

平成 29 年度博士学位論文

フォトクロミックオリゴチアゾールにおける  
キラリティーの発現と動的制御に関する研究

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

橋元 祐一郎

# 目次

第1章 序論.....	3
1-1 はじめに.....	3
1-2 フォトクロミック分子について.....	4
1-3 機能性フォルダマーについて.....	6
1-4 フォトクロミックオリゴチアゾールについて.....	8
1-5 研究目的.....	10
1-6 参考文献.....	11
第2章 フォトクロミックテトラチアゾールによる $\pi$ - $\pi$ スタッキングの動的な光制御.....	14
2-1 本章の目的.....	14
2-2 学術的背景と研究意義.....	14
2-3 分子設計と骨格・発色団の検討.....	20
2-4 構造評価および NMR 分析.....	31
2-5 光学特性.....	33
2-6 まとめ.....	40
2-7 実験項.....	41
2-8 合成項.....	42
2-10 参考文献.....	60
第3章 ユーロピウム錯体間にはたらくキラル相互作用の光制御.....	62
3-1 本章の目的.....	62
3-2 学術的背景と研究意義.....	62
3-3 分子設計と戦略.....	66
3-4 フォトクロミック配位子の構造評価とフォトクロミック特性.....	71
3-5 キラルフォトクロミック Eu <sup>III</sup> 錯体の構造評価.....	76
3-6 キラルフォトクロミック Eu <sup>III</sup> 錯体の光学特性.....	79
3-6 二核錯体の配位構造の考察.....	82
3-7 $\beta$ -ジケトナト配位子の構造による光学特性変化.....	85
3-8 キラルフォトクロミック Nd <sup>III</sup> 錯体の光学特性.....	92
3-9 まとめ.....	95
3-10 実験項.....	96
3-11 合成項および構造評価に関する補足.....	97
3-13 参考文献.....	109
第4章 総括と今後の展望.....	112
4-1 本論文のまとめ.....	112
4-2 今後の展望.....	114
4-2-1 光応答性凝集構造の形成と増強円偏光発光の光制御.....	114
4-2-2 環状型フォトクロミックフォルダマーに関する研究.....	116

4-3 参考文献.....	117
目錄.....	118
謝辭.....	119

## 第1章 序論

### 1-1 はじめに

分子システムによって生み出される新たな技術および学問は、人類の社会生活に大きく貢献する。例えば、2010年ノーベル化学賞を受賞した鈴木章教授、根岸英一教授、リチャード・ヘック教授らによるクロスカップリング反応の確立によって、多様な分子デザインを可能にし、化学の発展に大きく貢献している (Figure 1-1)<sup>1</sup>。それに伴う

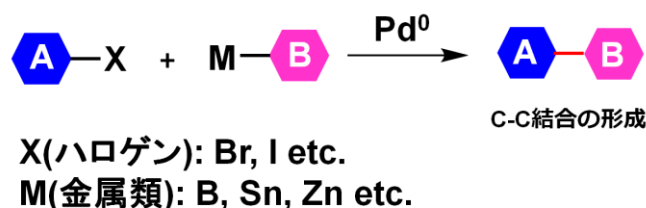


Figure 1-1. Pd<sup>0</sup>触媒を利用したクロスカップリング反応の概略

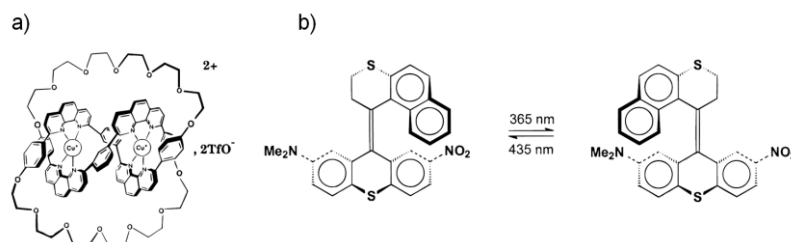


Figure 1-2. a) ソバージュ教授らが設計したカテナンの構造例  
b) フェリंगा教授らが設計した分子スイッチングの例

波及効果として、有機エレクトロニクス分野の進展<sup>2</sup>、新たな医薬品<sup>3</sup>、生体マーカーの開発<sup>4</sup>等の我々の社会生活に直接感じるところにまでに及んでいる。よって、分子レベルで自由自在にものづくりをすることは、社会技術の進展に密接している。

分子でものを創ることは、技術発展のみならず新たな学術領域の創出にも貢献する。特に、分子の動きを制御する研究は、生体现象を解明する上での基盤研究であり、分子の特性を決める上でも重要である<sup>5</sup>。逆に、高効率で行われる生体反応や生物の特徴を模倣するバイオミメティクス研究についても進展が目覚ましい<sup>6</sup>。その一端として、2016年度のノーベル化学賞では”分子でメカニカルな機構を模倣する基礎研究”という超分子化学分野が受賞対象となり、その分野に大きな貢献をもたらした、ジャンピエール・ソバージュ教授、ベン・フェリंगा教授、J・フレーザー・ストッダート教授が選出された。受賞者らの研究内容は、一貫して分子を創ることであり、ユニークな大環状化合物であるカテナンの合成手法から (Figure 1-2a)<sup>7</sup>、分子の動きを外部刺激で制御する分子スイッチング技術が含まれている (Figure 1-2b)<sup>8</sup>。社会的な実用化には程遠い研究分野ではあるが、分子の美しさから生み出される化学現象に、世界中の研究者が注目している。

分子の動きを制御する研究としては、古くから知られた異性化反応が用いられている。特に *cis-trans* の幾何異性化は分子構造変化を顕著に引き起こし、物理化学特性を大きく変えることができる。フェリंगा教授らが提唱した分子スイッチング技術にも、

オレフィンによる *cis-trans* 光異性化反応が利用されている<sup>9</sup>。光による異性化反応を示す分子は多種多様であり、特に光によって可逆に生じる反応はフォトクロミズムと言われている。この現象を利用した分子システムは数多く報告されており、本研究においてもフォトクロミズムを基盤とした新たなスイッチング分子の創成を目的として研究展開をしてきた。次項では、具体的なフォトクロミック分子について概説する。

## 1-2 フォトクロミック分子について

フォトクロミズムは一般的に、“光による可逆な色の変化”と定義され、この特性を示す分子をフォトクロミック分子と言う<sup>10</sup>。このような現象を示す分子は古くから知られており、1867年に Fritzsche らによって、テトラセンの光による色の退色および暗所で着色する現象が初めての報告例である<sup>2,11</sup>。一方、1950年頃に有機合成手法が徐々に確立していく中、同時期に Fischer および Hirshberg らが精力的にスピロピラン誘導体(Figure 1-3a)の合成を行っており、この研究成果が現在までのフォトクロミック研究の発端となった<sup>12</sup>。また、Hirshberg は“フォトクロミズム”を提唱したことでも知られている。1960年から1980年ごろには分光装置の発展に伴い、フォトクロミック分子の光学特性が注目

されはじめ、光耐久性の向上を図る研究が行われた。その中で、1988年に入江らが、室温における着色状態の半減期が1900年と非常に長く、高い熱安定性、光耐久性、高速応答性を示すといったフォトクロミック分子の代表格のジアリールエテン(Figure 1-3b)を報告した<sup>13</sup>。2000年代を超えると、ユニークなフォトクロミック分子が数多く報告されるようになり、阿部らのグループがイミダゾールユニットのラジカルの解離および再結合を利用した、高速熱消色型フォトクロミック分子(Figure 1-3c)

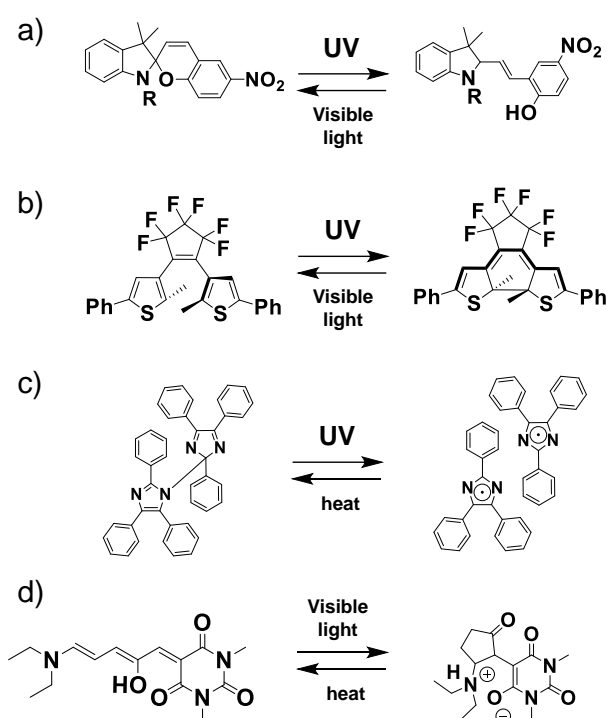


Figure 1-3. フォトクロミック分子の構造と光反応 a) スピロピラン誘導体 b) ジアリールエテン c) ヘキサアリールイミダゾール d) 可視光応答性フォトクロミック分子(DASAs)

を報告している<sup>14</sup>。また、Alaniz らによって、光によって分子の大きさおよび極性が劇的に変化する新たな分子骨格を有するフォトクロミック分子(Figure 1-3d)の開発に成功している<sup>15</sup>。このように、フォトクロミック分子は、時代の流れと共に進化を続けている。

フォトクロミック分子にさまざまな機能を持たせたハイブリッド型分子も数多く報告されている<sup>16</sup>。ジアリールエテン系フォトクロミック分子は、異性体間における電子構造および分子構造が大きく変化的ことから、物理化学特性を可逆に変調する分子として最適である。特にジアリールエテンと発光性色素を組み合わせて、発光特性を変調した研究は数多く報告されている<sup>17</sup>。河合、入江らは、発光性分子としてエチニルアントラセンをジアリールエテンに導入した分子を報告している(Figure 1-4a)<sup>18</sup>。光照射前はアントラセン由来の強い発光を示すが、紫外光を照射することで、アントラセンからの発光が劇的に消光することが示された。これは、光照射によって生成したジアリールエテン異性体への蛍光共鳴エネルギー移動によるためである。この分子システムにより単一分子での発光 ON-OFF スwitchingを達成し(Figure 1-4b), 分子レベルの記憶媒体の構築が可能であることが示された。

一方、キラルユニットをフォトクロミック分子に導入することで、光反応プロセスにもキラリティーを発現することができる。Feringa らは、嵩高い非対称型アルケンの骨格検討およびその *cis-trans* 異性化反応について精力的に研究している<sup>19</sup>。特に、光照射によりヘリセン骨格を形成するアルケンの光異性化反応においては、分子の回転方向を一方向に制御することに成功している(Figure 1-5a)。この研究は、分子の回

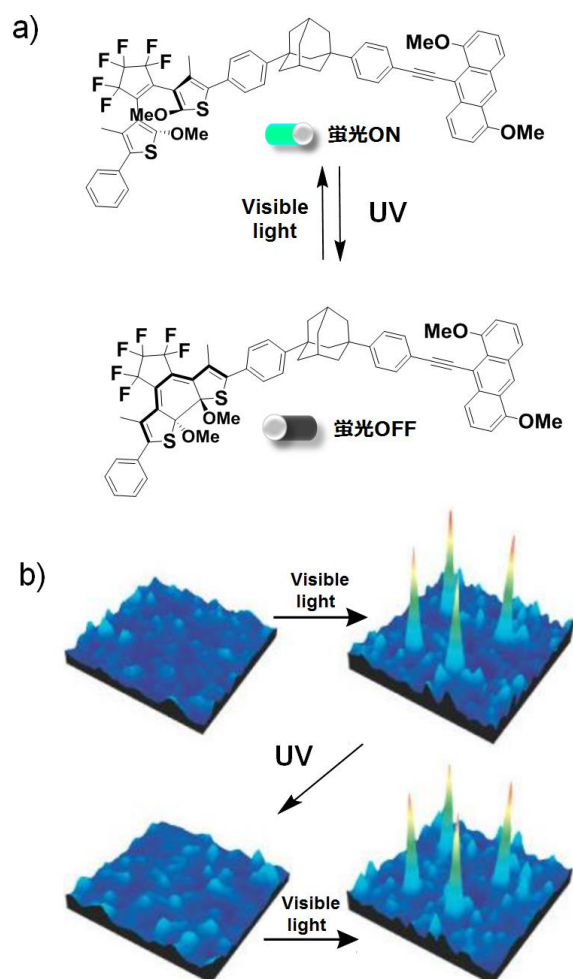


Figure 1-4. a) 発光スイッチング特性を示す分子構造と光反応 b) 単一分子からの発光観測およびそのスイッチング特性

転方向を初めて制御した例であり、現在までの分子メカニカル、分子レベルでの情報伝達システム等に大きく貢献している<sup>20</sup>。また、ジアリールエテン骨格を利用したキラリティー分子も数多く報告されている<sup>16, 21</sup>。6 $\pi$ 電子環状反応に基づく光反応は、シクロヘキサジエンのらせんの巻き方向に従い、光生成物を生成する(Figure 1-5b)。ジアステレオ選択的に光反応を進行させる方法として、ジアリールエテンの側鎖にキラリティーを1つまたは2つ導入することで、溶液、結晶およびゲル中で達成されている<sup>16, 22</sup>。特に興味深い例として、横山らがベンゾチオフェンの光反応点部位に直接キラリティーを導入したジアリールエテンでは、極性溶媒中において、100%ジアステレオ選択的に光反応が進行することが示された(Figure 1-5c)<sup>23</sup>。このように、光スイッチング分子にキラリティーを導入することで、一方向性という偏りを持った特性を制御することが可能である。

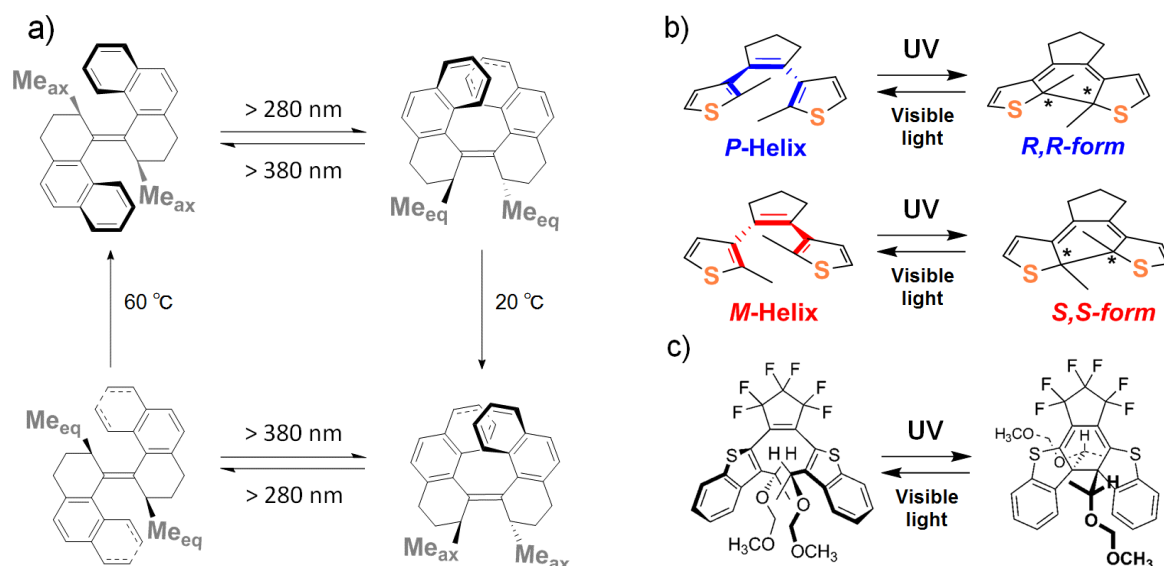


Figure 1-5. a) 分子モーターの光異性化過程 b) ジアリールエテンのジアステレオ選択的なフォトクロミック反応 c) ジアステレオ選択的なフォトクロミック反応を示す分子例

### 1-3 機能性フォルダマーについて

前項ではフォトクロミック分子に関しての概説を行い、光で機能およびキラリティー特性を制御する例を示した。一方で生体反応に目を向けると、1分子で機能を発現するより、多分子または超分子構造を形成することで、分子間で情報の伝達、記録、増幅といった機能を発現する。その機能発現の根幹には、たんぱく質やDNAの高次構造があり、生体反応を効率よく行う場としても機能する。このユニークな生体现象を解明またはユニークな人工分子を創成する模範として、フォルダマーが注目されて

いる。フォルダマーとは、生体の二次構造( $\alpha$ -ヘリックス,  $\beta$ -シート等)のような、特定の構造を形成する能力を持つ人工分子のことを指す<sup>24</sup>。特定の構造を形成するための駆動力としては、分子内または分子間の弱い相互作用を利用している。その中でも、アミド結合を通じた水素結合, 芳香族化合物の $\pi$ 電子による $\pi$ - $\pi$ 相互作用は、折りたたまれた構造を形成する上で重要な相互作用である<sup>25</sup>。Huc らのグループでは、らせん型に折りたたまれたフォルダマーを系統的に合成しており<sup>26</sup>、フォルダマー研究をホスト・ゲスト化学に発展させている。特に、らせん型フォルダマーのキラリティーに応じて、キラル分子を選択的に包括できることを報告している(Figure 1-6a)<sup>27</sup>。一方、前田らは $\pi$ 共役化合物にアニオンを認識できる部位を導入し、アニオンを駆動力としてらせん型のフォルダマーを形成させることに成功している(Figure 1-6b)<sup>28</sup>。また、アニオンのカウンターカチオンにキラルユニットを導入していることから、らせんの巻

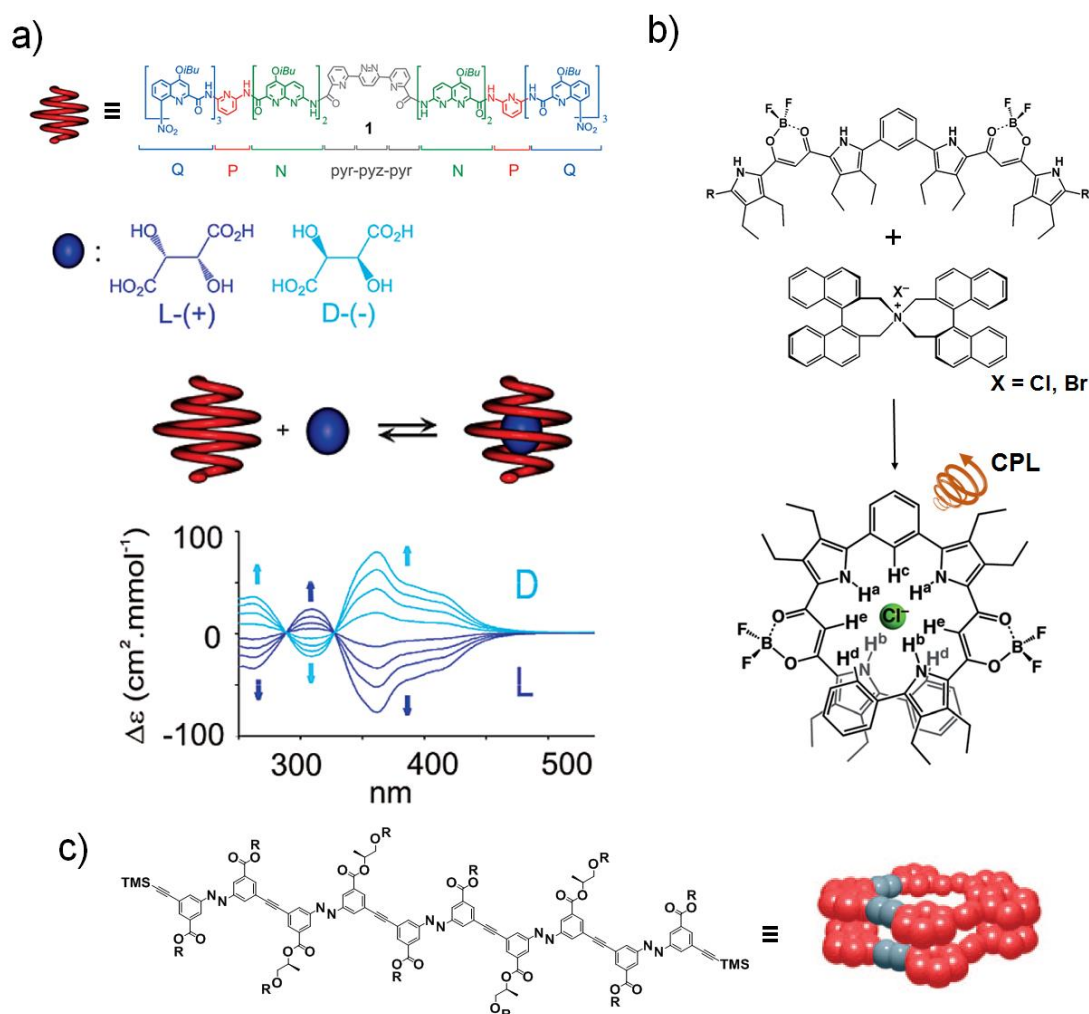


Figure 1-6. a) フォルダマーによるジアステレオ選択的なゲスト分子の認識 b) アニオンを駆動力とするらせん型フォルダマー形成および円偏光発光(CPL)発生 c) アゾベンゼンを主骨格とする光応答性フォルダマーの分子構造



き方向に偏りを生じさせ、円二色性吸収(CD)および円偏光発光(CPL)の観測に成功している。

一方で、フォルダマーに光応答性ユニットを導入することで、劇的な構造変化を誘起させる研究も行われている。特に、アゾベンゼンの *cis-trans* 異性化反応を利用した例が大多数を占めている<sup>29</sup>。Hecht らはアゾベンゼンを主骨格とした光応答性フォルダマーを報告しており、光によってらせん構造と非らせん構造を可逆に制御できることを見出した(Figure 1-6c)<sup>30</sup>。光応答性フォルダマーは大きな構造変化を誘起できる新たな分子スイッチングユニットとして期待できる。

#### 1-4 フォトクロミックオリゴチアゾールについて

フォルダマーを形成する駆動力である非共有性結合を利用することで、フォトクロミック分子の高感度化に成功している<sup>31,32,34</sup>。河合らのグループでは、ヘテロ分子間に働く弱い静電的相互作用を利用して、フォトクロミックの分子構造制御を行っている<sup>31</sup>。特に、ベ

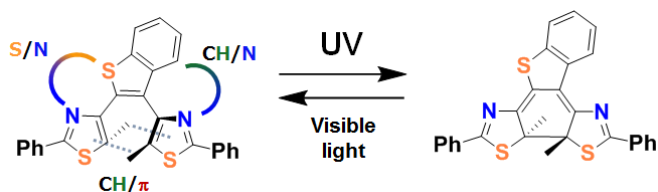


Figure 1-7. 高感度な光応答性を示すフォトクロミック分子の構造と分子内に存在する弱い相互作用

ンゾチオフエンに 2 つのフェニルチアゾールユニットを導入したターアリーレン系フォトクロミック分子において、100%の量子収率で  $6\pi$ 電子環状反応を示すことを報告している(Figure 1-7)<sup>32</sup>。これは、創薬分野でよく利用される S-N 原子による相互作用<sup>33</sup>、CH- $\pi$ および N-H 原子間にはたらく静電的相互作用を組み合わせ、反応活性なコンホメーションの固定化によって達成されている。その他にも、2-フェニルチアゾールを 3 つ組み合わせたターアリーレン(**T3**)においても比較的高い光反応性を示している<sup>34</sup>。一方で、分子内相互作用は反応不活性な構造に誘導してしまう欠点があり、逆に光反応性の低下を引き起こすことが分かっている。それを改善する目的として、**T3** の骨格を伸張させたオリゴ(2-フェニルチアゾール)系の構築を行っており、2-フェニルチアゾールユニットを一つ伸張させたテトラ(2-フェニルチアゾール)(**T4-1**)は、らせん型の光反応活性なコンホメーションを形成することを報告している<sup>35</sup>。光反応性について、反応不活性なコンホメーションが安定な **T3** に比べて向上することが示された。次に分子構造について着目すると、S-N 相互作用等の他に対面するフェニル基同士に $\pi$ - $\pi$ 相互作用が存在し、これらの相互作用によって折りたたまれたらせん構造を形成することがわかった。さらに、2-フェニルチアゾールユニットを連結させたオリゴ(2-フェニルチアゾール)においても、らせん構造を形成し、同様なフォトクロミ

ック特性を有していることが示された<sup>36</sup>.

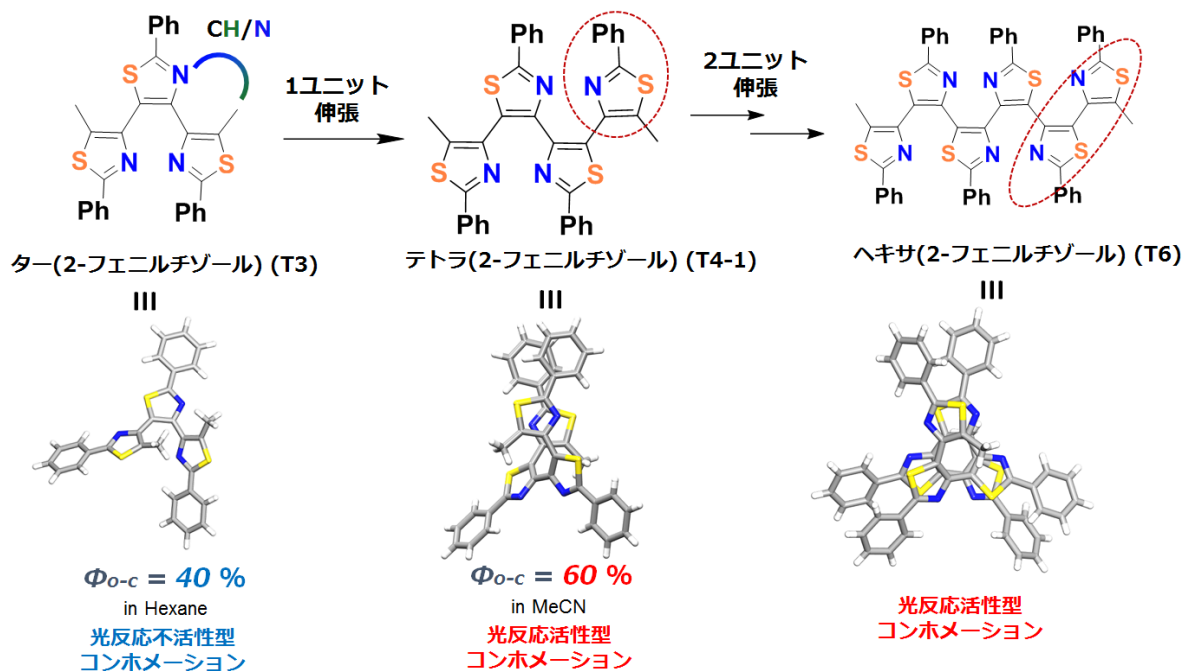


Figure 1-8. オリゴ(2-フェニルチアゾール)の分子構造と立体構造

一方、**T4-1** のらせん構造に着目して、キラルな基を導入したテトラ(2-フェニルチアゾール)(**T4-2-R, -S**)も報告しており、らせんの巻き方向制御に成功している<sup>35</sup>。さらに、光によってらせん構造(**T4-2-R, -S-o**)と非らせん構造(**T4-2-R, -S-c**)という大きな分子構造およびキラリティー変化が生じるため、円二色性についても顕著な変化が見られた。よって、**T4** 骨格は大きな構造変化を誘起する新たなキラルスイッチングユニットであり、光応答性フォルダマーの基盤骨格としても期待できる。

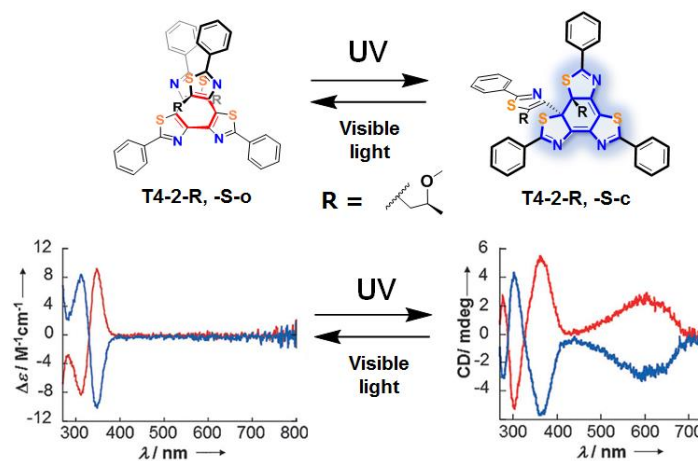


Figure 1-9. キラルなテトラ(2-フェニルチアゾール)(**T4-2**)の分子構造と光照射によるその円二色性変化

## 1-5 研究目的

本研究の目的は、フォルダマーの一つであるフォトクロミックテトラ(2-フェニルチアゾール)(**T4-1**)を用いて新たな分子システムを構築することである。その背景として、フォルダマーを基盤として機能性を発現させる研究は、分子設計と機能面の両立が難しく発展途上である。一方、ジアリールエテンを基盤とした  $6\pi$  電子環状反応系で大きな構造変化に伴う発光特性およびキラルスイッチングは達成されていない。そこで、**T4-1** 骨格を基盤に分子スイッチングが達成できれば、両者の研究に新たな道筋を示すことができる。本研究では、“大きな構造変化”を最大限に活かす分子設計を行い、その変化に伴う機能面の光制御を行うことを目的とした(Figure 1-10)。また、らせん構造のキラリティーにも着目し、大きな構造変化とキラリティーの両者を同時に制御できる分子設計を行った。この研究のアウトプットとして、キラルな発光である円偏光発光を発生および変調できる新たな分子システムの構築を目指した。

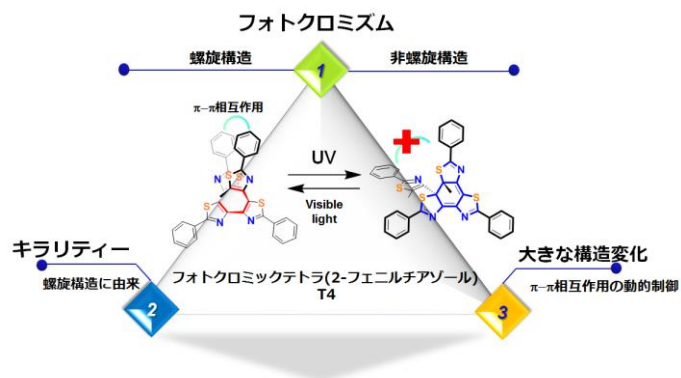


Figure 1-10. フォトクロミックテトラ(2-フェニルチアゾール)(**T4-1**)の特徴

な構造変化に伴う発光特性およびキラルスイッチングは達成されていない。そこで、**T4-1** 骨格を基盤に分子スイッチングが達成できれば、両者の研究に新たな道筋を示すことができる。本研究では、“大きな構造変化”を最大限に活かす分子設計を行い、その変化に伴う機能面の光制御を行うことを目的とした(Figure 1-10)。また、らせん構造のキラリティーにも着目し、大きな構造変化とキラリティーの両者を同時に制御できる分子設計を行った。この研究のアウトプットとして、キラルな発光である円偏光発光を発生および変調できる新たな分子システムの構築を目指した。

## 1-6 参考文献

1. a) N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457–2483. b) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.*, 1982, **15**, 340–348. c) K. F. Heck and J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 2320–2322.
2. a) I. Maluenda and O. Navarro, *Molecules*, 2015, **20**, 7528–7557. b) M. M. Russew and S. Hecht, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3348–3360.
3. J. Chan, S. C. Dodani and C. J. Chang, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 973–984.
4. T. Burckhardt, K. Harms and U. Koert, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 4674–4677.
5. a) D. H. Qu, Q. C. Wang, Q. W. Zhang, X. Ma and H. Tian, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7543–7588. b) X. Ma and Y. Zhao, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7794–7839.
6. a) L. Marchetti and M. Levine, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1090–1118. b) O. Molt, D. Rubeling and T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12086–12087. c) S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu and O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 111–115.
7. G. Rapenne, C. Dietrich-Buchecker and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 10932–10933.
8. R. A. Van Delden, M. K. J. Ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura and B. L. Feringa, *Nature*, 2005, **437**, 1337–1340.
9. B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, and E. M. Geertsema, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1789–1816
10. *New Frontiers in Photochromism* (Eds.: M. Irie, Y. Yokoyama and T. Seki), Springer, Tokyo, 2013.
11. M. Irie, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1685–1716
12. E. Fischer and Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.*, 1952, **868**, 4522–4524.
13. Y. Nakayama, K. Hayashi and M. Irie, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 2592–2596.
14. a) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato and J. Abe, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 3105–3108. b) S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 3164–3172.
15. a) S. Helmy, F. A. Leibfarth, S. Oh, J. E. Poelma, C. J. Hawker and J. R. De Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 8169–8172. b) J. R. Hemmer, S. O. Poelma, N. Treat, Z. A. Page, N. D. Dolinski, Y. J. Diaz, W. Tomlinson, K. D. Clark, J. P. Hooper, C. Hawker and J. R. De Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13960–13966.
16. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda and S. Kobatake, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 12174–12277.
17. T. Fukaminato, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2011, **12**, 177–208.

18. M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai and T. Kawai, *Nature*, 2002, **420**, 759–760.
19. B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5468–5470.
20. Y. Zhang, H. Kersell, R. Stefak, J. Echeverria, V. Iancu, U. G. E. Perera, Y. Li, A. Deshpande, K. F. Braun, C. Joachim, G. Rapenne and S. W. Hla, *Nat. Nanotechnol.*, 2016, **11**, 706–712.
21. a) Y. Tani, T. Ubukata, Y. Yokoyama and Y. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 1639–1644.  
b) W. Li, X. Li, Y. Xie, Y. Wu, M. Li, X. Y. Wu, W. H. Zhu and H. Tian, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 1–7.
22. J. J. D. De Jong, L. N. Lucas, R. M. Kellogg, J. H. Van Esch and B. L. Feringa, *Science.*, 2004, **304**, 278–281.
23. Y. Yokoyama, T. Shiozawa, Y. Tani and T. Ubukata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4521–4523.
24. a) G. Guichard and I. Huc, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5933–5941. b) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes and J. S. Moore, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3893–4011.
25. D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes and J. S. Moore, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3893–4011.
26. I. Huc, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, **1**, 17–29.
27. Y. Ferrand, A. M. Kendhale, B. Kauffmann, A. Gre, V. Blot, M. Pipelier, D. Dubreuil and I. Huc, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7858–7859.
28. a) Y. Haketa, Y. Bando, K. Takaishi, M. Uchiyama, A. Muranaka, M. Naito, H. Shibaguchi, T. Kawai and H. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 7967–7971. b) Y. Haketa and H. Maeda, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 1485–1492.
29. K. P. McDonald, Y. Hua, S. Lee and A. H. Flood, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5065.
30. Z. Yu and S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 1640–1643.
31. a) T. Kawai, T. Iseda and M. Irie, *Chem. Commun.*, 2004, 72–73. b) S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 5047–5053. c) R. Kanazawa, M. Taguchi, T. Nakashima and T. Kawai, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 7397–7402.
32. S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 1565–1568.
33. K. Hayashi, S. Ogawa, S. Sano, M. Shiro, K. Yamaguchi, Y. Sei and Y. Nagao, *Chem. Pharm. Bull.*, 2008, **56**, 802–806.
34. T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 3212–3218.
35. T. Nakashima, K. Yamamoto, Y. Kimura and T. Kawai, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 16972–

16980.

36. T. Nakashima, K. Imamura, K. Yamamoto, Y. Kimura, S. Katao, Y. Hashimoto and T. Kawai, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 13722–13729.

