

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18967

研究課題名(和文) 結び目理論に基づく巨大環状電子系の構築と円偏光発光発現

研究課題名(英文) Construction of Conjugated Macrocycles Based on Knot Theory and the Circularly Polarized Luminescence Behaviors

研究代表者

森崎 泰弘 (Morisaki, Yasuhiro)

関西学院大学・生命環境学部・教授

研究者番号：60332730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究によって得られた成果は以下の通りである。

光学活性四置換[2.2]パラシクロファン化合物を用い、三葉結び目骨格を構築することに焦点を合わせ研究を展開した。三葉結び目構造構築へ残り一段階のところまで到達した。パイ電子系が複数枚積層した環状オリゴマーを種々合成単離することに成功し、高輝度かつ高異方性で円偏光発光することを報告した。また、単一の共役系からなる環状分子を合成し、極めて高い円偏光発光輝度値を示すことを見出した。片巻オルトオリゴフェニレン積層分子を合成し、オルトオリゴフェニレンが円偏光発光することを初めて報告した。トリフェニレンが積層した分子を合成し構造と物性を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

キラルな三葉結び目を共役系で構築した環状分子の合成例は皆無であり、合成に挑戦し円偏光発光を評価する円偏光発光輝度値(B_CPL値)で世界最高値を目指す本研究は学術的意義がある。本研究では結び目をもたない環状分子の合成にも成功した。特に#型環状四量体は 10^{-3} の桁の良好な異方性因子(g値)を示し、B_CPL値も約 $200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と良好な値を示した。また、環状A型分子はその値を凌駕する優れた円偏光発光体であった(10^{-2} の桁のg値と $300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 超のB_CPL値)。これらを通して優れた円偏光発光特性を示す分子の設計指針を提案できたことは学術的社会的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：The results we achieved in this work are as follows. (1) We have focused on the construction of a pi-conjugated chiral trefoil knot using optically active [2.2]paracyclophane and reached the remaining two steps. (2) We have successfully prepared conjugated oligomers in which 2-4 pi-electron systems are stacked. (3) In addition, pi-conjugated chiral macrocycles were also synthesized. They emitted circularly polarized luminescence (CPL) with high anisotropy factors and CPL brightness values. (4) We synthesized one-handed ortho-oligophenylene-stacked molecules emitting CPL with high anisotropy factors. It is the first report that ortho-oligophenylenes emit CPL. (5) We synthesized triphenylene-stacked molecule and revealed their structure and physical properties in detail.

研究分野：有機合成化学

キーワード：面性不斉 円偏光発光 大環状分子 三葉結び目 シクロファン

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

[2.2]パラシクロファンはベンゼン環二つが近距離(約3 Å)でパラ位の二箇所エチレン鎖によって固定された分子であり、分子内 π - π 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。ベンゼン環が近距離固定されると、ベンゼン環の回転運動が完全に抑制されるため、環の表と裏が区別できるようになる。[2.2]パラシクロファンの適切な位置に置換基を導入すれば、面性不斉というキラル中心を持たないキラリティを発現する。我々はこれまでに、六種類の二置換または四置換[2.2]パラシクロファン誘導体のジアステレオマー法による光学分割法を開発し、[2.2]パラシクロファン骨格に共役系置換基を導入することで、新規光学活性面性不斉分子を種々合成してきた。その中で、面性不斉分子が高輝度かつ高い異方性で円偏光発光することを世界で初めて見出し報告してきた。

三葉結び目構造は幾何学の一分野である結び目理論において最も単純な結び目構造である。これまでに共役系分子を用いてキラルな三葉および五葉結び目を構築した例は皆無であり(共役系でない分子、ならびにラセミ体の三葉結び目分子はともに2019年に報告されている)面性不斉[2.2]パラシクロファン骨格を結び目交点部位に応用すれば、キラルな三葉結び目分子が構築できるという着想に至り研究課題とした。円偏光発光という観点からも、共役系骨格でキラルな環状骨格を構築することは、高輝度(共役系の拡張による大きなモル吸光係数と良好な発光効率)と高い異方性(電気遷移双極子モーメント伸長の抑制)を実現するうえで理にかなっている。

