

ヘテロ元素ドーピングにより非対称化された
筒状シクロアリーのキラル光学特性
Manipulations of chiroptical properties in belt-persistent cycloarylenes
via desymmetrization with heteroatom doping

福永隼也¹, 沢辺千鶴², 松野太輔¹, 竹谷純一², 岡本敏宏², 磯部寛之^{1*}

¹ 東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷

² 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻, 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉

Toshiya M. FUKUNAGA¹, Chizuru SAWABE², Taisuke MATSUNO¹, Jun TAKEYA²,
Toshihiro OKAMOTO², Hiroyuki ISOBE^{1*}

¹Department of Chemistry, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

²Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Kashiwa,
Chiba 277-8561, Japan

1 はじめに

キラルな有機分子は円偏光二色性 (CD) と円偏光発光 (CPL) といったキラル光学特性を示し、その特性の向上を目指して盛んに研究が行われている。しかし、高い異方性因子 g 値の実現は一般に困難であり、有機化合物においては 10^{-3} 程度にとどまるのが現状であった。近年我々は、筒状シクロアリーレン [4]CC が有機分子として最大の g 値を示すことを明らかにした。電気遷移双極子モーメント (μ) と磁気遷移双極子モーメント (m) が平行となり、高い g 値を達成するための理想的な分子設計となることを見出したものであった。本研究では、筒状シクロアリーレンの構造を非対称化することで、さらに高い g 値を実現することを目指した。

2 実験

非対称化された筒状シクロアリーレン **t-[4]CC** は、2 種類のパネルを立体選択的クロスカップリング反応で連結することで合成した (図 1a)。コレステロールが担持されたキラルカラムを用いて両エナンチオマーを分離した。分離したそれぞれの異性体の CD・CPL スペクトルを測定し、キラル光学特性を明らかにした。**t-[4]CC** の結晶構造は、KEK PF BL17A ビームラインの高輝度 X 線を用いた解析で明らかにし、その構造をもとにした理論計算から構造変化とキラル光学特性の関係性について解析した。

3 結果および考察

理論計算では、筒状構造の非対称化により g 値は 1.67 にまで向上すると予測されたが、予想外なことに、実際に合成した **t-[4]CC** においては $|g_{\text{abs}}| = 0.006$, $|g_{\text{lum}}| = 0.004$ と 2 桁以上小さな g 値を示した。単結晶 X 線構造解析からは、**t-[4]CC** が結晶中で真円でなく楕円形に歪んだ構造をとっていることが分かった。また、パネル間の単結合の二面角が、予測された最安定構造と比較して大きく捻れていることを発見した。そこで、パネル間の単結合の二面角を徐々に変

化させ、理論計算で予測される g 値の変化を解析したところ、 m がほぼ不変であるのに対し μ が横方向に大きく伸び、 $|\mu|$ が大きくなることが分かった (図 1b)。すなわち、 g 値が計算値と比べて大きく低下した原因は二面角の揺らぎにあることが示唆された。

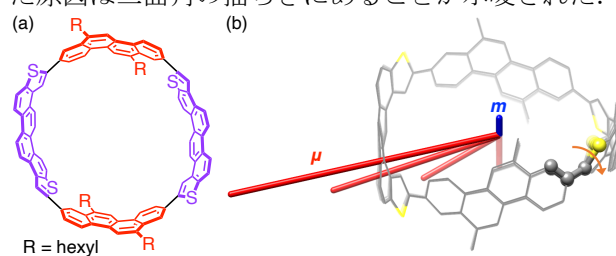


図 1. (a) 非対称化された筒状シクロアリーレン **t-[4]CC**. (b) **t-[4]CC** の構造揺らぎとキラル光学特性。

4 まとめ

本研究では、非対称化された筒状シクロアリーレン **t-[4]CC** を合成し、非対称化がキラル光学特性に及ぼす影響を解明した。構造に立脚したキラル光学特性の詳細な解析は、今後新たなキラル有機材料の設計に繋がると期待している。

謝辞

本研究の一部は科研費 (20H05672, 20K15239, 21H00383), 池谷科学技術振興財団 (0331090-A), 旭硝子財団, 及び東京大学統合物質・情報国際卓越大学院の支援を受けた。また、CPL 測定は広島大学にて行われた。

参考文献

[1] T. M. Fukunaga, C. Sawabe, T. Matsuno, J. Takeya, T. Okamoto, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19097-19101.

* isobe@chem.s.u-tokyo.ac.jp