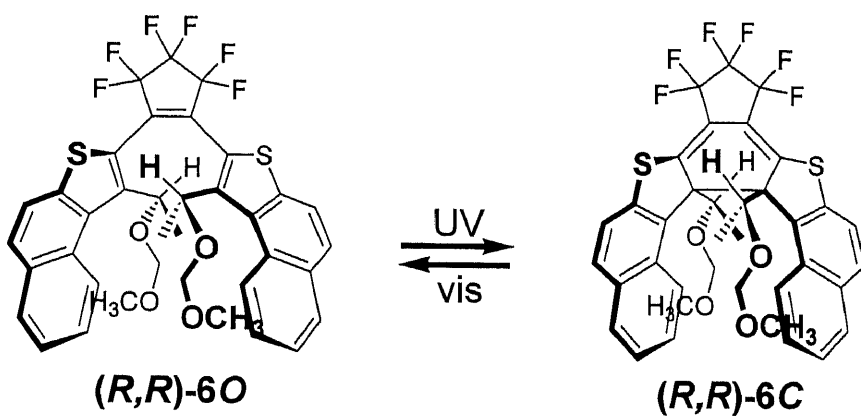
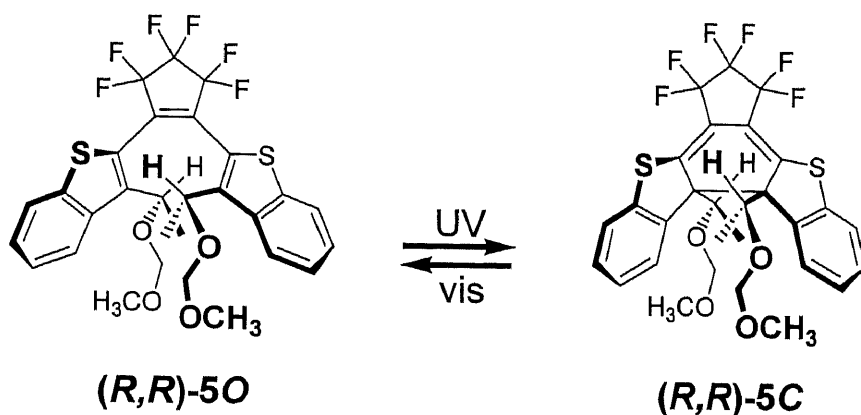


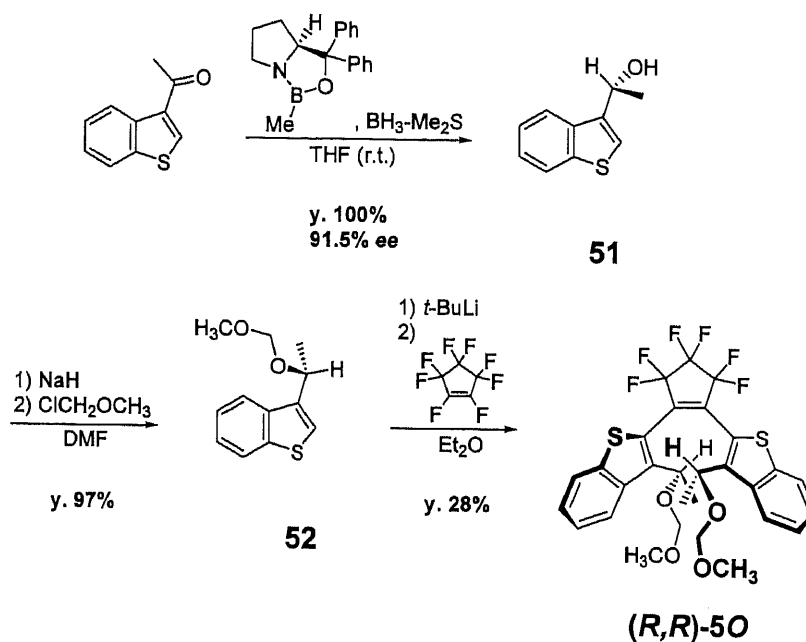
Chart 4.1.3 Helicenoid diarylethenes 5 and 6

4.2 結果および考察

4.2.1 ジアリールエテン 5

4.2.1.1 合成

(*R,R*)-50 の合成経路を Scheme 4.2.1.1 に示す。



Scheme 4.2.1.1 Synthetic procedure of (*R,R*)-50

3-アセチルベンゾチオフェンを原料に、(*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする、E. J. Corey の CBS 不斉ボラン還元を適用することで、化学収率 100%、光学純度 91.5% ee で、*R* の絶対立体配置を持つキラルアルコール 51 を合成した。この不斉還元では、ジアリールエテン(*R*)-10 や(*R*)-40 の合成で用いたボラン-THF 錯体ではなく、安定性や保存性に優れるボラン-ジメチルスルフィド錯体を用いた。しかし、THF 錯体と同じ温度条件下では還元反応が非常に遅く、選択性も低下してしまった。これは、安定なジメチルスルフィド錯体を用いたことにより、低温では触媒サイクルを経由する反応が著しく低下したため、非触媒還元が進行してしまったためと考えられる。温度条件を検討したところ、室温付近で最も選択性が良くなった。引き続き反応によって、目的のジアリールエテン(*R,R*)-50 を 3 段階で合成した。上述のメソ型の 5 も生成したが、これはカラムクロマトグラフィーで分離することができ、ほぼ純粋な(*R,R*)-50 を得た。

4.2.1.2 キラルアルコール **51** のエナンチオマー過剰率

CBS 不斉還元によって得られたキラルアルコール **51** の $2.47 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ *n*-ヘキサン溶液を調製し、キラルカラム (Daicel Chiralpac OD-H) を装着した HPLC に注入することで、*R* と *S* の各エナンチオマーの吸収ピーク面積 (検出波長 : 254 nm) の比率を求めた (Fig. 4.2.1.1(b))。ラセミアルコールの面積比を補正用リファレンスとして (Fig. 4.2.1.1(a))、エナンチオマー過剰率を算出した結果、91.5% *ee* となった。

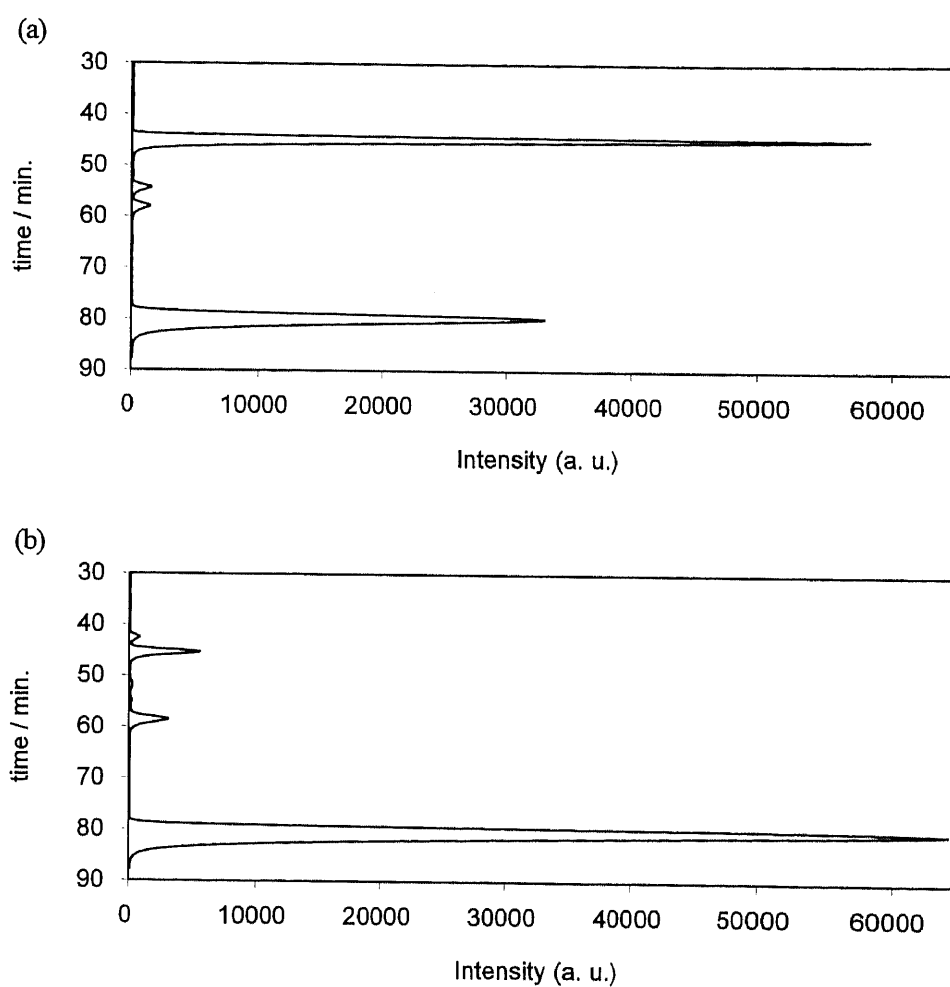


Fig. 4.2.1.1 HPLC chromatograms of (a) racemic **51** and (b) optically-enriched **51**

Daicel Chiralpac OD-H, 3% 2-PrOH / *n*-hexane, 0.5 ml min^{-1}

Detection wavelength: 254 nm

このクロマトグラムの中で、45分と80分に流出する**51**の各エナンチオマーの他に、54分と58分に流出する成分がある。これは、市販の3-アセチルベンゾチオフェンに微量に含まれている2-アセチルベンゾチオフェンの還元で生成する2-(1-ヒドロキシエチル)ベンゾチオフェン**10**の各エナンチオマーであることが、¹H NMR スペクトル測定、および Fig. 2.2.1 のクロマトグラムとの比較から判明した。

51の光学純度が91.5% ee (R:S = 95.8:4.2)であったことと、4.1.2 で示した光学純度の向上から、分子内に同じキラルな置換基を二つ持つ**5**のエナンチオマー過剰率は99.6% ee と見積もった。

4.2.1.3 キラルアルコール**51**の比旋光度および絶対立体配置

51の $3.42 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を用いて、比旋光度を測定した。ナトリウム D 線 (589 nm) における比旋光度の値は、20.2 °C において、+40.5°であった。従って、2.2.4 で述べたキラルアルコール**12**と同様、(S)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする CBS 不斉還元反応機構、および旋光度の符号から判断して、キラルアルコール**51**の絶対立体配置は R であると決定した。

4.2.1.4 吸収スペクトル

(**R,R**)-**50**の $1.58 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。この溶液に 366 nm の紫外光 (光強度: 0.167 mW cm^{-2}) を照射しながら任意の時間に吸収スペクトルを測定したところ、紫外光照射に伴って可視部に吸収が現れ、120 分経過したところで光定常状態に達した。この可視部の吸収は、着色した閉環体(**R,R**)-**5C**の生成によるものである。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 4.2.1.2 に示す。次に、光定常状態に達した溶液に 477 nm の可視光 (光強度: 0.241 mW cm^{-2}) を照射したところ、可視部の吸収が減少し、32 分経過したところで可視部の吸収は完全に消失した。光照射以前の(**R,R**)-**50**のそれとほぼ完全に同一となり、紫外光/可視光照射により可逆的なフォトクロミズムを示した。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 4.2.1.3 に示す。

