

側鎖にキラルアミド構造を有するポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体のキロプティカル特性への光照射の影響

(金沢大理工¹・金沢大院新学術²・金沢大院自然³・金沢大 WPI-NanoLSI⁴) ○黒石 直愛¹・西川 裕基²・廣瀬 大祐³・前田 勝浩^{3,4}

Effect of Photoirradiation on Chiroptical Properties of Poly(diphenylacetylene) Derivatives Bearing Chiral Amide Structure in the Side Chain (¹College of Science and Engineering, Kanazawa University, ²Graduate School of Frontier Science Initiative, Kanazawa University, ³Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ⁴Nano Life Science Institute (WPI-NanoLSI), Kanazawa University) ○Naoe Kuroishi,¹ Yuki Nishikawa,² Daisuke Hirose,³ Katsuhiro Maeda^{3,4}

Poly(diphenylacetylene) derivatives (PDPA)s are one of π -conjugated helical polymers and exhibit circularly polarized luminescence (CPL) when they have one-handed helicity.

In this study, we synthesized an optically active PDPA bearing tertiary amide groups (poly-**2S**) by the reaction of a PDPA bearing carboxy pendants (poly-**1**) with an optically active secondary amine (**2S**) and investigated its chiroptical properties. Poly-**2S** exhibited positive Cotton effects in the absorption region of the polyene backbone upon thermal annealing in solution due to the formation of a preferred-handed helical structure (*h*-poly-**2S**). Interestingly, we found that poly-**2S** exhibited negative Cotton effects at room temperature upon photoirradiation (*h'*-poly-**2S**), whose signs were opposite to those of *h*-poly-**2S**. *h*-Poly-**2S** and *h'*-poly-**2S** also exhibited opposite CPL emission with positive and negative signs, respectively.

Keywords : Poly(diphenylacetylene), Helical Polymer, Photoirradiation, Helicity Induction, Chirality Inversion

ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体(PDPAs)は、 π 共役らせん高分子の一つであり、一方向巻きのらせん構造を有する場合には、円偏光発光(CPL)を示す。

本研究では、側鎖にカルボキシ基を有する PDPA 誘導体(poly-**1**)と光学活性 2 級アミン(**2S**)の縮合によって、3 級アミド構造を有する光学活性な PDPA (poly-**2S**)を合成し、そのキロプティカル特性を調べた。Poly-**2S**を溶液中で加熱すると、一方向巻きのらせん構造の形成に由来する正のコットン効果をポリエン主鎖の吸収領域に示した(*h*-poly-**2S**)。興味深いことに、同じ poly-**2S**の溶液に室温で可視光を照射したところ、*h*-poly-**2S**とは逆符号の負のコットン効果が発現した(*h'*-poly-**2S**)。また、*h*-poly-**2S**と *h'*-poly-**2S**は、それぞれ正および負の逆符号の CPL 発光を示した。

