

## 光学活性オリゴナフタレン類の合成と光学挙動

高石和人,\* 椿 一典, 田中弘之, 三浦正哉, 川端猛夫

## Synthesis and Optical Properties of the Helical Oligonaphthalenes

Kazuto TAKAISHI,\* Kazunori TSUBAKI, Hiroyuki TANAKA, Masaya MIURA, and Takeo KAWABATA  
Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

(Received May 25, 2006)

We have developed an efficient synthesis method for optically active oligonaphthalenes (from 2 mer to 16 mer), which are connected at their 1,4-positions, under oxidative homo coupling with a stoichiometric amount of  $\text{CuCl}_2$  and  $\alpha$ -amines. The absolute configuration of the newly formed axis bond was determined based on the CD spectra of oligonaphthalenes with 1) two pyrene rings on the central naphthalenes or 2) two tetraphenylporphyrins (TPP) on the top and bottom naphthalenes. The fluorescence quantum yields increased as the number of naphthalene units increased in methoxy derivatives **10–12**, and the intramolecular energy transfer quantum yields of bispyrene derivatives **7–9** were around 20% regardless of the number of naphthalene units. Furthermore, the hexadecanaphthalene derivative **4b** with two TPPs exhibited a clear exciton coupling over an interchromophore distance to *ca.* 66 Å.

**Key words**—oligonaphthalenes; bottom-up synthesis; long-range exciton coupling; energy transfer

## 1. 緒 言

らせん構造は三次元的に高度に秩序だった構造であり、限られた空間に密に構造・情報を詰め込むのに最も適したモチーフと考えられる。自然界においては DNA の二重らせんやタンパク質の  $\alpha$ -ヘリックスなど数多くのらせん構造が知られている。また、これらを手本として多くの人工らせん型分子も合成されている。<sup>1,2)</sup> 例えば共有結合で構築されたヘリセン類<sup>3)</sup>や配位結合で構築されたヘリケート類<sup>4)</sup>などが有名である。最近、高分子のらせん構築も盛んに研究されており、<sup>5–8)</sup> 八島らはキラル小分子の不斉を反映し、らせん構造を形成するポリマーを報告している。<sup>8)</sup> しかしこれらの分子は機能化に不可欠な官能基の位置選択的導入が困難であったり、構造の安定性に問題があったりするように思われる。

このような背景の下、われわれは 2,3-ジヒドロキシナフタレンを基本骨格とし、その 1,4-位で連結したオリゴナフタレンに注目している。本化合物

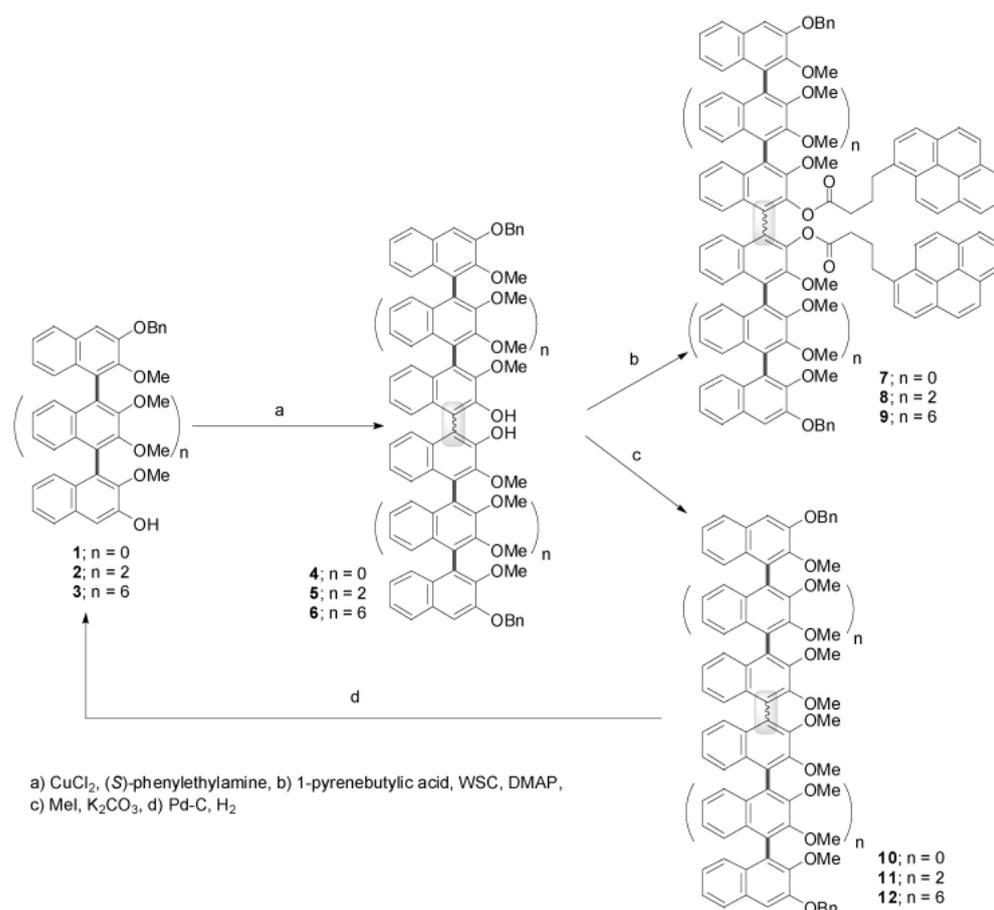
は連続する軸性不斉を統一することによって安定ならせん構造を形成する。<sup>9,10)</sup> さらに本化合物は軸方向には剛直、軸周りはキラリティーとある程度の柔軟性を持ち、フェノール性水酸基を足場に官能基の導入が比較的容易であるという特徴を持つ。しかしこのような特徴にも係わらず 3 量体<sup>11–14)</sup>以上の光学活性オリゴナフタレンの研究はほとんど行われていなかった。そこでわれわれは軸性不斉が制御されたオリゴナフタレンの合成<sup>15–19)</sup>とその絶対配置の決定及び機能化について研究を行った。

