

# 植物の成長を促す有機-無機ハイブリッドの開発

代表研究者 関西学院大学 生命環境学部 教授 森崎 泰弘

## 【緒言】

一般的に、光は右巻きの光（右円偏光）と左巻きの光（左円偏光）からなり、それぞれの強度は等しく直線偏光となる。そして、それぞれの波長で様々な方向の直線偏光が集まったものが自然光である。植物は青色光と橙赤色光を吸収して光合成を行っており、それらの右円偏光を積極的に吸収していることが知られている。

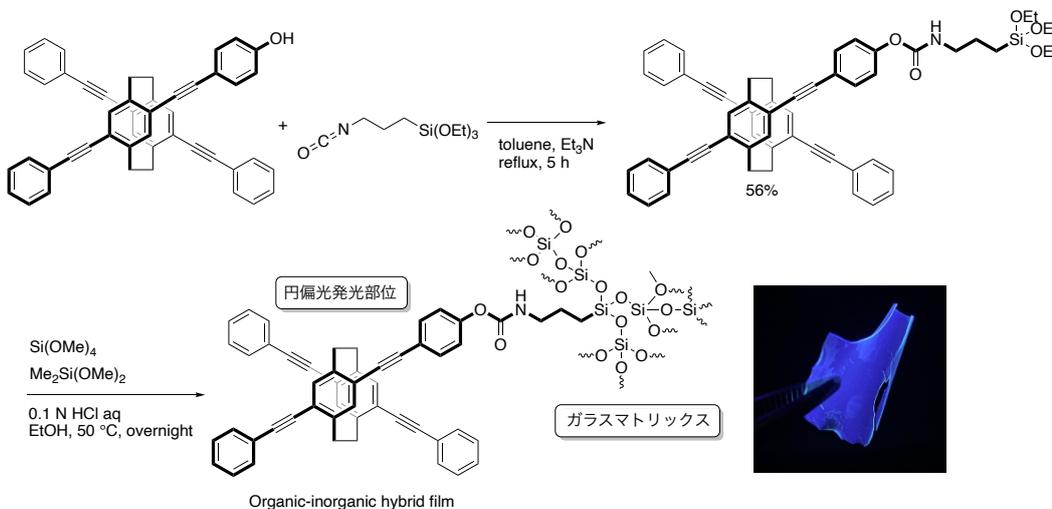
有機-無機ハイブリッドは有機成分と無機成分が分子レベルで均一に混合した材料であり、有機成分が有する柔軟性と無機成分が有する堅牢性を兼ね備えた材料である。有機成分には様々な官能基を導入することが可能であり、蛍光発光性など望む特性を付与することができる。無機成分としては、一般的にシリカ等の金属酸化物が用いられ、特にアルコキシシラン誘導体の加水分解ならびにシラノールの縮合反応からなるゾル-ゲル反応を駆使することにより、数十度の低温でガラス（シリカゲル）を合成することができる。このゾル-ゲル反応に有機成分として機能性分子を導入することで、様々な機能を有する有機-無機ハイブリッド材料を合成することができる。

本研究では、当研究室が開発した高輝度で右巻き青色円偏光発光（Circularly Polarized Luminescence = CPL）する光学活性分子を有機成分として用い、アルコキシシラン類とゾル-ゲル反応を行うことで、対応する円偏光発光性有機-無機ハイブリッド材料を創出することを目的として研究を行った。また、様々な円偏光発光性分子の合成に成功したので結果を報告する。

## 【実験と結果】

### ① 円偏光発光特性を有する有機-無機ハイブリッドの合成

様々な検討の結果、Scheme 1 に示す円偏光発光性 X 字型分子にヒドロキシ基を導入し、ウレタン結合を介してトリエトキシシリル基を導入することでモノマーを合成することに成功した。モノマー・テトラメトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ）・ジメチルジメトキシシラン（ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ ）とのゾル-ゲル反応により、円偏光発光性部位を有する有機-無機ハイブリッド膜を得ることができた。