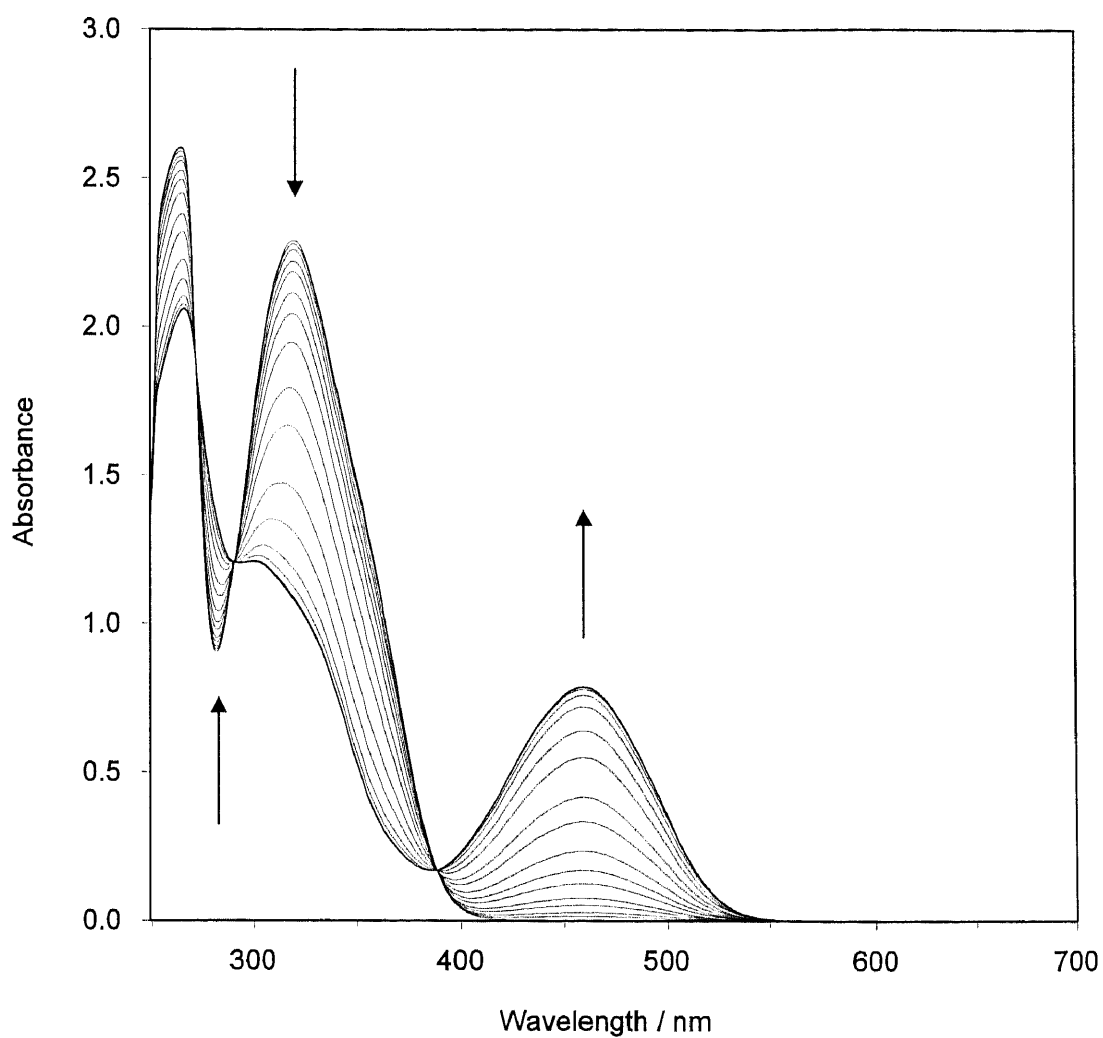


Fig. 4.2.1.2 The change in absorption spectra from *(R,R)*-5O to PSS

Concentration / mol dm⁻³: 1.58×10^{-4} in ethyl acetate

Light intensity / mW cm⁻²: 0.167 (366 nm)

Irradiation time / min: 0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30,

40, 55, 70, 90, 100, 110, 120

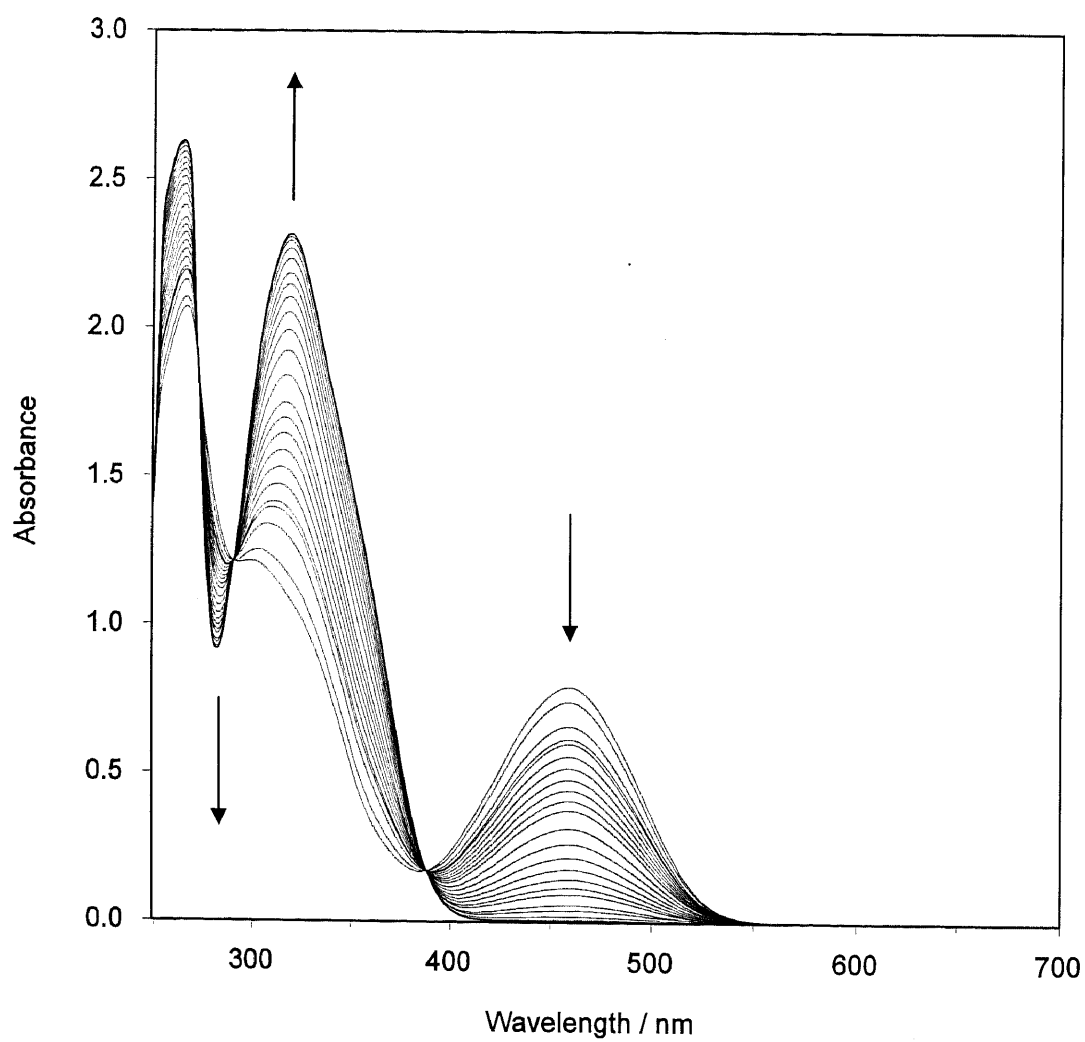


Fig. 4.2.1.3 The change in absorption spectra from PSS to *(R,R)*-5O

Concentration / mol dm⁻³: 1.58 x 10⁻⁴ in ethyl acetate

Light intensity / mW cm⁻²: 0.241 (477 nm)

Irradiation time / min: 0, 0.5, 1.3, 1.8, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7,

8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 19, 22, 25, 28, 32

4.2.1.5 変換率

4.2.1.4 で行なった、**(R,R)-5O** の $1.58 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液への 366 nm 光照射時に、任意の時間ごとに溶液の一部を、シリカゲルカラムを装着した HPLC に注入した。292 nm の紫外光により開環体と閉環体の両方を、460 nm の可視光により閉環体のみを検出した。紫外光照射前と光定常状態における HPLC クロマトグラムを Fig. 4.2.1.4 に示す。

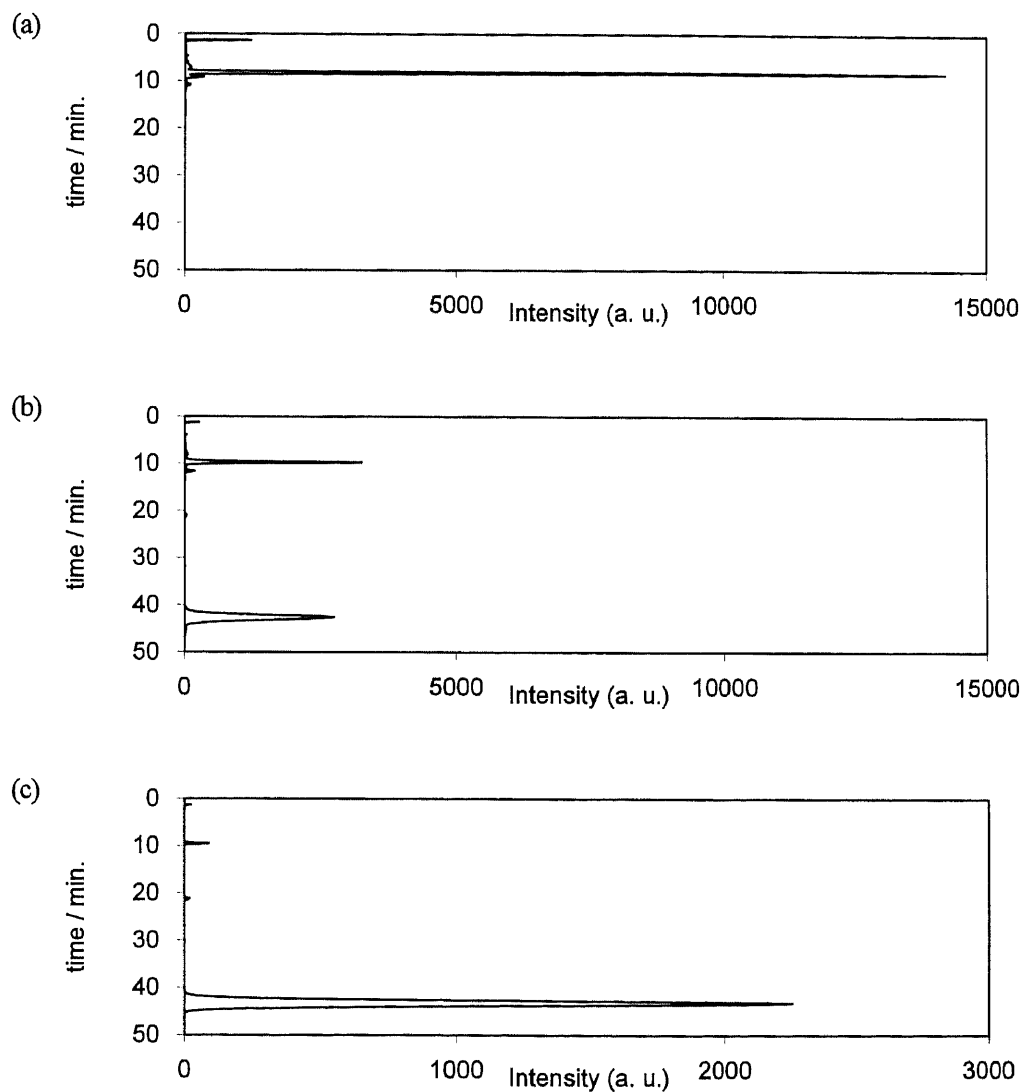


Fig. 4.2.1.4 HPLC chromatograms of **(R,R)-5**

Wakosil 5SIL, 5% AcOEt / *n*-hexane, 2.0 ml min^{-1}

(a) *O*-form (Detection wavelength: 292 nm)

(b) PSS (Detection wavelength: 292 nm)

(c) PSS (Detection wavelength: 460 nm)

Fig. 4.2.1.4 より、 (R,R) -5 C_{Minor} (少なく生成する閉環体) (流出時間: 9 分)、 (R,R) -5 O (10 分)、 (R,R) -5 C_{Major} (多く生成する閉環体) (43 分) の順に流出することがわかった。11 分および 21 分にもシグナルが検出されたが、これらはそれぞれ、わずかに含まれるメソ型の 5 の開環体と閉環体であると考えられる。メソ型の 5 を含む、 (R,R) -5 の $1.56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液の、光反応に伴うクロマトグラムの変化を Fig. 4.2.1.5 に示す。

