

京都大学	博士（工学）	氏名	久保 拓夢
------	--------	----	-------

論文題目	Design and Synthesis of Helicene Derivatives with Excellent Chiroptical Properties (優れた円偏光発光を示すヘリセン誘導体の設計と合成)
------	---

(論文内容の要旨)

本論文はベンゼン環がオルト縮環した多環芳香族炭化水素であるヘリセンを用いて、優れたキラル光学特性を示す分子の設計指針の開拓とその合成を目的とし、(1) 量子化学計算を用いた電気遷移・磁気遷移の制御による優れた円偏光発光性分子の設計とその合成、(2) 強発光性ヘリセン誘導体の設計とその合成、(3) 優れたキラル光学特性を目指して設計した強発光ヘリセン誘導体の集積化に伴う蛍光・円二色性の変化について論じた結果をまとめたものであり、第1章の序論を含め6章で構成されている。

第2章では、蛍光が弱いことで知られるヘリセンの蛍光量子収率の向上を目的とし、[5]ヘリセンに置換基を導入し、蛍光特性に及ぼす影響を分子軌道の対称性の観点から論じた。量子化学計算により、無置換[5]ヘリセンのフロンティア軌道が擬縮退していることが明らかとなった。また、遷移前後の分子軌道の対称性が等しく、 $S_1 \rightarrow S_0$ が対称禁制遷移であることが明らかとなった。本章ではこの対称禁制遷移が[5]ヘリセンの低い蛍光量子収率 ($\Phi_f = 0.04$) の原因であると考え、置換基導入による分子軌道エネルギー準位の変化と電子遷移強度との関係について調査した。適切な位置に導入した電子求引基（ジシアノビニル基）により、LUMOとLUMO+1の擬縮退が解消され、さらに電子供与基（メトキシ基）の導入によりHOMOとHOMO-1の擬縮退が解消された。これにより $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移がLUMO→HOMO遷移単独となり、かつ対称性が異なるLUMOとHOMOの組み合わせとなったため、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が対称許容遷移となった。量子化学計算により強い電子遷移を起こすことが期待された[5]ヘリセン誘導体は実際に高い蛍光量子収率 ($\Phi_f = 0.23$) を示した。蛍光速度定数解析によると、無置換体 ($k_f = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) に比べて蛍光速度定数が増加しており ($k_f = 1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)、電子遷移の増強が確認された。一方で、同時に無輻射失活速度定数が増加したため ($k_{nr} = 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \rightarrow k_{nr} = 5.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)、蛍光量子収率の増加が抑制されていたことが明らかとなった。

第3章では、高い蛍光量子収率と高い円偏光発光非対称因子を両立するヘリセン誘導体の合成を目的とし、磁気許容かつ、部分的に電気許容の遷移を示す[7]ヘリセン誘導体の設計手法について論じた。第1章で用いた[5]ヘリセン誘導体は、らせん末端どうしの立体障害が小さく、室温において容易にラセミ化するため、キラル光学特性の調査に適していなかった。ここで本章ではエナンチオマーの安定性が高い[7]ヘリセンに対し、第2章で用いた手法を適用した。量子化学計算により、無置換[7]ヘリセンは無置換[5]ヘリセンと同様にフロンティア軌道が擬縮退しており、対称禁制遷移により蛍光が弱いことが明らかとなった。電子求引基（シアノ基）と電子供与基（メトキシ基）を適切な位置に導入することで、比較的高い電気遷移強度と高い磁気遷移強度を持つLUMO→HOMO遷移を示すことが期待された。実際に合成した[7]ヘリセン誘導体は比較的高い電気遷移に由来し、無置換[7]ヘリセン ($\Phi_f = 0.02$) と比較して高い蛍光量子収率 ($\Phi_f = 0.17$) を示した。さらに、エナンチオマーは高い円偏光発光非対称因子 ($|g_{CPL}| = 1.3 \times 10^{-2}$) を示した。電気遷移が磁気遷移と比較して強い一般的な有機分子の場合、電気遷移に対して磁気遷移が強いほど g_{CPL} が大きくなることが知られている。本章の化合物では電気遷移が強すぎず、かつ磁気遷移が強いため、良好な磁気遷移/電気遷移強度比を持つ $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移となった。このことが高い蛍光量子収率と円偏光発光非対称因子を両立できた理由だと考えられる。

