

京都大学	博士 (工学)	氏名	和田 圭介
論文題目	Substituent-Dependent Optical Responses of Pillar[n]arenes (置換基に依存した光学応答を示すピラー[n]アレーン)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士論文は、ピラー[n]アレーンを構成単位とする光学応答材料の合成と、その刺激応答を報告している。</p> <p>シクロデキストリン、ククルビット[n]ウリル、クラウンエーテル、カリックス[n]アレーンなどの環状ホスト分子は、そのホスト-ゲスト錯体形成能から光学応答材料の有望な構成単位である。光学特性を持った置換基を環状ホスト分子に導入することが可能であるため、環状ホスト分子を足場として光学応答材料を創成することは有効な戦略である。その中でも、ピラー[n]アレーンは官能基導入の自由度 (収率や位置選択性) が高いことやゲスト分子に対して高い選択性を有することから光学応答材料の研究対象とされてきている。本論文は、光学応答材料の創成を目的としてピラー[n]アレーンの置換基による効果を検討している。特に、①ジアルコキシベンゼンのドナー性を有した電荷移動 (CT) 錯体の形成、②置換基に点不斉を導入することによる動的な面性不斉の発現の 2 点を焦点とした光学応答材料の創成手法がまとめられている。第 1 章を General Introduction としており、第 2 から 8 章の概要を以下に示す。</p> <p>第 2 章では、ベンゾキノンユニットを 1 つ含むピラー[6]アレーンのメカノクロミズムとベイポクロミズムを組み合わせることにより色変化可能な芳香族蒸気検出システムの開発を行った。ピラー[6]アレーンの 1 ユニットのキノン化することで、ジアルコキシベンゼンユニットとの CT 錯体の形成により暗赤色に着色させた。この暗赤色はすり潰しによって明橙色への色変化し、メカノクロミズムを示すことが分かった。すりつぶし前の粉末に対してベンゼン、シアノベンゼン、フルオロベンゼンの芳香族蒸気を曝露すると、暗赤色から明橙色への明瞭な色変化が観測された。一方で、<i>p</i>-キシレン、安息香酸メチル、<i>p</i>-ジフルオロベンゼン蒸気を曝露した場合、色変化はほとんど見られなかった。そこで蒸気を曝露する前にすりつぶしによって明橙色に調整し、<i>p</i>-キシレン、安息香酸メチル、<i>p</i>-ジフルオロベンゼン蒸気を曝露すると、明橙色から暗赤色への明瞭な色変化を観測することができた。以上の知見に基づきメカノクロミズムを用いて始状態の色を調整することで計 6 種類の芳香族蒸気の吸着を目視で確認できる新たなベイポクロミックシステムを構築した。</p> <p>第 3 章では、ピラー[5]アレーンの 1 ユニットに対して鈴木-宮浦カップリングにより共役系置換基の導入を行った。この分子は励起状態において共役系置換基が環内部に入り込んだ自己包接錯体構造を形成することが明らかとなった。その結果、共役系置換基部位からの局所励起 (LE) 発光に加え、共役系置換基とジアルコキシベンゼンユニットとの距離が近接することに由来したエキサイプレックス (EX) 発光を示すことが明らかになった。低温ではこの励起状態での自己包接錯体形成は抑制されるため、EX 発光が減少し、LE 発光が増加した。加えて、ゲスト分子の添加によっても自己包接錯体形成が阻害され、二重発光強度の比 (LE 発光/EX 発光) が劇的に変化することを見出した。</p> <p>第 4 章では、アクセプター性を有するリン光分子液体をドナー性のジアルコキシ基を有するピラー[5]アレーンに包接させることで赤色に着色した CT 結晶を形成した。得られた結晶は CT 性の発現により、リン光発光を示さなかった。一方で、ピラー[5]アレーンの競争ゲストであるヘキサン蒸気を暴露することにより、結晶から液体のリン光分子が押し出され固液相分離が進行した。その結果、リン光がターンオンする挙動を観測した。さらに蒸気応答のリアルタイム顕微鏡</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	和田 圭介
<p>観察により、結晶形態の変化と液体の放出が可視化され、蒸気に誘起された固液相分離が明らかになった。本研究は液体発光分子と環状ホスト分子の組み合わせが刺激応答材料になる、新たなコンセプトを示したものである。</p> <p>第5章では、ピラー[6]アレーンの1ユニットに対して鈴木-宮浦カップリングにより共役系置換基の導入を行った。この共役系置換基の嵩高さはユニットの回転運動による面性不斉の反転を抑制するのに十分な大きさであり、キラルカラムによるピラー[6]アレーンの光学分割を初めて実証した。得られたエナンチオマーは120℃の高温条件下においてもラセミ化が進行せず安定な面性不斉を有することが示された。さらに、分割後の円偏光二色性(CD)スペクトルは温度によって応答を示し、高温で強度が減少することが分かった。一方で、室温に戻すと初期の強度まで回復した。これらの結果はラセミ化が進行していないことを意味しており、CD強度の減少は、共役系置換基が導入されたユニット以外の5つのユニットの運動によるものであると考えられた。</p> <p>第6章では、ピラー[n]アレーン ($n=5, 6$) の1ユニットに対して鈴木-宮浦カップリングによりビチオフエン骨格の導入を行った。その他のユニットにトリエチレンオキシド鎖を導入することにより、室温で液体として存在することが明らかとなった。これらの分子はビチオフエン骨格に由来する発光特性を示すほか、ユニットの回転運動が抑制され、光学分割が可能であった。これにより面性不斉を有する大環状の分子液体を初めて合成することに成功した。</p> <p>第7章では、ピラー[5]アレーンの4ユニットに対して側鎖に点不斉を導入し、残り1つのユニットにアルキルアジド基を導入した。このピラー[5]アレーンの面性不斉対は (S, pS) と (S, pR) とのジアステレオマーの関係であり、鎖長の短いゲスト溶媒であるジブロモエタンやジブロモプロパン中では (S, pR) が多く存在した。一方で、長鎖のゲスト溶媒であるジブロモブタン、ジブロモペンタン、ジブロモヘキサン中では (S, pS) が安定であり、ゲスト溶媒鎖長に依存した面性不斉の反転が可能であった。更に、嵩高い置換基をクリック反応により導入することで、誘起した面性不斉を固定することに成功した。また、嵩高い置換基の導入前に結晶化を行うことで95% <i>de</i> と高度な偏りで面性不斉を固定できることも明らかになった。</p> <p>第8章では、側鎖に点不斉を導入したピラー[5]アレーンと軸分子を結晶化させ、固相反応によりキャッピング反応を行うことで、ジアステレオ選択的なロタキサン合成方法を確立した。結晶化の段階では密にピラー[5]アレーンがパッキングした[3]擬ロタキサンが形成できた。この[3]擬ロタキサンのピラー[5]アレーンがとり得る3つのコンフォメーションの組み合わせ[(S, pR), (S, pR)], [(S, pS), (S, pR)], [(S, pS), (S, pS)]について計算を行うと、[(S, pS), (S, pS)]が圧倒的に安定であることが分かった。このような[3]擬ロタキサンの構造は溶液ではとり得ることができないため、ジアステレオ選択的な合成は結晶化に起因することが明らかとなった。一方で、キャッピング反応によるロタキサン合成の際に結晶化で得られた[3]擬ロタキサンを溶媒に溶かしてしまうと面性不斉を保持することができなかった。これにより、固相反応を用いることで面性不斉を保持したままロタキサンを形成できることを明らかとした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、ピラー[n]アレーンを構成単位とする光学応答材料の合成と、置換基に依存した刺激応答を纏めたものである。特に、①ジアルコキシベンゼンのドナー性を用いた電荷移動 (CT) 錯体の形成、②置換基に点不斉を導入することによる動的面性不斉の発現の 2 点を焦点とした光学応答材料の創成手法がまとめられている。本研究により得られた結果の概要は以下のとおりである (第 1 章は **General Introduction** である)。

