

π 電子系積層光学活性 V 字型分子の合成と物性評価

(関西学院大学院理工) ○松村 健世・井上 僚・森崎 泰弘

Synthesis and Chiroptical Properties of Optical active V-shaped Molecules

(Graduate School of Science and technology, Kwansei Gakuin University.)

○Kensei Matsumura, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki

We have synthesized various optically active π -electron-systems-stacked molecules using planar chiral [2.2]paracyclophane. In this study, we achieved the synthesis of optically active pseudo-*ortho*- and pseudo-*meta*-disubstituted [2.2]paracyclophane derivatives by Sonogashira-Hagihara cross-coupling of planar chiral [2.2]paracyclophanes bearing Br and OTf groups. The obtained molecules construct V-shaped structures consisting of two π -electron systems at angles of 60° and 120°. Both molecules emitted photoluminescence, and mirror image circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL) signals were observed; these results were supported by density functional theory (DFT) calculations.

Keyword : [2.2]Paracyclophane ; Planar Chirality ; Circularly Polarized Luminescence

[2.2]パラシクロファンはパラ位において二枚のベンゼン環がエチレン鎖で固定され、面と面で向かい合った積層構造を有している化合物である。当研究室では、[2.2]パラシクロファンに位置選択的に置換基を導入し、積層 π 電子系の積層位置や配向性を変えることで π 電子系積層分子を系統的に合成してきた。本研究では、系統的合成の一環として Br 基と OTf 基を有する面性不斉[2.2]パラシクロファンに対して菌頭-萩原クロスカップリング反応により、60°と120°の角度で π 電子系が V 字に積層した新規光学活性 π 電子系積層分子の合成を達成した（以下、V(60°)字型の分子、V(120°)字型の分子と表す Figure 1）。これらの光物性を比較した結果、両分子が蛍光量子収率 $\Phi_{lum} > 0.5$ と良好な発光効率で発光し、ミラーイメージで円二色性(CD)ならびに円偏光発光(CPL)シグナルが観測された。また、円偏光発光の異方性因子($|g_{lum}|$)は、V(60°)字型の分子で 3.7×10^{-3} 、V(120°)字型の分子で、 1.4×10^{-3} であり、これらの実験結果を密度汎関数法によって再現することができた。また、このように、面性不斉[2.2]パラシクロファンに対して、積層 π 電子系の積層位置や配向を変化させることにより、キロプティカル特性を制御可能であることを示すことができた。

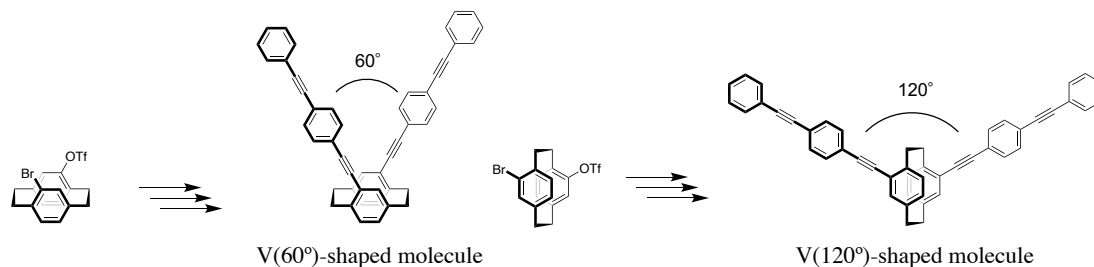


Figure 1. Molecular Structures of V-shaped molecules prepared in this study.