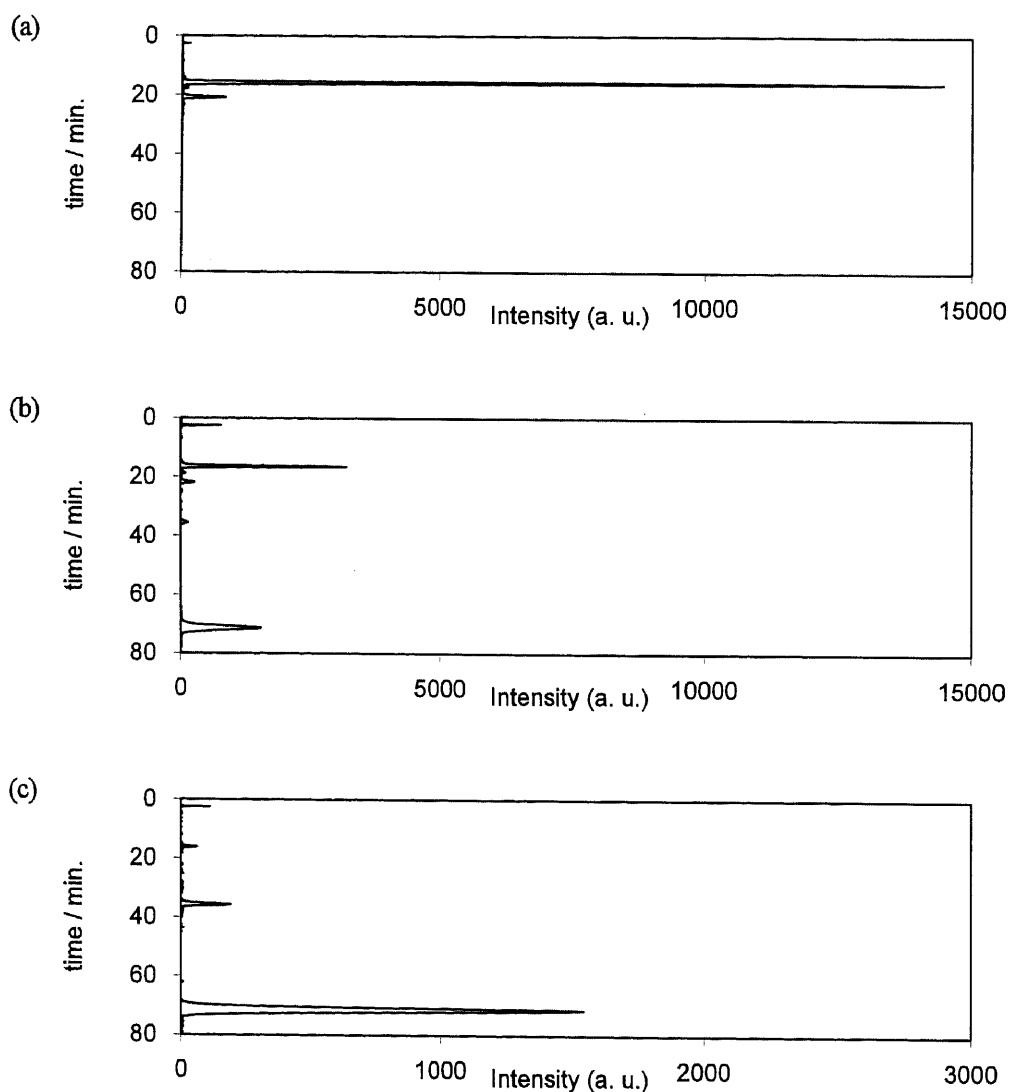


Fig. 4.2.1.5 HPCL chromatograms of (R,R) -5 and meso-5

Wakosil 5SIL, 5% AcOEt / *n*-hexane, 1.0 ml min^{-1}

(a) *O*-form (Detection wavelength: 313 nm)

(b) PSS (Detection wavelength: 313 nm)

(c) PSS (Detection wavelength: 460 nm)

各測定時間におけるこれらの HPLC クロマトグラムから、(R,R)-5 の開環体と閉環体の各濃度の時間経過を測定することで変換率を算出した。開環体と閉環体の吸収極大波長、モル吸光係数、および光定常状態における変換率を Table 4.2.1.1 に示す。

Table 4.2.1.1 Absorption spectral data of (R,R)-5, (R)-4, and HE2

	$\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon_{\max} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1})$		ratio at PSS
	O-form	C-form	$O/C_{\text{Major}}/C_{\text{Minor}}$
(R,R)-5 (AcOEt)	320 (14510)	459 (6770)	24.9 / 74.3 / 0.8
(R)-4 (AcOEt)	326 (10610)	498 (4830)	42.9 / 54.2 / 2.9
HE2 (toluene)	368 (14370)	485 (4750)	33 / 20 / 47 ^{a)}

a) Irradiation wavelength: 405 nm.

(R,R)-5O の極大吸収波長は、(R)-4O よりも更に 6 nm 短波長化し、モル吸光係数は増大した。3.2.2.3 でも述べたように、一般に、パーフルオロシクロペンテンに対してチオフェンの 2 位で接続するジアリールエテンでは、3 位接続のそれに比較して、開環体の吸収極大波長は長波長化し、閉環体の吸収極大波長は短波長化する傾向にある。これは、開環体の共役が長く、閉環体の共役が短くなるからである¹⁾。しかし、(R,R)-5 では、開環体、閉環体ともに吸収極大波長は(R)-4 や HE2 よりも短波長化した。また、(R,R)-5 のモル吸光係数は(R)-4 の約 1.4 倍に増加した。変換率は(R)-4 (57%) や HE2 (67%) と比較して向上し、75%となった。

4.2.1.6 蛍光スペクトル

(R,R)-5 の光反応に伴う蛍光スペクトル変化を測定した。(R,R)-5O の $1.58 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を用い、まず開環体の蛍光スペクトルを測定した。次いで、366 nm 光照射によって光定常状態とした後、再び蛍光スペクトルを測定した。さらに、開環体と光定常状態のそれぞれの溶液を 10 倍に希釈して $1.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を調製し、それぞれの蛍光スペクトルを測定した。励起波長は光環化反応と同じ、366 nm とした。蛍光スペクトル変化を Fig. 4.2.1.6 に示す。

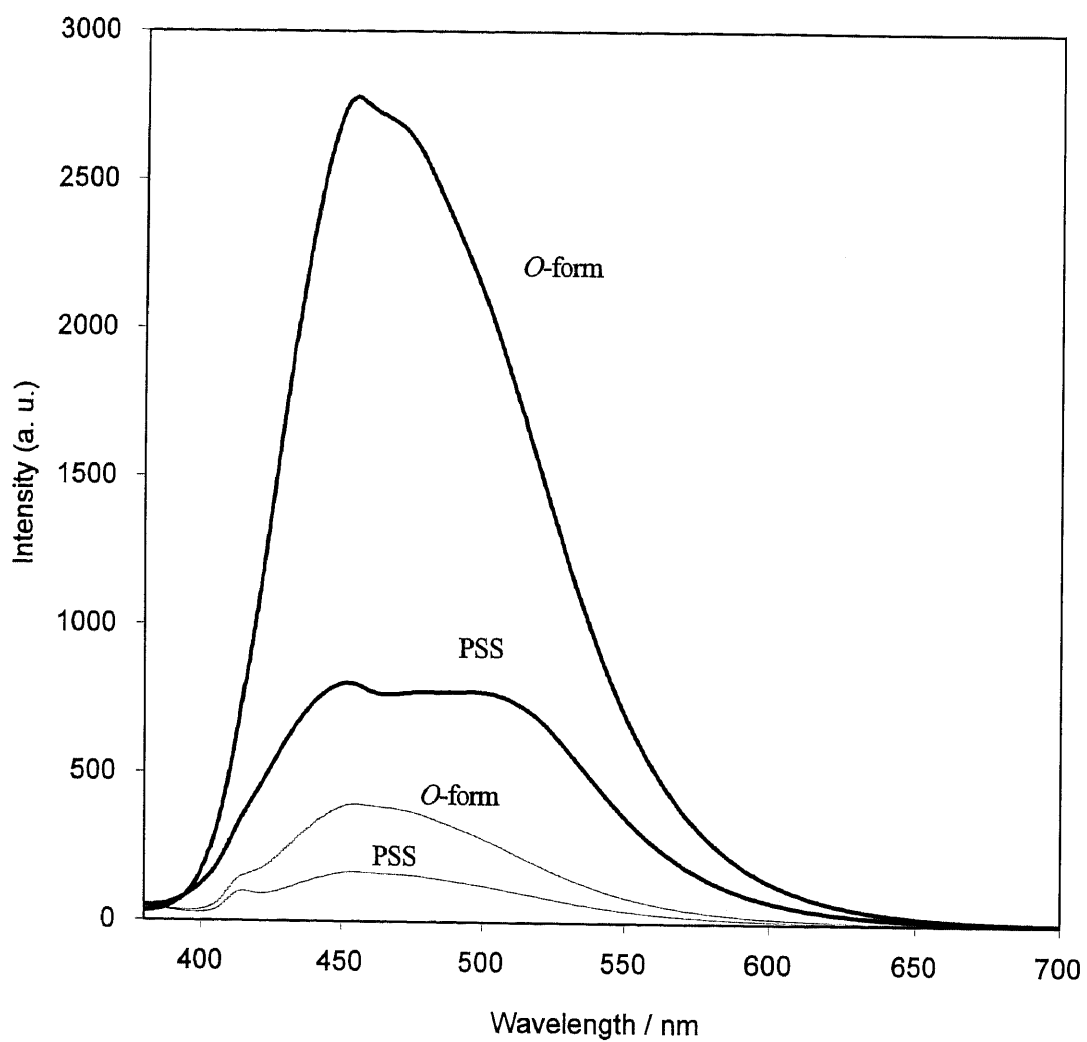


Fig. 4.2.1.6 Fluorescence spectra of (*R,R*)-5O and PSS

Concentration / mol dm⁻³: thin line: 1.58×10^{-5} in ethyl acetate

bold line: 1.58×10^{-4} in ethyl acetate

Excitation wavelength: 366 nm

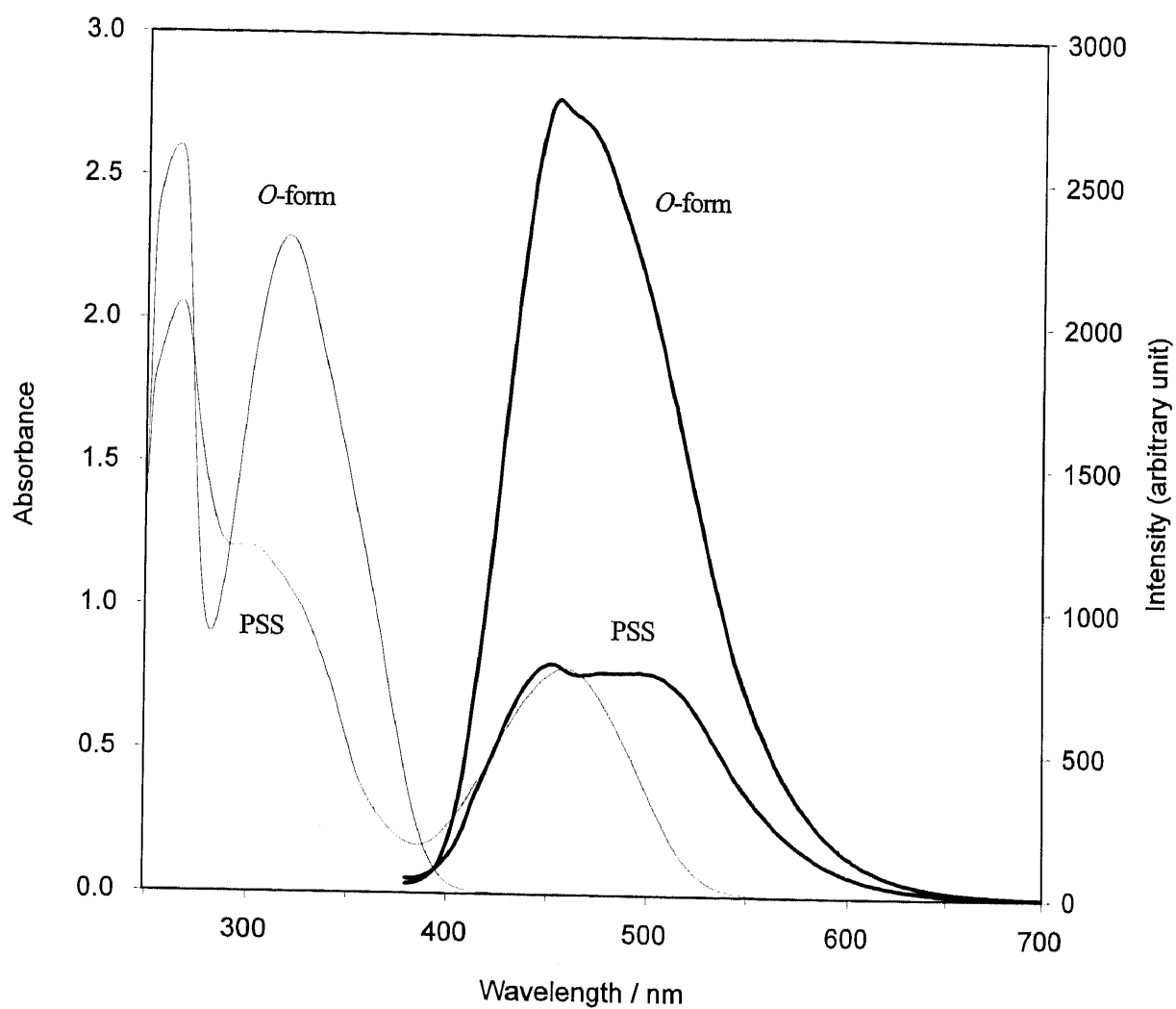


Fig. 4.2.1.7 Absorption (thin line) and fluorescence (bold line) spectra of *(R,R)*-5O and PSS

