

関西学院大学 研究成果報告

2019年 8月 26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	2019年 4月 1日 ~ 2019年 8月 31日 (5ヶ月)

◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

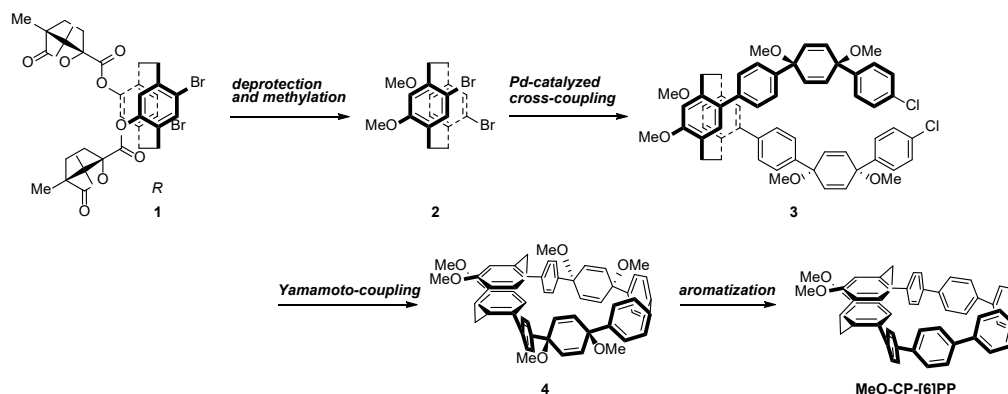
上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

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る。このとき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し、このキラル[2.2]パラシクロファンを用いた光学活性分子は、優れた円偏光発光を示す。今回 [2.2]パラシクロファンにシクロパラフェニレン(CPP)部位を導入した環状化合物を設計した。前年我々はこの化合物のラセミ体の合成ルートを検討し、原料となる擬オルトジブromoシクロファンから3段階で目的化合物を合成することに成功している。開発したルートを用い本年は、光学活性体を合成することを目的とした。また[2.2]パラシクロファンに2か所 CPPを導入した **CP-[12]PP** も合わせて合成した。これらの合成および光物性の予備的な検討を行ったので報告する。

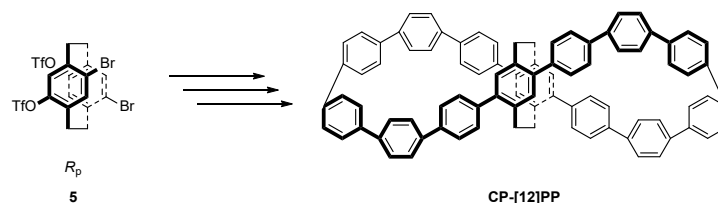
まず、当研究室で開発されたカンファノイル基を不斉補助基として用いた光学分割法により *R* 体及び、*S* 体の[2.2]パラシクロファン誘導体を得た。これを原料に、カンファノイル基をメトキシ基へと変換した後、前年モデル化合物を合成したルートと同様に、パラジウム触媒存在下、ボロン酸エステルと鈴木-宮浦カップリングを行うことで環化前駆体 **3** を得た。この化合物に対し山本カップリングを行うこと

で **4** を合成した。この環化体に対し、ナトリウムナフタレン条件に伏すことで目的とする化合物 **MeO-CP-[6]PP** を得ることに成功した。



Scheme 1. Synthesis of compound 1

またカンファノイル基をトリフラート基へと変換した **5** を原料として用い、同様のルートで反応させることで、シクロパラフェニレン部位を両側に持つ **CP-[12]PP** を誘導することに成功した。



Scheme 2. Synthesis of compound

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。**MeO-CP-[6]PP** 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。これらの値はメトキシ基を持たないモデル化合物とほぼ同じであることからシクロフェニレン部位とシクロファンとの間で共役が途切れていることが示唆される。また、**CP-[12]PP** は吸収がわずかに長波長シフトし、ストークスシフトが小さく、量子収率も向上することがわかった。今後、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い、得られた光学活性体の CD および CPL を測定することで、面性不斉と歪んだ共役系を持つ化合物と円偏光異方性の関係性を明らかにするとともに、高い性能を持つ分子の設計指針となりうると考えている。

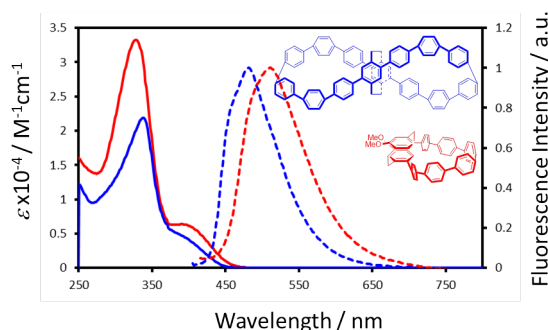


Figure 1. UV and PL spectra of compound 1 and model compound

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。