2. 光学活性オリゴナフタレン類の合成<sup>20)</sup>

Scheme 1 にオリゴナフタレン類 **4–6**, **10–12** 及びそのビスピレン誘導体 **7–9** の合成法を示した。光学活性ナフタレン 2 量体 (*S*)-**1** に対して量論量の塩化銅 (II) とメチルベンジルアミンを用いる酸化の 2 量化を行ったところ、軸性不斉が統一されたナフタレン 4 量体 (*S,S,S*)-**4** を 75% de で得た。本反応では (*S*)-**1** と (*S*)-メチルベンジルアミンの組み合わせの場合のみ高いジアステレオ選択性が認められた。その不斉発現のメカニズムは反応系中で新たに生成した軸が容易に異性化し、さらに (*S,S,S*)-**4**, (*S*)-メチルベンジルアミン、銅を構成成分として含む錯体のみが沈殿するというジアステレオ選択

京都大学化学研究所 (〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)  
\*e-mail: takaishi@fos.kuicr.kyoto-u.ac.jp

\*本総説は、平成 17 年度日本薬学会近畿支部有機合成若手セミナー優秀研究発表賞の受賞を記念して記述したものである。



Scheme 1. Synthesis of the Oligonaphthalene Derivatives

的沈殿化が起こるためであることが判った。<sup>20)</sup> 次に (S,S,S)-**4** をメチルエーテル (S,S,S)-**10** としたのち、接触還元を行い化合物の上下にある 2 カ所のベンジル基のうち 1 カ所のみを脱保護した化合物 (S,S,S)-**2** を調製した。ついで (S,S,S)-**2** を用いて、上記と同様の条件で酸化的 2 量化を行いナフタレン 8 量体 (S,S,S,S,S,S,S,S)-**5** を 99% de で得た。さらにもう一度同操作を繰り返しナフタレン 16 量体 (S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S)-**6** を 79% de で得た。このように連続する 15 個の軸性不斉がすべて制御されたオリゴアリアル類の合成はこれまでに他に報告例がなく、今回初めてその合成に成功した。しかし (S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S)-**6** は有機溶媒に対する溶解度が非常に低いため、より高次のオリゴナフタレンの合成は断念した。

軸性不斉の決定は 2 量化の際に生じた軸性不斉が未知である軸の上下のみに水酸基が存在することに注目し、この水酸基を足場に励起子を導入し、円二色性 (CD) スペクトルにおけるコットン効果の違

いから行った。励起子として 345 nm 付近に吸収領域を持つピレン環を選択した。当初ピレニルカルボン酸を直接フェノール性水酸基に導入することを試みたが、立体障害のためか困難であった。そこで三炭素伸長したビスピレン誘導体 **7—9** を合成した。また対照化合物として、ジメチル体 **10—14** を合成し両化合物群の紫外可視吸収 (UV) スペクトルを測定した (Fig. 1(a))。ビスピレン誘導体 **7—9** と **10—14** の UV スペクトルを比較すると、オリゴナフタレン骨格 **10—14** は 350 nm 付近に吸収を持たないことから、この領域の吸収はピレン環に由来する  $\pi$ - $\pi^*$  遷移であることが確認された。すなわちこの波長における CD スペクトルは、2 枚のピレン環



高石和人

京都大学化学研究所博士後期課程在学中。1980 年生まれ。愛媛県松山市出身。岡山大学農学部卒、同大学院自然科学研究科博士前期課程修了。有機合成化学、超分子化学、農業化学に興味を持っており、現在は川端猛夫教授、椿一典助教授に師事している。

