

# らせん不斉を有する (Z)-アゾベンゼンの合成と絶対立体配置

高石 和人<sup>\*1</sup>

## Synthesis and Absolute Configuration of Helical (Z)-Azobenzenes

Kazuto Takaishi<sup>\*1</sup>

**ABSTRACT** : The conformation of several binaphthyl-azobenzene dyads and oligonaphthyl-azobenzene dyads with an emphasis on the twist pattern of the helical (Z)-azobenzene moiety was researched. 2,2'-Linked-(R)-binaphthyl induced (Z,P)-azobenzene, whereas symmetrically 7,7'-linked-(R)-binaphthyl induced (Z,M)-azobenzene. A systematic and simple induction of asymmetrical azobenzenes was structured using common binaphthyl skeletons.

**Keywords** : Azobenzene, Binaphthyl, Helicity, Axial chirality

(Received July 25, 2012)

### 1. はじめに

アゾベンゼン骨格は光照射により任意に (E)-体, (Z)-体のどちらかへ異性化させることが可能である (Figure 1)。そのため, 分子スイッチや分子マシンの光駆動部位としてよく使用されている。<sup>1)</sup>

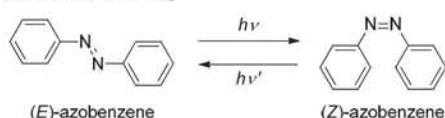


Figure 1. Photoisomerization of (E)- and (Z)-azobenzenes.

例えばアゾベンゼン部位の光異性化による吸収, 蛍光, ゲストに対する会合定数の変化が達成されている。<sup>2)</sup> また近年では, アゾベンゼンの側鎖に中心性不斉を有する光学活性体が報告され始めている。しかしながら, アゾベンゼンそのものがキラリティーを持つ例は限られている。(Z)-アゾベンゼンは 2 つのベンゼン環の立体障害によってねじれており, そのねじれ方向によって (P) または (M) のらせん不斉を持つ (Figure 2)。このらせん不斉の制御については, Haberhauer と Kallweit によって報告された, 4 つの不斉点を持つ環状テトラペプチド連結 (Z)-アゾベンゼンの 1 例のみであった。<sup>3)</sup>

<sup>\*1</sup> : 成蹊大学理工学部物質生命理工学科 助教  
(takaishi@st.seikei.ac.jp)

Assistant Professor, Department of Materials and Life Science

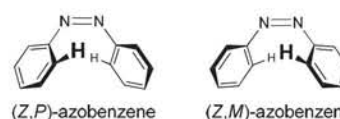


Figure 2. (Z,P)- and (Z,M)-azobenzenes.

一方, 軸性不斉ピナフチルは, 軸方向には剛直であるが軸周りは柔軟で, 広大な不斉空間を有している。そのため有機不斉触媒, 分子認識, 液晶のキラルドーパントなどとして使用されている。

これらの背景の下, アゾベンゼンを軸性不斉ピナフチルに結合させる<sup>4)</sup>ことで, ピナフチルから (Z)-アゾベンゼンへの分子内不斉移動が起こり, 容易にらせん不斉を発現させられるのではないかと考え, その合成および構造解析を行ったので報告する。<sup>4e)</sup>

### 2. 分子設計および合成

化合物はまず, 光学活性 7,7'-二置換-1,1'-ピナフチルの 2,2'-位でアゾベンゼンを環状に連結した **1** および, ピナフチルの 7,7'-位でアゾベンゼンを連結した **2** を設計した。また 3,3'-位に種々の置換基を持つ **3-7** を目的物とした。さらに軸性不斉が連続したナフタレン四量体, 八量体を骨格として持つ **8, 9** もターゲットとした。