## 第2章 フォトクロミックテトラチアゾールによる $\pi$ - $\pi$ スタッキングの動的光制御

### 2-1 本章の目的

2章では、フォトクロミックテトラチアゾールの大きな構造変化を利用して、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングの形成を光で制御することを目的とした。この目的を達成するために、スイッチング部位であるフォトクロミックテトラチアゾールの誘導化、キラリティーの誘起および発色団の検討を行った。また、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングの形成に伴う発光および円偏光発光特性の変化を観察した。

### 2-2 学術的背景と研究意義

分子の配列、配向性の制御は、分子の特性または機能性を決める上で重要である<sup>1</sup>。生体分子のたんぱく質は、アミノ酸の配列に応じてフォールディング構造が決定される。また、植物の光合成に関与している発色団は、電子移動、エネルギー移動を効率的に生じさせるため、分子間の距離や配置が適切に決められている<sup>2</sup>。このように、生体で行われている現象を模倣し、人工的な分子モデリングによって、新たな機能特性を有する分子が積極的に開発されている。分子の配列を制御する方法として、非共有結合性の弱い分子内または分子間相互作用が極めて重要である。特に、水素結合、芳香環による $\pi$ - $\pi$ 相互作用は、人工的な超分子を創るために多用されている相互作用である<sup>3</sup>。

$\pi$ - $\pi$ 相互作用は平面性の高い芳香環同士にはたらく弱い相互作用であり、芳香環同士が重なりあう状態である。特に

$\pi$ - $\pi$ 相互作用した芳香族化合物は、ユニークな光学特性を示すことが知られている(Figure 2-1)<sup>4</sup>。ベンゼン間が4つ縮環したピレンは、顕著なエキシマー発光を示すことが知られており、500 nm 付近にブロードな発光が得られる<sup>5</sup>。エキシマー発光は、2つのピレンにおける励起状態ダイマーから放出される発光のことであり、ピレン環同士の距離が近い状態(3.5 Å)であれば容易に観測できる。このユニークな発光現象を応用して、金属イオンセンサー<sup>6</sup>や分子認識<sup>7</sup>など幅広く展開さ

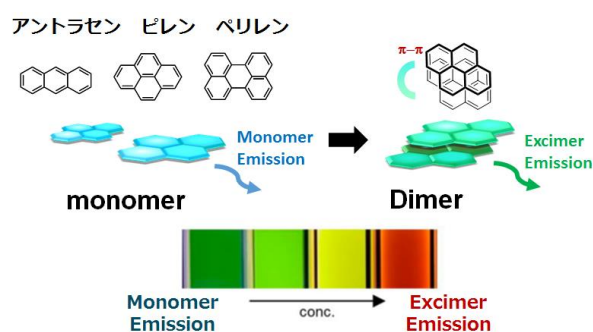


Figure 2-1.  $\pi$ 共役平面分子の構造とエキシマー発光

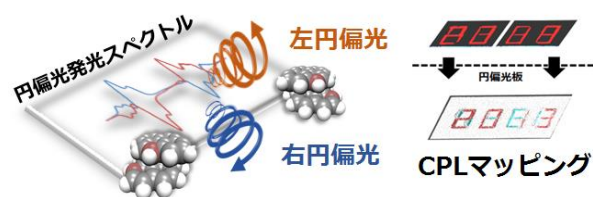


Figure 2-2. 円偏光発光の概略と CPL マッピング

れている。

近年、キラル配置された複数の自己集合体の発光から、大きな円偏光発光(CPL)が観測されることが分かっている(Figure 2-2)<sup>8</sup>。CPLとは、右巻き・左巻きの回転方向を有する発光現象であり、分子のキラリティーの符号に応じた鏡像関係のシグナルが得られる。CPLは分子のキラリティーに敏感に応答するため、生体现象を追跡する生体プローブへの展開に期待されている<sup>9</sup>。さらに、左右の回転モードは人間の目では認識できないことから、セキュリティインクへの展開も行われている<sup>10</sup>。

CPLの大きさを表す指標として、非対称性因子( $g_{lum}$ )が用いられ、以下の式1で表すことができる。

$$|g_{lum}| = \frac{\Delta I}{I} = \frac{2(I_L - I_R)}{I_L + I_R} \quad \text{式 1}$$

式1は、発光成分の偏りを表しており、 $I_L$ および $I_R$ はそれぞれ左巻き、右巻きの発光強度を表している。どちらか一方の発光成分しかない場合は、 $g_{lum}$ は2であらわされ、両方の発光成分が同じ割合で得られる場合、0となる。式1は、円二色性吸収における非対称性因子( $g_{abs}$ )の定義式(式2)の吸収成分( $\epsilon_L$ および $\epsilon_R$ )を発光成分に置き換えられたものであることが分かる。

$$|g_{abs}| = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = \frac{2(\epsilon_L - \epsilon_R)}{\epsilon_L + \epsilon_R} \quad \text{式 2}$$

$g_{abs}$ と $g_{lum}$ の値は、それぞれ基底状態および励起状態における分子構造のキラリティーに関係しているため、分子のキラル特性の指標として利用されている<sup>11,12</sup>。さらに、円偏光の吸収および発光過程は、キラルな分子の電子遷移に基づいて生じる。そこで、遷移における電子分布の変化を調べることで、非対称性因子を算出することができ、式1は式3のように書き換えることができる。

$$|g_{lum}| = 4 \frac{|m|}{|\mu|} \cos \theta \quad \text{式 3}$$

電子分布の変化をベクトル量として表したものを遷移双極子モーメントで表され、光の電場の振動により遷移双極子モーメントが生じる場合は電気双極子遷移、磁場の振動が原因となる場合を磁気双極子遷移と呼ばれている。それぞれの遷移で生じるベクトル量は、電気双極子モーメント $|\mu|$ 、磁気双極子モーメント $|m|$ であらわされる( $\theta$ は $|\mu|$ と $|m|$ がなす角度)。有機分子の主たる電子遷移は電子双極子遷移が要因である



ため、基底状態から励起状態にかけて、大きな電気双極子モーメント $|\mu|$ が生じる。式3によれば、分母に電気双極子モーメントの大きさがかかるため、有機分子から得られる  $g_{lum}$  値は必然的に小さくなり、実測値として得られる値は  $10^{-3}\sim 10^{-2}$  オーダーが一般的である<sup>12</sup>。そこで、大きな  $g_{lum}$  値を示す有機発光性分子の分子設計指針として、いかに $|\mu|$ を小さく、 $|m|$ を大きくすることが鍵となる<sup>12</sup>。そのパイオニア的な研究として、磯辺らの研究グループでは、筒状構造の $\pi$ 共役分子から 0.1 程度の  $g_{lum}$  値を有機分子から初めて観測することに成功している(Figure 2-3)<sup>13</sup>。これは、筒状構造の電子遷移において大きな磁気双極子モーメント $|m|$ を発生させることができたことに起因している。

その他にも、発色団間にはたらく励起子相互作用によって、大きな円二色性を発現することが知られている<sup>14</sup>。2個の発色団が互いに不斉の位置かつ近くに配置されているとき、励起子相互作用が生じ、励起状態は2つ状態に分裂する(Figure 2-4)。2つに分裂した励起状態のエネルギー準位の差は、Davydov 分裂( $2V_{ij}$ )と呼ばれている。2つに分裂したエネルギー準位への励起は、互いに符号の相反する2つのコットン効果を与える。コットン効果の符号は、発色団の配置に依存するため、コットン効果の符号から発色団の配置に関する情報を得ることができる(Figure 2-5)。2つの発色団から得られる円二色性は、それぞれの発色団の遷移モーメント( $\vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j$ )、発色団間の距離ベクトル( $\vec{R}_{ij}$ )、発色団間の相互作用のエネルギー( $V_{ij}$ )に支配されるため、発色団間の距離と遷移モーメントのなす角度に大きく依存する。したがって、2つの発色団間の円二色性の符号、強度を調べることで、発色団同士がどのような環境にあるか調べることもできる<sup>15</sup>。

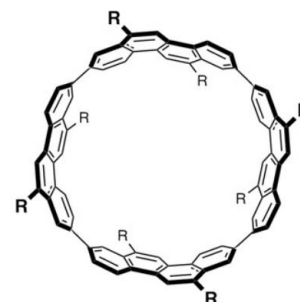


Figure 2-3. 大きな円偏光発光特性を示す分子構造

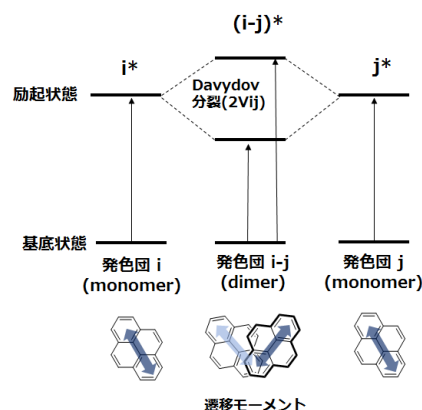


Figure 2-4. 励起子相互作用に基づく発色団の励起状態

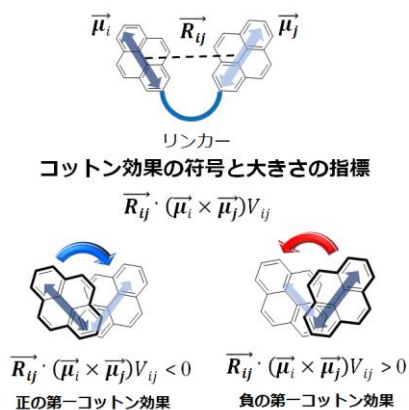


Figure 2-5. 円二色性吸収の符号と強度の予測に必要な幾何学的パラメーター

また、不斉な環境にあるエキシマーの発光からも大きな CPL 特性が得られ、 $10^{-2}$  オーダーの非対称性因子を有していることが知られている (Figure 2-6). 特に、野崎らの研究グループでは、2つのピレンユニットをシクロデキストリンに包括させた錯体において、ピレンのエキシマー発光から大きな CPL 特性が得られることを報告している (Figure 2-6a)<sup>16</sup>. 当グループにおいても、ペリレンビスイミド2分子を BINAP に連結させた分子においても、ペリレンビスイミドのエキシマーおよび会合状態から大きな CPL 特性の観測に成功している<sup>17</sup>. 顕著な CPL 特性の発現メカニズムとしては、円二色性吸収 (CD) でも顕著なスペクトルとして観測される発色団間の励起子相互作用に由来している (Figure 2-6b)<sup>8b</sup>.

これらの結果を踏まえて、エキシマーの形成を可逆に制御することができれば、大きな円偏光発光のスイッチングが達成できることが期待できる. これまでに、エキシマーの形成を制御する代表的な方法として、Feringa のグループがユニークな例を報告している. アルケン部位の *cis-trans* 光異性化を利用し、ペリレンビスイミドの会合状態を光で変化させ、発光特性を変調できることを見出している (Figure 2-7a)<sup>18</sup>. しかし、この分子システムにはキラリティーが導入されていないため、CPL 誘起は達成されていない. 一方で、CPL 制御の観点から注目すると、CPL を可逆に変調できる分子システムの報告例は極めて稀である. 赤木らのグループは、可逆応答性 CPL スwitching を初めて報告しており、ジアリールエテンにキラルな置換基と発光性ポリマーとを組み合わせた分子システムにより達成している (Figure 2-7b)<sup>19</sup>.

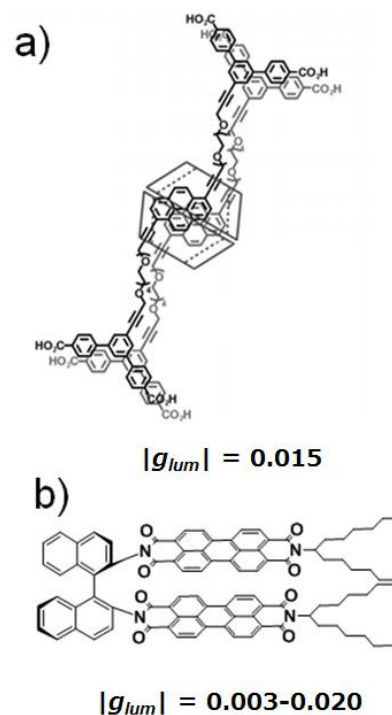


Figure 2-6. エキシマー発光から CPL を観測した分子例およびその非対称性因子

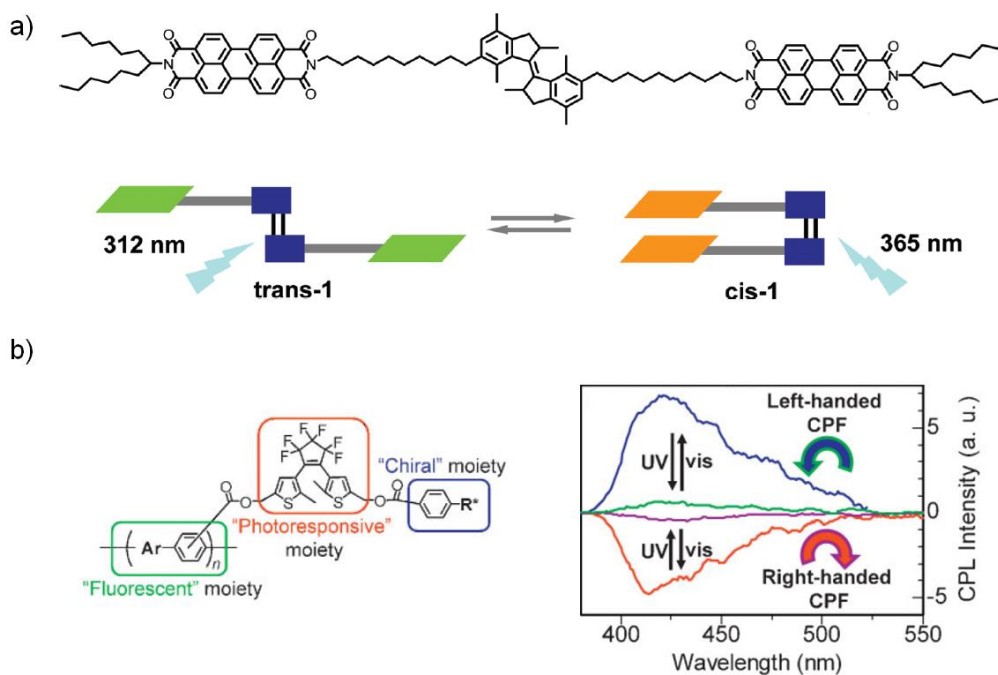


Figure 2-7. a) 異性化反応を利用したペリレンビスイミドの配置制御 b) ジアリアルエテンを利用した CPL 光スイッチング

前章で示したとおり、フォトクロミックテトラチアゾール(**T4-1**)は $\pi$ - $\pi$ 相互作用の形成を光で変調することができる。さらに、らせん構造に由来する大きなキラリティーの発生と、光反応によってらせん構造が変化することによるキラリティー変化を同時に行うことができる分子骨格である。そこで、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用をしているフェニル基部位に発色団を導入することができれば、**T4-1**の構造変化に伴い発色団間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を光で制御できることが考えられる (Figure 2-8)。従って、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を形成している状態においては、らせん構造に由来する大きなキララル構造を有するため、大きな CPL が発生し、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用をしていない状態においては、らせん構造に由来するキララル構造が解消されるため、CPL が小さくなることが期待できる。この仮説を基に、さまざまな分子設計・合成を行い、最適なスイッチング能を有する分子骨格の探索を行った。光応答性と CPL 特性の評価を次項で述べる。

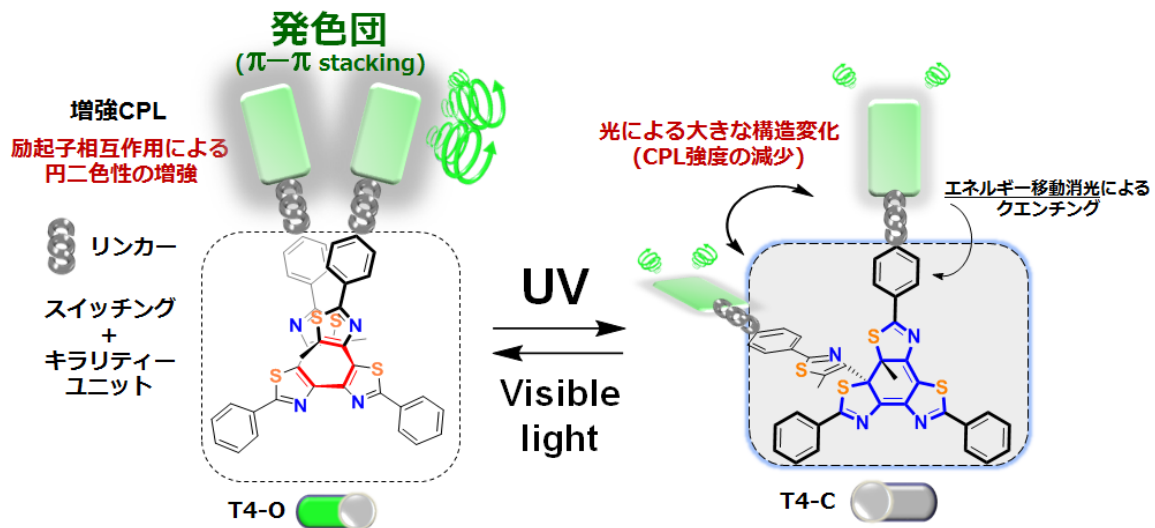
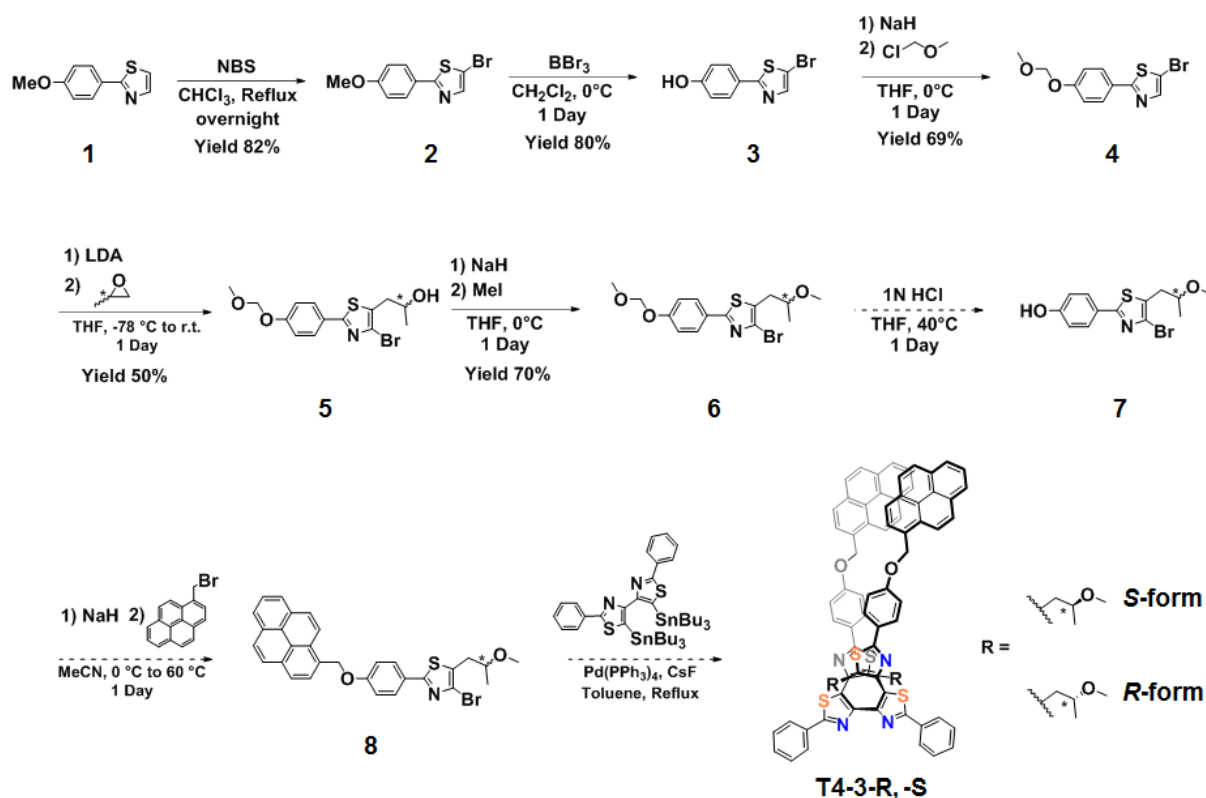


Figure 2-8. フォトクロミックテトラチアゾールによる $\pi$ - $\pi$ 相互作用の動的制御の概略図

## 2-3 分子設計と骨格・発色団の検討

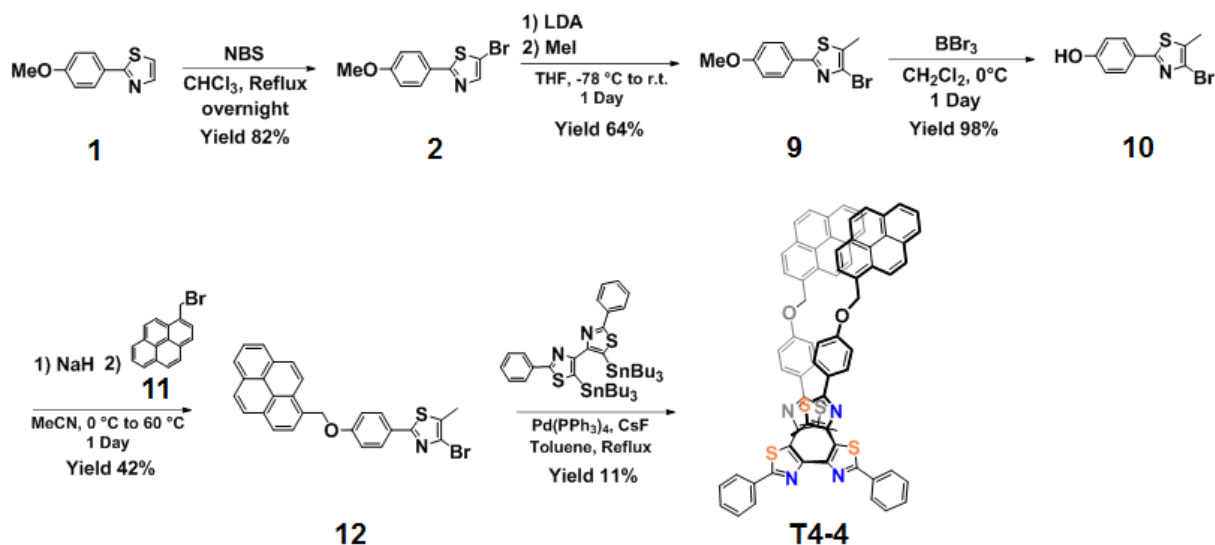
はじめに、キラル制御ができる既知化合物であるフォトクロミックテトラチアゾール(**T4-2-R**, **T4-2-S**: **T4-2-R**, **-S**)をスイッチングユニットとして, **T4-3-R**, **T4-3-S** (**T4-3-R**, **-S**)への分子設計を行った. 発色団としては, エキシマー発光が顕著に観測できるピレンを選択した. ピレンは, 誘導化のしやすい1位の置換体を選択し, 1-ピレンメタノールから1-ブロモピレンに誘導化を行った<sup>7</sup>. フェニルチアゾールの *p* 位にヒドロキシ基を導入した化合物 **7** とエーテル結合で架橋を行う予定であった. チアゾールの5位にキラル基を導入する反応(**4**→**5**), ヒドロキシ基のメチル化までは収率良く反応が進行したが (**5**→**6**), メトキシメチル基(MOM)の脱保護では, フェノール性化合物の反応収率 (**6**→**7**) が極めて低かったことから, 光反応点にキラリティーを有する **T4-2-R**, **-S-o** を骨格とした分子 **T4-3-R**, **-S-o** の合成は断念した(Scheme 2-1).



Scheme 2-1. **T4-3-R**, **-S** の合成方法

一方, 光反応点にメチルを導入したテトラチアゾール(**T4-1**)を基盤ユニットとして, 同様にピレン誘導体の導入を試みた(Scheme 2-2). **T4-4** には, キラル基が導入されていないため, 円偏光発光(CPL)は観測されないが, ピレンのエキシマー形成を確認するための参照分子として合成を行った. 合成方法としては, チアゾールの5位にメチル基を導入した化合物 **9** を合成し, 1-ブロモピレンとエーテル結合で架橋し化合物 **12**

を合成した. テトラチアゾールの基本骨格を形成する反応として, Stille カップリングで行った. フェニルチアゾールの2量体を合成し, それぞれのチアゾール環の5位に有機スズ化合物を導入し, 化合物 **12** と反応させた(Scheme 2-2).



Scheme 2-2. **T4-4** の合成とその構造

得られた **T4-4** の立体構造は <sup>1</sup>H-NMR で評価しており, 前駆体 **12** のスペクトルと比較して, ピレン環のプロトンおよびのシグナルがすべて高磁場領域にシフトした (Figure 2-9). これは, ピレン環の環電流効果を受けることによるものと考えられ, ピレン環同士が近い状態にあると考えられる. 一方, メチル基(a)のシグナルも前駆体に比べて 0.4 ppm 程度高磁場シフトし, 母骨格である **T4-1** のメチル基と同等のケミカルシフトを示したことから, メチル基と対面するチアゾール環との間に, CH- $\pi$ 相互作用が存在していると考えられる<sup>20</sup>. テトラアリーレンのらせん構造を形成する上で, これらの相互作用が必須であることから, **T4-4** においても, 同様の構造を形成していると考えられる. よって, テトラアリーレンの $\pi$ - $\pi$ 相互作用部位に発色団を導入する分子設計を確立することができた.

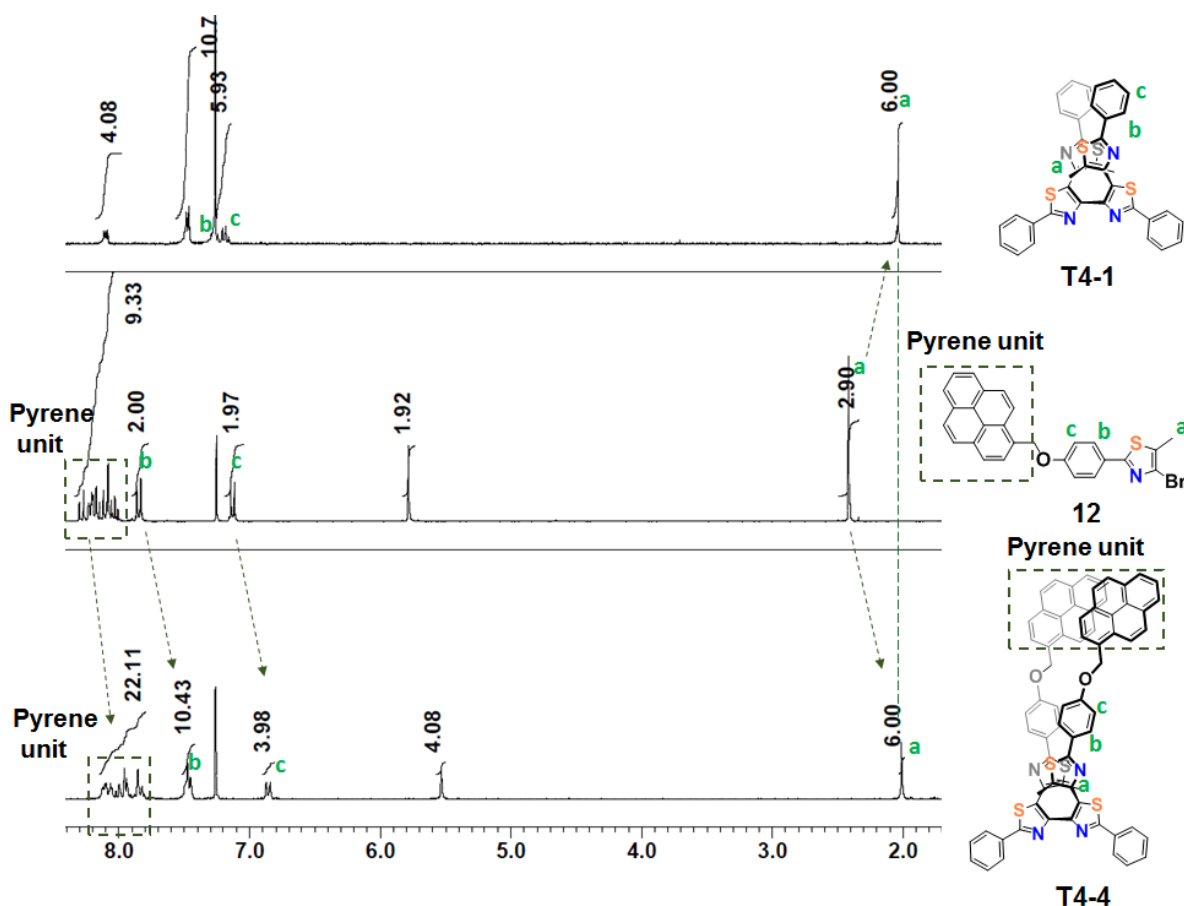
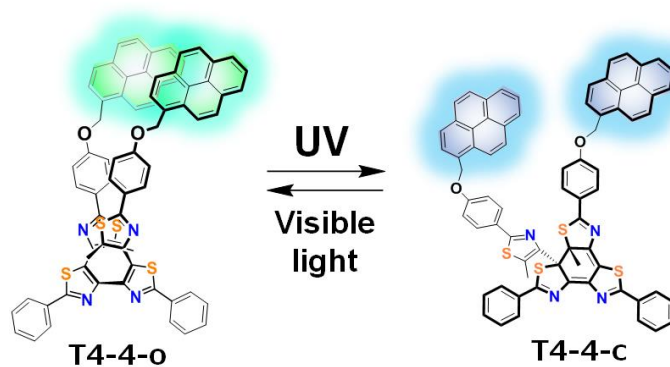


Figure 2-9. 立体構造評価に関する  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) スペクトルの比較 (Top: **T4-1**, Middle: 前駆体 **12**, Bottom: **T4-4**)

次に、エキシマー発光と光応答性を確認するために、**T4-4** の発光・吸収スペクトルの測定を行った。**T4-4** は光照射前後で異性体が存在するため、それぞれ **T4-4-o** および **T4-4-c** と区別した(Scheme 2-3).



Scheme 2-3. **T4-4** の光反応性と異性体(**T4-4-o**, **T4-4-c**)その構造

エキシマーからの発光に由来する 500 nm 付近に大きなブロードなスペクトル, 400 nm 付近に振動構造を有するモノマー発光が観測された(Figure 2-7b). よって, **T4-4-o** の骨格にすることで, エキシマーを形成できることがわかった. 興味深いことに, 希薄な濃度領域においても, 顕著なエキシマー発光が観測できたことから, 高い構造制御性を有しており, この結果は  $^1\text{H-NMR}$  の結果を支持しているものと考えられる. 次に, 光照射によってエキシマー発光が変化するかどうか確認を行った. 光照射による **T4-4-o** の吸収スペクトルの変化を見てみると, 600 nm 付近に新たな吸収バンドが現れた(Figure 2-10a). これは, テトラアリーレンの構造変化によるものであり, **T4-4-c** の生成を示唆している. 一方, 発光スペクトルでは, 光照射に伴いエキシマー発光の強度が徐々に減少することが分かった. これは, 600 nm 付近に現れた **T4-4-c** のブロードな吸収バンドとエキシマー発光の発光バンドが重なることによる, エネルギー移動消光によるものと考えられる. また, エキシマー発光とモノマー発光の比が光照射に伴い変化することが分かった(Figure 2-10b). これは, **T4** 骨格の大きな構造変化に伴い, ピレンの $\pi$ - $\pi$ 相互作用の形成を抑制したものと考えられる. よって, 光による $\pi$ - $\pi$ 相互作用の動的変化に応じて, 発色団間のエキシマー発光の変調を達成することができた. しかし, **T4-4** は光安定性が非常に悪く, 光照射によって, ピレンとテトラアリーレンとをつなぐエーテル結合が切れることが分かっている. また, 分解物の同定は質量分析で行っており, ピレンが 1 ユニット(**T4-4 (-Pyrene)**), 2 ユニット外れたテトラチアゾール分子(**T4-4 (-2Pyrene)**)を検出している(Figure 2-11). そのため, 構造変化によるモノマー発光の増大か, 光分解によるモノマー発光の増大かを区別することが出来なかった. さらに, CPL 誘起も達成されていない. そこで, これらを改善するために新たな分子設計を試みた.



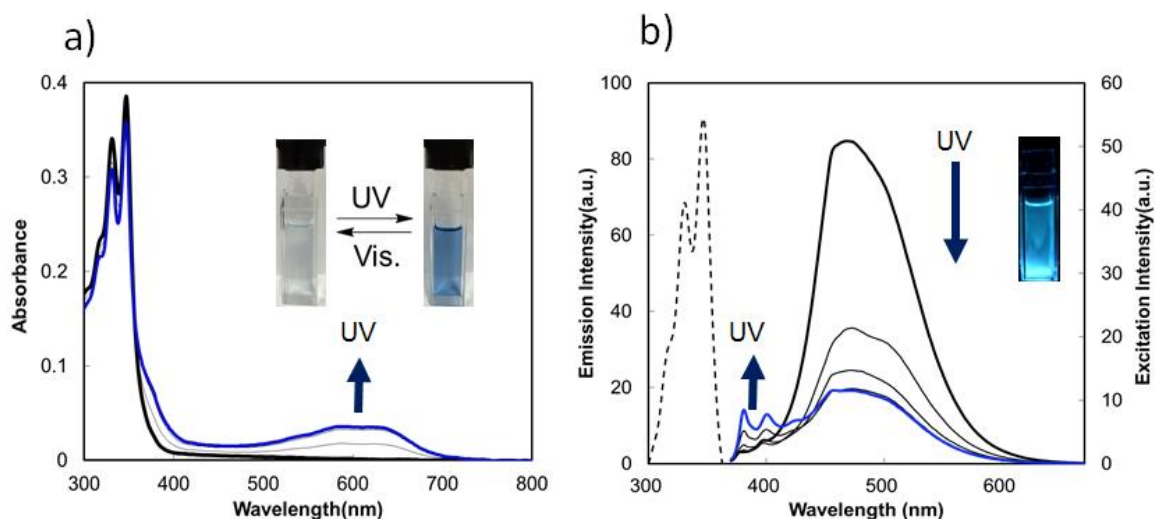


Figure 2-10. a) 光照射による **T4-4** の吸収スペクトル変化 太い黒線: **T4-4-o**, 細い黒線: 光照射による経時変化 (照射波長  $\lambda = 365$  nm), 青線: 光定常状態 b) 光照射による発光スペクトル変化(発光励起波長  $\lambda_{ex} = 362$  nm, 光照射波長  $\lambda = 365$  nm, 太い黒線: **T4-4-o**, 細い黒線: 光照射による経時変化 (照射波長  $\lambda = 365$  nm), 青線: 光定常状態) および励起スペクトル (点線) 測定濃度  $2.2 \mu\text{M}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  .