2. 研究の目的

本研究では[2.2]パラシクロファンの積層構造と面性不斉に着目し、光学活性[2.2]パラシクロファンの積層構造を結び目の交点に応用することで「三葉結び目」の構築に取り組むことを目的とする。三葉結び目は一筆書きできる構造で、途切れることなく拡張した単一の共役系を構築して高輝度高効率に発光するのみならず、環状ゆえに電気遷移双極子モーメント増大を抑制し、磁気と電気遷移双極子モーメントを環状骨格重心から直線的に配向することができる。キラルな三葉結び目を共役系分子で構築した例は皆無で、それらの合成と世界最大の異方性因子を目指し検討を行った。一方、合成戦略ではまず電子系が三つ積層した環状分子を中間体として合成することから、三葉結び目の構築とは別に[2.2]パラシクロファン骨格を利用して電子系が複数積層した環状オリゴマーを合成することも目的とした。さらに、分子シミュレーションによって、単一のキラルな共役系を構築することで高異方性円偏光発光が発現することを確認したため、[2.2]パラシクロファンを主骨格に有する単一共役系からなる光学活性A型環状分子の合成と物性解明も目的として検討を行った。

3. 研究の方法

面性不斉二置換および四置換[2.2]パラシクロファンの光学分割は当研究室にて開発したジアステレオマー法によって行った。アキラルな4,7,12,15-テトラプロモ[2.2]パラシクロファンは既報に従い合成した。新規光学活性分子の合成は、パラジウム錯体を触媒とするクロスカップリングにより行った。得られた分子は核磁気共鳴法、高分解能質量分析法、X線結晶構造解析によって構造を決定した。得られた分子の物性は紫外可視吸収分光法、蛍光発光分光法、蛍光寿命測定、円二色性分光法、円偏光発光分光法を中心に評価し、時間依存密度汎関数理論(TD-DFT)による計算と組み合わせることで各種特性を理論的にも明らかにした。

円偏光発光の異方性(g_{lum} 値)は以下の理論式を用いてTD-DFTによる計算から算出し、実測値と比較した。

$g_{lum} = 4|\mu||m|\cos\theta/(|\mu|^2 + |m|^2)$ ただし、 μ : 励起状態における電気遷移双極子モーメント、 m : 励起状態における磁気遷移双極子モーメント、 θ : μ と m がなす角度

円偏光発光輝度値(B_{CPL} 値 / $M^{-1}cm^{-1}$)は以下の式を用いて実測値から算出した。

$B_{CPL} = 0.5 \times \epsilon \times \epsilon_{PL} \times |g_{lum}|$ ただし、 ϵ : モル吸光係数、 ϵ_{PL} : 発光効率

4. 研究成果

(1) キラルな三葉結び目の構築

面性不斉 bis-(para)-pseudo-ortho-四置換[2.2]パラシクロファンを出発物質に用い、我々が開発した化学選択的菌頭-萩原クロスカップリングにより pseudo-ortho-位にそれぞれトリメチルシリル(TMS)エチニル基とトリイソプロピルシリル(TIPS)エチニル基を有する[2.2]パラシクロファンを合成した(Figure 1)。TMS基を化学選択的に除去した後に希釈条件下で菌頭-萩原クロスカップリングを行うことで環化三量体を合成し、TIPS基を除去することで光学活性環状ヘキサインを得た(Figure 1)。

得られた光学活性環状ヘキサインに対して二種類のカップリングパートナーとの菌頭-萩原クロスカップリングを行うことで、二種類の三葉結び目前駆体の合成を試みた(Figure 2)。すなわち、共役系を拡張した末端アルキンを前駆体として合成し、ジヨードトランとの菌頭-萩原クロスカップリングを経るルートと、共役系を拡張したプロピニル基を有する前駆体を合成し、モリブデン

