

(4, 5) ピレノファンの合成とその蛍光特性

(金沢大院自然科学) ○長井 幹太・古山 溪行・前多 肇

Synthesis of (4,5)pyrenophanes and their fluorescence properties

(Graduate School of Nature Science and Technology, Kanazawa University)

○Kanta Nagai, Taniyuki Furuyama, Hajime Maeda

Although many pyrenophanes that connect two pyrenes by two or more tethers have been synthesized, (4,5)pyrenophane linked at the 4,5-position of pyrene has not been synthesized yet. In this study, we prepared diol **5** by oxidation and reduction of pyrene **3**, followed by reaction with ditosylates in the presence of KOH, and found that pyrenophanes connected by dioxamethylene chains **1c-g** and dioxapyrenocycloalkenes **2a, b, e-g** could be synthesized. Reactions of **5** with shorter ditosylates yielded only **2**, whereas those with longer ditosylates produced only **1**. Reactions with further longer ditosylates gave both **1** and **2**. Fluorescence spectra of these compounds showed only monomer emission of pyrene, indicating that the anti conformation of **1** is strongly preferred.

Keywords : pyrenophane; fluorescence; conformation; pyrene; cyclophane

二枚のピレンを二か所以上で架橋した化合物をピレノファンと呼ぶ。これまでにピレンの 2, 7 位、1, 6 位、1, 3 位、1, 8 位で架橋されたピレノファンの合成例が報告されてきたが、ピレンの 4, 5 位で架橋された (4, 5) ピレノファンは未だ合成例がない。

本研究ではピレン **3** の酸化、還元によりジオール **5** を調製したのち、KOH 存在下、ジトシレートとの反応を行ったところ、ジオキサメチレン鎖で架橋された (4, 5) ピレノファン **1c-g** とジオキサピレノシクロアルケン **2a, b, e-g** が合成できることが分かった。炭素鎖が短いジトシレート ($n = 2, 3$) との反応では **2** のみが得られ、炭素鎖が長くなると **1** のみが生成し ($n = 4, 5$)、さらに長くなると **1** と **2** の両方が得られた ($n = 6-8$)。また合成した化合物 **1** と **2** の CHCl_3 溶液の蛍光スペクトルではピレンのモノマー発光のみを示した。これらの結果より、**1c-g** の立体配座はメチレン鎖の影響により圧倒的にアンチ型に片寄っていると考えられる。

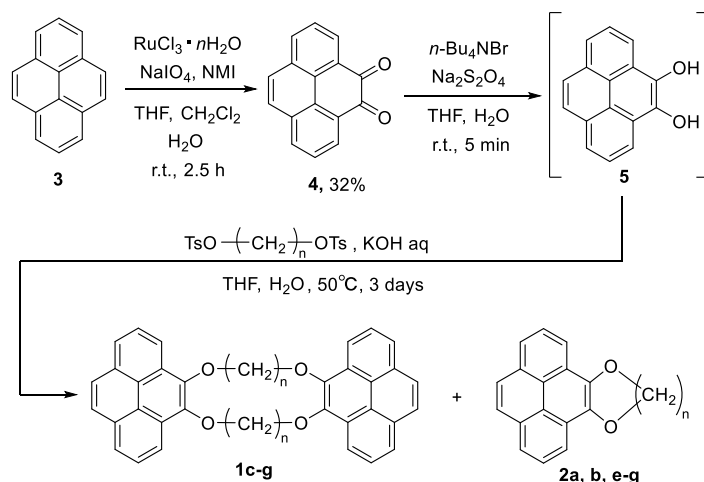


Table 1. Synthesis of (4,5)pyrenophanes.

n	yield (%)	
	1	2
2	0 (1a)	39 (2a)
3	0 (1b)	20 (2b)
4	30 (1c)	0 (2c)
5	26 (1d)	0 (2d)
6	8 (1e)	6 (2e)
7	7 (1f)	7 (2f)
8	7 (1g)	6 (2g)