

スピロビフルオレンの連結に基づく構造的にユニークな π 共役系分子の合成



研究ノート

雨夜 徹*

Synthesis of Geometrically Unique π -Conjugated Molecules Based on Linking of SpirobifluorenesKey Words : π -Conjugated molecule, spirobifluorene, through-space orbital interaction

はじめに

分子の世界では、サッカーボールの形をしたフラー
レンや二重らせん状のDNAなど、美しく人を惹
きつけてやまない魅力的な構造があふれている。一
方、このような分子が、驚くべき機能を発現する例
も少なくなく「構造美に機能が宿る」という言葉で
も表現される。そのような「構造と機能で魅せる」
分子を自ら設計・合成することが筆者の目標である。
より具体的には、その光・電子物性に基づき機能を
発揮する π 共役系分子に焦点を当て、未踏構造モチ
ーフの π 共役系分子を創成し、その固有の機能を引
き出すべく、研究に取り組んでいる。本稿では、筆
者らが最近合成したスピロビフルオレンの連結に基
づく構造的にユニークな分子を紹介したい。

S字型パラオリゴフェニル¹⁾

本来平らなベンゼン環が、パラ位で連結したパラ
オリゴフェニルは、直線的な構造をとる(図1a)。
このような直線分子でも上手に構造規制を施せば曲
げることができる。環状に曲げたシクロパラフェニ
レン(図1b)は、その一例である。一方、有機合
成が発展した現在でも、自在にパラオリゴフェニル
分子を曲げることは難しい。例えば、シグモイド曲
線のような変曲点を有するS字型の湾曲構造のパ
ラオリゴフェニルは、今まで合成されたことはない

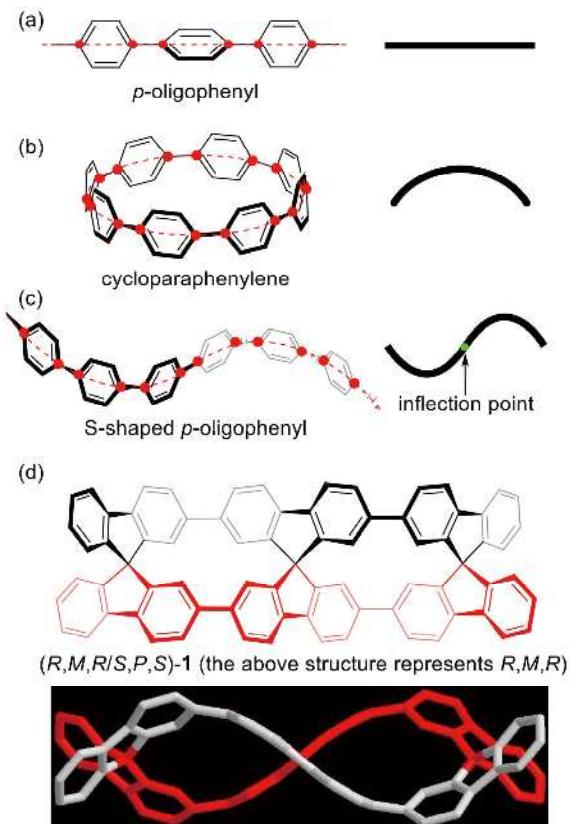


図1 S字型パラオリゴフェニル

(図1c)²⁾。これは、逆方向に曲がった構造を保つ
ための構造規制法がないためである。筆者らは、3
つのスピロビフルオレンを立体選択的に連結する
ことで、このようなS字型パラオリゴフェニル分子
(*R,M,R/S,P,S*-1)を合成できると考えた(図1d)。す
なわち、3つのスピロ炭素を介し、2つのパラオリ
ゴフェニル鎖が互いに支え合えば、このようなS
字型構造を保つことができるという分子設計である。

S字型パラオリゴフェニル分子(*R,M,R/S,P,S*-1)
の合成を図2aに示す。ジブロモスピロビフルオレン
2とテトラボリルスピロビフルオレン3を鈴木・
宮浦クロスカップリングすることで、望むS字型分



