

**酸化還元ユニットを組み込んだ
面不斉化合物の合成およびキラル光学特性
分子科学専攻 分子機能化学
DS-14901 小早川 幸輔**

酸化還元ユニットを有するキラル化合物は、電子の授受によりその特性を可逆的に変化させるため、新しいキラル光学材料への展開が期待されている。

本研究では、不斉骨格である擬オルト[2.2]パラシクロファンにテトラチアフルバレン (TTF) を導入した化合物 **1** 及びオリゴチオフェン ($n = 1-3$) で架橋した **2a-4a** を合成し、酸化還元挙動及び分子構造とキラル光学特性の相関を調査した。

1. TTF を有するキラルエレクトロクロミック分子

化合物 **1** は、1,12-ジヨード[2.2]パラシクロファンとの根岸カップリングによりラセミ体として合成し、キラル HPLC を用いて光学分割した。 $(R_p)/(S_p)$ -**1** は、250-550 nm 付近に吸収をもち、CD スペクトルはキラル骨格に導入された TTF 部位に由来したコットン効果を示した。サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いた測定では、 $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}^{2+} \rightleftharpoons \mathbf{1}^{4+}$ の多段階の酸化還元過程が観測された。Fe(ClO₄)₃ を用いて化学的に酸化種を発生させたところ、 $\mathbf{1}^{2+}$, $\mathbf{1}^{4+}$ を安定な化学種として調製することができた。それぞれの CD スペクトルは、TTF の電子状態に対応したコットン効果を近赤外領域に示し、化合物 **1** がキラルエレクトロクロミック分子として効果的に働くことを見出した。

2. キラルシクロファンで架橋したオリゴチオフェン

化合物 **2a-4a** は、キラル HPLC によって分離した光学活性な前駆体である二置換[2.2]パラシクロファンより合成した。化合物 **2a-4a** はいずれもオリゴチオフェンユニットが大きくねじれていることが X 線結晶構造解析からわかった (Fig. 1)。この構造に由来して、これらは、いずれも極めて大きなコットン効果を示した。

化合物 **2a-4a** は、いずれも一電子二段階の酸化還元過程を示した。この結果は、チオフェンユニット間に強い相互作用が存在することを示している。実際、**2a** は酸化状態 ($\mathbf{2a}^{2+}$) でテトラチオフェンが分子内 π -ダイマーを形成しており、電子状態を反映して近赤外領域までの幅広いコットン効果を示した (Fig. 2)。

また、分子軌道計算によりコットン効果の由来を検討したところ、ねじれた π 共役系から大きな電子・磁気遷移双極子モーメントが生じており、CD 強度は、このモーメントの長さと分子の対称性に影響されていることが明らかになった。

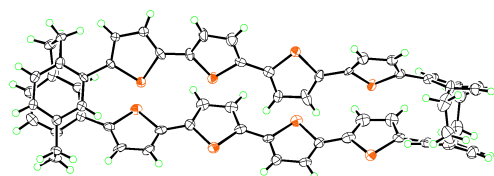
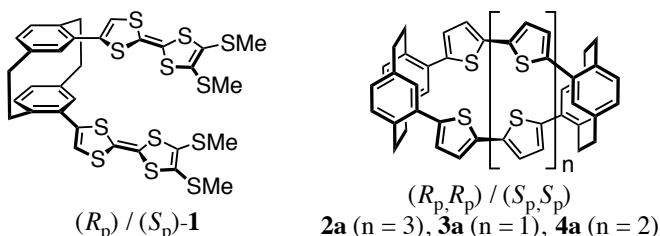


Fig. 1 ORTEP drawing of (R_p,R_p) -**2a**

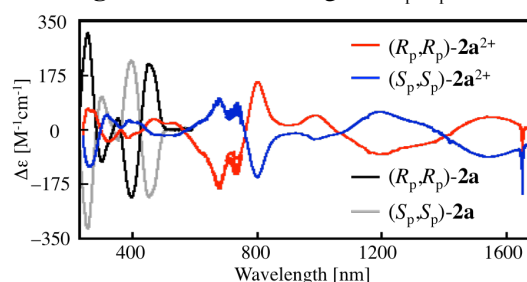


Fig. 2 CD spectra of $(R_p,R_p)/(S_p,S_p)$ -**2a** and $\mathbf{2a}^{2+}$