触媒を用いた分子内アルキンメタセシスにより環化させるルートを試した。いずれにおいても、様々なパラジウムならびにモリブデン錯体を試し、かつ反応条件を模索したが、目的とする環化反応は進行せず、三葉結び目の構築には至らなかった。どちらも環化に有利な配座をとらなかったことが原因と考えられ、共役系をさらに拡張した前駆体を用いるべく現在も研究を展開している。

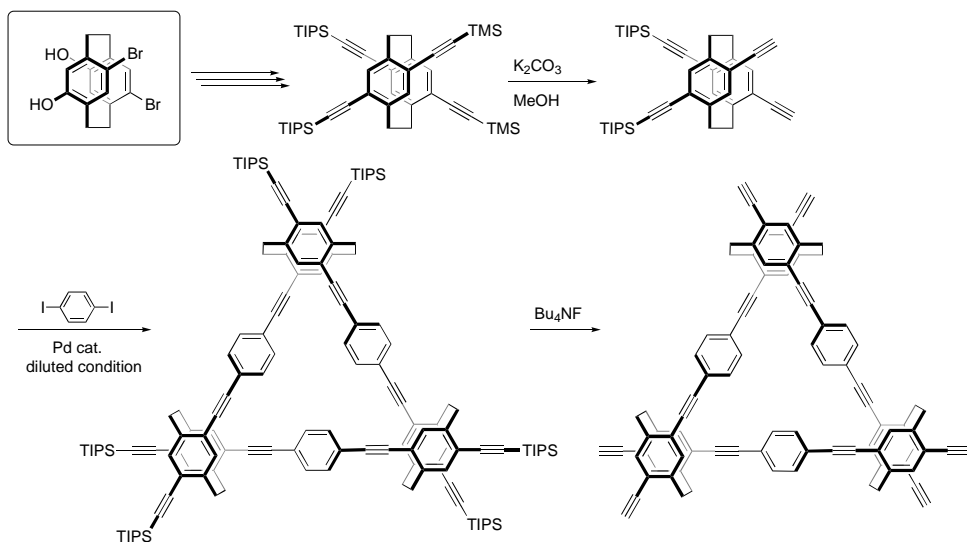


Figure 1. Bis-(*para*)-pseudo-*ortho*-四置換[2.2]パラシクロファンを出発物質に用いた光学活性環状ヘキサインの合成

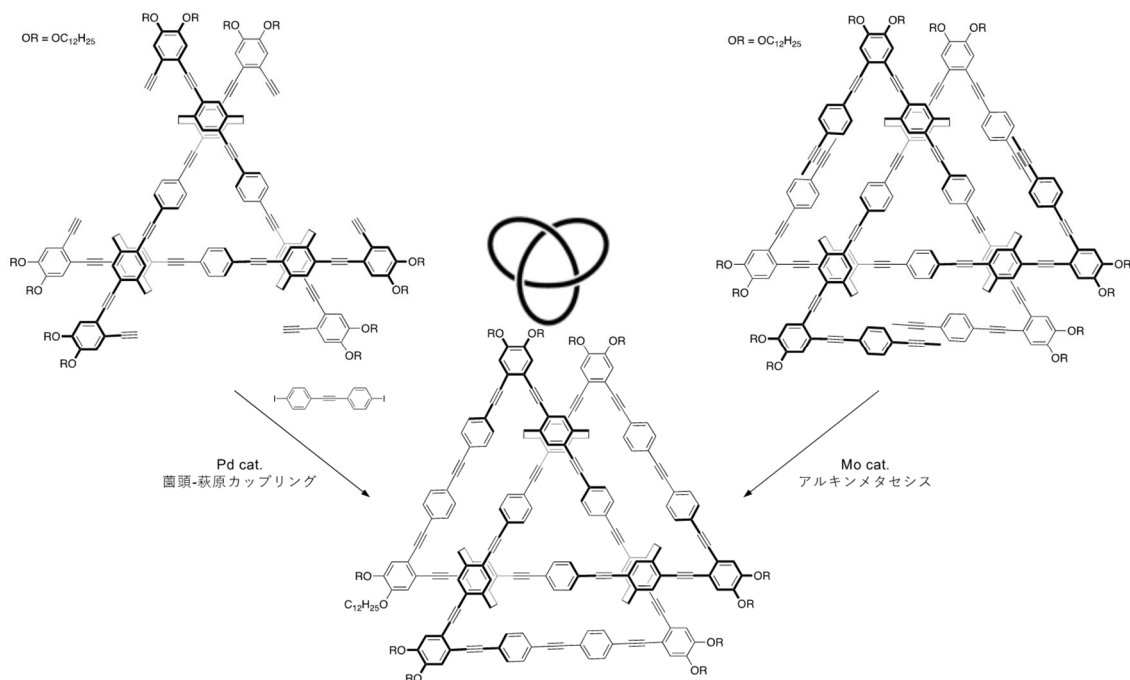


Figure 2. 二種類の環化前駆体からの三葉結び目構造の構築試行錯誤

(2) 電子系が複数枚積層した環状オリゴマーの合成

面性不斉 bis-(*para*)-pseudo-*ortho*-四置換[2.2]パラシクロファンを出発物質に用い、希釈条件下で頭-頭クロスカップリングを行うことにより、電子系が2～4個積層した環状オリゴマーを合成単離することができた (Figure 3)。また、bis-(*para*)-pseudo-*ortho*-四置換[2.2]パラシクロファンと bis-(*para*)-pseudo-*meta*-四置換[2.2]パラシクロファンを用い段階的にクロスカップリングしていくことで、電子系が4個積層した#型環状テトラマーを合成した (Figure 4)。

環状ダイマーからは明確な CPL シグナルが観測されなかったが、環状トリマーと二種類の環状テトラマーからは強い CPL シグナルが観測された。その g_{lum} 値の絶対値はいずれも 10^{-3} の桁であり、高い異方性で円偏光発光することがわかった。 B_{CPL} 値も $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を超え、高輝度かつ高異方性で円偏光発光する優れた分子であることが示された。

