

整理番号	2019-J-012	報告者氏名	森崎泰弘
------	------------	-------	------

研究課題名	植物の成長を促進するプラスチックの開発		
<代表研究者>	機関名：関西学院大学生命環境学部	職名：教授	氏名：森崎泰弘
<共同研究者>	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
<研究内容・成果等の要約>	<p>本研究では植物にとって有害な紫外光を吸収し、青色または赤色の円偏光を発する有機高分子材料を開発することを目的の一つとする。なお、円偏光発光とは右巻きと左巻きの円偏光発光強度に差がある発光現象である。また、本研究では高分子にこだわらず、高輝度かつ高異方性（円偏光が大きく片巻に偏った性質）で円偏光発光する有機材料を開発することも目的として研究を行った。具体的には以下の5項目に注力した。</p> <p>①四置換[2.2]パラシクロファンを中心部位に有したキラルな X 字型分子をモノマーとして用い、スチレンとの共重合体合成に成功した。得られた共重合体は高輝度で円偏光を発した。</p> <p>②四置換[2.2]パラシクロファンを中心部位に有したキラルな X 字型分子をモノマーとして用い、メタクリル酸エステルとの共重合体合成を試みた。予備的な実験によってランダム共重合体が生成することを確認した段階であり、スチレンとの共重合と同様に反応の最適化などを試みる予定である。</p> <p>③アルコキシシリル基を有する新規四置換[2.2]パラシクロファン合成に成功した。それをモノマーとして用い、テトラメトキシシラン（分岐モノマー）とジメチルジメトキシシラン（ハイブリッド材料に柔軟性を付与するための直鎖モノマー）との酸触媒によるゾルゲル反応によって、円偏光発光性 X 字型分子をガラスマトリクスに取り込んだ新規有機無機ハイブリッドの合成にも成功した。</p> <p>④固体で円偏光発光する新規光学活性分子を合成することを目的として検討を行い、新規円偏光発光性四置換[2.2]パラシクロファンの合成に成功した。固体発光を実現するためにホウ素クラスターを導入した。溶液中で光励起するとカルボランの C-C 結合の伸縮運動によって蛍光は発しないが、固体状態ではその運動が抑制され高輝度発光することが分かった。</p> <p>⑤光学活性二置換[2.2]パラシクロファンをビルディングブロックとして用い、官能基変換することで二つのフェナントレン環が積層した分子、二つの[4]ヘリセンが積層した分子、フェナントレンと[4]ヘリセンが積層した分子の合成に成功した。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、面性不斉[2.2]パラシクロファンの架橋炭素鎖の立体障害によって、積層 <math>\pi</math> 電子系にねじれが生じている。すなわち、シクロファンの面性不斉によって積層 <math>\pi</math> 電子系に片巻のらせん性不斉が誘起され、分子全体としても片巻らせん性構造を構築することが分かった。全ての分子において基底状態ならびに励起状態において大きなキラリティが誘起されていることを明らかにした。</p>		

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【学会口頭発表】

1. 面性不斉[2.2]パラシクロファンの化学：高輝度と高異方性を両立する円偏光発光性分子の創出  
森崎泰弘  
有機合成夏期セミナー（2020年8月24日）、オンライン開催、講演番号無し（招待講演）
2. 面性不斉元素ブロックの合成と円偏光発光  
森崎泰弘  
第70回高分子討論会（2021年9月6～8日）、オンライン開催、講演番号3D14（依頼講演）

【学会ポスター発表】

3. 凝集誘起円偏光発光特性を示す光学活性X字型分子の合成  
竺原圭史・井上僚・森崎泰弘  
第31回基礎有機化学討論会（2021年9月21～23日）、オンライン開催、講演番号1P019
4. 面性不斉[2.2]パラシクロファンを用いるヘリセン積層分子の合成:面性不斉による螺旋性不斉の制御  
土屋幹貴・井上僚・森崎泰弘  
第31回基礎有機化学討論会（2021年9月21～23日）、オンライン開催、講演番号1P076

