

亜鉛配位能をもつビフェニル型キロオプティカルプローブの合成

(都立大都市環境¹) ○大政孝一朗¹・久保由治¹

Synthesis of a biphenyl-based chiroptical probe with Zn(II)-coordination property (¹Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University) ○Koichiro Omasa¹, Yuji Kubo¹

Chiral recognition is among fundamental aspects in nature and one of significant subject in host-guest chemistry. Use of chiral sensing based on circular dichroism (CD) spectroscopy is facile way to understand transformation of chirality in such event. In this study, optically inactive biphenyl ligand (**1**) with formyl group was synthesized, and then characterized through the reaction with chiral amine guests and metal ion-coordination.

Keywords : chiral sensor; atropisomer; circular dichroism; metal ion coordination

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り、ホスト・ゲスト化学分野における主要テーマの一つである。先に我々は、ホルミル基を有する光学活性ピナフトール配位子を新規に合成し、金属イオン存在下、キラルアミン類とシッフ塩基形成反応を通じて蛍光性可視化不斉認識を達成した¹⁾。当該研究はピナフトール由来のキラル反応場に基づいた可視化不斉認識の発現であるが、その一方で、光学活性ゲストからの不斉情報伝達と金属イオン配位効果に関して知見を得ることは、キラルセンサー設計に寄与すると考えた。本研究では、ホルミル基を有する光学不活性なビフェニル配位子 (**1**) を合成し、不斉情報伝達の観点から、光学活性アミンゲストとの反応ならびに金属イオン配位効果を調査した。

化合物 (**1**) は、MeOH 中 416 nm に吸収をもつ。ここに光学活性ジアミン(1*S*, 2*S*)-CHDA を加えたところ、吸収帯のシフトが観測された。¹H NMR 測定では、シッフ塩基の生成(8.46 ppm)が示唆され、**1** と (1*S*, 2*S*)-CHDA 間でイミン形成に基づく会合体が生成したものと帰属した。その MeOH 溶液の円二色性 (CD) スペクトルは活性 (Fig. 1b) であり、光学活性ジアミンのキラル情報がアトロプ異性体平衡に伝搬したものと推測された。ここに、亜鉛イオンを添加すると明瞭なコットン効果を示した。

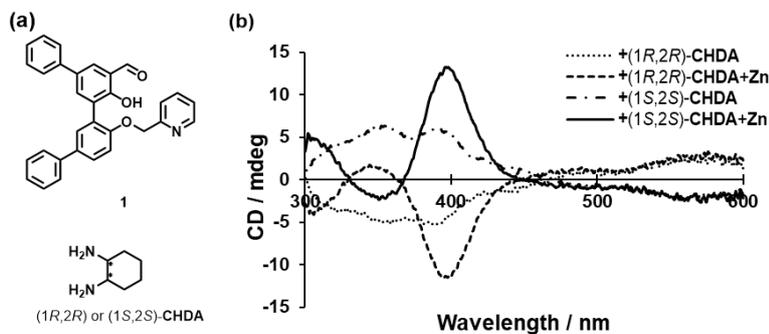


Fig. 1 (a) Structure of **1** and chiral-1,2-cyclohexanediamines and (b) CD Spectra of **1** (0.1 mM) with enantiomers of CHDA (0.1 mM) in the absence or in the presence of Zn²⁺ in MeOH at 20 °C.

- 1) Y. Sasaki, S. Kojima, V. Hamedpour, R. Kubota, S. Takizawa, I. Yoshikawa, H. Houjou, Y. Kubo, and T. Minami, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 3790-3796.