

沢辺千鶴¹・福永隼也²

¹新領域創成科学研究科 物質系専攻 竹谷・岡本・渡邊研究室

²理学系研究科 化学専攻 磯部研究室

要旨

円偏光二色性や円偏光発光における異方性因子 g 値は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) により決定され, $m \parallel \mu$ と $|m|=|\mu|$ の関係性を満たすとき最大絶対値の 2 となる. これまでに, キラルナノチューブ分子は $m \parallel \mu$ の条件を満たすことから, g 値の向上に適していることが分かっていた. 本研究では, $|m| \sim |\mu|$ の関係性を持つ分子を目指して, 硫黄原子をドーブすることで非対称化したキラルナノチューブ分子を設計・合成した. 非対称化により遷移双極子モーメントの大きさを調節することには成功したが, g 値を向上させることはできなかった. 理論計算を用いた解析により, 溶液中での構造揺らぎにより g 値が影響を受けやすいためであるということが明らかとなった.

著者紹介

沢辺千鶴: 専門は有機半導体材料の開発. 本研究では, 標的分子の合成と有機半導体としての機能探索を担当.

福永隼也: 専門はナノカーボン分子の構造有機化学. 本研究では, 標的分子の合成とキラル光学特性の評価を担当.

序論

円偏光二色性 (CD) や円偏光発光 (CPL) はキラル分子における代表的な物性である^{1,2}. これらの性質は, 円偏光とキラル分子との相互作用における偏りに起因するものであり, 近年盛んに研究が行われている. CD・CPLにおける右偏光・左偏光の差は異方性因子 g 値により表される. g 値は電気遷移双極子モーメント (μ)・磁気遷移双極子モーメント (m) により決定され, $m \parallel \mu$ と $|m|=|\mu|$ の関係

性を満たすことに最大絶対値の2となる. これまで有機分子の g 値は 10^{-3} 程度にとどまっていたが³, キラルナノチューブ分子 (P)-(12,8)-[4]cyclochrysenylene ([4]CC) において史上最大となる $|g|$ 値を示すことが近年明らかとなった⁴. 環状に連結された湾曲 π 共役系が強い m を生み出すこと, その m が μ に平行となり m と μ がなす角度 θ が 0° もしくは 180° となること, の2つが高い $|g|$ 値を生み出すために重要であることが理論計算により分かっている (図 1). しかし, キラルナノチューブ分子のキラル光学特性についての構造活性相関研究はほとんどなく, $|g|$ 値をさらに向上させるための分子設計のための指針は皆無であった⁵. 本研究では, ナノチューブ構造へ硫黄をドーピングするという分子デザインによる $|g|$ 値の最大化を目指した. 硫黄ドーピングに伴う構造の非対称化がキラル光学特性へと及ぼす影響について考察した.

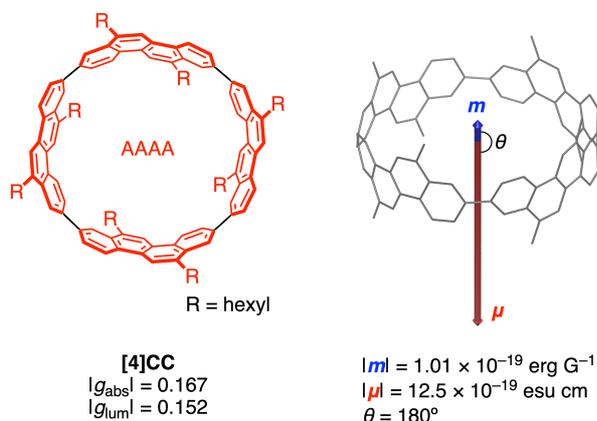


図 1. 史上最大の $|g|$ 値を記録したキラルナノチューブ分子. 遷移モーメントを表す矢印は次の縮尺で表示されている: m に対して $1 \times 10^{-19} \text{ erg G}^{-1} = 1 \text{ \AA}$, μ に対して $1 \times 10^{-19} \text{ esu cm} = 1 \text{ \AA}$.

