

キラルなビナフチルで固定された湾曲型環状パラフェニレンの合成と溶液ならびに固体中の円偏光発光特性

(北里大院理¹・近畿大理工²・阪大院理³) ○長谷川 真士¹・佐藤 賢太¹・野島 裕騎¹・原 伸行²・今井 喜胤²・西内 智彦³・真崎 康博¹

Circularly Polarized Luminescence of a Stereogenic Curved Paraphenylene Anchoring a Chiral Binaphthyl in Solution and Solid State (¹Graduate School of Science, Kitasato University, ²Department of Applied Chemistry, Kindai University, ³Graduate School of Science, Osaka University) ○Masashi Hasegawa,¹ Kenta Sato,¹ Yuki Nojima,¹ Nobuyuki Hara², Yoshitane Imai,² Tomohiko Nishiuchi³, Yasuhiro Mazaki¹

A curved stereogenic [6]paraphenylene ([6]PP), anchoring a chiral binaphthyl scaffold at 7,7'-positions, was prepared and investigated for its properties as a solid-state circularly polarized luminescence (CPL) dye.¹⁾ X-ray analysis revealed a helically twisted structure of PP units induced by axial chirality of binaphthyl framework. The curved [6]PP exhibits fluorescence in powder and polymethyl methacrylate (PMMA) film as well as solution. A significant increase in quantum yield was observed for a non-fluid PMMA film owing the suppression of the molecular motion. The gCPL values of the dye in solution and as PMMA film were almost the same ($4.3\text{--}4.4 \times 10^{-3}$) and larger than that in powder. TD-DFT calculations in the excited state suggest that the exciton can be delocalized into a twisted PP unit to produce a larger magnetic transition dipole moment.

Keywords : Cycloparaphenylene, Chiral compounds, Circularly Polarized Luminescence, Binaphthyl

本研究では不斉構造を持たないが蛍光を示すオリゴフェニレンをキラルなビナフチルに連結させ、ベンゼン環がらせん状に並んだ分子(*R*)及び(*S*)-**1**を合成した(Fig. 1)。

ラセミ体の 1,1'-ビナフチル誘導体から数段階の合成を経て(*rac*)-**1**を導いた。キラル HPLC を用いた光学分割により (*R*)及び(*S*)-**1**をそれぞれ淡黄色固体として得た。NMR, MS スペクトルおよび単結晶 X 線結晶構造解析により構造を同定した。ジクロロメタン中の吸収スペクトルや CD スペクトルでは、最長吸収波長領域にねじれたパラフェニレンに由来する吸収バンドやコットン効果が観測された。化合物 **1** は溶液ならびに固体中で蛍光を示す。化合物 **1** は溶液中で $\lambda_{\text{max}} = 483 \text{ nm}$ に発光極大を示し、CPL スペクトルより $|g_{\text{lum}}|$ 値 4.4×10^{-3} を得た。固体状態では溶液と同程度の量子収率($\phi = 0.15\text{--}0.17$)を示したが、 $|g_{\text{lum}}|$ 値の減少がみられた(1.5×10^{-3})。一方、PMMA マトリックス中でも測定を行なったところ、溶液と比較して同等の $|g_{\text{lum}}|$ 値を示す一方、量子収率を大幅に向上($\phi = 0.47$)することができた。

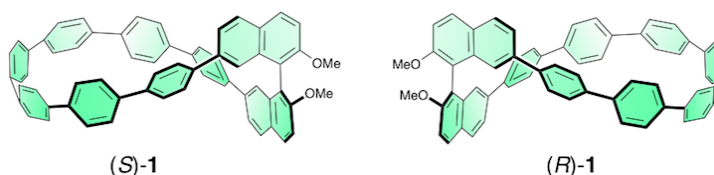


Fig. 1 Molecular structures of (*S*) and (*R*)-**1**

- 1) K. Sato, M. Hasegawa, Y. Nojima, N. Hara, Y. Imai, T. Nishiuchi, Y. Mazaki, *Chem. Eur. J.* **2021**, in press (doi: 10.1002/chem.202004283)