

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685018

研究課題名(和文)面不斉分子が拓く光学活性高分子化学

研究課題名(英文)Optically active polymer chemistry based on planar chiral molecules

## 研究代表者

森崎 泰弘 (Morisaki, Yasuhiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：60332730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で二置換[2.2]パラシクロファン化合物の新規実用的光学分割法の開発に成功した。分割した化合物は官能基変換が容易であり、様々な面不斉光学活性化合物を生み出す親化合物として利用できることが大きな特徴である。また、四置換[2.2]パラシクロファンの光学分割にも世界で初めて成功した。光学分割後の化合物を官能基変換させていくことで、例えば光学活性環状化合物を合成した。これを光励起させたところ極めて強く円偏光発光し、その円偏光発光異方性因子は0.013と見積もられた。有機化合物において異方性因子が0.01に達することは希であり、シクロファンの面性不斉のポテンシャルの高さを見出した結果と言える。

研究成果の概要(英文)：There are many reports on planar chiral monosubstituted [2.2]paracyclophanes. Optical resolution method of the monosubstituted [2.2]paracyclophane has already been achieved, whereas there have been limited reports on that of disubstituted [2.2]paracyclophanes. We have developed practical optical resolution method of the disubstituted [2.2]paracyclophanes in order to obtain optically active conjugated polymers based on the planar chiral [2.2]paracyclophane. The obtained [2.2]paracyclophane compounds were readily transformed to give various optically active molecules. In addition, we have succeeded in the first optical resolution of tetrasubstituted [2.2]paracyclophane. After the optical resolution, we synthesized, for example, optically active propeller-shaped cyclic compound. This compound exhibited intense circularly polarized luminescence by excitation with large dissymmetry factor of 0.013. It is rare that the dissymmetry factor of organic molecules reaches the order of 0.01.

研究分野：有機合成化学・高分子合成化学

キーワード：面性不斉 シクロファン 光学活性 円偏光発光

### 1. 研究開始当初の背景

[2.2]パラシクロファンは2枚のベンゼン環が近距離(2.8-3.1 Å)で固定された分子であり、分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を示す分子として、様々な誘導体が古くから合成されている。我々は二置換[2.2]パラシクロファン誘導体をビルディングブロックとして用い、 $\pi$ 電子系が一次元に十数枚積層した全く新しいタイプの高分子を合成し、その物性解明を行ってきた。

一方、置換基を有する[2.2]パラシクロファンは面不斉を発現する。光学活性一置換[2.2]パラシクロファン誘導体の合成法は既に確立されているが、光学活性二置換[2.2]パラシクロファン誘導体の合成法は、限られた置換基を有する化合物について報告されているのみであり、それらも一般的かつ実用的な合成法とは到底言い難いばかりか、その後の官能基変換の汎用性が極めて乏しい。シクロファン化学が長い歴史を有するにもかかわらず、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と言える誘導体はこれまでに合成されていないのが現状である。

そのような我々は、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に成功した。そこで我々は、化学的・熱的・構造的に極めて安定な面不斉分子のポテンシャルを引き出し、面不斉光学活性空間を構築する高分子の合成、ならびにそれらを材料化学へと応用展開することで新たな学理を追求する着想に至った。

### 2. 研究の目的

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。本研究では、この面不斉分子のポテンシャルを最大限引き出し、未踏領域である「面不斉が拓く光学活性高分子の化学」を創成することを目的とする。

### 3. 研究の方法

実用的光学分割法によって得られた光学活性二置換[2.2]パラシクロファン化合物を官能基変換していくことで、面不斉骨格を主鎖に有するポリマー・オリゴマー・環状化合物を合成し、そのキロプティカル特性を評価する。

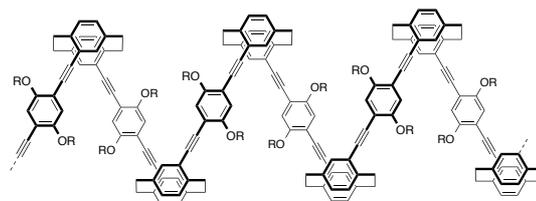
四置換[2.2]パラシクロファン化合物の光学分割を開発し、これを基盤とする物質群を創成する。特に、円偏光発光材料への応用を