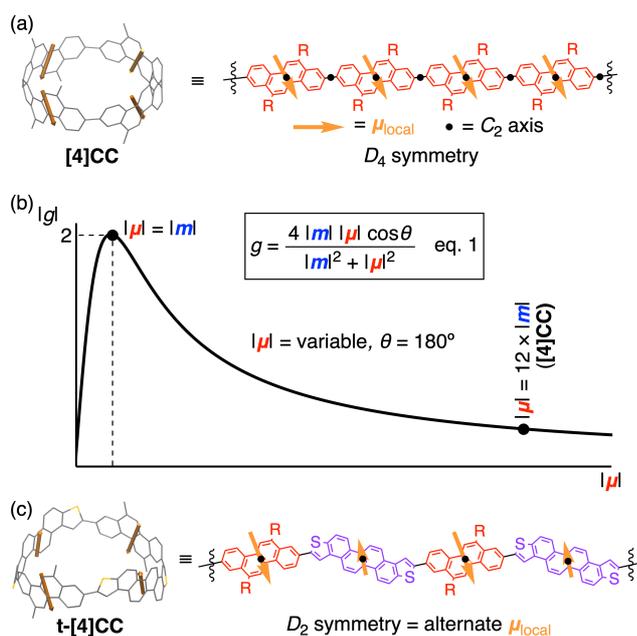


図 2. 高い $|g|$ 値を目指した非対称化キラルナノチューブ分子のデザイン. (a) [4]CC の μ の分割. (b) $m \parallel \mu$ を満たす場合の $|\mu|$ と $|g|$ の関係. (c) t-[4]CC の μ の分割.

結果と考察

-分子デザイン

キラルナノチューブ分子の $|g|$ 値を向上させるための分子デザインにおいて、我々は m と μ の大きさのバランスに注目した。分子全体の μ は4つのアリーレンパネルご

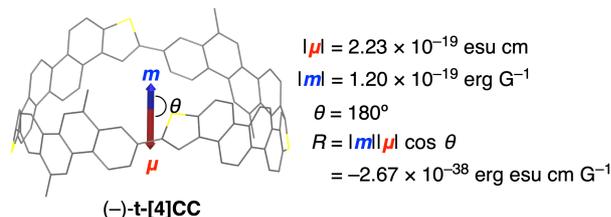


Figure 3. 理論計算で予測された(-)-t-[4]CCのキラル光学特性 (B3LYP/6-31G(d,p)).

との部分的な寄与 μ_{local} に分割することが可能である(図 2a)^{4,6}. [4]CC は D_4 対称性を持っており構造も向きも同じ4つのパネルから成っているため、4つのパネルの μ_{local} が全て同じ方向を向いている。結果として、同じ方向を向いた μ_{local} が足し合わされ、分子全体での μ は m よりもかなり大きくなってしまふ ($|m| < |\mu|$)。仮に $|\mu|$ が $|m| = |\mu|$ の関係性を満たすように小さくすることができれば、 $|g|$ 値が理論最大値 2 へ向けて向上することが期待できる (Figure 2b)。そこで、我々はヘテロ原子をパネルにドーピングして μ_{local} を操作することで μ を小さくすることができるのではないかと考え、thiopheno-doped [4]CC (t-[4]CC) をデザインした (Figure 2c)。t-[4]CC は2つの異なるアリーレンパネルから成るため、構造が非対称化されている。それにより対称性は D_2 となり、逆平行な μ_{local} が交互に並ぶ事になる。理論計算によれば、この分子は最安定構造において $|m| \sim |\mu|$ となっており、 $|g|$ 値は 1.67 にもなると予測された (図 3)。