* Toru AMAYA

1976年1月生まれ
東京工業大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻博士課程(2003年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 准教授 博士(工学)
TEL : 06-6879-7414
E-mail : amaya@chem.eng.osaka-u.ac.jp

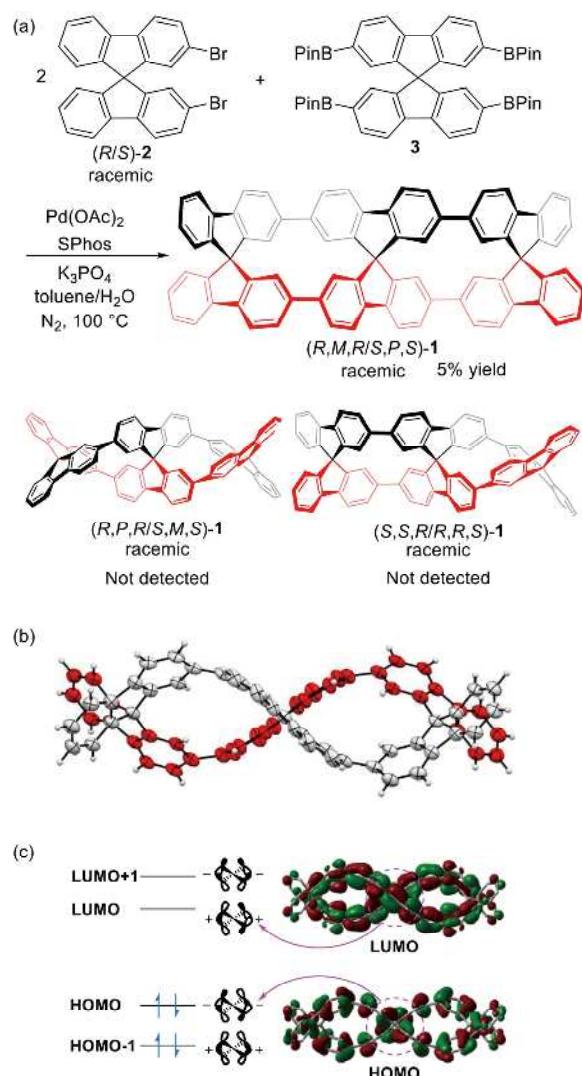


図2 S字型パラオリゴフェニル (*R,M,R/S,P,S*-1)
(a) 合成、(b) X線結晶構造、(c) 分子軌道

子 (*R,M,R/S,P,S*-1) を収率 5% ながら合成した。驚くべきことに、立体異性体 (*R,P,R/S,M,S*-1) や (*S,S,R/R,R,S*-1) は生成していなかった。この選択性の理由は明らかではないが、環化の際のトランスメタル化の過程が選択性の鍵になっていると考えている。キラルなビルディングブロックを用いることで、対応するキラルな (*R,M,R*-1) および (*S,P,S*-1) もそれぞれ合成することができた。

単結晶 X 線結晶構造解析より、S 字型構造が明らかになった (図 2b)。オリゴフェニルの湾曲度合いは、一番曲がっているベンゼン環で比較するとシクロ [7] パラフェニレンに近い。

スピロビフルオレンの連結で構成されている (*R,M,R/S,P,S*-1) では、スピロ炭素周りの p 軌道が

空間を介し相互作用する (図 2c)。これにより、パラセキシフェニル鎖の HOMO および LUMO は分裂し、それに伴い吸収スペクルはレッドシフトした。

織り模様ユニットを表すパラオリゴフェニル³⁾

キラルなスピロビフルオレンを環状に連結すると、パラクアテルフェニルで構成される織り模様 (woven pattern) の単位ユニットを表す構造になる (図 3)。このようなパラオリゴフェニルで構築された織り模様構造モチーフ分子はこれまで報告例がなかった。そこで、筆者らはキラルなスピロビフルオレンを環状に連結した分子 4[n] の合成に取り組んだ。