【論文発表・査読付き英文論文】

5. Construction of Helical Structures with Planar Chiral [2.2]Paracyclophane: Fusing Helical and Planar Chiralities  
Tsuchiya, M.; Maeda, H.; Inoue, R.; Morisaki, Y.  
*Chem. Commun.* **2021**, 57(73), 9256-9259 (DOI: 10.1039/d1cc03320d).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【研究の目的】

本研究では植物にとって有害な紫外光を吸収し、青色または赤色の円偏光を発する有機高分子材料を開発することを目的の一つとする。なお、円偏光発光とは右巻きと左巻きの円偏光発光強度に差がある発光現象である。

また、本研究では高分子にこだわらず、高輝度かつ高異方性（円偏光が大きく片巻に偏った性質）で円偏光発光する有機材料を開発することも目的として研究を行った。

### 【研究の経過】

当研究室ではこれまでに、二枚のベンゼン環が近距離で積層した[2.2]パラシクロファンが、置換基を有するとベンゼン環の回転が完全に抑制されているため面性不斉というキラリティを発現することに着目し（例を図1に示す）、二置換ならびに四置換[2.2]パラシクロファンの新規光学分割法を開発すると同時に、それらをキラルビルディングブロックとして用い共役系を拡張することで様々な光学活性 $\pi$ 電子系積層分子を合成してきた。その過程において、面性不斉分子が円偏光発光することを世界で初めて見出した。

本研究ではまず図2中央に示すビニルモノマーを合成した。このモノマーは四置換[2.2]パラシクロファンを中心部位に有したキラルなX字型分子である。①このキラルモノマーとスチレンとをAIBNを開始剤としてラジカル共重合を試みたところ重合はスムーズに進行し、キラルモノマーがランダムに高分子主鎖にとりこまれたランダム共重合体が得られることが分かった（図2）。共重合体は期待通りに高輝度かつ高異方性で円偏光を発した。一方で、透明なプラスチック材料への加工や、ガラスなどへのコーティングを試みたがうまくいかなかったことから、次の2つのアプローチで円偏光発光性高分子材料を開発することにした。すなわち、②メタクリル酸エステルとの共重合体（図2）と、③アルコキシシリル基を有する新規四置換[2.2]パラシクロファン合成と、それをモノマーに用いてゾルゲル法による有機無機ハイブリッド（次項図3）を開発することにした。