-合成

まず理論計算に基づいてデザインした標的分子 t-[4]CC の合成を行なった (図 4a)。筒状のシクロアリーレンの合成の最終段階において、白金錯体を経由した大環状化反応が有用であることが知られている^{7,8}。この反応はしばしばホモカップリング反応として用いられるが、チオフェン誘導体を基質に用いた場合にはクロスカップリングが可能となるとの報告が数例ある^{9,10}。そこで、文献既知化合物 **1** と **2** をそれぞれ化合物 **3** と **4** へと変換したのちに^{11,12}、*o*-ジクロロベンゼン (*o*DCB) 中で加熱した。得られた白金錯体の配位子を過剰量のトリフェニルホスフィンと反応させ配位子を交換したのち、還元的脱離によって t-[4]CC を 16% の収率で得た。この分子は、アリーレンパネルの方向によって5つのジアステレオマー (4つのエナンチオマー対と1つのメソ体) が存在しうるが (図 4b)¹¹,

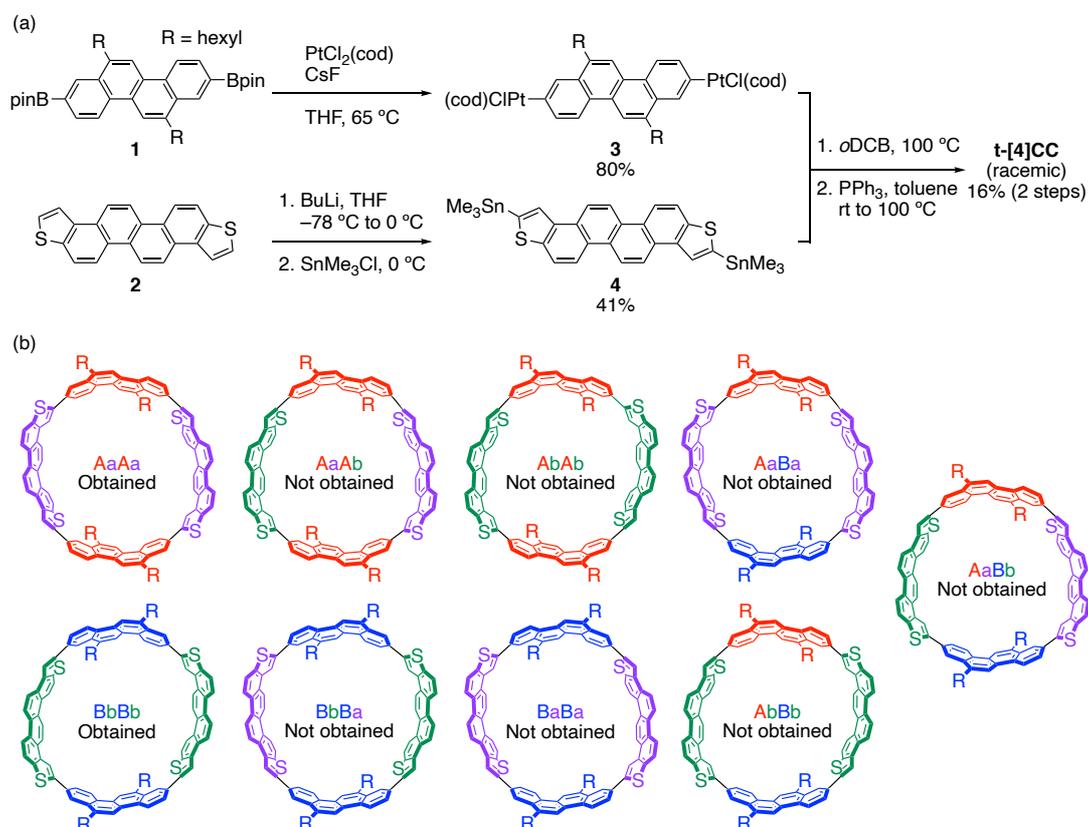


図 4. (a) t -[4]CC の合成. (b) t -[4]CC の 9 つのジアステレオマーの構造.

これらのうち 1 つのジアステレオマーだけがラセミ体として選択的に得られた. 二次元 NMR 法 (COSY と ROESY) を用いることで, その構造を AaAa/BbBb 異性体と決定した. ここでは, クリセンパネルの表裏を A/B とし, チオフェンがドープしたクリセンパネルの面裏を a/b として区別している.

