

【助成 40-38】

高輝度円偏光発光材料創出を志向した
キラルヘテロカーボンナノベルト開発とキロプティカル特性の解明

研究者 就実大学薬学部 講師 山本 浩司

〔研究の概要〕

円偏光発光(CPL: Circularly Polarized Luminescence)は、高輝度液晶ディスプレイ用の偏光光源をはじめ、3D ディスプレイ、セキュリティペイント、光通信などの高度な光利用法が期待されている。本研究では、高輝度 CPL 材料として有望であるキラルヘテロナノベルトの合成法確立ならびに物性解明を目的に、ヘテロナノベルトの合成を検討した。ナノベルトの前駆体として有用な環状化合物の合成に成功した。構造は NMR および質量分析により確認した。ナノベルト前駆体を用いた反応によるナノベルトの合成を検討した。ナノベルトの生成は現在確認できていないが、目的の反応が一部進行することは確認できた。以下に、詳細を報告する。

〔研究経過および成果〕

円偏光発光(CPL: Circularly Polarized Luminescence)は、高輝度液晶ディスプレイ用の偏光光源をはじめ、3D ディスプレイ、セキュリティペイント、光通信などの高度な光利用法が期待されている。そのため、優れた有機 CPL 材料の開発は、学術的にも産業的にも要請が高く、その分子設計の確立は重要な課題である。最近、高輝度 CPL の実現には「剛直なキラル筒状構造」が重要であることが報告された(図 1 左)。この構造的な要請から、芳香環が筒状に縮環したキラルベルト状分子(キラルナノベルト)はさらに剛直であり、魅力的な標的分子と期待される(図 1 右)。さらに、そのベンゼン環の一部を他のヘテロ原子で置き換えたキラルヘテロナノベルトでは、立体構造および電子状態が変化し、特異な光物性の発現が期待される。しかし、高度な歪みを有するナノベルトの合成自体が極めて挑戦的であり、量的供給と物性解明が困難である。その解決には、まず、ヘテロナノベルトの効率的合成法の開発が求められる。最近、

代表者は、含窒素芳香族化合物の求電子的ホウ素化反応を見出した。本手法を用いて、高度な歪みを有するヘテロナノベルトの合成を検討した。

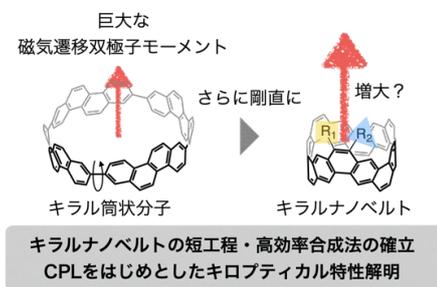


図 1 本研究の目的

まず、ナノベルト前駆体となる環状化合物の合成を行った。市販のカルバゾールから出発して、4 段階でカルバゾールとベンゼンが交互に連結した環化前駆体に導いた。この前駆体とジボリルベンゼンの鈴木宮浦カップリングにより環状化合物を得ることに成功した。化合物の構造は NMR および質量分析により確認した。¹H NMR において、環状化合物はその高い対称性を反映した単純なスペクトルを与えた。また、MALDI-TOF-MS において分子イオンピークが観測された。フェノチアジンまたはジフェニルアミンを含む

環状化合物の合成も検討した。フェノチアジンを含む環状化合物については、環化前駆体を得た。環化反応を試みたが、目的化合物の生成は確認されていない。反応効率の向上が課題であり、今後、反応条件を精査する。また、ジフェニルアミンを含む環状化合物については、環化前駆体の合成を検討している。

得られたカルバゾールを含む環状化合物に鍵反応である求電子ホウ素化を適用した。その結果、複雑な混合物が得られた。現在、目的物の生成は確認できていない。NMR および質量分析より求電子ホウ素化が一部進行していることを確認した。今後は、条件検討および環状化合物の設計により、最適な条件および反応基質を見出し、ナノベルトの合成を達成する。その知見をもとに、キラルナノベルトの開発に展開する。

本研究では、高輝度CPL材料として有望であるキラルヘテロナノベルトの合成法確立ならびに物性解明を目的に、ヘテロナノベルトの合成を検討した。ナノベルトの前駆体として有用な環状化合物の合成に成功した。ナノベルトの生成は現在確認できていないが、目的の反応が一部進行することは確認できた。今後は、条件検討および環状化合物の設計により、最適な条件および反応基質を見出し、キラルナノベルトの開発を目指す計画である。

なお、本研究で得られたカルバゾールなどの官能基化に関する知見を活用して、一連の蛍光性ホウ素錯体を開発し、その諸物性を明らかにして、論文として発表した。

[発表論文]

1. Koji Yamamoto, Wakana Imai, Satoki Kanamori, Koji Yamamoto, Yosuke Nakamura,

“Phenothiazine-, Dihydroacridine-, and Acridone-Based Boron Difluoride Complexes: Synthesis and Structure-Property Relationships”, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 4003-4007.

2. Koji Yamamoto, Shun Matsui, Shin-ichiro Kato, Yosuke Nakamura, “A Series of Boron Difluoride Complexes of Azinylcarbazoles: Synthesis and Structure-Property Relationships”, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 5398-5405.