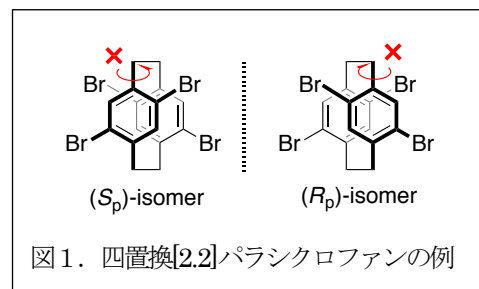


図1. 四置換[2.2]パラシクロファンの例

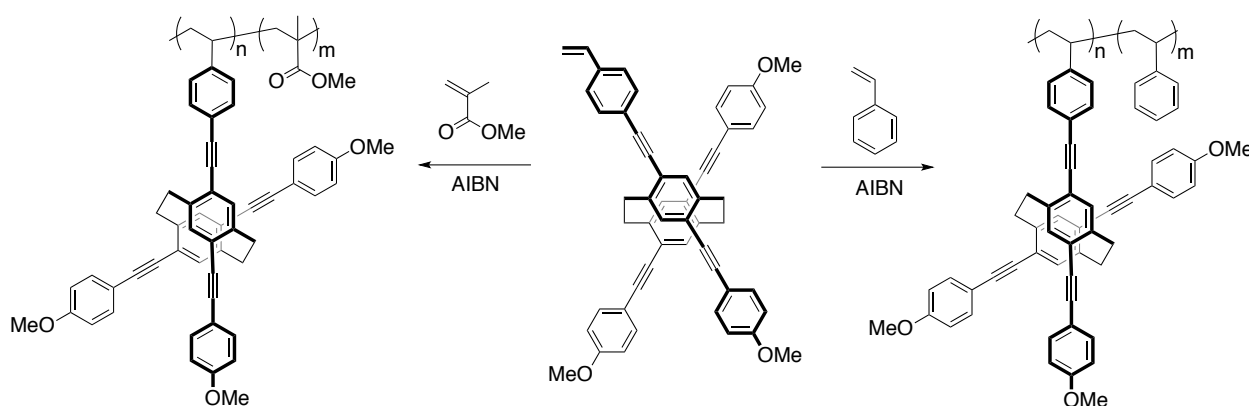


図2. ビニル基を有する円偏光発光性X字型[2.2]パラシクロファン分子とビニルモノマーとのランダム共重合体

### 【研究の結果と考察】

①スチレンとの共重合体合成においては（図2右方向矢印）、現在反応条件の最適化、モノマー反応性比の算出、キラルモノマーユニット含有率と円偏光発光特性の相関など、基礎的なデータを蓄積しているところである。

②メタクリル酸エステルとの共重合体合成（前項図2左方向矢印）においては、予備的な実験によってランダム共重合体が生成することを確認した段階であり、スチレンとの共重合と同様に反応の最適化などを試みる予定である。

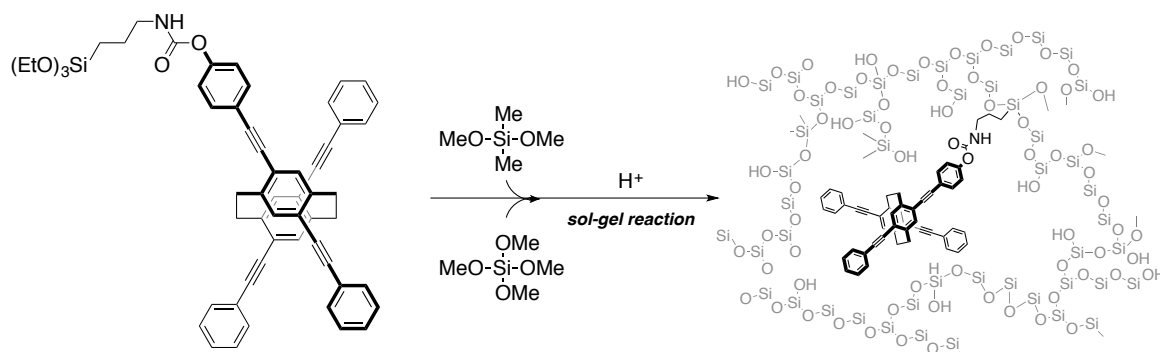


図3. 新規円偏光発光性X字型[2.2]パラシクロファン分子とアルコキシシラン類とのゾルゲル反応

③アルコキシシリル基を有する新規四置換[2.2]パラシクロファン合成と、それをモノマーに用いたゾルゲル法による有機無機ハイブリッドの開発においては（図3）、当初直接トリアルコキシシリル基が置換したシクロファンモノマーを合成する予定であったが、反応が効率よく進行せず目的モノマーの収量が非常に少ないことから、モノマーの設計から見直し図3に記載の分子をモノマーとして合成することに成功した。テトラメトキシシラン（分岐モノマー）とジメチルジメトキシシラン（ハイブリッド材料に柔軟性を付与するための直鎖モノマー）との酸触媒によるゾルゲル反応によって、円偏光発光性X字型分子をガラスマトリクスに取り込んだ新規有機無機ハイブリッドの合成にも成功した。現在、各種モノマーの比率を変えて有機無機ハイブリッドを作成しているところである。