Scheme 1. 円偏光発光部位を有する有機-無機ハイブリッドフィルム合成と光励起による青色発光の様子

Figure 1 には( $S_p$ )-体ならびに( $R_p$ )-体の X 字型分子を組み込んだ有機-無機ハイブリッドフィルムの CPL スペクトルと発光スペクトルを示した。 $(S_p)$ -体と( $R_p$ )-体からはそれぞれ正 (左巻き) と負 (右巻き) の CPL シグナルが観測された。これらの符号は溶液中の符号と同じであった。蛍光発光量子効率  $\phi_{PL}$  は 0.32 であり、右巻きと左巻きの偏りを表す異方性因子  $|g_{lum}|$  値 ( $g_{lum} = (\text{左 CPL 強度} - \text{右 CPL 強度}) / 0.5(\text{発光強度})$ ) は  $5.0 \times 10^{-4}$  であった。すなわち、良好な  $|g_{lum}|$  値で円偏光発光することが示された。

現在、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$  と  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  の比を変えてハイブリッドフィルムの作成を行うなど、論文作成に向けてデータを収集しているところである。

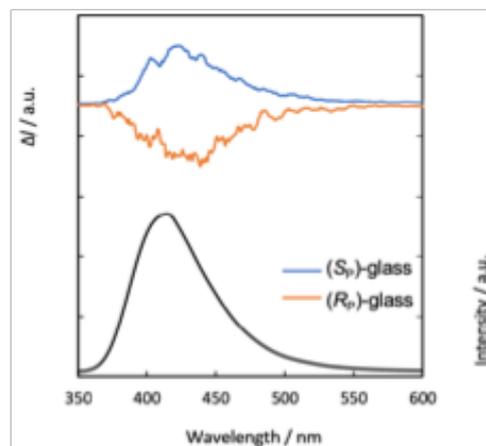


Figure 1. 有機-無機ハイブリッドフィルムの CPL スペクトルと発光スペクトル

## ② 様々な円偏光発光性分子の合成

### ②-1. 60 度の角度で積層した $\pi$ 電子系の配向性と円偏光発光特性の相関関係

$\pi$  電子系部位を適切に積層させると、積層  $\pi$  電子系のキラリティに応じて CPL が観られる。我々は面性不斉[2.2]パラシクロファン分子を用いて様々な  $\pi$  電子系積層分子を合成し、それらの CPL を評価してきた。本研究では、二つの  $\pi$  電子系を 60 度の角度で V 字型に積層させた分子を二種類合成した。すなわち、メトキシ基を有するドナー部位で積層させた V 字型分子 V(60)-1 と、ドナーを持たないベンゼン環で積層させた V 字型分子 V(60)-2 の二種類を合成した (Figure 2)。

