29a-G15-3

ヘテロールが縮環した[7]ヘリセンの合成とその物性

Synthesis and Properties of [7]Helicenes Fused with a Heterole

東農工大院工 [1]，JST－さきがけ [2]，東大院工 [3]

○中野 幸司 [1,2]，大山 裕美 [3]，西村 嘉生 [3]，野崎 京子 [3]

Tokyo Univ. of A&T [1], PRESTO-JST [2], The Univ. of Tokyo[3]

°Koji Nakano[1,2], Hiromi Oyama[3], Nishimura[3], Kyoko Nozaki[3]

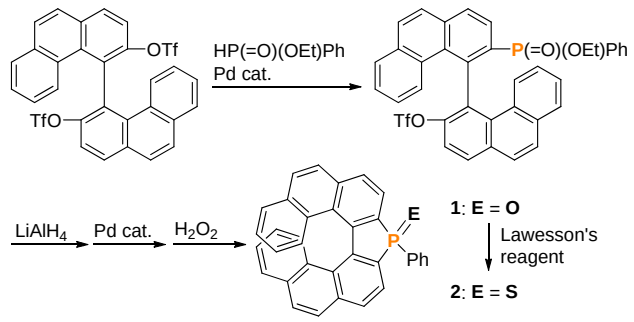
E-mail: k_nakano@cc.tuat.ac.jp

【緒言】ヘリセンは，安定ならせん不斉を持つキラル化合物であり，そのらせん状π共役系に由来する非線形光学効果や円偏光発光（CPL）などの特徴的な光学特性を示す．ヘリセンを形成する縮環骨格にヘテロ原子を導入することで構造の精密制御ができれば，ヘリセン骨格の配列制御や新しい機能の発現が期待できる．今回われわれは，ホスホールやシロールが縮環したヘテロ[7]ヘリセン誘導体を合成し，その構造及び物性について明らかにした．

【実験・結果】ホスホールオキシド骨格が縮環したλ^5－ホスファ[7]ヘリセン **1** は，パラジウム触媒による炭素－リン結合形成反応を利用して合成した（Scheme 1）．[1] また，ホスホールスルフィド骨格が縮環したヘリセン **2** は，ヘリセン **1** を Lawesson's 試薬と反応させて高収率で得られた．これらのホスファ[7]ヘリセンは，P=E (E = O, S)基によって誘起される双極子によって，結晶中において一次元カラム状構造を形成することがわかった（Figure 1）．

また，シロールが縮環したシラ[7]ヘリセン **3** は，白金触媒によるアルキンの分子内環化反応を利用して合成した（Scheme 2）．このシラ[7]ヘリセン **3** の溶液中および固体中での蛍光量子収率はそれぞれ 23%および 17%であり，既報のヘリセンと比較して高い発光量子収率を有することがわかった（Figure 2）．また，シラ[7]ヘリセン **3** は CPL 特性も示した．その非対称性因子は $g = 3.5 \times 10^{-3}$ であり，会合体を形成しない，またはホストマトリックスをもちいない有機低分子材料としては，シラ[7]ヘリセン **3** は最も高い g 値を示す分子の 1 つであることがわかった．

Scheme 1. Synthesis of λ^5-phospha[7]helicenes **1** and **2**



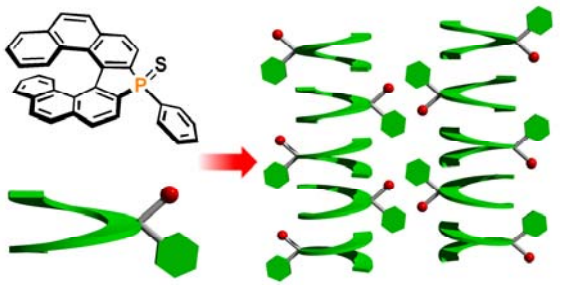
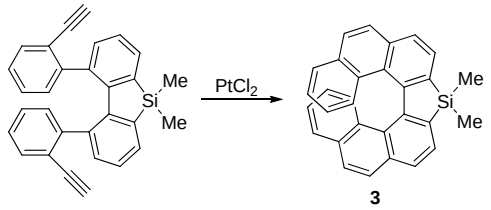


Figure 1. Packing structure of *rac*-**2**

Scheme 2. Synthesis of sila[7]helicene **3**



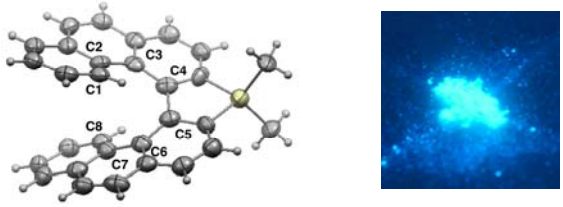


Figure 2. X-ray structure and photoluminescence in the solid state of *rac*-**3**

(1) Nakano, K.; Oyama, H.; Nishimura, Y.; Nakasako, S.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 695.

© 2013 年　応用物理学会