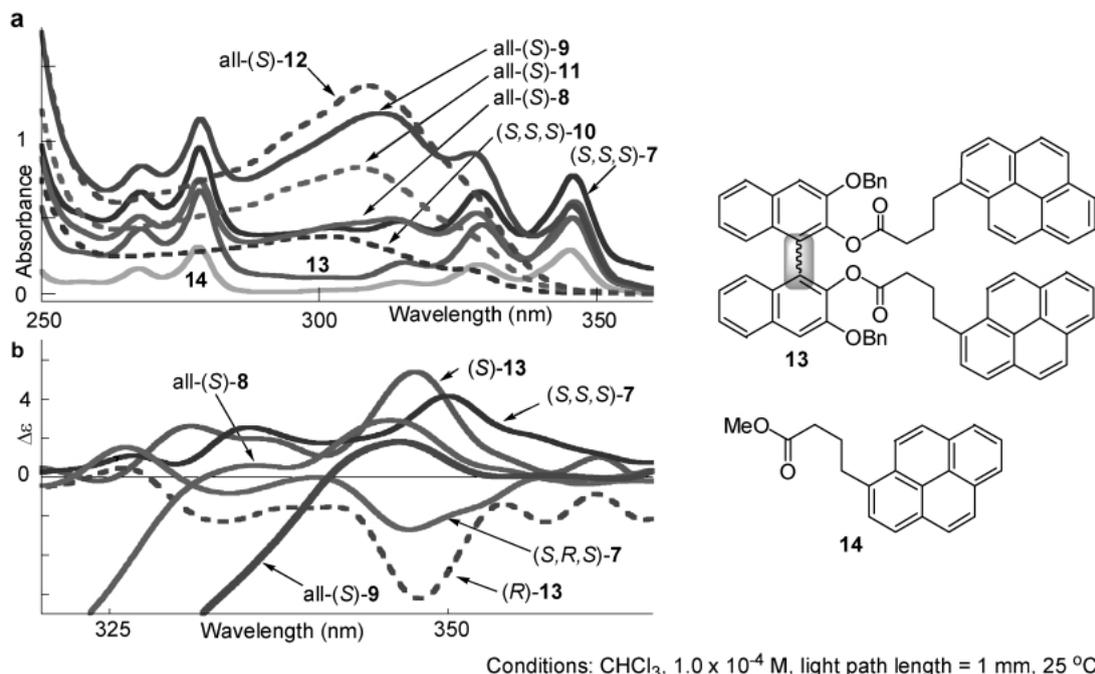


Fig. 1. (a) UV-visible Spectra of 7–14 and (b) CD Spectra of 7–9 and 13

のねじれを反映し、そこから不斉が未知である軸性不斉が決定できると考えた。実際に不斉が他の方法<sup>15–18)</sup>で確定している化合物から誘導した 7–8, 13 では励起子導入部の軸性不斉が *S* のものは正のコットン効果を示し, *R* のものは負のコットン効果を示した。そこで本法を軸性不斉が決定されていない 16 量体に適応し, 350 nm 付近に正のコットン効果を示す (*S,S,S,S,S,S,S,S*)-3 の 2 量化反応で得られる主ジアステレオマー 6 の軸性不斉をすべて *S* であると決定した。<sup>20)</sup>

### 3. ピレン環をアクセプターとしたエネルギー移動<sup>21)</sup>

芳香族五員複素環によって構成される  $\pi$  共役オリゴマーについてはその物性がよく調べられているが,<sup>22–25)</sup> ナフタレン骨格を持つオリゴマーについての研究はほとんどなされていない。そこで合成した新奇な化合物を利用して光学特性の研究を行った。

側鎖がメトキシ基である誘導体 10–12, 15 の紫外吸収, 蛍光スペクトルを Fig. 2 に, また緒物性を Table 1 に示す。UV スペクトル (Fig. 2(a)) において, ナフタレンの数が増えるほど 300 nm 付近の吸収は強度が増大しつつ顕著に長波長側にシフトした。一方, 240 nm 付近の吸収は強度は増大するものの長波長シフトは認められなかった。これは

300 nm 付近の吸収はナフタレンの短軸方向の遷移 (*1La*) であり, 上下のナフタレン同士で相互作用しているためであると考えられる。次に 310 nm で励起した場合の蛍光スペクトル (Fig. 2(b)) をみると, この場合も極大波長は長波長側にシフトした。しかしその度合は UV スペクトルの場合よりも小さいものであった。その結果ストークスシフト値はナフタレン環の数が増えるほど小さくなった。量子収率はナフタレンの数に大きく依存しており, 2 量体 15 では 20%, 4 量体 10 では約 60%, 8 量体 11 及び 16 量体 12 では約 80% であった (Table 1)。

この量子収率の傾向はナフタレンの数が増えるにつれ分子の剛直性が増強し, 無輻射遷移が抑えられた結果と考えられる。他方 Lin らは 1,1'-ピナフトールをユニットとし, 6,6'-位で重合した各種オリゴマーにおいてナフタレンの数が増えると量子収率は小さくなると報告している。<sup>26)</sup> 本研究の結果はそれとは逆であったことは興味深い。

ビスピレン誘導体 7–9, 13 の 240 nm から 400 nm の UV スペクトルは, オリゴナフタレン基本骨格 10–12, 15 の吸収と側鎖であるピレン部分 14 の吸収の 2 倍の和となっていた (Fig. 3(a))。このことから基底状態においてビスピレン体のナフタレン環とピレン環は相互作用していないと考えられる。

