

B-N 結合を含むキラルなスピロビフルオレン誘導体の合成とその立体化学

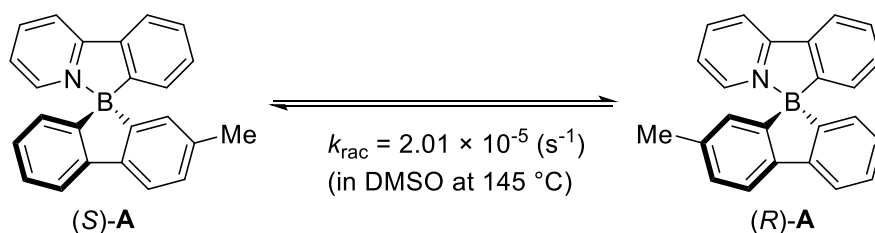
(東理大理) ○橋爪 啓一朗・吉越 裕介・斎藤 慎一

Synthesis and stereochemistry of chiral B–N bridged spirobifluorenes (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Keiichiro Hashizume, Yusuke Yoshigoe, Shinichi Saito

Molecules that incorporate B–N bonds are known to change their structure and optical properties in response to heating and photoirradiation.¹⁾ In this study, we synthesized spirobifluorene **A**, which contains a B–N bond and a boron atom as the chiral center, and investigated the rate of racemization (k_{rac}) under thermal conditions (**Scheme 1**). The racemic compound **A** was synthesized by the reaction of Grignard reagents prepared from 2,2'-dibromobiphenyls and borylated 2-phenylpyridines according to the synthetic procedure of similar compounds.²⁾ The homochiral **A** was obtained by optical resolution using a chiral column. Though the racemization of homochiral **A** did not proceed at room temperature, the racemization proceeded at elevated temperature. We introduced various substituents into **A** and clarified the substituent effect on the rate of the racemization.

Keywords: Organoboron compound; Spiro Conjugation; Lewis Acid–Base Interactions; Chirality; Racemization

ホウ素-窒素 (B–N) 結合を組み込んだ分子は、加熱や光照射に応答して構造変化やそれに伴う光学物性の変化を起こす。¹⁾ 本研究ではキラル応答を志向し、B–N 結合を含み、かつホウ素原子がキラル中心であるスピロビフルオレン **A** を合成し、加熱条件下でのラセミ化速度 (k_{rac}) を精査した (**Scheme 1**)。類似化合物の合成法²⁾に従い、2,2'-ジブロモビフェニル誘導体由来の Grignard 試薬とホウ素化 2-フェニルピリジンとを反応させて、**A** のラセミ化合物を合成した。これをキラルカラムで分離することにより、ホモキラルな **A** を得た。ホモキラルな **A** のラセミ化反応は室温では全く進行しなかったが、高温では進行した。**A** に様々な置換基を導入し、ラセミ化反応における置換基効果を明らかにした。



Scheme 1. Racemization of **A** and its rate constant (k_{rac}).

- 1) Møllerup, S. K.; Wang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3537–3549.
- 2) Fukagawa, H.; Hasegawa, M.; Morii, K.; Suzuki, K.; Sasaki, T.; Shimizu, T. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1904201.