AaAa/BbBb 異性体の光学分割は, コレステロールが結合したキラルシリカゲルカラムを用いた HPLC により行なった (図 5). t -[4]CC (ラセミ体) の分析 HPLC のクロマトグラムにおいては, 逆の CD 信号を示すピークの対が観測された. この 2 つの異性体は, 分取用カラムで分離することに成功した. 分離したそれぞれの異性体の純度が十分に高いことは, 分析 HPLC により確認した. 2 つの異性体は 380 nm の CD シグナルをもとに $(-)$ ₃₈₀/ $(+)$ ₃₈₀ とラベル付けをした (それぞれ保持時間は 17 分と 20 分). TDDFT 計算によりシミュレーションしたスペクトルと実験値を比較することで, $(-)$ ₃₈₀/ $(+)$ ₃₈₀ の絶対配置はそれぞれ AaAa/BbBb であると決定した.

-キラル光学特性

続いて、得られた(+)/(-)-**t**-[4]CC のキラル光学特性について検討した。まず、それぞれの異性体の CD スペクトルを測定したところ鏡像関係にあるスペクトルが得られた (図 6a)。S₀-S₁ 遷移における旋光強度の実験値 (R_{exp}) は -2.33×10^{-38} erg esu cm G⁻¹ となり、TDDFT 計算から求めた理論値 (R_{calc}) -2.67×10^{-38} erg esu cm G⁻¹ と良い一致を示した。 R の絶対値は [4]CC (12.7×10^{-38} erg esu cm G⁻¹) と比較して 6 分の 1 程度に減少しており、 $|\mu|$ が分子デザイン通りに減少したことが示唆された。しかしながら、異方性因子 g 値の実験値は理論計算による予測から大きく外れていた (図 6b)。理論計算では S₀-S₁ 遷移において $|g_{\text{calc}}| = 1.67$ と予測されていたのに対して、得られた実験値は $|g_{\text{abs}}| = 0.006$ (422 nm) であった。CPL でも同様に、 $|g_{\text{lum}}| = 0.004$ と予測よりも低い値を示した。

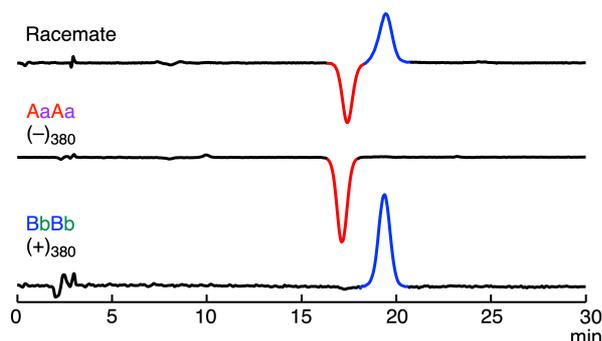


図 5. **t**-[4]CC のラセミ体, (-)-, (+)-**t**-[4]CC の分析 HPLC のクロマトグラム (検出波長: CD 380 nm). 分析には COSMOIL Cholester を用いた (展開溶媒: 40% MeOH/CH₂Cl₂, 流速: 1.0 mL min⁻¹, 40 °C).