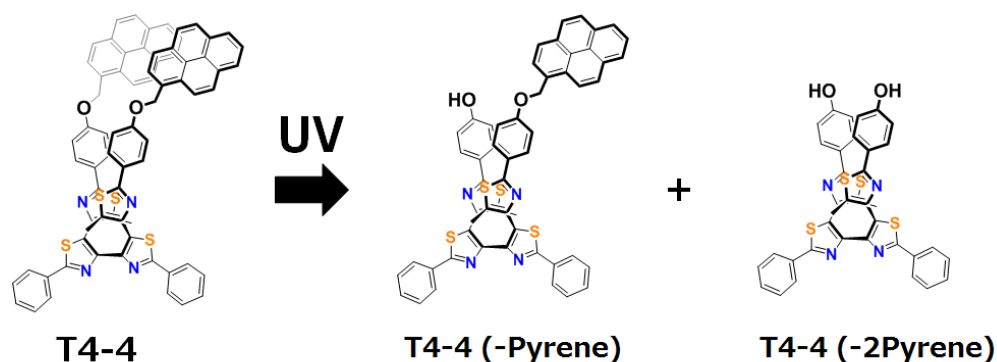
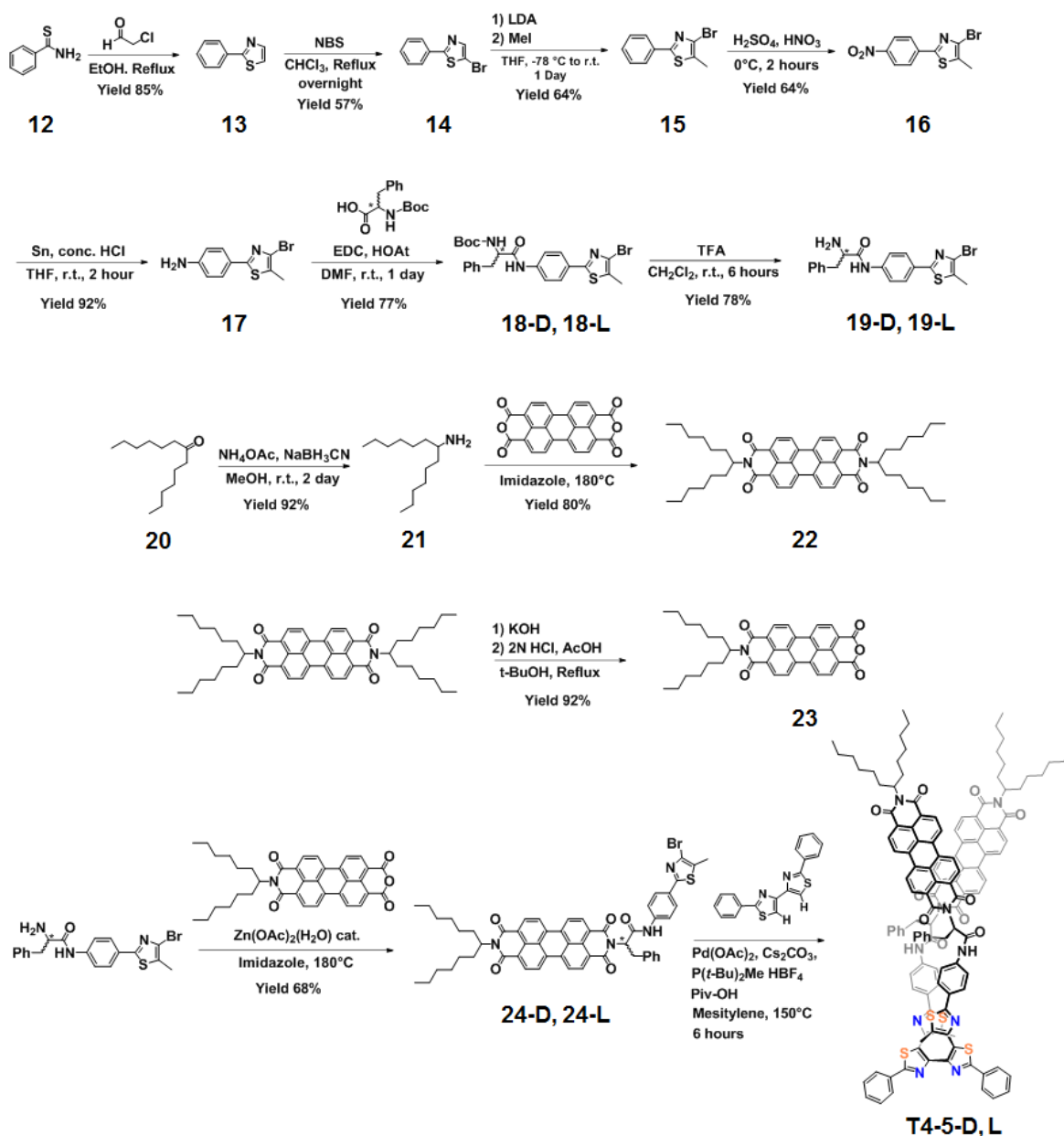


Figure 2-11. **T4-4** のクロロホルム溶液への光照射に伴う光分解物の構造

これまでは、ヒドロキシ基による誘導化を行っていたが、フェニルチアゾールにアミノ基の導入を試みた(Scheme 2-4). アミノ基は化学的により安定であるアミド結合への誘導化が容易であり、分子の光耐久性の向上が見込まれる. さらに、キラルなアミノ酸を導入することができるため、テトラアリーレンのキラル導入も可能になるという利点がある. よって、アミノ酸導入は、発色団とテトラアリーレンをつなぐ最適なリンカーであると考えた. 使用したアミノ酸として、らせん反転を防ぐために、光学活性炭素に嵩高い基を有するフェニルアラニンを導入した. アミノ酸の C 末端とア

ミノ化されたフェニルチアゾール(化合物 **17**)とを縮合を行い，得られた化合物 **18-D**, **18-L** の N 末端に発色団の導入を行った．発色団としては，分岐長鎖アルキル基を有するペリレンビスイミドを利用した．理由として，ペリレンビスイミド誘導体は量子収率が非常に高いため，発光スイッチングの発色団として良く利用されている<sup>17, 20</sup>．また，ペリレンビスイミドのエキシマー発光から大きな CPL 特性が得られることが分かっており，CPL 特性のスイッチングにおいて最適であると考えた．非対称型ペリレンビスイミド誘導体(化合物 **23**)を合成し，キラルアミノ酸を導入した化合物 **18-D** および **18-L** との脱水縮合を行い，テトラアリーレンの前駆体 **24-D**, **24-L** を得た．テトラアリーレンの骨格を形成させるために，**T4-4** と同様の Stille カップリングを行ったが，最終化合物は得ることが出来なかった．一方で，C-H カップリング法を用いることで，**T4-5** を得ることができた．しかし，**T4-5** の <sup>1</sup>H-NMR による同定がシグナルのブロード化によって困難であったため，収率の算出を行うことができなかった．



Scheme 2-4. **T4-5-D, -L** の合成とその構造

**T4-5** の分子構造を理解するために、 $^1\text{H-NMR}$  測定を行ったところ、非常にブロードなスペクトルとして得られた(Figure S1). そのために、それぞれのピークの帰属が極めて困難であり、立体構造の評価が出来なかった. 残念なことに、**T4-5** はペリレン誘導体にも関わらず、極めて低い発光量子収率( $\Phi_F = 0.01$ )が得られた. 具体的な消光メカニズムの解明に至っていないが、フォトクロミックテトラチアゾールとペリレンビスイミド間での電子移動によるものだと推測している<sup>21</sup>. CPL 測定においても発光特性が低いことにより、測定することが出来なかった. 幸いにも、**T4-5** の光学異性体である **T4-5-D** および **T4-5-L** の円二色性吸収スペクトルにおいて、ペリレンビスイミ

ドの可視吸収領域(400-600 nm)に鏡像のシグナルが得られたことから(Figure 2-12a), **T4-5** における 2 つのペリレンビスイミド間はキラル配置をしているものと思われる(Figure 2-12b). 前駆体 **24D** のペリレンビスイミドにおいては, 円二色性が得られなかったことから(Figure 2-12c), アミノ酸のキラリティー寄与ではなく, らせん構造による 2 つのペリレンビスイミド間に由来する励起子相互作用に基づいたキラル発現であると考えられる.

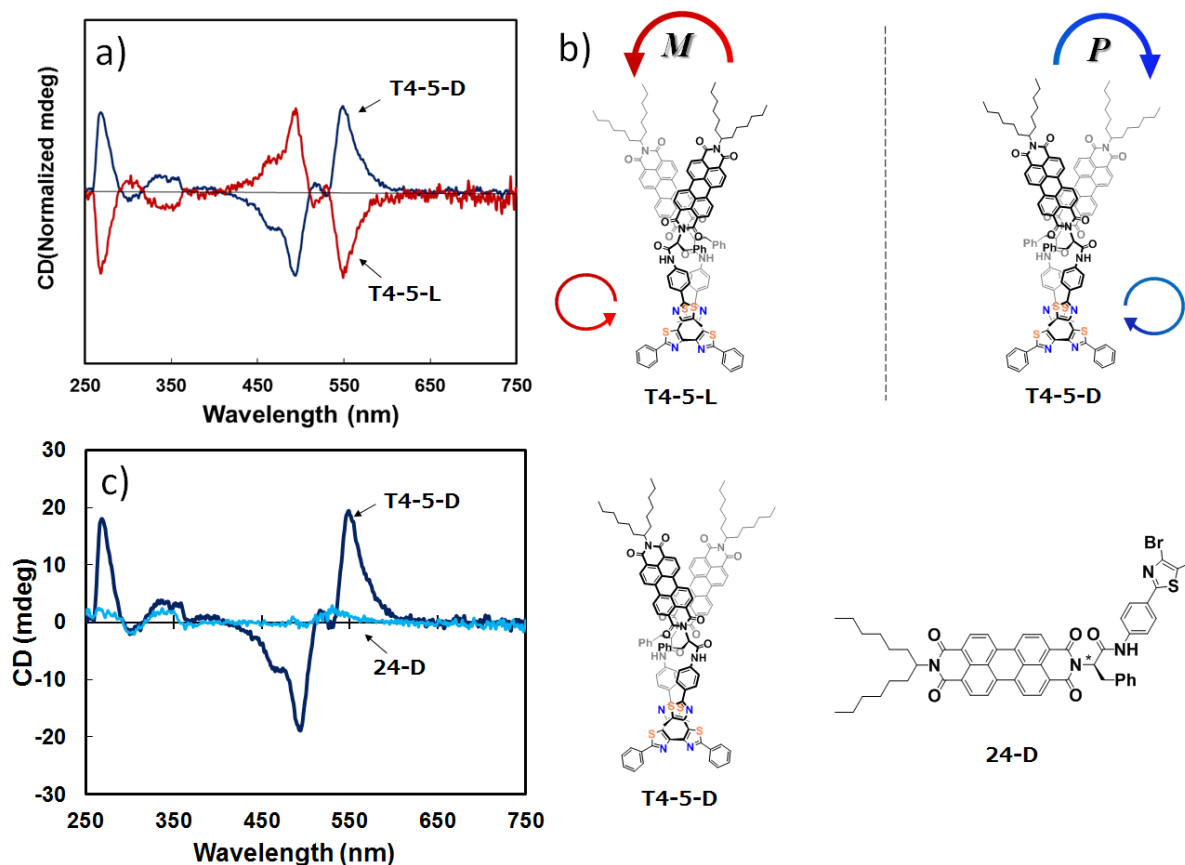
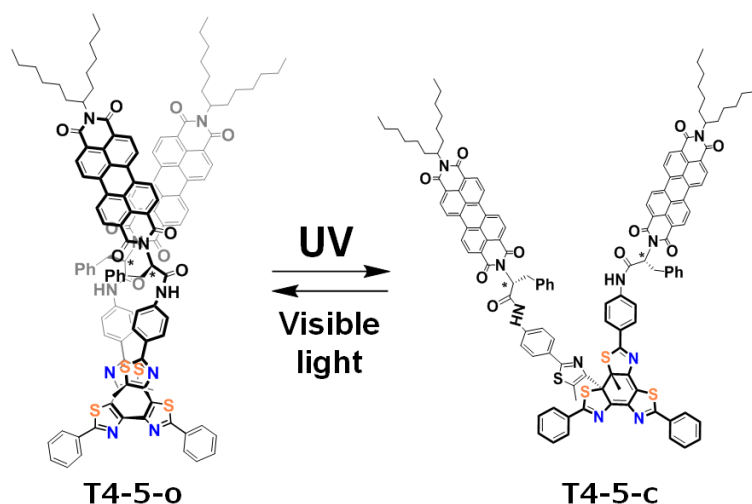


Figure 2-12 a) **T4-5** の円二色性吸収スペクトル 赤実線: **T4-5-L**, 青実線: **T4-5-D** クロロホルム溶液 b) ペリレンビスイミドのキラル配置 c) **T4-5-D**(青色)および **24-D**(水色)の円二色性吸収スペクトル



Scheme 2-5. **T4-5-D** の光反応性と異性体(**T4-5-D-o**, **T4-5-D-c**)その構造 (D 体のみ表記)

一方、光照射による吸収スペクトル変化を見てみると、ペリレンビスイミドの振動構造に由来する 0-0 バンドの吸収が増大した(Figure 2-13a). 0-0 バンドの吸収バンドは、会合状態により敏感に応答することから、光照射前後においてペリレンビスイミドの配置が変化したものと考えられる(Scheme 2-5)<sup>4, 22</sup>. したがって、**T4-5-c** の生成に伴い、ペリレンビスイミドの会合状態変化を示唆している. 円二色性のシグナルも可逆に変化することも分かっていることから(Figure 2-13b), ペリレンビスイミドのキラル配置の制御は出来ているものと考えられる. 従って、キラルなフォトクロミックテトラチアゾールにより発色団のキラル配置を光で制御することができた(Figure 2-9b).

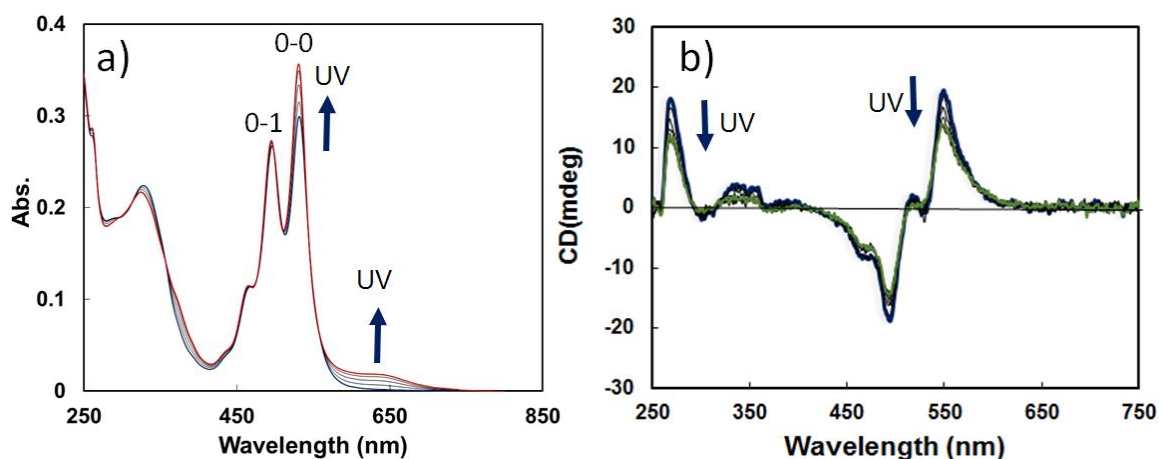
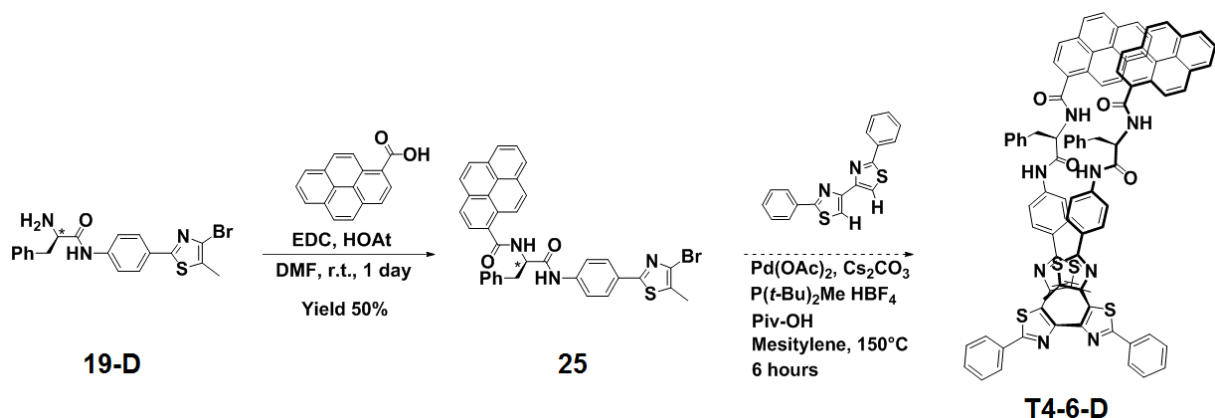
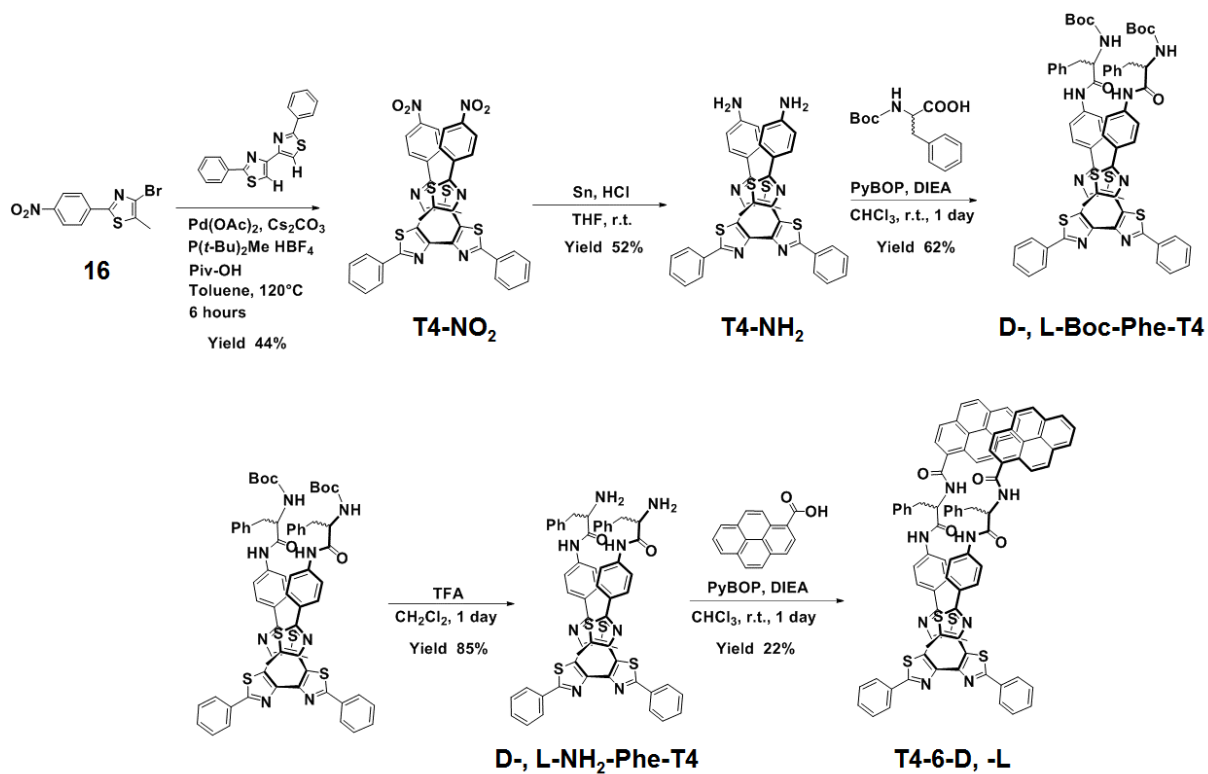


Figure 2-13. **T4-5-D-o** の a) 吸収スペクトル変化 太い黒線:**T4-5-D-o**, 細い黒線: 光照射に伴う経時変化 赤線: 光定常状態 b) 光照射に伴う **T4-5-D-o** の円二色性スペクトル変化 太い黒線: **T4-5-D-o**, 細い黒線: 緑実線: 光定常状態



Scheme 2-6. **T4-6-D** の合成方法 1



Scheme 2-7. 改良した **T4-6-D, -L** の合成方法

**T4-5** の分子においては、光照射に伴う可逆なフォトクロミック反応が示されたことから分子の耐久性の向上およびキラリティー制御は達成したが、CPL の光スイッチングが達成されていない。ペリレンビスイミドを導入した系では、予期しない発光消光が生じたため、発光量子収率が良好であったピレンを有する **T4-4** をモデルとして分子 **T4-6** の合成を行った。ペリレンビスイミド誘導体(**24**)と同様に合成を行ったが、

ピレン誘導体(**25**)の各種溶媒への溶解性が極めて悪かったことから、クロスカップリング反応が行うことが出来なかった(Scheme 2-6). そこで、先にフォトクロミックテトラチアゾールの骨格を合成してから、アミノ酸、発色団を導入する方法に切り替えることにした. 合成方法は Scheme 2-7 に示した. ニトロ基を有するフェニルチアゾール(化合物 **16**)を C-H カップリングを利用して、ニトロ基を有するテトラチアゾール(**T4-NO<sub>2</sub>**)を合成した. その後、スズによる還元反応を行い、アミノ化を行った. アミノ化されたテトラアリーレン(**T4-NH<sub>2</sub>**)は、フェニルアラニンと縮合反応を行い、**D-, L-Boc-Phe-T4** を合成した. 次に、Boc 基をトリフルオロ酢酸で脱保護を行い、同様の縮合反応を用いて 1-ピレンカルボン酸と反応させ、**T4-6-D, -L** を得た. **T4-6** の分子骨格は、光耐久性、フォトクロミック特性、発光特性、円偏光発光特性をすべて満たす結果が得られたため、次項では **T4-6** の物性について議論する.

## 2-4 構造評価および NMR 分析

はじめに、**T4-6** の構造については  $^1\text{H-NMR}$  測定で同定を行った。室温では、シグナルが非常にブロードで得られており、多点の相互作用により、分子運動が非常に抑制されているものと考えられる(Figure 2-14)。そこで、測定温度を上昇させていくと、徐々にシグナルの分解能が上がったことから、 $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$  の測定は 373 K の高温で行った。温度可変  $^1\text{H-NMR}$  の結果より、顕著に変化するシグナルが見受けられており、温度上昇と共に、アミド結合の  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_3$  と光学活性部位の  $\text{H}_4$  のシグナルが高磁場側にシフトすることが分かった(Figure 2-14)。よって、アミド結合同士の水素結合の存在を示唆している<sup>23</sup>。また、ピレンの  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  のシグナルは温度上昇とともに、低磁場側にシフトすることが分かった。これは、2つのピレン環同士がスリップ型の $\pi$ -スタック構造を形成しており、水素  $\text{H}_1$  および  $\text{H}_2$  が対面するピレン環上に位置しているものと考えられる。したがって、温度上昇とともに、スリップ型の $\pi$ -スタック構造が解消し、環電流効果の影響が小さくなり、低磁場側にシフトしたことが考えられる<sup>24</sup>。よって、**T4-6** の分子も **T4-4** の分子構造と同様に、ピレン環がスタックしたコンパクトなコンホメーションを形成しているものと考えられる。

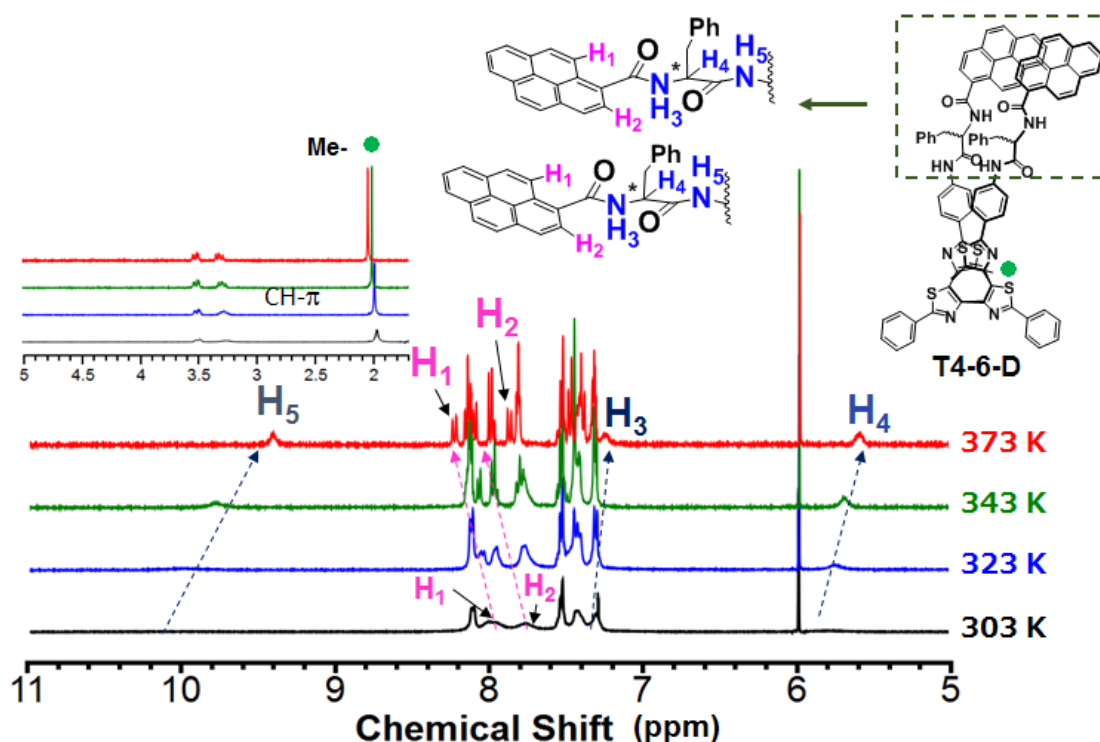


Figure 2-14. **T4-6-D** の温度可変  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, Tetrachloroethane- $d_2$ ) スペクトル(それぞれ 303 K, 323 K, 343 K, 373 K)



温度可変  $^1\text{H-NMR}$  の結果を踏まえ、さらに  $^1\text{H-}^1\text{H}$  Correlation Spectroscopy (COSY) および Nuclear Overhauser Effect Correlated Spectroscopy (NOESY) を用いて、それぞれのシグナルの帰属を行った (Figure S2)。また、安定なコンホメーション探索をするために、Materials Studio を用いて最適化構造の計算を行った。計算手法として、Forcite<sup>®</sup> を使用し、Force field は Universal を用いた<sup>25</sup>。ピレン環同士が  $\pi$ - $\pi$  相互作用している構造 (Stacked form) とピレン環同士が離れた構造 (Non-stacked form) において構造最適化を行った (Figure 2-15)。それぞれの系のエネルギーを比較すると Non-stacked form の方がエネルギーが  $14.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ほど高いことが見積もられた。よって、計算結果からも、分子内で  $\pi$ - $\pi$  相互作用を形成する方が安定な構造であることが示された。

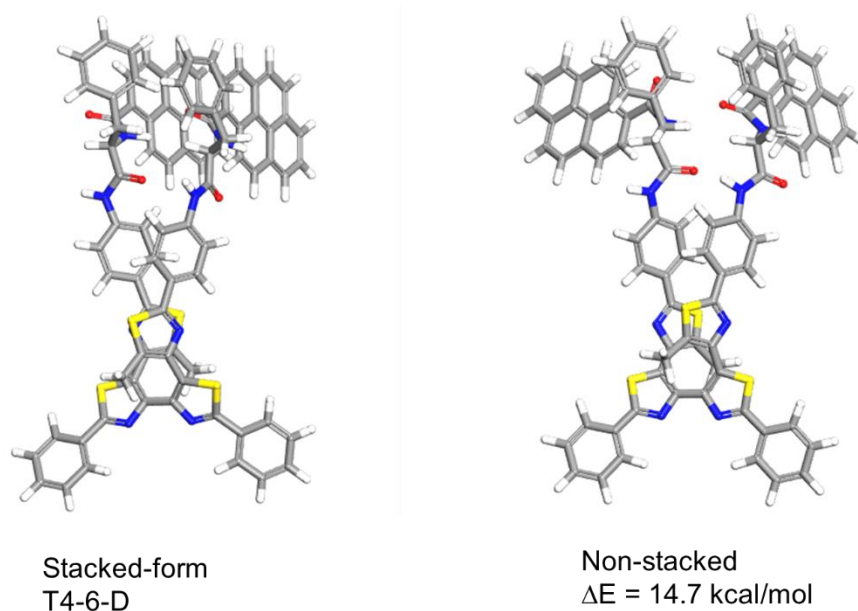


Figure 2-15. T4-6-D の最適化構造およびコンホメーションの違いによるエネルギー差の比較

## 2-5 光学特性

**T4-6-o** の吸収スペクトルを見てみると, 340 nm あたりに大きな吸収を示した(Figure 16a). これは, ピレンの $\pi-\pi^*$ 遷移およびテトラアリーレン主骨格の $\pi-\pi^*$ 遷移が重なっているためである. モル吸光係数は  $9.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 345 \text{ nm}$ ) であり, 無置換体のテトラアリーレン(**T4-1**)の値 ( $4.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) に比べて, 大きく上昇した<sup>26</sup>. これは, ピレン環が2つ導入されたためであり, 単量体である 1-ピレンカルボン酸のモル吸光係数は  $2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 345 \text{ nm}$ ) であり, **T4-6** のモル吸光係数は, **T4-1** と2倍の 1-ピレンカルボン酸のモル吸光係数の和 ( $9.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) と同程度の値を示した. 次に, それぞれのエナンチオマーの CD スペクトル見てみると, 340 nm 付近の吸収極大波長あたりに鏡像のシグナルが得られた (Figure 2-16b). この結果より, らせん構造のまき方向が制御していることが示唆された. しかし, ピレンのキラル配置において, テトラアリーレンと吸収が重なっており(330 – 380 nm 付近の吸収バンド), **T4-5** のような励起子相互作用に由来するシグナルの直接観察は出来なかった. しかし, 第一コットン効果の符号により, D 体は右巻き, L 体は左巻きのらせん構造を形成しているものと予想される. ピレンのキラル配置についても **T4-5** の時と同様な現象が得られているものと考えられる.

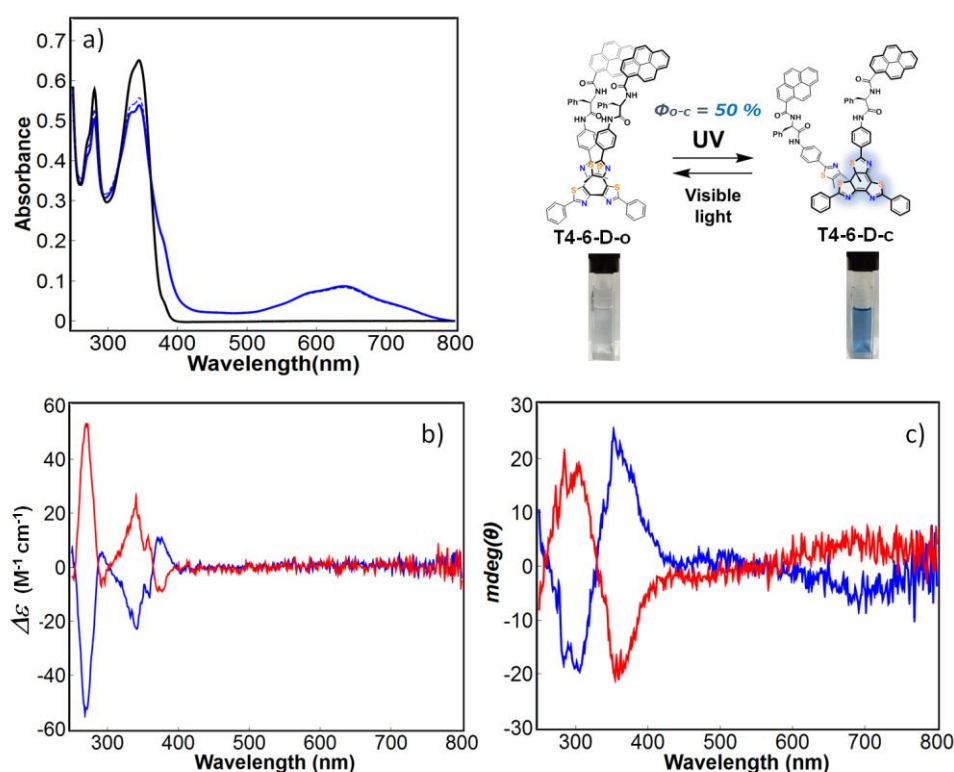


Figure 2-16. a) 照射 T4-6-D-o の吸収スペクトル変化 黒線: T4-6-D-o, 青線 T4-6-D-c, 青点線: 光定常状態 (照射波長  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , 測定濃度:  $7.0 \mu\text{M}$ ) b) CD スペクトル 青: T4-6-D-o, 赤: T4-6-L-o) 照射後の CD スペクトル 分子構造は D 体のみ示している

次に、光照射後の吸収スペクトルを見てみると、650 nm 付近に極大吸収波長を示す新たな吸収バンドが出現した(Figure 2-16a). これは、光照射( $\lambda=365$  nm)に伴い、テトラアリーレンの分子構造が変化したこと由来しており、**T4-6-D-c** の生成によるものと考えられる. また、362 nm 付近に等吸収があることから、2成分系の反応であることが分かった. 次に、可視光( $\lambda > 600$  nm)を照射することで650 nm 付近の吸収バンドが消え、元の **T4-6-D-o** の吸収バンドに戻ることから、可逆性を有していることが分かっており、ターアリーレン誘導体と同様のフォトクロミック特性を示すことがわかった. 光反応性の指標として、 $6\pi$ 環状電子反応の反応量子収率 ( $\Phi$ )を算出した. **T4-6-D-o** から **T4-6-D-c** への反応量子収率 ( $\Phi_{o-c}$ )はおよそ50%と見積もることができた. 無置換体である **T4-1** の量子収率 ( $\Phi_{o-c}=60\%$ )と比較すると、若干下がることが分かった. これは、ピレンとテトラチアゾールの吸収領域が重なっていることが要因と考えられる. **T4-6-c** から **T4-6-o** への反応量子収率( $\Phi_{c-o}$ )は算出していないが、**T4-6-D-o** から **T4-6-D-c** への転換率 (conversion)が99%であることから、 $\Phi_{c-o}$  は非常に小さいものと考えられる. CDシグナルの光応答性についても着目すると、紫外領域( $\lambda < 400$  nm)が非常に大きく変化していることがわかる(Figure 2-16c). これは、大きな構造変化に由来するキラリティー変化を強く支持している. さらに、**T4-6-D-c** の吸収バンドに由来する650 nm 付近の吸収においても、鏡像のシグナルを与えることが分かった.

