

# 面不斉分子が創る円偏光発光性高分子の開発

## Development of circularly polarized luminescent polymers created by planar chiral molecules

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 講師 森崎 泰弘

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,  
Yasuhiro Morisaki

### 1. 緒言

シクロファンとは少なくとも一つの芳香環を有する環状化合物であり、有機合成化学分野においては古くからよく知られている化合物である。中でも、二枚のベンゼン環がパラ位においてメチレン鎖で固定された [2.2] パラシクロファンは、分子内で  $\pi$  電子雲が重なるユニークな構造を有し、これまで反応性ならびに物性に関する研究が数多くなされてきた<sup>[1,2]</sup>。一方、高分子化学分野において、シクロファン骨格が導入された高分子の合成例は多くはない。特に、シクロファンを共役系高分子主鎖骨格に導入した高分子は、我々が研究に着手する前にわずか2例報告されていた<sup>[3,4]</sup>。しかも、これらはいずれも汎用溶媒に不溶であり、十分な構造確認ならびに機能性評価がなされなかった。

そのような中、我々は [2.2] パラシクロファンが有する二つの骨格的特徴に着目して研究を展開してきた。一つは、ベンゼン環同士が相互作用する距離 (約 2.8 Å ~ 3.0 Å) に固定されていること。もう一つは、[2.2] パラシクロファンに置換基を導入することで、安定な面不斉を発現することである。我々は [2.2] パラシクロファンを官能基変換後、芳香族コモノマーと共重合させることにより、シクロファンを高分子主鎖骨格に有する共役系高分子 (スルースペース共役系高分子) を種々合成するとともに、物性解明に向け研究に取り組んできた<sup>[5]</sup>。

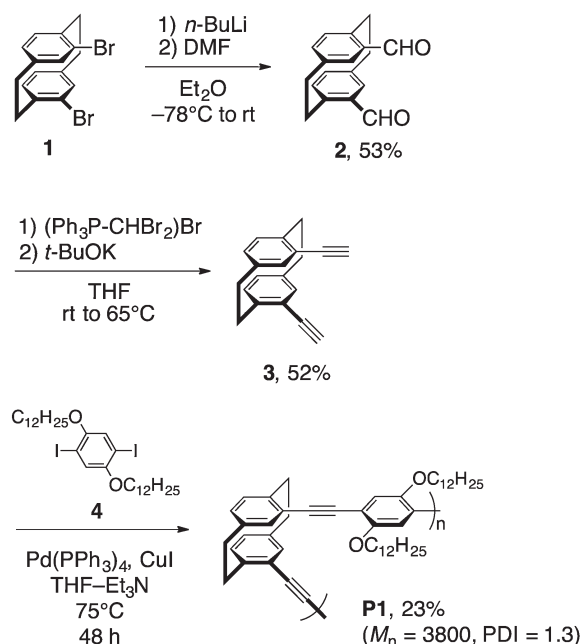
本研究では、面不斉シュード-オルト-二置換 [2.2] パラシクロファン誘導体の光学分割法を開発し、様々な光学活性二置換 [2.2] パラシ

クロファン化合物を創出する母化合物の一般的かつ実用的合成法を確立することを第一の目的とした。面不斉化合物の種類は他の不斉化合物と比較して圧倒的に少なく、これまでに合成された面不斉分子は有機合成反応のキラル配位子および反応場としての利用例しかない。すなわち、面不斉分子が精密有機合成化学分野の枠を超えて研究されることはほとんど無かった。構造的に柔軟な中心性不斉や軸性不斉と異なり、芳香環等の回転を抑えて発現する面性不斉は官能基や機能団の立体配置を精密に規制し、構造的に極めて安定かつ明確な不斉空間を構築する。また、得られた母化合物を官能基変換することにより、これまでに前例の無い面不斉共役系ユニットからなる円偏光発光性共役系高分子の合成ならびに物性評価を行うことを第二の目的として検討を行った。

### 2. 実験・結果・考察

シュード-オルト-ジブromo [2.2] パラシクロファン (**1**) は対応するシュード-パラ体から容易に合成可能であることから、我々はシュード-オルト-二置換 [2.2] パラシクロファンを主鎖骨格に有するスルースペース共役系高分子の合成を試みた。まず化合物 **1** をホルミル化した後、1,1-ジブromoアルケンの脱離反応を経ることでジエチニルモノマー **3** を合成した (Scheme 1)<sup>[6]</sup>。続くパラジウム錯体を触媒とするカップリング重合により、対応するポリ (パラ-アリーレンエチニレン) (PAE) 型のスルースペース共役系高分子 **P1** を得た<sup>[6]</sup>。立体障害のためか、本触媒系では高分子量体を得る

