

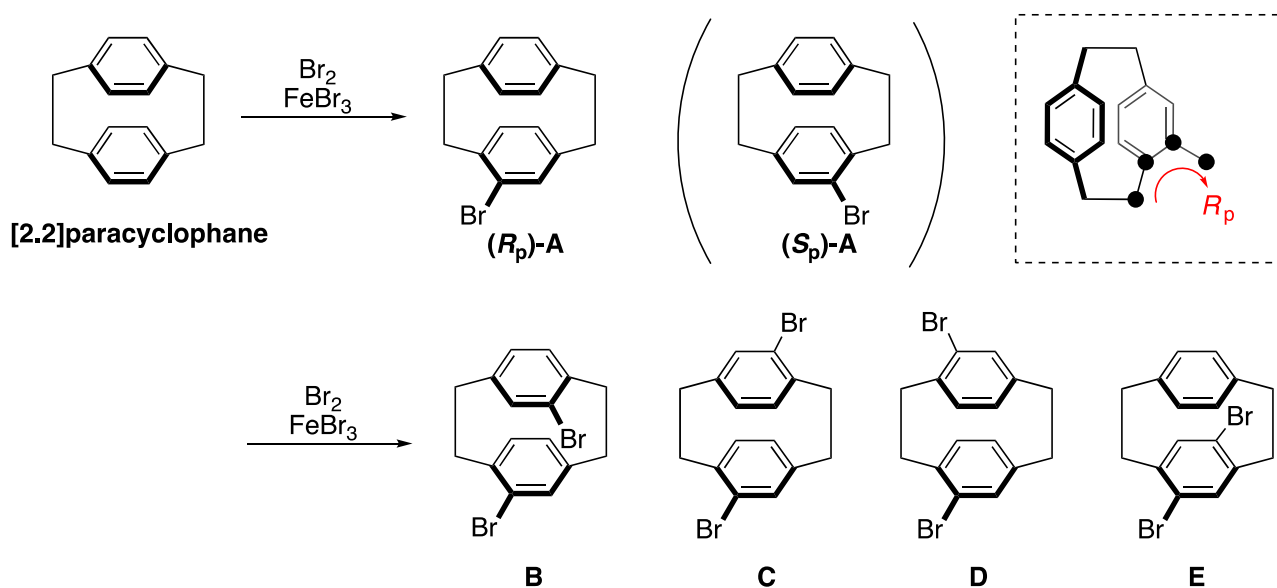
## 問題 26. 面性キラリティー

シクロファンは複数の芳香環(ベンゼン環が典型的である)と、芳香環上の 2 つの隣接しない位置にある炭素原子同士をつないで架橋する飽和炭化水素鎖からなる化合物である。下に示す通り、橋の部分がエチレン鎖(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)でありベンゼン環への置換様式がパラである場合、その化合物は[2.2]パラシクロファン([2.2]paracyclophane)と呼ばれる。[2.2]パラシクロファンの中には、(立体障害により)芳香環が回転できないことを考慮すればエナンチオマーが芳香環上の置換基の配置に基づいて分離できるものも存在する。(訳注：太線で示された結合は紙面の手前側に突き出ていることを示す。)

[2.2]パラシクロファンの臭素化によってモノブロモ化物 **A** が得られ、この化合物は面性キラリティーを有し  $R_p$  体と  $S_p$  体の二つの異性体が存在する。 $R_p$  の定義とは点線の枠内に示すように、注目する芳香環のオルト位にある置換基がもう一つの芳香環からエチレンの架橋部を通過してたどった場合に時計回りに位置しているということである。