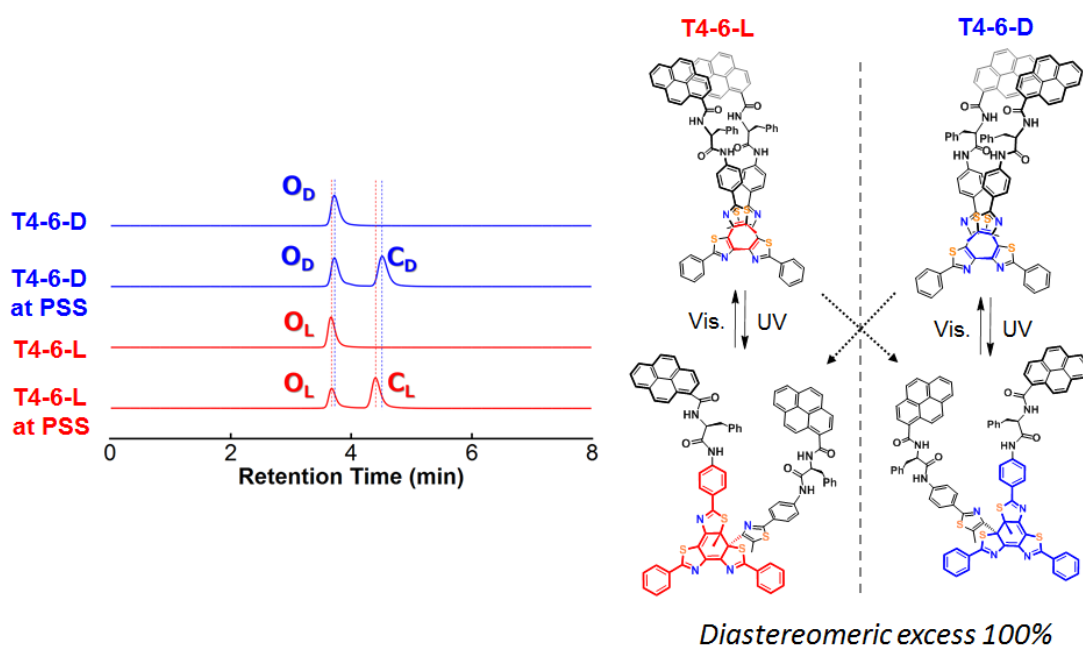


Figure 2-17. **T4-6-D** および **T4-6-L** の chiral HPLC 分析(使用したカラム: Chiralpak 1A, 溶出溶媒:  $\text{CHCl}_3$ , 溶出速度: 1 ml/min) およびジアステレオ選択的な光反応

これは、 $6\pi$ 電子環状反応がジアステレオ選択的に反応に進行しているものと考えられる<sup>27</sup>。ジアステレオ選択性を調べるために、chiral HPLC 分析を行った。キラルカラムはダイセル社製の chiralpak 1A を用いて、溶出溶媒は  $\text{CHCl}_3$ 、溶出速度は 1 ml/min で行った。クロマトグラムの結果は Figure 2-17 に示した。光照射前は 3.7 分あたりにシグナルが得られた。エナンチオマーである **T4-6-D-o** と **T4-6-L-o** のクロマトグラムにおいては、それぞれの保持時間を比べると、若干ではあるが異なることが分かった。そのため、このキラルカラムにおいてエナンチオマーの識別ができていたことが示された。一方、光照射後のサンプルで HPLC 分析を行うと、新たなシグナルが 4.5 分程度に出現した。これは光照射で生成する **T4-6-D-c**、**T4-6-L-c** のシグナルであり、それぞれの保持時間を比較すると、大きく変化していることが示された。また、それぞれの光学異性体(**T4-6-D-o**、**T4-6-L-o**)において、ひとつのジアステレオマー(**T4-6-D-c**、**T4-6-L-c**)に由来するピークしか新たに出現していないため、光閉環反応(**o-form**  $\rightarrow$  **c-form**)は立体選択的に進行しているものと考えられる。そのため、**T4-6-D-o** および **T4-6-L-o** のらせんキラリティーは完全に制御されているものと考えられる。この結果は CD スペクトルの結果を強く支持している。

**T4-6-D-o** の発光スペクトルについて見てみると、500 nm 付近にブロードな発光と 400 nm 付近にも小さな発光シグナルが得られた(Figure 2-18a)。これらの発光はそれぞれピレンのエキシマー発光、モノマー発光と帰属できる。発光量子収率( $\Phi_{\text{PL}}$ )は、4% 程度であることが分かった。他のピレン誘導体の  $\Phi_{\text{PL}}$  は、系にも依存するが 20% 程度の値が得られているが、 $\Phi_{\text{PL}}$  が小さい値を示した<sup>11,12</sup>。これは、テトラアリーレンの吸収領域とピレンの吸収および発光バンドが重なっているためである。一方、500 nm の発光の発光寿命を測定すると 21 ns であり、400 nm の発光では 3.6 ns であった。発光寿命の長い成分は、エキシマーからの発光であると帰属できるため、分子内のエキシマー形成を示唆できた<sup>16a</sup>。

次に、光照射 ( $\lambda=365$  nm)を行うと、発光強度が徐々に減少することが分かった(Figure 2-18a)。これは、**T4-6-D-c** の生成に伴い、新たな吸収バンドとピレンの発光バンドが重なることでのエネルギー移動消光であると思われる<sup>28</sup>。発光の消光過程と **T4-6-D-o** から **T4-6-D-c** への転換率とをプロットすると、直線関係で得られ、エキシマー発光とモノマー発光でそれぞれ傾きが異なることが分かった(Figure 2-18b)。モノマー発光、エキシマー発光は同じエネルギー移動消光によるものではあるが、エキシマー発光の減衰が大きい理由として、エネルギー移動消光の過程とは別に、構造変化によるエキシマー発光の抑制効果も考えられる。実際に、**T4-6-D-c** の構造評価を

NMR で行うと、ピレンのシグナルは強くブロードしてるため、区別がつかなかったが、アミド結合の水素のシグナルが **T4-6-D-o** と比較して高磁場シフトしていること、キラル中心の水素についても高磁場にシフトしていることから、水素結合の形成が解消したことを示した(Figure 2-19). よって、構造変化によるピレンのエキシマー形成が抑制されていることを強く示唆できた。

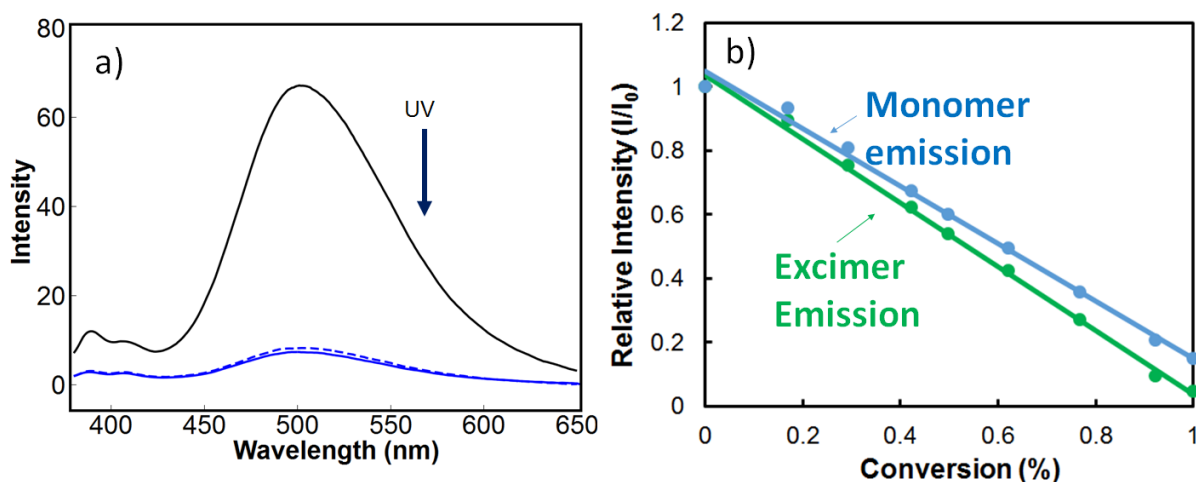


Figure 2-18 a) **T4-6-D-o** の発光スペクトル変化光照射 黒線: **T4-6-D-o**, 青線 **T4-6-D-c**, 青点線: 光定常状態 (励起波長: 362 nm, 照射波長: 365 nm, 溶液濃度: 7.0  $\mu\text{M}$   $\text{CHCl}_3$ )  
 b) 転換率に対するモノマーおよびエキシマー発光の発光強度比 ( $I/I_0$ )の関係性, I: 転換率に対応する発光強度  $I_0$ : 転換率 0%のときの発光強度

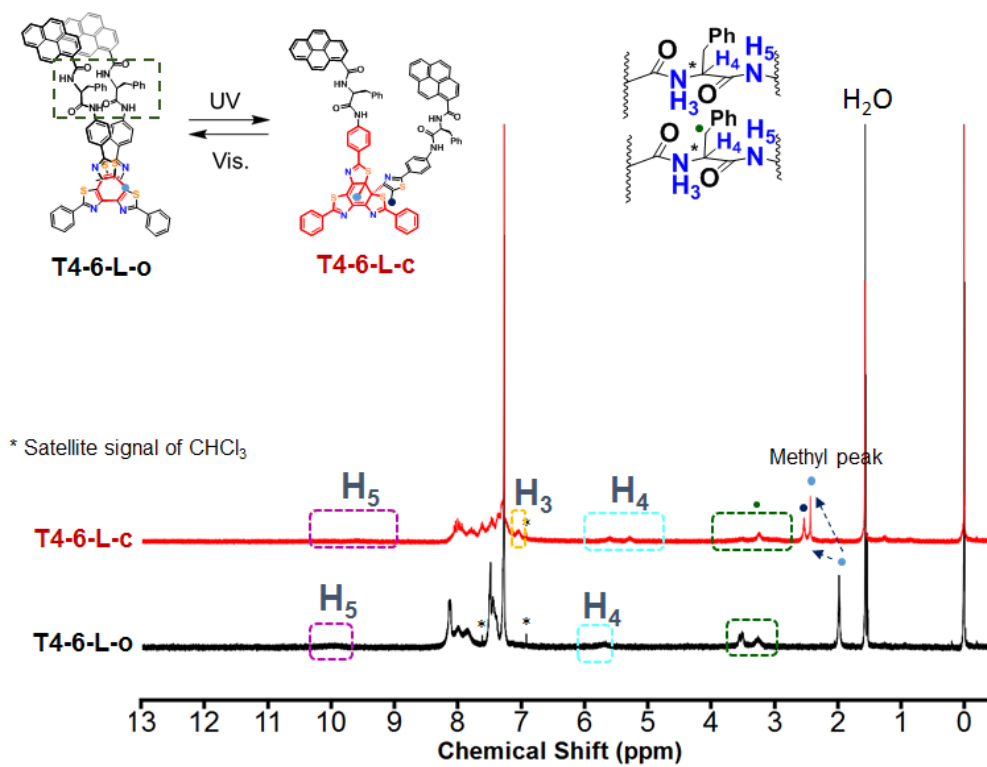


Figure 2-19. **T4-6-L-c** および **T4-6-L-o** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの比較 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  at room temperature)

CPL 測定については、測定条件を発光・吸収測定よりも濃度を高くして測定を行った。理由として、CPL 測定は励起光源としてレーザー光 (372 nm) を使用しており、低濃度条件 (発光測定と同等の濃度) ではフォトクロミック反応を誘起するため、測定が困難であった。また、測定時間も 20 分程度と発光測定と比べ励起光を照射する時間が長く、光照射時間におけるフォトクロミック反応の転換率を下げる目的も含め、高濃度条件 (0.2 mM) での CPL 測定を行った。結果としては鏡像のスペクトルを示し、**T4-6-D-o** からは正のシグナル、**T4-6-L-o** から負のシグナルが得られた (Figure 2-20a)。また、500 nm に発光極大を示したことから、ピレンのエキシマー発光から円偏光発光が得られたことを示している。非対称性因子 ( $g_{lum}$ ) の値を算出すると、0.010 程度と見積もられ、ピレンのエキシマー発光から得られるものと同程度の値を示した<sup>16a</sup>。CD 測定ではピレンの配向性の解明には至らなかったが、CPL のシグナルの符号から **T4-6-D-o** におけるピレンの配向は右ねじれ、**T4-6-L-o** では左ねじれで配向しているものと考えられる。したがって、フォトクロミックテトラチアゾールのらせんの巻き方向に一致していることが示された。

光定常状態のサンプルで CPL 測定を行うと、500 nm の CPL 強度が減少することが分かった。しかしながら、光照射による CPL の強度の低下率は発光特性に比べ低いことが示された。これは、測定濃度条件におけるフォトクロミック反応の転換率が低下し、未反応の **T4-6-D-o**、**T4-6-L-o** の発光を検出しているためである。**T4-6-D-c** の発光量子収率は 0.010 以下で極めて発光特性が低く、CPL の波形を正確に測ることができなかったが、 $g_{lum}$  値については算出できない程度まで低下することが示された ( $g_{lum} < 0.001$ )。よって、ピレンのキラル環境が大きく変化したことを示している。このように、フォトクロミックテトラチアゾールの大きな構造変化に応じて、CPL の光変調を

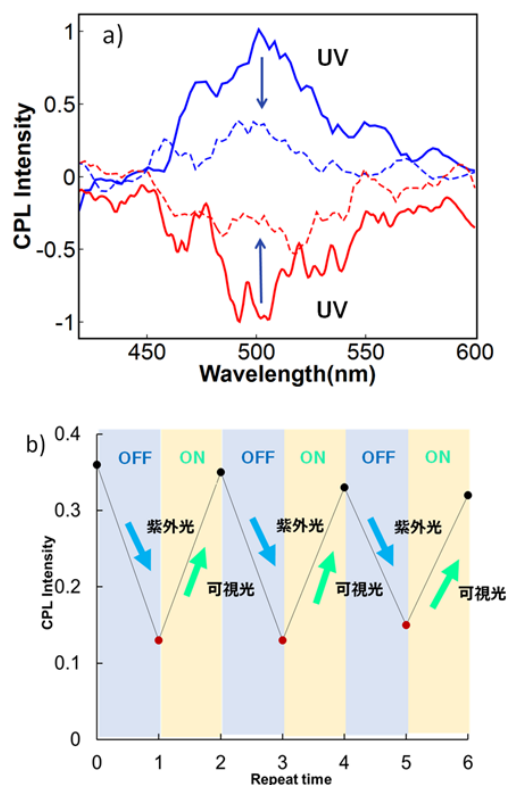


Figure Figure 2-20. a) 光照射による CPL スペクトル変化 青実線: **T4-6-D-o**, 青点線: 光定常状態, 赤実線: **T4-6-L-o**, 赤点線: 光定常状態 (照射波長  $\lambda = 365$  nm, 測定濃度: 0.2 mM,  $\text{CHCl}_3$ ) b) **T4-6-D-o** の CPL スペクトル光スイッチング特性

達成することができた。また，UV 光 ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )および可視光 ( $\lambda = 600 \text{ nm}$ )の光照射による CPL スイッチングについても達成しており(Figure 2-20b)，6 回のスイッチング特性を確認した。



## 2-6 まとめ

フォトクロミックテトラアアリーレンの $\pi$ - $\pi$ 相互作用部位に発色団を導入することで、発色団のエキシマー形成を光で制御できることが分かった。さらに、アミノ酸をリンカーとして、発色団およびテトラアアリーレンを連結した分子 **T4-5** および **T4-6** では、発色団のキラル配置の光制御が出来ることがわかった。特に **T4-6** 分子においては、顕著な発光および円偏光発光特性が得られ、その光応答性についても見出すことができた。これまで、ジアリールエテンと発光性ポリマーを組み合わせることで CPL スwitchングがなされているが、非対称性因子が  $10^{-3}$  レベルでの制御しか達成されていなかった<sup>15</sup>。本研究で設計した分子では、非対称性因子が  $10^{-2}$  レベルでの光switchングを示すことができ、円偏光発光の制御に関する新たな分子設計指針を示すことができた (Figure 2-21).

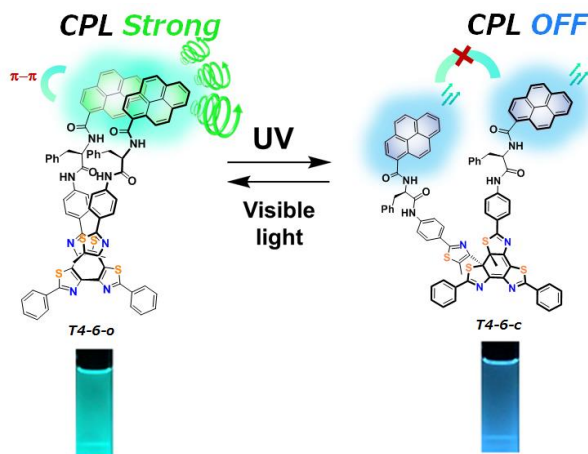


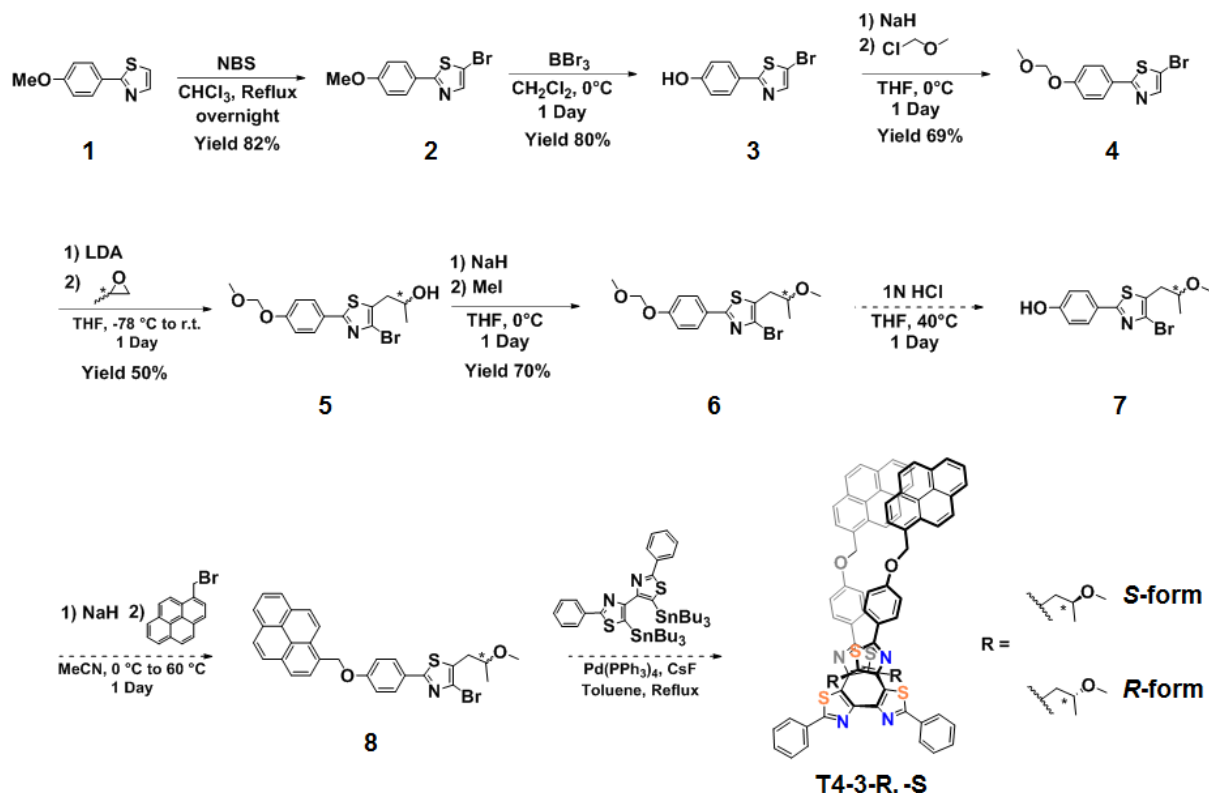
Figure 2-21 第2章で達成された分子システムの概略図

## 2-7 実験項

全ての試薬及び溶媒は購入したものを追加精製せずに使用した。分光光学測定には、和光純薬工業製の分光分析用溶媒を用いた。合成した化合物は HPLC (Japan analytical Industry Co. Ltd. LC-9110 NEXT, column: JAI GEL 1HR and 2HR), HITACHI L-2400 シリーズ, column: Nacalai COSMOSIL 5SL-II (順相), COSMOSIL 5C18-MS-II (逆相), DAICEL Chiralpak 1A を用いて精製また分析した。合成した化合物の構造決定は  $^1\text{H}$ -NMR 及び  $^{13}\text{C}$ -NMR は JEOL JNM-AL300, JNM-ECX400, ECA-600 で行った。質量分析は JEOL AccuTOF JMS-T100LC (ESI) 及び Burker Daltonics Autoflex II (MALDI-TOF) によって行なった。UV/Vis 吸収スペクトル測定には JASCO V-670 及び V-550 を、蛍光スペクトル測定には、HITACHI FP-7000 を使用した。絶対蛍光量子収率は Hamamatsu Photonics C9920-02 を用いて算出した。蛍光寿命は Horiba FluoroCube 3000U を用いて測定した。光閉環反応量子収率 ( $\Phi_{\text{O-c}}$ ) は Shimadzu QYM-01 および照射光源として Asahi spectra MAX-303 を用いて照射波長における吸収フォトン数をカウントし、光照射前後の吸収スペクトル変化から算出を行なった<sup>29</sup>。円二色性吸収測定は JASCO J-725 を用いて行った。CPL 測定は研究室独自の装置を用いた<sup>30</sup>。分子モデリングは BAIOVIA Materials studio を用いて行い、Forcite<sup>®</sup>により構造最適化を行った。

## 2-8 合成項

### 2-8-1 T4-3-R, -S の中間体の合成方法



Scheme 1. T4-3-R, -S の合成ルート

#### 5-bromo-2-(4-methoxyphenyl)thiazole(2)の合成

NBS (6.1 g, 34 mmol), 2-(4-methoxyphenyl)thiazole; **1** (5.5 g, 28 mmol) をクロロホルム(70 mL)に溶かして、一日還流を行った。過剰に生成した臭素を取り除くため、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  を加えた。酢酸エチルで抽出を行い、飽和  $\text{NaHCO}_3$  aq. および Brine で有機層を洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った。セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethylacetate /hexane (1 :4) as an eluent) で精製を行い、収率 7.0 g, 82% で目的物(薄黄色固体)を得た。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.80 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 7.68 (1H, s), 6.97 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 3.86(3H, s)

#### 4-(5-bromothiazol-2-yl)phenol (3)の合成

良く乾燥し、窒素置換した二口フラスコに **2** (3.0 g, 11 mmol) を無水ジクロロメタン (40 ml) に溶かし、 $0^\circ\text{C}$  で10分間攪拌した。1.0 M 三臭化ホウ素  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (22 ml, 22 mmol) をゆっくり滴下して、室温に戻した後、一日攪拌した。反応をとめる時、氷浴で十分冷やした後、メタノール少量をゆっくり滴下し、過剰量の三臭化ホウ素のク

エンチを行った。その後、水を加えると黄色固体が析出し、ろ過でその固体を回収し、飽和 NaHCO<sub>3</sub> および純水で良く洗浄した。洗浄した固体は真空乾燥を行い、NMR で十分な純度であったことから、カラムクロマトグラフィーで生成を行なわなかった。収率 2.2 g, 80% で薄黄色固体が得られた。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.78 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.69 (1H, s), 6.90 (2H, d, J = 9.0 Hz)

#### 5-bromo-2-(4-(methoxymethoxy)phenyl)thiazole(**4**)の合成

良く乾燥し、窒素置換した二口フラスコに 50%~75% NaH oil dispersion (0.8 g, 15.6 mmol)を加えて、無水 THF(20 ml)に懸濁させ 0°C に冷やした。その後、**3** (2.0 g, 7.8 mmol)を無水 THF (10 ml)に溶かした溶液をゆっくり滴下し、30 分攪拌した。その後、chloro(methoxy)methane(0.6 ml, 15.6 mmol)を加えて、室温に戻した後、一日攪拌した。反応を停止させるとき、メタノールをゆっくり滴下し、過剰量の NaH をクエンチした後、水を加えた。酢酸エチルで抽出を行い、純水でよく洗浄した後、Brine で有機層を洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥を行った。セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CHCl<sub>3</sub>)で精製を行い、収率 1.6 g, 69%で目的物(薄黄色固体)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 7.80 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.69 (1H, s), 7.10 (2H, d, J = 9.0 Hz), 5.23 (3H, s), 3.50 (3H, s)

#### (S)-1-(4-bromo-2-(4-(methoxymethoxy)phenyl)thiazol-5-yl)propan-2-ol (**5**)の合成

反応開始前に、三方コックとアルゴンガスを含んだ風船、セプタムをつけた二口フラスコのフレイムドライを行った。乾燥後、**4** (2.0 g, 6.7 mmol) を無水 THF (15 ml)に溶かして、15 分間 0°C で攪拌した。その後、2.0 M LDA(10 ml, 20.0 mmol) をゆっくり滴下して、0°C で 30 分間攪拌した。その後、反応溶液を-78°C まで低下させ、その状態で 10 分間攪拌させた後、(S)-2-methyloxirane (1.5 ml, 20.0 mmol)をゆっくり滴下した。反応溶液を室温状態に戻した後、1 日攪拌を行った。反応はメタノール少量をゆっくり加えた後、発熱の有無を確認した後、水を加えて反応を終了させた。酢酸エチルで抽出を行い、1N HCl aq, 飽和 NaHCO<sub>3</sub> aq.および Brine の順番で有機層を洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥を行った。セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethylacetate /hexane (1 :4) as an eluent)で精製を行い、収率 1.2 g, 50%で目的物(黄色液体)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.82 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.09 (2H, d, J = 9.0 Hz), 5.22 (s, 3H), 4.11 (m, 2H), 3.50 (s, 3H) , 2.98 (1H, m), 1.26 (d, 3H)

#### (S)-4-bromo-2-(4-(methoxymethoxy)phenyl)-5-(2-methoxypropyl)thiazole (6)の合成

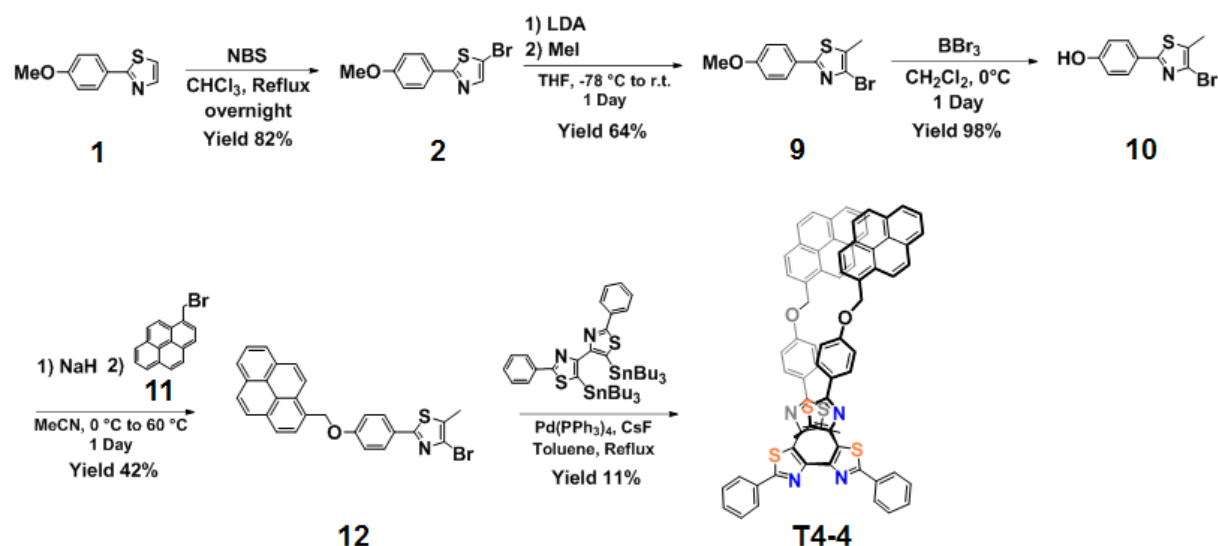
良く乾燥し、窒素置換した二口フラスコに NaH (0.24 g, 4.6 mmol)を加えて、無水 THF (10 ml)に懸濁させ 0°C に冷やした。その後、**5** (0.60 g, 2.3 mmol)を無水 THF (5 ml)に溶かした溶液をゆっくり滴下し、30 分攪拌した。その後、MeI (0.70ml, 4.6 mmol)を加えて、室温に戻した後、一日攪拌した。反応を停止させるとき、メタノールをゆっくり滴下し、過剰量の NaH をクエンチした後、水を加えた。酢酸エチルで抽出を行い、純水でよく洗浄した後、Brine で有機層を洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥を行った。セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethylacetate /hexane (1 :4) as an eluent)で精製を行い、収率 0.60 g, 70%で目的物(黄色液体)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.82 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.09 (2H, d, J = 9.0 Hz), 5.22 (s, 3H), 4.11 (m, 2H), 3.50 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 2.98 (1H, m), 1.26 (d, 3H)

#### (S)-4-(4-bromo-5-(2-methoxypropyl)thiazol-2-yl)phenol (7)の合成

**7** (0.5 g, 1.3 mmol)を THF(10 ml)に溶かして、1N HCl 溶液を 2 ml 加えて、40°C で一日攪拌した。薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応進行状況の確認後、反応を停止した。しかし、複数のスポットが得られたことから、精製を断念した。

化合物 **7** が不安定であったことから、次のステップの反応は行わなかった。

## 2-8-2 T4-4 の合成および中間体の合成方法



Scheme. 2 T4-4 の合成ルート

### 4-bromo-2-(4-methoxyphenyl)-5-methylthiazole(9)の合成

反応開始前に、三方コックとアルゴンガスを含んだ風船、セプタムをつけた二口フラスコのフレイムドライを行った。乾燥後、5-bromo-2-(4-methoxyphenyl)thiazole; **2** (3.0 g, 11 mmol) を無水 THF (30 ml) に溶かして、15 分間  $0^\circ\text{C}$  で攪拌した。その後、2.0 M LDA (17 ml, 33 mmol) をゆっくり滴下して、 $0^\circ\text{C}$  で 30 分間攪拌した。その後、反応溶液を  $-78^\circ\text{C}$  まで低下させ、その状態で 10 分間攪拌させた後、MeI (3.0 ml, 43 mmol) をゆっくり滴下した。反応溶液を室温状態に戻した後、1 日攪拌を行った。反応はメタノール少量をゆっくり加えた後、発熱の有無を確認した後、水を加えて反応を終了させた。酢酸エチルで抽出を行い、1N HCl aq, 飽和  $\text{NaHCO}_3$  aq. および Brine の順番で有機層を洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った。セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethylacetate/hexane (1:4) as an eluent) で精製を行い、収率 1.9 g, 64% で目的物(薄黄色固体)を得た。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.83 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 6.97 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 3.86 (3H, s), 2.50 (3H, s)

#### 4-(4-bromo-5-methylthiazol-2-yl)phenol (**10**)の合成

良く乾燥し、窒素置換した二口フラスコに **9** (1.1 g, 3.9 mmol) を無水ジクロロメタン(10 ml)に溶かし、0°C で 10 分間攪拌した。1.0 M 三臭化ホウ素  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (12 ml, 12.0 mmol) をゆっくり滴下して、室温に戻した後、一日攪拌した。反応をとめる時、氷浴で十分冷やした後、メタノール少量をゆっくり滴下し、過剰量の三臭化ホウ素のクエンチを行った。その後、水を加えると黄色固体が析出し、ろ過でその固体を回収し、飽和  $\text{NaHCO}_3$  および純水で良く洗浄した。洗浄した固体は真空乾燥を行い、NMR で十分な純度であったことから、カラムクロマトグラフィーで生成を行なわなかった。収率 1.0 g, 98%で白色固体を得た。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.72 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 6.87 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 4.96 (1H, s), 2.42(3H, s)

#### 1-(bromomethyl)pyrene (**11**)の合成<sup>7</sup>

1-pyrenemethanol (1.0 g, 4.3 mmol)をトルエン 50 ml に懸濁させて、0°C に冷やした。次に  $\text{PBr}_3$  (0.5 ml, 5.6 mmol)をゆっくりとシリンジで加えた。反応温度は 0°C で一時間保った後、室温まで昇温し、一時間攪拌した。飽和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加えた後、一時間攪拌し、室温に保った。黄色の有機層をクロロホルムで抽出し、水、Brine で有機層を洗浄した。 $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行い、セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後、クロロホルム溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー( $\text{CHCl}_3$  as an eluent)で精製を行い、収率 1.1 g, 86%で目的物(薄黄色固体)を得た。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.36 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz), 8.22 (3H, m), 8.00 (5H, m), 5.25 (2H, s)

#### 4-bromo-5-methyl-2-(4-(pyren-1-ylmethoxy)phenyl)thiazole (**12**)の合成

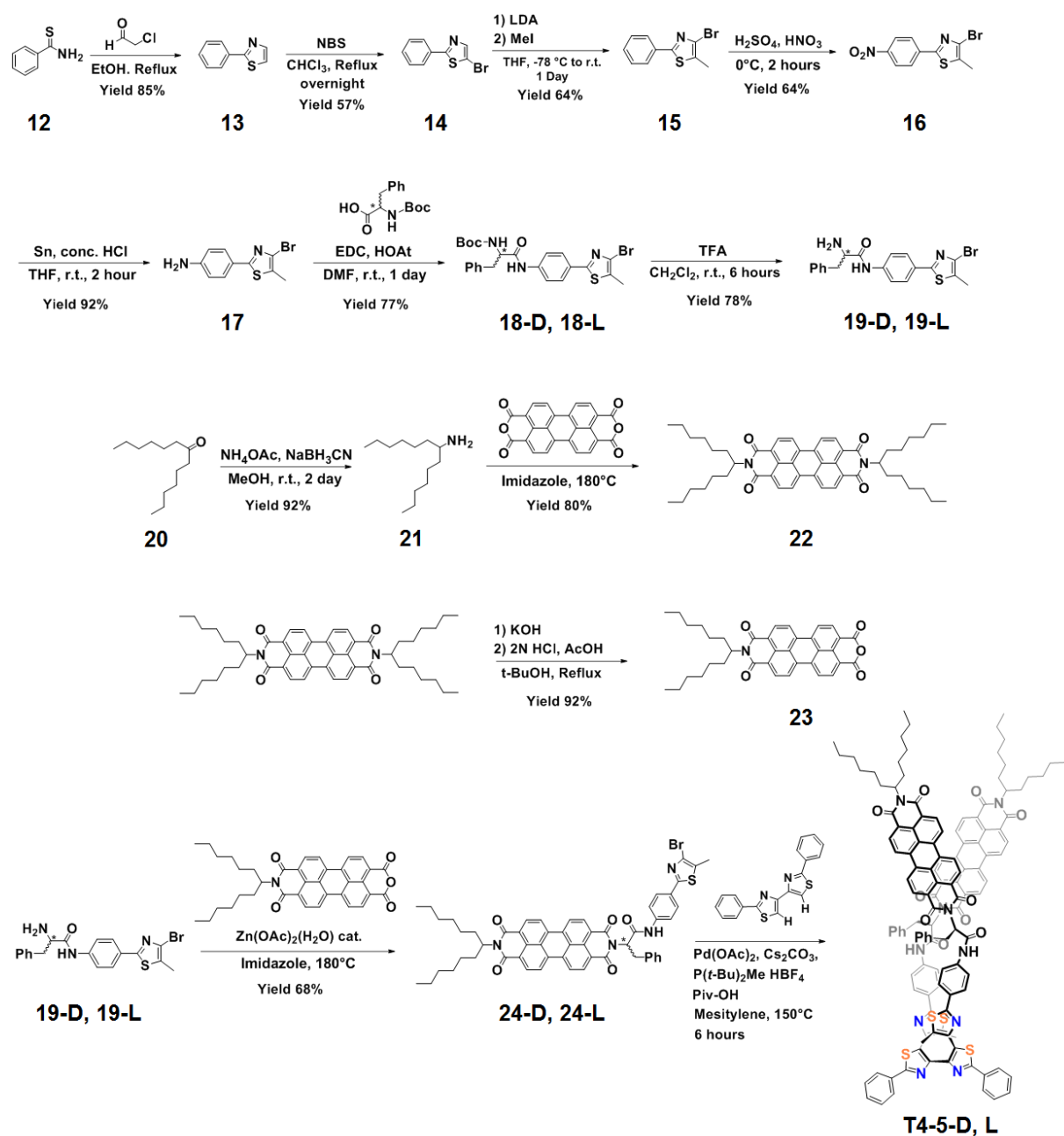
良く乾燥し、窒素置換した二口フラスコに  $\text{NaH}$ (0.1 g, 2.7 mmol)を加えて、無水 MeCN (10.0 ml)に懸濁させ 0°C に冷やした。その後、**10** (0.6 g, 2.2 mmol)を無水 MeCN (5 ml)に溶かした溶液をゆっくり滴下し、30 分攪拌した。その後、**11** (0.5 g, 1.8 mmol)を加えて、室温に戻した後、一日攪拌した。反応を停止させるとき、メタノールをゆっくり滴下し、過剰量の  $\text{NaH}$  をクエンチした後、水を加えた。酢酸エチルで抽出を行い、純水でよく洗浄した後、Brine で有機層を洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った。セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethylacetate /hexane (1 :4) as an eluent)で精製を行い、収率 0.5 g, 42%で目的物(黄色固体)を得た。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.31-8.01 (9H, m), 7.87 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 7.12 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 5.79(2H, s), 2.42(3H, s)

5,5'''-dimethyl-2',2''-diphenyl-2,2'''-bis(4-(pyren-1-ylmethoxy)phenyl)-4,5':4',4''':5'',4'''-quaterthiazole (**T4-4**)の合成

窒素置換した二口フラスコに **12** (450 mg, 0.90 mmol), 2,2'-diphenyl-5,5'-bis(tributylstannyl)-4,4'-bithiazole ; (380 mg, 0.42 mmol), CsF (270 mg, 1.80 mmol), トルエン(5 mL)に溶かした。その後, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (24 mg, 0.05 mmol)を反応溶液に加えて2日間還流攪拌を行った。反応を停止後, 酢酸エチルで抽出を行い, 純水でよく洗浄した後, Brine で有機層を洗浄し, MgSO<sub>4</sub> で乾燥を行った。セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後, 酢酸エチル溶液を濃縮し, 得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethylacetate /hexane (1 :4) as an eluent)で精製後, さらに GPC を用いて精製した。収率 120 mg, 11%で目的物(黄色固体)を得た <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.12-7.81 (26H, m), 7.49-7.45 (10H, m), 6.88 (4H, d, J = 9.0 Hz), 5.53 (4H, s), 2.01 (6H, s). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C<sub>72</sub>H<sub>47</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> : 1127.2581 ; found 1127.2554



## 2-8-3 T4-5 の合成および中間体の合成方法



Scheme. 3 T4-5-D, L の合成スキーム

### 2-phenylthiazole (13) の合成

ベンズチオアミド:**12** (20 g, 146 mmol), 40 % 2-クロロアセトアルデヒド水溶液 (34 ml, 219 mmol), EtOH (80 ml)をナスフラスコに入れ、還流攪拌を終夜で行った。反応終了後、エタノールをエバポレーターで取り除いた後、クロロホルムで抽出し、水、Brineで有機層を洗浄した。有機層はMgSO<sub>4</sub>で乾燥を行い、セライトろ過でMgSO<sub>4</sub>を取り除いた後、クロロホルム溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマト

グラフィー( $\text{CHCl}_3$  as an eluent)で精製を行い、収率 24 g, 85%で目的物(黄色液体)を得た。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.99-7.96 (2H, m), 7.87 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz), 7.78-7.74 (3H, m), 7.34 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz)

#### 5-bromo-2-phenylthiazole (**14**)の合成

NBS (30 g, 34 mmol), **13** (24 g, 15 mmol) をクロロホルム(300 mL)に溶かして、一日還流を行った。過剰に生成した臭素を取り除くため、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  を加えた。酢酸エチルで抽出を行い、飽和  $\text{NaHCO}_3$  aq.および Brine で有機層を洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った。セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノールで再結晶を行った。得られた結晶をさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethylacetate /hexane (1:4) as an eluent)で精製を行い、収率 20 g, 57 %で目的物 (白色固体)を得た。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.96–7.96 (m, 2 H), 7.48–7.43 (m, 3 H), 7.22 ppm (s, 1 H)