第 2 章ではベンゾキノンユニットを 1 つ含むピラー[6]アレーンはジアルコキシベンゼンユニットとの CT 錯体形成により暗赤色に着色し、メカノクロミズムとベイボクロミズムを示した。これら 2 つを組み合わせることで色変化による芳香族蒸気検出システムを開発した。

第 3 章では 1 ユニットに共役系置換基が導入されたピラー[5]アレーンが、励起状態において共役系置換基が環内部に入り込んだ構造を形成し、エキサイプレックス発光を示した。一方でゲスト分子の添加はこのエキサイプレックス形成を阻害し発光色の変化を示すことが分かった。

第 4 章ではアクセプター性を有するリン光分子液体とドナー性のジアルコキシ基を有するピラー[5]アレーンにより包接錯体の CT 結晶を作成した。競争ゲストであるヘキサン蒸気を暴露することにより、液体のリン光分子が押し出され、リン光がターンオンする挙動を観測した。

第 5 章では嵩高い置換基の導入により、ピラー[6]アレーンの光学分割を初めて実証した。円偏光二色性 (CD) スペクトルは高温で強度が減少し室温に戻すと初期の強度まで回復した。

第 6 章ではピラー[n]アレーン ($n=5, 6$) の 1 ユニットに対してビチオフェン骨格の導入し、その他のユニットにトリエチレンオキシド鎖を導入することにより、面性不斉を有する大環状の分子液体を初めて合成することに成功した。

第 7 章では側鎖に点不斉を導入し、ピラー[5]アレーンの面性不斉対を (S, pS) と (S, pR) とのジアステレオマーの関係にし、ゲスト溶媒による面性不斉の誘起を可能にした。嵩高い置換基をクリック反応により導入することで、誘起した面性不斉を固定することに成功した。嵩高い置換基の導入前に結晶化を行うことで 95% *de* と高度な偏りで面性不斉を固定できることも明らかになった。

第 8 章では側鎖に点不斉を導入したピラー[5]アレーンと軸分子を結晶化させ、固相反応によりキャッピング反応を行うことで、ジアステレオ選択的なロタキサン合成方法を確立した。結晶化の段階では密にピラー[5]アレーンがパッキングした[3]擬ロタキサンが形成できた。この[3]擬ロタキサンのピラー[5]アレーンがとり得る組み合わせのうち[(S, pS), (S, pS)]が圧倒的に安定であることが分かった。このような[3]擬ロタキサンの構造は溶液ではとり得ることが出来ないため、ジアステレオ選択的な合成が結晶化に起因することが明らかとなった。

以上、本論文はピラー[n]アレーンを構成単位として光学応答材料を合成し、その置換基に依存した刺激応答を報告している。これらの成果は光学応答材料の創成に当たって置換基選択の重要性を明確に示したものであり、環状ホスト分子を用いた光学応答材料開発において重要な知見を与える。本論文は学術上、實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6年2月19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。