視野に入れ、各種スペクトル測定を試みた。

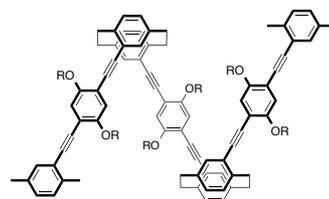
### 4. 研究成果

我々は面性不斉二置換[2.2]パラシクロファンのジアステレオマー法による光学分割法と続く官能基変換に成功し、目的とする面性不斉シクロファンを主骨格に有する光学活性ポリマー・オリゴマー・環状化合物を合成した(図1)。

#### ポリマー



#### オリゴマー (直鎖 $\pi$ 電子系三枚積層体)



#### 環状化合物 (環状 $\pi$ 電子系三枚積層体)

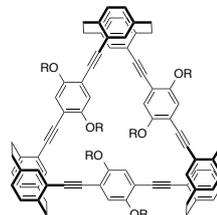


図1. 面性不斉二置換[2.2]パラシクロファン骨格で構成される $\pi$ 電子系積層化合物。

面性不斉二置換[2.2]パラシクロファン骨格で構成されるポリマーは、フェニレンエチニレン $\pi$ 電子系が部分的に積層した構造を有している(図1)。ポリマーのキロプティカル特性を評価したところ、希薄溶液中において積層 $\pi$ 電子系の発光領域に強い円偏光発光が観られ、その異方性因子は10の-3乗オーダーに達した。これまでに、キラルな側鎖を有する光学活性 $\pi$ 共役系ポリマーにおいて、円偏光発光シグナルを観測した例がいくつか報告されている。しかし、そのほとんどは高分子主鎖が固体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ほとんど知られていなかった。

円偏光発光挙動を理解するために、分子量

の明確なオリゴマーを用いてキロプティカル特性を評価した（図1には鎖状および環状 $\pi$ 電子系三枚積層体を示した）。その結果、鎖状積層体と環状積層体はほとんど同じ蛍光発光スペクトルと円偏光発光スペクトルを与えた（図2）。その異方性因子の値も同じであった。これは、励起状態において鎖状積層体は環化積層体と似た構造であることを示している。すなわち、励起状態において鎖状積層体は折りたたみ構造（光学活性な二次構造である片巻らせん）を形成していることが示唆された。

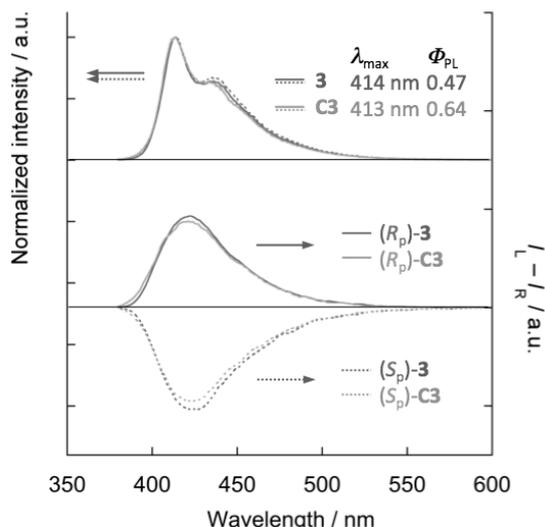


図2. 鎖状（濃灰色）および環状（薄灰色色） $\pi$ 電子系三枚積層体の蛍光発光スペクトル（上）と円偏光発光スペクトル（下）。蛍光発光スペクトル（ $1.0 \times 10^{-6}$  M クロロホルム溶液，励起波長 314 nm）ならびに円偏光発光スペクトル（ $1.0 \times 10^{-5}$  M クロロホルム溶液，励起波長 314 nm）。

また我々は、ラセミ体四置換[2.2]パラシクロファン化合物のジアステレオマー法による光学分割を世界で初めて達成した。しかも、10グラムスケールでの光学分割が可能である。光学分割した化合物を官能基変換していくことにより、例えば図3に示す光学活性環状 $\pi$ 電子系化合物を合成した。この環状化合物は、構造的に安定なシクロファンが創る光学活性二次構造（二枚羽根プロペラ構造）を構築している。その比旋光度は 1,495 度、モル楕円率は 270 万と見積もられ、基底状態において分子全体に大きなキラリティが誘起されていることが分かった。これを希薄溶液中において励起させたところ期待通りに CPL を発現し（図3）、その異方性因子の絶対値は  $1.3 \times 10^{-2}$  乗と見積もられた。CHOのみからなる分子において異方性因子が  $10^{-2}$  乗の桁に達することは希であり、シクロファンが織り成す面性不斉のポテンシャルの高さを見出した結果と言える。そのモル吸光係数は 10 万を超え、絶対蛍光量子

