29a-G15-2

面不斉シクロファンを基盤とする新規共役系の開発

Development of New Conjugated Systems Based on Planar Chiral Cyclophanes

京大院工　○森崎 泰弘，権 正行，一二三 遼祐，中條 善樹

Kyoto Univ.,　°Yasuhiro Morisaki, Masayuki Gon, Ryoyu Hifumi, Yoshiki Chujo

E-mail: ymo@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp

１．緒言

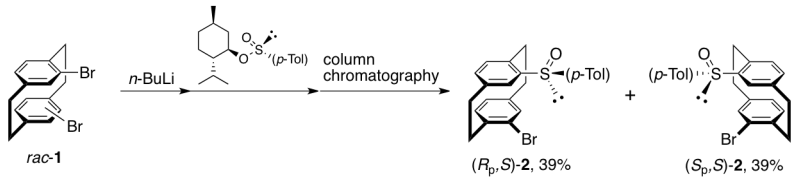
[2.2]Paracyclophane はベンゼン環２枚が近距離で積層・固定された構造を有し、π−π相互作用や面不斉など特徴的な性質を有する。我々は [2.2]paracyclophane の向かい合うベンゼン環に着目し、積層π電子系間の空間を介して共役系が拡張した全く新しい概念に基づくスルースペース共役系高分子の合成および物性解明に向け取り組んできた。

一方、置換基を有する [2.2]paracyclophane 誘導体は面不斉を発現する。これまでに光学活性 [2.2]paracyclophane に焦点を合わせた研究が幾つか報告されているが、二置換 [2.2]paracyclophane 化合物の汎用的光学分割は未だ満足する手法が開発されていない。さらに、三置換以上の [2.2]paracyclophane 化合物の光学分割の報告は皆無である。本研究では、面不斉二置換ならびに四置換 [2.2]paracyclophane 化合物の実用的光学分割法を開発し、面不斉シクロファンを骨格に有する新規光学活性共役系化合物を合成したので物性とあわせて報告する。

２．実験と結果

Scheme 1 には面不斉 pseudo-*o*-二置換 [2.2]paracyclophane 化合物の光学分割法を示した [1]。ラセミ体の pseudo-*o*-dibromo[2.2]paracyclophane (*rac*)–**1** を一当量の *n*-BuLi、続く光学活性 (*S*)-menthyl *p*-tolylsulfinate と反応させることにより、対応するジアステレオマー (R_p,*S*)-**2** と (S_p,*S*)-**2** を合成した。これらは一般的なシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離可能であり、それぞれを単離収率 39%で得た。ジアステレオマーを官能基変換後モノマーとして用い、面不斉 pseudo-*o*-二置換 [2.2]paracyclophane で構成される光学活性ジグザグポリマーと環化三量体を合成単離した（Figure 1）[2]。本発表では、得られた化合物の諸物性ならびに四置換 [2.2]paracyclophane 骨格を有する光学活性共役系化合物に関しても説明する。

Scheme 1



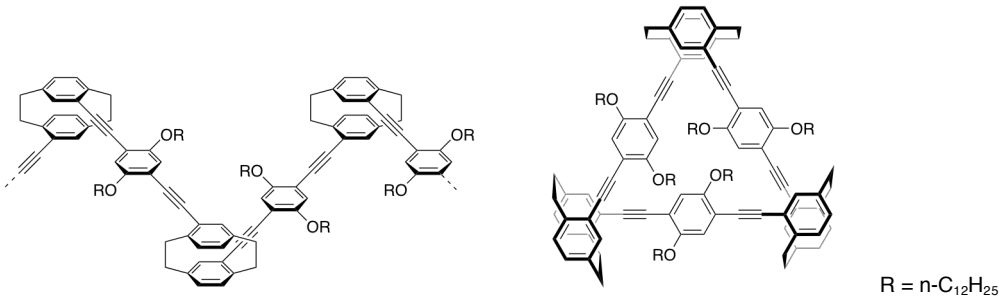


Figure 1. (R_p)-pseudo-*o*-二置換 [2.2]paracyclophane からなる光学活性ポリマーと環化三量体

３．文献

[1] Morisaki, Y.; Hifumi, R.; Lin, L.; Inoshita, K.; Chujo, Y. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 990–992.

[2] Morisaki, Y.; Hifumi, R.; Lin, L.; Inoshita, K.; Chujo, Y. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2727–2730.

© 2013 年　応用物理学会