

# ビナフチルで固定された高歪み環状パラフェニレンの合成と発光特性の評価

(北里大学) ○肖 万里・長谷川 真士・真崎 康博

Synthesis and chiroptical properties of strained paraphenylene anchoring by chiral binaphthyl

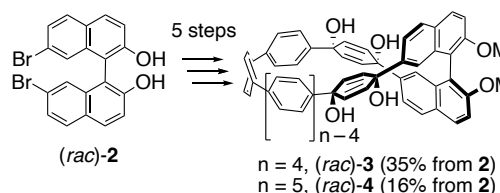
(<sup>1</sup>*Kitasato University*) Wanli Xiao<sup>1</sup>, Masashi Hasegawa<sup>1</sup>, Yasuhiro Mazaki<sup>1</sup>

Recently, our group has reported the synthesis and chiroptical properties of a curved stereogenic [6]paraphenylene ([6]PP), anchoring a chiral binaphthyl scaffold at 7,7'-positions.<sup>1)</sup> In this study, [n]PPs with fewer paraphenylene rings ( $n = 4$  and  $5$ ) have been synthesized for the purpose of investigating the relationship between chiroptical properties and the molecular strain. The target molecules were synthesized via pre-aromatized precursors (**3** or **4**, Scheme 1). X-ray analysis revealed a helically twisted structure of PP units induced by axial chirality of binaphthyl framework. The curved [n]PPs ( $n = 4, 5$ ) exhibit fluorescence in lower energy region compared with that of [6]PP. Optical resolution by using a chiral HPLC method successfully provide enantiomers of (*R*)/(*S*)-[n]-PP. The presentation will include the chiroptical properties including circularly polarized luminescence (CPL) spectra.

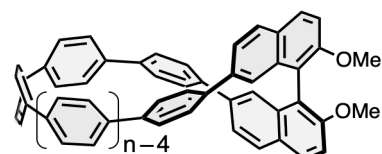
**Keywords** : Cycloparaphenylene, Chiral compounds, Circularly Polarized Luminescence, Binaphthyl

強い蛍光を示す発色団をキラル構造に連結すると、発色団の構造に応じたキラル光学特性を示す。当研究室では、蛍光を示すヘキサフェニレンをキラルなビナフチルに連結した化合物[6]-**1**の合成に成功している(Figure 1)。<sup>1)</sup> 一方で、環状パラフェニレンは環サイズにより光学特性が大きく異なることが知られているが、湾曲のパラフェニレンとキラル光学特性の相関は不明瞭である。そこで、本研究では湾曲したオリゴフェニレン部位の歪みと光学特性の相関を調べる目的で、[6]-**1** よりもより歪みの大きい[n]-**1** ( $n = 4, 5$ )を合成し(Figure 1)、その構造とキラル光学特性について調査した。

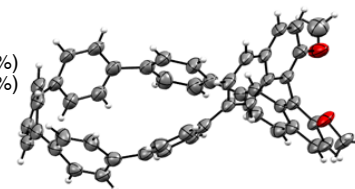
文献既知の(*rac*)-**2**より5段階の反応を経て(*rac*)-**3,4**をそれぞれ合成し、SnCl<sub>2</sub>を用いた芳香族化反応により目的化合物[n]-**1** ( $n = 4, 5$ )を合成した(Scheme 1)。化合物の構造は各種スペクトルで同定した。また、単結晶 X 線構造解析により、[5]-**1**の分子構造を明らかにした(Figure 2)。続いて、キラル HPLC を用いてそれぞれ光学分割を行い、UV スペクトル CD スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。歪みの大きい[4]および[5]-**1**では、[6]-**1**に比べて最長波長吸収帯が長波長側に観測された。



**Scheme 1.** Synthesis of [n]-**1** ( $n = 4, 5$ )



**Figure 1.** Molecular structures of [n]-**1** ( $n = 4-6$ )



**Figure 2.** ORTEP drawing of [5]-**1**

1) K. Sato, M. Hasegawa, Y. Nojima, N. Hara, T. Nishiuchi, Y. Imai, Y. Mazaki, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 1323–1329.