

π縮環プロペランにおける中心炭素–炭素単結合を軸としたねじれ運動

(京大工¹・京大院工²・金沢大 WPI-NanoLSI³) ○田中 健策¹・金田 知也²・加藤 研一²・大谷 俊介²・生越 友樹^{2,3}

Twist motion along central C–C single bonds in π-fused propellanes (¹*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University*) ○Kensaku Tanaka,¹ Tomoya Kaneda,² Kenichi Kato,² Shunsuke Ohtani,² Tomoki Ogoshi^{2,3}

Propellanes fused with π-conjugated units possess three-dimensional (3D) structures with activity for modification reactions, inter-unit through-space interactions, and free volume surrounded by the π-units.^{1–4} These propellanes have been used as 3D building blocks. Among them, biphenyl-fused propellanes have distinctive twisted conformations around the central C–C bond (Figure 1a). For applications to chiroptical organic materials, we evaluated the twist motion of four propellanes fused with different numbers of biphenyl units by CD measurements. From these experiments, we found that propellanes with more biphenyl units have more stable twisted conformations (Figure 1b).

Keywords : propellane; chirality; twist

π共役系が縮環したプロペランは、修飾反応への活性や広い共役系からなる三次元構造を持つ特徴的な有機骨格である。^{1–4}このようなπ縮環プロペランの中でもビフェニルが縮環したプロペランには中心の炭素–炭素単結合を軸とした構造のねじれが存在するため(Figure 1a)、キラルな有機材料への展開が期待されている。そこで本研究では、縮環したビフェニルの数が異なる四種類のプロペランについて、円偏光二色性(CD)測定等の実験からねじれ運動特性の評価を行った。その結果、ビフェニルの縮環数が増加するにつれて、ねじれ配座がより安定となることが分かった(Figure 1b)。

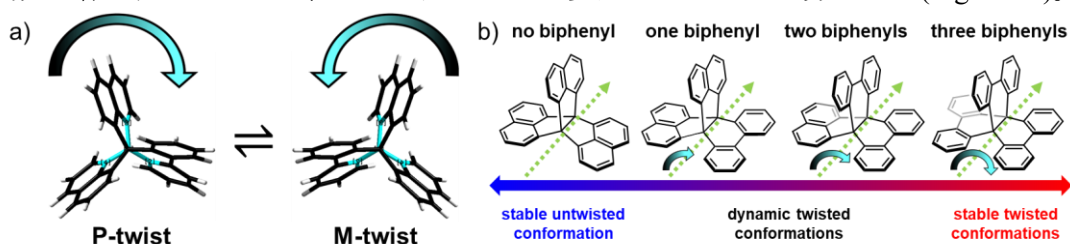


Figure 1. a) ビフェニルが縮環したプロペランのねじれ運動 b) ナフタレンおよびビフェニルが縮環したプロペラン分子群

1) G. Wittig, W. Schoch, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 749, 38–48; 2) G. Dyker, J. Körning, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1733–1735; 3) T. Kubo, S. Miyazaki, T. Kodama, M. Aoba, Y. Hirao, H. Kurata, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3801–3803; 4) K. Kato, N. Seto, K. Chida, T. Yoshii, M. Mizuno, H. Nishihara, S. Ohtani, T. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 1296–1302.