

ボロン酸含有シアノスチルベン類の合成と可視化不斉認識

(都立大 都市環境) ○茂呂 采奈・小島 奏也・久保 由治

Synthesis of boronic acid-containing cyanostilbenes to show visually detectable chiral recognition (Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University) ○Ayana Moro, Soya Kojima, Yuji Kubo

It is intriguing to develop naked eye-detectable chiral recognition by facile chemosensors. Toward this end, use of push-pull typed fluorophores with aggregation-induced emission is promising approach. Here, boronic acid-containing cyanostilbenes (**1**) was synthesized for the first time. Chiral ensembles were formed using **1** and optically active tartaric acids, which exhibited enantioselective response in the emission for chiral diamines, enabling visual detection for the chirality.

Keywords : Aggregation-induced emission; Cyanostilbene; Boronic acid; Chiral recognition

可視化不斉認識は、簡便な光学純度検定法を含む応用展開が期待される魅力ある課題である¹⁾。しかしながら、単純な分子系で発現させるには容易でない。シアノスチルベン類は、分子内電荷移動型発色系に基づく光学特性の調整が可能ばかりでなく、シアノ基導入部位周辺の回転の制限に基づく凝集発光特性が期待される。本研究では、ジフェニルアミン基を導入したボロン酸含有シアノスチルベン (**1**) を新規に合成した (Scheme 1)。

得られた **1** は溶液状態および固体状態で、それぞれ 526 nm ($\Phi_F = 82.3\%$, THF) と 523 nm ($\Phi_F = 62.7\%$) の強い発光を示した。前者の発光特性は、溶媒極性に依存した。さらにジオール部位をもつ光学活性酒石酸とボロン酸エステル結合を形成させ、**1-TA** へ誘導した。カルボン酸部位と相互作用できるキラルなシクロヘキサンジアミン類の添加による光学特性の変化を調査したところ、エナンチオ選択的な発光色変化を示した (Fig. 1)。

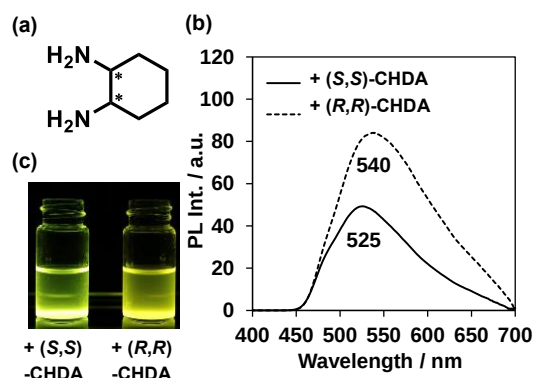
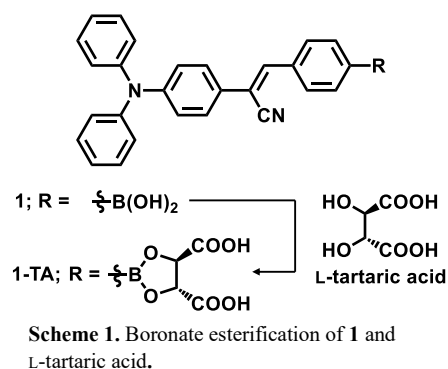


Fig. 1. Structure of (*S,S*)-1,2-cyclohexanediamine (CHDA) or (*R,R*)-CHDA (a) and photographs under irradiation at 365 nm (b) and emission spectra (c) of **1-TA** (0.75 mM) and (*S,S*)- or (*R,R*)-CHDA (0.75 mM) in THF/EtOH = 1 : 4 (v/v), λ_{ex} = 365 nm, 25 °C.

- 1) Y. Sasaki, S. Kojima, V. Hamedpour, R. Kubota, S. Takizawa, I. Yoshikawa, H. Houjou, Y. Kubo, and T. Minami, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 3790.
- 2) M. Kawai, A. Hoshi, R. Nishiyabu, and Y. Kubo, *Chem. Commun*, **2017**, 53, 10144.