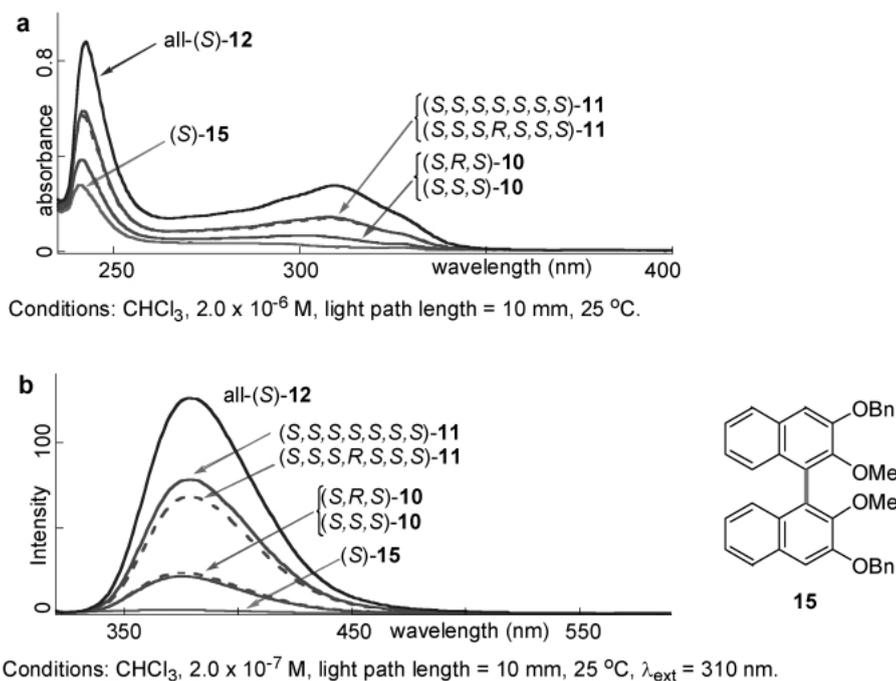


Fig. 2. (a) UV-visible Spectra of 10–12 and 15 and (b) Fluorescence Spectra of 10–12 and 15

Table 1. Photophysical Properties and Quantum Yields of 10–12 and 15

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ ( $\epsilon \times 10^{-2}$ ) <sup>a)</sup>	$\lambda_{\text{max,em}}$ <sup>b)</sup>	Stoke's shift	$\Phi_{\text{f}}$ <sup>c)</sup>
(S)-15	240.5 (1390) 282.5 ( 182)	(367)	(84.5)	0.20
(S,S,S)-10	241.5 (1920) 299.0 ( 338)	376	77	0.57
(S,R,S)-10	241.5 (1940) 300.0 ( 332)	377	77	0.62
(S,S,S,S,S,S,S,S)-11	241.5 (2950) 307.0 ( 726)	379	72	0.83
(S,S,S,R,S,S,S,S)-11	241.5 (2860) 307.0 ( 692)	379	72	0.76
all-(S)-12	242.5 (4400) 309.0 (1382)	379	70	0.82

a) Conditions:  $\text{CHCl}_3$ ,  $2.0 \times 10^{-6}$  M, 25 °C, light path length = 10 mm.  
 b) Conditions:  $\text{CHCl}_3$ ,  $2.0 \times 10^{-7}$  M, 25 °C, light path length = 10 mm,  $\lambda_{\text{ext}} = 310$  nm.  
 c) The fluorescence quantum yields were determined by using a solution of quinine sulfate in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as the reference standard ( $\Phi_{\text{f}} = 0.546$ ).

Figure 3 (a)に示す通り、化合物 14 は 310 nm 付近に吸収を持たない。したがってこの領域の吸収はオリゴナフタレン骨格のみに由来する。さらにドナーであるナフタレン骨格の発光波長領域 (Fig. 2 (b)) とアクセプターであるピレンの吸収波長領域 (Fig. 3 (a)) に重なりが認められる。以上からナフタレン環からピレン環にエネルギー移動が起こり得

ると考えた。<sup>27–30)</sup> 実際 7–9, 13 のナフタレン環を 310 nm の光で励起し蛍光スペクトルを測定するとナフタレン環からの蛍光は認められず、381 nm 及び 399 nm にピレンのモノマー発光が、480 nm 付近にエキシマー発光に由来するピークが確認された。

Figure 4 ではナフタレン 4 量体 10, ピレン誘導体 7 及び 14 のクロロホルム溶液に紫外線を照射したときと自然光を照射したときの発光の様子を示した。自然光では差はみられないが、紫外線を照射したときにはピレン誘導体 7 のみがエキシマー由来の青白い発光を示した。

次にピレン誘導体のエネルギー移動の量子収率を始めとする光学的諸性質を求めた (Table 2)。注目すべきはエネルギー移動の量子収率はメトキシ側鎖オリゴナフタレン 10–12, 15 の場合とは異なり、ナフタレンの数によって大きな変化がなく、20–25 %の間であることである。当初はランダムに励起されたナフタレン環から直接空間を介したエネルギー移動 (Förster 型) が起こると予想していた。この場合エネルギー移動効率はドナーアクセプター間の距離の 6 乗に反比例するため、ピレンから遠く離れたナフタレンが励起されようともそこからのエネルギー移動は無視できると考えられた。そのためオリゴナフタレンのユニット数が増加するに伴いエネルギー

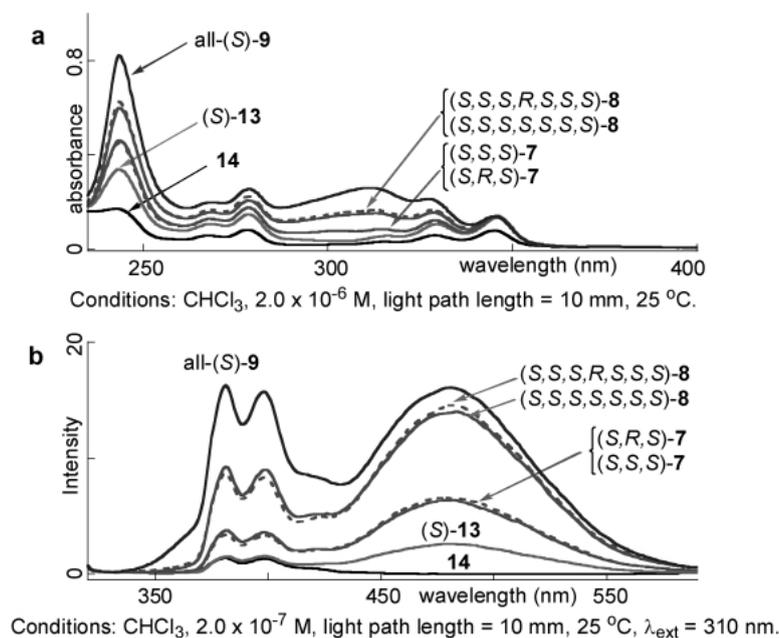


Fig. 3. (a) UV-visible Spectra of 7–9 and 13–14 and (b) Fluorescence Spectra of 7–9 and 13–14

