



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                       |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Stereomutation and Chemical Transformation of Organic Molecules by Light [an abstract of entire text]                                                                 |
| Author(s)           | 張, 照明                                                                                                                                                                 |
| Description         | この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。<br><a href="https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/">https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/</a> |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                 |
| Degree Name         | 博士(理学)                                                                                                                                                                |
| Dissertation Number | 甲第13674号                                                                                                                                                              |
| Issue Date          | 2019-03-25                                                                                                                                                            |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/74159">https://hdl.handle.net/2115/74159</a>                                                                                     |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                       |
| File Information    | Zhang_Zhaoming_summary.pdf                                                                                                                                            |



## 学位論文の要約

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 張 照明 (ザオミン ザン)

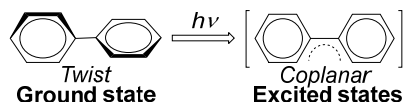
## 学位論文題名

### Stereomutation and Chemical Transformation of Organic Molecules by Light

(光による有機分子の立体構造転移および化学構造変換)

分子の不斉は材料としての機能発現の上で重要な役割を担うものであり、光学活性物質の調製法の開発は重要な課題である。一般に、光学活性な化合物は不斉合成あるいはラセミ体の分割により得られるが、近年、光を不斉源とする調製法の開発研究が盛んに行われている。一例として円偏光を用いてポリフルオレン鎖

に一方向巻きのらせん構造を誘起する報告がある。これは、芳香環—芳香環構造 (Ar-Ar 構造) が、基底状態ではねじれた配座 (軸不斉構造) を有するが励起により共平面構造 (アキラル構造) へと構造転



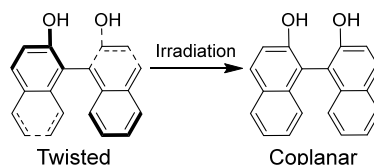
Scheme 1. Ar-Ar 構造の光構造転移

移すること (Twisted-coplanar transition (TCT)) (Scheme 1) に基づいて、円偏光を用いて基底状態のねじれの左右どちらか一方を優先的に励起する原理に基づくものである。本研究では、この手法を広く拡張することを最終目的として、低分子と光の相互作用による構造転移について検討した。

本論文は四章から構成される。

第一章は総合的な序論であり、本研究の背景と目的について述べたものである。まず、円偏光の特徴について述べ、さらに、これまで円偏光を用いて光学活性化が検討された研究例についてまとめた。

第二章では、もっとも単純な軸不斉化合物であり、種々のキラル分子・高分子の基礎骨格として利用されている光学活性な (*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) (BINOL) と光との相互作用について検討した。最終目標はラセミ体に円偏光照射することにより効率よく光学活性体を得ることであるが、本研究ではまず基礎的な知見を得ることを目的として BINOL に対して TCT が起きるか否かを



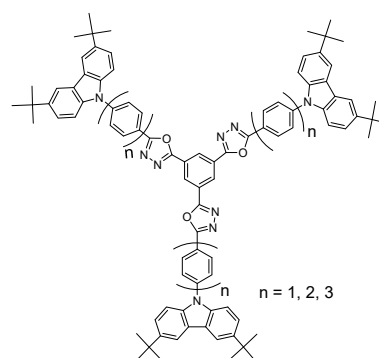
Scheme 2. BINOL の Twisted-coplanar transition (TCT).

確認する目的で光学活性体に溶液中で非偏光を照射して構造転移を検討した (Scheme 2)。その結果、BINOL が非偏光照射によりラセミ化することが明らかになり、基底状態では安定な化合物と考えられている BINOL に対して光による TCT が起きることが確認できた。加えて、非偏光照射を通じて BINOL は重合反応を起こしほぼ完全に高分子へと変化するこ

とが分かった。生成した高分子が優位な光学活性を示さないことから、BINOL はまず光ラセミ化し、その後重合するもの考えられる。BINOL の光重合はこれまで例がなく、これらの結果は芳香族分子の新しい重合法の可能性を示すものとして興味深い。

第三章は、円偏光を用いた分子の光学活性化について述べたものである。研究対象とした化合物は星形分子 S1, S2, S3 である (Scheme 3)。これら分子は高効率な青色発光分子として知られ、光学活性化に成功すればキラル発光体としての機能が期待される。

星形分子は溶液中では安定な配座を保持し得ないため、溶液キャスト法により薄膜加工して円偏光を照射した。円偏光照射により星形分子の薄膜は明確な円偏光二色性(CD)スペクトルを示し、左右の円偏光を用いて得られたスペクトルは概ね鏡像対称的なパターンを示した。また、DFT 計算により最適化した配座に対する理論 CD スペクトルと実測スペクトル



S1 n = 1; S2 n = 2; S3 n = 3

**Scheme 3.** Structures of star-shaped oligomers..

との比較より、スペクトルのパターンは主に分子末端（周辺部）のカルバゾール基-フェニル基間のねじれにより決まることが示された。加えて、キラル構造誘起の度合いの光学的な指標となる  $g_{CD}$  値 ( $g_{CD} = 2(\epsilon_L - \epsilon_R)/(\epsilon_L + \epsilon_R)$ ;  $\epsilon_L$  および  $\epsilon_R$  はそれぞれ左円偏光および右円偏光に対するモル吸光度) は  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  であり、ねじれ構造が効率よく誘起されていることが明らかになった。 $g_{CD}$  値は星形分子の化学構造により異なることに加えて、薄膜調製の際の溶液の濃度に強く依存し、より高い濃度で調製した薄膜がより高い  $g_{CD}$  値を示すことを見出した。さらに、本研究で調製した光学活性な S2 および S3 の薄膜が高効率な円偏光発光体として機能することを見出した。これらの成果は発光性低分子化合物を効率よく光学活性化した初めて例であり、キラル機能性物質の調製法開発に加え円偏光による物質の光学活性化を一般化する観点から大変興味深い。

第四章は研究全体から得られる総合的な結論を述べたものである。