

令和 4 年 4 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22528

研究課題名(和文) 双極子の環状整列に基づく有機分子性キラル光学特性の制御

研究課題名(英文) Control of organic molecule-based chiroptical properties by cyclic arrangement of dipolar units

研究代表者

加藤 研一 (Kato, Kenichi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：10879406

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では上下の縁に異なる置換基を持ったキラル円筒状分子ピラーアレーンの開発とキラル光学特性の評価に取り組んだ。片縁に高いシクロヘキシル基を有するピラーアレーンの残りの縁に種々のアリアル基を導入したところ、環上下方向の分極構造が明確になる電子求引性のエステル置換体で光学応答波長の伸長、発光量子収率の増大、キラル応答の程度を示す非対称性因子の減少が起こることが分かった。残りの縁にアルコキシ鎖を介してピレン環を導入した分子群では、キラル円筒構造の上での空間を介したピレン間相互作用に起因した可視領域でのキラル光学特性の発現が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機分子系での優れたキラル光学特性の発現において、環状分子は近年高い注目を集めつつあるが、合成法の制約から上下対称な環状多量体と対称要素に乏しい分子の例が大多数を占めている。本研究のキラルかつ上下非対称な環状分子は欠落部を埋める点で重要であり、系統的な比較により環斜め方向に双極子を整列させた環状分子で分極の増大が非対称性因子の減少を引き起こすことを実験的に明らかにした。ピラーアレーンは強いCD応答にもかかわらずCPL材料への展開で他の分子系に遅れている現状があり、対称な分子修飾に着目することでピラーアレーン分子系の非対称性因子最大値を大きく更新した点も意義深い。

研究成果の概要(英文)：In the present work, we developed chiral cylindrical macrocycles bearing different substituents on upper and lower rims and evaluated their chiroptical properties. A series of aryl groups were introduced into a pillar[5]arene with bulky cyclohexylmethoxy substituents on one rim. When aryl group had an electron-withdrawing ester group, the pillar[5]arene showed explicit dipolar character and caused increase of the response wavelength and luminescence quantum yield and decrease of the dissymmetry factor for CD and CPL signals. Pyrene rings were also attached to the precursor pillar[5]arene via alkoxy linkers. Chiral information of chiral pillar[5]arene cores was effectively transmitted to pyrene clusters, leading to chiroptical response in visible region based on through-space interactions between pyrene planes.

研究分野：構造有機化学

キーワード：キラル光学特性 環状有機分子 対称性 双極子 面不斉

1. 研究開始当初の背景

左右の円偏光を選択的に吸収または発光する特性はそれぞれ、円偏光二色性 (CD)、円偏光発光 (CPL) と呼ばれ、近年大きな注目を集めている。左右の円偏光に対する非対称性因子 (g) は、これらキラル光学特性の評価で吸収・発光の波長や強度とともに重要な位置を占め、溶液等の非配向条件下では、電気および磁気遷移双極子モーメントをそれぞれ μ_e, μ_m 、両者のなす角を θ として次の式 (1) で表される。

$$g = (4|\mu_e||\mu_m|\cos\theta)/(|\mu_e|^2+|\mu_m|^2) \dots\dots\dots (1)$$

研究開始当初は、磯部らによってクリセンのキラル環状四量体が有機分子最大の g_{lum} を示すことが報告され (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 13097)、キラル有機色素の開発において環状構造の有用性が認知されつつある状況であった。環状多量体は、高次対称軸の存在による理想的な θ をとり、環電流効果や磁気円二色性などの磁気応答と同様に効率的な磁気遷移双極子モーメントの発生が可能と考えられる一方、らせん状の π 共役系を持つヘリセン系に比べて合理的な分子設計に基づく系統的な合成研究の面で遅れていた。キラル環状分子は、対称要素に乏しい C_1 または C_2 対称の分子、主軸以外にも C_2 対称軸を持つために環上下の区別がない分子が大半を占めており、現在においても中間的な対称性を有する分子の研究例は限定的である。

2. 研究の目的

本研究では、環構造に沿って斜め方向に上下非対称な化学修飾を行った分子群を合成し、系統的にキラル光学特性の評価を行うことを目的とした。特に、環上下に導入する置換基の電子状態を変化させることで有機合成的に遷移双極子モーメントを操作し、大環状分子の化学・立体構造と遷移双極子モーメント・キラル光学特性の関係について理解することを目指した。