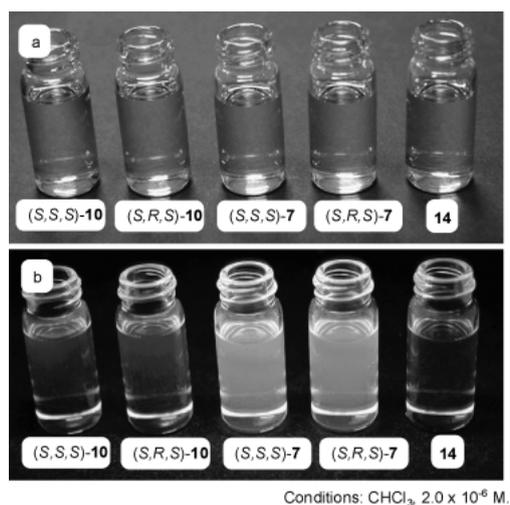


Fig. 4. Pictures of the Oligonaphthalenes under (a) Natural Light and (b) UV Light

ギー移動の量子収率は低下すると予想していた。しかしエネルギー移動の量子収率が一定であることから、ランダムに励起されたナフタレン環から上下のナフタレン環に結合を介した非常に素早くかつ効率的なエネルギー移動が起き、最終的にピレンが結合しているナフタレン環からピレン環へ空間を介したエネルギー移動が起こり、この空間を介したエネルギー移動が分子全体の効率を決定しているものと解釈した。このことは励起波長として用いている 310 nm がナフタレン環の短軸方向に走る <sup>1</sup>La 遷移に相

Table 2. Photophysical Properties and Quantum Yields of 7–9 and 13

	$\lambda_{\max, \text{abs}}^a$ ( $\epsilon \times 10^{-2}$ )	$\lambda_{\max, \text{em}}^b$	$\Phi_{\text{fl}}^c$
(S)-13	243.5 ( 1690)	381.0	0.18
	316.0 ( 275)	398.0	
	329.5 ( 525)	482.0	
	346.0 ( 661)		
(S,S,S)-7	243.5 ( 2300)	381.0	0.23
	314.5 ( 419)	398.0	
	329.0 ( 606)	482.0	
	346.0 ( 692)		
(S,R,S)-7	243.5 ( 2250)	381.0	0.24
	314.5 ( 412)	399.0	
	329.0 ( 594)	479.0	
	345.5 ( 675)		
(S,S,S,S,S,S,S)-8	243.5 ( 3370)	381.0	0.24
	313.0 ( 853)	399.0	
	328.5 ( 871)	483.0	
	345.5 ( 768)		
(S,S,S,R,S,S,S)-8	243.5 ( 3130)	381.0	0.25
	312.5 ( 819)	398.0	
	328.5 ( 823)	483.0	
	345.5 ( 704)		
all-(S)-9	243.5 ( 4110)	381.0	0.21
	311.5 (13000)	398.0	
	327.0 ( 1050)	481.0	
	345.0 ( 690)		

a) Conditions: CHCl<sub>3</sub>, 2.0 × 10<sup>-6</sup> M, 25 °C, light path length = 10 mm. b) Conditions: CHCl<sub>3</sub>, 2.0 × 10<sup>-7</sup> M, 25 °C, light path length = 10 mm,  $\lambda_{\text{ext}} = 310$  nm. c) The fluorescence quantum yields were determined by using a solution of quinine sulfate in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as the reference standard ( $\Phi_{\text{fl}} = 0.546$ ).

当することからも支持される。

#### 4. 遠距離励起子相互作用を利用した軸性不斉の決定<sup>31)</sup>

ピレン環の導入以外の軸性不斉の決定手段として、励起子キラリティー法<sup>32–36)</sup>を試みた。強い $\pi$ - $\pi^*$ 吸収帯を持つ2個の同一発色団が時計回りのねじれの位置関係で励起子相互作用すると正の第1コットンと負の第2コットンを与える。またCDの強度(振幅)は励起子間の距離の2乗に反比例することも知られている。われわれは大きな吸収と励起子を持つ部品としてテトラフェニルポルフィリン(TPP)<sup>37,38)</sup>を利用した。TPPを用いた励起子キラリティー法では最長50 Åもの遠距離間で不斉を識別できることが示されているが、<sup>39)</sup>今回の研究では励起子としてのTPPの適応限界を考察することも目的とした。

オリゴナフタレン類 **10–12** 及び **15** の上下のベンジル基を脱保護した化合物 **16–19** を用い、TPP誘導体 **20** を縮合させ、ビス TPP 体 **21–24** を合成した (Scheme 2)。これらのオリゴナフタレンにおいて1つの軸につき平均90°回転していると仮定すれば、分子全体のねじれを反映するCDスペクトルのデータから、軸性不斉が不明の軸の不斉が解読でき

る。例えばナフタレン4量体の場合は2つのTPPは(*S,S,S*)体では反時計回りとなるが(*S,R,S*)体では時計回りとなり、それぞれ異なったコットン効果を示すはずと考えた (Fig. 5)。