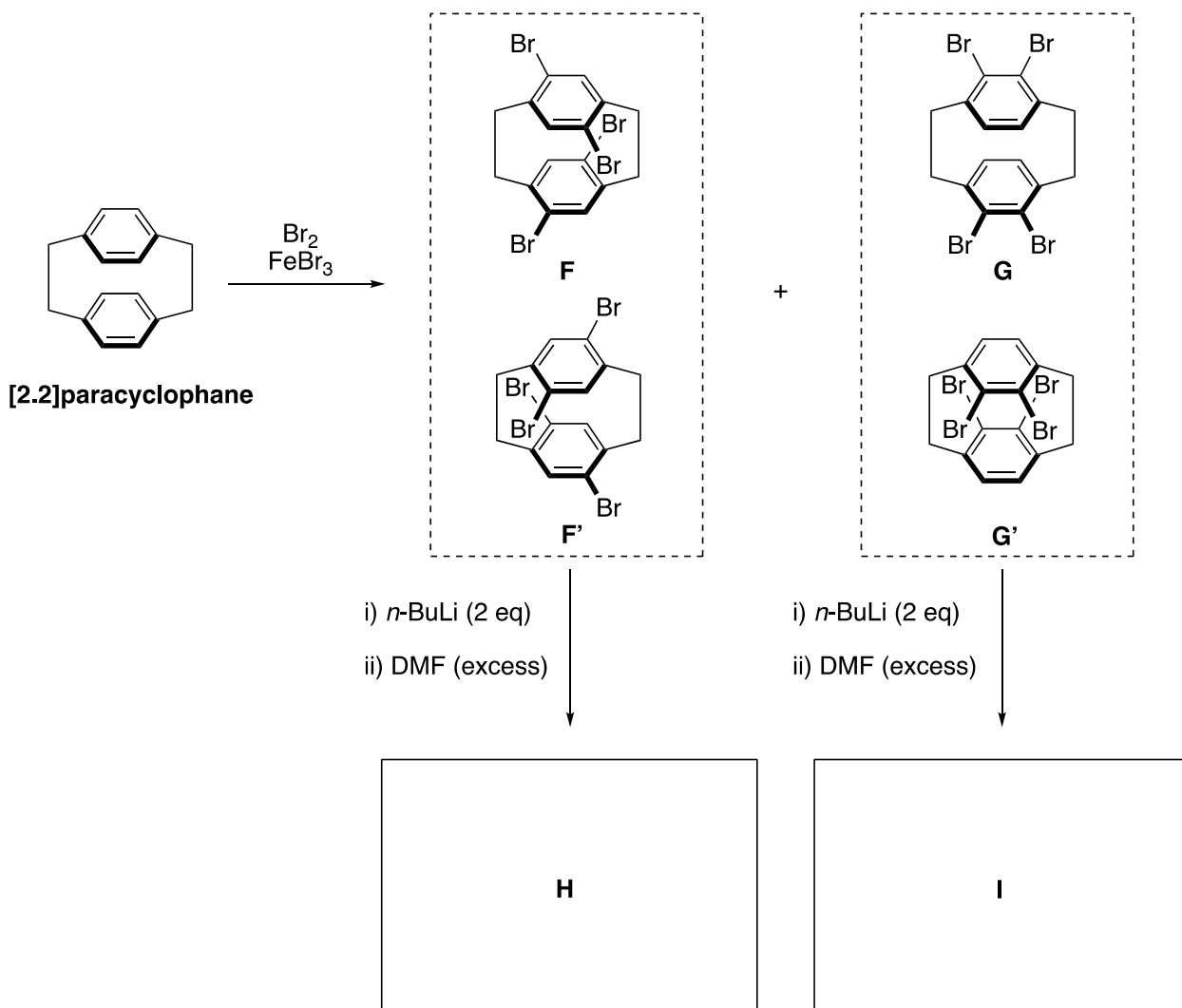
(訳注：図のように、注目している芳香環が奥側として考える。)