化合物 **3-7** の合成は Scheme 1 に従い合成した。化合物 **1, 2** は別途調製したピナフチルの位置異性体<sup>5)</sup>を用

いて、同様の手法により合成した。ナフタレン四、八量体のジオール体は以前の報告例に従い合成した。<sup>6)</sup>

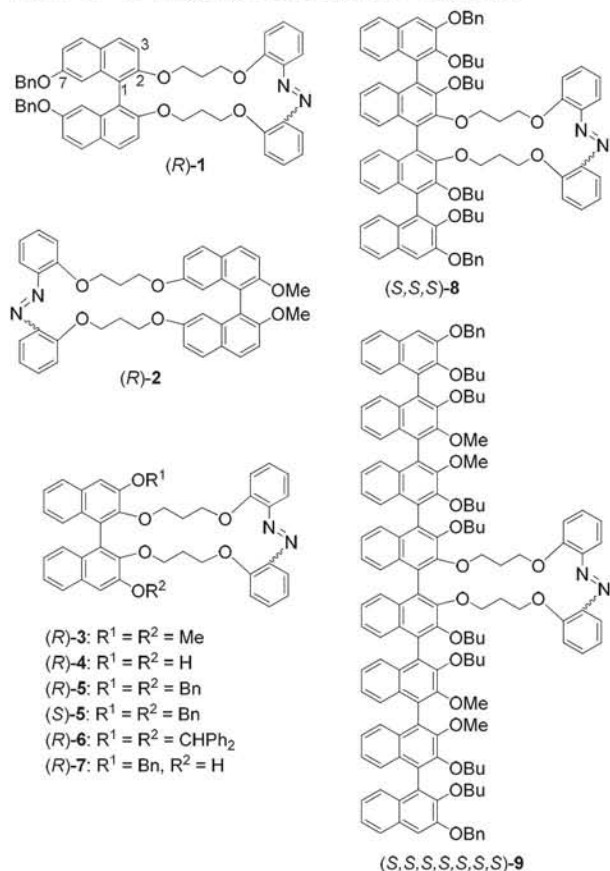
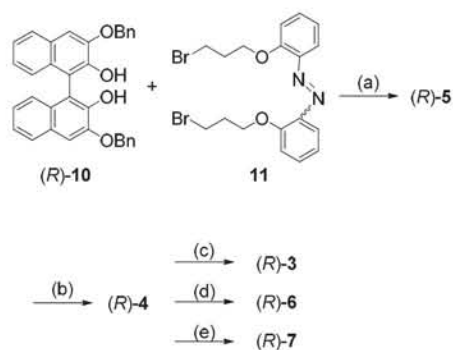


Figure 3. Compounds 1-9.



**Scheme 1.** Synthesis of (R)-3-7. (a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 36%. (b) TiCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 91%. (c) MeI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, r.t., 64%. (d)  $\alpha$ -bromodiphenylmethane, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 50 °C, 37%. (e) BnBr, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 60 °C, 25%.

### 3. 化合物 (R,Z)-1 の絶対立体配置

#### 3.1 UV-Vis および CD スペクトルによる解析

まず (R)-1 を光異性化させ UV-Vis スペクトルを測定した (Figure 4c, 4d)。365 nm の光を照射するとアゾベンゼン部位は (Z)-体に、436 nm の光を照射すると (E)-

体に偏った。350 nm 付近の吸収は (E)-アゾベンゼンの  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に由来するため、異性化効率の指標の一つとなる (HPLC 分析によると異性化効率は (E)-体, (Z)-体ともに 0.8 であった)。ビナフチル骨格, オリゴナフチル骨格の吸収帯は 350 nm 以下の波長であるため、異性化が効率的に起きたと考えられた。



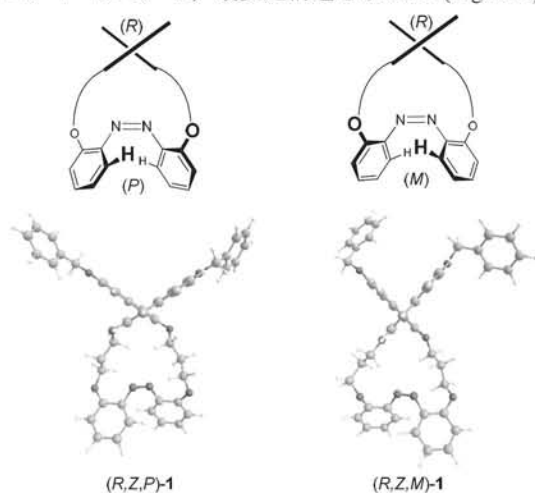
Figure 4. (a, b) CD spectra of (R)-1. (c, d) Absorption spectra of (R)-1 (horizontal scales are the same). After 365 nm irradiation (solid line), after 436 nm irradiation (dashed line). Conditions: 1,4-dioxane ( $1.0 \times 10^{-5}$  M), 20 °C, light path length = 10 mm, irradiation strength = 10 mW/cm<sup>2</sup>, 100 s.