上記の仮説をピレン導入法により軸性不斉が既に決定している **21–24** に応用した。始めに UV スペ

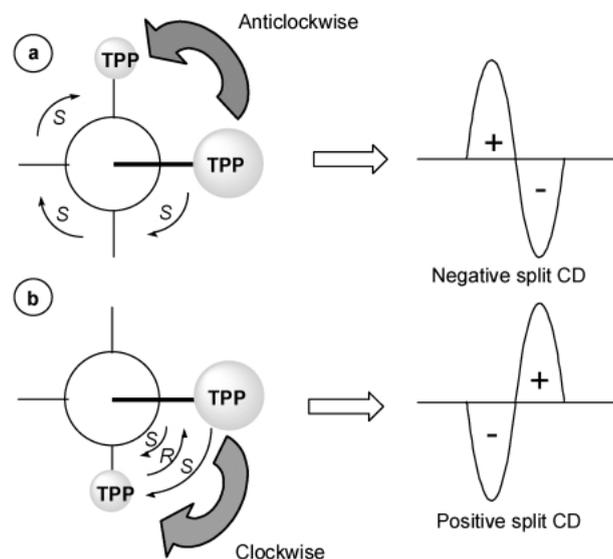
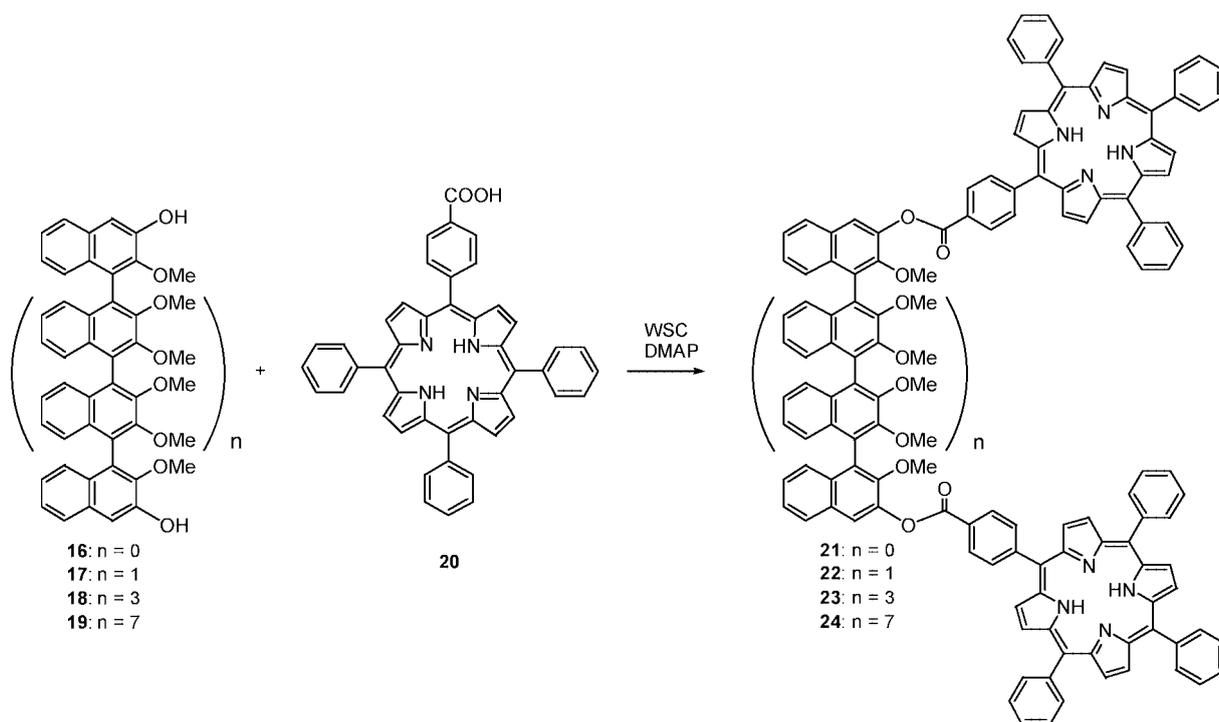


Fig. 5. Application of the Exiton Chirality Method to Oligonaphthalene Skeletons



Scheme 2. Synthesis of Oligonaphthalenes Possess Two TPPs on the Upper and Lower Naphthalene Rings **21–24**

クトルを測定し、420 nm 付近に同強度の Soret 帯を観測することができた (Fig. 6 下). 次に CD スペクトルを測定した. Soret 帯におけるシグナルの正負から読み取られる軸性不斉は、ピレン導入法によって決定した軸性不斉と同一の結果を示した (Fig. 6 上).