収率は 45% であることから、この環状化合物は高輝度で発光する優れた円偏光発光分子である。最近、プロペラ骨格に光捕集部位を組み込むことで（図4）、モル吸光係数と蛍光量子収率が向上し、さらなる高輝度円偏光発光を達成した。

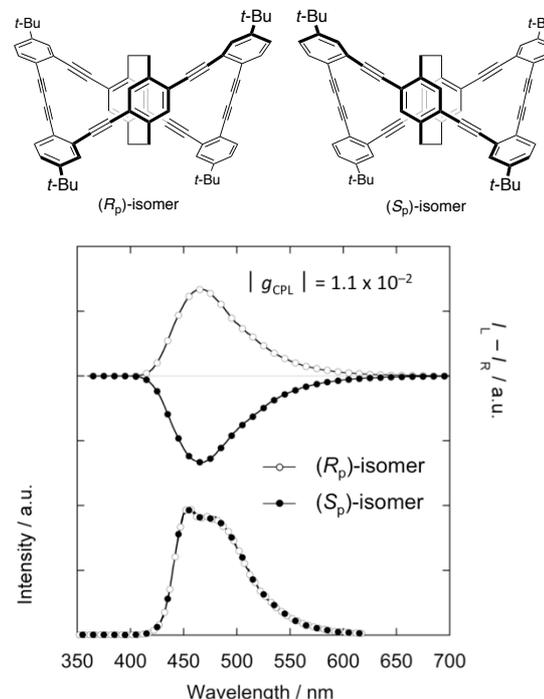


図3. 面性不斉四置換[2.2]パラシクロファンからなる光学活性 $\pi$ 電子系の構造と、蛍光発光スペクトル（ $1.0 \times 10^{-6}$  M クロロホルム溶液，励起波長 314 nm）ならびに円偏光発光スペクトル（ $1.0 \times 10^{-5}$  M クロロホルム溶液，励起波長 314 nm）。

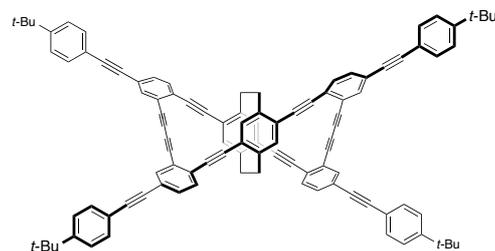


図4.  $\pi$ 電子系を拡張した（光捕集部位を組み込んだ）光学活性四置換[2.2]パラシクロファン環状化合物。

以上、我々は本研究において[2.2]パラシクロファン化合物の面性不斉に着目し、ジアステレオマー法による実用的光学分割法の開発と光学活性 $\pi$ 電子系の構築に成功した。その中で、シクロファンが織り成す明確かつ

構造的に安定な面性不斉が円偏光発光発現に有効であり、特に励起状態における光学活性な二次構造構築（片巻らせん構造やプロペラ構造など）が重要であることを提唱した。これまでの実験結果から、面性不斉シクロファン骨格からなるほとんどの分子が円偏光発光することが分かった。他の足場不斉骨格で高輝度・高効率・高異方性の全てを両立させることは困難であり、面性不斉シクロファン骨格は円偏光発光発現のために理想的な足場骨格であると言え、現在も精力的に検討を重ねている。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

[雑誌論文] (計 14 件)