Figure 3 には V(60)-1 と V(60)-2 のクロロホルム溶液中における CPL スペクトルと発光スペクトルを示した。

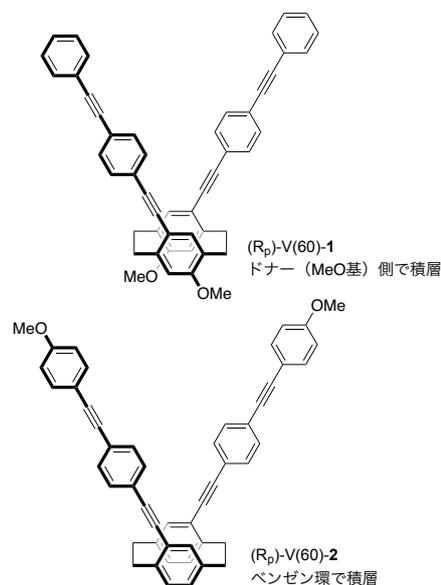


Figure 2. 合成した二種類の V 字型分子

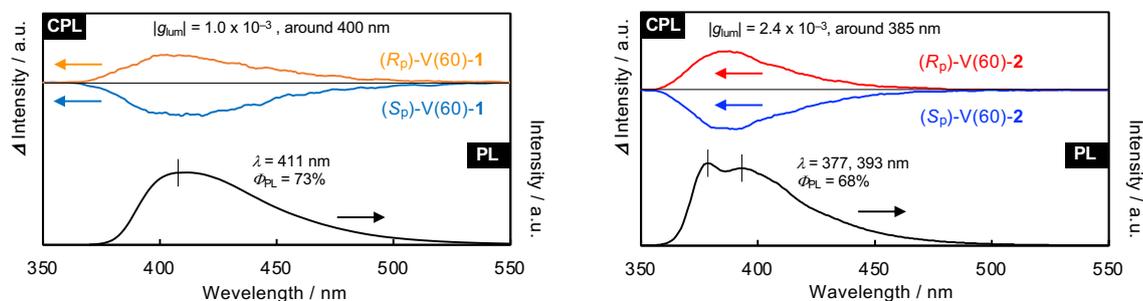


Figure 3. V(60)-1 と V(60)-2 のクロロホルム溶液中( $1.0 \times 10^{-5}$  M)における CPL スペクトルと発光スペクトル

両者ともに蛍光量子効率が約 0.7 であり高輝度で発光することが分かった。CPL スペクトルはミ

レーザー照射で得られ、両者ともに ( $R_p$ )-体が正、( $S_p$ )-体が負のシグナルであった。大きく異なる点は CPL の異方性因子  $|g_{lum}|$  値であり、V(60)-1 は  $|g_{lum}|=1.0 \times 10^{-3}$ 、V(60)-2 は  $|g_{lum}|=2.4 \times 10^{-3}$  と見積もられ、ベンゼン環で積層させた V 字型分子 V(60)-2 が明らかに大きな値を示した。この値は密度汎関数法による理論計算からも支持された (Figure 4)。Figure 4 には励起状態における分子軌道も示した。

一方、 $|g_{lum}|$  値は次の式(1)で表される

( $\mu$  : 電気遷移双極子モーメント、 $m$  : 磁気遷移双極子モーメント、 $\theta_{\mu,m}$  : とのなす角度)。

$$|g_{lum}| = 4|\mu||m|\cos\theta_{\mu,m}/(|\mu|^2+|m|^2) \cong 4|m|\cos\theta_{\mu,m}/|\mu| \quad \dots (1)$$

すなわち、 $\mu$  が短く、 $m$  が長く、角度  $\theta_{\mu,m}$  が 0 度または 180 度に近づけば  $|g_{lum}|$  値は大きくなる。

励起状態においては両分子ともに二つの  $\pi$  電子系のうち一つに軌道が局在化しているが (Figure 4)、ベンゼン環で積層させた V(60)-2 の方は V(60)-1 よりも対面の  $\pi$  電子系にも軌道がより非局在化していることが分かった。これにより、両者の  $\mu$  の長さに差はないが、V(60)-2 の  $m$  が V(60)-1 よりも長くなり、異方性因子  $|g_{lum}|$  値が大きくなったと考えられる。

本成果は下記国際学術誌に掲載された。

### Syntheses of Optically Active V-Shaped Molecules: Relationship Between their Chiroptical Properties and the Orientation of the Stacked $\pi$ -Electron System

Asakawa, R.; Tabata, D.; Miki, N.; Tsuchiya, M.; Inoue, R.; Morisaki, Y.

*Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 5725-5731.

