

シクロファンで拡張された環状オリゴフェニレンのキラル光学特性

(北里大理、近畿大理工) ○石田 雄規・長谷川 真士・佐々木 宏明・原 伸行・今井 喜胤・真崎 康博

Chiroptical Properties of Cyclic Oligophenylene Extended with Cyclophane Derivative
(Graduate School of Science, Kitasato University, Graduated School of Science and Engineering, Kindai University) ○Yuuki Ishida, Masashi Hasegawa, Hiroaki Sasaki, Nobuyuki Hara, Yoshitane Imai, Yasuhiro Mazaki

We have synthesized rigid stereogenic cyclic dimer (**2a**) and trimer (**2b**) based on 4,4'-biphenyl linked with a [2.2]paracyclophane framework, by using Ni(cod)₂ catalyzed coupling reaction from chiral precursors. X-ray crystallography revealed that (*S_p*,*S_p*)-**2a** formed a doubly twisted helical structure, whose oligophenylene arrays with *M*-helicity. On the contrary, (*S_p*,*S_p*,*S_p*)-**2b** formed a triangle geometry having a chiral cavity. Optical and chiroptical properties were investigated in CH₂Cl₂ solution. Intensive CD response was observed in **2a** **2b**. In addition, both compounds exhibited intensive fluorescence. We also measured CPL spectra of **2a** and **2b** in solution.

Keywords : Cyclophane, Chirality, Olygophenylene, CD spectrum, Circularly Polarized Luminescence

複数の芳香環を置換した面不斉[2.2]パラシクロファン(PC)類は、導入した芳香環に由来するキラル光学特性が期待される。特に[2.2]PC に直接芳香環が結合すると、架橋部位の水素との立体反発により、ねじれが生じる (**1**)。これを起点にしてラセン構造の創製が可能となる。本研究では[2.2]PC の間にスペーサーとしてビフェニルを導入した環状化合物 **2a** 及び **2b** を合成し、構造とCD,CPL スペクトルを調査した。

キラルな前駆体から Ni(cod)₂ を触媒として環状二量体(**2a**)及び環状三量体(**2b**)を合成した。X線構造解析によると(*S_p*,*S_p*)-**2a** は互いに向かい合った二重ラセン構造を取り、(*S_p*,*S_p*,*S_p*)-**2b** は中央に空孔の空いた三角形の構造を持つ。化合物 **2b** は結晶中、分子間で積層してキラルチャネル構造を形成している。**2a** 及び **2b** のUV スペクトルでは330nm 付近にオリゴフェニレン部に由来した吸収を示し、CD スペクトルはこの領域に強いコットン効果を示した。CPL スペクトルも併せて報告する。

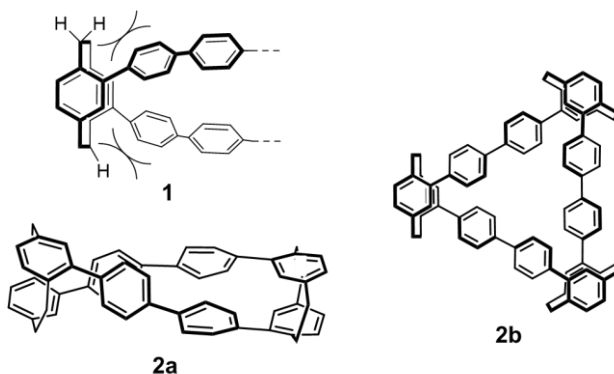


Figure 1. Stereogenic oligophenylenes in [2.2]PC