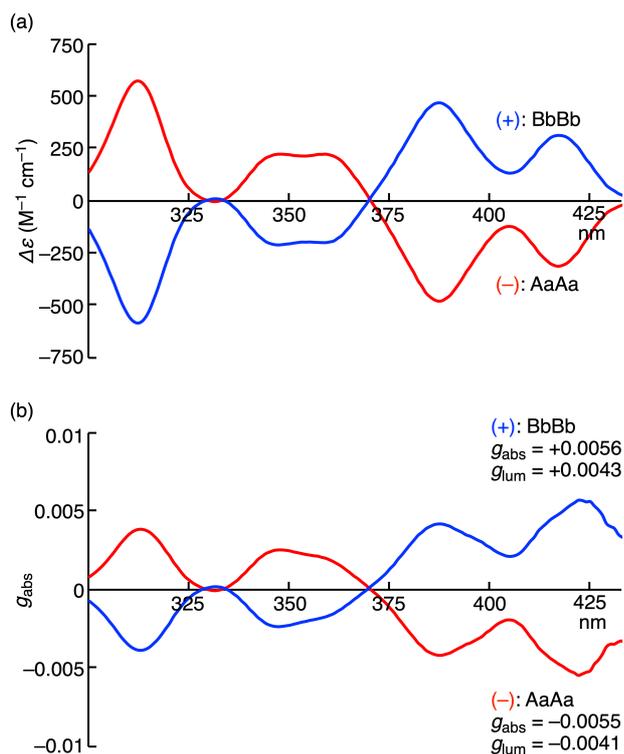


図 6. (+)/(-)-**t**-[4]CC のキラル光学特性 (溶媒: トルエン, 濃度: (-)-AaAa 異性体では 6.08×10^{-6} M, (+)-BbBb 異性体では 6.48×10^{-6} M, 温度: 25 °C). (a) CD スペクトル. (b) CD スペクトルと UV スペクトルから得られた異方性因子.

-構造解析

実験で得られた $|g|$ 値の由来を分子構造に立脚して理解するために、**t-[4]CC**の構造解析を行なった。まず、**t-[4]CC**のラセミ体から得た単結晶を用いた単結晶 X 線構造解析により、分子構造を明らかにした。筒の上側から見ると、パッキングの影響を受けて筒状構造が楕円形に歪んでいることが分かった(図 7a)。これは、筒が容易に変形しうることを示している。次に、 π -軌道軸ベクトル(POAV)を活用して筒状構造の変形を解析した¹³。図 7b

に示すとおり、パネル間の単結合付近の原子で最もピラミッド化していることが明らかとなった。また、その単結合における二面角 Φ は最適化構造における $\Phi = +23^\circ$ から外れた値を取っていた。この二面角の捻れが、最適化構造とは異なる楕円形の歪みを生じさせたものと考えられる。

構造活性相関の理解をさらに深めるため、単結晶 X 線構造解析で得られた知見をもとにした理論計算によって構造変形がキラル光学特性に及ぼす影響を考察した。まず、スキャン計算で 1 つのビアリアル結合の二面角を $\pm 5^\circ$ ずつ 10 ステップにわたって捻れさせて、二面角 Φ の捻れがエネルギー (ΔE) に与える影響を見積もった(図 8a)。見積もられたエネルギー増加は小さく、溶液中でビアリアル結合の捻れは起こりうることを示唆している。次に、スキャン計算で得られた 21 の構造に対して TDDFT 計算を行い、それぞれの構造での物性を求めた(図 8b)。構造変化は m に対して変化をもたらさなかった一方で、 μ と角度 θ については非常に大きな変化をもたらした(図 8c)。そして、 μ が大きく変化したにも関わらず旋光強度 R は二面角捻れの影響を受けず、その理論値は実験値 R_{exp} と良い一致を示していた(図 8d)。また、それとは対照的に $|g|$ 値は構造変形に大