Concentration / mol dm⁻³: 1.58×10^{-4} in ethyl acetate

Excitation wavelength: 366 nm

Fig. 4.2.1.6に示すように、(R,R)-5Oは蛍光を発光することがわかった。その蛍光極大波長は455 nm、ストークスシフトは135 nmであった。

開環体は366 nm 光励起によって455 nm に極大値を持つ蛍光を発光するが、閉環体は459 nm に吸収極大波長を持つ吸収スペクトルを示しており、その裾野は560 nm 付近にまである (Fig. 4.2.1.7)。そのため、開環体が発する蛍光を閉環体が吸収する可能性がある。また、閉環体も366nm 励起によって蛍光を発する可能性もある。従って、光定常状態における蛍光スペクトルは、開環体の蛍光発光だけではなく、これを閉環体が吸収した結果と、閉環体そのものの蛍光発光の可能性を全て反映した、見かけの蛍光スペクトルである。実際、変換率と比較して蛍光強度の減少率は低下した。また、光定常状態における蛍光スペクトルには、開環体のスペクトルにはない、500 nm 付近を極大波長とするもう一つのピークが観測された。また、濃度を1/10にすると、開環体の蛍光強度は約1/7に減少しているが、光定常状態での蛍光強度は約1/5にしか減少しなかった上、500 nm 付近の発光が減少した。したがって、この蛍光強度の低下は、低濃度になったために分子間の距離が離れ、開環体の蛍光を閉環体が吸収する確率が減少したためと考えられる。500 nm 付近の発光は、開環体の発光を吸収した閉環体からの蛍光発光か、あるいはエキサイプレックスの発光の可能性が高い。

4.2.1.7 量子収率

4.2.1.5 での変換率の測定において、Table 4.2.1.1 のモル吸光係数の値と任意の照射時間における吸収スペクトルから求められる開環体と閉環体の各濃度、照射波長におけるそれぞれのモル吸光係数、および照射光強度の値を用いて、量子収率を算出した。閉環体は一成分として扱った。光反応量子収率の値を Table 4.2.1.2 に示す。

Table 4.2.1.2 Quantum yields of (R,R)-5, (R)-4, and HE1 in ethyl acetate

	366 nm irradiation		477 nm irradiation
	ϕ_{oc}	ϕ_{co}	ϕ_{co}
(R,R)-5	0.14	1.20	0.32
(R)-4	0.32	0.21	0.11
HE1 ^{a)}	0.27 ^{b)}	1.37 ^{b)}	0.66 ^{c)}

a) $3.06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, in toluene.

b) Irradiation wavelength: 405 nm.

c) Irradiation wavelength: 517 nm.

Table 4.2.1.2 から明らかなように、366 nm 光照射時に、**(R,R)-5** の開環量子収率が 1 を超えた。通常、フォトクロミック化合物の光反応では量子収率が 1 を超えることはない。これは、吸収した光子の数以上の分子が、光反応を起こすことはないためである。しかし、開環体が蛍光を発する場合には、量子収率が 1 を超える現象が見られることがある。奥山が合成した **HE10** は、光環化に用いる 405 nm の励起によって強い蛍光を発し、このときの開環量子収率は最大で 1.37 であった²⁾ (Table 4.2.1.2)。これは、開環体の励起によって発光した蛍光を開環体が吸収し、開環反応を起こすことで、見かけ上の開環量子収率が增大したためと考えられている。4.2.1.6 で示したように、**(R,R)-50** も **HE1** と同様に強い蛍光を発した。従って、紫外光照射時の開環量子収率の値は、開環体からの蛍光を開環体が吸収することによっても、開環反応が起きていることを示しているものと考えられる。閉環体を単離し、生成する開環体の量が無視できる、ごく短時間だけ 366 nm 光を照射することで算出される開環量子収率は、真の値に近似できるかもしれない。しかし、閉環体が 366 nm 光励起で蛍光を発し、それを自身が再吸収し開環反応を起こすのであれば、見かけ上は量子収率が水増しされる結果となり、正しい値を求めることができない。現時点では、蛍光の影響を考慮した、真の開環量子収率は求められていない。

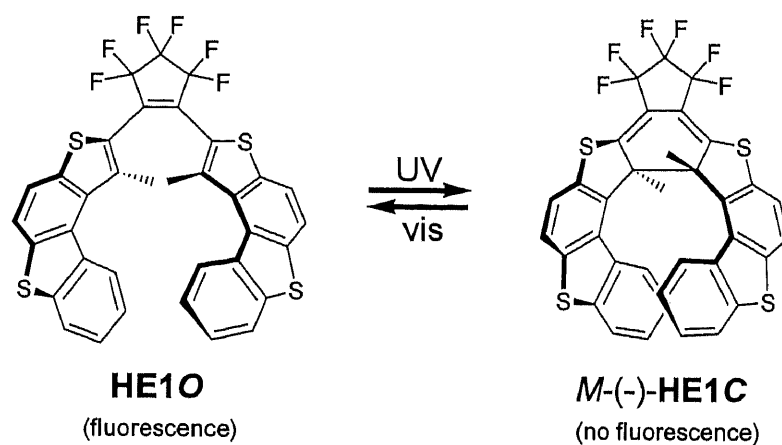


Chart 4.2.1.1 Helicenoid diarylethene **HE1**

4.2.1.8 ジアステレオ選択性

4.2.1.5 での変換率の測定において、可視部の吸収帯における二つのジアステレオマー閉環体のモル吸光係数が等しいと仮定し、閉環体のピーク面積 (検出波長: 460 nm) の比率から閉環体のジアステレオマー過剰率を算出した。光定常状態における**(R,R)-5C** のジアステレオマー過剰率は 97.9%と非常に高い値を示した。Table 4.2.1.3 に光反応に伴うジアステレオ選択性を示す。

Table 4.2.1.3 Diastereomer excess values of **(R,R)-5**, **(R)-4**, and **HE2** in ethyl acetate

	C_{Major}	C_{Minor}	$de / \%$
(R,R)-5	98.95	1.05	97.9
(R)-4	95	5	90
HE2	73.4	26.6	46.8

3.1.2 で述べたように、芳香環の2位でパーフルオロシクロペンテンに接続し、**(R,R)-5** と類似の構造を持つ **HE2** は、メトキシメトキシ基とイオウ原子が離れていることで、静電反発が減少し、低いジアステレオ選択性 (47% de) となった。しかし、**(R,R)-5** ではこれに加えて、二つのメトキシメトキシ基間の静電反発も効果的に働いたことによって、高いジアステレオ選択性を示したと考えられる。

4.2.1.9 比旋光度

(R,R)-5 の光反応に伴う比旋光度変化を測定した。**(R,R)-5O** の $1.58 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を用い、まず開環体で比旋光度を測定した。次いで、366 nm 光照射によって光定常状態とした後、再び比旋光度を測定した。検出波長は、光反応を誘起しない 589 nm (ナトリウム D 線)、および 633 nm (He-Ne レーザー) とした。比旋光度の値を Table 4.2.1.4 に示す。

Table 4.2.1.4 Specific optical rotation values of **(R,R)-5**, **(R)-4**, and **HE2** in ethyl acetate

	$[\alpha]_{\lambda} / \text{deg}^a$		
	O-form	C-form	PSS
(R,R)-5 (633 nm) ^{b)}	+298 (+1840)	-1019 (-6290) ^{c)}	-692 (-4270)
(R,R)-5 (589 nm) ^{b)}	+324 (+2000)	-1578 (-9730) ^{c)}	-1105 (-6810)
(R)-4 (633 nm) ^{d)}	+48 (+270)	-1614 (-9210)	-905 (-5170)
M(-)-HE2 (589 nm) ^{e)}	-69 (-450)	-4680 (-30360) ^{f)}	-1374 (-8910)

a) In the parentheses: molar optical rotation values $[\Phi]_{\lambda}$.

b) 20 °C. Concentration: $9.73 \times 10^{-3} \text{ g dl}^{-1}$. Cell length: 10 cm.

c) Calculated data.

d) 33 - 35 °C. Concentration: $7.70 \times 10^{-3} \text{ g dl}^{-1}$. Cell length: 10 cm.

e) 25 - 29 °C. Concentration: $9.73 \times 10^{-3} \text{ g dl}^{-1}$. Cell length: 10 cm.

f) Data of **HE2**_{fast/Major} (faster-moving enantiomer of **HE2**_{C_{Major}} in Daicel Chiralpac OD-H).

Table 4.2.1.4 より、**(R,R)-5** は、633 nm 光検出では、開環体と光定常状態の間では 990° の比旋光度変化を示した。また、633 nm と同様に光反応を誘起しない 589 nm 光検出では、開環体と光定常状態の間では 1429° の比旋光度変化を示し、**HE2** の示した 1305° の比旋光度変化を上回る結果となった。

ヘリセンを構成する環の数は **HE2C** の 7 から **(R,R)-5C** の 5 へと減少している。これは、**(R)-4C** においても同じ状況である。しかし、変換率 (CR) とジアステレオマー過剰率の大幅な向上 (**(R)-4**: 57% CR, 90% *de*, **(R,R)-5**: 75% CR, 98% *de*) によって、より環の多いヘリセンよりも大きな比旋光度変化をもたらしたものと考えられる。また、化合物の吸収波長に近づくほど比旋光度の絶対値は大きな値を示すため、589 nm 光検出によって大きな値を示した。

4.2.1.10 CD スペクトル

ジアステレオ選択的な光環化反応を示す **(R,R)-5** のキロプティカルな特性を調べるため、CD スペクトルを測定した。**(R,R)-5O** の $1.58 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を用い、まず開環体で CD スペクトルを測定した。次いで、366 nm 光照射によって閉環体とした後、再び CD スペクトルを測定した。この時の CD スペクトル変化を Fig. 4.2.1.8 に示す。開環体では可視部にはコットン効果は見られないが、光定常状態では可視部に大きな負のコットン効果を示した。従って、3.2.3.10 での議論と同じように、**(R,R)-5C** は M 巻きのヘリセン構造を持つことがあらためて確認できた。

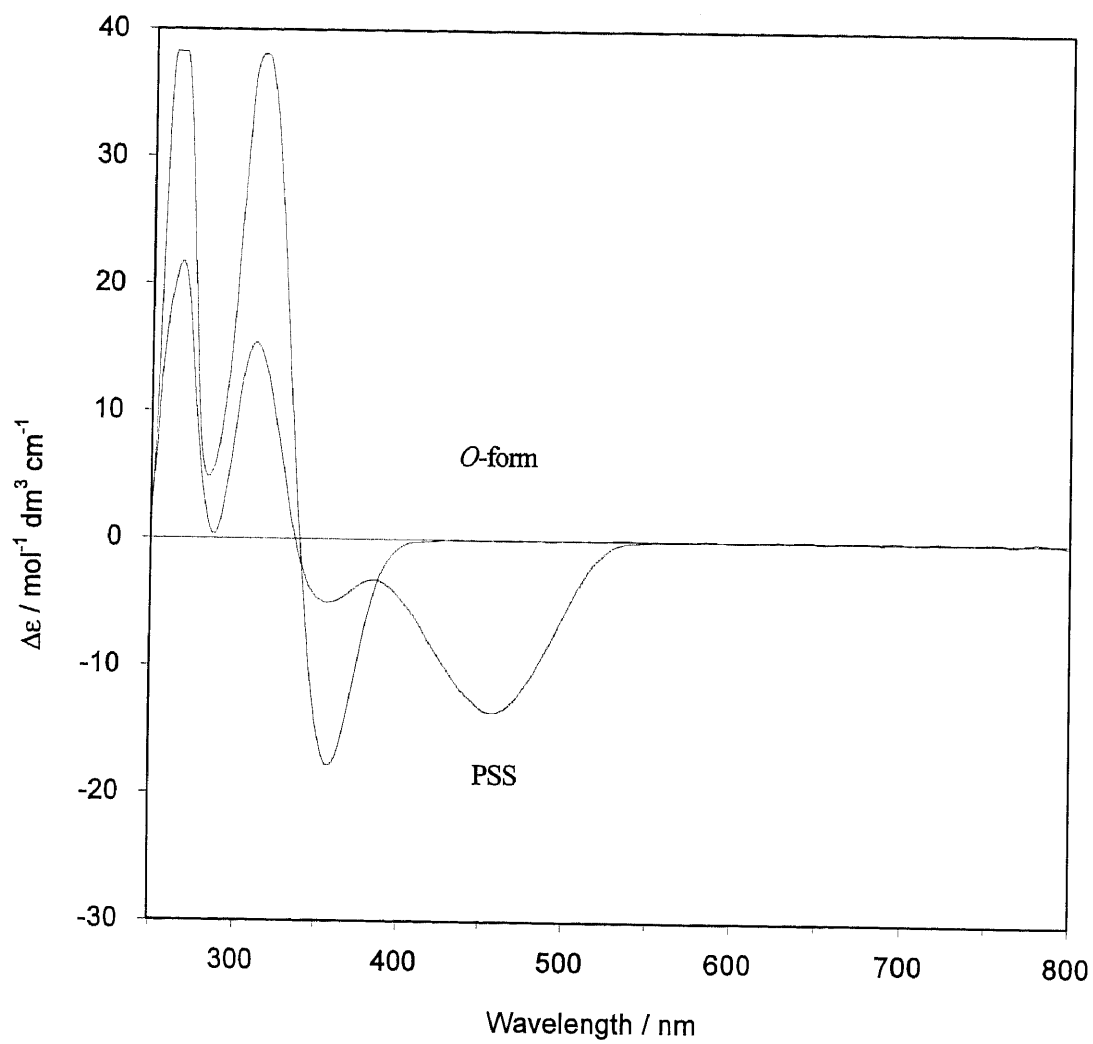


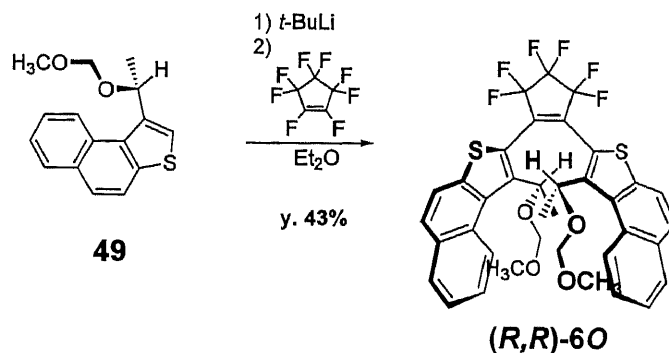
Fig. 4.2.1.8 CD spectra of *(R,R)*-5O and PSS