**A** のさらなる臭素化は、ジブロモ体 **B-E** を与える。



1. 化合物 **B** から **E** の中から光学活性のものをすべて選べ。

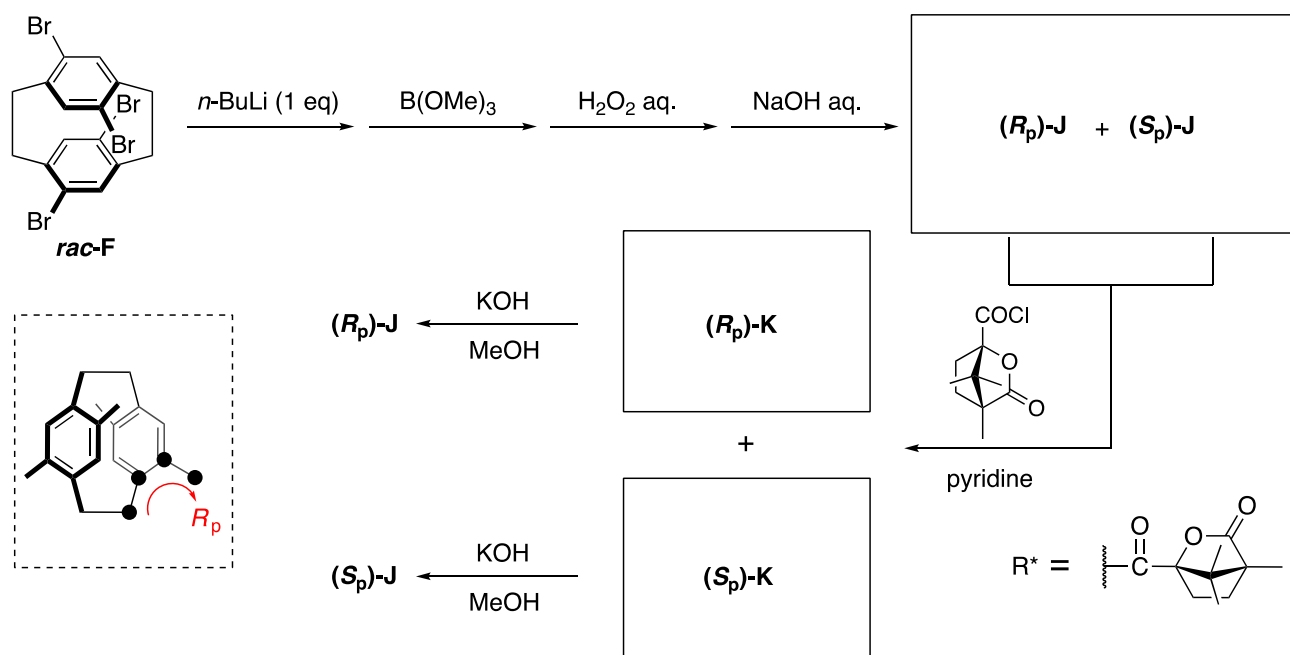
FeBr<sub>3</sub> 存在下での過剰量の臭素による[2.2]パラシクロファンの臭素化はそれぞれのベンゼン環のジブロモ化を引き起こし、テトラブロモ化された生成物 **F** (**F'**)と **G** (**G'**)を生じる。**F**と**F'**はエナンチオマーのペアである一方で、**G**と**G'**は同一の化合物であることに注意しよう。低温下にて**F**や**G**の溶液に2当量の *n*-BuLiを加えることで、それぞれのベンゼン環上の2つのブロモ基のうちの1つずつがリチウムに置換され、続いて過剰量の DMF を加えることによりホルミル化された複数の生成物が得られる。



DMF: *N,N*-ジメチルホルムアミド、excess: 過剰量

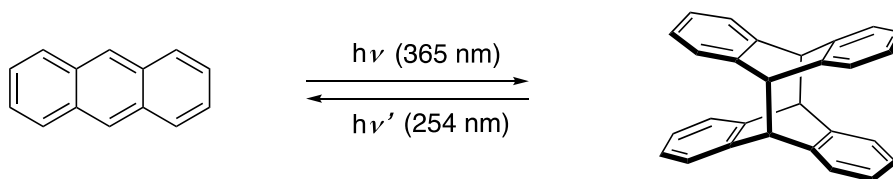
2. 反応が完全に進行すると仮定して、**H**と**I**としてあり得る立体異性体をすべて描け。

テトラブロモ化された化合物 **F** (*rac-F*) のラセミ体は下記の反応条件により **J** へ変換される。ここで、**J** は (*R<sub>p</sub>*)-**J** と (*S<sub>p</sub>*)-**J** の混ざったラセミ体である。このラセミ混合物は光学活性の(-)-カンファン酸クロリドと反応し (*R<sub>p</sub>*)-**K** と (*S<sub>p</sub>*)-**K** のジアステレオマー混合物を与える。この混合物はカラムクロマトグラフィーにより分離される。(*R<sub>p</sub>*)-**K** と (*S<sub>p</sub>*)-**K** は加水分解でき、光学的に純粋な (*R<sub>p</sub>*)-**J** と (*S<sub>p</sub>*)-**J** がそれぞれ得られる。ここで、*R<sub>p</sub>* (と *S<sub>p</sub>*) の定義は問題 1. と同じである。ベンゼン環に複数種の置換基がある場合には、定義はカーン・インゴルド・プレログ順位則訳注：立体異性体の立体中心周りの *R* 体、*S* 体の決定のための規則) に従う。



3. (*R<sub>p</sub>*)-**J**、(*S<sub>p</sub>*)-**J**、(*R<sub>p</sub>*)-**K**、(*S<sub>p</sub>*)-**K** の構造式を描け。(-)-カンファン酸クロリド由来のアシル基を **R\*** と略してよい。

アントラセンの光二量化によって得られる生成物は、シクロファンと似た面性キラリティーを有する。下に示す通り、アントラセンは紫外線照射により光二量化が進行する。



4. 2 位が置換されたアントラセン **L** の光二量化による生成物の立体異性体をすべて描け。描いた複数の構造について、エナンチオマーの対同士を線で結べ。