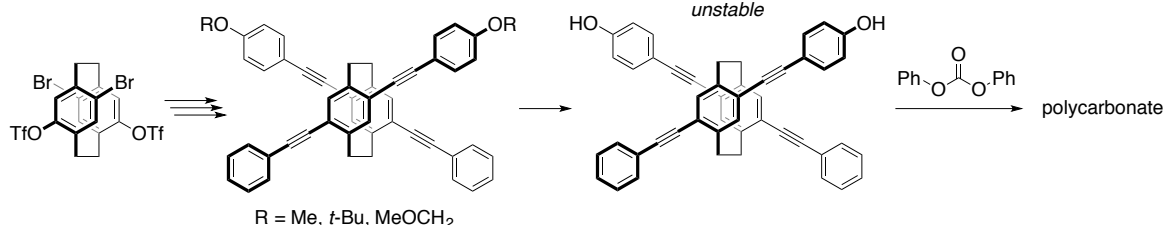


図4. 予定していた円偏光発光性ポリカーボネートの合成経路

一方、当初予定していた円偏光発光性ポリカーボネートを合成すべく（図4）、反応の設計ならびに合成実験を試みた。すなわち、擬メタ位にブロモ基とトリフルオロメタンスルホン基を有する光学活性四置換[2.2]パラシクロファン（当研究室にて報告済み）をビルディングブロックとして用い、当研究室で開発した化学選択的菌頭蕈原クロスカップリングを駆使してビスフェノールモノマーの合成を試みたが、得られたビスフェノールモノマーが空気に対して不安定で単離精製が困難であった。コモノマーとの重縮合も困難であることが予想されるため、円偏光発光性ポリカーボネートの合成は断念した。

そこで本研究では、図4の光学活性四置換[2.2]パラシクロファンをビルディングブロックとして用い、④固体で円偏光発光する新規光学活性分子（図5）の合成に成功した。

固体発光を実現するためにホウ素クラスター（カルボラン）を導入した。溶液中で光励起するとカルボランのC-C結合の伸縮運動によって蛍光は発しないが、固体状態ではその運動が抑制され高輝度発光することが分かった。

長鎖アルキル鎖を導入することによって分子に成膜性が付与され、スピコート法やキャスト法によって均一な薄膜形成が可能であった。

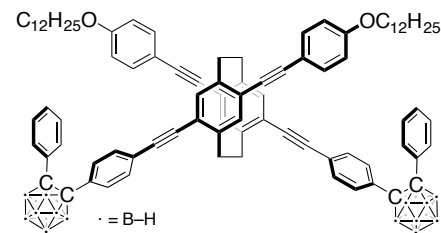


図4. 固体円偏光発光性分子

光学活性四置換[2.2]パラシクロファンノキラリティによって、狙い通りにその凝集体や薄膜は黄色（薄膜の発光スペクトルピークトップ波長 $\lambda=588\text{ nm}$ ）の円偏光を發した。図5には良溶媒のTHFに貧溶媒の水を加えて凝集させた凝集体の發光を示す。しかしながら、凝集体や薄膜中では分子はランダムに配向しているため、異方性を評価する異方性因子( $g_{lum}$ 値)は $|g_{lum}|=2.0\times 10^{-4}$ と大きな値は示さなかった。

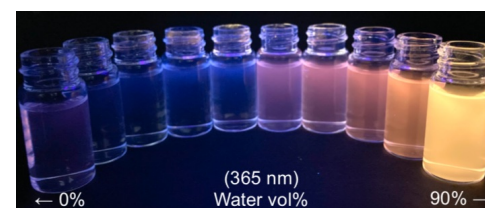


図5. 凝集体の發光

上述の研究では擬メタ位にそれぞれ置換基を有する光学活性四置換[2.2]パラシクロファンを用いて光学活性分子を合成した。さらに、本研究では⑤擬メタ位にブロモ基とトリフルオロメタンスルホニル基を有する光学活性二置換[2.2]パラシクロファンをビルディングブロックとして用い、官能基変換することで二つのフェナントレン環が積層した分子、二つの[4]ヘリセンが積層した分子、フェナントレンと[4]ヘリセンが積層した分子の合成に成功した(図6)