具体的には、ベンゼン環がメチレン基を介してパラ位で連結した大環状分子であるピラー[n]アレーン (図 1 a) に着目し、上記の分子設計を実現するべく研究を推進した。シクロパラフェニレン (CPP) に代表される環状多量体の多くがホモカップリング反応を用いて合成されるために環上下の区別がないのとは対照的に、ピラー[n]アレーンはメチレン基を持つために上下の縁に異なる置換基を持つ分子の合成法が確立されており、カップリング反応を用いた π 共役系の拡張も可能となっている (*Org. Lett.* **2019**, *21*, 3976)。環に沿った共役は空間を介した相互作用が担うことになるが、CD における g 値は 0.020 (*Org. Lett.* **2011**, *13*, 1264) と良好な値を示すことから、ピラー[n]アレーンは本研究の対象として最適であると考えた。

3. 研究の方法

初めに基本的なアルコキシ置換体に対して理論計算を適用することで、ピラー[5]アレーンの電子遷移の帰属を行った (図 1 b,c)。紫外可視吸収スペクトルが主に HOMO-1, HOMO-2 から LUMO への遷移に帰属される一方で、CD スペクトルは HOMO-LUMO 遷移の寄与が大きいことが分かった。HOMO, LUMO が D_5 対称型の軌道であることから強い光学応答には C_2 主軸の存在が重要であると示唆されるが、これまでに開発された CPL 活性なピラー[5]アレーン誘導体

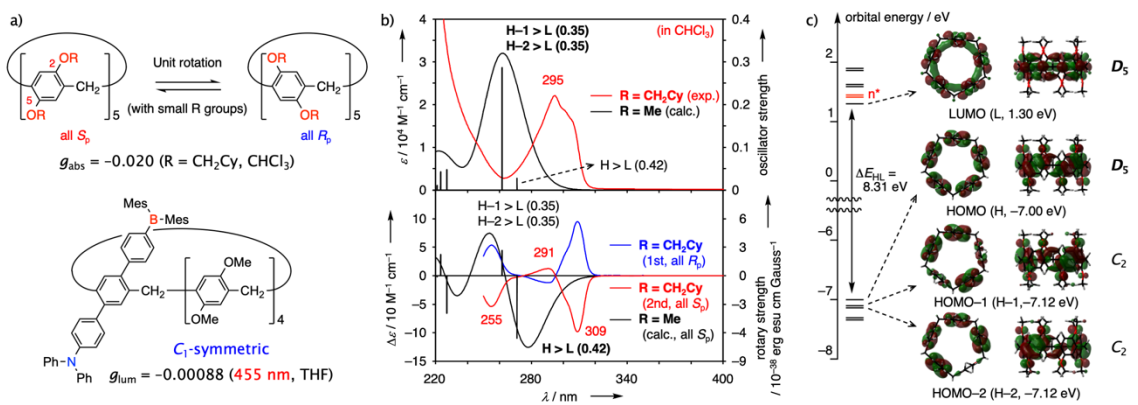


図 1. a) ピラー[5]アレーンとその CPL 活性な誘導体の化学構造. b) シクロヘキシルメトキシ置換体の紫外可視吸収および円偏光二色性スペクトルおよびメトキシ置換体の予測スペクトル. c) 理論計算によって得られたメトキシ置換体の軌道エネルギーと分子軌道. 計算レベルとして、構造最適化計算では B3LYP/6-31G(d), TD-SCF 計算では ω B97X-D/6-31+G(d,p)を使用した。

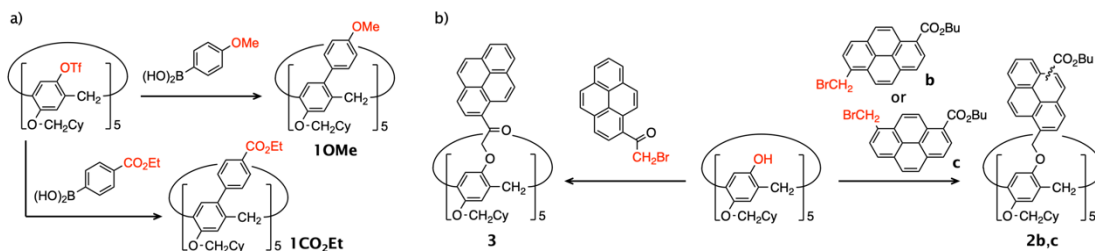


図 2. 上下非対称性と掌性を併せ持つ大環状分子の合成. a) アリール置換型の C_5 対称ピラー[5]アレーン. b) ピレンを環状整列させた C_5 対称ピラー[5]アレーン.

