

令和 5 年 6 月 26 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：2021～2022

課題番号：21K20533

研究課題名(和文)柔軟性を有する発光性環状ホスト分子の構築と分子認識能評価

研究課題名(英文) Synthesis and molecular recognition property of emissive macrocyclic host molecules based on their flexibility

研究代表者

大谷 俊介 (Ohtani, Shunsuke)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90911503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：架橋部位にケイ素原子を有する環状分子の合成に成功した。このとき、環サイズの異なる環状分子の単離及び単結晶構造解析に成功した。その結果、結晶構造で観測された環構造は環サイズにより大きく異なることを見出した。また、当初期待していた通り、環状分子をヘテロ元素により架橋することにより、吸収スペクトル及び発光スペクトルが長波長側にシフトすることが明らかになった。一方で、当初期待していたゲストの種類によって発光挙動が切り替わる現象は観測されなかったが、発光特性における環サイズの依存性を確認することができた。本研究の遂行により、構造有機化学や光化学分野における重要な知見になりうると期待している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

すべての状態で同じ発光色を示す『剛直な発光分子』に対して、『柔軟な発光分子』は、容易に構造変化を引き起こし、分子の集合状態に応じて発光色が切り替わる『環境応答性の発光』を示す。一方、この柔軟な発光分子の歴史は浅く、その柔軟性に基づく機能性は単一の分子系で発現するものが大半であった。したがって、二種類以上の分子を組み合わせる、『多成分系』における『柔軟な発光分子』の機能性は未踏領域であり、その機能性や分子設計指針が明らかになれば、新たな原理に基づくセンサー材料の開発が可能である。

研究成果の概要(英文)：We synthesized macrocyclic molecules having silicon atom bridging moiety. In this study, we also isolated macrocyclic molecules with different ring sizes. From single-crystal X-ray analysis, we found that the macrocyclic structures were depending on the ring size. In addition, as initially expected, the UV-vis absorption and emission spectra showed red-shift by replacing bridging atoms. We expect that this study will provide important findings in the fields of structural organic chemistry and photochemistry.

研究分野：超分子化学

キーワード：環状分子 ケイ素 ヘテロ元素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

『柔軟な発光分子』の発光色は、励起状態における構造変化と密接な関りを持つ。例えば、アモルファス状態のような緩いパッキング状態では、励起状態での構造変化が許容され、構造変化後の分子構造から発光を示す。一方、結晶状態のような密にパッキングした状態では、構造変化が抑制され、基底状態と同じ分子構造からの発光が観測される。したがって、構造変化を引き起こすような柔軟な骨格を形成すると、分子の集合状態を認識して発光色が切り替わる、『環境応答性の発光』が期待できる。一方、励起状態での構造変化は発光性の低下をもたらすため、これまでは剛直な分子骨格の構築が定石とされており、その発光特性も応答性に乏しいことが課題として挙げられる。そのため、柔軟性に基づく機能性の開拓により、剛直な発光分子とは一線を画する『応答性に富んだ新奇な発光特性』をもたらす可能性がある。特に、柔軟性に基づく機能の大半が単一の分子系にとどまり、二種類以上の分子を組み合わせる、『多成分系』での機能性開拓は未踏領域であった。本研究は、「柔軟な分子骨格に基づく環境応答性の発光が、多成分系分子においても実現可能かどうかを明らかにすること」を本研究課題の核心をなす学術的「問い」として設定して、その解決を図った。

## 2. 研究の目的

環状分子は、ゲストを内部の空洞に取り込み、ホスト分子として働く。そこで、励起状態で構造変化可能な環状ホスト分子が実現できれば、大きさや柔軟性などのゲストの分子構造を反映して、励起状態の構造変化過程も制限されるはずである。すなわち、環状ホスト分子はゲストに応じて異なる発光色を示すと期待できる。したがって本研究では、柔軟な発光性環状分子をホスト-ゲスト相互作用により複合化し、ゲストによって生じる発光特性の変化を系統的に調査する。これにより、単一分子系では現出し得ない、『多成分系』としての『柔軟な発光分子』の新奇な発光特性の解明を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では励起状態で構造変化を示す環状ホスト分子を合成し、ゲストの包接が発光特性に与える影響について検討する。そこで、ベンゼン環のパラ位をメチレン基で架橋した環状化合物であるピラー[n]アレーン (以下 P[n]A) を用いて構造変化の誘導を試みた。P[n]A は、多様なホスト-ゲスト挙動を示す一方で、剛直な環骨格を形成するため、発光色変化に乏しい。加えて、共役の拡張性に乏しいことから、紫外領域における発光にとどまり、それ自体の発光特性は注目されてこなかった。そこで本研究では、架橋部位に炭素と同族元素であるケイ素 (Si) 元素を導入し、柔軟な環骨格を構築する。炭素よりも高周期に位置する Si, Ge 原子は、炭素原子との結合距離 C-Si が長いから、より柔軟な骨格を形成し、励起状態において容易に構造変化を示す。また、Si 原子は空間的に大きく広がった空の  $\sigma$  軌道を持つため、ベンゼン環の  $\pi$  軌道と強く相互作用し、環全体に分子軌道が非局在化すると予想された。そのため、環状ホスト分子の構造変化に連動して、分子軌道の拡張や切断が起こるため、ゲスト分子の種類に応じた発光色変化を示すと期待した。