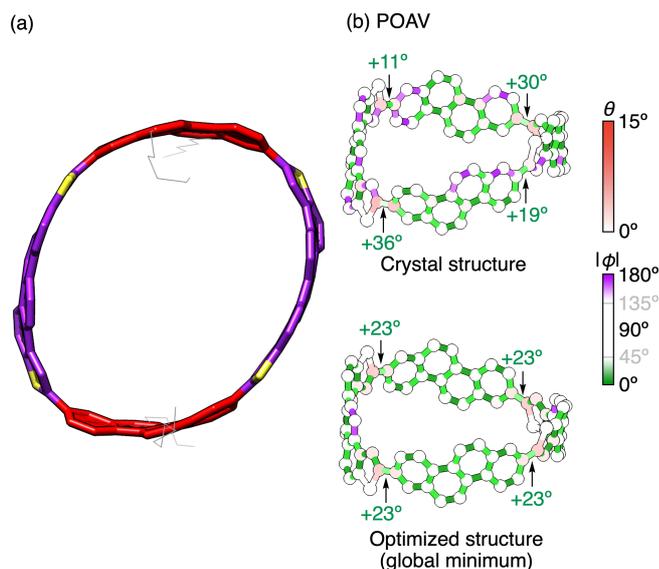


図 7. **t-[4]CC** の分子構造. (a) **t-[4]CC** の結晶構造. ラセミ体の結晶から(-)-AaAa 異性体のみを表示. (b) **t-[4]CC** の結晶・計算構造におけるピラミッド化の角度と二面角 (Φ) の POAV カラーマッピング.

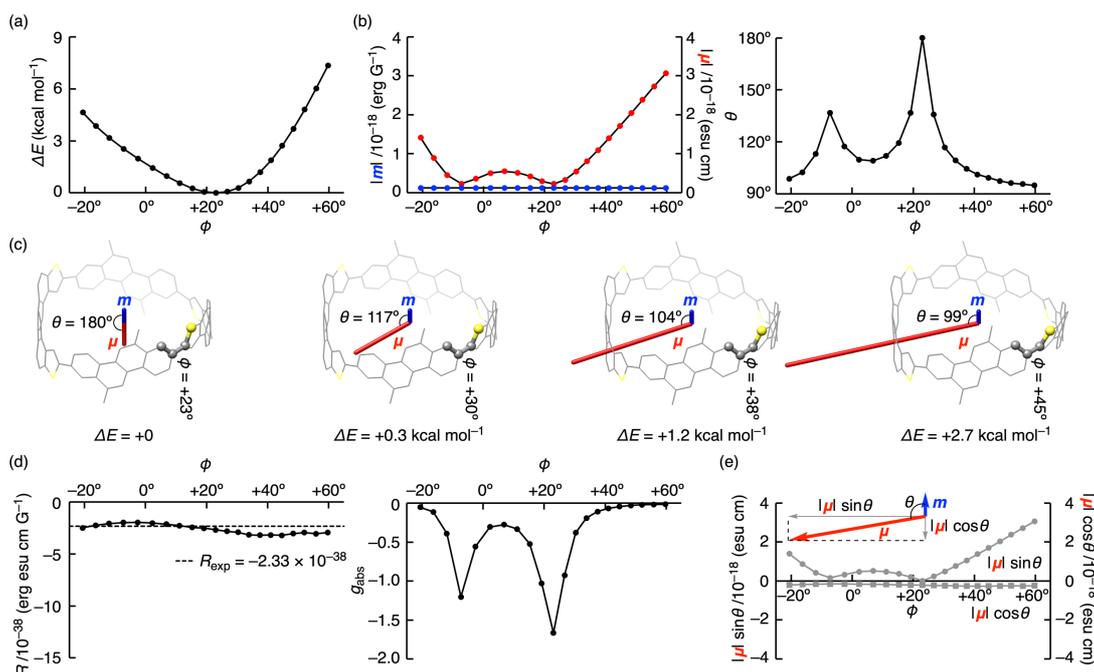


図 8. 二面角の捻れが **t-[4]CC** のキラル光学特性に与える影響. (a) エネルギー (ΔE) の Φ -依存性. (b) m , μ , θ の Φ -依存性. (c) スキャン計算により得られた分子構造. (d) R と g_{abs} の Φ -依存性. (e) $|\mu|\sin\theta$ と $|\mu|\cos\theta$ の Φ -依存性.

大きく依存しており, $\Delta E < 8 \text{ kcal mol}^{-1}$ の範囲内で最大値 1.67 から最小値 0.013 にまで減少していた. つまり, 1 つのビアリール結合の捻れでさえも $|g|$ 値が大きく減少する可能性があり, その時に R が変化することはないことが理論計算を通して明らかとなった.