#### 4-bromo-5-methyl-2-phenylthiazole (**15**)の合成

反応開始前に、三方コックとアルゴンガスを含んだ風船、セプタムをつけた二口フラスコのフレイムドライを行った。乾燥後、**14** (8.0 g, 33 mmol) を無水 THF (30 ml)に溶かして、15 分間  $0^\circ\text{C}$  で攪拌した。その後、2.0 M LDA (50 ml, 33 mmol) をゆっくり滴下して、 $0^\circ\text{C}$  で 30 分間攪拌した。その後、反応溶液を  $-78^\circ\text{C}$  まで低下させ、その状態で 10 分間攪拌させた後、MeI (3.0 ml, 43 mmol)をゆっくり滴下した。反応溶液を室温状態に戻した後、1 日攪拌を行った。反応はメタノール少量をゆっくり加えた後、発熱の有無を確認した後、水を加えて反応を終了させた。酢酸エチルで抽出を行い、1N HCl aq, 飽和  $\text{NaHCO}_3$  aq.および Brine の順番で有機層を洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った。セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethylacetate /hexane (1 :4) as an eluent)で精製を行い、収率 1.9 g, 64%で目的物(薄黄色固体)を得た。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.43-7.42 (2H, m), 7.43-7.41 (3H, m), 2.44 (3H, s)

#### 4-bromo-5-methyl-2-(4-nitrophenyl)thiazole (**16**)の合成

ナスフラスコに **15** (3.0 g, 12 mmol)をいれ、その後  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3.0 ml)を加えて完全に溶かし、 $0^\circ\text{C}$  に温度を下げた。そこへ、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (1:1, 6.0 ml)をゆっくり反応溶液に加えて、2 時間  $0^\circ\text{C}$  で攪拌した。反応終了後、氷の中に反応溶液をいれ、クロロホルムで析出した固体を溶解させた。その後、クロロホルム溶液を 2 M NaOH 溶液, Brine

で洗浄した。MgSO<sub>4</sub>で乾燥を行い、セライトろ過でMgSO<sub>4</sub>を取り除いた後、クロロホルム溶液を濃縮し、得られた化合物をメタノールにより再結晶を行った。再結晶でえられた結晶をさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CHCl<sub>3</sub> as an eluent)で精製を行い、収率 2.3 g, 64%で目的物(濃黄色固体)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.30 (2H, d, J = 9.0 Hz), 8.05 (2H, d, J = 9.0 Hz), 2.47 (3H, s)

#### 4-bromo-5-methyl-2-(4-aminophenyl)thiazole(**17**)の合成

**16** (2.0 g, 6.7 mmol) , Sn 粉末 (4.5 g, 38.0 mmol) を THF (8.0 mL)に懸濁させ, conc. HCl (2.0 ml)をゆっくり滴下し, 2時間, 室温で攪拌を行った。反応終了後, セライトろ過で過剰量の Sn 粉末を取り除いた後, 酢酸エチルで抽出を行い, 有機層を 2M NaOH aq.および Brine で洗浄を行った。MgSO<sub>4</sub>で有機層を乾燥し, セライトろ過でMgSO<sub>4</sub>を取り除いた後, 酢酸エチル溶液を濃縮し, 得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethylacetate /hexane (1 : 1) as an eluent)で精製を行い, 収率 1.6 g, 92 %で目的物(薄黄色固体)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.69 (2H, d, J = 9.0 Hz), 6.69 (2H, d, J = 9.0 Hz), 3.94 (2H, s), 2.40 (3H, s)

#### (D-,L-)*tert*-butyl(1-((4-(4-bromo-5-methylthiazol-2-yl)phenyl)amino)-1-oxo-3-phenylpropan-2-yl)carbamate **18-D**, **18-L** の合成

窒素置換した二口フラスコに D-Boc-phenylalanine (300 mg, 1.1 mmol) 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) (209 mg, 1.1 mmol) , および 1-hydroxybenzotriazole (HOAt) (169 mg, 1.2 mmol)を DMF (5 mL) に溶かして 10 分間攪拌した。その後, **17** (50 mg, 0.6 mmol) を加えて一日室温で攪拌した。酢酸エチルで抽出を行い, 1N HCl aq, 飽和 NaHCO<sub>3</sub> aq.および Brine の順番で有機層を洗浄し, MgSO<sub>4</sub>で乾燥を行った。セライトろ過でMgSO<sub>4</sub>を取り除いた後, 酢酸エチル溶液を濃縮し, 得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethylacetate /hexane (1 :1) as an eluent)で精製を行い, 収率 450 mg, 78%で目的物 (薄黄色固体)を得た。L 体も同様に合成を行い, 収率 440 mg, 77%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 9.62 (1H, s), 7.85 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.68 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.35-7.28 (5H, m), 2.40 (3H, s), 4.23(1H, s), 3.75 (1H, m), 3.40 (1H, m), 2.80 (1H, m), 2.44 (3H, s). 1.22 (s, 9H)

(D-, L-) 2-amino-N-(4-(4-bromo-5-methylthiazol-2-yl)phenyl)-3-phenylpropanamide(**19-D**, **19-L**)の合成

**18-D** (300 mg, 0.6 mmol)をジクロロメタン(6.0 ml)に溶かして、トリフルオロ酢酸(TFA) 溶液を 2.0 ml 加えて、室温で一日攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC)で反応進行状況の確認後、反応を停止した。酢酸エチルで抽出を行い、conc. NaHCO<sub>3</sub> aq.および Brine の順番で有機層を洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥を行った。セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後、酢酸エチル溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethylacetate / methanol (20 :1) as an eluent)で精製を行い、収率 200 mg, 82%で目的物(薄黄色固体)を得た。L 体も同様に合成を行い、収率 180 mg, 78%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 9.62 (1H, s), 7.85 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.68 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.35-7.28 (5H, m), 2.40 (3H, s), 3.75 (1H, m), 3.40 (1H, m), 2.80 (1H, m), 2.44 (3H, s).

tridecan-7-amine(**21**)の合成<sup>31</sup>

tridecan-7-one ; **20** (2.5 g 12.6 mmol), NH<sub>4</sub>OAc (10.0 g, 129.0 mmol およびNaBH<sub>3</sub>CN (0.6 g, 8.9 mmol) をHPLCグレードのMeOH(40.0 ml)に溶かして、室温で2日間攪拌を行った。反応の進行状況はTLCにより確認をおこない、ニンヒドリン試験でアミノ基の生成を確認した。反応はconc. HCl (2.0 ml)を加えて停止させ、メタノールを先にエバポレーターで取り除いた。その後、粘性の高い液体に2 M KOHの水溶液を加えて懸濁させ、クロロホルムによって、抽出を行った。有機層は純水およびBrineで洗浄させ、MgSO<sub>4</sub>により乾燥を行った。溶媒をエバポレーターで除去した後、目的化合物が収率 2.3 g, 92%で薄黄色の液体が得られた。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0.88 (6H, t), 1.18-1.33 (16H, m), 1.37 (4H, m), 2.67 (1H, m).

Perylene bis imide (**22**)の合成<sup>32</sup>

**21** (2.1 g, 10.0 mmol), anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochromene-1,3,8,10-tetraone (2.0 g, 0.5 mmol)および imidazole(20.0 g)をナスフラスコに加えて、160°C で加熱攪拌を行った。反応終了後、温度を室温までに冷ました後、クロロホルムに溶解させた。その後、2 M HCl aq.を加えてよく抽出を行い、過剰量のイミダゾールを水相に移動させた。その後、純水および Brine で洗浄を行い、有機相は MgSO<sub>4</sub> で乾燥を行った。セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後、クロロホルム溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CHCl<sub>3</sub> as an eluent)で精製を行い、収率 3.0 g, 80%で

目的物(赤色個体)を得た.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.66-8.63 (8H, m), 5.22-5.17 (2H, m), 2.30-2.22 (4H, m), 1.87-1.82 (4H, m), 1.31-1.23 (32H, m), 0.83-0.80 (12H, m).

#### Perylene mono imide(**23**)の合成

**22** (700 mg, 0.9 mmol)と KOH (170 mg, 3.0 mmol)および *t*-BuOH (8.5 ml)をナスフラスコに加えて還流攪拌を 20 分行った. 反応の進行状況は TLC 分析( $\text{CHCl}_3$  as an eluent)によって確認し, 原料の消失を確認し原点のみ生成物のスポットが観測出来た. 次に, 熱い反応溶液中に, 酢酸(15 ml)と 2N HCl(8.5 ml)を注ぎ入れ, さらに 30 分間, 還流攪拌を行った. TLC 分析によって, 新たなスポット( $R_f$ 値=0.2)確認できたため, 反応を終了した. 反応温度を室温まで冷ました後, 純水を加えて, 得られた赤色固体をろ過して, conc.  $\text{NaHCO}_3$  溶液でよく洗浄を行った. 真空乾燥後, カラムクロマトグラフィー( $\text{CHCl}_3$  as an eluent)で生成を行い, 目的化合物(黒色固体)を収率, 490 mg, 92%で得た.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.73-8.66 (8H, m), 5.22-5.15 (1H, m), 2.29-2.21 (2H, m), 1.87-1.82 (2H, m), 1.31-1.23(16H, m), 0.85-0.80 (6H, m)

#### **24-D, 24-L** の合成

**19-D** (143 mg, 0.25 mmol),  $\text{Zn}(\text{OAc})_2(2\text{H}_2\text{O})$ (20 mg), Imidazole (7 g)とナスフラスコに加えて,  $160^\circ\text{C}$  で 4 時間加熱攪拌を行った. 反応終了後, 温度を室温までに冷ました後, クロロホルムに溶解させた. その後, 2 M HCl aq.を加えてよく抽出を行い, 過剰量のイミダゾールを水相に移動させた. その後, 純水および Brine で洗浄を行い, 有機相は  $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った. セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後, クロロホルム溶液を濃縮し, 得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー( $\text{CHCl}_3$  / ethylacetate (1:8) as an eluent)で精製を行い, 収率 160 mg, 66%で目的物(赤黒色個体)を得た. **L** 化合物についても同様に合成を行い, 収率 170 mg, 68%で得た.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, tetrachloroethane- $d_2$ ):  $\delta$  (ppm) 8.67-8.32 (9H, m), 7.46-7.047 (9H, m), 6.20 (1H, m), 5.09 (1H, m), 3.85(1H, m), 3.45 (1H, m), 2.42 (s, 3H), 2.29-2.21 (2H, m), 1.99-1.90 (2H, m), 1.45-1.23 (16H, m), 0.90-0.81 (6H, m).

#### **T4-5-D, -L** の合成<sup>33</sup>

窒素置換を行った二口フラスコに, **24-D** (50.0 mg, 52  $\mu\text{mol}$ ), 2,2'-diphenyl-4,4'-bithiazole (8.3 mg, 26  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{P}(t\text{-Bu})_2\text{Me HBF}_4$  (6.0 mg, 24  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{CsCO}_3$  (37.0 mg, 110  $\mu\text{mol}$ ), pivalic acid (3.0 mg, 27  $\mu\text{mol}$ )および  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3.0 mg, 13  $\mu\text{mol}$ )を加えて, Mesitylene (2.0 ml)に溶かし,  $150^\circ\text{C}$  で 6 時間加熱攪拌を行った. 反応終了後, 温度を

室温までに冷ました後、クロロホルムに溶解させた。その後、1N HCl aq, conc. NaHCO<sub>3</sub> aq.および Brine の順番で有機層を洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥を行った。セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後、クロロホルム溶液を濃縮し、得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CHCl<sub>3</sub> / MeOH (30:1) as an eluent)で精製を行い、GPCによる精製も行った。しかし、<sup>1</sup>H-NMR が複雑で構造決定には至らなかったが、MS 分析によって生成は確認した。L 体についても同様に行った。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, tetrachloroethane-d<sub>2</sub>): δ (ppm) 8.72-8.25 (12H, m), 8.07-8.00 (4H, m), 7.22-7.02(28H, m), 6.18-6.17 (2H, m), 5.13 (2H, m), 4.29-3.57 (4H, m), 2.48 (14H, m), 1.39-1.17 (32H, m), 0.87-0.82 (12H, m). HR-MS (MALDI-TOF): m/z calcd for C<sub>130</sub>H<sub>112</sub>N<sub>10</sub>NaO<sub>10</sub>S<sub>4</sub>+ [M<sup>+</sup>Na]<sup>+</sup> : 2123.7343; found 2123.7338

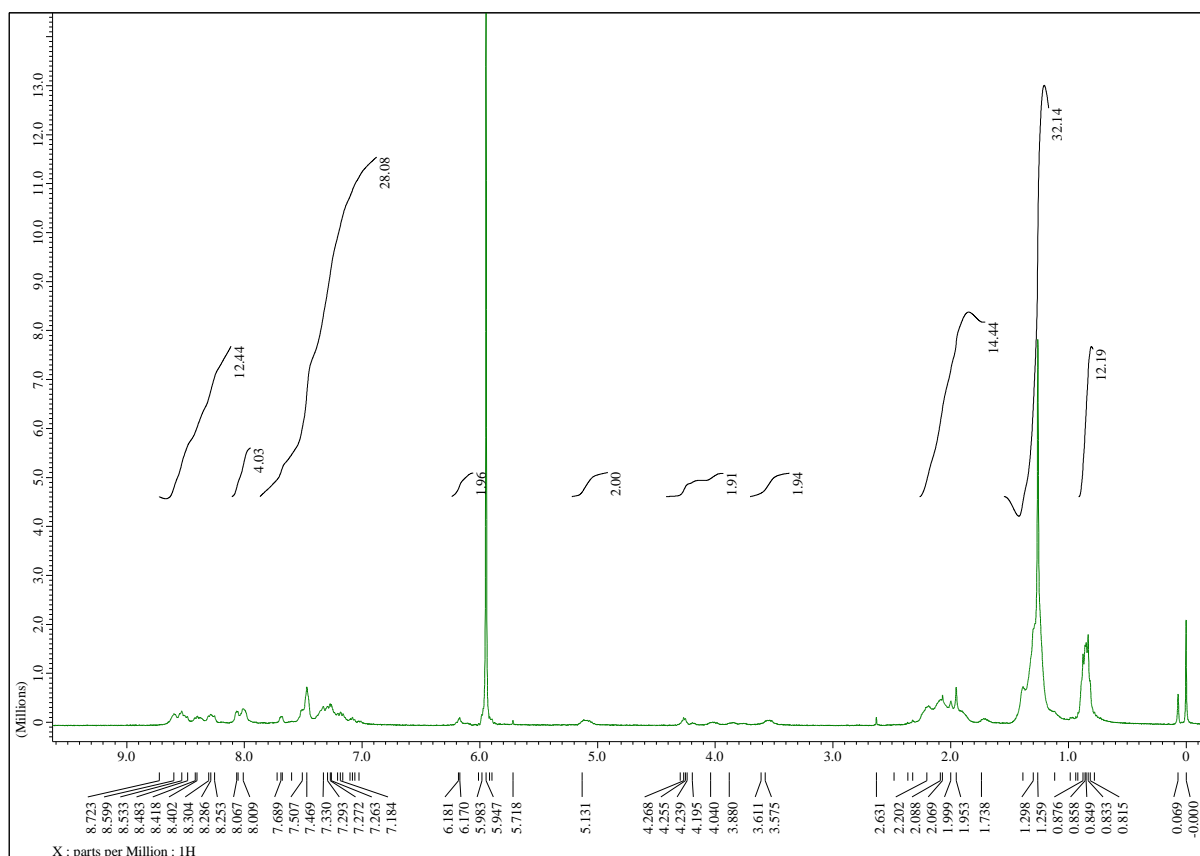
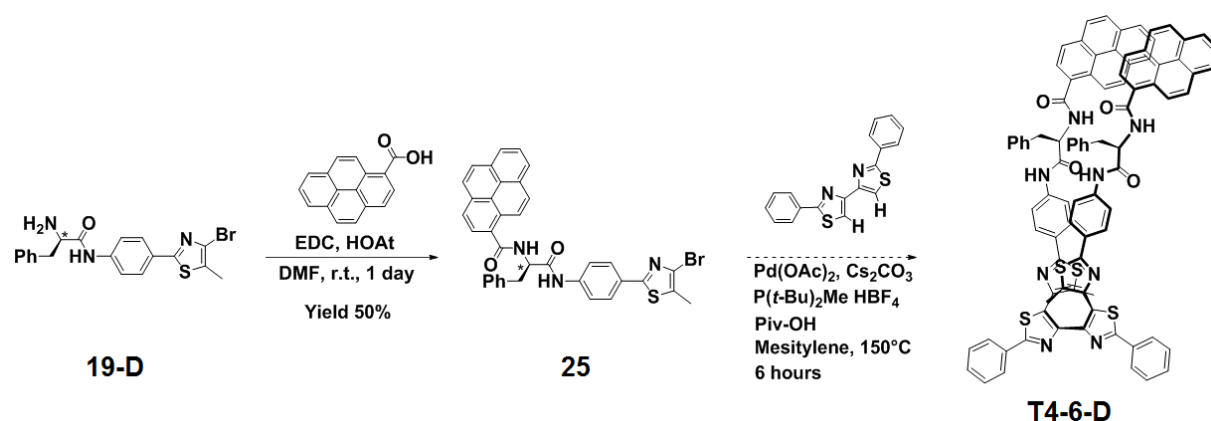
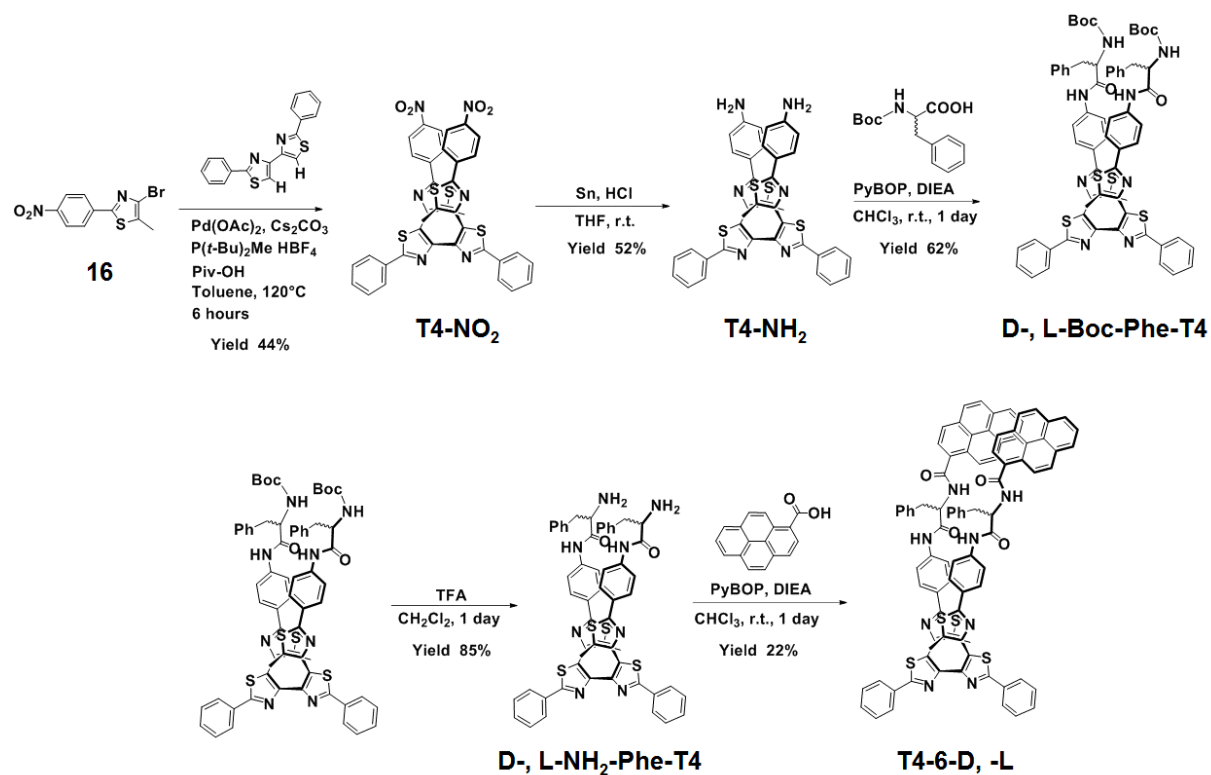


Figure S1 T4-5-D の <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Tetrachloroethane-d<sub>2</sub> at 343 K) スペクトル

## 2-8-4 T4-6 の合成および中間体の合成方法



Scheme 2-6. T4-6-D の合成方法 1



Scheme 2-7. 改良した T4-6-D, -L の合成方法

### 25 の合成

窒素置換した二ロフラスコに Pyrenecarboxylic acid (30 mg, 0.12 mmol) 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) (21 mg, 0.13 mmol), およびヒドロキシベンゾトリゾール (HOAt) (18 mg, 0.13 mmol) を DMF (5 mL) に溶かして 10 分間攪拌した。その後、**19-D** (50 mg, 0.12 mmol) を加えて一日室温で攪拌した。水を加えて析出した固体を MeOH で洗浄し、乾燥を行い、薄黄色固体を収率 40 mg, 50% で得た。<sup>1</sup>H-NMR

(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.57 (s, 1H), 8.35 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 8.23 (m, 2H), 8.16-8.03 (4H, m), 7.96 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 7.80 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.53 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.42 (5H, m), 6.85 (d, 2H), 5.28 (1H, m), 3.43 (d, 2H), 2.50 (s, 3H)

#### T4-NO<sub>2</sub> の合成

窒素置換を行った二口フラスコに, 4-bromo-5-methyl-2-(4-nitrophenyl)thiazole: **16** (892 mg, 3.0 mmol), 2,2'-diphenyl-4,4'-bithiazole (480 mg, 1.5 mmol), P(*t*-Bu)<sub>2</sub>Me HBF<sub>4</sub> (74 mg, 0.3 mmol), CsCO<sub>3</sub> (1.9 g, 6.0 mmol), pivalic acid (46 mg, 0.4 mmol) および Pd(OAc)<sub>2</sub> (46 mg, 0.2 mmol) を加えて, トルエン (5.0 ml) に溶かし, 120°C で 6 時間加熱攪拌を行った. 反応終了後, 温度を室温までに冷ました後, クロロホルムに溶解させた. その後, 1N HCl aq, 飽和 NaHCO<sub>3</sub> aq. および Brine の順番で有機層を洗浄し, MgSO<sub>4</sub> で乾燥を行った. セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後, クロロホルム溶液を濃縮し, 得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CHCl<sub>3</sub> / ethyl acetate (4:1) as an eluent) で精製を行い, 収率 500 mg, 44% で目的物 (黄色固体) を得た. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.08 (4H, m), 8.01 (4H, d, J = 8.7 Hz), 7.63 (4H, d, J = 8.7 Hz), 7.49 (6H, m), 2.08 (6H, s). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 168.98, 160.75, 148.00, 147.77, 143.92, 138.31, 135.30, 133.19, 130.74, 129.62, 129.09, 126.92, 126.14, 123.85, 12.30. HRMS-MALDI-TOF (m/z): [M+H]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>38</sub>H<sub>25</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>+</sup>, 757.0820; found 757.0815

#### T4-NH<sub>2</sub> の合成

**T4-NO<sub>2</sub>** (250 mg, 0.30 mmol), Sn 粉末 (500 mg, 38.0 mmol) を THF (5.0 mL) に懸濁させ, conc. HCl (1.0 ml) をゆっくり滴下し, 二時間, 室温で攪拌を行った. 反応終了後, セライトろ過で過剰量の Sn 粉末を取り除いた後, 酢酸エチルで抽出を行い, 有機層を 2M NaOH aq. および Brine で洗浄を行った. MgSO<sub>4</sub> で有機層を乾燥し, セライトろ過で MgSO<sub>4</sub> を取り除いた後, 酢酸エチル溶液を濃縮し, 得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate / hexane (1 : 1) as an eluent) で精製を行い, 収率 120 mg, 52% で目的物 (薄黄色固体) を得た. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.11 (4H, m), 7.49 (6H, m), 7.32 (4H, d, J = 9.0 Hz), 6.52 (4H, d, J = 9.0 Hz), 3.81 (4H, s), 1.99 (6H, s)

#### D-, L-Boc-Phe-T4 の合成

窒素置換した二口フラスコに Boc-phenylalanine (190 mg, 0.72 mmol), PyBOP (374 mg, 0.72 mmol) および **T4-NH<sub>2</sub>** (170 mg, 0.24 mmol) をクロロホルム (HPLC grade) に溶かし 10 分間攪拌した. その後, DIEA (125 ml, 0.72 mmol) を加えて一日室温で攪拌した.



酢酸エチルで抽出を行い，純水，飽和  $\text{NaHCO}_3$  aq.および Brine の順番で有機層を洗浄し， $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った．セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後，酢酸エチル溶液を濃縮し，得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethylacetate / $\text{CHCl}_3$  (1 :5) as an eluent)で精製を行い，収率 200 mg, 67%で目的物(薄黄色固体)を得た．L-体も同様に合成を行い，収率 190 mg, 62%で得た． $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 9.34 (2H, s), 8.12 (4H, m), 7.41 (6H, m), 7.32-7.22 (14H, m), 5.22 (2H, m), 4.81 (2H, m), 3.23-3.20 (2H, m), 2.96-2.95 (2H, m), 1.95 (6H,s), 1.43 (s, 18H),  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 171.1, 168.6, 164.1, 156.9, 147.9, 142.0, 139.4, 136.29, 133.51, 132.06, 130.94, 130.35, 129.0, 128.9, 128.8, 128.5, 127.1, 126.9, 126.2, 119.1, 81.0, 56.5, 38.2, 28.52, 12.0. HRMS-MALDI-TOF(m/z):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{66}\text{H}_{63}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_4^+$ , 1191.3753; found 1191.3750

#### D-, L-NH<sub>2</sub>-Phe-T4 の合成

D-, L-Boc-Phe-T4 (200 mg, 0.2 mmol)をジクロロメタン(6 ml)に溶かして，TFA を 2 ml 加えて，室温で一日攪拌した．薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応進行状況の確認後，反応を停止した．酢酸エチルで抽出を行い，飽和  $\text{NaHCO}_3$  aq.および Brine の順番で有機層を洗浄し， $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った．セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後，酢酸エチル溶液を濃縮し，得られた化合物は NMR で純度を確認し，精製をせずに次の反応に使用した．収率 143 mg, 85%で目的物(薄黄色固体)を得た．S 体も同様に合成を行い，収率 160 mg, 90%で得た． $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 9.58 (2H, s), 8.10 (4H, m), 7.47 (6H, m), 7.32-7.22 (14H, m), 3.42 (2H, m), 2.98 (2H, m), 2.35 (2H, m), 1.95 (6H,s)

#### T4-6-D, -L の合成<sup>34</sup>

窒素置換した二口フラスコに Pyrenecarboxylic acid (68 mg, 0.28 mmol), PyBOP (374 mg, 0.28 mmol) および D-, L-NH<sub>2</sub>-Phe-T4 (70 mg, 0.07 mmol)をクロロホルム(HPLC grade)に溶かして10分間攪拌した．その後，ジイソプロピルエチルアミン(DIEA) (60  $\mu\text{l}$ , 0.28 mmol) を加えて一日室温で攪拌した．酢酸エチルで抽出を行い，純水，飽和  $\text{NaHCO}_3$  aq.および Brine の順番で有機層を洗浄し， $\text{MgSO}_4$  で乾燥を行った．セライトろ過で  $\text{MgSO}_4$  を取り除いた後，酢酸エチル溶液を濃縮し，得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethylacetate / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 :5) as an eluent)で精製を行い，その後，GPC および HPLC による精製も行った．収率 20 mg, 20 %で目的物(薄黄色固体)を得た．L 体も同様に合成を行い，収率 24 mg, 22%で得た． $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, tetrachloroethane- $d_2$  at 100°C):  $\delta$  (ppm) 9.40 (s, 2H), 8.13 (d, 2H,  $J = 9.2$  Hz ), 8.15-8.08 (m, 8H), 8.00-7.96 (m, 4H), 7.86 (d, 2H,  $J = 9.2$ Hz), 7.81 (m, 6H), 7.53-7.51 (m, 6H), 7.48-7.46 (d,

4H,  $J = 8.0$  Hz), 7.42-7.37 (m, 8H), 7.32-7.30 (m, 6H), 7.25 (s, 2H), 5.60 (m, 2H), 3.54-3.50 (m, 2H), 3.55-3.30 (m, 2H), 2.05 (s, 6H)  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$  at  $100^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 170.9, 170.3, 167.8, 163.5, 148.1, 142.5, 139.1, 136.9, 134.0, 132.9, 132.2, 131.3, 131.2, 130.6, 130.3, 129.6, 129.4, 129.1, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6, 127.3, 127.0, 126.6, 126.4, 126.0, 125.9, 124.8, 124.6, 124.3, 124.2, 124.0, 120.2, 56.6, 38.3, 12.0, HRMS-MALDI-TOF( $m/z$ ):  $[\text{M}^+\text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{90}\text{H}_{63}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_4^+$ , 1447.3855; found 1447.3849

**T4-6-D, -L** の NMR の帰属

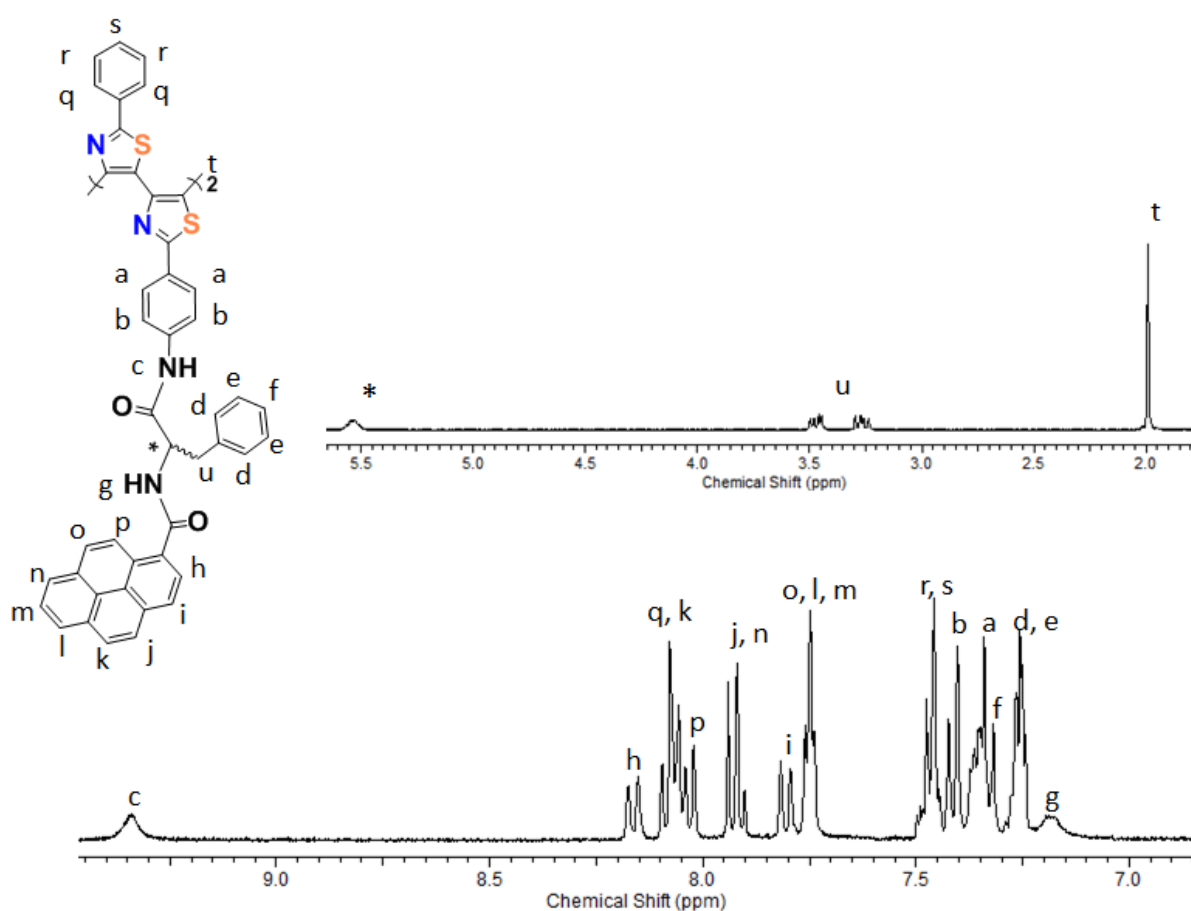


Figure S2. **T4-6** の  $^1\text{H}$ -NMR の帰属 (600 MHz, tetrachloroethane- $d_2$ , at 373 K)

T4-6-D-o の  $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$

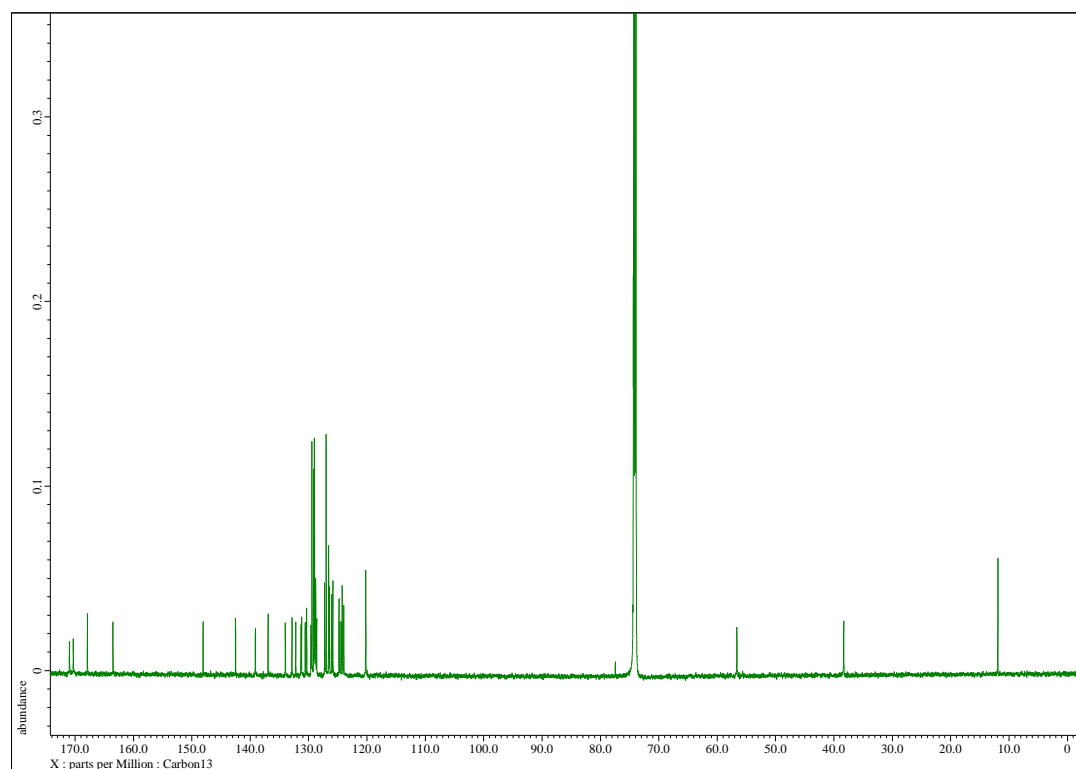
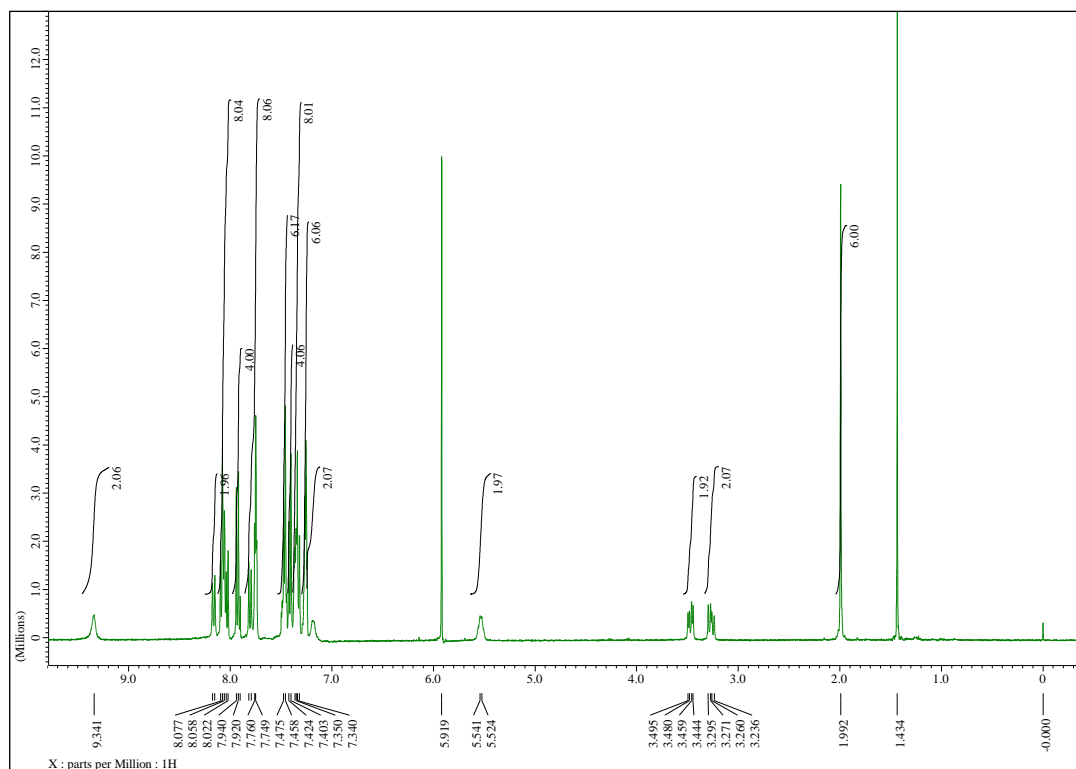