には至らなかったが、数平均分子量 3800 に相当する目的のポリマーが生成していることを確認した。



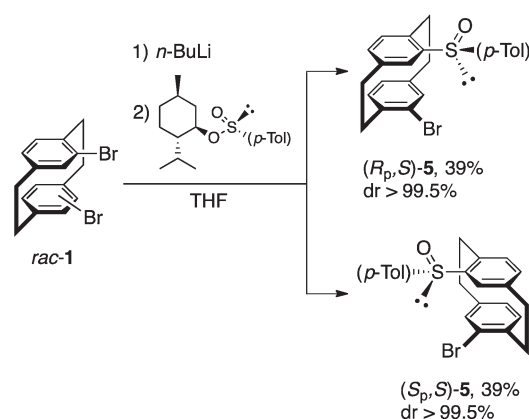
Scheme 1

高分子 **P1** の紫外可視吸収スペクトル ( $\lambda_{\max} = 377 \text{ nm}$ ) は、対応するシュード-パラ-二置換 [2.2] パラシクロファンポリマー<sup>[7]</sup> ( $\lambda_{\max} = 387 \text{ nm}$ ) と同様に積層  $\pi$  電子系 PAE 骨格の  $\pi-\pi^*$  遷移に由来する吸収が観られた。両者の吸収極大波長の違いは重合度 (積層  $\pi$  電子系の枚数) に依ると考えられ、オルト体とパラ体との特性に本質的な違いは観られなかった。また、蛍光発光挙動に関しても本質的な差異は無く、ポリマー **P1** は 407 nm にピークトップを有する積層  $\pi$  電子系の monomer state からの高輝度青色発光 ( $\Phi_F = 86\%$ ) を示した<sup>[6]</sup>。なお、**P1** の吸収・発光スペクトルは後述する光学活性高分子 ( $R_p$ )-**P1** および ( $S_p$ )-**P1** と同じである (図 1)。

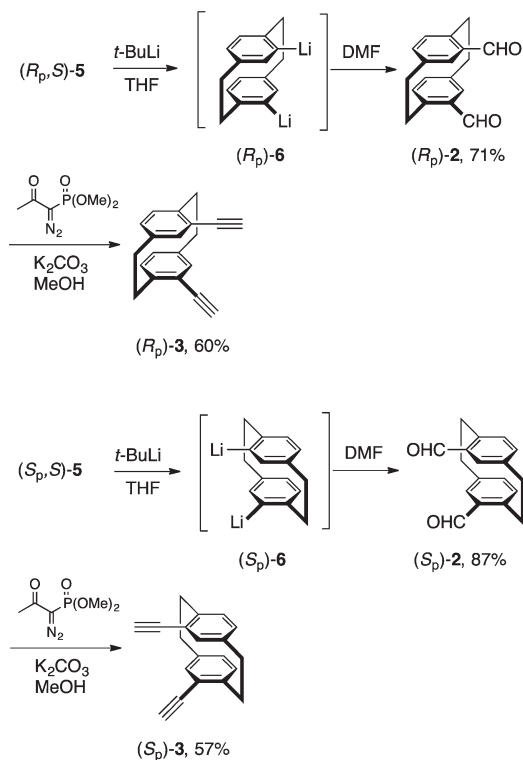
緒言にも述べたように、[2.2] パラシクロファンに置換基を導入すると面不斉を発現する。面不斉一置換 [2.2] パラシクロファンの研究例は多く、その光学分割法はすでに確立されている。一方、面不斉シュード-オルト-二置換 [2.2] パラシクロファンの研究例は比較的少なく、光

学分割法は数例報告されているが、それらは実用的な手法とは言い難い。そこで我々は、面不斉シュード-オルト-二置換 [2.2] パラシクロファンを主鎖骨格に有する光学活性高分子を合成することを目的とし、まずはラセミ体のシュード-オルト-二置換 [2.2] パラシクロファン化合物の光学分割法の開発を行った (Scheme 2)。

ラセミ体のシュード-オルト-ジブromo [2.2] パラシクロファン *rac-1* のブromo基の一つをリチオ化し、市販の光学活性な (*S*)-スルフィン酸メンチルエステルと反応させることでジアステレオマー ( $R_p, S$ )-**5** と ( $S_p, S$ )-**5** を合成した。これらは一般的なシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離可能であり、それぞれを単離収率 39% (エナンチオマー比はそれぞれ 99.5% 以上) で得ることができた。