Concentration / mol dm^{-3} : 1.58×10^{-4} in ethyl acetate

4.2.2 ジアリールエテン 6

4.2.2.1 合成

(*R,R*)-6O の合成経路を Scheme 4.2.2.1 に示す。



Scheme 4.2.2.1 Synthetic procedure of (*R,R*)-6O

3.2.3 で合成した、キラルな 1-メトキシメチルエチル基を持つナフトチオフェン **49** (96.1% *ee*) を用いて、パーフルオロシクロペンテンとのカップリングを行ない、(*R,R*)-6O を合成した。4.2.1.2 での議論と同様に、(*R,R*)-6O の光学純度は、99.9% *ee* と見積もった。

4.2.2.2 吸収スペクトル

(*R,R*)-6O の $1.69 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸エチル溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。この溶液に 366 nm の紫外光 (光強度: 0.332 mW cm^{-2}) を照射しながら任意の時間に吸収スペクトルを測定したところ、紫外光照射に伴って可視部に吸収が現れ、12 分経過したところで光定常状態に達した。この可視部の吸収は、着色した閉環体(*R,R*)-6C の生成によるものである。しかしながら、可視部の吸収はこれまでの化合物と比較して非常に小さく、変換率は低いことが予想された。このときの紫外可視吸収スペクトル変化を Fig. 4.2.2.1 に示す。

75%の変換率を示した **5** とほとんど閉環しなかった **6** とでは、芳香環だけが異なる。**5** ではベンゾチオフェンが、**6** ではナフトチオフェンが骨格を構成しているが、(*R,R*)-6C では芳香環末端部分の重なりが生じるため、立体反発によって閉環反応を阻害した可能性がある。一方、Branda らは、ヘリセン骨格が(*R,R*)-6 と同一で、光学活性置換基をメチル基で置き換えた **HE4** と、芳香環をさらに延長した **HE5** を合成した。彼らは、**HE4** の変換率は最大で 74% であるが、**HE5** は末端芳香環同士の重なり

のために光環化しなかった、と報告している³⁾(Chart 4.2.2.1)。

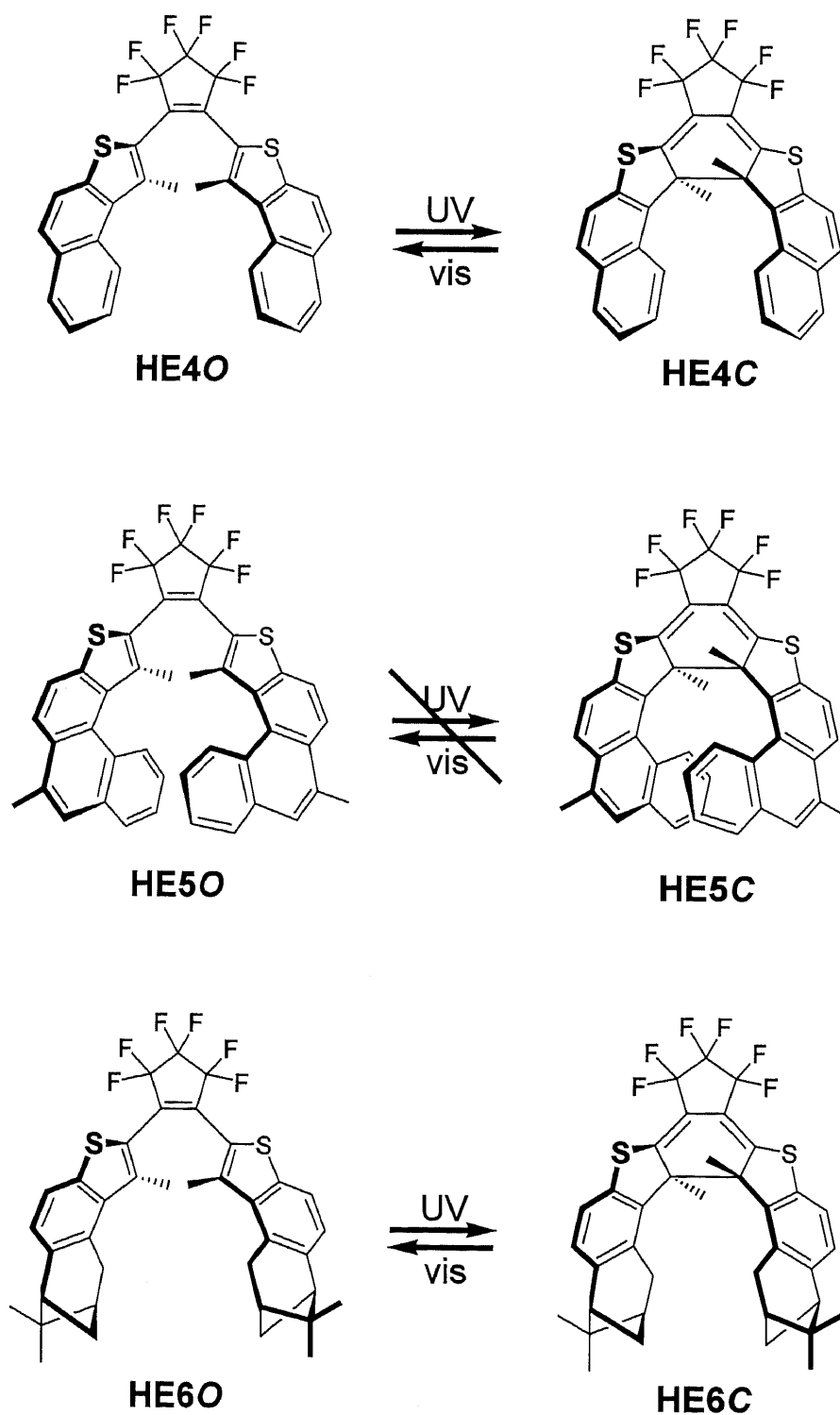


Chart 4.2.2.1 Helicenoid diarylethene HE4, HE5, and HE6 reported by Branda and co-workers

(*R,R*)-6 と HE4 では、変換率に大きな違いが見られるが、異なるのは置換基だけである。しかし、上述のように、環化部位に嵩高い置換基があるということのみが、低い変換率の理由とは考えられない。環化部位の置換基の嵩高さと、ヘリセン末端の芳香環の立体反発という、複合的な要因によって、変換率が低下した可能性がある。同様の傾向は、キラルなβピネンから誘導されるジアリールエテン HE6 でも見られ、光定常状態における変換率は40%であると報告されている⁴⁾。HE6 はベンゾチオフェン末端に立体的に嵩高い二環性の構造を持っている。(i*R,R*)-5 と類似の骨格を持っているが、環化の際の末端部分同士の立体障害によって変換率が低下したものと考えられる。

彼らは、最適化した照射波長 (410 nm) からわずかでも異なる紫外光を照射した場合、HE4O から HE4C への変換率が低下したとも報告している。開環体のモル吸光係数が閉環体のそれよりも大きくなる波長は他にもあったことから、これは、410 nm 以外では、開環量子収率が閉環量子収率を大幅に上回ったため、平衡が開環体に大きく偏ったものと考えられる。この点を考慮し、(i*R,R*)-6O への紫外光照射の際には 366 nm 以外に、313 nm と 405 nm での光環化を試みたが、光定常状態における吸収スペクトルの差はごくわずかであった。閉環体の生成量が非常に少ないため、紫外光照射における閉環体の開環量子収率が算出できず、照射波長による量子収率への影響については不明である。

光定常状態に達した(i*R,R*)-6 の溶液を暗所室温下に置くと、時間とともに可視部の吸収が減少した (Fig. 4.2.2.2)。1.2.1 で述べたように、環化部位に嵩高いイソプロピル基を二つ持つジアリールエテンでは、その置換基間の立体反発によって環化部位の炭素-炭素結合が弱まるために、熱的に開環することが報告されている。しかし、(i*R,R*)-6 と同一の置換基を持つ(i*R,R*)-5 では、光定常状態に達した酢酸エチル溶液を暗所室温下、5 週間放置しても可視部の吸収の減少はほとんど認められなかったため、環化部位の立体的な嵩高さだけが原因とは考えられない。類似のヘリセン骨格を持つ HE4C の熱安定性についての言及はなされていないが、光生成する閉環体の熱安定性に関して、ヘリセン末端の立体反発の影響の可能性はある。

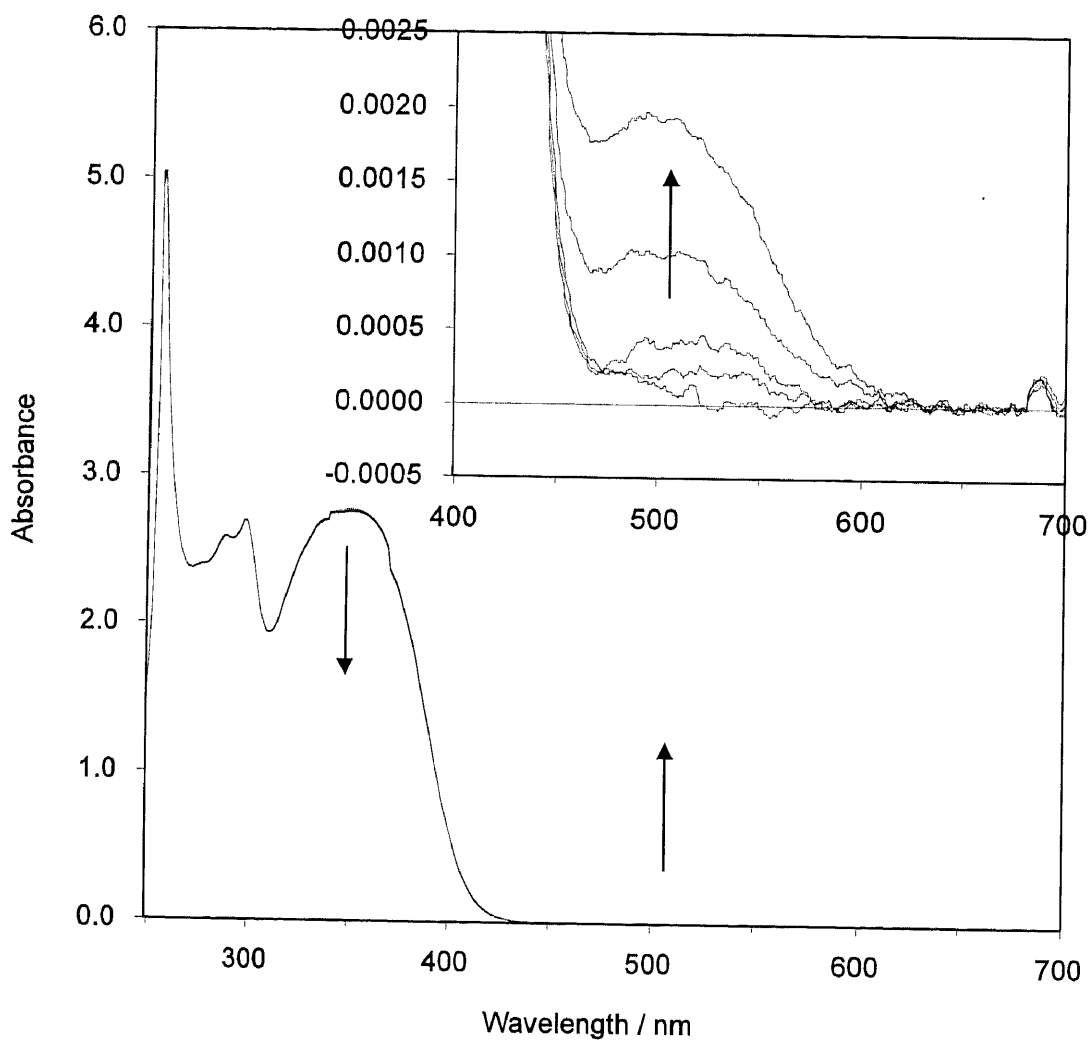


Fig. 4.2.2.1 The change in absorption spectra from *(R,R)*-6O to PSS

Concentration / mol dm⁻³: 1.69×10^{-4} in ethyl acetate

Light intensity / mW cm⁻²: 0.332 (366 nm)

