

関西学院大学 研究成果報告

2019年 3月 15日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学研究科
職名：博士研究員
氏名：丹波俊輔

以下のとおり、報告いたします。

研究制度	<input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input checked="" type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。
研究課題	円偏光発光性光学活性ポリエステル分子の創出
研究実施場所	理工学部環境・応用化学専攻 機能性高分子合成化学研究室(森崎研究室)
研究期間	2018年 4月 1日 ~ 2019年 3月 31日 (12ヶ月)

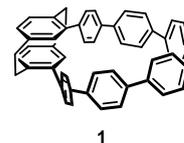
◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

本研究は、[2.2]パラシクロファン化合物が織り成す構造的に安定な面性不斉空間を活用し、大きなモル吸光係数・高い蛍光量子収率・高い円偏光発光異方性を併せ持つ有機円偏光発光性ポリエステル分子を種々創出することを目的とする。

[2.2]パラシクロファンは、二枚のベンゼン環がパラ位で2つのエチレン鎖で結合した化合物であり、少なくとも一つの置換基を導入することで面性不斉を発現する。当研究室ではこのキラル[2.2]パラシクロファンをビルディングブロックとした光学活性分子が、優れた円偏光発光を示すことを報告している。

今回注目したのはシクロパラフェニレン(CPP)に代表される非平面的な共役系化合物である。これらの化合物は特異な光物性、酸化還元特性を有しており、材料科学の分野で注目を集めている。本研究では、[2.2]パラシクロファンの擬オルト位で結合した環状化合物 **1** を設計した。この化合物の合成について検討したので報告する。



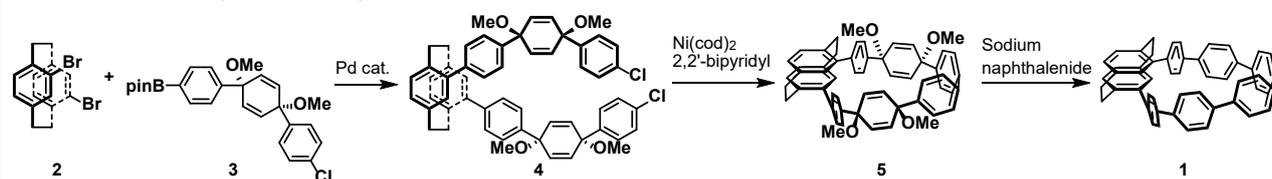
まず、原料となるシクロファンのプロモ化を行った。得られた擬パラ位に臭素を導入した化合物を triglyme 中で加熱攪拌することで原料となるジプロモシクロファン **2** を得た。カップリングパートナーとなるボロン酸エステル合成は既存の合成法を参考に行った。*p*-メトキシフェノールを原料に4段階の反応を経ることで目的と

するボロン酸エステル **3** を得た。

環化前駆体となる化合物 **4** は、得られたジブromo[2.2]パラシクロファン **2** とボロン酸エステル **3** との鈴木-宮浦クロスカップリングにより誘導した。

いくつか条件を検討した結果、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)を触媒としリン酸三カリウムを塩基として用いたときに 59% という良好な収率で目的とするカップリング体を得た。ジクロロ体 **4** はまず 1,4-ベンゼンジボロン酸エステルとのクロスカップリングにより閉環しようと試みたが、いくつか反応を検討したが目的とする環化体は得られなかった。そこでニッケルを用いた山本カップリングにより環化することを行った。ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0)存在下、2,2-ビピリジルを配位子として用い THF 中で反応を行ったところ、反応終了後の混合物にはオリゴマー体が大量に含まれていることがわかった。そこで、溶媒としてトルエン/DMF 混合溶媒もしくは THF を希釈条件下に反応を行うことでオリゴマー化が抑制され目的とする環化生成物を低収率ながら得ることに成功した。

得られた環化体 **5** はナトリウムナフタレン条件に伏すことで還元的芳香環化を行い目的とするシクロパラフェニレンを有する[2.2]パラシクロファン **1** を合成することに成功した(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of compound **1**

次に、得られた化合物の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの測定を行った。化合物 **1** は 325nm および 394 nm に特徴的な吸収帯を有しており、394 nm の吸収は HOMO-LUMO の遷移に相当すると考えられる。この化合物の吸収波長から見積もられるバンドギャップは、およそ 2.73 eV であり、モデルとなる化合物と比較してより狭いことがわかった。これらの特徴はこの化合物がシクロパラフェニレン骨格を有していることを特徴づけるものである。また、この化合物は 508 nm にピークトップを持つ黄緑色の蛍光を発し、その量子収率は 20%であった。この数値はモデルとなる化合物と比較して小さいものであった。

今後はこの化合物のさらなる性質を調べるために、単結晶 X 線およびサイクリックボルタメトリー測定を行う予定である。また、今回合成した化合物は原料となるジブromo体 **2** がラセミのものを用いている。そこで、次年度は光学活性なジブromoシクロファンを原料に同様の工程を経ることで光学活性な化合物 **1** の合成を行う。得られた光学活性体の CD および CPL を測定することで、これらのデータがより円偏光異方性の高い化合物の設計指針となりうると考えている。

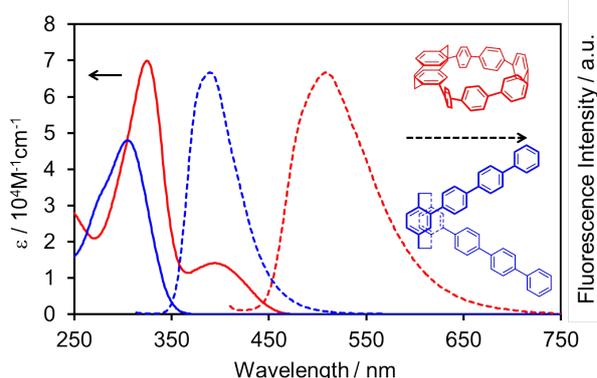


Figure 1. UV and PL spectra of compound **1** and model compound

以上

提出期限：研究期間終了後2ヶ月以内

※個人特別研究費：研究費支給年度終了後2ヶ月以内 博士研究員：期間終了まで

提出先：研究推進社会連携機構 (NUC)

※特別研究期間、自由研究期間の報告は所属長、博士研究員は研究科委員長を経て提出してください。

◆研究成果概要は、大学ホームページにて公開します。研究遂行上大学ホームページでの公開に支障がある場合は研究推進社会連携機構までご連絡ください。