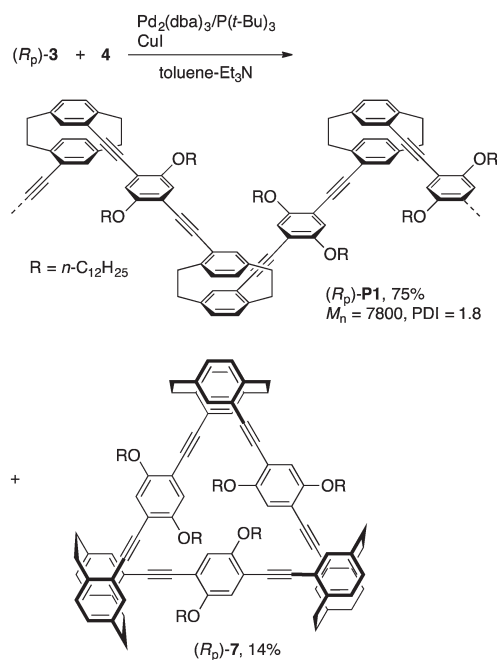


Scheme 2

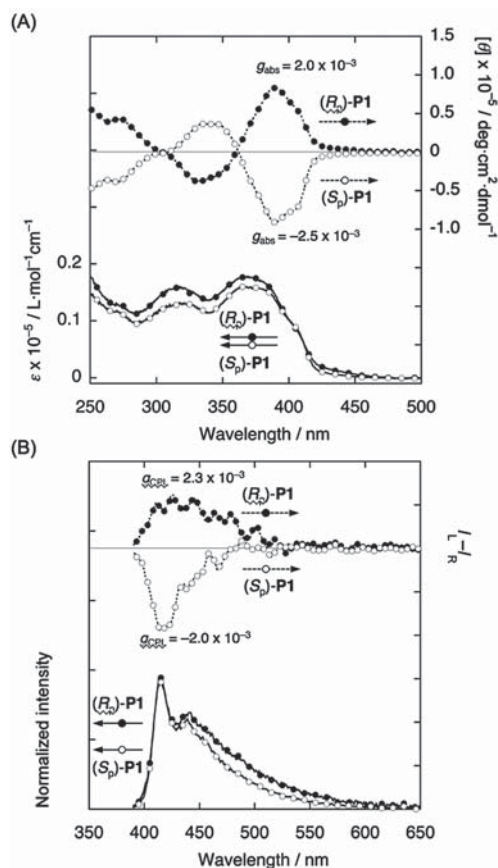


**Scheme 3**

これまでに報告されている光学分割法との大きな違いは、分割されたジアステレオマーが様々な誘導体へと容易に変換できることである。Scheme 3 に示す様に、(*R<sub>p</sub>*,*S*)-**5** と (*S<sub>p</sub>*,*S*)-**5** は *t*-ブチルリチウムで処理することでジリチオ化体 (*R<sub>p</sub>*)-**6** と (*S<sub>p</sub>*)-**6** を与えた。芳香族リチウム化合物は様々な求電子剤との反応が可能であることから、種々の光学活性シュードーオルト-二置換シクロファン化合物を合成するための母化合物であると言える。本研究では、求電子剤としてジメチルホルムアミドと反応させることでジホルミル体 (*R<sub>p</sub>*)-**2** と (*S<sub>p</sub>*)-**2** へ変換し、最終的に光学活性ジエチニルモノマー (*R<sub>p</sub>*)-**3** と (*S<sub>p</sub>*)-**3** を合成した。以上の様に、我々は盲点とも言うべき極めてシンプルな手法により、面不斉二置換 [2.2] パラシクロファン化合物の実用的光学分割法の開発と、様々な面不斉二置換 [2.2] パラシクロファン誘導体へと変換できる母化合物の合成に成功した。



**Scheme 4**



**図 1.** 高分子 (*R<sub>p</sub>*)-**P1** と (*S<sub>p</sub>*)-**P1** の光学特性: (A) 紫外可視吸収スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ ,  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) および円二色性スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ ,  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) (B) 蛍光発光スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ ,  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , 370 nm 励起) および円偏光発光スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ ,  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , 320 nm 励起)

ポリマーの合成はパラジウム錯体を触媒とするカップリング重合により行い、対応するPAE型の光学活性スルースペース共役系高分子 ( $R_p$ )-**P1** と ( $S_p$ )-**P1** を得た。Scheme 4には ( $R_p$ )-**P1** の合成のみを示した。面不斉二置換 [2.2] パラシクロファン骨格からなる本高分子は、 $\pi$  電子系がジグザグに積層したユニークな構造を有し、当然のことながら両者は鏡像関係にある。また、 $\pi$  電子系が環状に積層した光学活性環化三量体 ( $R_p$ )-**7** を高分子と分離した。