第4章では、高い円偏光発光非対称因子を示す分子の設計手法の開拓を目的とし、円偏光発光非対称因子と分子骨格の対称性との関係性に着目した分子設計指針の提案と、その円偏光発光特性について論じた。円偏光発光非対称因子は良好な磁気遷移/電気遷移強度比に加え、その方向が平行もしくは反平行に近いほど大きくなることが知られている。ここで本章では、 D_2 対称性を持つ分子の電気遷移と磁気遷移の方向が全ての遷移で平行（反平行）になるという、群論に基づく知見に着目した。[5]ヘリセンをフェニレン架橋により二量化した8の字型ヘリセン二量体は D_2 対称性を持ち、量子化学計算により磁気遷移と電気遷移が反平行であることが確認された。また、架橋部分を含む大環状構造に由来する大きな磁気遷移により良好な磁気遷移/電気遷移強度比を示し、高い円偏光発光非対称因子が期待された。実際に合成した8の字型ヘリセン二量体は高い円偏光発光非対称因子 ($|g_{CPL}| = 1.5 \times 10^{-2}$) と比較的高い蛍光量子収率 ($\Phi_f = 0.08$) を示し、優れたキラル光学特性を示す分子の設計指針が示された。

第5章では、高い蛍光量子収率を示す円偏光発光分子の合成を目的とし、強いドナー・アクセプター型[5]ヘリセン誘導体の円偏光発光特性について論じた。第2章の強発光性[5]ヘリセン誘導体と同様に、電子求引基（シアノ基）と電子供与基（トリオクチルオキシフェニル基）を導入することで、ヘキサン中でカルボヘリセン誘導体として極めて高い蛍光量子収率を示した ($\Phi_f = 0.63$)。これは、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が許容遷移となったことに加え、無置換[5]ヘリセンと比べて無輻射失活速度定数に大きな増加が見られなかったことが理由として考えられる。置換基導入による励起状態のCT性の増加に伴い、極性溶媒中で蛍光波長の長波長シフトが見られた。さらに、極性溶媒中では無輻射失活速度定数の増加に伴う蛍光量子収率の減少が見られた（アセトニトリル溶液： $\Phi_f = 0.01$ ）。電子供与基として用いた置換フェニル基により立体障害が増加し、無置換[5]ヘリセン ($\Delta G_{298K}^\ddagger = 101 \text{ kJ mol}^{-1}$) と比べてラセミ化障壁が向上した ($\Delta G_{298K}^\ddagger = 126 \text{ kJ mol}^{-1}$)。これにより、エナンチオマーを室温で扱えるようになった。円偏光発光非対称因子は比較的高く ($|g_{CPL}| = 4.2 \times 10^{-3}$)、溶媒極性に対する依存性はほとんど見られなかった。これは、溶媒極性の変化に依存している無輻射失活速度定数が円偏光発光非対称因子と無関係であることが理由として考えられる。