Figure 4a, 4b は各光異性化後の CD スペクトルである。両異性体に共通して見られた 250 nm 付近の負の分裂型は (R)-1,1'-ビナフチルの <sup>1</sup>B<sub>0</sub> 遷移に由来する典型的なものである。<sup>7)</sup>しかしながらこの短波長領域はアゾベンゼン骨格の吸収帯でもあるため、詳細な解析は困難であった。一方で長波長側 (350-500 nm) では、(E)-体では不活性であるが、(Z)-体では負のシグナルが現れた。この領域はアゾベンゼン部位の  $n$ - $\pi^*$  遷移に由来している。このため、化合物 (R,Z)-1 のアゾベンゼン部位は、ビナフチルの軸からの不斉移動によって (P) または (M) いずれかのらせん不斉を有していることが示唆された。なお、<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HPLC により、(R,Z)-1 は一種類のジアステレオマーから成ることが示されている。

#### 3.2 DFT 計算による解析

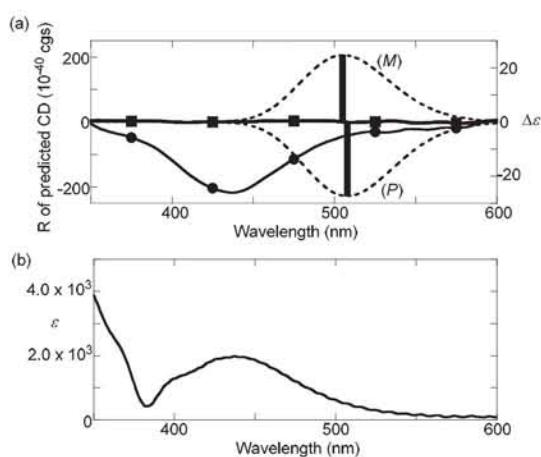
らせん不斉アゾベンゼンが形成されているか、また、形成されているのであれば (P), (M) のどちらの不斉を有しているかを決定するため、各種計算により予測を行った。<sup>8)</sup>

まず,  $(R,Z,P)$ -1 および  $(R,Z,M)$ -1 それぞれのジアステレオマーについて, 最安定構造を求めた (Figure 5)。



**Figure 5.** Optimized structures of  $(R,Z,P)$ -1 and  $(R,Z,M)$ -1 obtained by DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d) level.

次いで得られたそれぞれの最安定構造を用いて, アゾベンゼン部位 (350-500 nm) の CD スペクトルを予測した (Figure 6)。その結果,  $(R,Z,P)$ -1 では負のコットン効果を示し,  $(R,Z,M)$ -1 では正のコットン効果を示すこと