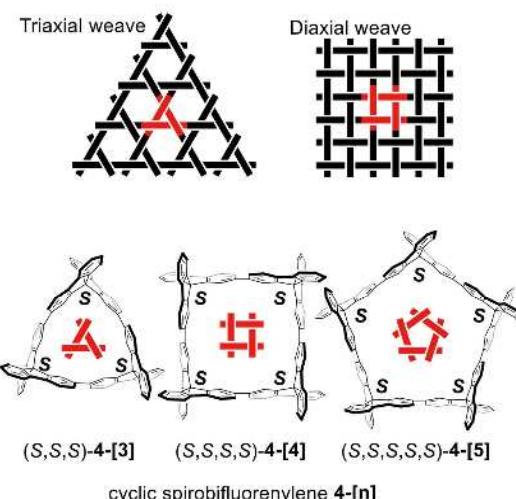


図3 織り模様パラオリゴフェニル 4[n]

キラルジトリフラート 5 の山本カップリングで目的とする環状化合物 4[n] を得た (図 4a)。MALDI-TOF-Mass 分析より環化 3~9 量体の生成が示唆された。分取 GPC により純粋な 3~5 量体 4[3]、4[4]、4[5] を単離することができた。

3~5 量体 4[3]、4[4]、4[5] の単結晶 X 線結晶構造を図 4b に示す。いずれも織り模様 (woven pattern) の単位ユニット構造であることが明らかになった。対称性は、3 量体 4[3] が D_3 対称であるのに対し、4 量体 4[4] は D_4 対称ではなく D_2 対称であった。一方、5 量体 4[5] では、対称性は見られなかった。

今回合成した化合物では、3 つ以上のビフルオレンユニットが同時に軌道相互作用する。このようなスルースペース軌道相互作用はこれまで調べられたことはなかった。計算化学手法によるこのスピロ共役の調査結果に基づくと、3 量体 4[3] と 4 量体

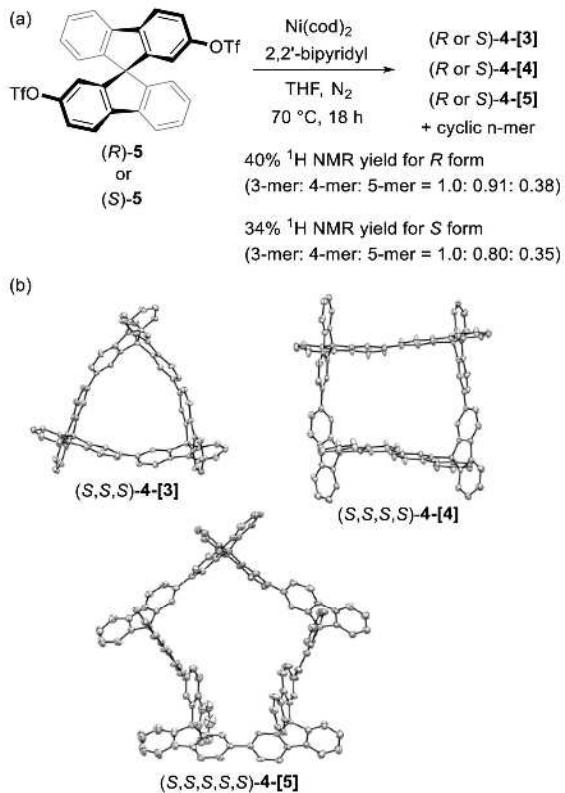


図4 織り模様パラオリゴフェニル **4[n]** の
(a) 合成、(b) X線結晶構造

4[4]におけるビフルオレニルユニットのHOMOの分裂は図5のように模式的に表すことができる。3量体**4[3]**と4量体**4[4]**のいずれにおいても、HOMOではスピロ炭素周りの軌道の符号がすべて不一致であり、不安定化していることがわかった。一方、ビフルオレニルユニットが奇数個の3量体**4[3]**では、すべてのスピロ炭素周りの符号がすべて一致するような軌道対称性を取りえないのに対して、4量体**4[4]**では、それが可能になる(図5中のHOMO-3)。すなわち、発色団の偶奇による影響が軌道対称性に明確に現れることを見出した。