第6章では、[5]ヘリセンのキラル光学特性の向上を目的とし、親水基を導入した強発光性[5]ヘリセンの凝集体の形成と、それに伴う蛍光・円二色性特性の変化について論じた。第5章で合成した化合物のオクチルオキシ基を親水基であるトリエチレングリコールへと変更することで、強発光性の両親媒性[5]ヘリセン誘導体を得た。第5章の化合物と同様に、溶媒極性の向上に応じて蛍光スペクトルの長波長シフトと、無輻射失活の促進に伴う蛍光量子収率の減少が見られた（ヘキサン溶液： $\Phi_f = 0.27$ 、水溶液： $\Phi_f = 0.01$ ）。約 $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ の高濃度水溶液を用いた吸収スペクトルの温度変化測定において、 75°C で下限臨界溶液温度 (LCST) 転移が確認された。蛍光強度は 70°C 以下の領域では温度上昇に伴い減少した一方で、 75°C 以上では LCST 転移に伴う蛍光量子収率の増加が見られた（室温： $\Phi_f = 0.010$ 、 90°C ： $\Phi_f = 0.016$ ）。一般的には温度上昇に伴い分子運動が活発化し、無輻射失活が促進されるため蛍光量子収率は減少するが、 75°C 以上では LCST 転移に伴う分子の凝集により無輻射失活が抑制される凝集誘起増強発光 (AIEE) が生じたと考えられる。一方で円二色性は LCST 転移に伴い減少した。これは凝集に伴う濃度の低下が原因として考えられる。

(論文審査の結果の要旨)

本論文はベンゼン環がオルト縮環した多環芳香族炭化水素であるヘリセンを用いて、優れたキラル光学特性を示す分子の設計指針の開拓を目的とし、(1) 量子化学計算を用いた電気遷移・磁気遷移の制御による優れた円偏光発光性分子の設計とその合成、(2) 強く発光するヘリセン誘導体の設計手法の開拓とその合成、(3) 優れたキラル光学特性を目指して設計した強発光ヘリセン誘導体の集積化に伴う蛍光・円二色性の変化について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な結果は以下のとおりである。

第2章では、[5]ヘリセン誘導体の蛍光特性に及ぼす置換基の違いによる影響を、量子化学計算を用いて分子軌道の対称性の観点から議論した。適切な置換基の導入により、フロンティア軌道の擬縮退が解消され、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が対称性の異なる LUMO-HOMO 間で生じるようになった。これにより $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が対称許容となり、高い蛍光量子収率を示すことが予測された。合成により、無置換体 ($\Phi_f = 0.04$) に比べ、実際に高い蛍光量子収率 ($\Phi_f = 0.23$) を示す[5]ヘリセン誘導体を得た。

第3章では、高い蛍光量子収率と高い円偏光発光非対称因子を両立するヘリセン誘導体の合成を目的とし、磁気遷移が大きく、かつ部分的に電気許容となるような遷移を示す[7]ヘリセン誘導体の設計指針について議論した。適切な置換基により、磁氣的に許容、かつ電氣的に部分許容な $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移を持つ[7]ヘリセンを設計できた。実際に高い円偏光発光非対称因子 ($|g_{CPL}| = 1.3 \times 10^{-2}$) と蛍光量子収率 ($\Phi_f = 0.17$) が両立できた。

第4章では、電気遷移・磁気遷移と分子骨格の対称性との関係性に着目した分子設計指針について議論した。 D_2 対称性を持つ分子は群論によると、電気・磁気遷移の向きが常に平行(または反平行)であることに着目し、[5]ヘリセンをフェニレン架橋で二量化した D_2 対称性の分子を設計した。合成により、実際に高い円偏光発光非対称因子を実現した ($|g_{CPL}| = 1.5 \times 10^{-2}$)。

第5章では、高い蛍光量子収率を示す円偏光発光分子の合成を目的とし、強いドナー・アクセプター型[5]ヘリセン誘導体の円偏光発光特性を調査した。第2章と同様に、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が許容遷移となり、非常に高い蛍光量子収率を示した ($\Phi_f = 0.63$)。また、励起状態の CT 性により、円偏光発光非対称因子を維持したまま発光の溶媒依存性が確認された。

第6章では、凝集によるキラル光学特性の向上を目指し、両親媒性[5]ヘリセン誘導体の発光・円二色性特性を調査した。両親媒性[5]ヘリセン誘導体の水溶液は高温において LCST 転移による凝集を示し、蛍光増強と、濃度低下による円二色性の減少が見られた。

以上、本論文はヘリセンの円偏光発光特性の向上に関して、分子軌道の対称性、形状という観点から新たな設計手法を示した研究であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。