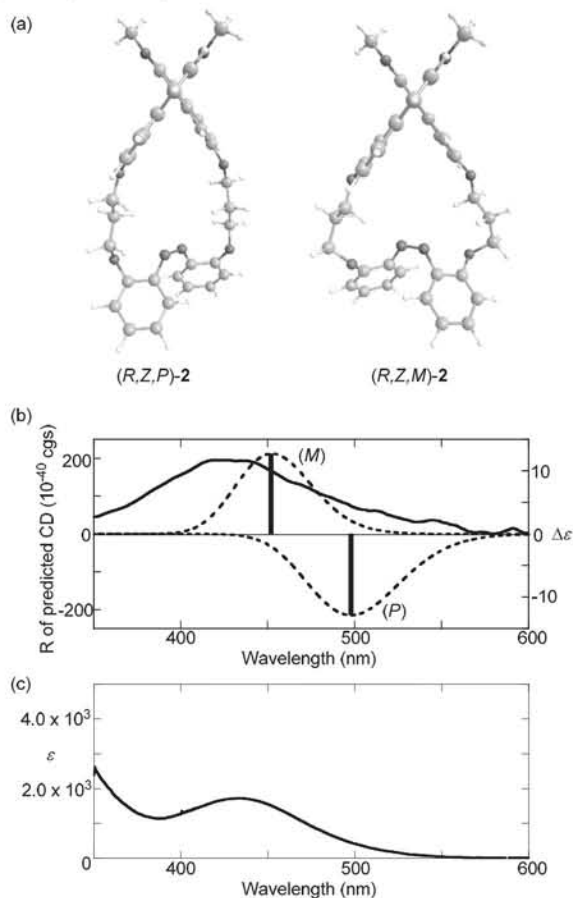


**Figure 6.** (a) CD calculated by the TD-DFT method with the B3LYP/6-31G(d) level of  $(R,Z,P)$ ,  $(R,Z,M)$ -1 (dashed lines), and experimental CD spectra of  $(R)$ -1 after 365 nm irradiation (solid line with circles,  $1 \times 10^{-5}$  M in 1,4-dioxane, 20 °C) and  $(R)$ -7,7'-dibenzyloxy-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (solid line with squares,  $1 \times 10^{-5}$  M in 1,4-dioxane, 20 °C). Gaussian bands with a half-band width of  $2500 \text{ cm}^{-1}$  were used to produce the calculated spectra. (b) Absorption spectra of  $(R)$ -1 after 365 nm irradiation ( $1.0 \times 10^{-5}$  M, 1,4-dioxane, 20 °C).

が予測された。実測値と比較することで,  $(R,Z,P)$ -1 が優先していることが示された。

#### 4. 化合物 $(R,Z)$ -2 の絶対立体配置

上述の  $(R,Z)$ -1 と同様  $(R,Z)$ -2 についても  $(R,Z,P)$ -,  $(R,Z,M)$ -体それぞれの最安定構造計算CD スペクトル計算を行い, アゾベンゼン部位のらせん不斉を予測した (Figure 7)。その結果,  $(R,Z,M)$ -2 が優先していることが強く示唆された。



**Figure 7.** (a) Optimized structures of  $(R,Z,P)$ -2 and  $(R,Z,M)$ -2 obtained by DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d) level under  $C_2$  symmetry. (b) CD calculated by the TD-DFT method with the B3LYP/6-31G(d) level of  $(R,Z,P)$ -,  $(R,Z,M)$ -2 (dashed lines), and experimental CD of  $(R)$ -2 after 365 nm irradiation (solid line,  $1 \times 10^{-5}$  M in 1,4-dioxane, 20 °C). Gaussian bands with a half-band width of  $2500 \text{ cm}^{-1}$  were used to produce the calculated spectra. (c) Absorption spectra of  $(R)$ -2 after 365 nm irradiation ( $1.0 \times 10^{-5}$  M, 1,4-dioxane, 20 °C).

## 5. 化合物 3-9 の絶対立体配置

上述の化合物 1, 2 に加えて 3-9 について (Z)-アゾベンゼン部位のらせん不斉を予測したものを Table 1 にまとめた。

**Table 1.** Experimental and calculated CDs and estimated helical chirality of the (Z)-azobenzene moiety in 1-9.

Compd	Sign of $\Delta\epsilon$ <sup>[a][b]</sup>			Chirality of azobenzene <sup>[c]</sup>
	Experimental	Calcd -(P)	Calcd -(M)	
(R)-1	-	-	+	(P)
(R)-2	+	-	+	(M)
(R)-3	-	-	+	(P)
(R)-4	-	-	+	(P)
(R)-5	-	-	+	(P)
(R)-6	-	-	+	(P)
(R)-7	-	-	+	(P)
(S)-5	+	-	+	(M)
(S,S,S)-8	+			(M)
all-(S)-9 <sup>[d]</sup>	+			(M)

[a] Sign of  $\Delta\epsilon$  at 350-600 nm. [b] Calculated using the TD-DFT method with B3LYP/6-31G(d). [c] For compounds 1-7, these chiralities were determined by comparing the signs between the experimental and computed CD. For compounds 8 and 9, these chiralities were due to the experimental Cotton effect. [d] (S,S,S,S,S,S,S,S,S)-9.

