

## 広 告

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)  
π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」  
領域番号2601(平成26~30年度)



# π造形科学 NEWS Vol. 48

## 研究ハイライト

### シクロファンの構造美

森崎 泰弘博士(関西学院大学)

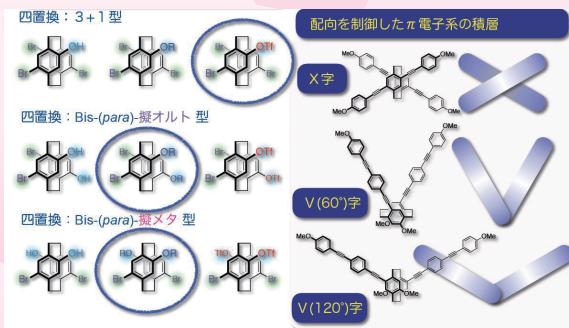


森崎博士

本領域ではキーワードとして「構造美」を掲げ、分子の造形によって新たな機能を引き出すことを目指しています。このコンセプトに沿って様々な化合物が生み出されていますが、中でも森崎泰弘博士のグループは、[2.2]パラシクロファンをモチーフとして、一際ユニークな化合物世界を創り上げています。

[2.2]パラシクロファンは、2枚のベンゼン環が2本のエチレン単位でつながれることによって強制的に近距離で向き合わされたユニークな構造であり、古くから興味を持たれてきました。しかし合成的な難易度の問題などから、その機能はこれまで十分には開拓されていません。

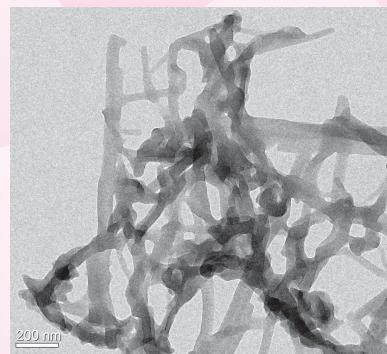
森崎博士はこの[2.2]パラシクロファンの特性に着目し、誘導体の合成法及び新たな機能の開発を進めています。たとえば、複数の[2.2]パラシクロファンを共役系を通じて結合させた分子では、シクロファンの向かい合ったベンゼン環同士の空間を通じて、一方向かつ高速にエネルギー移動が起こることが示されています(*Chem. Eur. J.* 2013, **19**, 17715など)。



また、[2.2]パラシクロファンのベンゼン環は回転できないため、置換基の位置によっては面性不齊を示します。これまでこうした化合物は合成例が少なかったのですが、森崎博士らはジアステレオマー法による光学分割と、アリールトリフラート存在下でも臭化アリールのみに選択的に反応する菌頭-萩原カップリングを開発し、これらを駆使することでキラルな二置換及び四置

換のシクロファン誘導体を数多く作り出すことに成功しました(*J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 3350など)。

こうしたキラルなシクロファン誘導体の特性として、優れた円偏光発光を示すことが挙げられます。こうした性能を追求するため、森崎博士らは超分子化学への展開を進めており、たとえばシクロファン骨格からX字状にアリーレンエチニレン基を伸ばした骨格を設計しました。この分子は、 $\pi-\pi$ 相互作用とファンデルワールス力によって積層し、高次構造を形成します。このフィルムを作成したところファイバー状の集合体が形成され(下図)、円偏光発光の異方性を示す値が希薄溶液と比較して二桁ほども向上し、希土類錯体に匹敵する高い数値を示しました(*Macromolecules* 2017, **50**, 1790)。



シクロファン骨格は、通常の不齊分子では達成困難な、高輝度と高異方性を兼ね備えた円偏光発光を発現させられる点で魅力的であり、他の発光性分子との組み合わせでさらなる性能を引き出せる可能性を秘めています。

さらに最近では、A02班の山本洋平博士との共同研究により、新たな集合体の形態制御によって面白い物性が観測されている他、様々な形状の構造体が構築できることもわかってきています(近日発表)。独特の緊張感のある美しさを湛えたシクロファン骨格は、まだ多くの可能性を秘めていると思えます。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとして  
π造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧下さい。  
<http://pi-figuration.jp>

