

## オルト連結オリゴフェニレンを封止したロタキサンの合成とその光物性

(富山大・院薬) ○羽馬 真樹・大石 雄基・千葉 順哉・井上 将彦

Syntheses and photophysical properties of rotaxanes encapsulating *ortho*-linked oligophenylenes ( *Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Toyama* )

○Masaki Haba, Yuki Ohishi, Junya Chiba, Masahiko Inouye

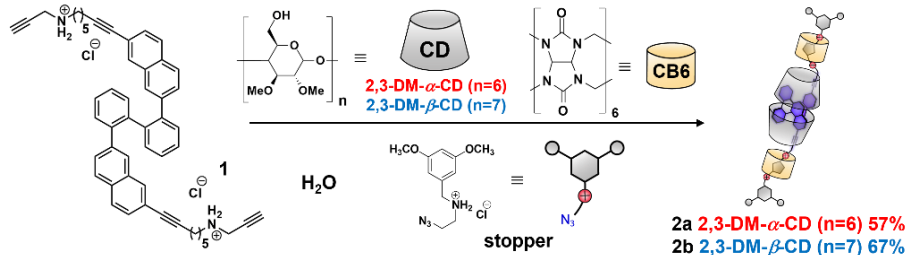
Although *ortho*-phenylenes have the interesting property of spontaneously forming helical structures, the control of their helical chiralities is time-consuming.<sup>1)</sup> In this study, we developed rotaxanes encapsulating achiral *ortho*-phenylenes with cyclodextrin (CD) derivatives as a chiral recognition site for inducing the helical chiralities of the inner *ortho*-phenylenes.

Cucurbit[6]uril (CB6)-assisted rotaxane formation was performed using naphthalene-linked *ortho*-phenylenes **1** as an axis molecule and CD derivatives with different pore sizes.<sup>2)</sup> The desired [5]rotaxanes were isolated in both cases for 2,3-dimethyl- $\alpha$ -CD (2,3-DM- $\alpha$ -CD) and 2,3-dimethyl- $\beta$ -CD (2,3-DM- $\beta$ -CD). The rotaxanes showed characteristic circular dichroism bands indicating the helical chiralities of achiral *ortho*-phenylenes being induced. In addition, the rotaxanes exhibited high emission efficiencies because the inclusion of CD derivatives suppressed the non-radiative deactivation of the axial fluorescent molecules.

**Keywords :** rotaxane; cucurbit[6]uril; cyclodextrin; *ortho*-phenylene; helical chirality

オルトフェニレン類は自発的にらせん構造を形成する興味深い特性を有しているが、そのらせん不斉の制御は簡単ではない<sup>1)</sup>。今回我々は、アキラルなオルトフェニレン類のらせん不斉を一方向に誘起することを目指し、キラルな認識場を有するシクロデキストリン誘導体に封止したロタキサンの開発を行った。

利用したナフタレン連結オルトフェニレン類 **1** を軸分子に使い、cucurbit[6]uril (CB6) を利用したロタキサン合成を検討した<sup>2)</sup>。空孔の大きさが異なる 2 種類の CD 誘導体 (2,3-DM- $\alpha$ -CD と 2,3-DM- $\beta$ -CD) を用いてロタキサン化を行ったところ、どちらの場合においても目的の [5]ロタキサンを単離できた。合成したロタキサンは特徴的な円二色性バンドを示し、アキラルなオルトフェニレンのらせん不斉が誘起されていることがわかった。また、CD 誘導体が包接することで軸分子の無輻射失活が抑制され、ロタキサンは高い発光効率を示した。



1) Hartley, C. S. et al. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 8260; *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 788; *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 1331.

2) Ohishi, Y. Inouye, M. et al. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, 12, 2301457.