1. Morisaki, Y.; Inoshita, K.; Shibata, S.; Chujo Y., “Synthesis of Optically Active Through-space Conjugated Polymers Consisting of Planar Chiral [2.2]Paracyclophane and Quaterthiophene”, Polym. J. 2015, 47(3), 278-281 (DOI: 10.1038/pj.2014.118).
2. Gon, M.; Morisaki, Y.; Chujo Y., “8. Optically Active Cyclic Compounds Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane: Extension of the Conjugated Systems and Chiroptical Properties”, J. Mater. Chem. C 2015, 3(3), 521-529 (DOI: 10.1039/c4tc02339k).
3. Morisaki, Y.; Kawakami, N.; Shibata, S.; Chujo Y., “Through-space Conjugated Molecular Wire Consisting of Three  $\pi$ -Electron Systems”, Chem.-Asian J. 2014, 9(10), 2891-2895 (DOI: 10.1002/asia.201402653).
4. Morisaki, Y.; Inoshita, K.; Chujo Y., “Planar Chiral Through-space Conjugated Oligomers: Synthesis and Characterization of Chiroptical Properties”, Chem.-Eur. J. 2014, 20(27), 8386-8390 (DOI: 10.1002/chem.201402930).
5. Morisaki, Y.; Gon, M.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Chujo Y., “Planar Chiral Tetrasubstituted [2.2]Paracyclophane: Optical Resolution and Functionalization”, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136(9), 3350-3353 (DOI: 10.1021/ja412197j).
6. Morisaki, Y.; Kawakami, N.; Nakano, T.; Chujo Y., “Energy Transfer Properties of a [2.2]Paracyclophane-based Through-space Dimer”, Chem.-Eur. J. 2013, 19(52), 17715-17718 (DOI: 10.1002/chem.201303108).
7. Morisaki, Y.; Ueno, S.; Chujo Y., “[2.2]Paracyclophane-based Through-space Conjugated Polymers with Fluorescence Quenchers”, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2013, 51(2), 334-339 (DOI: 10.1002/pola.26382).
8. Morisaki, Y.; Hifumi, R.; Lin, L.; Inoshita, K.; Chujo Y., “Through-space Conjugated Polymers Consisting of Planar Chiral Pseudo-ortho-linked [2.2]Paracyclophane”, Polym. Chem. 2012, 3(10), 2727-2730 (DOI: 10.1039/c2py20530k).
9. Morisaki, Y.; Hifumi, R.; Lin, L.; Inoshita, K.; Chujo Y., “Practical Optical Resolution of Planar Chiral Pseudo-ortho-disubstituted [2.2]Paracyclophane”, Chem. Lett. 2012, 41(9), 990-992 (DOI: 10.1246/cl.2012.990).
10. Morisaki, Y.; Ueno, S.; Saeki, A.; Asano, A.; Seki, S.; Chujo Y., “ $\pi$ -Electron-system-layered Polymer: Through-space Conjugation and Properties as a Single Molecular Wire”, Chem.-Eur. J. 2012, 18(14), 4216-4224 (DOI: 10.1002/chem.201103653).

[学会発表] (計 50 件)

1. Morisaki, Y., “Synthesis of Optically Active Conjugated Compounds Composed of Planar Chiral [2.2]Paracyclophanes”, Pure and Applied Chemistry International Conference 2015, January 21-23, 2015, Bangkok (Thailand).
2. Morisaki, Y., “Optical Resolution and Functionalization of Planar Chiral [2.2]Paracyclophane Derivatives”, Vietnam Malaysia International Chemical Congress 2014, November 7-10, 2014, Hanoi (Vietnam).
3. Morisaki, Y., “Synthesis of Through-Space Conjugated Compounds Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane”, 18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC) 2014, November 3-5, 2014, Kuala Lumpur (Malaysia).
4. Morisaki, Y., “Synthesis of optically active propeller-shaped cyclic compounds consisting of planar chiral [2.2]paracyclophane”, International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic  $\pi$ -Molecules and Materials, October 19-21, 京都大学化学研究所 (宇治市).
5. Morisaki, Y., “Planar Chiral [2.2]Paracyclophane-Based Oligomers

- and Polymers”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2014, June 30–July 5 2014, Turku (Finland).
6. Morisaki, Y., “Synthesis of Through-Space Conjugated Polymers Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane”, The 15th Asian Chemical Congress, October 19–23, 2013, Singapore (Singapore).
  7. Morisaki, Y., “Synthesis and Properties of pi-Conjugated Compounds Based on Aromatic Ring-fused Benzocarborane”, 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems, June 2–7, 2013, Arcachon, France.
  8. Morisaki, Y., “Synthesis of Aromatic-ring-layered Polymers”, May 16–18, 2013, 2nd International Congress on Advanced Materials, Zhenjiang (P. R. China).
  9. Morisaki, Y., “Planar Chiral [2.2]Paracyclophane Derivatives: Optical Resolution and Functionalization”, 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November 12–16, 2012, 京都リーガロイヤルホテル (京都市).
  10. Morisaki, Y., “[2.2]Paracyclophane-Based Through-Space Conjugated Polymers”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012, July 8–13, 2012, Atlanta (USA).

[図書] (計 1 件)

1. Morisaki, Y.; Chujo, Y., “Cyclophane-based  $\pi$ -Stacked Polymers”, In  $\pi$ -Stacked Polymers and Molecules: Synthesis, Properties, and Theory, ISBN 978-4-431-54129-5, Springer, Berlin; 2014, Chapter 3, pp 151–184 (DOI: 10.1007/978-4-431-54129-5\_3).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森崎 泰弘 (MORISAKI, Yasuhiro)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：6 0 3 3 2 7 3 0