Irradiation time / min: 0, 2, 4, 6, 12

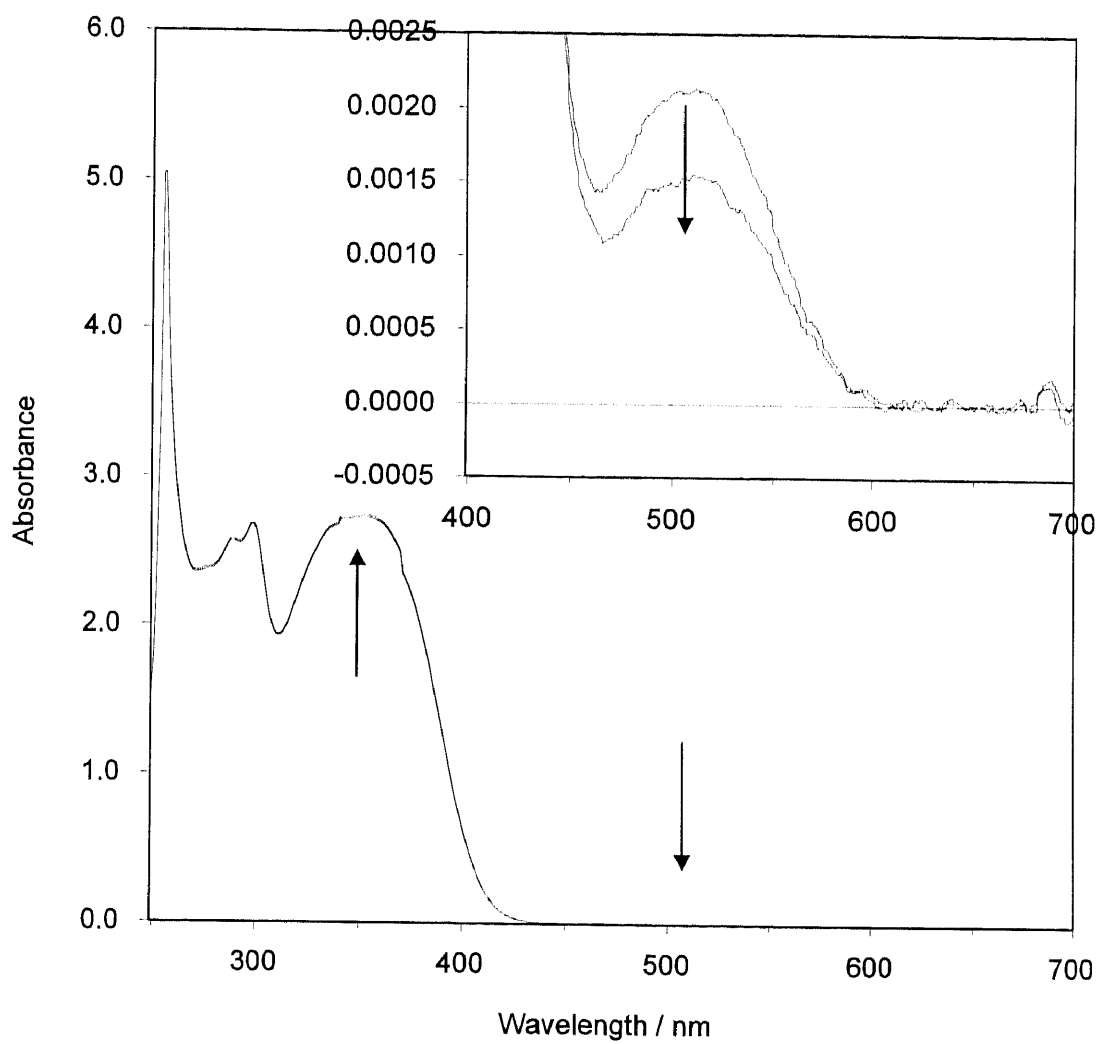


Fig. 4.2.2.2 Thermal cycloreversion of *(R,R)*-6C from PSS

Concentration / mol dm⁻³: 1.69×10^{-4} in ethyl acetate

Measurement period after PSS/ min: 0, 400 (at room temperature)

4.3 まとめ

- 1) 3-アセチルベンゾチオフエンから、(*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine を触媒とする、E. J. Corey の CBS 不斉ボラン還元によって、化学収率 100%、光学純度 91.5% *ee* で、*R* の絶対立体配置を持つキラルアルコール **51** を合成した。類似のキラルアルコールの比旋光度の符号と絶対立体配置の関係を、**51** に適用することによって絶対立体配置を確認した。
- 2) 不斉還元を経由して目的のジアリールエテン(*R,R*)-**50** を合成した。
- 3) (*R,R*)-**50** に 366 nm 光を照射すると、閉環体が生成して光定常状態に達し、次いで 477 nm 光を照射すると元の開環体に戻る、可逆的なフォトクロミズムを示した。光定常状態における変換率は 75%であった。
- 4) 366 nm 光励起によって、(*R,R*)-**50** は強い蛍光を発した。溶液の濃度を低下させると、光定常状態からの蛍光発光強度が増加したことから、開環体が発する蛍光を閉環体が吸収している可能性がある。また、開環体と光定常状態における蛍光スペクトルの形状の比較から、開環体の発光を吸収した閉環体が蛍光を発するか、あるいはエキサイプレックスを形成し、発光している可能性がある。これらの発光のために、紫外光照射時の見かけの開環量子収率は 1 を超え、真の量子収率を算出することはできなかった。
- 5) 光定常状態において(*R,R*)-**5** のジアステレオマー過剰率を算出した。酢酸エチル中で、97.9% *de* と非常に高いジアステレオ選択性を示した。これは、ヘリセン上の側鎖置換基と対面する置換基との立体反発、イオウ原子との静電反発に加えて、二つのメトキシメトキシ基間の静電反発も効果的に働いたことによるものと考えられる。
- 6) (*R,R*)-**5** の比旋光度を測定した。633 nm 検出において、開環体では +298°、光定常状態では -692°であった。また、589 nm 検出においては、開環体では +324°、光定常状態では -1105°となり、光反応に伴って可逆的に 1429° の比旋光度変化を示した。これは、同じ条件下で **HE2** が示した 1305° の比旋光度変化を上回る結果であった。
- 7) (*R*)-**1** の CD スペクトルを測定した。光定常状態では、可視部に、閉環体のらせん構造が M 巻きであることを示唆する、大きな負のコットン効果を示した。
- 8) 光学純度 96.1% *ee* のキラルなナフトチオフエン **49** を用いて、ジアリールエテン(*R,R*)-**60** を合成した。
- 9) (*R,R*)-**60** に 366 nm 光を照射すると、閉環体が生成して光定常状態に達した。光定常状態にお

ける可視部の吸収の増加は非常に少なく、変換率は非常に低いことが考えられた。また、光定常状態の溶液を暗所室温下に置くと、閉環体に由来する可視部の吸収が減少した。これらは、閉環体の環化部位にある嵩高い二つのメトキシメトキシエチル基によって、炭素-炭素結合が弱められたことと、ヘリセン末端の芳香環同士の重なりによる立体反発、という複合的な要因によって、変換率の低下と、閉環体の熱安定性の低下に結びついた可能性がある。

4.4 Experimental details

4.4.1 General

Chemical reactions were carried out under a dry nitrogen atmosphere. Tetrahydrofuran (THF) was freshly distilled from benzophenone ketyl immediately before use. Ether and dichloromethane (DCM) were distilled from CaH₂. All other solvents were used as received. All flash column chromatography were carried out on 230-400 mesh silica gel using ethyl acetate and hexane as eluent. Analytical thin-layer chromatography was performed on the pre-coated 0.25-mm thick silica gel TLC plates.

¹H NMR Spectra were recorded in deuteriochloroform (CDCl₃) with a Bruker DRX-300 (300 MHz) NMR spectrometer. J values are expressed in Hz and quoted chemical shifts are in ppm. Splitting patterns are indicated as s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet. Infrared (IR) spectra were recorded on a Horiba FT-730 FT-IR spectrometer. Low- and high-resolution mass spectra were measured by the electron impact mass spectrometry using a JEOL JMS-AX-600 Mass spectrometer. Ultraviolet and visible spectra were recorded on a JASCO V-550 UV/Vis spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded on a JASCO FP-777 spectrofluorometer. Optical rotation measurements were carried out using a JASCO DIP-1000 polarimeter. Circular dichroism measurements were carried out using a JASCO J-725 spectropolarimeter. Melting points were measured using a Yazawa BY-2 hot stage microscope, and those were uncorrected.

Photochemical reactions with 366 nm light which was separated by filters (a 5 cm water filter, a 5 cm aqueous CuSO₄ · 5H₂O solution, a Toshiba UV-35 glass filter, and a Toshiba UV-D35 glass filter) from a 500 W high-pressure mercury lamp were carried out in a 10 mm path length quartz cell, and those with 477 nm light which was separated by filters (a 5 cm water filter, a 5 cm toluene filter, a Toshiba IRA-25S glass filter, a Toshiba Y-47 glass filter, and a Toshiba KL-48 interference glass filter) from a 500 W xenon lamp were carried out in a 10 mm path length quartz cell. During the photoreaction, solutions in the cell were stirred continuously.

High-performance liquid chromatography (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector (Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a chiral column (Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm) was used to determine the enantiomer excess of a chiral alcohol (**51**), obtained by the asymmetric reduction of 3-acetylbenzo[b]thiophene, and that equipped with a silica gel column (Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm) was used to determine the component concentration during photoreactions.

4.4.2 Diarylethene **5**

4.4.2.1 Synthesis

Synthesis of **(R,R)-1,2-bis[3-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-benzo[b]thienyl]hexafluorocyclopentene ((R,R)-5O)** was carried out according to the following procedures.

(R)-3-(1-Hydroxyethyl)benzo[b]thiophene (51). To a solution of borane-Me₂S complex (6.00 ml, 2.0 mol dm⁻³ THF solution, 12.0 mmol, 1.1 eq.) was added (*S*)-2-methyl-CBS-oxazaborolidine (1.00 ml, 1 mol dm⁻³ toluene solution, 1.00 mmol, 0.087eq.) at room temperature under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 4 h. To the mixture was added a solution of 3-acetylbenzo[b]thiophene (2.01 g, 11.4 mmol, 1.0 eq.) in THF (50 ml) over the period of 3.8 h at room temperature, and the resultant mixture was stirred for further 1 day. The reaction was quenched by adding sat. aq. NH₄Cl, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (20%) as eluent, to give compound **51** as a colorless oil in quantitative chemical yield and 91.5% optical purity. **51**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.67 (d, *J*/Hz = 6.4, 3H), 1.92 (d, *J*/Hz = 3.2, 1H), 5.29 (dq, *J*/Hz = 6.4, 3.0, 1H), 7.32 - 7.43 (m, 2H), 7.39 (s, 1H), 7.87 (dd, *J*/Hz = 6.2, 1.5, 1H), 7.91 (dd, *J*/Hz = 6.2, 1.7, 1H). LRMS (EI, 70 eV) *m/z* (rel intensity), 178 (M⁺, 58), 163 (76), 135 (100), 91 (35). Found: *m/z* 178.0444. Calcd for C₁₀H₁₀OS: M, 178.0452. IR (Nujol) ν/cm⁻¹ 3343, 3079, 2865, 1523, 1254, 891. [α]_D^{20, AcOEt}₅₈₉ = +40.5 °.