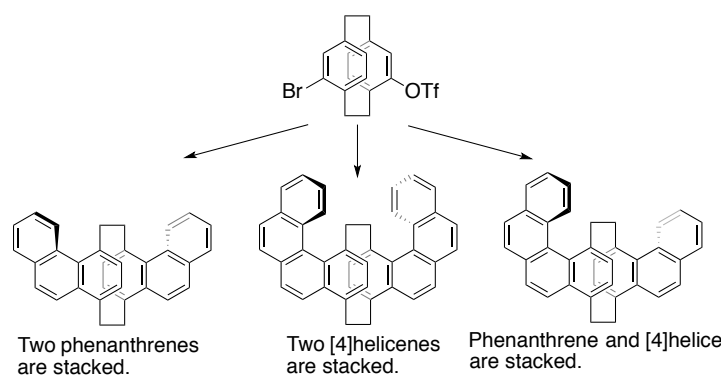


図6. フェナントレンと[4]ヘリセン積層光学活性分子

全ての分子において単結晶X線結晶構造解析に成功した。代表例として、フェナントレン環が二つ積層した分子の解析結果を図7に示す。通常フェナントレンは完全な平面構造であるが、面性不斉[2.2]パラシクロファンノ架橋炭素鎖の立体障害によってねじれ(角度15度)が生じている。すなわち、シクロファンノ面性不斉によってフェナントレンに片巻らせん性不斉が誘起され、分子全体としても片巻らせん性構造を構築することが分かった。

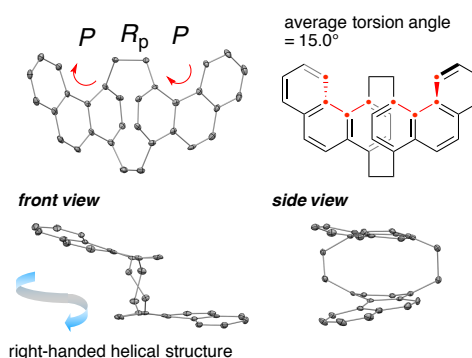


図7. フェナントレン積層光学活性分子のX線結晶構造

図8には[4]ヘリセン積層光学活性分子の希薄溶液中(クロロホルム  $1.0\times 10^{-5}\text{ M}$ )における各種スペクトルを示す。分子は紫外光領域に吸収バンドが複数現れ、その領域にミラーイメージでコットン効果が観られた。その分子楕円率の絶対値は  $5.7\times 10^5\text{ deg cm}^2\text{dmol}^{-1}$  と大きな値を示した。分子の發光効率は悪く蛍光發光量子収率は3%程度であったが、發光領域に明確な円偏光發光が観測された。その異方性因子 $|g_{lum}|$ 値は  $3.5\times 10^{-3}$  と大きな値を示し、基底状態ならびに励起状態において大きなキラリティが誘起されていることが分かった。

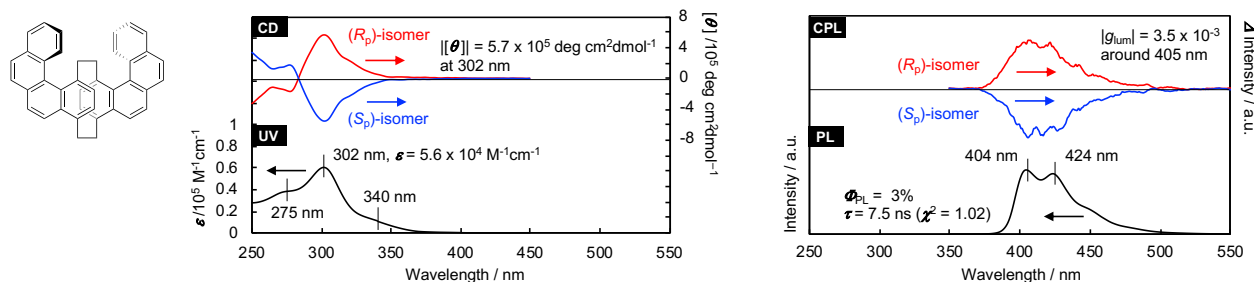


図8. [4]ヘリセン積層分子希薄溶液の紫外可視吸収(UV), 円二色性(CD), 蛍光發光(PL), 円偏光發光(CPL)スペクトル