さらに計算結果の解析を深めることで, R と $|g|$ 値の Φ -依存性を合理的に説明することを試みた. R は m , μ , θ により次の式から決定される.

$$R = |m||\mu|\cos\theta \quad \text{eq. 2,}$$

図 8b, 8e に示す通り, $|m|$ と μ の軸方向成分 ($|\mu|\cos\theta$) はビアリール結合の捻れによる影響を受けず, R が変化しないことをよく説明している. 一方で, 図 2b 中の eq. 1 に示した g 値の定義式は次の式に変形することができる.

$$g = \frac{4|m||\mu|\cos\theta}{|m|^2 + (|\mu|\cos\theta)^2 + (|\mu|\sin\theta)^2} \quad \text{eq. 3,}$$

図 8e に示す通り, 分母にある μ の垂直成分 ($|\mu|\sin\theta$) は構造変形に非常に敏感に

変化していた。つまり、 $|\mu|\sin\theta$ が構造変形の影響を受けやすいことが、 $|g|$ 値の実験値と理論値が一致しない要因であると考えた。

-薄膜トランジスタへの応用検討

t-[4]CC を構成する化合物 **2 (ChDT- α)**¹² は特異な HOMO 形態を有する高性能 p 型有機半導体であるため、**t-[4]CC** の有機半導体としての特性探索を行った。まず結晶構造に基づいた理論計算により、特定のダイマー間 (図 9, 実線矢印) のトランスファー積分が 10 meV 程度と算出された。したがって、例えば結晶の *a* 軸と *b* 軸の間と

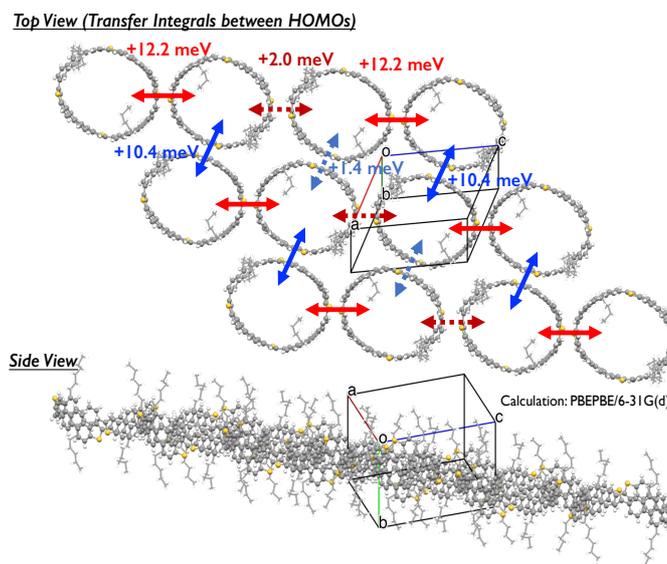


図 9. **t-[4]CC** 結晶構造中でのトランスファー積分 (計算レベル: PBE/PBE/6-31G(d)).

いった特定の方向にキャリアを輸送できる可能性があると考えられる。この予測を踏まえ、**t-[4]CC** の薄膜トランジスタへの応用を視野に入れて、エッジキャスト法¹⁴とギャップキャスト法¹⁵を用いた**t-[4]CC**の薄膜結晶化の検討を行った。検討の現段階では結晶性の薄膜は得られていないが、さらなる条件検討によって結晶性薄膜を作製できれば、理論計算の結果から予測された通り、有機半導体としての応用が期待できる。

結論

本研究では、ナノチューブ分子へ硫黄原子をドーピングして非対称化することによりキラル光学特性を操作できることを見出した。 $|g|$ 値の向上に理想的な関係性 $|m| \sim |\mu|$ を満たすよう、分子全体の μ を調整した分子デザインを行なった。デザインした分子**t-[4]CC**は立体選択的クロスカップリング反応により合成し、構造決定・異性体の分離を行なった。しかし、実験で得られた $|g|$ 値は理論予測と比較して予想外に小さかった。理論計算により、この差異は溶液中でのピアリール結

