

熊谷研究助成表彰報告書

(令和3年度 助成分)

令和 5年 7月11日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

名古屋市立大学

所属学部学科・所属部課室・役職

理学研究科・理学情報選考・教授

氏名 雨夜 徹

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り(最終)報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

分子鎖の糸で編まれた織物：織り構造モチーフ二次元構造体の合成

令和4年4月～令和5年3月

2. 共同研究者名

氏名

所属機関・職名

3. 成果の概要

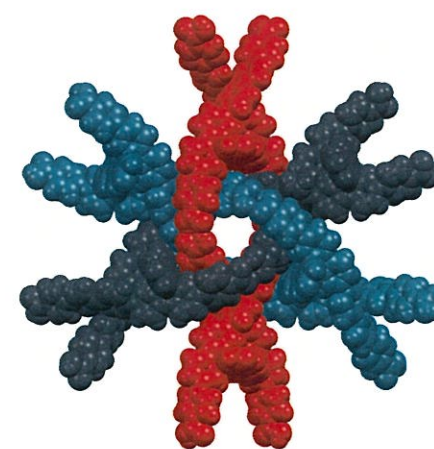
我々の身の回りには、衣類やバスケットをはじめ「織り構造モチーフ」があふれている。このような編み込まれた構造とすることで、しなやかさや柔らかさを保ちながら強度を著しく高めることができる点の特徴の1つである。一方、この互いに編み込まれた構造を分子レベルで実現することは、容易ではない。有機分子の鎖で編み込まれた二次元構造体の合成は、挑戦的な課題である。

我々は最近、キラルなスピロビフルオレンを環状に連結すると織り構造モチーフの単位ユニット構造を合成できることを見出した (Amaya T. et al. *Chem. Sci.* **2020** 9604.)。そこで、このような織造モチーフの単位ユニット分子を二次元的に繋げれば、織り構造モチーフ高分子が合成できると着想した。本研究では、有機合成手法を駆使した精密な分子設計と合成戦略に基づく織り構造モチーフを有する二次元構造体の合成とその特性の開拓を目的とする。具体的には、織り構造モチーフの単位ユニットである環状スピロビフルオレン化合物をコアとし、その末端にアルデヒドを導入しイミン形成による二次元構造体形成に取り組むとともに、末端に自己集合部位としてカルボン酸を導入し水素結合によるカルボン酸の会合に基づく超分子的な二次元構造体の形成に取り組んだ。

まずイミン形成に基づく二次元構造体を合成するために、キラルなスピロビフルオレンを環状に3つ連結した環状三量体の末端6箇所ホルミルフェニル基が導入された化合物を設計した。フェニレンジアミンのようなジアミンとの縮合により二次元構造体が形成されると考えられる。まず、モデル実験として、スピロビフルオレンモノマーにホルミルフェニル基を2つ導入した化合物を合成し、その化合物とフェニレンジアミンの縮合反応を検討した。その結果、完全に不溶な固体が得られ分析が困難であった。この方法では、溶解性の問題が大きいと考え、次に、カルボン酸の水素結合による会合を用いる超分子的手法に取り組んだ。このような水素結合性超分子構造体は単結晶が作製しやすく、それを活かしてX線結晶構造解析により構造を正確に分析することができれば、二次元構造体を明確に示すことができる。そこで、キラルなスピロビフルオレン環状三量体の末端6箇所にカルボキシフェニル基を導入した化合物を設計した。合成は以下の通り行った。スピロビフルオレン環状三量体の末端に水酸基を有するものを合成し、トリフラート化後、鈴木・宮浦クロスカップリングを行うことでエステル部位を導入した。最後に塩基性条件下、加水分解することで目的のカルボン酸誘導体の合成を達成した。

得られたカルボキシフェニル基を有するキラルスピロビフルオレン環状三量体の自己集合を検討した。溶媒を精査することにより単結晶が得られ、その単結晶X線結晶構造解析を行ったところ、二組のカルボン酸の水素結合による会合により大きな環を形成し、その環の中に、さらに二つの環が相互貫入することで、三重カテナン構造を形成していることが明らかになった(図1a)。この三重カテナンにより連結された6分子を単位ユニットとして考えると、この単位ユニットは水平方向に12箇所、垂直方向に12箇所カルボン酸が突き出した構造であった。この水平方向のカルボン酸がさらに水素結合にて自己組織化することで、二次元構造体が形成されていることが明らかになった(図1b)。キラルスピロビフルオレン環状三量体の構造を反映し、スピロ炭素で繋がっているもののヘキサフェニレンジカルボン酸ユニットが、水素結合により自己集合して形成される超分子鎖を考えると、その相対的な幾何配置は織り構造を取っていることが判明した。さらに、この二次元構造体は、垂直方向のカルボン酸の水素結合による自己組織化により、二次元構造体の層が積層した三次元構造を形成していることが明らかになった。

(a)



(b)

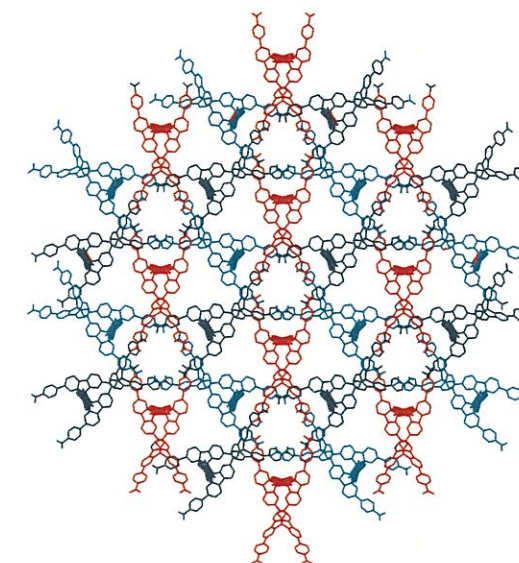


図1. (a) 相互貫入した三重カテナン構造 (b) 二次元構造体

4. 研究成果の発表状況(予定を含む)

(学会発表)

Organic Synthesis of Geometrically Unique π -Conjugated Molecules, Toru AMAYA, International Conference on Organic and Applied Chemistry (ICOAC), Malang, Indonesia, 2022.10.14, Plenary Lecture (Online Participation)

Spirobifluorene-Based Structurally Unique π -Conjugated Molecules, Toru AMAYA, The 15th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-15), Taichung, Taiwan, 2022.11.3, Invited Lecture (Online Participation)

スピロビフルオレンに基づく構造的にユニークな π 共役系分子の合成と機能、雨夜 徹、第1回学際化若手育成フォーラム(機能性分子および π 共役系分子の創成と機能)、招待講演、口頭発表、大阪公立大学大学院理学研究科化学専攻(杉本キャンパス)、2023.1.11

(学術論文) 発表予定