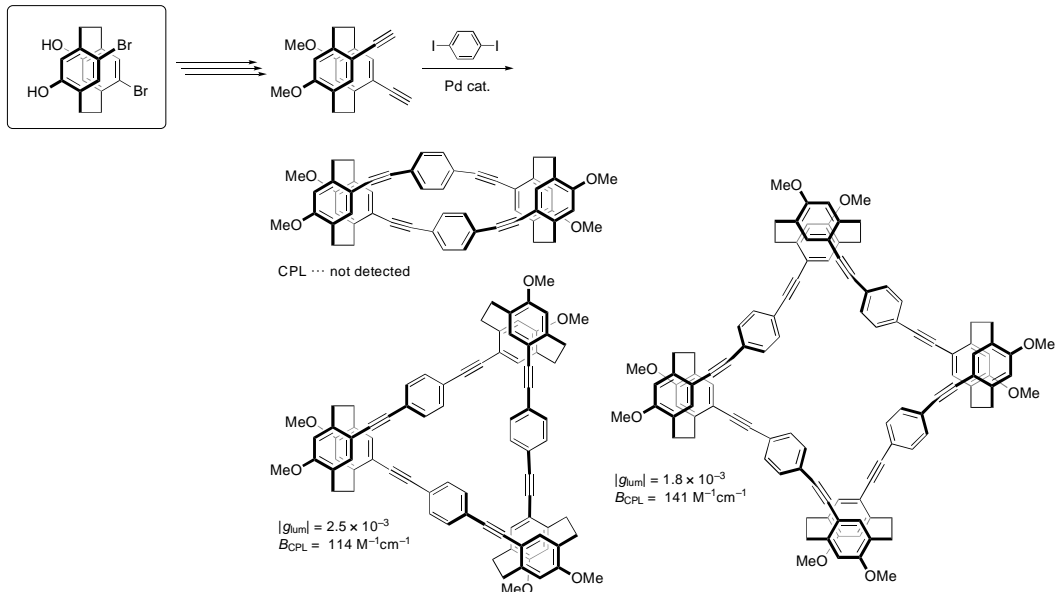


Figure 3. 環状オリゴマーの構造と CPL 物性値

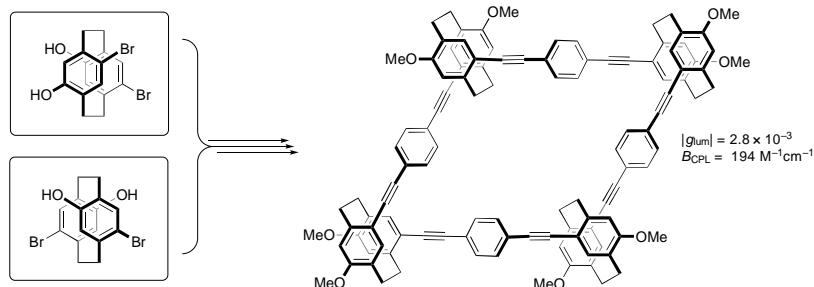


Figure 4. #型環状テトラマーの構造と CPL 物性値

(3) 光学活性環状 A 型 共役系分子の合成

上述の環状オリゴマーは $|g_{lum}|$ 値が 10^{-3} の桁かつ B_{CPL} 値が $100 M^{-1}cm^{-1}$ をえる優れた円偏光発光性分子であるが、さらに高い $|g_{lum}|$ 値と B_{CPL} 値を得るためには次にどのような分子設計を施すべきであろうか？ 電子系を何枚積層させようとも、どのような配向で積層させようとも、発光種は複数の電子系のうち一つであることを理論的に明らかにしており、電気遷移双極子モーメント μ や磁気遷移双極子モーメント m を制御することは難しい。そこで我々は複数ではなく単一の電子系を構築すると同時に、らせん構造に固定することで μ の伸長を抑制し $|g_{lum}|$ 値を向上させる着想を得た。共役系を拡張させると拡張方向(分子の長軸方向)に μ は伸長するため $|g_{lum}|$ 値向上には不適切な分子設計になるが、らせん構造にすればらせん軸に沿うように μ が現れその伸長を抑制できるはずである。

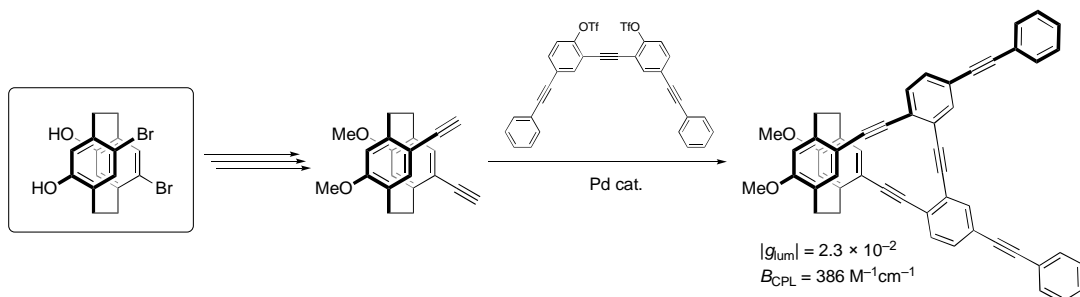


Figure 5. 光学活性環状 A 型分子の合成と CPL 物性値

Bis-(*para*)-pseudo-*ortho*-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使い、oligo(*o*-phenylene-ethynylene)が末端のベンゼン環で積層した環状分子を合成した (Figure 5)。面性不斉[2.2]パラシクロファン骨格によって oligo(*o*-phenylene-ethynylene)が片巻らせん構造に固定