#### ②-2. 片巻螺旋分子の合成と高異方性円偏光発光発現

$\pi$  共役系の両端をシクロファン骨格にて縛ることにより、片巻らせん構造を有する分子 (Figure 5)  $M$ -( $S_p$ )-3 の合成に成功した。この分子は [2.2] パラシクロファンの ( $S_p$ )-面性不斉により、分子全体にマイナスの螺旋性不斉 ( $M$ -helicity) が誘起されている。

クロロホルム希薄溶液中における CPL スペクトルと蛍光スペクトルは Figure 6 の様になり、異方性因子  $|g_{lum}|$  値は  $2.3 \times 10^{-2}$  と見積もられた。有機分子において  $|g_{lum}|$  値が  $10^{-2}$  の桁にのることは稀であり、この分子は非常に優れた円偏光発光性分子であることが分かった。

上述の V 字型分子は二つの  $\pi$  電子系が積層しているが、発光に関与するのは主に二つのうちの一つの  $\pi$  電子系であり、電気遷移双極子モーメント ( $\mu$ ) は  $\pi$  電子系の長軸方向に伸びることが分かって

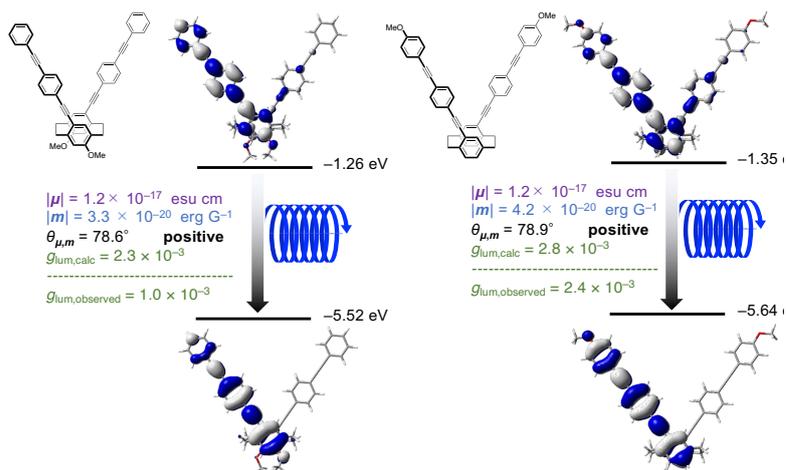


Figure 4. 励起状態における分子軌道と遷移双極子モーメントのシミュレーション結果

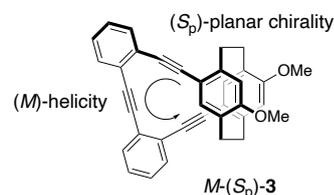


Figure 5. 合成した分子  $M$ -( $S_p$ )-3 の構造

いる。 $|g_{lum}|$ 値向上のためには前述の式(1)より理論的には $\mu$ は短く $m$ は長くすべきであるが、V字型分子は長軸方向に $\mu$ が伸びるため $|g_{lum}|$ 値が $10^{-3}$ の桁を超えることは難しい。一方、 $M-(S_p)$ -3は単一の共役系が螺旋構造を構築しており、 $\mu$ の伸長が抑制されることで $|g_{lum}|$ 値が向上したと言える。

本成果は下記国際学術誌に掲載された。

### Synthesis and Chiroptical Properties of One-handed Helical Oligo-*o*-phenylene-ethynylenes Using Planar Chiral [2.2]Paracyclophane

Miki, N.; Inoue, R.; Morisaki, Y.

*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 110-115.

#### ②-3. 捻ったアントラセンからの円偏光発光

上述の結果をふまえ、本研究ではアントラセン骨格を導入することで片巻螺旋分子 (Figure 7) ( $S_p$ )-4 を合成した。この分子は[2.2]パラシクロファン $(S_p)$ -面性不斉により、分子全体にマイナスの螺旋性不斉 ( $M$ -helicity) が誘起され、かつアントラセンに捻り不斉 ( $M$ -twist chirality) ている。

クロロホルム希薄溶液中における CPL スペクトルと蛍光スペクトルは Figure 8 の様になり、異方性因子 $|g_{lum}|$ 値は $1.8 \times 10^{-3}$ と見積もられた。

