

木質由来芳香族ケトン類からの発光性フェノールの合成と光物性

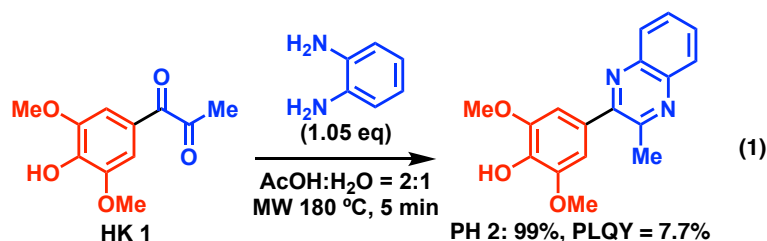
(京大化研¹・京大院工²・静大工³・静大院総科⁴・分子研⁵) ○山本 敦士^{1,2}・Francesca Pincella¹・磯崎 勝弘^{1,2}・磯部 海志³・小坂 優太³・間瀬 暢之^{3,4}・中村 正治^{1,2}・高谷 光^{1,2,5}

Synthesis and Optical Properties of Phenol-Heteroarene Conjugates Derived from Lignin (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Faculty of Engineering, Shizuoka University*, ⁴*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*, ⁵*Institute for Molecular Science*) ○Atsushi Yamamoto,^{1,2} Francesca Pincella,¹ Katsuhiro Isozaki,^{1,2} Kaishi Isobe,³ Yuta Kosaka,³ Nobuyuki Mase,^{3,4} Masaharu Nakamura,^{1,2} Hikaru Takaya^{1,2,5}

Microwave-assisted depolymerization of lignin affords highly functionalized phenolic compounds known as Hibbert ketones (HK)¹ such as 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propane-1,2-dione (HK **1**). The highly reactive diketone **1** readily condenses with *o*-phenylene diamine to give the corresponding phenol-heteroarene (PH) **2** in 99% yield (eq. 1). The donor-acceptor conjugated structure of PH **2** results in an efficient photoluminescence based on intramolecular charge transfer (ICT) mechanism.

Keywords : Woody biomass; lignin

フェノール性生体高分子である木質リグニンは、脱ポリマー化によって、石油資源に代わる芳香族化成品製造のための化学資源となることが期待されている。リグニンの分解によって官能基化度が高く、酸素を多く含む多種多様な芳香族化合物が得られるが^{1,2}、リグニンに特徴的な分子構造・機能を活かした芳香族性機能分子への展開研究は少ない。そこで、我々はリグニン由来の芳香族性化合物を原料とする機能性分子の開発を目的として研究してきた³。特に Hibbert ketone (HK)⁴ の一つである反応性の高いジケトン部位を有するフェノール化合物 1-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシフェニル)プロパン-1, 2-ジオン (HK **1**) に着目した研究を行った。その結果、HK **1** と *o*-ジアミンのマイクロ波縮合反応によって、発光性を示すフェノール-ヘテロアレーン類 (PH) が得られることを見出した。式 1 に示す様に、HK **1** と *o*-phenylenediamine の混合物に酸性条件下でマイクロ波を照射しつつ 180 °C で 5 分間反応させたところ、脱水縮合反応が進行して対応する PH **2** が収率 99% で得られた。ドナー-アクセプター構造を有する PH 類は分子内電荷移動 (ICT) に基づく発光特性を示す。例えば PH **2** は、360 nm の励起光を照射することで、433 nm にピークを有する蛍光を示し、その発光量子収率 (PLQY) は、7.7% であった。その他にも、9 種の PH 類を合成し、簡便かつ迅速な木質由来発光性 PH ライブラリーの構築が可能であることを示した。



- 1) Rahimi, A.; Ulbrich, A.; Coon, J. J.; Stahl, S. S. *Nature*, **2014**, 515, 249.
- 2) 渡辺隆司, 中村正治, 高谷光, 勝山勇, 福田健治, 特開 2017-145244
- 3) 渡辺隆司, 中村正治, 高谷光, 磯崎勝弘, フランチェスカ ピンチェラ, 福田健治, 特開 2020-7244
- 4) Brickman, L.; Pyle, J. J.; Hawkins, W. L.; Hibbert, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 986.