

キラルアザピレノファンの合成と刺激応答型円偏光発光

(岡山大学院自然) 高石 和人・○佐藤 嘉洋・前田 千尋・依馬 正

Synthesis and Stimuli-responsive Circularly Polarized Luminescence of Chiral Azapyrenophanes (Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University) Kazuto Takaishi, ○Yoshihiro Sato, Chihiro Maeda, Tadashi Ema

We previously reported that macrocycles consisting of chiral binaphthyl and pyrene moieties (pyrenophanes) with ether or thioether linkers showed different circularly polarized luminescence (CPL) properties. In this study, we synthesized an amino analog to investigate effects of the linkers. This pyrenophane formed a right-handed twisting excimer and exhibited intense CPL. The intensity was dependent on the solvents and temperature, and the g_{lum} value reached $+8.4 \times 10^{-2}$. The CPL disappeared by addition of TFA.

Keywords: circularly polarized luminescence; excimer; binaphthyl; pyrene

以前に我々は、軸性キラルビナフチルとピレンがエーテル結合を介して連結した環状体 (ピレノファン) (*R,R*)-**1** が、分子内ピレンエキシマーに由来する強い円偏光発光 (CPL) を示すことを見出した ($|g_{\text{lum}}| = 5.3 \times 10^{-2}$)。¹ 一方、チオエーテルアナログ (*R,R*)-**2** は、温度による CPL の符号反転を示した。² 本研究では、リンカーによる CPL 特性の違いをさらに調査するため、アミノアナログ (*R,R*)-**3** を合成し評価した。

まず、(*R*)-BINAM とジホルミルピレンを用いた還元的アミノ化により、(*R,R*)-**3** を収率 24% で合成した。X 線結晶構造解析の結果、およそ D_2 対称の構造を有しており、2 つのピレン環は右回りの位置関係にあった (Fig. 1)。

(*R,R*)-**3** は右回りの分子内ピレンエキシマーに由来した正の CPL を示し、溶媒によって g_{lum} 値が異なっていた (Fig. 2)。20 °C における最大値はアセトン溶液の $+6.7 \times 10^{-2}$ であり、-10 °C では $+8.4 \times 10^{-2}$ に増大した。一方、TFA を添加すると蛍光強度が低下し、CPL を発現しなくなった。これは、NH 部分がプロトン化されることによる構造変化に起因していると考えられる。また、この溶液にトリエチルアミンを添加すると蛍光強度が回復したことから、変化が可逆的であることが示唆された。

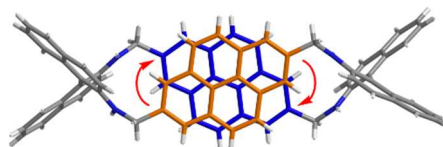
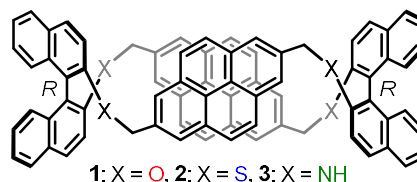


Figure 1. X-ray crystal structure of (*R,R*)-**3**.

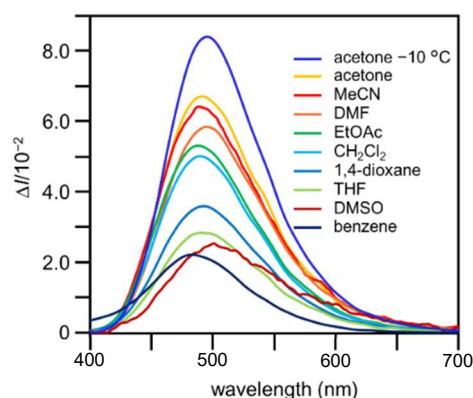


Figure 2. CPL spectra of (*R,R*)-**3** at 20 °C.

1) Takaishi, K.; Murakami, S.; Yoshinami, F.; Ema, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204609.

2) Takaishi, K.; Yoshinami, F.; Sato, Y.; Ema, T. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400866.