Figure S3.  $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz, tetrachloroethane- $\text{d}_2$ , at 373 K)

# T4-6-L-o の $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$

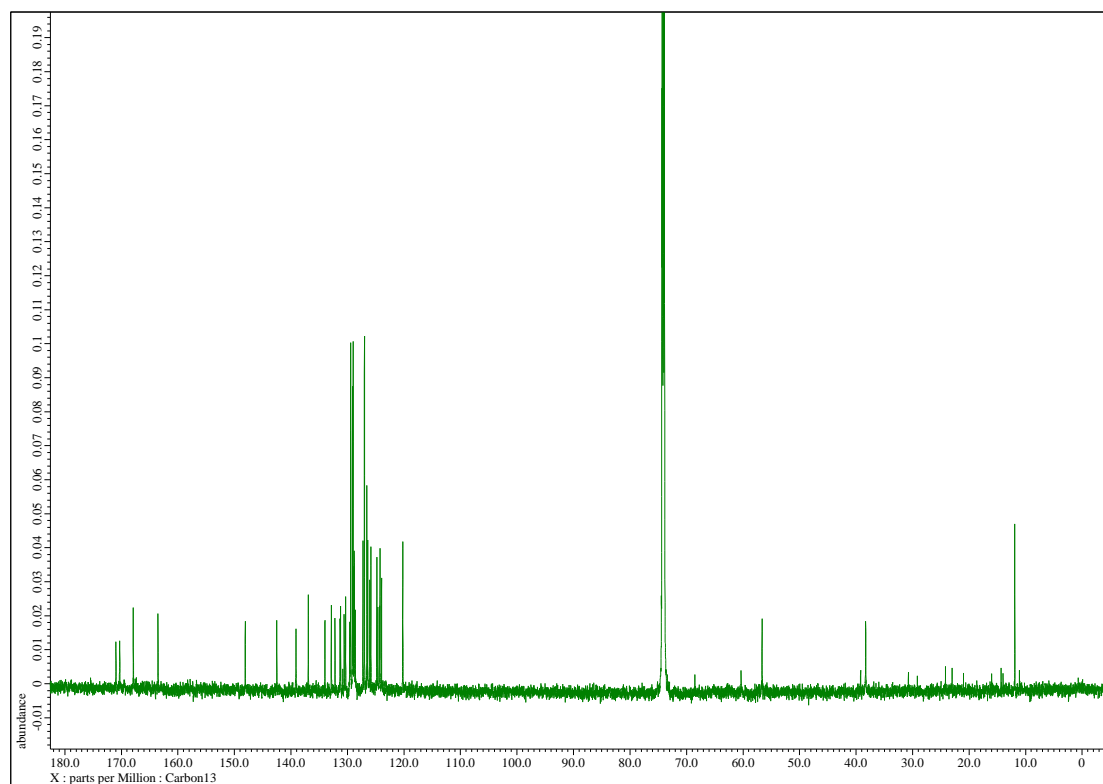
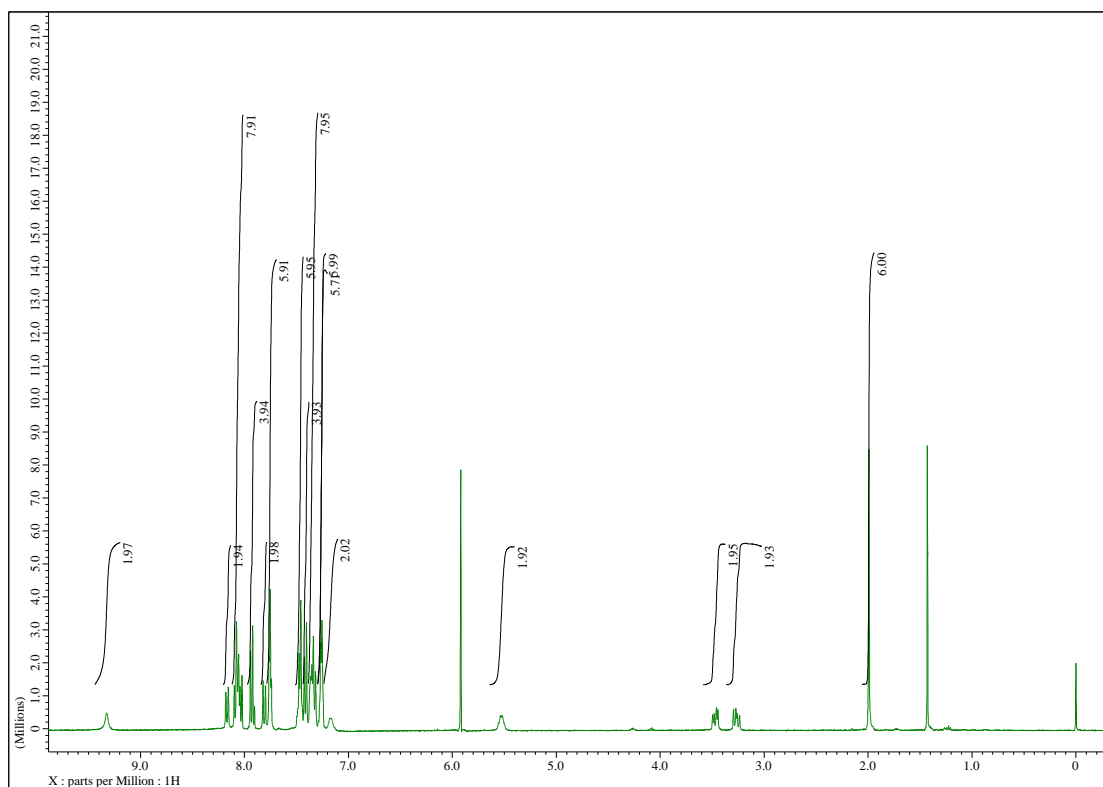


Figure S4.  $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz, tetrachloroethane- $\text{d}_2$ , at 373 K)

## 2-10参考文献

1. a) I. M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1910–1921. b) S. K. Rajagopal, A. M. Philip, K. Nagarajan and M. Hariharan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8644–8647.
2. G. McDermott, S. M. Prince, a. a. Freer, a. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell and N. W. Isaacs, *Nature*, 1995, **374**, 517–521.
3. a) D. W. Zhang, X. Zhao, J. L. Hou and Z. T. Li, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 5271–5316. b) C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5525–5534.
4. F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat and D. Schmidt, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 962–1052.
5. Q. Li and Z. Li, *Adv. Sci.*, 2017, **4**, 1–15.
6. F. Wang, J. H. Moon, R. Nandhakumar, B. Kang, D. Kim, K. M. Kim, J. Y. Lee and J. Yoon, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7228–7230.
7. Z. Xu, N. J. Singh, J. Lim, J. Pan, H. N. Kim, S. Park, K. S. Kim and J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15528–15533.
8. a) S. Ito, K. Ikeda, S. Nakanishi, Y. Imai and M. Asami, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 6323–6326. b) J. Kumar, T. Nakashima and T. Kawai, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 3445–3452.
9. J. Yuasa, T. Ohno, H. Tsumatori, R. Shiba, H. Kamikubo, M. Kataoka, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4604–4606.
10. T. Kawai, H. Ueno. Japan Patent Kokai 2015-501438 (28. Aug. 2014)
11. E. M. Sanchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz and S. De La Moya, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 13488–13500.
12. C. K. Luk and F. S. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2006–2009.
13. S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2017, **114**, 13097–13101.
14. N. Berova, L. Di Bari and G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 914–931.
15. N. Harada, Y. Takuma and H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 4029–4036.
16. a) M. Inouye, K. Hayashi, Y. Yonenaga, T. Itou, K. Fujimoto, T. Uchida, M. Iwamura and K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 14392–14396.
17. a) J. Kumar, T. Nakashima, H. Tsumatori and T. Kawai, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 316–321. b) J. Kumar, H. Tsumatori, J. Yuasa, T. Kawai and T. Nakashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5943–5947.
18. J. Wang, A. Kulago, W. R. Browne and B. L. Feilnga, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4191–4196.

19. H. Hayasaka, T. Miyashita, K. Tamura and K. Akagi, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 1243–1250.
20. O. Galangau, Y. Kimura, R. Kanazawa, T. Nakashima and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, 7165–7173.
21. a) M. Berberich, M. Natali, P. Spent, C. Chiorboli, F. Scandola and F. Würthner, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 13651–13664. b) T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4984–4990.
22. S. Yagai, K. Iwai, M. Yamauchi, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Uemura, M. Morimoto, H. Wang and F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2602–2606.
23. L. Sebaoun, V. Maurizot, T. Granier, B. Kauffmann and I. Huc, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2168–2174.
24. F. Winnik, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 587–614.
25. <http://accelrys.co.jp/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>
26. G. Gavrel, P. Yu, A. Léaustic, R. Guillot, R. Métivier and K. Nakatani, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10111–10113.
27. T. Nakashima, K. Yamamoto, Y. Kimura and T. Kawai, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 16972–16980.
28. N. Soh, K. Yoshida, H. Nakajima, K. Nakano, T. Imato, T. Fukaminato and M. Irie, *Chem. Commun.*, 2007, **1**, 5206–5208.
29. T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto and M. Irie, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3928–3930.
30. H. Tsumatori, T. Nakashima, J. Yuasa and T. Kawai, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 952–954.
31. Y. Che, A. Datar, K. Balakrishnan and L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7234–7235.
32. K. Y. Tomizaki, P. Thamyongkit, R. S. Loewe and J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 1191–1207.
33. B. Liégault, I. Petrov, S. I. Gorelsky and K. Fagnou, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 1047–1060.
34. A. T. Londregan, S. Jennings and L. Wei, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 5254–5257.

### 第3章 ユーロピウム錯体間にはたらくキラル相互作用の光制御

#### 3-1 本章の目的

前章では、フォトクロミックテトラチアゾール(T4-1)の分子探索および発色団の配置変化に伴う発光・円偏光発光特性について議論した。円偏光発光特性においては有機分子の中でも比較的高い非対称性因子( $g_{lum}$ )を示し、エキシマー形成に伴う光スイッチング特性について見出すことができた。一方、大きな円偏光発光を示す分子として、ユーロピウム( $\text{Eu}^{\text{III}}$ )錯体を代表とする希土類錯体が大多数を占めており、有機分子と比べ  $g_{lum}$  が 10~100 倍以上の差があることが分かっている。これらの理由により、ユーロピウム錯体の配位環境およびキラル環境を動的に制御できれば、大きな円偏光発光の制御ができると考えた。本章では、フォトクロミックテトラアアリーレンを基盤としたキラル配位子の合成を行い、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の発光・円偏光発光の光制御を目的とした。

#### 3-2 学術的背景と研究意義

希土類錯体は、色純度の高い発光を示すことから、イメージングセンサーや発光材料として非常に注目されている<sup>1</sup>。この特徴的な発光は、 $5s$ ,  $5p$  軌道に遮蔽された  $4f$  軌道内での電子遷移に基づいている。そのため、 $d$  電子を扱う遷移金属錯体と比べ、基底状態と励起状態において大きな電子構造変化が生じないことから、鋭い発光スペクトルが得られる<sup>2</sup>。一方、 $4f$  軌道間の遷移は遷移前後の対称性が変化しないためラポルテ禁制であり、吸光係数( $\epsilon$ )も 10 程度と極めて小さい。よって、本質的に希土類イオンを直接励起させることは非効率である。しかし、希土類イオンの周りの有機配位子を適切に選択することで、希土類イオンの励起状態を作ることができる。これをアンテナ効果と総称されている(Figure 3-1)。メカニズムとしては、有機配位子が光を吸収した後、一重項状態を経由し三重項状態へとなる。有機配位子の三重項状態と希土類イオンのエネルギー準位が近いとき、効率的なエネルギー移動が生じることが知られており、三重項状態を形成しやすくするような発色団の導入等の配位子設計が行われている<sup>3</sup>。特に、発色団を有する非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子は希土類イオンからの発光を促す適切な配位子であり、発光性希土類錯体の大多数がこの配位子を利用している<sup>4</sup>。

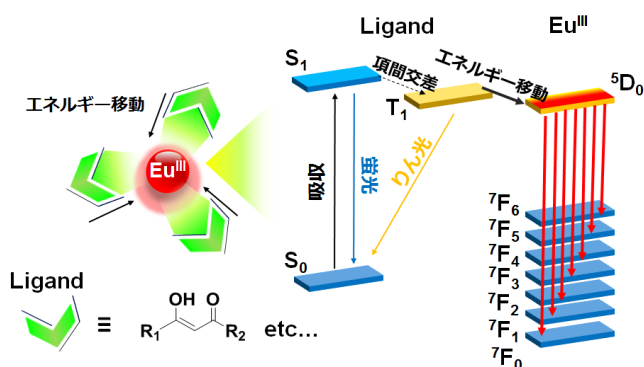


Figure 3-1. ユーロピウム錯体の発光メカニズムとアンテナ効果

一方、キラルな配位子を希土類錯体に導入すると、非常に大きな CPL が得られることが知られている。海崎らはキラルなカンファー骨格を含む $\beta$ -ジケトナト配位子を用いて Tetrakis(3-heptafluoro-butylryl -(+)-camphorato)  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体とアルカリイオン ( $\text{M}^+ = \text{Cs}^+$ )との複合錯体を合成しており、クロロホルム中で非常に大きな非対称性因子 ( $g_{\text{lum}}=1.38$ )が得られることを報告している(Figure 3-2a)<sup>5</sup>。湯浅らはキラルなビスオキサゾリンと $\beta$ -ジケトナト配位子からなる9配位構造を有するユーロピウム錯体を報告しており、これらの錯体は発光量子収率が高く( $\Phi_{\text{PL}}=0.42$ ),  $g_{\text{lum}}$  値についても0.46であることが分かっている(Figure 3-2b)<sup>6</sup>。よって、キラル配位子と $\beta$ -ジケトナト配位子を適切に設計することで、大きな円偏光発光を発生させることが可能であることが分かる。

$\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の発光は、 $f$  軌道内の遷移であるため、外部環境には強く依存はしないことが知られている一方で、配位子場の影響を強く受けることが知られている<sup>1</sup>。そのため、溶媒や配位子の構造の違いにより、 $f-f$  遷移の許容性が変わることが知られている。中村らはホスフィンオキシドの一配位、二配位配位子を $\beta$ -ジケトナト  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体に導入し、発光スペクトルを比較している(Figure 3-3)<sup>7</sup>。それぞれの錯体において、磁気双極子遷移 ( $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ )に由来する発光( $\lambda = 590 \text{ nm}$ )は、それぞれの錯体においてあまり変化は見られないが、電気双極子遷移( $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ )に由来する発光 ( $\lambda = 610 \text{ nm}$ )は大きく変化していることがわかる。そのため、電子双極子遷移は配位子場によって大きく許容または抑制されるため、錯体周りの環境に非常に敏感である。この発光の敏感性を利用して、発光特性のスイッチングおよび化学センサーとして非常に注目を集めている。中川らは、フォトクロミックターフェニ

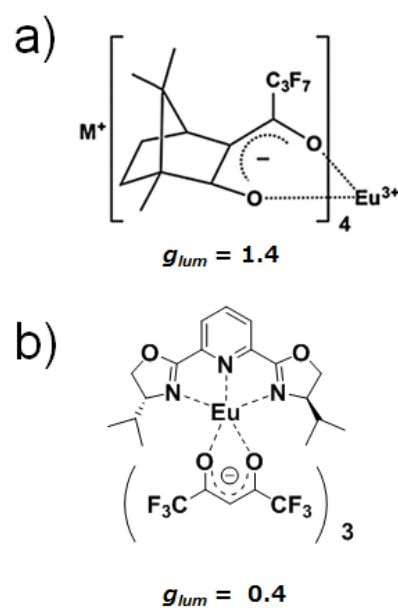


Figure 3-2. 大きな CPL 特性を示す  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体

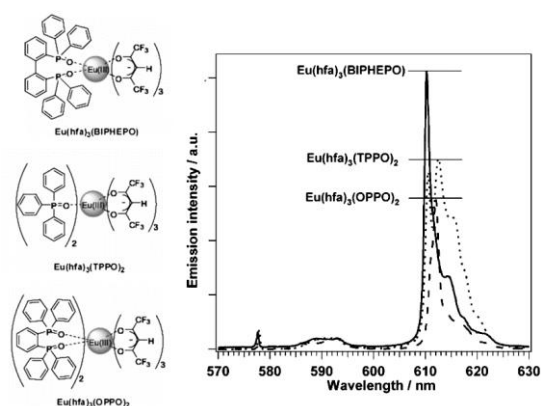


Figure 3-3. 有機配位子の違いによる電気双極子遷移の変化



ルチアゾール(T3)の隣接する 2 つの N 原子に $\beta$ -ジケトナト  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体を組み合わせた錯体を報告している(Figure 3-4). フォトクロミック分子の構造変化に伴い,  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の電気双極子遷移の許容性を可逆的に変化させることに成功している<sup>8</sup>. また, 湯浅らは  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の配位様式を温度で変化させることにより, 電気双極子遷移の微小領域で発光変調に成功している<sup>9</sup>. また, 光により $\beta$ -ジケトナト配位子の構造変化を誘起させることで, 発光 OFF-ON スwitching を初めて達成している<sup>10</sup>. よって,  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の発光は, 分子構造, 配位環境に非常に敏感であることから, 分子の環境変化をリアルタイムで観察することに適している. さらに, 発光寿命も ms,  $\mu\text{s}$  オーダーであることから, 生体プローブとしての応用も期待されている<sup>11</sup>.

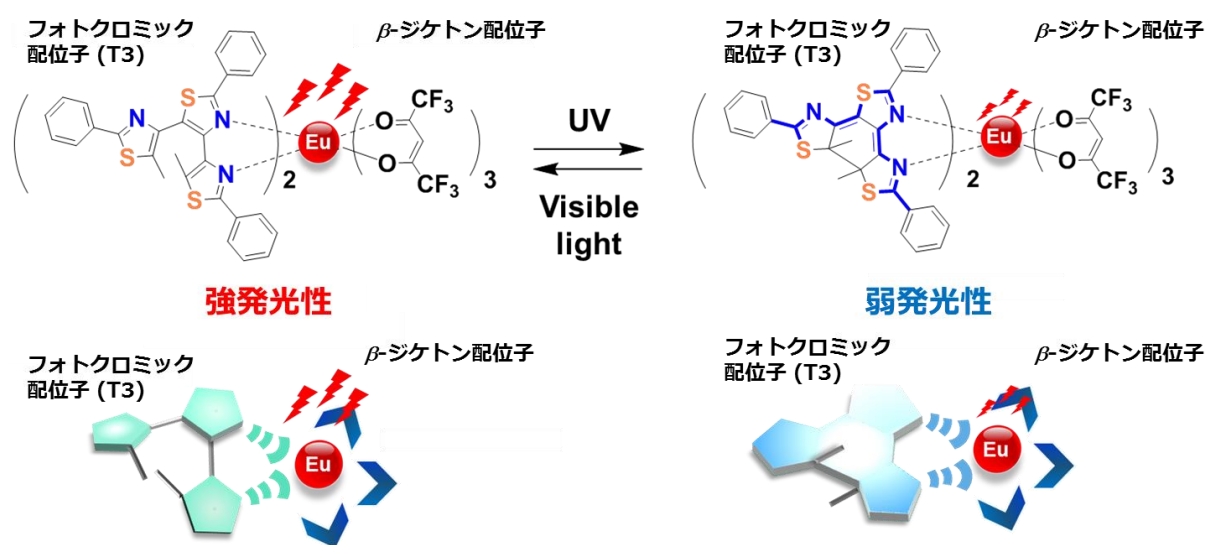


Figure 3-4. フォトクロミック配位子を有する強発光性  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の構造とその光反応性

$\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の発光制御に関する研究に対して, 円偏光発光を制御する研究は未踏領域である. その理由として, 大きな CPL を発生できるキラルな配位子に限られるため, 分子設計上の問題が残されている. 一方で, 湯浅らはキラルなカンファー誘導体を有する $\beta$ -ジケトナト配位子に, 複数の配

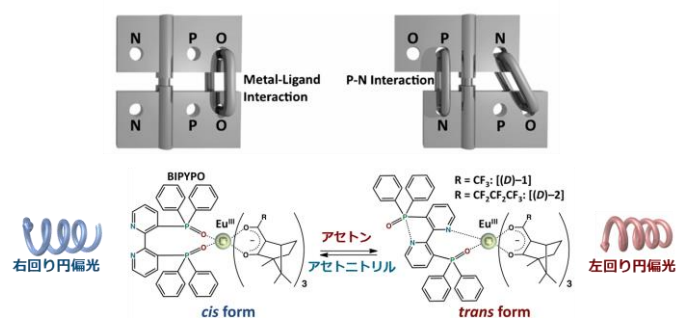


Figure 3-5. 配位様式の変化による CPL スwitching

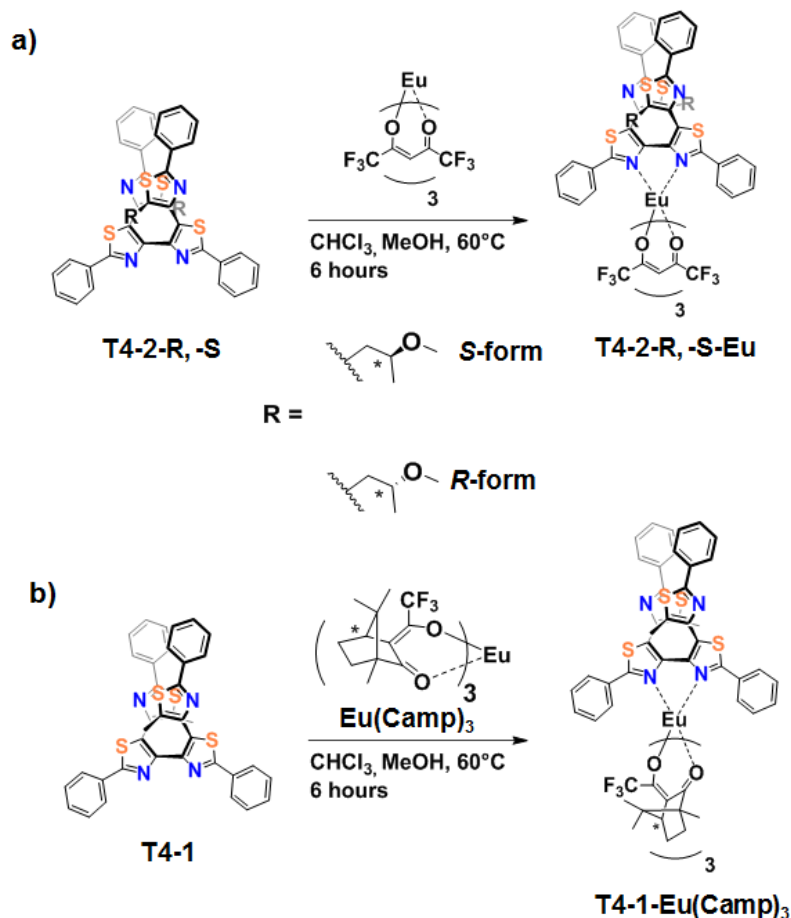
位座を持つ配位子を組み合わせた錯体を報告している(Figure 3-5)<sup>12</sup>. この錯体は溶媒に応じて, CPL の符号が反転することを報告しており, 配位様式の変化で CPL の変調が出来ることを見出している. よって, キラル配位子の構造変化を,  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体に転

写することが出来れば、大きな CPL 特性の制御ができると考えられる。

そこで、本研究ではキラルなフォトクロミックテトラチアゾールに着目し、らせん構造の大きなキラリティーを  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体に転写し、CPL の発生を行う。また、光でらせん構造が変化することによるキラリティー変化を  $\text{Eu}^{\text{III}}$  に伝播することが出来れば、CPL の変調を行うことが出来ると考えられる。これまで、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  の CPL 変調を達成した分子システムは報告されていないことから、新たなキラルスイッチのプロトタイプとして期待できる。分子設計戦略および骨格検討については次項で述べる。

### 3-3 分子設計と戦略

はじめに、ターフェニルチアゾールと  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体とを組み合わせた先行研究を例に、キラルなフォトクロミックテトラアリーレン(**T4-2-R, -S**)を配位子として強発光性を示す tris( $\beta$ -diketonate: HFA, 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dione)  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体 (**T4-2-R-Eu, T4-2-S-Eu**)を合成した(Scheme 3-1). **T4-2-R, -S** の分子骨格においても隣接する二つの窒素原子があることから、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  イオンの配位能を有していると考えられる. 錯体の合成は以下の方法に従い合成した.



Scheme 3-1 a) キラルなフォトクロミック配位子を有する  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の合成 b) アキラルなフォトクロミック配位子を有するキラル  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の合成

得られた錯体の発光および吸収スペクトルは、先行研究であるターチアゾール (**T3**)と組み合わせた錯体のものとほぼ同等な傾向を示し、フォトクロミック反応に伴い、電気双極子遷移に由来する発光が大きく変化することがわかった(Figure 3-6a, b)<sup>13</sup>. これは、閉環体の吸収バンドと、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の発光バンドが重なることによるエネルギー移動消光によるものだと考えられる<sup>14</sup>. しかし、CPLの観測には至ることが出来なかった. その理由として、キラルな配位構造を形成していないことが考

えられる。そこで、 $\beta$ -ジケトナト配位子側にキラルを導入した  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体 (**Eu(Camp)**) を用いて、同様に錯体形成(**T4-1-Eu(Camp)**)を試みたが(Scheme 3-1b), CPL および発光の観測と MS シグナルの確認をすることが出来なかった。その理由として、前述の理由もあるが、 $\beta$ -ジケトナト配位子とテトラアリーレンの吸収が重なるため、 $\beta$ -ジケトナト配位子からの効率的なエネルギー移動が生じていないことも考えられる。これらの結果を踏まえて、新たな配位子設計が必要であると考える。

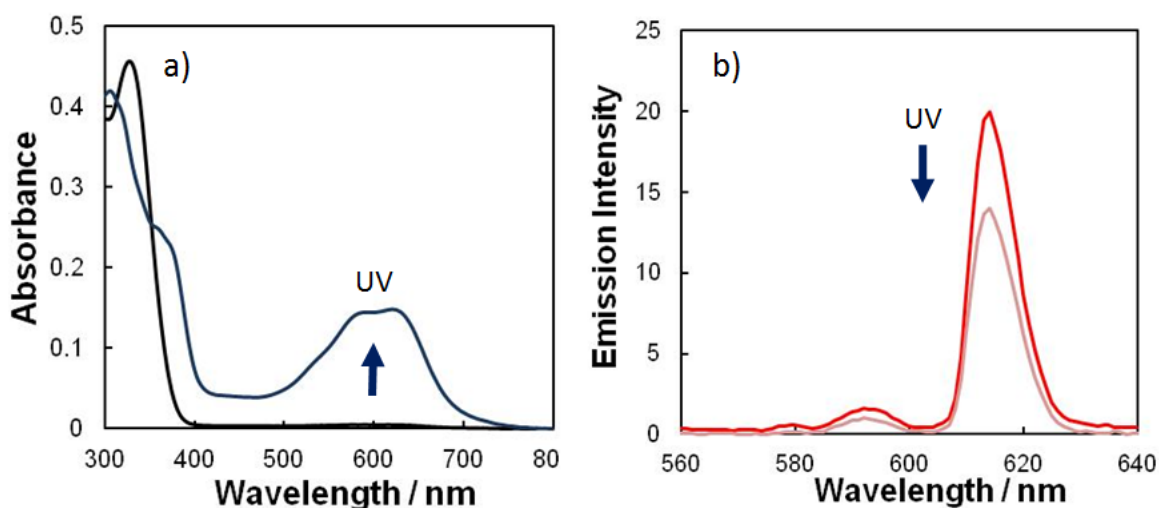


Figure 3-6 a) 光照射による **T4-2-R-Eu** の吸収スペクトル変化( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , 溶媒濃度: toluene,  $0.1 \mu\text{M}$ ) 黒線: 光照射前, 青線: 光定常状態 b) 光照射による **T4-2-R-Eu** の吸収スペクトル変化(励起波長  $\lambda = 328 \text{ nm}$ , 測定溶媒: toluene,  $0.1 \mu\text{M}$ ) 赤線: 光照射前, 薄い赤色: 光定常状態

発光特性向上のために、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の配位環境と発光特性を系統的に調べられている<sup>6, 15</sup>。一般的には、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の空間対称性を下げることで、発光特性が向上することが知られているため、異種配位子を用いた  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体は顕著な発光特性を有している。Cheng らは、ジアリールエテン誘導体にターピリジン配位子を導入した分子を報告している (Figure 3-7)<sup>16</sup>。そこに 4,4,4-trifluoro-1-(thiophen-2-yl)butane-1,3-dione: チェニル基とトリフルオロメチル基から成る非対称型 $\beta$ -ジケ

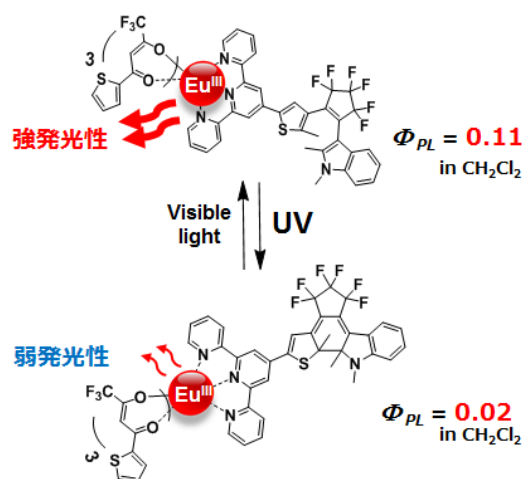
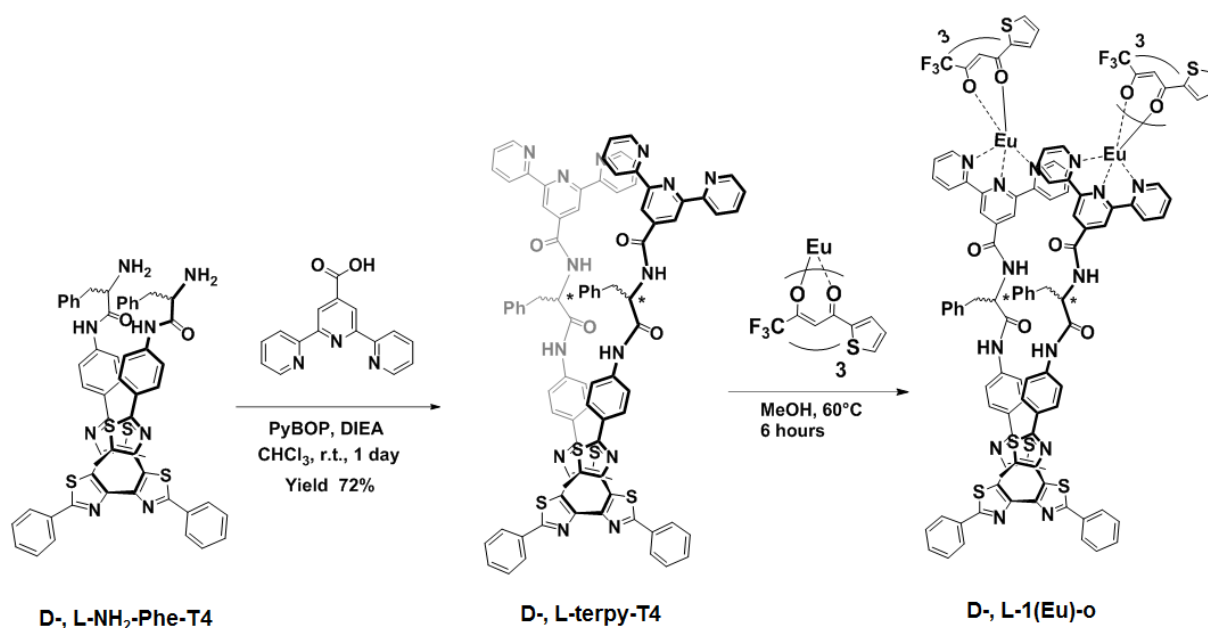


Figure 3-7. ターピリジン配位子を有するフォトクロミック希土類錯体の構造とその発光特性

トナト配位子を有する tris( $\beta$ -diketonate)Eu<sup>III</sup> 錯体 (**Eu(tta)<sub>3</sub>**)を導入することで、高い発光特性( $\Phi_{PL} = 0.11$ )を示す錯体の合成に成功している。光照射に伴うフォトクロミック部位の構造変化に伴い、大きな発光特性変化に成功している。

CPL 特性においても、錯体構造の対称性に対して顕著な違いがみられる。原田らは、三座配位子であるキラルなビスオキサゾリン配位子を導入した 9 配位構造 (Capped Square Antiprism: CSAP)から非常に大きな CPL 特性を示すことを報告している<sup>6,17</sup>。三座配位子を加えることによる配位構造の対称性の低下により、顕著な CPL 特性の変化が見られることは明らかであり、本研究においても三座配位子を導入することで、発光特性および CPL 特性を大きく向上できると考えられる。

そこで、キラルなアミノ酸をリンカーとして連結させたテトラチアゾールの骨格にターピリジンを導入した分子(**D-, L-terpy-T4**)を提案した。分子構造としては、**T4-6**の構造のピレンをターピリジンに入れ替えたものであり、合成法も **T4-6**と同様な方法を用いて行った。ターピリジンを用いた理由として、三座配位子である、Eu<sup>III</sup>錯体においてよく用いられる配位子である、合成が容易という点を考慮した (Scheme 3-2)<sup>18</sup>。



Scheme 3-2 フォトクロミックテトラチアゾールを基盤とした Eu<sup>III</sup> 錯体の合成と錯体構造

発光性を向上させるために、 $\beta$ -ジケトナト配位子を配位構造に組み込んでいる。特に、4,4,4-trifluoro-1-(thiophen-2-yl)butane-1,3-dione:トリフルオロメタン基とチエニル基を有する錯体( $\text{Eu}(\text{tta})_3$ )は、大きな発光特性を示すことが分かっていることから、本研究の錯体(**D-**, **L-1(Eu)-o**)にも導入した<sup>19</sup>。3つの非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子からなる $\text{Eu}(\text{tta})_3$ は、光学異性体 ( $\Lambda$ ,  $\Delta$ -体)を形成することができる(Figure 3-8)。しかし、キラル中心を含まないため溶液中においてはラセミ混合物であることが考えられる。

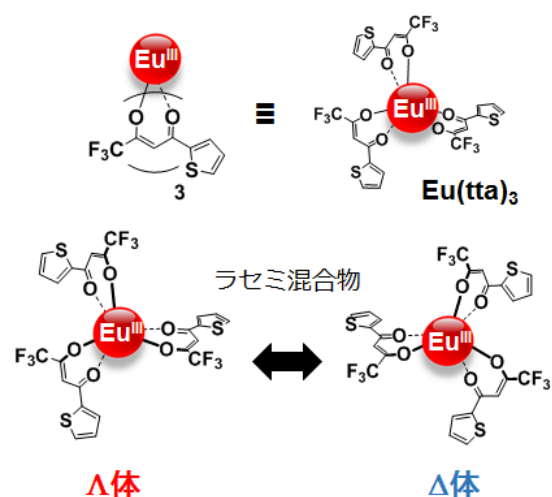


Figure 3-8. 非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子から成る6配位構造とその光学異性体