また CD スペクトルの振れ幅 ( $A_{CD}$ ) はナフタレン 4, 8, 16 量体 **22**—**24** においてそれぞれの TPP 間

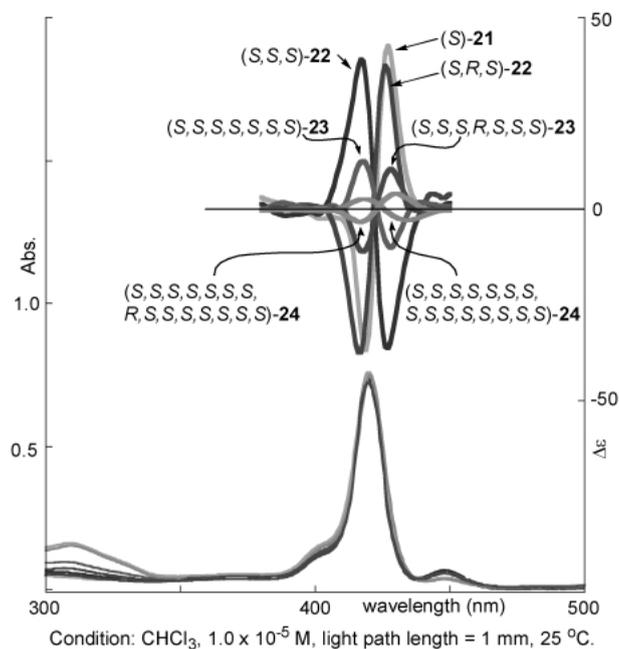


Fig. 6. CD and UV-visible Spectra of **21**—**24**

の距離の 2 乗におおよそ反比例していた (Table 3). 一方ナフタレン 2 量体 **21** はこの法則に合致しておらず予想値より小さかったが、これはナフタレン 2 量体の遷移モーメントの二面角がより高次のナフタレンより小さいことに起因していると結論付けた. さらにナフタレン 16 量体 **24** の 2 つの TPP を導入した足場の酸素—酸素間の距離は約 66 Å 程度離れており、超遠距離において本法が適応できた (Fig. 7). これはこれまで報告されている最長の励起子相互作用 (50 Å) を大きく上回る、最長の励起子相互作用の例となるものである.

ここに示した TPP を用いた励起子キラリティー法は中心の軸近辺にピレンを導入できない、立体障害の大きい側鎖を持つオリゴナフタレンにも広く適応できる可能性があることを示すものである.

## 5. 結 語

2 量化を繰り返すボトムアップ型精密合成を行い、軸性不斉が統一された 1,4- 位連結型光学活性オリゴナフタレン類 **10**—**12** を合成した. 高次オリゴナフタレン類の軸性不斉の決定は、ビスピレン体 **7**—**9**, **13** の CD スペクトルのコットン効果を精査することで行った. また合成したメトキシ体 **10**—**12** 及びビスピレン体 **7**—**9**, **13** の光学特性を調べた. メトキシ体 **10**—**12** ではナフタレンのユニット数が増えるにつれ蛍光量子収率が上昇し、最大 80% を示した. またビスピレン体 **7**—**9**, **13** ではナフタレ

Table 3. UV-visible and CD Data of **21**—**24**<sup>a)</sup>

	UV		CD		
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\lambda$	$\Delta\epsilon$	$A_{CD}^{b)}$
(S)- <b>21</b>	420.0	758000	427	42.7	79.5
			419	-36.8	
(S,S,S)- <b>22</b>	419.5	736000	427	-36.2	75.4
			417	39.2	
(S,R,S)- <b>22</b>	419.5	727000	426	37.5	75.0
			416	-37.5	
(S,S,S,S,S,S,S)- <b>23</b>	420.0	725000	428	-10.1	22.7
			418	12.6	
(S,S,S,R,S,S,S)- <b>23</b>	420.0	755000	428	10.7	21.8
			418	-11.1	
(S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S,S)- <b>24</b>	420.0	756000	434	-2.8	5.5
			418	2.7	
(S,S,S,S,S,S,S,R,S,S,S,S,S,S,S,S)- <b>24</b>	420.5	751000	431	4.1	7.4
			417	-3.3	

a) Conditions: CHCl<sub>3</sub>, 1.0 × 10<sup>-5</sup> M, 25 °C, light path length = 1 mm. b) Total amplitude of the CD.

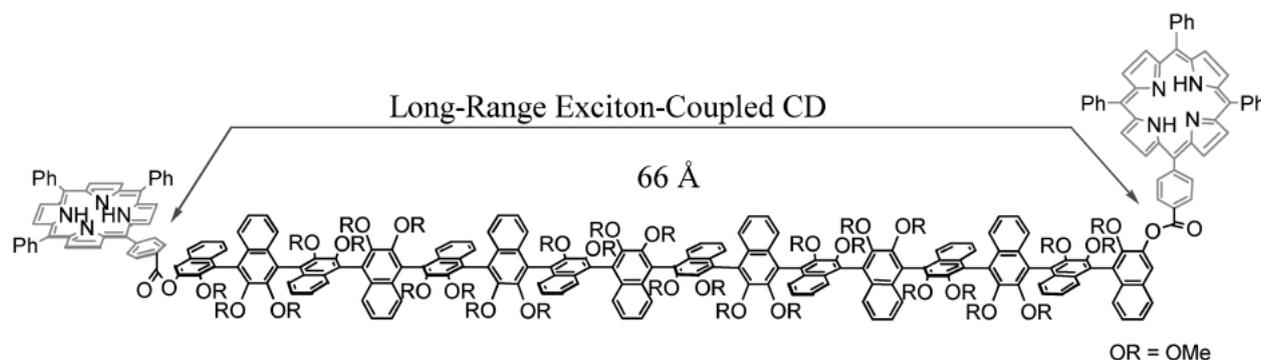


Fig. 7. Long-Range Exciton-Coupled CD

ンのユニット数に関係なく 20—25% のエネルギー移動効率を示した。さらにビス TPP 体 **24** では短く見積もって 66 Å 隔てた 2 つの超遠距離励起子相互作用を検出した。また本法は今回用いたボトムアップ法における新しく生じた軸性不斉の決定へも応用可能と考えられる。本光学活性オリゴナフタレン類は側鎖に様々な官能基、発色団を導入することにより様々な機能を付与し得る極めてユニークな骨格であり、更なる機能開発が期待される。