## 4. 研究成果

図 1 にしたがって、ケイ素架橋ピラー[n]アレーンの合成を行った。ケイ素架橋反応は *n*-ブチルリチウムにより、アルコキシ基のオルト位をリチオ化した後に、ケイ素化試薬を反応させることで行った。この時、ジアルコキシベンゼンから直接環化する経路では、不安定なジアニオン中間体の形成が必要になるために直鎖二量体を合成し、それを環化するという経路で環状体の合成を目指した。まず、メトキシ基とエトキシ基を有するケイ素架橋を施した直鎖二量体 **1** 及び **2** の合成を行った。環化反応を検討したところ、低収率ながら環状四量体 **Si4Me**、環状六量体 **Si6Me**、**Si6Et**、環状八量体 **Si8Et** を合成すること成功した (図 1)。

一方で、サイズ排除クロマトグラフィーにおいて、高分子量体の形成が確認されたことから、大部分の直鎖二量体は高分子量化したと考えられる。このとき、化合物の合成の確認は  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{29}\text{Si}$  核磁気共鳴分光法 (NMR) 及び、質量分析によって行った。このとき、 $^1\text{H}$ NMR スペクトルにおいて単一のピークを有していたことから、ケイ素架橋したピラー[n]アレーンは溶液状態において高い運動性を有しているものと考えられる。

続いて、それぞれの環サイズのケイ素架橋ピラー[n]アレーンについて単結晶構造解析に成功した (図 2)。通常、炭素で架橋されたピラー[n]アレーンは、溶媒分子を取り込むことで環内部の空間を埋

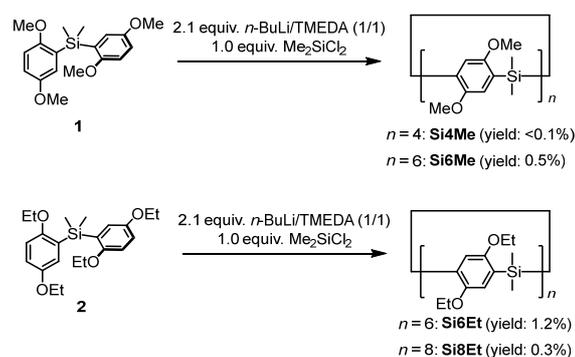


図 1. メトキシ基及びエトキシ基を有するケイ素架橋ピラー[n]アレーンの合成スキーム。

め、柱状の構造を形成するが、今回合成したケイ素架橋ピラー[n]アレーンにおいては、どの環サイズにおいてもケイ素架橋部位の立体障害により柱状の環構造を形成できず、代わりにベンゼン環が倒れることで環内部の空間を埋めることがわかった。このとき環状八量体においては、さらに折りたたまれることで空間を埋めようとするが、単一分子のみでは空間を埋めることができず、折りたたまれた分子同士が自己補完的に空間を埋め合うことで、一次的に連結した自己集合構造を形成することがわかった。

続いて、ケイ素架橋ピラー[6]アレーンについて、NMR分光法を用いてゲスト分子の探索を行ったが、通常の炭素で架橋されたピラー[6]アレーンで用いられてきたゲスト分子に対しても弱いゲスト包接挙動しか示さなかった。これはケイ素上の置換基により柱状の構造が不安定化したためであると考えられる。

最後に、エトキシ基を有するケイ素架橋ピラー[6]アレーンを用いてトルエン希薄溶液状態での紫外・可視吸収、発光スペクトル測定を行い、ケイ素架橋が電子状態に及ぼす影響について調べた。その結果、紫外・可視吸収スペクトル及び発光スペクトルにおいて、ケイ素架橋によって長波長側にシフトすることが明らかになった(図3)。

この吸収スペクトルで観測された長波長シフトについて、炭素架橋、ケイ素架橋部位を有するユニットモデルをそれぞれ用いて、密度汎関数理論(DFT)計算により考察した(図4)。その結果、最高被占軌道(HOMO)およびHOMO-1準位には大きな変化は見られなかったものの、最低空軌道(LUMO)準位においては、ケイ素架橋によってエネルギー準位の大幅な低下が観測された。LUMOに着目すると、ケイ素原子の $\sigma^*$ 軌道と、ベンゼン環の $\pi^*$ 軌道との間で相互作用が観測された。この相互作用によりLUMO準位が安定化し、結果としてより狭いHOMO-LUMOエネルギーバンドギャップを示したことで、吸収スペクトルが長波長側にシフトしたと考えられる。以上の結果から、ケイ素で架橋することによりベンゼン環の $\pi$ 軌道が分子全体に拡張し、電子共役が生じることが明らかになった。

当初目的としていたホスト-ゲスト挙動に連動した発光特性は観測されなかったものの、本研究の遂行により、ケイ素架橋が環構造及び電子状態に与える影響を系統的に調査することで、電子共役の拡張という従来の炭素で架橋した環状分子には見られなかった、新たな性質を付与することができた。