図 1A に高分子 ( $R_p$ )-**P1** と ( $S_p$ )-**P1** の円二色性スペクトルおよび紫外可視吸収スペクトルを示す。その結果、積層  $\pi$  電子系の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に由来する吸収帯に、鏡像関係にあるコットン効果が観られた。例えば、高分子 ( $R_p$ )-**P1** は正の励起子分裂型と思われるコットン効果（長波長側から正→負）を示すことから、積層する  $\pi$  電子系が時計回りに配置されていることが予想され、( $R_p$ )-**P1** の構造と矛盾しない。

図 1B には ( $R_p$ )-**P1** と ( $S_p$ )-**P1** の円偏光発光スペクトルならびに蛍光発光スペクトルを示す。発光スペクトルは振動構造を有し、その蛍光量子収率は 80% 以上と、上述のラセミ体高分子 **P1** やシュードーパラ体からなる高分子と差異は無い。特筆すべきは円偏光発光特性であり、希薄クロロホルム溶液中 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) において明らかな円偏光発光スペクトル（円偏光異方性因子： $g_{\text{CPL}} = \text{約 } 2 \times 10^{-3}$ ）が得られたことである。これまでにキラルな側鎖を有する光学活性  $\pi$  共役系高分子のいくつかにおいて円偏光発光挙動が検討されている。円偏光発光を示す例は、共役系高分子主鎖がフィルムや凝集状態において配向する時や、液晶状態であるなど系全体にキラリティが誘起されている時に限られており、希薄溶液中において円偏光発光を示した例は、リモネンの様な光学活性な溶媒を用いた例しか報告されていない。光学活性スルースペース共役系高分子 ( $R_p$ )-**P1** と ( $S_p$ )-**P1** は構造的に極めて安定かつ明確な面不斉部位で構成されていると同時に、励起状態において光学活性な二次構造（ジグザグ構造または螺旋構造）をとることでキラリティが増幅され、

希薄良溶媒中において高輝度・高異方性を有する円偏光発光を発現したと考えられる。なお、( $R_p$ )-**P1** と ( $S_p$ )-**P1** のフィルムからは円偏光発光が観測されなかった。これは、固体状態において高分子がランダムに配向し、シクロファンの面不斉が局所的に点在するのみで、キラリティが全く増幅されていないことが原因である。面不斉シクロファンに対するモノマーは無限にあることから、固体中や凝集状態で配向することが知られている  $\pi$  電子系（例えばオリゴフルオレンやオリゴチオフエン）と組み合わせることにより、フィルム状態でも高輝度・高異方性円偏光発光するスルースペース共役系高分子の合成に向け検討を行っている

### 3. 結言

以上、我々は二置換 [2.2] パラシクロファンの面不斉に焦点を合わせ、実用的二置換 [2.2] パラシクロファン光学分割法の開発と、円偏光発光性光学活性スルースペース共役系高分子創出を達成した。中心性不斉や軸性不斉と異なり、シクロファンが創る面性不斉は構造的に極めて安定かつ明確な不斉空間を構築する。面不斉シクロファン誘導体を含むこれまでに知られている面不斉化合物が、精密有機合成化学の枠を超えて研究された例は皆無に等しい。本研究において合成した光学活性スルースペース共役系高分子の円偏光発光発現は、面不斉分子により立体配置が精密に規制されることで光学活性な二次構造が構築されて得られた結果であり、面不斉シクロファンが備える潜在的特性の一端を具現化した結果と言える。今後は、この特徴を有する面不斉シクロファン化合物のポテンシャルを最大限引き出し、円偏光発光材料創出にとどまらず、面不斉分子が拓く新たな光学活性高分子の化学を創成したい。

### 参考文献

- [1] F. Vögtle, "Cyclophane Chemistry: Synthesis, Structures and Reactions", John Wiley & Sons, Chichester, 1993.
- [2] "Modern Cyclophane Chemistry" R.

- Gleiter, H. Hopf (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [3] S. Mizogami, S. Yoshimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1736 (1985).
- [4] L. Guyard, P. Audebert, *Electrochem. Commun.*, **3**, 164 (2001).
- [5] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Polym. Chem.*, **2**, 1249 (2011).
- [6] Y. Morisaki, N. Wada, M. Arita, Y. Chujo, *Polym. Bull.*, **62**, 305 (2009).
- [7] Y. Morisaki, S. Ueno, A. Saeki, A. Asano, S. Seki, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.*, **18**, 4216

(2012).

#### 研究成果発表

- 1) Y. Morisaki, R. Hifumi, L. Lin, K. Inoshita, Y. Chujo, *Chem. Lett.*, **41**, 990 (2012).
- 2) Y. Morisaki, R. Hifumi, L. Lin, K. Inoshita, Y. Chujo, *Polym. Chem.*, **3**, 2727 (2012).
- 3) 森崎泰弘、一二三遼祐、林琳、中條善樹、第 61 回高分子討論会 3F09.