(R)-3-(1-Methoxymethoxyethyl)benzo[b]thiophene (52). To a solution of **51** (0.807 g, 4.53 mmol, 1.0 eq.) in DMF (10 ml) was added chloromethyl methyl ether (0.50 ml, 6.59 mmol, 1.5 eq.) slowly at 0 °C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 10 min. To the mixture was added a suspension of sodium hydride (0.334 g, 60% in oil, 8.35 mmol, 1.9 eq.) in DMF (3 ml), and the mixture was stirred for 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (5, 20%) as eluent, to give 0.971 g (4.37 mmol) of compound **52** as a colorless liquid in 97% yield. **52**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 1.64 (d, *J*/Hz = 6.6, 3H),

3.41 (s, 3H), 4.64 (s, 2H), 5.18 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 1H), 7.31 - 7.41 (m, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.86 (dd, $J/\text{Hz} = 5.8, 1.7$, 1H), 7.93 (dd, $J/\text{Hz} = 5.8, 1.7$, 1H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 222 (M^+ , 34), 161 (100), 147 (66), 115 (25). Found: m/z 222.0754. Calcd for $C_{12}H_{14}O_2S$: M , 222.0715. IR (neat) ν/cm^{-1} 3078, 3060, 2383, 1948, 1788, 1523, 1254, 964, 854. $[\alpha]_{589}^{20, \text{AcOEt}} = +145.4^\circ$.

(*R,R*)-1,2-bis[3-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-benzo[*b*]thienyl]hexafluorocyclopentene ((*R,R*)-50). To a solution of **52** (0.486 g, 2.19 mmol, 1.0 eq.) in ether (7 ml) was added *n*-butyllithium (1.38 ml, 1.58 mol dm^{-3} *n*-hexane solution, 2.18 mmol, 1.0 eq.) at -78°C under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 4 h at this temperature. To the mixture was added a solution of octafluorocyclopentene (0.14 ml, 1.09 mmol, 0.5 eq.) in ether (7 ml) over the period of 15 min, and the mixture was stirred for further 1 day with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 . After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (3, 5, 10%) as eluent, to give 0.191 g (0.309 mmol) of compound (**(*R,R*)-50**) as a yellow amorphous solid in 28% yield. (**(*R,R*)-50**): $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ / ppm 0.77 (d, $J/\text{Hz} = 6.8$, 6H), 3.26 (s, 6H), 4.28 (d, $J/\text{Hz} = 6.6$, 2H), 4.40 (d, $J/\text{Hz} = 6.4$, 2H), 4.76 (q, $J/\text{Hz} = 6.6$, 2H), 7.34 (ddd, $J/\text{Hz} = 8.1, 7.0, 1.3$, 2H), 7.41 (ddd, $J/\text{Hz} = 7.9, 6.6, 1.5$, 2H), 7.88 (dd, $J/\text{Hz} = 7.9, 1.3$, 2H), 8.09 (dt, $J/\text{Hz} = 8.1, 0.8$, 2H). LRMS (EI, 70 eV) m/z (rel intensity), 616 (M^+ , 8), 510 (22), 478 (25), 467 (85), 451 (100), 419 (23). Found: m/z 616.1143. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$: M , 616.1177. IR (neat) ν/cm^{-1} 3061, 2775, 2380, 1631, 942. $[\alpha]_{589}^{20, \text{AcOEt}} = +323.8^\circ$.

4.4.2.2 Optical purity and specific optical rotation of chiral alcohol

The optical purity of **51** obtained by the asymmetric reduction of 3-acetylbenzo[*b*]thiophene was measured. A 4.4 mg of **51** was dissolved in *n*-hexane (HPLC grade, 10 ml) completely to prepare a 2.47×10^{-3} mol dm^{-3} *n*-hexane solution. For the reference of the analysis, 4.1 mg of racemic **51** was dissolved in 10 ml of *n*-hexane to prepare a 2.30×10^{-3} mol dm^{-3} *n*-hexane solution in a similar manner. The 10 μl of the solution of **51** was injected into an HPLC (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector (Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a chiral column (Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm) to determine the

enantiomer excess of the chiral alcohol. The measurement conditions were as follows.

Stationary phase: Daicel Chiralpac OD-H, 4.6 mm diameter x 250 mm

Detection wavelength: 254 nm

Moving phase: 3.0 v/v% 2-propanol / *n*-hexane

Flow rate: 0.5 ml min⁻¹

The ratio of the enantiomers was determined based on the area of chromatograms, and the ratio was corrected by comparing with the chromatograms of racemic one on the same conditions because the tailing behavior of each enantiomer detected at different moving time should become different ones.

A 3.05 mg of **51** was dissolved in ethyl acetate (Spectrochemical analytical grade, 5 ml) to prepare a 3.42×10^{-3} mol dm⁻³ (0.061 g dl⁻¹) ethyl acetate solution for specific optical rotation measurement. The specific optical rotation measurement was carried out on this solution in a 10cm path length cell at 589 nm on a JASCO DIP-1000 polarimeter. The ambient temperature was kept at 20.2 °C through the measurement.

4.4.2.3 Photochromic reactions

A 12.16 mg of (***R,R***)-**50** was dissolved in ethyl acetate (Spectrochemical analytical grade, 25 ml) to prepare a 7.89×10^{-3} mol dm⁻³ ethyl acetate solution. A 2 ml of this solution was diluted with ethyl acetate to prepare a 1.58×10^{-4} mol dm⁻³ ethyl acetate solution (10 ml) for photochromic reactions and optical rotation measurements.

Photochromic reactions were carried out by irradiation with 366 nm light from an Hg lamp (0.167 mW cm⁻², for conversion from *O*-form to PSS) and 477 nm light from a Xe lamp (0.241 mW cm⁻², for conversion from PSS to *O*-form) those were separated by appropriate glass and / or water filters. These lights were irradiated to a 1.58×10^{-4} mol dm⁻³ ethyl acetate solution in a 10 mm path length quartz cell, and the absorption spectra were recorded several times on a JASCO V-550 UV/Vis spectrophotometer.

During photoreactions, a 10 µl of the solution of (***R,R***)-**5** was injected into an HPLC (Shimadzu LC-6AD pump unit) equipped with a UV/Vis detector (Shimadzu SPD-10A UV/Vis photodetector) and a silica gel column (Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm) at arbitrary irradiation time to determine the conversion ratio from *O*- to *C*-form. The measurement conditions were as follows.

Stationary phase: Wakosil 5SIL, 4.6 mm diameter x 150 mm

Detection wavelength: 292 nm (conversion), 460 nm (diastereomer excess)

Moving phase: 5.0 v/v% AcOEt / *n*-hexane

Flow rate: 2.0 ml min⁻¹

The ratio of the photoisomers was determined based on the peak area of chromatograms detected at 292 nm recorded at arbitrary time. The relationship between S_i (peak area of chromatogram of component “ i ”) and C_i (concentration of component “ i ”) follows the equation (4.4.2.1).

$$S_O F_O + S_C F_C = C_O + C_C = C(\text{constant}) \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.1)$$

In (2.4.1), the F_i is a coefficient for each component i . The equation (4.4.2.1) can be converted to (4.4.2.2).

$$S_C = (C(\text{constant}) / F_C) - (F_O / F_C) \cdot S_O \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.2)$$

From the equation (4.4.2.2), the average y axis constant ($C(\text{constant}) / F_C$) and slope [$-(F_O / F_C)$] are obtained successively by plotting (S_O, S_C) coordinate data and draw the approximate line. As a result, C_O and C_C can be calculated as a function of S_O and S_C , respectively. The conversion ratio from O - to C -form is calculated from C_O and C_C at the photostationary state (PSS).

4.4.2.4 Fluorescence spectra

A 1.58×10^{-4} mol dm⁻³ ethyl acetate solution of (*R,R*)-**5O** and PSS were diluted with ethyl acetate to prepare a 1.58×10^{-5} mol dm⁻³ ethyl acetate solution. The fluorescence spectra of (*R,R*)-**5O** and PSS were recorded on a 1.58×10^{-4} mol dm⁻³ and a 1.58×10^{-5} mol dm⁻³ ethyl acetate solution in a 10 mm path length quartz cell on a JASCO FP-777 spectrofluorometer.

4.4.2.5 Quantum yields

The quantum yield ϕ is defined to be the ratio of the number of photochemically reacting molecules to the

number of photon absorbed by them, and the quantum yield from component A to B is describe as ϕ_{AB} .

When a light is irradiated to a photochromic solution and the number of reacted molecules after absorbing light is “n”, the change in the concentration of component i is described by the equations as shown below.

$$dC_i / dt = (-\sum_j k_{ij} C_i + \sum_j k_{ji} C_j) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.3)$$

$$k_{ij} = \epsilon_i \phi_{ij} I_0 \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.4)$$

$$A = \sum_i \epsilon_i C_i d \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.5)$$

$$(i, j = 1, 2, \dots, n, i \neq j)$$

C_i : Concentration of component i

t : Irradiation time

A : Absorbance of the solution at the irradiation wavelength

ϵ_i : Molar absorption coefficient of component i at the irradiation wavelength

ϕ_{ij} : Quantum yield converting from i to j at the wavelength

I : Irradiation intensity

d : Cell length

The quantum yields of both photochromic reactions were calculated. When 366 nm light is irradiated onto a diarylethene photochrome, photocyclization ($O \rightarrow C$) and cycloreversion ($C \rightarrow O$) reaction proceed simultaneously. As a result, the change of concentration of each component is described by the equations as shown below.

$$dC_O / dt = (-k_{OC} C_O + k_{CO} C_C) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.6)$$

$$dC_C / dt = (-k_{CO} C_C + k_{OC} C_O) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.7)$$

These differential equations can not be solved mathematically, so Runge-Kutta method is applied to estimate approximate values by using actual concentration of each component to minimize the error Δ

$$\Delta = \sum_i \sum_h [C_{i, calc}(t_h) - C_{i, obs}(t_h)]^2 \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.8)$$

via systematic changing of k_{ij} where $C_{i,calc}(t_h)$ is calculated concentration and $C_{i,obs}(t_h)$ is actual concentration calculated in chapter 4.4.2.3. From the combination of the most suitable k_{ij} , ϵ_i , and I_0 , ϕ_{ij} can be estimated.

When 477 nm light is irradiated onto diarylethene photochrome, only cycloreversion ($C \rightarrow O$) reaction proceeds. As a result, the change of concentration of each component is described by the equations as shown below.

$$dC_C / dt = (-k_{CO} C_C) \cdot (1 - 10^{-A}) / A \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.9)$$

The equation (4.4.2.9) can be solved mathematically to give the equation (4.4.2.10).

$$\log(10^{A(t)} - 1) = -k_{CO} \cdot t + \log(10^{A(0)} - 1) \quad \cdot \cdot \cdot (4.4.2.10)$$

The relationship between the $\log(10^{A(t)} - 1)$ value and the irradiation time t obtained from photoreaction experiment gives photoreaction rate coefficient k_{CO} , where $A(0)$ is absorbance before visible light irradiation. From the combination of k_{CO} , ϵ_C , and I_0 , ϕ_{CO} can be estimated.

4.4.2.6 Diastereoselectivity

The diastereoselectivity was estimated by comparing the peak areas of chromatograms of HPLC of two diastereomeric C -form (C_{Major} and C_{Minor}) detected at 460 nm simultaneously obtained at the measurement of conversion ratio in chapter 4.4.2.3. The absorption coefficients of C_{Major} and C_{Minor} ($\epsilon(C_{Major})$ and $\epsilon(C_{Minor})$) are assumed to be the same.

4.4.2.7 Specific optical rotation

The specific optical rotation values of **(R,R)-5O** and PSS were measured on a 1.58×10^{-4} mol dm⁻³ (0.00973 g dl⁻¹) ethyl acetate solution in a 10 cm path length cell at 633 nm using He-Ne laser, and at 589 nm on a JASCO DIP-1000 polarimeter. After measurement of optical rotation of **(R,R)-5O**, the solution was irradiated with 366 nm light passing through appropriate filters from high pressure mercury lamp for 2 h to reach PSS, and then optical rotation measurement of PSS was carried out. The ambient temperature was kept at 20.1 - 20.3 °C through the measurements.

4.4.2.7 Circular dichroism

The circular dichroism measurements of **(R,R)-5O** and PSS were carried out on a 1.58×10^{-4} mol dm⁻³ ethyl acetate solution in a 10 mm path length quartz cell on a JASCO J-725 spectropolarimeter. After the measurement of circular dichroism of **(R,R)-5O**, the solution was irradiated with 366 nm light (0.167 mW cm^{-2}) passing through appropriate filters from high pressure mercury lamp for 120 min to reach PSS, and the measurement of CD of the PSS solution was carried out.

4.4.3 Diarylethene 6

4.4.3.1 Synthesis

Synthesis of **(R,R)-1,2-bis[1-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-naphtho[2,1-b]thienyl]hexafluorocyclopentene ((R,R)-6O)** was carried out according to the following procedures.