はひとつのベンゼン環での修飾反応によって C_5 主軸を失ったもので g 値が一桁以上小さくなっていた (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11267)。この結果を受けて本研究では、 C_5 主軸を保った分子開拓に注力して研究を行った。

アルコキシ鎖以外の高い置換基を両面に導入した分子は一例のみ報告があるが、ベンゼン環ユニットの面不斉が揃わない異性体混合物が分離不能な形で得られていた (*Chem. Commun.* **2009**, 4874)。そこで、片縁にシクロヘキシルメトキシ基を導入することで面不斉の揃った配座を誘起しつつユニット回転を抑制し、残る片縁に π 共役系を導入可能な上下非対称ピラー[5]アレーン前駆体を新たに開発した (図 2 a)。当初はピラー[5]アレーン主骨格との相互作用を最大化するためにアルキン置換基の導入を目指していたが、パラ位に電子供与性アルコキシ基を持つトリフラート体に対して菌頭-萩原カップリングおよび根岸カップリングを 5 箇所全てで進行させるには至らなかった。そこで鈴木-宮浦カップリングを用いたアリール基の導入を検討したところ、アリール基の電子状態に依らず円滑に反応が進行する条件を見出した。得られた分子群に対してキラルカラムによる光学異性体の分離を実施し、各種光学測定と理論計算を行うことで環構造に沿って斜め方向に大小の分極構造を有する分子のキラル光学特性を系統的に評価した。

アリール基置換型の分子は、ビアリール結合の比較的大きな二面角に由来して光学応答が短波長にとどまったため、アルコキシ鎖を介してピレン環をピラー[5]アレーン骨格の片縁に環状整列させた分子群についても合成し (図 2 b)、同様の特性評価を行った。

4. 研究成果

アリール置換基としてフェニル基およびメトキシフェニル基を導入した分子ではビアリール結合の二面角のために共役の効果が小さく、アルコキシ鎖よりも電子効果の小さな置換基として短波長での紫外可視吸収を与えた。一方、分極構造が明瞭なエステル体ではスペクトルの幅広化とともに光学応答の長波長化が見られた。興味深いことに、エステル体の CD 応答は他の分子に比較して顕著に弱くなっていた。CPL 応答についても同様の結果であり (図 3 a)、長波長での応答と高い発光量子収率を示す一方で g 値は 10^{-4} オーダーまで減少した。これに対してメト