Richradson らは、光学活性な溶媒中で、

非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を有する6配位構造の $\text{Eu}^{\text{III}}$ 錯体から、CPL特性の観測に成功している<sup>20</sup>。これは、キラルな溶媒との静電的な相互作用によって、 $\text{Eu}^{\text{III}}$ イオンまわりの配位構造の光学活性に偏りが生じたためである。また、八島らは、ピリジンにキラルなオリゴペプチドが導入された配位子で、6配位構造を有する鉄(II)( $\text{Fe}^{\text{II}}$ )錯体を報告している<sup>21</sup>。オリゴペプチドのキラリティーが配位構造から離れているにも関わらず、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ の配位構造にキラリティー( $\Delta$ ,  $\Lambda$ )発現に成功している。これらの研究結果は、キラル情報を伝達する興味深い例である。したがって、本研究で設計したキラルなフォトクロミック配位子(**D-**, **L-terpy-T4**)を $\text{Eu}(\text{tta})_3$ に導入できれば、配位構造の光学活性に偏りが生じ、CPL発現に期待できる。

**D-**, **L-terpy-T4**は2つのターピリジンユニットを持つことから、二核 $\text{Eu}^{\text{III}}$ 錯体を形成(**D-**, **L-1(Eu)-o**)することができる(Figure 3-9)。らせん構造中における錯体(**D-**, **L-1(Eu)-o**)では、2つの錯体同士が互いに近接するため、 $\beta$ -ジケトン配位子の入れ替わりや反転などにエネルギー障壁が生じることが期待できる。そのため、 $\beta$ -ジケトナト配位子はエネルギー的に安定になるように、らせん構造のキラリティーに応じてジアステレオ選択的に配向すると考えられる<sup>22</sup>。したがって、配位構造の光学活性に大きな偏りが生じ、大きなCPL発現に期待できる。光照射によって生成する**D-1**, **L-1(Eu)-c**は、フォトクロミックテトラチアゾールの構造変化に伴い、錯体構造の劇的な配置変化が生じること期待できる。また、配位子のらせん構造に由来する大きなキラル特性が変化することから、配位子のジアステレオ選択的な配向性も大

大きく変化することが考えられる。したがって、フォトクロミック配位子の構造変化に伴い、大きな CPL 特性変化に期待できる。このように、ユーロピウム錯体間にはたらく配位子の相互作用を光で制御することで、CPL の発生・変調ができる分子システムの構築を行った。

Eu<sup>III</sup> 錯体などのランタニド錯体は不安定な配位構造を形成し、6 配位から 12 配位と高配位構造を容易に形成することが知られている<sup>23</sup>。したがって、らせん構造中における二核錯体(D-, L-1(Eu)-o)においては、錯体間同士が近接するため、高配位構造の形成を抑制し、9 配位構造を選択的に形成するものと考えられる。光照射後に生成する D-, L-1(Eu)-c の構造においては錯体同士が離れ、とり得る配位構造に制約がなくなるため、ランダムな配位構造および配位子の配向性を形成することが考えられる。したがって、フォトクロミック反応に伴う配置変化によっても、Eu<sup>III</sup> イオン周りの配位環境を大きく変化させ、発光特性に変化を与えることに期待できる。

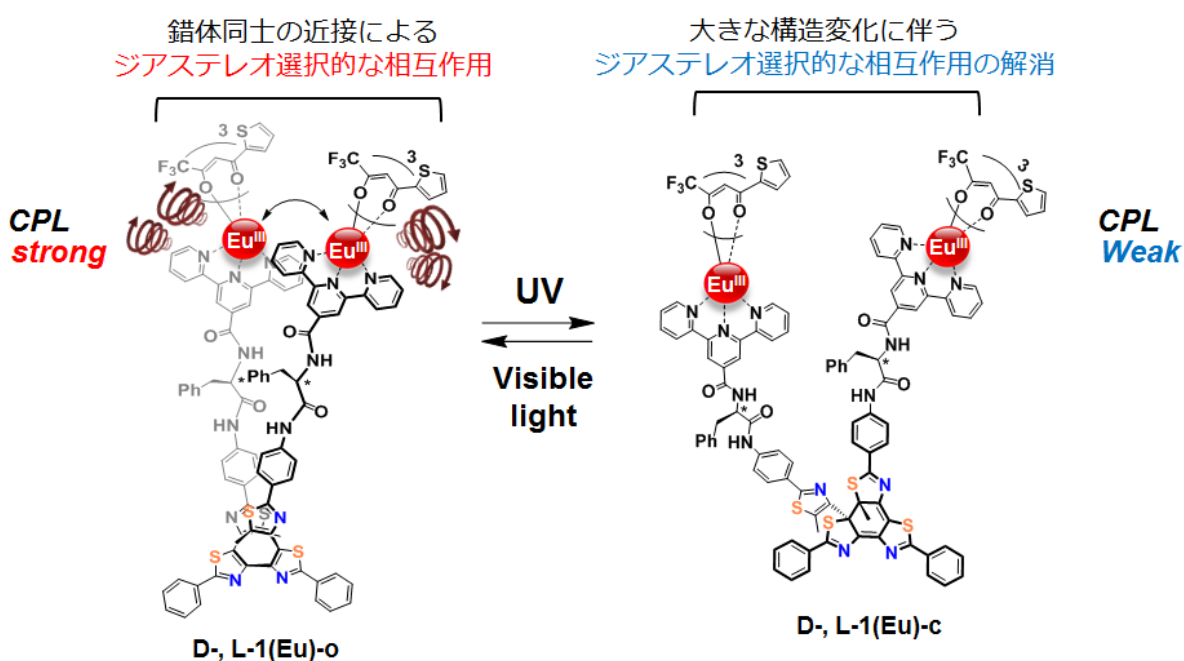


Figure 3-9 キラルなフォトクロミック配位子を有する二核 Eu<sup>III</sup> 錯体の構造とその光反応性

### 3-4 フォトクロミック配位子の構造評価とフォトクロミック特性

フォトクロミック配位子，**D-, L-terpy-T4** の合成は **T4-6** の合成と同様に行い，詳しくは合成項にまとめた．**D-, L-terpy-T4** はそれぞれ，同じ  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルが得られた．ここでは，主に **D-terpy-T4** についての結果について示す．

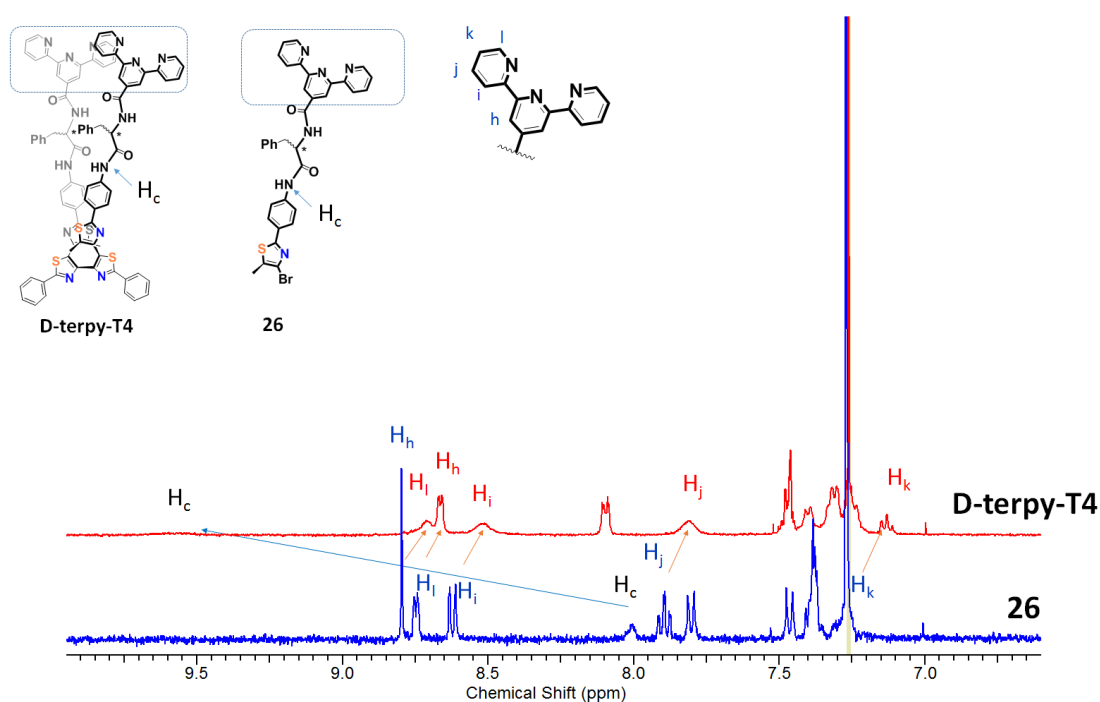


Figure 3-10. 前駆体 **26** と **D-terpy-T4** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの比較 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , room temperature)

はじめに，**D-terpy-T4** の立体構造を評価するために，前駆体 **26** との比較を行った (Figure 3-10)．前駆体 **26** の合成については，合成項に示した．**D-terpy-T4** の2つのターピリジンユニットが隣接するため，環電流効果により **T4-6** のときの結果と同様に，高磁場シフトするものと考えられる．それを踏まえて前駆体 **26** との  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを比較すると，ターピリジンユニットのシグナルすべてが大きく高磁場シフトしていることが分かった．よって，ターピリジンユニットはお互い $\pi$ - $\pi$ 相互作用しているものと考えられる．また，アミド結合の水素のシグナル **Hc** についても，大きく低磁場側にシフトしていることから，アミド結合間の水素結合の存在を支持している．また，**D-terpy-T4** の温度可変  $^1\text{H-NMR}$  の結果においても，顕著にその結果を支持している (Figure 3-11)．室温では，分子運動の問題により分解能が非常に悪く，シグナルがブロード状に得られているが，温度を上げるとそれが解消することが分かった．さらに，いくつかのシグナルがシフトしていることも見受けられる．顕著にシフトしたた



シグナルとして、ターピリジンユニットの水素 **Hh** のシグナルが低磁場シフト、アミド結合の水素 **Hc** のシグナルが大きく高磁場シフトしていることから、**D-terpy-T4** は折りたたまれたフォールディング構造を形成しているものと考えられる。これらの結果は、2章の **T4-6** の結果と同様な結果を示した (Figure S1, S2)。詳細な NMR スペクトルは合成項に示した。D 体および L 体において、同じ <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを与えていることから、鏡像関係の分子であることが強く示唆される。

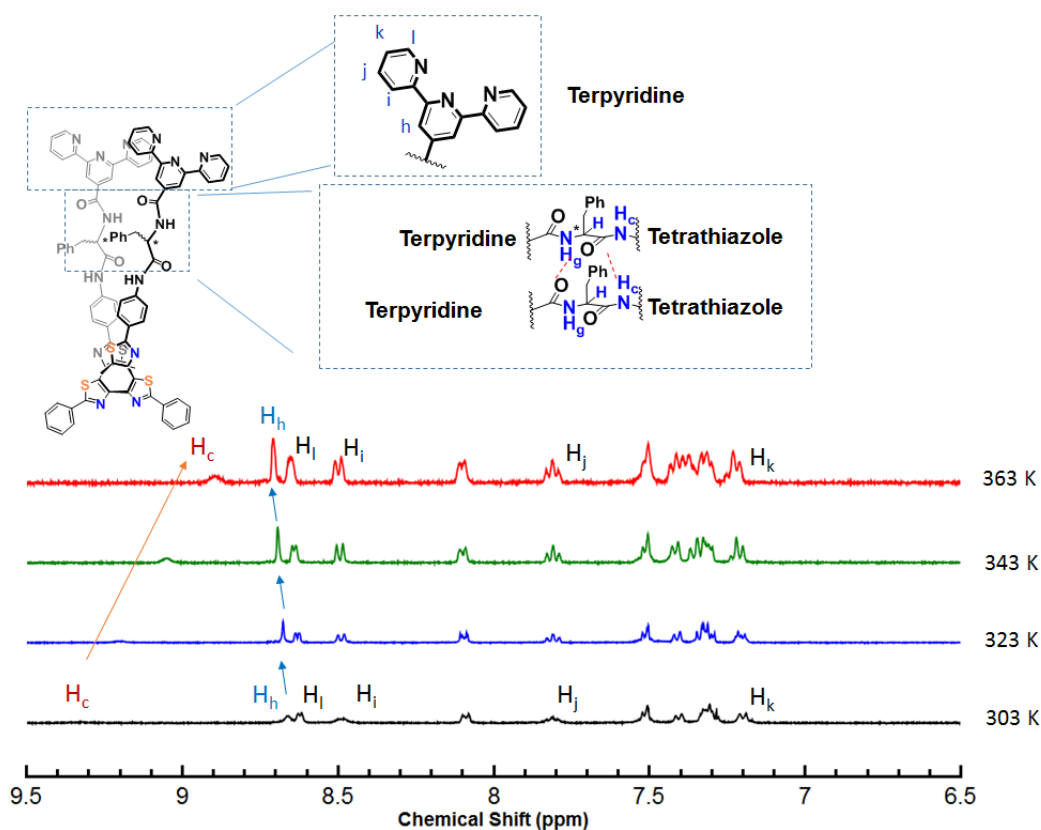


Figure 3-11. **D-terpy-T4** の温度可変 <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (400 MHz, Tetrachloroethane-d<sub>2</sub>)

次に **D-, L-terpy-T4** の光学特性に着目すると、顕著なフォトクロミック特性を示すことがわかった (Figure 3-12a)。**D-terpy-T4-o** の吸収スペクトルにおいては、340 nm 付近に極大吸収波長を示し、これはターピリジンユニットおよびテトラアリーレンの  $\pi-\pi^*$  遷移に由来するものと考えられる。次に、光照射することで、600 nm 付近に新たな吸収バンドが現れたことから、**D-terpy-T4-c** の生成を確認することができた。**D-terpy-T4-c** の構造については <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR で評価している。ターピリジンユニットのシグナルが重なっているため、詳細な帰属をすることができなかったが、アミ

ド結合の水素のシグナルが顕著にシフトしていることから、大きな構造変化が生じているものと考えられる (Figure S3). フォトクロミック反応の光反応量子収率についても算出しており、**D-terpy-T4-o** から **D-terpy-T4-c** への反応量子収率( $\Phi_{o-c}$ )はおよそ 50% と見積もることができた. ターピリジンユニットを有しているが、比較的高い反応量子収率を有していることが分かった. 一方で、**D-terpy-T4-c** から **D-terpy-T4-o** への反応量子収率( $\Phi_{c-o}$ )は3%であることが分かった. **D-terpy-T4-o** から **D-terpy-T4-c** への転換率も94%と非常に高く、**T4-6** と同様の光反応性を有していることが分かった. よって、劇的な構造変化を誘起することが出来るスイッチングユニットであることがわかる.

次に、CD スペクトルについて見てみると、**D-および L-terpy-T4-o** の配位子から鏡像のシグナルが得られたことから、フォトクロミックテトラヒアゾールのらせんのキラリティーは制御されているものと考えられる (Figure 3-12b). 分子のキラリティー特性を詳しく調べるために、キラル HPLC 分析を行った (Figure 3-14). **D-および L-terpy-T4-o** のそれぞれの保持時間は若干、異なることがわかった. 一方、照射後に生成する **D-, L-terpy-T4-c** の保持時間はそれぞれ大きく異なることが分かった. **T4-6** の結果とは異なり (Figure 2-17), **L-terpy-T4-c** のシグナルは一本のシグナルとして得られるのに対して、**D-terpy-T4-c** のシグナルは2本に分裂することが分かった. それぞれ2本に分裂したピークを質量分析で測定を行うと、同じ分子量であることが分かった. **L-terpy-T4-c** では、分裂したピークを与えていないため、カラム中でフラクションが拡散したものと考えている. 生成する異性体 (**D-terpy-T4-c**, **L-terpy-T4-c**) の保持時間がそれぞれ異なるため、らせんの巻き方向制御が完全に制御

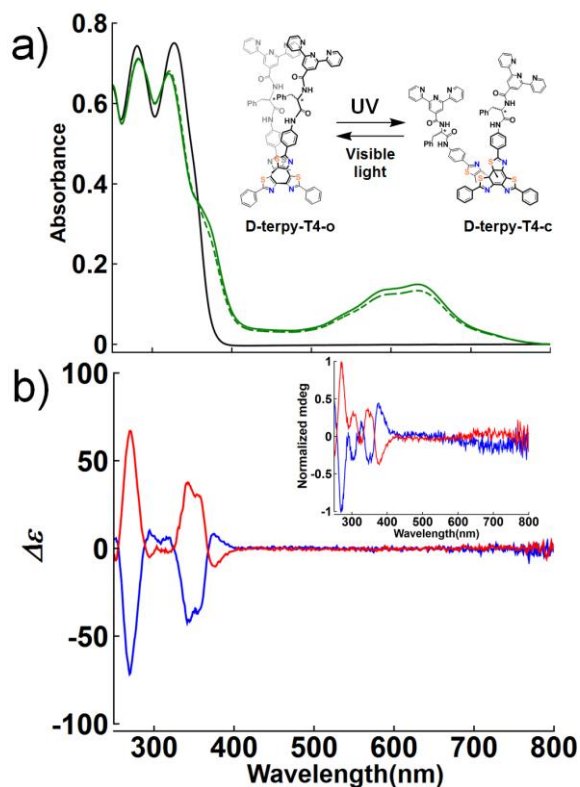


Figure 3-12. a) 照射による **D-terpy-T4** の吸収スペクトル変化 (溶媒濃度: 4.7  $\mu\text{M}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 照射波長:  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) 黒線: **D-terpy-T4-o**, 緑線: **D-terpy-T4-c**, 緑点線: 光定常状態 b) **D-terpy-T4** (青色)および **L-terpy-T4** (赤色)の円二色性スペクトル, inset: 照射後のそれぞれの CD スペクトル

されていることが示唆され、らせんのまき方向に応じて立体選択的に異性化反応が進行していることが示された。これらの結果を踏まえて、光照射後の CD スペクトルを見てみると、同様に鏡像の CD シグナルが得られている。また、可視光領域の **D-, L-terpy-T4-c** に由来する吸収バンドにも CD シグナルが得られた。よって、キラル HPLC の結果を支持しており、**D-, L-terpy-T4-o** のらせんの巻き方向制御ができていることを強く示唆できる。また、**D-terpy-T4-o** と **D-terpy-T4-c** との間で大きく CD スペクトルが変化したことから、キラリティー変化を  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体に伝播させることに期待できる。これらの配位子を  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体に導入し、発光特性・CPL 特性については次項で議論する。

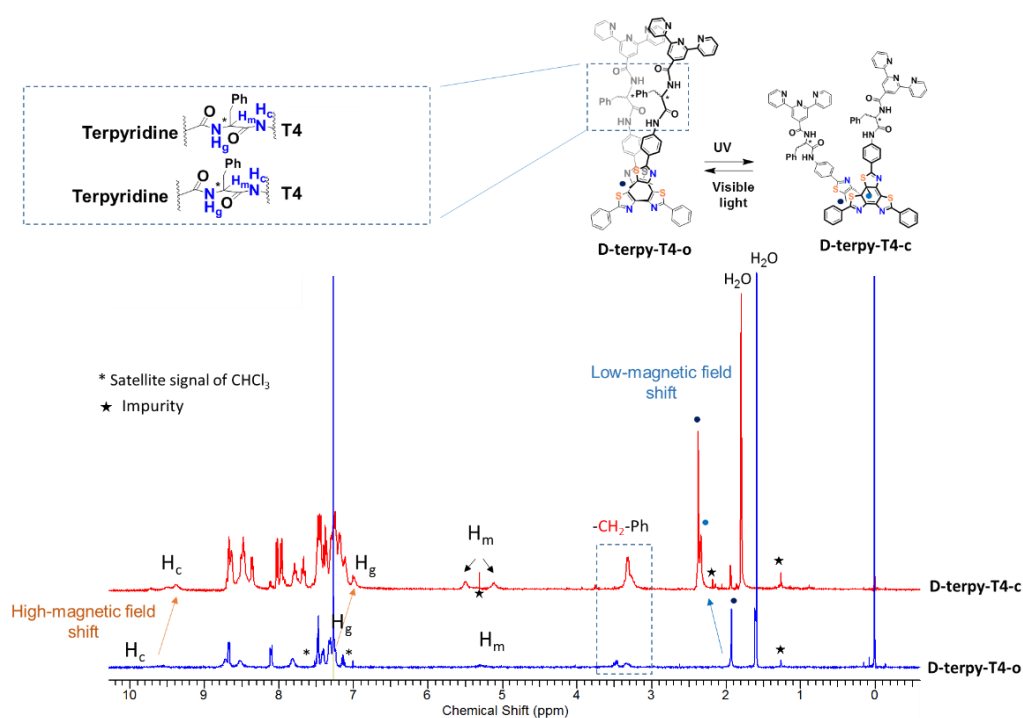


Figure 3-13. **D-terpy-T4-o**, **D-terpy-T4-c** の  $^1\text{H-NMR}$  測定と比較 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

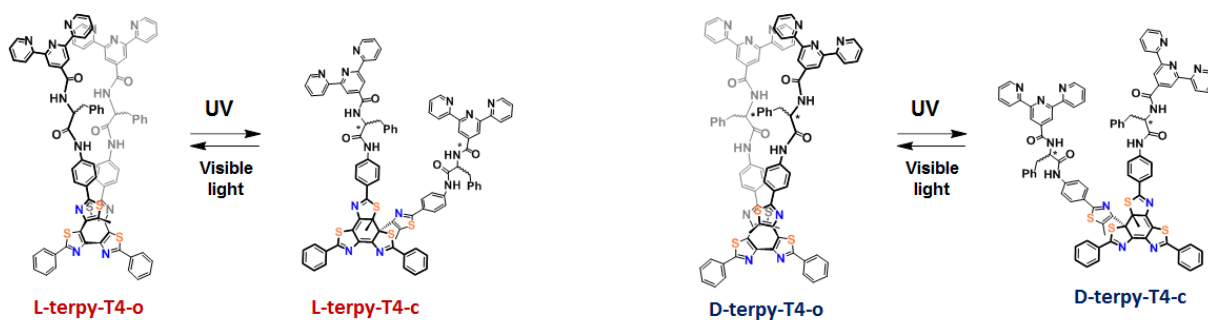
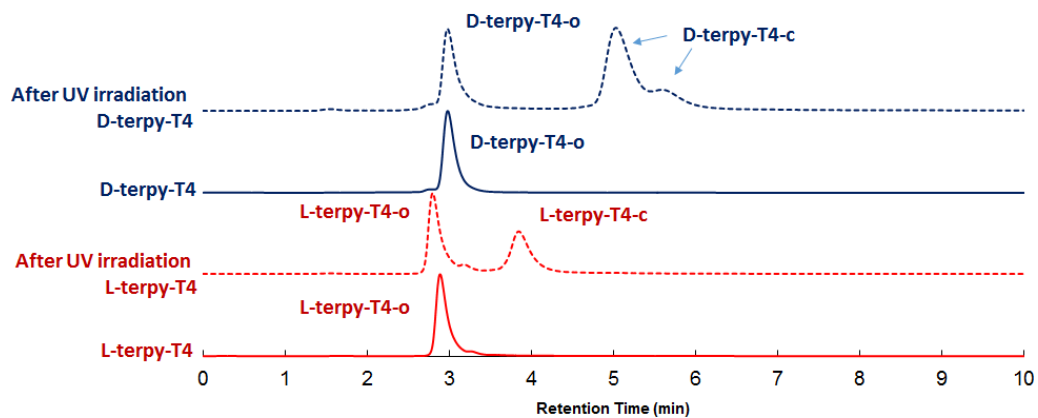


Figure 3-14. D-, L-terpy-T4 に光照射前後の Chiral HPLC 分析 (カラム: Chiralpak 1A, 溶出溶媒: CHCl<sub>3</sub>, 1 ml/min)

### 3-5 キラルフォトクロミック Eu<sup>III</sup> 錯体の構造評価

**D-1(Eu)-o** の合成は Scheme 3-2 に従って行った. 構造決定は ESI-MS により, 配位子が 2 つ取れた 2 価カチオンの状態で検出することができた(合成項参照). <sup>1</sup>H-NMR および <sup>13</sup>C-NMR による構造決定は, シグナルが激しくブロード化したため, シグナルの帰属をすることが出来なかった. これは,  $\beta$ -ジケトナト Eu<sup>III</sup> 錯体がシフト試薬であるため, NMR 測定に不向きであることが理由としてあげられる. そこで, Eu<sup>III</sup> 錯体の代わりに, 同じ希土類元素であるランタン(La<sup>III</sup>)を導入して錯体 **D-**, **L-1(La)-o** を合成した. La<sup>III</sup> イオンは *f* 電子を持たないため, Eu<sup>III</sup> イオンとは異なり磁気的影響が小さく, NMR 測定におけるシグナルのシフトが小さい利点がある<sup>24</sup>. まず, 錯体の構造を理解するために, ターピリジン配位子(**terpy**)と tris( $\beta$ -diketonate)La<sup>III</sup> 錯体 (**La(tta)**<sub>3</sub>)から成る単核錯体(**La(terpy)(tta)**<sub>3</sub>), ターピリジン配位子,  $\beta$ -ジケトナト配位子(**Diketone1**)の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを比較した(Figure 3-15).

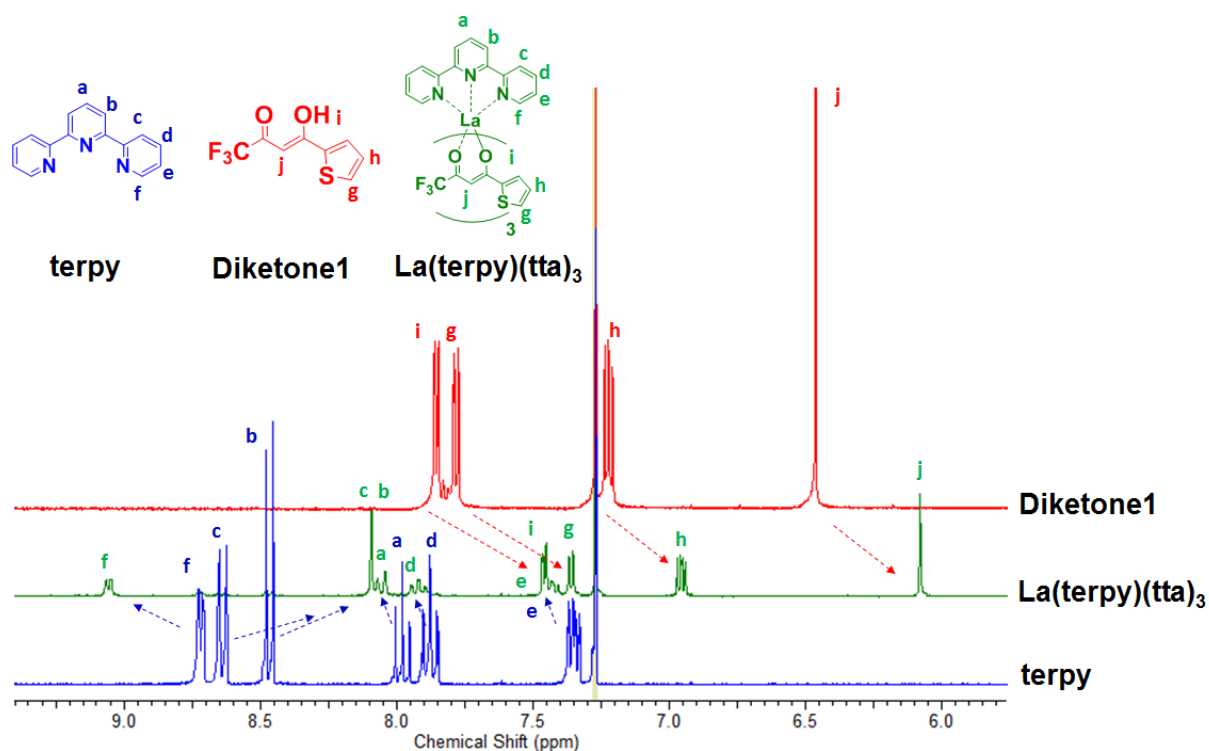


Figure 3-15. <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの比較(芳香族領域)とシグナルの帰属 (赤: **Diketone 1**, 緑: **La(terpy)(tta)**<sub>3</sub>, 青: **terpyridine**) (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>)

La<sup>III</sup> と錯体形成することで, 配位子のシグナルのほとんどは高磁場シフトすることがわかった. これは La<sup>III</sup> の電子雲による影響だと考えている. 一方で, ターピリジンの N 原子の隣の水素のシグナル(Hf)は, 低磁場側にシフトした. これは, La<sup>III</sup> との錯体形成により, 電子による遮蔽効果が弱くなったことが考えられる. したがって, ターピリジンおよび $\beta$ -ジケトナト配位子は La<sup>III</sup> と錯体形成していることが考

えられる。

次に、二核錯体 **D-1(La)-o** の構造を理解するために、フォトクロミック配位子(**D-terpy-T4**)と比較を行った(Figure 3-16)。

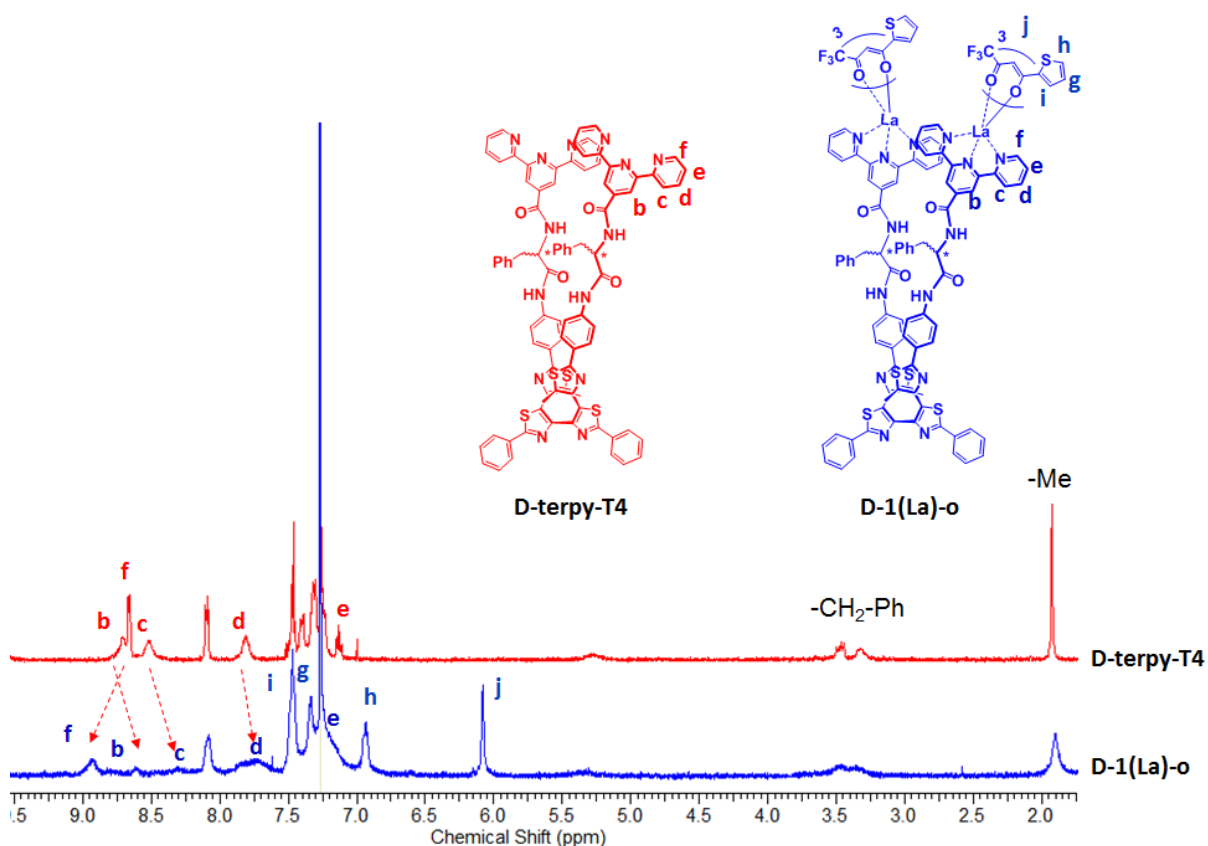


Figure 3-16.  $\text{La}^{\text{III}}$  イオンとの錯体形成前後の  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) スペクトルの比較とシグナルの帰属 (赤: **D-terpy-T4**, 青: **D-1(La)-o**)

ターピリジンのシグナル領域(7.5 ppm~8.5 ppm)において、シグナルが大きくシフトすることがわかった。このシグナルのシフトは単核錯体である **La(terpy)(tta)<sub>3</sub>** と同様の傾向を示した。したがって、配位子 **D-terpy-T4** は  $\text{La}^{\text{III}}$  イオンと錯体形成していることが示唆できる。逆に、フォトクロミック配位子部位(末端メチル基、およびアミノ酸のリンカーのシグナル、芳香族領域)のシグナルは、錯体形成前後においてほとんど変化が見られなかった。よって、ターピリジン部位から離れた部位に生じる  $\text{La}^{\text{III}}$  の電子的効果は、極めて小さいものと考えられる。次に、フォトクロミック配位子の末端メチル基の積分値(1.95 ppm)と $\beta$ -ジケトナト配位子部位の  $\text{H}_j$  の積分値を比較すると、同じ値(-Me,  $\text{H}_j=6\text{H}$ )であることが示された。したがって、化学量論比が一致およびシグナルも分裂していないことから、溶液中において二核錯体の形成を強く示唆している。

光照射前後の二核錯体 **D-1(La)** の構造評価を  $^1\text{H-NMR}$  測定で行った(Figure 3-17).

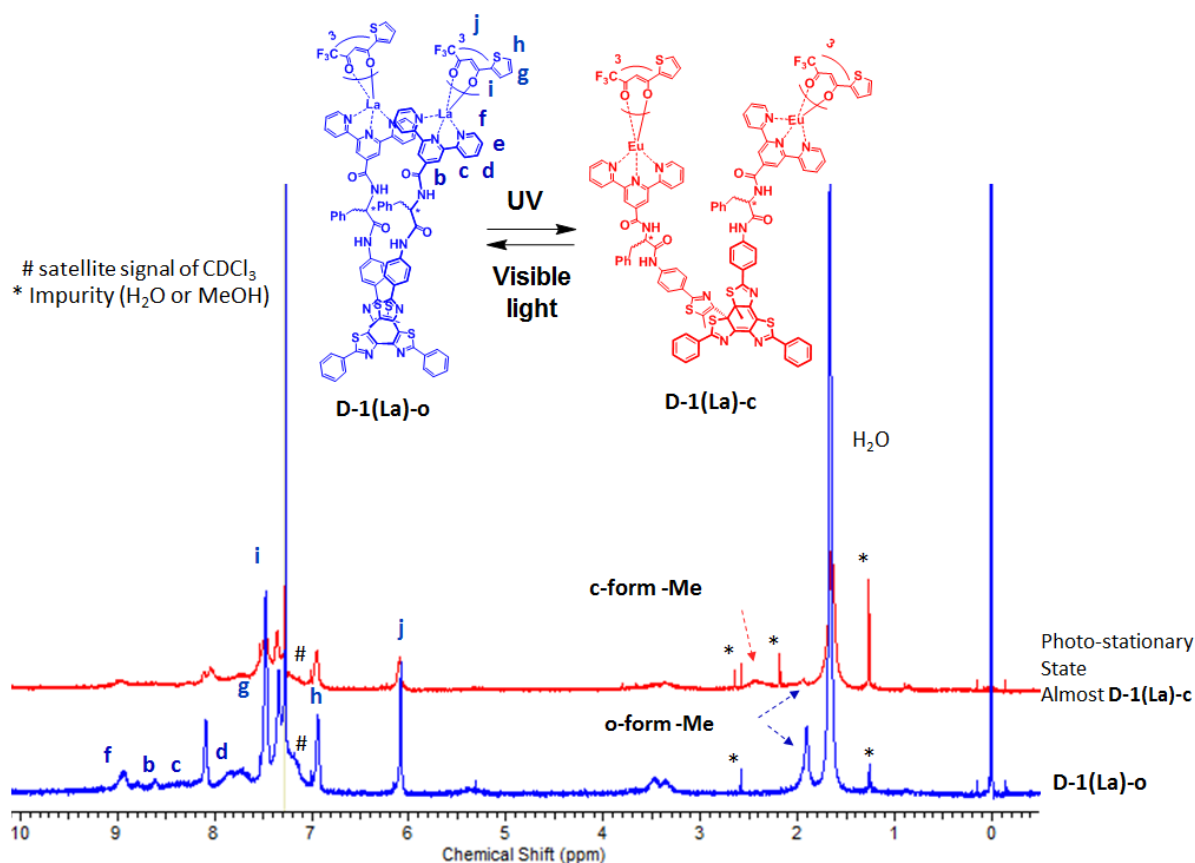


Figure 3-17. 光照射前後における **D-1(La)-o** および光定常状態の  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) スペクトルの比較とシグナルの帰属 (青: **D-1(La)-o**, 赤: 光定常状態)

光照射後の芳香族領域はシグナルのブロード化が激しく、シグナルの帰属が極めて困難であった。そのため、光照射に伴う配位構造の変化を NMR 測定で解明するには至らなかった。高磁場領域においては、**D-1(La)-o** のフォトクロミック配位子のメチル基のシグナルが 1.9 ppm に得られるのに対して、光照射後の溶液の NMR スペクトルでは、**D-1(La)-o** のメチル基のシグナルがほぼ消失して、新たなシグナルが 2.3 ppm に現れた。これはフォトクロミック配位子の構造変化に由来している。光照射後に出現した **D-1(La)-c** に由来するメチル基の積分値と消失した **D-1(La)-o** のメチル基の積分値から光定常状態における転換率(o→c)を算出すると、85 %程度であることがわかった。この結果より、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体においても、同様な転換率を有しているものと期待でき、フォトクロミック配位子の構造変化に応じて、大きく光学特性も変化することが期待できる。

### 3-6 キラルフォトクロミック Eu<sup>III</sup> 錯体の光学特性

**D-1(Eu)-o** の吸収スペクトルを見てみると、345 nm に大きな極大波長を示した (Figure 3-18a). これは、 $\beta$ -ジケトナト配位子を有する Eu<sup>III</sup> 錯体の吸収波長と **D-terpy-T4** の吸収が重なっているためである. 次に、CD スペクトルについて見てみると、錯体 **D-**および **L-1(Eu)-o** から鏡像のシグナルが得られた. シグナルの形状は **D-**, **L-terpy-T4** のものと同等であることから、錯体形成後でもらせん構造を維持しているものと考えられる (Figure 3-18b). 光照射後の吸収スペクトルでは、600 nm 付近に新たな吸収バンドが現れており、これも前項で述べたフォトクロミック配位子の構造変化に由来している. 光照射後の CD スペクトルについても鏡像イメージで得られていることから、錯体形成後も **D-**, **L-terpy-T4-o** の光応答性は同等であることが分かった. 光反応量子収率 ( $\Phi_{o-c}$ ,  $\Phi_{c-o}$ ) は、**D-1(Eu)-c** の単離精製および合成が出来なかったことから、求めることが出来なかった. しかし、前項において、La<sup>III</sup> 錯体から約 85%とわかっており、吸収スペクトル変化からも同等の転換率を有しているものと期待できる、したがって、錯体形成後も高い光反応性および大きな構造変化が生じていると考えられる.