## 研究ハイライト

# しなやかで剛直な発光分子

武田 洋平博士(大阪大学)

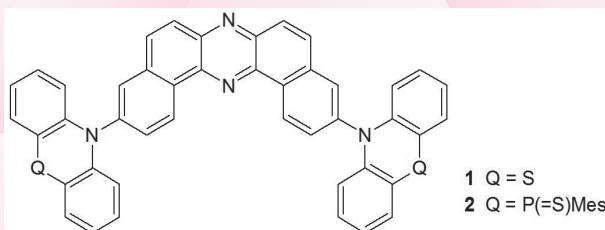


武田博士

英國王立科学会は、世界中の若手化学者から「Emerging Investigator」を毎年選出しています。「独立研究者として国際的に認知されており、かつ各分野の発展に卓越した貢献を行っている新進気鋭の若手科学者」が選ばれており、トップ研究者への登竜門となっています。

今回、本領域A01班の武田洋平博士が、この「Emerging Investigator」に選ばれました。対象論文(*Chem. Commun.*, 2018, 54, 6847)はオープンアクセスとなっています。

武田博士はこれまでに、結晶をこする、加熱する、溶媒蒸気にさらすといった刺激によって、発光色が赤・橙・黄と3段階に変化する化合物を創り出しています(*Chem. Sci.*, 2017, 8, 2677)。電子受容体となるジベンゾフェナジン骨格に、電子供与体となるフェノチアジン部分を2つ結合させた、D-A-D型のデザインです(下図1)。このフェノチアジンは、結合長の長い硫黄原子のために反り返った骨格をとっており、これが溶媒蒸気などの刺激によってコンホメーション変化を起こすことで、発光色が変わると推測されています。

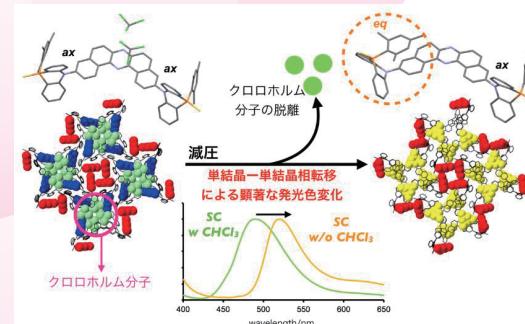


そこで今回、このコンセプトを実証すべく、フェノチアジン骨格のイオウをリン原子に変えた置換基(DPPZS)を持った化合物が作られました(上図2)。2つのDPPZSは、窒素原子の反転によって、準アキシャル型(ax)と準エクアトリアル型(eq)をとることが可能です。

この化合物について発光色の変化を検討したところ、当初は青緑色に発光していた結晶をこすることで黄色へ、さらにこれを

クロロホルム蒸気にさらすか加熱することで緑色へと発光色が変化することがわかりました。また一方で、この化合物は酸・塩基の蒸気に対しても発光色を変化させます。また熱活性化遅延蛍光(TADF)と、室温リン光が同時に観測されるなど、ユニークな特性も観測されました。

発光色の変化の原因は複雑ではありますが、X線構造解析と理論計算から、eq-eqの場合は青緑、eq-axの場合は黄色、そしてax-axの場合は緑色に発光すると推定されています。一見すると大きく動いているようですが、実際には結晶構造を大きく変えずに、DPPZS部分の配座が変化しうることがわかっています。



なお、リン原子上の置換基(メチル基とイオウ)にはどのような意図があったのか武田博士に伺ってみたところ、そもそもリン原子は3価のものを作ることを考えており、イオウは酸化を防ぐための保護基のつもりであったということです。ところが硫黄原子はどうしても外れず、しかし面白い物性を示したことから、こちらで研究を進めたといいます。このあたりが、実験というものの面白さでしょう。

刺激によって発光色を変化させる材料のデザインとして、「適度に剛直でしなやか」という設計指針が、本研究によって固められたといえそうです。また、今回観測された、室温リン光特性を高めるための設計方針も見えてきたとのことで、まだ幅広い展開がありそうです。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>