**謝辞** 高石が当該セミナーにおいて優秀研究発表賞を受けることができたが、発表した研究内容は共同研究である。それゆえ、本総説の筆者も高石のみでなく、共同研究者全員とし、高石が筆者らを代表して執筆を行うという形を執らせて頂いた。学生である身で今回このような機会を与えていただきました社団法人日本薬学会に対し篤くお礼申し上げます。最後に本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金（萌芽，17659004）の援助により行われました。深謝いたします。

## REFERENCES

- 1) Meurer K. P., Vögtle F., *Top. Curr. Chem.*, **127**, 1–76 (1985).
- 2) Williams A., *Chem. Eur. J.*, **3**, 15–19 (1997).
- 3) Newman M. S., Lednicer D., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4765–4770 (1956).
- 4) Lehn J. M., Rigault A., Siegel J., Harrowfield J., Chevrier B., Moras D., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **84**, 2565–2569 (1987).
- 5) Albrecht M., *Chem. Rev.*, **101**, 3457–3497 (2001).
- 6) Nakano T., Okamoto Y., *Chem. Rev.*, **101**, 4013–4038 (2001).
- 7) Nonokawa R., Yashima E., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1278–1283 (2003).
- 8) Yashima E., Maeda K., Okamoto Y., *Nature*, **399**, 449–451 (1999).
- 9) Kiupel B., Niederaht C., Nieger M., Grimme S., Vögtle F., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 3031–3034 (1998).
- 10) Schmuck C., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2448–2452 (2003).
- 11) Hayashi T., Hayashizaki K., Ito Y., *Tetrahedron Lett.*, **30**, 215–218 (1989).
- 12) Harada N., Hiyoshi N., Vassilev V. P., Hayashi T., *Chirality*, **9**, 623–625 (1997).
- 13) Hattori T., Iwato H., Natori K., Miyano S., *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**, 881–887 (2004).
- 14) Shibata T., Fujimoto T., Yokota K., Takagi K., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8382–8383 (2004).
- 15) Tanaka K., Furuta T., Fuji K., Miwa Y., Taga T., *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, 2199–2202 (1996).
- 16) Fuji K., Furuta T., Otsubo T., Tanaka K., *Tetrahedron Lett.*, **40**, 3001–3004 (1999).
- 17) Fuji K., Furuta T., Tanaka K., *Org. Lett.*, **3**, 169–171 (2001).
- 18) Furuta T., Tanaka K., Tsubaki K., Fuji K., *Tetrahedron*, **60**, 4431–4441 (2004).
- 19) Tsubaki K., Morikawa H., Tanaka H., Fuji K., *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 1393–1396 (2003).
- 20) Tsubaki K., Miura M., Morikawa H., Tanaka H., Kawabata K., Furuta T., Tanaka K., Fuji K., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16200–16201 (2003).

- 21) Tsubaki K., Miura M., Nakamura A., Kawabata T., *Tetrahedron Lett.*, **47**, 1241–1244 (2006).
- 22) Miyata Y., Nishinaga T., Komatsu K., *J. Org. Chem.*, **70**, 1147–1153 (2005).
- 23) Izumi T., Kobashi S., Takimiya K., Aso Y., Otsubo T., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5286–5287 (2003).
- 24) Yamaguchi S., Goto T., Tamao K., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1695–1697 (2000).
- 25) Inoue S., Nakanishi H., Takimiya K., Aso Y., Otsubo T., *Synth. Met.*, **84**, 341–342 (1997).
- 26) Ma L., White P. W., Lin W., *J. Org. Chem.*, **67**, 7577–7586 (2002).
- 27) Pan Y., Lu M., Peng Z., Melinger J. S., *J. Org. Chem.*, **68**, 6952–6958 (2003).
- 28) Aratani N., Cho H. S., Ahn T. K., Cho S., Kim D., Sumi H., Osuka A., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9668–9681 (2003).
- 29) Weil T., Reuther E., Müllen K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1900–1904 (2002).
- 30) Rodríguez J. G., Tejedor J. L., *J. Org. Chem.*, **67**, 7631–7640 (2002).
- 31) Tsubaki K., Takaishi K., Tanaka H., Miura M., Kawabata T., *Org. Lett.*, **8**, 2587–2590 (2006).
- 32) Harada N., Nakanishi K., *Acc. Chem. Res.*, **5**, 257–263 (1971).
- 33) Harada N., Nakanishi K., “Circular Dichroic Spectroscopy-Exciton Coupling in Organic Stereochemistry”, Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 1982.
- 34) Harada N., Nakanishi K., “Circular Dichroic Spectroscopy—Exciton Coupling in Organic Stereochemistry; University Science Book,” Mill Valley, CA, 1983.
- 35) Berova N., Nakanishi K., “Circular Dichroism: Principles and Applications,” 2nd ed., eds. by Berova N., Nakanishi K., Woody R. W., Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 337–382.
- 36) Koslowski A., Sreerama N., Woody R. W., “Circular Dichroism: Principles and Applications,” eds. by Berova N., Nakanishi K., Harada N., Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 55–95.
- 37) Matile S., Berova N., Nakanishi K., Novkova S., Philipova I., Blagoev B., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7021–7022 (1995).
- 38) Jiang H., Huang X., Nakanishi K., Berova N., *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7645–7649 (1999).
- 39) Matile S., Berova N., Nakanishi K., Fleischhauer J., Woody R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5198–5206 (1996).