これらの結果から以下の 3 点の知見が得られた。

- (1) ビナフチルの軸性不斉が (R) でその 2,2'-位でアゾベンゼンを連結した場合, (Z)-アゾベンゼンのらせん不斉は (P) になる。
- (2) ビナフチルの軸性不斉が (S) でその 2,2'-位でアゾベンゼンを連結した場合, (Z)-アゾベンゼンのらせん不斉は (M) になる。
- (3) ビナフチルの軸性不斉が (R) でその 7,7'-位でアゾベンゼンを連結した場合, (Z)-アゾベンゼンのらせん不斉は (M) になる。

また, ナフタレン四量体, 八量体についてはアゾベンゼンが結合している位置の軸性不斉のみが反映されている

と考えられる。

## 6. まとめ

軸性不斉ビナフチルおよびオリゴナフチル連結アゾベンゼンを合成し, (Z)-アゾベンゼン部位の絶対立体配置の予測を行った。(Z)-アゾベンゼン部位のらせん不斉 ((P) または (M)) はビナフチルの軸性不斉とアゾベンゼンの連結位置のみで決まり, 側鎖の種類や位置とは無関係であることが示された。この単純で系統立てられた不斉移動の手法を用いれば, これまでに報告されている膨大な数のアゾベンゼンの研究に『不斉』の概念を加えることができるため, 今後の応用が大いに期待できるものと考えている。

## 参考文献

- 1) a) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**; b) B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches*; 2nd Completely Revised and Enlarged ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- 2) For recent examples, see: a) S. Uno, C. Dohno, H. Bittermann, V. L. Malinovskii, R. Häner, K. Nakatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7362-7365; b) J. Chen, T. Serizawa, M. Komiyama. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2917-2910.
- 3) G. Haberhauer, C. Kallweit. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2418-2421.
- 4) a) M. Kawamoto, T. Aoki, T. Wada, *Chem. Commun.* **2007**, 930-932; b) K. Takaishi, M. Kawamoto, K. Tsubaki, T. Wada, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5723-5726; c) M. Kawamoto, N. Shiga, K. Takaishi, T. Yamashita, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8344-8346; d) K. Takaishi, M. Kawamoto. *Molecules* **2011**, *16*, 1603-1624; e) K. Takaishi, M. Kawamoto, K. Tsubaki, T. Furuyama, A. Muranaka, M. Uchiyama. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1778-1782; f) K. Takaishi, A. Muranaka, M. Kawamoto, M. Uchiyama. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7623-7628; g) K. Takaishi, M. Kawamoto, A. Muranaka, M. Uchiyama. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 276-279; h) K. Takaishi, M. Kawamoto, A. Muranaka, M. Uchiyama. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3252-3255.
- 5) a) F. Diederich, M. R. Hester, M. A. Uyeki, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1775-1777; b) T. Horiuchi, T. Ohta, M.

- Stephan, H. Takaya, *Terahedron; Asymm.* **1994**, *5*, 325-328; c) J. Reeder, P. P. Castro, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3151-3160; d) M. Bandin, S. Casolari, P. G. Cozzi, G. Proni, E. Schmohel, G. P. Spada, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 491-497.
- 6) K. Tsubaki, H. Tanaka, K. Takaishi, M. Miura, H. Morikawa, T. Furuta, K. Tanaka, K. Fuji, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Kawabata. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6579-6587.
- 7) a) N. Harada, K. Nakanishi, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 257-263; b) L. D. Bari, G. Pescitelli, F. Marchetti, P. Salvadori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6395-6398.
- 8) Computational calculations were performed with Gaussian 09, Revision A. 02. M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.