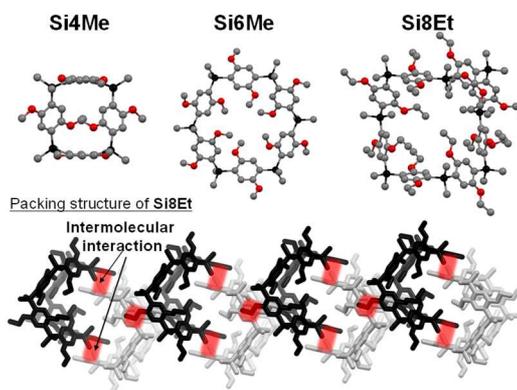


図2. ケイ素架橋ピラー[n]アレーンの単結晶構造。

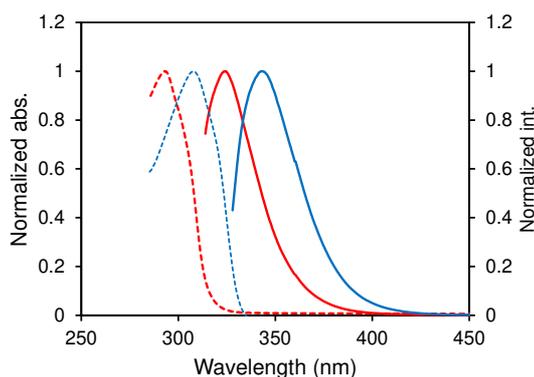


図3. エトキシ基を有するケイ素架橋及び炭素架橋ピラー[6]アレーンの紫外・可視吸収スペクトル(点線)、発光スペクトル(実線)(炭素架橋:赤線、ケイ素架橋:青線)。

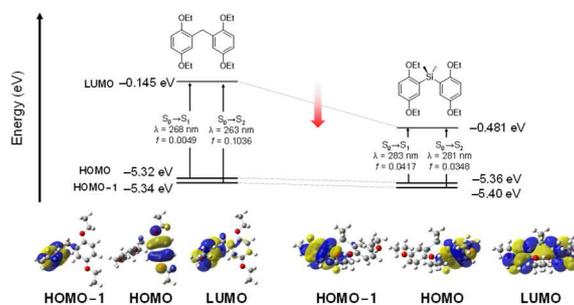


図4. ケイ素架橋及び炭素架橋二量体における各分子軌道のエネルギー準位図。

当初目的としていたホスト-ゲスト挙動に連動した発光特性は観測されなかったものの、本研究の遂行により、ケイ素架橋が環構造及び電子状態に与える影響を系統的に調査することで、電子共役の拡張という従来の炭素で架橋した環状分子には見られなかった、新たな性質を付与することができた。

## 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 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kenichi Kato, Nobuyoshi Seto, Koki Chida, Takeharu Yoshii, Motohiro Mizuno, Hiroto Nishihara, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthesis of Hexa-Aminated Trinaphtho[3.3.3]propellane and Its Porous Polymer Solids with Alkane Adsorption Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1296-1302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.2022018	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 Kenichi Kato, Yuta Kurakake, Shunsuke Ohtani, Shixin Fa, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Tomoki Ogoshi	4. 巻 61
2. 論文標題 Discrete Macrocycles with Fixed Chirality and Two Distinct Sides: Dipole-Dependent Chiroptical Response	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 e2022092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202209222	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 Kenichi Kato, *Tatsuki Hiroi, Nobuyoshi Seto, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi	4. 巻 51
2. 論文標題 Selective Gas Adsorption on Molecular Solids of a Hydrogen-bonding [3.3.3]Propellane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 975-977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220320	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 Kenichi Kato, Koki Maeda, Motohiro Mizuno, Yuta Nishina, Shixin Fa, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi	4. 巻 61
2. 論文標題 Room-Temperature Ring-Opening Polymerization of $\gamma$ -Valerolactone and $\epsilon$ -Caprolactone Caused by Uptake into Porous Pillar[5]arene Crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 e2022128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202212874	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 Kenichi Kato, Shunsuke Ohtani, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Tomoki Ogoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Cyclic arrays of five pyrenes on one rim of a planar chiral pillar[5]arene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 13147 ~ 13152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sc04168e	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 Kenichi Kato, Tomoya Kaneda, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi	4. 巻 145
2. 論文標題 Per-Arylation of Pillar[n]arenes: An Effective Tool to Modify the Properties of Macrocycles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 6905 ~ 6913
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c00397	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3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 大谷 俊介, 加藤 研一, 生越 友樹
2. 発表標題 ケイ素で架橋したPillar[n]areneの合成とホスト-ゲスト特性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大谷 俊介, 加藤 研一, 生越 友樹
2. 発表標題 ケイ素で架橋したPillar[n]arene類縁体の合成と物性評価
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大谷 俊介
2. 発表標題 ケイ素架橋Pillar[n]areneの合成とホスト-ゲスト特性評価
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〕

-

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