

2,9 位で連結したアントラセン大環状化合物の合成と構造

(東京科学大理) ○嶋原 勇希・鶴巻 英治・山科 雅裕・豊田 真司

Synthesis and Structures of 2,9-Anthrylene Macrocylic Compounds (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Yuki Shigihara, Eiji Tsurumaki, Masahiro Yamashina, Shinji Toyota

Macrocylic 2,9-anthrylene oligomers were synthesized as new macrocylic compounds, and their structures and properties were investigated. Precursor **1** was prepared by Hartwig-Miyaura borylation. The Suzuki-Miyaura coupling of **1** gave an oligomer mixture, which was separated by recycling GPC to give cyclic trimer **[3]CA** and tetramer **[4]CA** in 8.4% and 7.2% yields, respectively. The structures of **[3]CA** and **[4]CA** were confirmed by X-ray diffraction analysis. Trimer **[3]CA** takes a distorted propeller-like structure with unusually close contacts between the inner hydrogen atoms at ca. 1.7 Å, whereas tetramer **[4]CA** takes a saddle-shaped rigid structure. In the UV-vis and fluorescence spectra, absorption and emission bands of **[3]CA** showed red-shift compared to those of **[4]CA**. This difference is attributable to the small dihedral angles between the anthracene units in the trimer. The structures of properties of these compound will be discussed on the basis of DFT calculations.

Keywords : Macrocylic compounds, Anthracene, Suzuki-Miyaura cross coupling, Strain structure, Single crystal X-ray structural analysis

アントラセンを基本ユニットとする新規大環状化合物として、アントラセンの 2,9-位で連結した環状オリゴマーを合成し、その構造および性質を調べた。オリゴマーの合成に必要な非対称置換前駆体として、化合物 **1** を Hartwig-Miyaura 直接ボウ素化を用いて調製した。次に、**1** の鈴木-宮浦カップリングを行うと、多数のカップリング生成物が得られ、この混合物をリサイクル GPC で分離すると、環状三量体**[3]CA** と四量体**[4]CA** がそれぞれ収率 8.4%、7.2%で得られた(**Fig. 1**)。X 線構造解析によると、**[3]CA** はプロペラ形に近いひずんだ構造をもち、環内の水素間距離は約 1.7 Å で非常に接近していた。一方、**[4]CA** は剛直なサドル形の構造をとっていた。UV-vis と蛍光スペクトルでは、**[3]CA** の吸収および発光バンドは**[4]CA** よりも長波長シフトしていた。これは**[3]CA** のほうがアントラセン同士の二面角が小さく、共役が増大しているためと考えられる。DFT 計算も行い、これらの化合物の構造と性質を詳しく考察する。

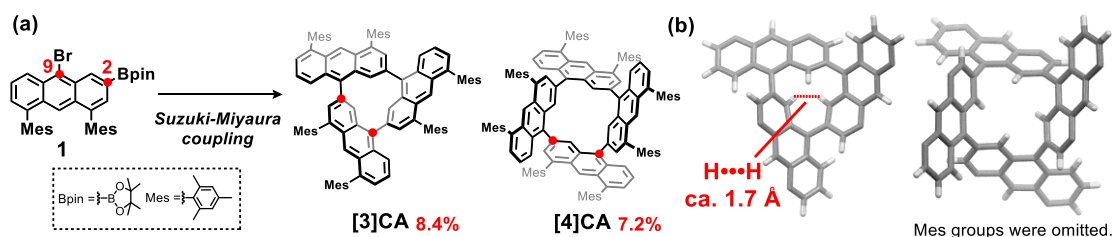


Fig. 1. (a) Synthesis and (b) X-ray structures of **[3]CA** and **[4]CA**.