アントラセンは1位と8位で連結されているため、共役系は分子全体に拡張せずに途切れている。そのため、発光は分子全体からではなくアントラセン環から発光していることが密度汎関数法から示された。すなわち、円偏光発光は捻られたアントラセン環由来であることが明らかになった。

密度汎関数法によるシミュレーションにより、アントラセン環は捻れば捻るほど大きな異方性因子 $|g_{lum}|$ 値で発光することが分かった。

本成果は下記国際学術誌に掲載された。

### Synthesis of Twisted Anthracenes: Induction of Twist Chirality by the Planar Chiral [2.2]Paracyclophane

Tsuchiya, M.; Inoue, R.; Tanaka, K.; Morisaki, Y.

*Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200418.

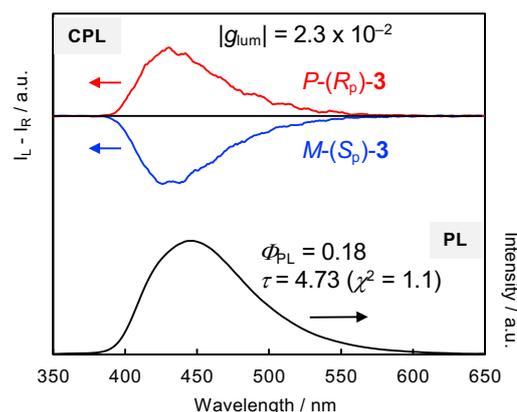


Figure 6.  $M-(S_p)$ -3 と  $P-(R_p)$ -3 のクロロホルム溶液中 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M)における CPL スペクトルと発光スペクトル

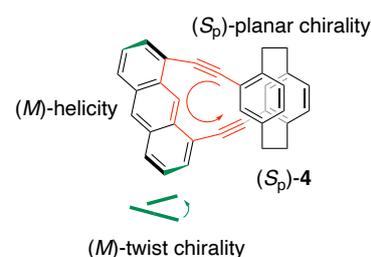


Figure 7. 合成した分子 ( $S_p$ )-4 の構造

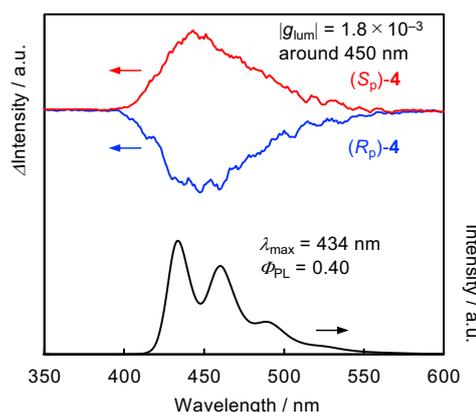


Figure 8. ( $S_p$ )-4 と ( $R_p$ )-4 のクロロホルム溶液中 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M)における CPL スペクトルと発光スペクトル

## 【まとめ】

以上、本研究では面性不斉[2.2]パラシクロファンを基軸にして様々な円偏光発光性分子を合成した。有機-無機ハイブリッドの作成に関しては、モノマーの合成に予想以上に時間がかかり、ようやくウレタン結合を利用することによってゾル-ゲル反応活性なトリエトキシシリル基を導入したモノマーを合成することができた。得られた有機-無機ハイブリッド膜はややもろく、テトラメトキシシランとジメトキシシランの比を変えることで、柔軟かつ丈夫な材料創出にむけさらなる検討を試みる。有機低分子合成に関する研究に関しては、いずれも目的とする分子の合成に成功し、得られた分子が優れた CPL 発光体であることを確認した。特に、②-2 で合成した片巻螺旋分子は円偏光発光異方性因子 $|g_{lum}|$ 値が  $10^{-2}$  の桁を示し、有機低分子としては極めて大きな異方性で円偏光発光することが分かった。