

π 拡張[2.2]パラシクロファン類の合成と物性評価

(関西学院大院理工) ○梁川 明日香・井上 僚・森崎 泰弘

Synthesis and Optical Properties of π -Expanded [2.2]Paracyclophane (*Graduate School of Science Engineering, Kwansei Gakuin University*), ○Asuka Yanagawa, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki

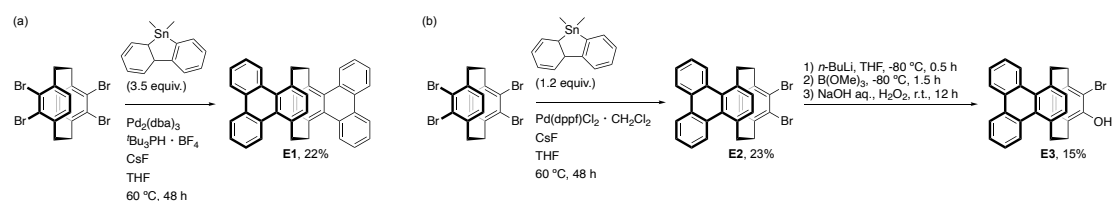
We have synthesized various π -electron-system-stacked molecules by introducing π -conjugated substituents into [2.2]paracyclophanes. On the other hand, there are several reports on syntheses of π -expanded [2.2]paracyclophanes consisting of stacked polycyclic aromatic hydrocarbons, such as naphthalene and pentacene. In this presentation, we will report synthesis and optical properties of π -expanded [2.2]paracyclophane, in which triphenylenes are stacked, through the Pd-catalyzed cross-coupling using bis-(*ortho*)-pseudo-*meta*-tetrasubstituted [2.2]paracyclophane. The triphenylene moiety of the target compounds is distorted due to the steric hindrance of bridge methylenes in [2.2]paracyclophane.

Keywords : [2.2]Paracyclophane; Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; π -Expansion

当研究室では、面性不斉[2.2]パラシクロファンに π 共役系置換基を導入することでさまざまな π 電子系積層分子の合成を行ってきた¹。一方、[2.2]パラシクロファン骨格に芳香環を縮環させた多環芳香族炭化水素積層分子の合成例は数少なく、ナフタレンやペンタセンなどのアセン類を積層させた分子に留まっている²。

本研究では、bis-(*ortho*)-pseudo-*meta* 四置換[2.2]パラシクロファンをビルディングブロックとして用い、パラジウム錯体触媒存在下 9,9-ジメチル-9-スタナフルオレンとのクロスカップリング³により新規トリフェニレン積層分子 **E1-E3** の合成(**Scheme 1**)ならびに光学特性の評価を行った。得られた目的化合物のトリフェニレン積層分子は、高い平面性をもつトリフェニレンとは異なり、シクロファン骨格の架橋メチレン部位との立体反発により、歪んだ分子構造をとることが確認できた。

Scheme 1. Synthesis of (a) **E1** and (b) **E2** and **E3** in this study.



1) (a) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6430–6437. (b) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 840–846. (c) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 265–274.

2) For example, see: (a) D. J. Cram, C. K. Dalton, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1088–1093. (b) R. Bula, M. Fingerle, A. Ruff, B. Speiser, C. Maichle-Mossmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 11647–11650.

3) I. Nagao, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7573–7576.