(R,R)-1,2-bis[1-(1-Methoxymethoxyethyl)-2-naphtho[2,1-b]thienyl]hexafluorocyclopentene ((R,R)-6O).

To a mixture of **49** (0.197 g, 0.722 mmol, 1.0 eq.) and *N, N, N', N'* tetramethylethylenediamine (0.11 ml, 0.738 mmol, 1.0 eq.) in ether (4 ml) was added *tert*-butyllithium (0.46 ml, 1.57 mol dm^{-3} pentane solution, 0.722 mmol, 1.0 eq.) at $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ under a nitrogen atmosphere, and the mixture was stirred for 2.5 h at this temperature. To the mixture was added a solution of octafluorocyclopentene (0.0385 ml, 0.301 mmol, 0.42 eq.) in ether (1 ml) over the period of 10 min, and the mixture was stirred for further 9 h with gradual warming up to room temperature. The reaction was quenched by adding water, and the resultant mixture was extracted with ethyl acetate four times. The combined organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄. After the drying agent was filtered off, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt / hexane (3, 5%) as eluent, to give 0.111 g (0.155 mmol) of compound **(R,R)-6O** as a pale yellow solid in 43% yield. **(R,R)-6O**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ / ppm 0.69 (br s, 6H), 3.40 (s, 6H), 4.55 (br s, 4H), 5.15 (br s, 2H), 7.43 - 7.55 (m, 4H), 7.80 (d, *J*/Hz = 8.9, 2H), 7.87 (d, *J*/Hz = 9.4, 2H), 7.88 (d, *J*/Hz = 9.0, 2H), 9.16 (br s, 2H). LRMS (EI, 70 eV) *m/z* (rel intensity), 716 (*M*⁺, 49), 610 (39), 579 (24), 567 (73), 551 (71), 547 (100), 383 (14). Found: *m/z* 716.1482. Calcd for C₃₇H₃₀F₆O₄S₂: *M*, 716.1490. IR (neat) ν /cm⁻¹ 3141, 3112, 2768, 1758, 1380, 847. $[\alpha]_{589}^{20, \text{AcOEt}} = -712.4 \text{ }^\circ$.

4.4.3.2 Photochromic reactions

A 15.16 mg of (*R,R*)-**6O** was dissolved in ethyl acetate (Spectrochemical analytical grade, 25 ml) to prepare an $8.46 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ethyl acetate solution. A 2 ml of this solution was diluted with ethyl acetate to prepare a $1.69 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ethyl acetate solution (10 ml) for photochromic reactions.

Photochromic reactions were carried out by irradiation with 366 nm light from an Hg lamp (0.332 mW cm^{-2} , for conversion from *O*-form to PSS) which was separated by appropriate glass and / or water filters. These lights were irradiated to a $1.69 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ethyl acetate solution in a 10 mm path length quartz cell, and the absorption spectra were recorded several times on a JASCO V-550 UV/Vis spectrophotometer.

4.5 参考文献

- 1) K. Uchida and M. Irie, *Chem. Lett.*, 969 (1995).
- 2) 奥山 智幸, 横浜国立大学大学院 工学研究科 物質工学専攻 平成 13 年度博士論文.
- 3) T. B. Norsten, A. Peters, R. McDonald, M. Wang, and N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7447 (2001).
- 4) T. J. Wigglesworth, D. Sud, T. B. Norsten, V. S. Lekhi, and N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7272 (2005).

第5章

結語

本研究では、フォトクロミックなジアリールエテン分子内に、光学的に純粋な不斉置換基を効果的に導入し、キラルなスイッチング素子、特に光記録材料への応用を検討した。以下に本研究の結果を総括するとともに、今後の研究の展開について言及する。

1. ジアリールエテン(**R**)-1 では、環化部位周辺に allylic 1,3-strain が作用し、キラル置換基の立体配座が固定された。その結果、キラル置換基と対面のメチル基との立体反発、およびイオウ原子との静電反発が効果的に働き、80.1 - 98.0% *de* と高いジアステレオ選択性で光閉環し、89 - 94° の比旋光度変化を示した。従って allylic strain を適用することで、大きな旋光度変化をもたらすために必要な、分子の立体配座、立体配置を、唯一つの不斉炭素によって効果的に制御することが可能になった。(第2章)
2. ジアリールエテン**3**の、光環化に伴うジアステレオ選択性は最大でも33%と低かった。これは[4]ヘリセン末端にあるキラル置換基が、立体的に混雑したヘリセンからの反発を受けることで、allylic strain が働かない配座をとったためと考えられる。芳香環の数を一つ減らした(**R**)-4では立体障害が低減し、90% *de* と高いジアステレオ選択性で環化し、950° の比旋光度変化を示した。ジアステレオ選択的フォトクロミズムの発現に必要な、キラル置換基を有するヘリセンの構造と配座に関する知見を得た。(第3章)
3. C_2 対称構造を持つジアリールエテン(**R,R**)-5 は、同じ光学活性を持つ、環化部位の二つの置換基間の反発が強く作用し、光反応によって98% *de* の高いジアステレオ選択性と、1430° の比旋光度変化を示した。これは旋光度による非破壊読み出しに利用できる可能性がある。一方、更に大きい旋光度変化が期待された(**R,R**)-6 はほとんど光環化をしなかった。これは置換基同士およびヘリセン同士の立体障害によると考えられる。(第4章)

これらの結果より、**5**と**6**の中間的な、閉環体で[6]ヘリセンを与えるジアリールエテンのキラルフォトクロミズムは興味を持たれる。本研究は光記録材料に応用可能なキラルフォトクロミック化合物の探索を主眼においている。現在の光磁気記録材料の技術に応用可能な点では他の手法よりも有利であるが、その実現のためには固相中でのフォトクロミズムの研究もまた欠かせない。溶液系とは異なる、キラルな超分子構造や高次構造、あるいは表面プラズモン共鳴などといった様々な現象も考慮することで、高密度光記録材料に供し得るフォトクロミックキラル材料が実現すると信じている。

本論分を構成する発表論文・口頭発表

(1) 本論文を構成する報文

1. “Diastereoselective Photochromism of a Bisbenzothienylethene Governed by Steric as well as Electronic Interactions,”
Yasushi Yokoyama, Hidenori Shiraishi, Yutaka Tani, Yayoi Yokoyama, and Yoshitaka Yamaguchi,
J. Am. Chem. Soc., **2003**, *125* (24), 7194 - 7195.
2. “Chiral Helicenoid Diarylethene with Highly Diastereoselective Photocyclization,”
Yutaka Tani, Takashi Ubukata, Yayoi Yokoyama, and Yasushi Yokoyama,
J. Org. Chem., **2007**, *72*, 1639 - 1644 (full paper).
3. “Enhanced Diastereoselection of Photochromic Ring Closure of Diarylethenes with Dual Chiral Centers,”
Yutaka Tani, Takashi Ubukata, and Yasushi Yokoyama,
in preparation (communication).

(2) 口頭発表

1. “Diastereoselective Photochromism of Chiral Helical Diarylethenes,”
Yutaka Tani, Takashi Ubukata, Yayoi Yokoyama, and Yasushi Yokoyama, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP 2005), October 7 - 10, 2005, Busan, Korea.
2. 「新規キラルヘリカルジアリールエテンのジアステレオ選択性」
谷 泰・荒井 拓也・生方 俊・横山 弥生・横山 泰,
日本化学会第 86 春季年会, **2L1-43**, 2006 年 3 月, 船橋.
3. 「ヘリセン構造を持つ新規ジアリールエテンの光反応性」
谷 泰・生方 俊・横山 泰,
2006 年光化学討論会, **1B12**, 2006 年 9 月, 仙台.

(3) ポスター発表

1. 「2 位に 1-メトキシメトキシエチル基を有するビスベンゾチエニルエテンの不斉合成」
谷 泰・白石 英則・篠浦 巳有紀・横山 泰,
日本化学会第 83 春季年会, 3 PC-118, 講演予稿集 I, P.659, 2003 年 3 月, 東京.
2. “Enantioselective Synthesis and Diastereoselective Photochromism of Bisbenzothienylethene,”
Yasushi Yokoyama, Yutaka Tani, Hidenori Shiraishi, Yayoi Yokoyama, and Yoshitaka Yamaguchi,
The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, October 8-13, 2003, Yokohama, Japan.
3. “Diastereoselective photochromic chiral heliceneoid diarylethenes,”
Y. Tani, T. Arai, T. Ubukata, Y. Yokoyama, and Y. Yokoyama,
Singapore International Chemical Conference 4, December 8-10, 2005, Singapore.

(4) 解説記事

1. 関 隆広監修『新規クロミック材料の最新技術 <フォトクロミック分子設計とシステムの新展開
編> 5 章 キラルフォトクロミック分子の新展開』,
横山 泰・谷 泰, シーエムシー出版, p.51 - 75, 2005 年 6 月刊.

(5) 参考論文

1. “Chiral Heliceneoid Diarylethene with Large Change in Specific Optical Rotation by Photochromism,”
Tomoyuki Okuyama, Yutaka Tani, Kentaro Miyake, and Yasushi Yokoyama,
J. Org. Chem., 2007, 72, 1634 - 1638 (full paper).

(6) 賞罰

1. “Diastereoselective photochromic chiral heliceneoid diarylethenes,”
Y. Tani, T. Arai, T. Ubukata, Y. Yokoyama, and Y. Yokoyama,
Singapore International Chemical Conference 4, December 8-10, 2005, Singapore.
(Received Best Poster Award)

謝辞

本研究を行なうにあたり、6年の長きにわたって終始ご指導、ご鞭撻を賜りました、本学大学院 工学研究院 横山 泰 教授に謹んで感謝いたします。

学生に近い指導教官として常に助言を頂きました、本学大学院 工学研究院 生方 俊 助手に謹んで感謝いたします。

本研究を分子軌道計算によって支えて下さいました、東京家政学院大学 家政学部 横山 弥生 教授に謹んで感謝をいたします。

本研究を行なうにあたり、X線結晶構造解析をして頂くのみならず、貴重なご助言を頂くと共に実験器具をも快く貸して頂きました、本学大学院 工学研究院 山口 佳隆 助教授ならびに山口 研究室 (旧 伊藤 卓 研究室) の学生の皆様に謹んで感謝いたします。

本研究で重要な、CBS 不斉還元反応に関してディスカッションをして下さいました、本学大学院 工学研究院 細田 尚也 助手に謹んで感謝いたします。

質量分析についてご指導をして頂きました、本学大学院 工学研究院 金子 竹男 先生、機器分析評価センター 石原 晋次 先生に謹んで感謝いたします。

オクタフルオロシクロペンテンを提供して頂きました、日本ゼオン (株) に謹んで感謝いたします。

平成 17 年度には、本学工学研究マネジメント学習プログラムに参加させて頂き、新規研究の立ち上げ、予算獲得、研究実行、会計、報告という一連の仕事にチャレンジする機会を与えて頂きました。本学学長裁量経費を配分して頂きました、飯田 嘉宏 学長、工学研究院長裁量経費を配分して頂きました、白鳥 正樹 工学研究院長、本プログラムを支えて下さいました、横山 泰 教授をはじめとする本プログラム実行 WG 委員の先生、会計係、大学院係の方々に謹んで感謝いたします。

平成 17 年度より二年間、財団法人 日本学術振興会より、特別研究員 (DC2) として採用して頂き、科学研究補助金を配分して頂きました。本研究における実験活動および国内外での研究報告の際に、有効に活用させて頂いたことに謹んで感謝いたします。

最後に、秘書の三好 敬子さん、そして苦楽を共にし、励ましあいながら昼夜なく共に研究に励んできた、横山 研究室のMahmut Kose 博士、奥山 智幸 博士、Sujen Man Shrestha 博士、斎藤 雅子 博士、石井 京子さん、小澤 信さん、坂本 雅憲さん、石川 真さん、篠浦 已有紀さん、関 佳奈子さん、廣田 知之さん、井手 健太さん、鈴木 信弥さん、高田 健作さん、荒井 拓也さん、豊田 敬介さん、原 和香奈さん、森口 哲也さん、岡本 拓郎さん、高橋 幸司さん、中村 卓裕さん、殿山 恭平さん、藤本 悠平さん、松下 奈津子さん、三宅 健太郎さん、上原 俊さん、江口 伸崇さん、具志堅 剛史さん、久田 尚紀さん、山口 修朗さん、川崎 真寛さん、松嶋 智雄さん、守屋 雄介さん、そして6年間の研究生生活を経済的、精神的に支えてくれた私の両親、兄妹、祖母に謹んで感謝いたします。

谷 泰

横浜国立大学 大学院 工学府
機能発現工学専攻 物質創製化学コース
横山 泰 研究室 博士後期課程3年
2007年3月