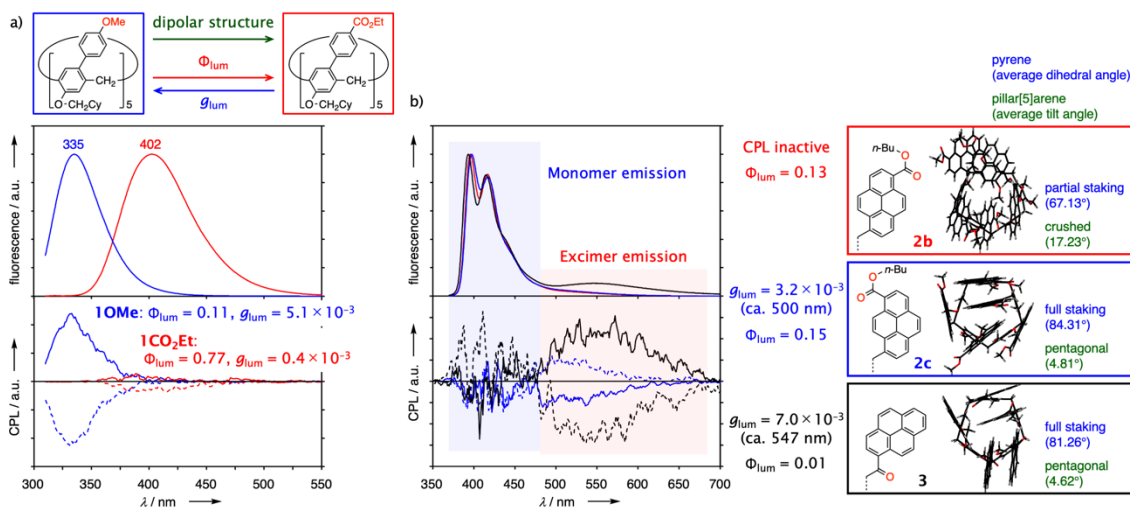


図 3. a) アリール置換型 C_5 対称ピラー[5]アレーンの蛍光および円偏光発光スペクトル. 溶媒として MeCN を使用し、励起波長はそれぞれ 290, 240 nm とした. b) ピレン導入型 C_5 対称ピラー[5]アレーンの蛍光および円偏光発光スペクトル. 溶媒として CHCl_3 を使用し、励起波長はそれぞれ 350, 280 nm とした. 右に化合物側鎖の化学構造と $\omega\text{B97X-D/6-31+G(d,p)}$ レベルでの最適化構造を示す.

キシ体の CPL スペクトルは明瞭に観測され、 g 値も 0.0051 とピラー[5]アレーン本来の値を比較的よく保持していることが分かった。

ピレンを環状整列させた C_6 対称ピラー[5]アレーン **2,3** の紫外可視吸収スペクトルはアルコキシ型ピラー[5]アレーンとピレンの吸収帯の重ね合わせとなる一方、CD スペクトルではピラー[5]アレーンに典型的な 300 nm 付近のピークに加えてピレンに由来する長波長側の幅広い吸収帯がピラー[5]アレーンよりはやや弱い強度で明瞭に観測された。その強度は分子構造の違いに影響されて $2c < 2b < 3$ の順で現れたが、どの分子においても十分なキラル情報の伝達が起きていることが分かった。図 3b に示す蛍光および CPL スペクトルでは振動構造を持った 400 nm 付近のモノマー発光帯に加えて長波長側に肩がみられ、特に **3** おいて 550 nm 付近で幅広いエキシマー発光帯が見られた。モノマー発光はノイズに比べて十分な強度の CPL シグナルを示さなかった一方、エキシマー領域では **2c,3** がそれぞれ 0.0032、0.0070 の g 値で CPL 信号を示した。**2b** において CPL が観測できなかった理由を探るべく構造最適化を行ったところ、 π - π スタッキング配置を優先してピラー[5]アレーン骨格を大きく歪めた構造が得られた。**2c,3** はピラー[5]アレーン骨格を歪めることなくピレンを集積できており、化学構造の違いにより **2b** がエキシマー形成に必要な構造へと変化しにくいことが想定される。以上の結果から、ピレン同士がキラルな配座で空間を介した相互作用を持つことがキラル光学特性の発現に重要であることが確かめられた。

また、ピレン環上に置換基を有しない **3** については発光スペクトルの濃度効果が顕著にみられたため、 10^{-7} から 10^{-5} M の領域で蛍光測定を行い相対強度の変化を調査した。エキシマー発光の相対強度は希釈条件で一定値に収束する傾向から分子内のエキシマー形成が示唆され、高濃度条件での相対強度の増加は分子間のエキシマー形成が追加で起こるためと考えられた。

以上のように、 C_6 対称性を保って大環状分子ピラー[5]アレーンの化学修飾を行うことで、既報の発光性ピラー[5]アレーンよりも一桁程度大きな g 値を示すピラー[5]アレーンの創出に成功した。また、ピラー[5]アレーン上で平面色素を環状整列させる設計においても同等の g 値を達成し、可視光領域での応答へ展開可能であることを示した。本研究の成果はこれまでのキラル有機色素研究が及ばなかった C_6 主軸のみを有する分子に関するものであり、環に沿ってねじ型に明確な分極構造を持つと g 値の増大に不利であることを初めて実験的に明らかにした。

本研究の CPL スペクトルは、京都大学大学院工学研究科の田中一生教授、権正行助教のご支援のもとで測定されたものです。ここに深く感謝申し上げます。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 4件）

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加藤 研一、鞍掛 裕大、大谷 俊介、Fa Shixin、生越 友樹
2. 発表標題 キラル柱構造分子ピラー[5]アレーンの上下非対称化に伴う光学特性の変化
3. 学会等名 第31回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金田 知也、加藤 研一、大谷 俊介、生越 友樹
2. 発表標題 全アリール置換型ピラー[n]アレーンの合成とその特性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加藤 研一、大谷 俊介、Shixin Fa、生越 友樹
2. 発表標題 二面性を有するC5対称ピラー[5]アレーンの光学特性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究業績一覧

http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/ogoshi-lab/kato_publications.html

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
---------	---------