された環状フォルダマーであり、輝度向上のための光捕集部位としてフェニレンエチニレンを導入することで、アルファベットの A 型構造をとる光学活性分子である。狙い通りに $|g_{lum}|$ 値が向上して 2.3×10^{-2} と 10^{-2} の桁で円偏光発光するとともに、その B_{CPL} 値は $386 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と非常に大きな値を示した。

(4) 片巻オルトオリゴフェニレン積層分子の合成

上述 (1)~(3) の光学活性環状分子の合成と物性評価に加え、本研究では面性不斉[2.2]パラシクロファンを基盤とする片巻オルトオリゴフェニレン積層分子の合成を行った。Figure 6 にはその代表例を示した。すなわち、pseudo-*meta*-二置換[2.2]パラシクロファンを出発物質に用い、シクロファン骨格にオルトクアテルフェニレンを二つ置換することで、オルトキンケフェニレンが積層したらせん分子を合成した。

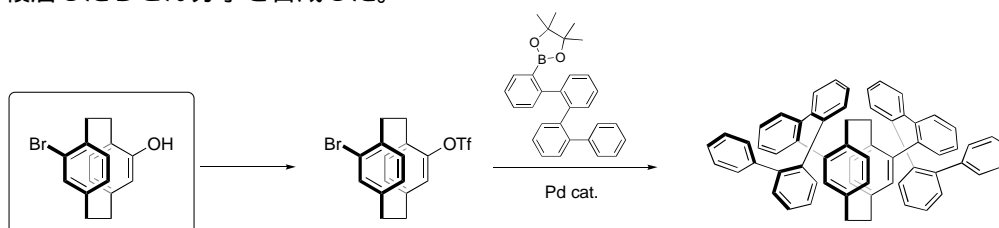


Figure 6. 片巻オルトキンケフェニレンの合成

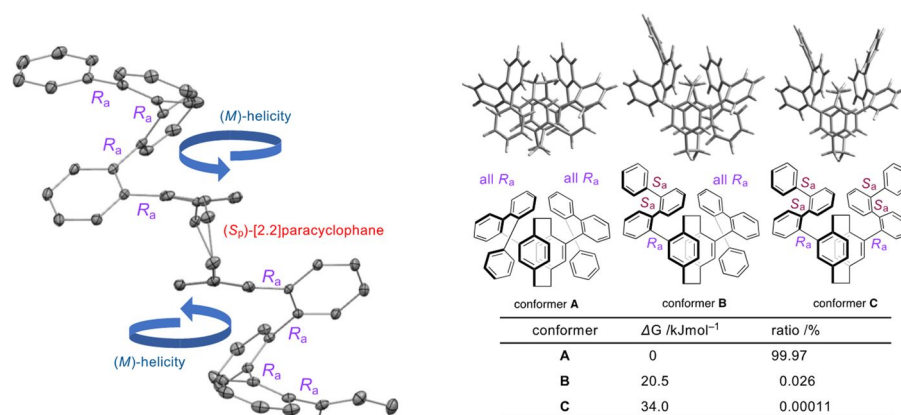


Figure 7. 片巻オルトキンケフェニレンの単結晶 X 線構造解析結果と立体配座の考察

Figure 7 左には単結晶 X 線結晶構造解析によるオルトキンケフェニレン積層分子の分子構造を示した。結晶中において S_p 体の[2.2]パラシクロファン骨格により、各ベンゼン環同士の軸性不斉立体配置が全て R_a に制御されており、全体として左巻きのらせん構造 (*M*-helicity) が構築されていることが分かった。三種類のコンフォーマーに関してその安定化エネルギーを見積もったところ、やはり軸性不斉が全て R_a の時に最も安定であり、計算結果は実験結果を支持していた。また、この分子は $|g_{lum}| = 1.2 \times 10^{-2}$ と 10^{-2} の桁の非常に高い $|g_{lum}|$ で円偏光することが分かった。これはオリゴフェニレンの CPL 特性を評価した初めての例である。

