

6 位に置換基を導入した[3.4]系部分重なり型カルバゾロファン誘導体の合成と光物性

(阪教大¹・阪大院工²・九大先導研³・大分大理工⁴) ○以倉 孝剛¹・正木 深雪¹・堀 一繁¹・久保埜 公二¹・森 直²・五島 健太³・谷 文都³・原田 拓典⁴・谷 敬太¹

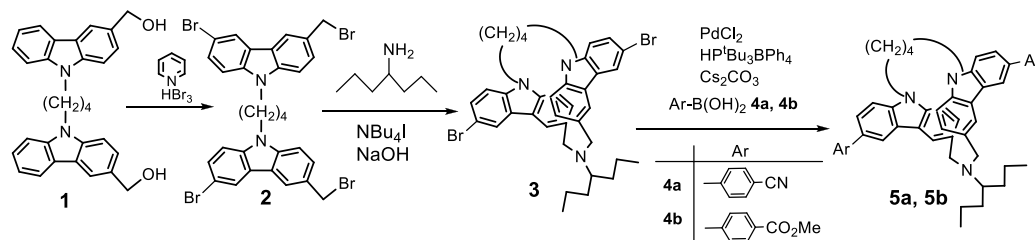
(¹Osaka Kyoiku University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University, ³Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ⁴Faculty of Science and Technology, Oita University)○Takayoshi Ikura,¹ Miyuki Masaki,¹ Kazushige Hori,¹ Koji Kubono,¹ Tadashi Mori,³ Kenta Goto,² Fumito Tani,³ Takunori Harada,⁴ Keita Tani¹

Recently, we have reported that $|g_{lum}|$ (luminescence dissymmetry factor in circularly polarized luminescence) of partially overlapped [3.3]carbazolophane derivative was comparatively large as a small organic compound (10^{-2} order).¹ Here [3.4]carbazolophane framework is employed for examining the relationship between $|g_{lum}|$ and the geometry of carbazole chromophore. Although yields of cyclization were generally low, heptylamine bridged **3** was prepared in good yield of ca.50% by considering very poor solubility of tetrabromide **2**. Now that a large amount of **3** can be obtained and preliminary experiment showed Suzuki-Miyaura coupling reaction can be applied for **3**, boronic acid derivatives **4a** and **4b**, which have electron-withdrawing substituent, were used for this reaction. Formation of **5a** and **5b** were detected, and optical resolution of them is in progress.

Keywords ;Carbazole; Cyclophane; Planar Chirality; Chiroptical Property; Circularly Polarized Luminescence

我々はカルバゾール発色団のエキシマー構造を調べるために種々のカルバゾロファン誘導体を合成してきた。最近、[3.3]系部分重なり型カルバゾロファンを光学分割し、その円偏光発光における異方性因子 g_{lum} が有機小分子としては大きな値 (10^{-2} オーダー) であることを報告した¹⁾。

今回、カルバゾール発色団の相対配置と円偏光発光との関係を調べるために、[3.4]系骨格を用いることにした。一般にカルバゾロファンの環化収率は低いが、テトラブロモ体 **2** の溶解度が極めて低いことを利用することにより[3.4]系 **3** を約 50% の良好な収率で合成することができた。カルバゾロファン **3** の大量合成が可能になったこと、および予備実験から **3** のブロモ基は鈴木-宮浦反応によりアリール基へ変換できることがわかったことから、電子求引基を持つボロン酸誘導体 **4a**, **4b** との反応を行った。現在、**5a**, **5b** の生成は確認しており、これらを精製した後、光学分割を行いドナー-アクセプター相互作用が光物性やキロプティカル特性に与える影響を調べる予定である。



1) *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 2057