おわりに

本稿では、スピロビフルオレンの連結に基づく構造的にユニークな分子としてS字型分子(*R,M,R/S,P,S*)-**1**および織り模様(woven pattern)の単位ユニットを表す分子**4[3]**、**4[4]**、**4[5]**の合成、構造、特性について述べた。特徴的なスルースペース軌道相互作用が見られており、電子やホールがどのように非局在化するか、など3次元 π 共役系としての機

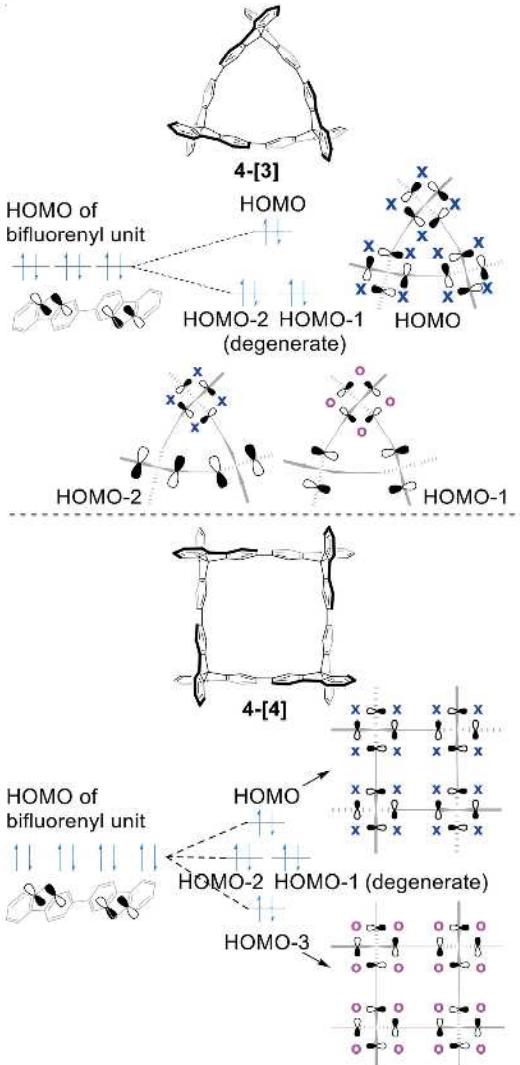


図5 **4[3]**と**4[4]**におけるビフルオレニルユニットのHOMOの分裂

能が期待される。また、スピロビフルオレンの立体化学を自在に制御し連結できるようになれば、パラオリゴフェニルの二重らせん分子(*S,M,S/R,P,R*)-**1**の創成にもつながる。今後も「構造と機能で魅せる」分子の創出を夢見て、精進を重ねたい。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は、大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻の鳶巣守教授、森内敏之准教授(現大阪市立大学大学院理学研究科教授)、兒玉拓也助教、鬼木順平氏、朱凱歌氏、蒲地広介氏、および研究室の全てのメンバー、大阪市立大学大学院理学研究科の田中里佳博士をはじめとする関係者の方々のご協力に支えられたものであり、深く感謝いたし

ます。とりわけ、日夜研究に励んでくれた鬼木順平氏、朱凱歌氏、蒲地広介氏のたゆまぬ努力には心よりの謝意を表します。本研究の一部は、科学研究費基盤研究B(20H02724)の支援を受けて行われたものであり、深謝いたします。

参考文献

- 1) Oniki, J.; Moriuchi, T.; Kamochi, K.; Tobisu, M.; Amaya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18238.
- 2) 筆者らが論文投稿している最中に∞型構造を有するシクロパラフェニレン分子の合成が報告された。
Senthilkumar, K.; Kondratowicz, M.; Lis, T.; Chmielewski, P. J.; Cybińska, J.; Zafra, J. L.; Casado, J.; Vives, T.; Crassous, J.; Favereau, L.; Stępień, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7421.
- 3) Zhu, K.; Kamochi, K.; Kodama, T.; Tobisu, M.; Amaya, T. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9604.