(5) トリフェニレン積層分子の合成

光学活性分子ではないが、Figure 8 に示したトリフェニレン積層分子の合成に成功した。[2.2]パラシクロファンが 1949 年に初めて報告されて以降、いくつかの多環芳香族炭化水素積層分子が合成されてきたが、非常にシンプルな構造であるにもかかわらずトリフェニレン積層分子の合成例は皆無であった。[2.2]パラシクロファンのプロモ化によって得られる 4,7,12,15-テトラブロモ[2.2]パラシクロファンを出発物質に用い、ジメチルスタナフルオレンをパラジウム錯体触媒存在化で反応させることによりトリフェニレンが近距離積層した分子を合成し、その構造と基礎物性を明らかにした。

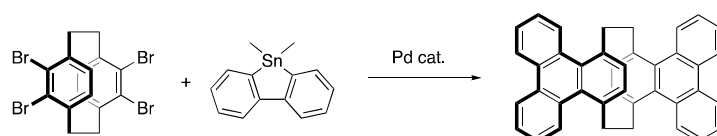


Figure 8 トリフェニレン積層分子の合成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morisaki, A.; Inoue, R.; Morisaki, Y.	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis of Two Novel Optically Active #-Shaped Cyclic Tetramers Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophanes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202203533	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka, K.; Inoue, R.; Morisaki, Y.	4. 巻 17
2. 論文標題 Optically Active Cyclic Oligomers Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.202101267	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanagawa, A.; Inoue, R.; Morisaki, Y.	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis and Characterizations of One-handed Helical Oligo(o-phenylene)s: Control of Axial Chirality by the Planar Chiral [2.2]Paracyclophane	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 1468-1471
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3CC05000A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanagawa, A.; Inoue, R.; Morisaki, Y.	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis of anti-[2.2](1,4)Triphenylenophane	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/chemle/upad018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumura, K.; Inoue, R.; Morisaki, Y.	4. 巻 -
2. 論文標題 Optically Active A-Shaped Cyclic Molecules Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophanes Emitting Bright Circularly Polarized Luminescence with High Anisotropy Factors	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Adv. Funct. Mater.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202310566	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 森崎泰弘・田中健太郎・森崎葵・井上僚
2. 発表標題 面性不斉元素ブロックを用いる 電子系積層環状オリゴマーの合成と円偏光発光
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Morisaki
2. 発表標題 Circularly Polarized Luminescence Emitting Organic Materials Based on Planar Chiral Molecules
3. 学会等名 The 4th Materials Research Society of Thailand International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森崎泰弘
2. 発表標題 面性不斉元素ブロックの合成と円偏光発光
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森崎泰弘
2. 発表標題 面性不斉[2.2]パラシクロファンからなる光学活性分子の合成と円偏光発光
3. 学会等名 Molecular Chirality 2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuhiro Morisaki
2. 発表標題 Synthesis and Chiroptical Properties of Cyclic Oligomers Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophanes
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Bali 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森崎泰弘
2. 発表標題 新規 電子系積層型元素ブロックの合成
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森崎泰弘
2. 発表標題 面性不斉を基盤とする光学活性環状分子の合成と円偏光発光特性評価
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuhiro Morisaki
2. 発表標題 Synthesis of Organic CPL-Emitting Materials Based on Planar Chiral Scaffolds
3. 学会等名 2nd World Symposium on Materials Sciences and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuhiro Morisaki
2. 発表標題 Synthesis of Chiral Cyclic Oligomers and Cyclic Molecules Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophanes
3. 学会等名 The 2024 Pure and Applied Chemistry International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>円偏光発光材料の開発：面性不斉シクロファンが拓く材料化学 http://www.kg-applchem.jp/morisaki/research/planar_chiral/</p>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------