合の捻れに $|g|$ 値が非常に敏感であることが原因であると示唆された。今回の結果は、筒状構造の剛直性がさらなる $|g|$ 値の向上には不可欠であることを示すものであると考えている。また、結晶構造に基づいた理論計算と薄膜結晶化の検討により **t-[4]CC** の有機半導体としての機能探索を行った。本研究は今後の CPL 材料と有機半導体材料の開発を加速するための重要な知見となることが期待される。

なお、今回の結果の一部は *Angewandte Chemie International Edition* 誌で発表した¹⁶。

謝辞

本研究の遂行にあたって、指導教員である岡本敏宏准教授、磯部寛之教授には、多大なご支援・ご指導をいただいたことを深く感謝いたします。副指導教員である佃達哉教授、野崎京子教授にも、本研究の提案を許可いただいたこと、アドバイスをいただいたことを感謝いたします。X 線回折装置の使用にあたっては KEK のフォトンファクトリー (no. 2020G504) に、CPL 測定にあたっては広島大学 (関谷亮准教授、灰野岳晴教授、高田十志和教授) にご協力いただきました。最後に、自発融合研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

- [1] (a) Biot, J. B. *Mém. Acad. Sci.* **1835**, *13*, 39-175. (b) Pasteur, L. *C. R. Séances Acad. Sci.* **1848**, *26*, 535-538. (c) Pasteur, L. *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *24*, 442-459. (d) Pasteur, L. *Ann. Chim. Phys.* **1850**, *28*, 56-99.
- [2] Gal, J. *Helv. Chim. Acta* **2013**, *96*, 1617-1657.
- [3] Sánchez-Carnerero, E. M.; Agarrabeitia, A. R.; Moreno, F.; Maroto, B. L.; Muller, G.; Ortiz, M. J.; de la Moya, S. *Chem. –Eur. J.* **2015**, *21*, 13488-13500.
- [4] (a) Sato, S.; Yoshii, A.; Takahashi, S.; Furumi, S.; Takeuchi, M.; Isobe, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2017**, *114*, 13097-13101. (b) Sato, S.; Yoshii, A.; Takahashi, S.; Furumi, S.; Takeuchi, M.; Isobe, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2019**, *116*, 5194-5195.
- [5] Kogashi, K.; Matsuno, T.; Sato, S.; Isobe, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7385-7389.
- [6] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580-592.

- [7] Zhang, F.; Götz, G.; Winkler, H. D. F.; Schalley, C. A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6632-6635.
- [8] Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 757-759.
- [9] Ball, M.; Fowler, B.; Li, P.; Joyce, L. A.; Li, F.; Liu, T.; Paley, D.; Zhong, Y.; Li, H.; Xiao, S.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9982-9987.
- [10] Ball, M. L.; Zhang, B.; Xu, Q.; Paley, D. W.; Ritter, V. C.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10135-10139.
- [11] Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Yamasaki, T.; Isobe, H. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492.
- [12] Yamamoto, A.; Murata, Y.; Mitsui, C.; Ishii, H.; Yamagishi, M.; Yano, M.; Sato, H.; Yamano, A.; Takeya, J.; Okamoto, T. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700317.
- [13] (a) Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243-249. (b) Haddon, R. C. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4164-4165. (c) Mio, T.; Ikemoto, K.; Isobe, H. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1355-1359.
- [14] Uemura, T.; Hirose, Y.; Uno, M.; Takimiya, K.; Takeya, J. *Appl. Phys. Express* **2009**, *2*, 111501.
- [15] Soeda, J.; Uemura, T.; Mizuno, Y.; Nakao, A.; Nakazawa, Y.; Facchetti, A.; Takeya, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3681.
- [16] Fukunaga, T. M.; Sawabe, C.; Matsuno, T.; Takeya, J.; Okamoto, T.; Isobe, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* Published online (doi: 10.1002/anie.202106992).