次に、発光スペクトルについて見てみると、顕著な  $f-f$  遷移に由来するシグナルを観測できた (Figure. 3-18c). 発光スペクトルの帰属は左から、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  遷移 (580 nm),

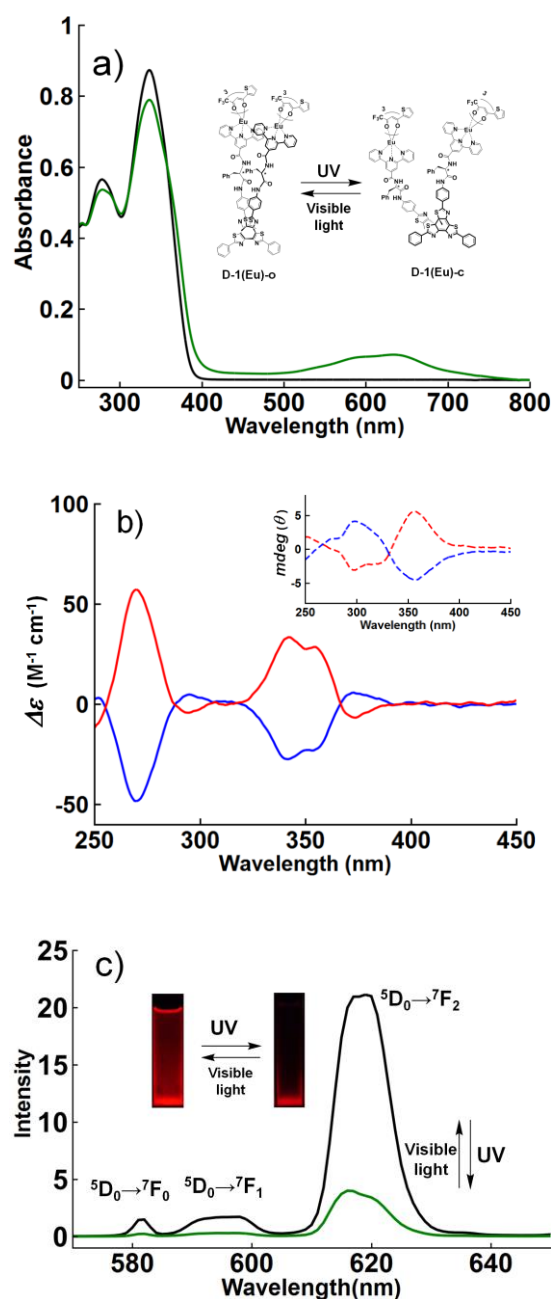


Figure 3-18. a) 光照射による **D-1(Eu)-o** の吸収スペクトル変化 光照射前: 黒実線, 光定常状態: 緑実線 (溶液濃度: 6.3 μM, CHCl<sub>3</sub>)

b) **D-1(Eu)-o** の CD スペクトル, 赤実線: L 体, 青実線: D 体 インセット: 光定常状態の CD スペクトル (250 nm-400 nm の領域)

c) 光照射による **D-1(Eu)-o** の発光スペクトル変化 (溶液濃度: 4.7 μM, CHCl<sub>3</sub>) 光照射前: 黒実線, 光定常状態: 緑実線



$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  遷移 (590 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  遷移 (614 nm)であり, 顕著な赤色発光が得られた. 発光量子収率( $\Phi_{PL}$ )についても算出しており, 重クロロホルム ( $CHCl_3$ )中で 0.20 と高い値を示した. 重溶媒を利用した理由として, 溶媒分子の伸縮振動を低下 (C-H 伸縮:  $3000\text{ cm}^{-1}$ , C-D 伸縮振動:  $2100\text{ cm}^{-1}$ )させ,  $Eu^{III}$  錯体の発光消光を抑制するために使用した<sup>20</sup>. 次に, 光照射 ( $\lambda = 365\text{ nm}$ )後の発光スペクトルでは, すべての発光シグナル強度が減少した. これは, **D-1(Eu)-c** の生成に伴い, エネルギー移動消光によるものだと考えられる. 光照射後の $\Phi_{PL}$ についても算出しており, 0.02 まで低下することがわかった. この結果はフォトクロミック反応の転換率ともほぼ一致しており, **D-1(Eu)-c** の発光特性は極めて低いことが示唆される. 発光特性を詳しく調べるために発光寿命 ( $\tau$ )の測定を行った (Figure 3-19). 溶液中での発光寿命測定は, 発光成分数を調べることに利用されており, 溶液の錯体構造評価においてよく利用されている<sup>9</sup>.

**D-1(Eu)-o** の錯体の発光は, 単一指数関数的に減衰していくことから, 溶液中の発光は単一発光種 (**D-1(Eu)-o**)から得られているものと考えられる. 一方, 光照射後の発光減衰についても単一指数関数的に減衰することから, 主に光反応をしなかった **D-1(Eu)-o** の発光減衰を観測しているものと考えられる. これらの発光減衰から発光寿命を算出すると, 0.50 ms から 0.39 ms に低下しており, これは **D-1(Eu)-c** の生成に伴うエネルギー移動消光によるものだと考えられる<sup>14,16,19</sup>.

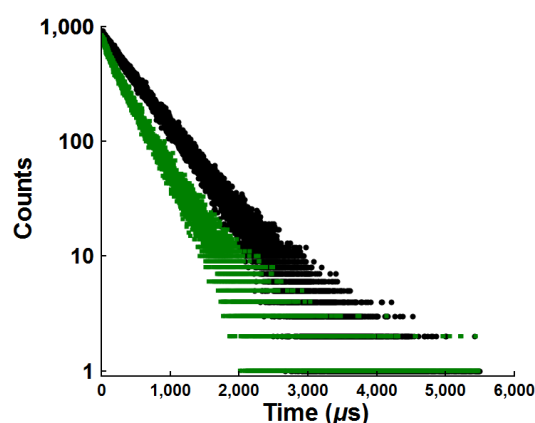


Figure 3-19. **D-1(Eu)-o** の発光寿命測定 黒実線: **D-1(Eu)-o**, 緑実線: 光定常状態

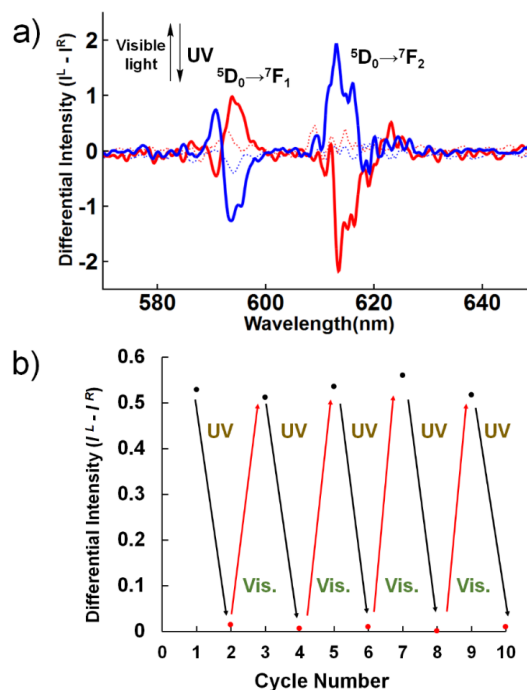


Figure 3-20. a) 光照射による **D-1(Eu)-o** (青), **L-1(Eu)-o** (赤)の CPL スペクトル変化 (溶液濃度: 0.5 mM,  $CHCl_3$ ),点線: 光照射後の CPL スペクトル b) 光照射による **L-1(Eu)-o** の CPL 光スイッチング特性 ( $\lambda = 595\text{ nm}$ ) (溶液濃度: 0.5 mM,  $CHCl_3$ )

CPL 測定の結果について見てみると、**D-1(Eu)-o** および **L-1(Eu)-o** において鏡像のシグナルが得られた (Figure 3-20a). 特に、590 nm 付近の磁気双極子遷移 ( $^5D_0$ - $^7F_1$ ) に由来するシグナルから大きな非対称性因子 ( $g_{lum} = 0.10$ ) が得られた. よって、キラルなフォトクロミック配位子によって、9 配位構造の光学活性に偏りを生じていることが明らかとなった.  $Eu^{III}$  周りの配位圏内に直接キラリティーが導入されている場合、0.10 以上の非対称性因子が得られることがわかっており<sup>5,6</sup>, 逆に、キラリティー部位が配位圏内に含まれていない場合は、0.01 クラス程度の非対称性因子になることが知られている<sup>25</sup>. **D-1(Eu)-o** は  $Eu^{III}$  周りに直接キラリティー部位が含まれていないのにも関わらず、0.10 程度の値に達したことから、錯体間近接による配位子のジアステレオ選択的な配向性により、高い構造制御性を有しているものと考えられる. 一方で、光定常状態における CPL 測定を行うと、劇的に CPL スペクトルが減少し変化することがわかった. 興味深いことに、非対称性因子についても 0.01 まで減少したことから、フォトクロミック反応に伴い、配位構造の光学活性に変化が生じたものと考えられる. 光照射による発光スペクトル変化においても、電気双極子遷移 ( $\lambda_{PL} = 620$  nm) に由来する発光のスペクトル形状が変化している. この遷移は  $Eu^{III}$  錯体の配位構造に非常に敏感に応答することから、配位構造の変化を示唆している. よって、ダイナミックな構造変化が配位構造変化を誘起し、CPL 特性にも寄与していることが考えられる.

CPL 特性の光スイッチング特性についても調べており、UV 光 ( $\lambda = 365$  nm) ・ 可視光 ( $\lambda > 600$  nm) の照射により 10 回程度の繰り返し特性を有していることがわかった (Figure 3-20b). CPL 測定においては、励起光にレーザー光を使用するため、フォトクロミック配位子の光分解を誘起してしまい、これ以上の測定に至らなかった. 分解物については、詳しくは同定を行っていないが、質量分析の結果、複数のフラグメントが得られていることがわかっている.

### 3-6 二核錯体の配位構造の考察

前項においては、らせん構造中における二核  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体(**D-, L-1(Eu)-o**)から、大きな CPL 特性が得られ、その結果について詳細に示した。本項では、**D-, L-1(Eu)-o** 錯体からなぜ顕著な CPL 特性が得られたのかについて考察を行った。

らせん構造中における二核錯体は、 $\beta$ -ジケトナト配位子同士が互いに近接することから、配位子同士に静電的な相互作用がはたらくことが期待できる<sup>6</sup>。配位構造の環境、構造異性体等を調べる手法として、NMR 測定が用いられている

<sup>21</sup>.  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の  $^1\text{H-NMR}$  測定は、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  イオンの高いルイス酸性、磁氣的効果により、シグナルの分解能が極端に下がってしまう問題がある。そこで、本錯体の解析には、 $\beta$ -ジケトン配位子に含まれるフッ素核に着目し、 $^{19}\text{F-NMR}$  の測定を行った(Figure 3-21)。 $^{19}\text{F-NMR}$  では、水素核( $^1\text{H}$ )と同等の存在比であるフッ素( $^{19}\text{F}$ )を測定するため非常に感度が良いことが知られている<sup>24,26</sup>。また、らせん構造中における二核錯体での $\beta$ -ジケトナト配位子の環境を理解する上で重要な測定手法であると考えた。そこで、錯体 **D-1(Eu)-o** の  $^{19}\text{F-NMR}$  の測定および配位構造を比較するため、参照分子として **Eu(terpy)(tta)<sub>3</sub>**,  $\beta$ -ジケトナト配位子(**Diketone1**)の測定も行った(Figure 3-22)。

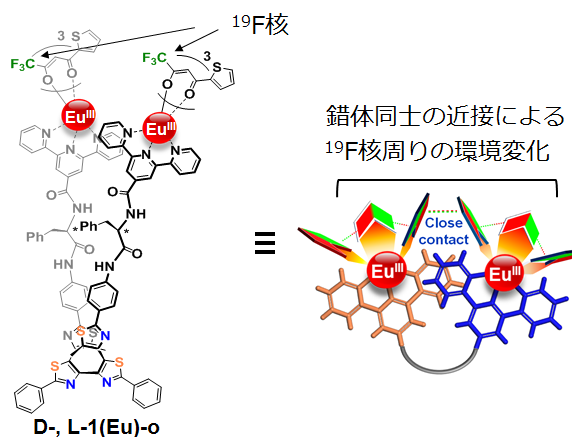


Figure 3-21. a) らせん構造中における $\beta$ -ジケトナト配位子の配向性とF核の環境変化

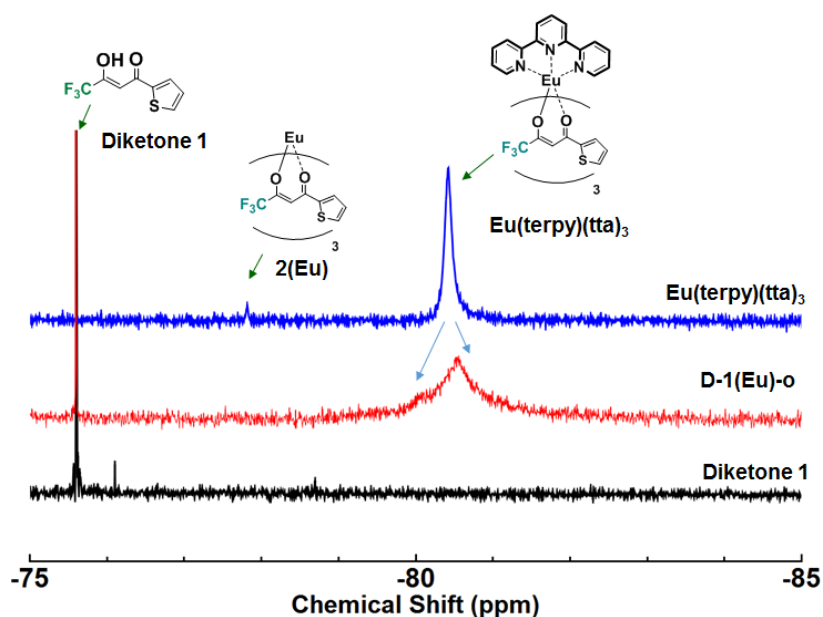


Figure 3-22.  $^{19}\text{F}$ -NMR スペクトルの比較 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 青:  $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$ , 赤:  $\text{D-1}(\text{Eu})\text{-o}$ , 黒:  $\text{Diketone 1}$

配位子 **Diketone1** の F 核のシグナルは、鋭いシグナルが  $-76.5$  ppm に得られた。Tris( $\beta$ -ジケトナト)Eu<sup>III</sup> 錯体およびターピリジンとの錯体形成後である単核錯体  $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$  では、シグナルが高磁場側にシフトし、 $-80.5$  ppm に一本のシグナルが得られた。そのため、Eu<sup>III</sup> イオンに配位している 3 つの **Diketone1** は、それぞれ等価な環境にある、または、溶液中では配位子の配置転換は速やかに進行し、配向性の違いによるジアステレオマーの区別が出来ていない状態であると考えられる。二核錯体である  $\text{D-1}(\text{Eu})\text{-o}$  は、 $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$  と同じケミカルシフトの領域にシグナルが得られていることから、Eu<sup>III</sup> イオンとの錯体形成に伴うシフトが観測できた。しかし、 $\text{D-1}(\text{Eu})\text{-o}$  のシグナルは 2 つに分裂していることが示された。これは、らせん構造中において、 $\beta$ -ジケトン配位子同士が近い位置に位置していることから、配位子の配置転換、入れ替わりが抑制され、配向性の違いによるジアステレオマーの区別ができるようになったと考えられる。よって、二核錯体中では、フォトクロミック配位子のキラリティーに従い、 $\beta$ -ジケトナト配位子が決まった配向を示し、配位構造の光学活性が顕著に現れたものだと考えられる。

錯体の配位構造の絶対配置を理解する上で、単結晶構造解析が有力な手法ではあるが、 $\text{D-1}(\text{Eu})\text{-o}$  の結晶を得ることができなかった。そのため、配位構造を理解するために、単核錯体  $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$  の構造を用いて考察を行った。 $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$  錯体は 9 配位構造であり、 $\beta$ -ジケトン配位子の配向性に応じて、8 つの構造異性体を形成することが可能である(Figure 3-23)。それぞれの異性体の構造を区別するために、 $\beta$ -ジケト

ナト配位子の配向性に応じて色分けしており、ターピリジンは青色で統一している。8つの構造異性体の中には、それぞれ光学異性体の関係にあるものが4ペア存在する(Figure 3-23)。しかし、 $^{19}\text{F}$ -NMRの結果より、一本のシグナルで得られていることから、溶液中においてはラセミ状態として存在しているものと考えられる。

一方、単核錯体  $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$  の単結晶構造解析は結晶を得ることができたため、配位構造の考察を行った。結晶の空間群は  $\text{P}\bar{1}$  を与えており、単位格子中に2つの構造が含まれていることが示された。結晶構造解析の詳しい結果は参考資料にまとめた(Figure S5, Table S4)。それぞれの構造を抽出してみると、ひとつの  $\beta$ -ジケトナト配位子が反転している光学異性体ペア 1 型であることがわかった(Figure 3-24)。しかし、キラルな寄与がないため、2つの構造異性体が等価に存在することから、アキラルな空間群を与えているものと考えられる。また、4つの光学異性体ペアがある中で、ペア 1 型が優先的に形成しやすいことが実験的に示されたことから、キラルな配位子を導入することで、ペア 1 型のどちらかの異性体に偏りを生じること期待できる。したがって、キラルなフォトクロミック配位子 **D-, L-terpy-T4** を  $\text{tris}(\beta$ -ジケトナト)錯体に導入すると、配位構造の光学活性に偏りが生じ、CPL 発現がされたものと考えられる。

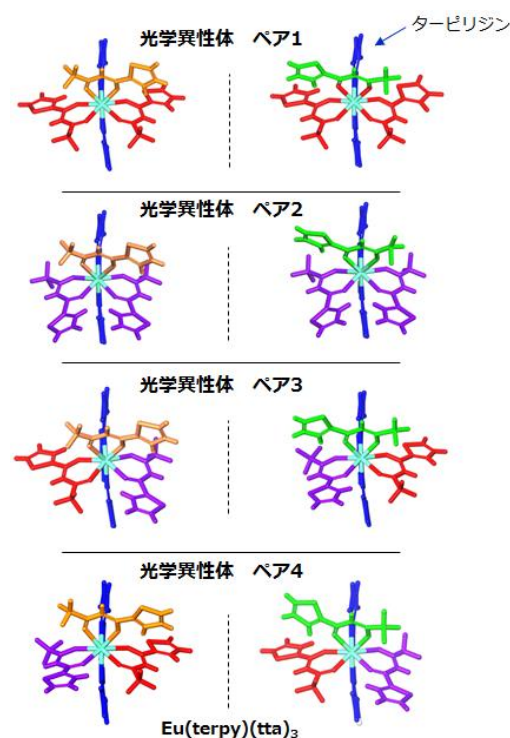


Figure 3-23.  $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$  における構造異性体と光学異性体のペア

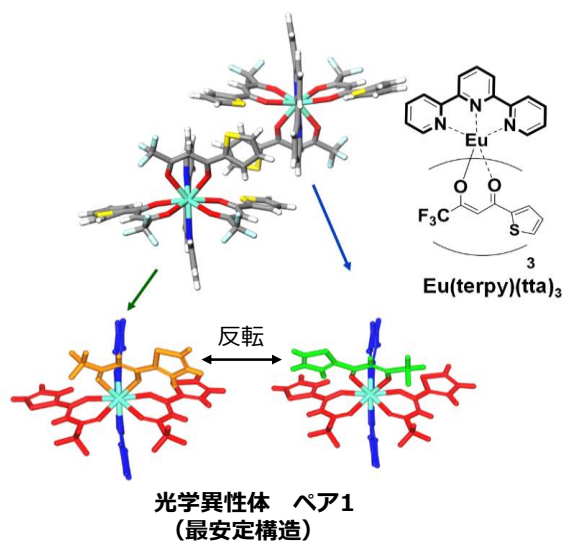
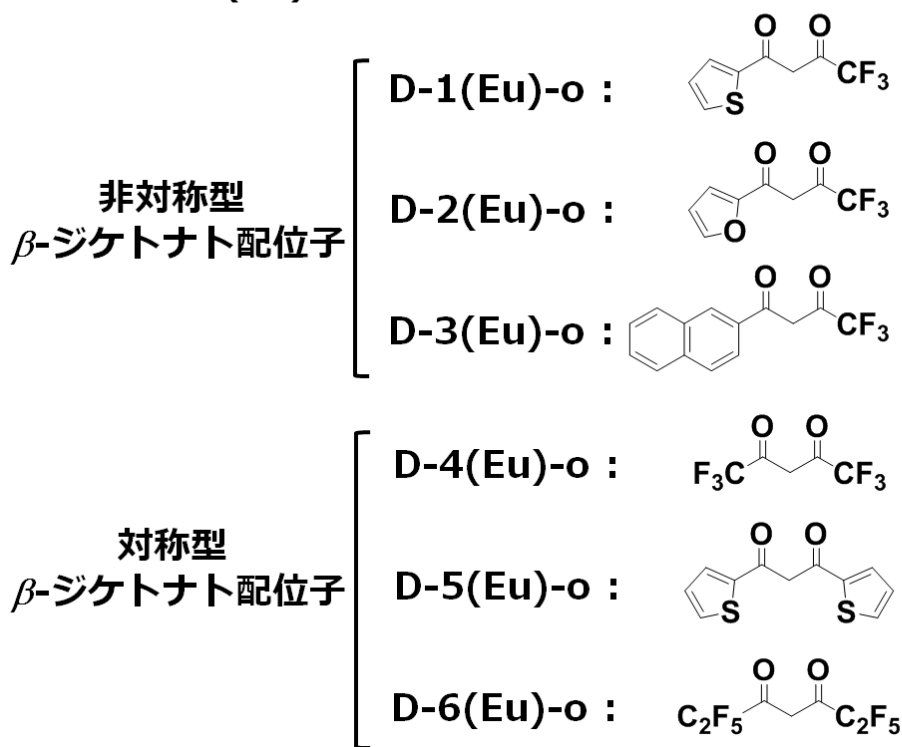
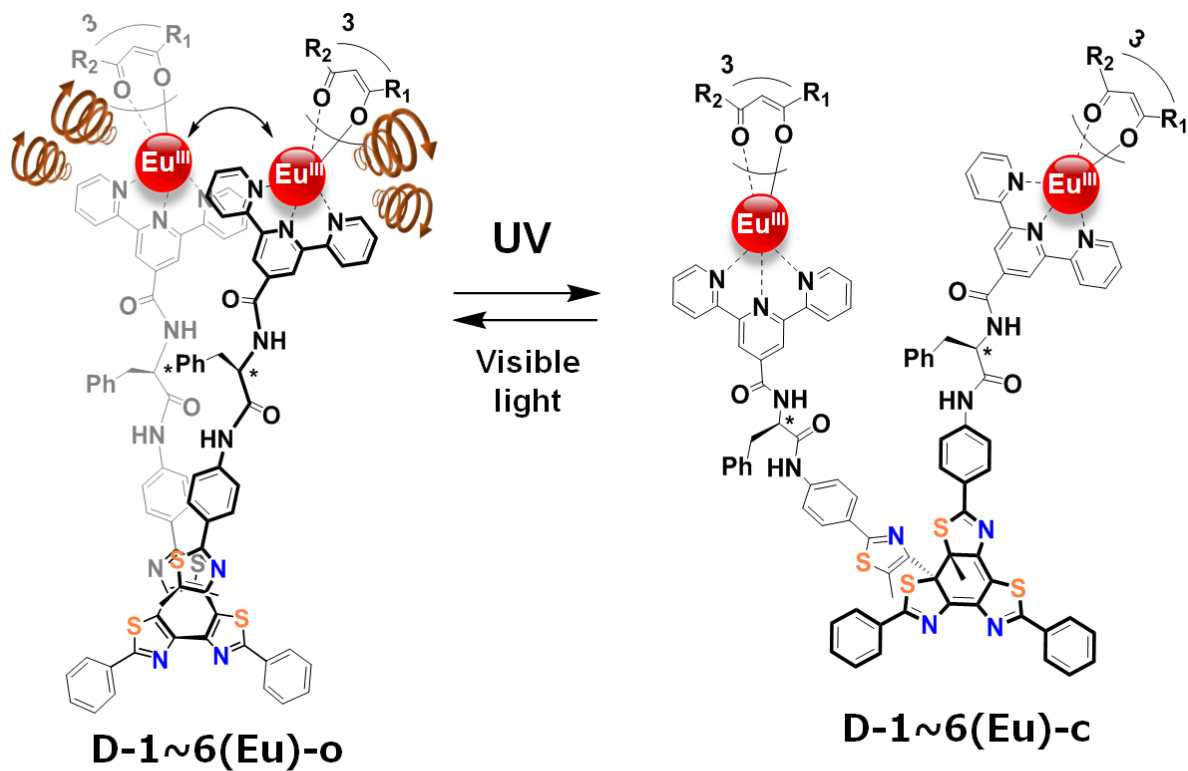


Figure 3-24.  $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$  の結晶構造解析とユニットセル中の配位構造

### 3-7 $\beta$ -ジケトナト配位子の構造による光学特性変化

前項までに、らせん構造中の二核錯体では、 $\beta$ -ジケトナト配位子の配向性に従い、配位構造に光学活性が発現されることが明らかとなった。そこで、 $\beta$ -ジケトナト配位子のキラリティー寄与を明確にするために、さまざまな側鎖を有する $\beta$ -ジケトナト配位子を導入した  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体(**D-, L-1~6(Eu)-o**)を合成した。大まかに大別すると、 $\beta$ -ジケトナト配位子の  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  に導入した側鎖の違いで分類し、非対称型・対称型と区別した。非対称型の $\beta$ -ジケトナト配位子有する錯体として、 $\text{R}_1$  にトリフルオロメチル基 (- $\text{CF}_3$ ),  $\text{R}_2$  に-チエニル基 (**D-1(Eu)-o**)を基に、構造的に類似しているフラニル基 (**D-2(Eu)-o**),  $\pi$ 共役を拡張させたナフチル基 (**D-3(Eu)-o**)を合成した。これらは、アンテナ効果によって強発光性を誘導する配位子として用いられている<sup>4</sup>。対称型の $\beta$ -ジケトナト配位子を有する錯体として、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  に- $\text{CF}_3$  (**D-4(Eu)-o**), チエニル基 (**D-5(Eu)-o**), ペンタフルオロエチル基 (- $\text{C}_2\text{F}_5$ , **D-6(Eu)-o**)をそれぞれ有している。 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  にチエニル基を有する $\beta$ -ジケトナト配位子は、既知の合成法に従い合成を行った<sup>27</sup>。それ以外の配位子については、市販品のものを利用した。合成した錯体は、ESI-MS で生成の確認を行い、ミリマス測定 (HR-MS)により同定した(Table S1-3)。 $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体については配位子のエナンチオマーに対応する **D-, L-1(Eu)-o** から **D-, L-6(Eu)-o** についてすべての $\beta$ -ジケトナト配位子を有する錯体、12 種類の合成を行った。



Scheme 3-3. 対称型または非対称型

$\beta$ -ジケトナト配位子を有する二核  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体構造

まず、基礎的な性質を理解するために、それぞれの  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の光学特性について見てみると、吸収スペクトルについては、**D-1(Eu)-o** 錯体と同様に光照射によって、600 nm 付近にそれぞれフォトクロミック配位子の変化に応じた新たな吸収帯が現れており、錯形成後も同様の光反応性を有していることが確認できた (Figure 3-25). 一方、円二色性吸収については、それぞれの錯体に応じて同等のシグナル形状が得られており、らせん構造のキラリティーに依存した錯形成をしていることが分かった. 一方で、 $\Delta\varepsilon$ の値がわずかに $\beta$ -ジケトナト配位子の違いで異なっており、これはアキラルな $\beta$ -ジケトナト配位子の吸光係数の違いに由来すると考えている (Figure 3-25).

それぞれの  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の発光スペクトルを Figure. 3-24 にまとめた. 非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を有する **D-1, 2** および **3(Eu)-o** 錯体からは大きな発光特性が得られ、発光量子収率についても良好な値を示した (Table 1). 一方で、対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を有する **D-4, 5** および **6(Eu)-o** からは、非対称型配位子の系と比較して、小さな発光特性が示された (Table 1). したがって、配位子構造の対称性が発光特性に依存する

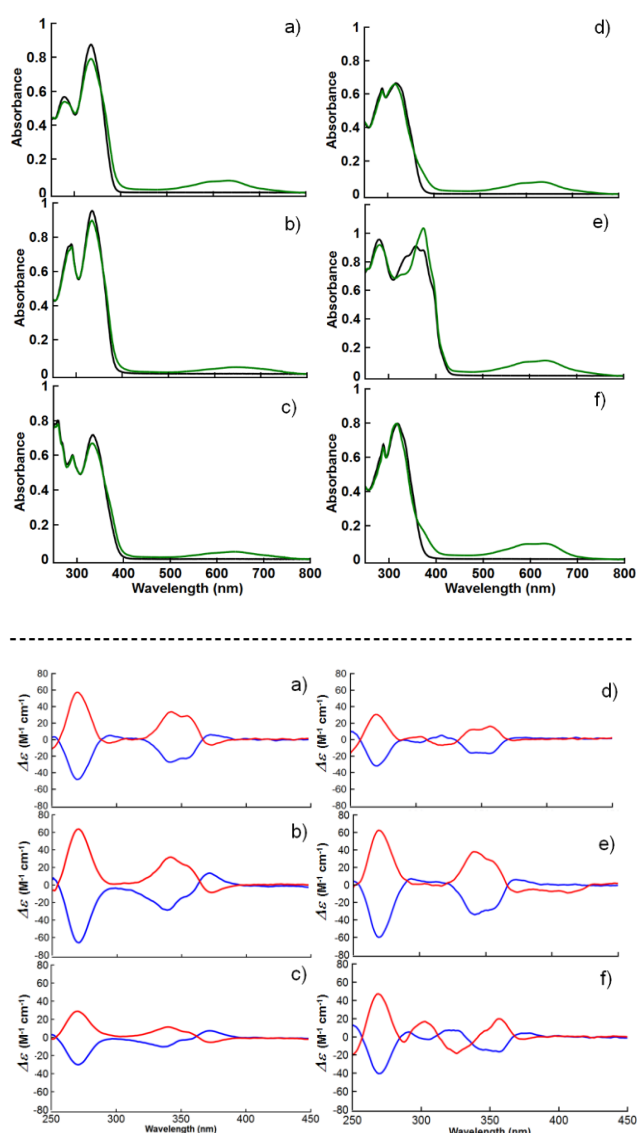


Figure 3-25. クロロホルム中での光照射による二核  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の吸収スペクトル変化(上図)および円二色性吸収スペクトル (下図) 光照射前: 黒実線, 光照射後: 緑実線, 赤実線: L 体, 青実線: D 体 濃度: a) **D-, L-1(Eu)**:  $c = 6.3 \mu\text{M}$ , b) **D-, L- 2(Eu)**:  $c = 7.3 \mu\text{M}$ , c) **D-, L-3(Eu)**:  $c = 6.6 \mu\text{M}$ , d) **D-, L-4(Eu)**:  $c = 6.1 \mu\text{M}$ , e) **D-, L-5(Eu)**:  $c = 7.7 \mu\text{M}$ , f) **D-, L-6(Eu)**:  $c = 6.2 \mu\text{M}$ .



ことが明らかであることが分かった。光照射によって、それぞれの発光スペクトルは減少しており、これらは **D-1(Eu)-o** の挙動と同様であり、エネルギー移動消光によるものと考えられる(Figure 3-26)。発光量子収率, 発光寿命等の光学特性は Table 1 にまとめた。チエニル基を有する **D-5(Eu)-o** からは非常に小さな発光しか得られなかった。これは、配位子からのエネルギー移動が効率よく行われていないためである<sup>27</sup>。本研究において、配位子に- $\text{CF}_3$  および- $\text{C}_2\text{F}_5$  基を導入している理由として、C-F 結合という剛直な結合を希土類錯体周りに配置することで、振動失活を抑制し、発光特性を向上させるために導入している。特に、C-F 結合の側鎖を伸張させることで、より配位構造が剛直になることから、希土類錯体の発光特性が向上することが知られている<sup>28</sup>。

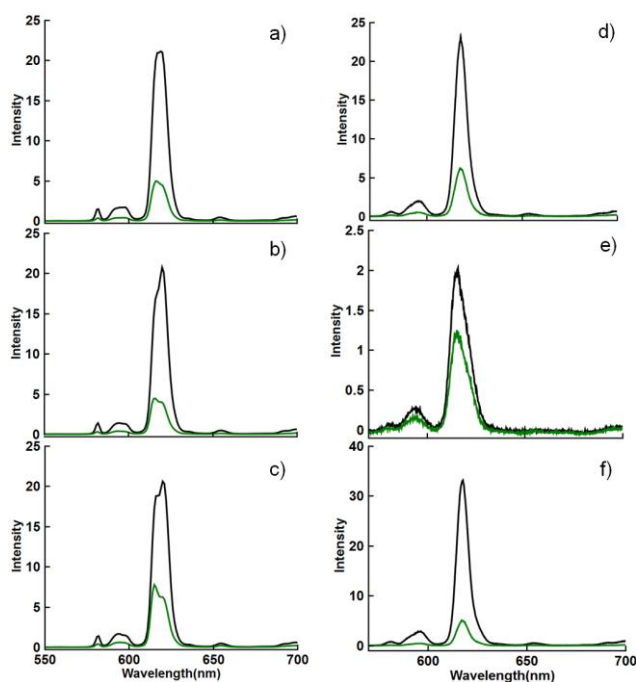


Figure3-26 . クロロホルム中での光照射による二核  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の発光スペクトル変化 光照射前: 黒実線, 光照射後: 緑実線 a) **D-1(Eu)**:  $c = 6.3 \mu\text{M}$ , b) **D-2(Eu)**:  $c = 7.3 \mu\text{M}$ , c) **D-3(Eu)**:  $c = 6.6 \mu\text{M}$ , d) **D-4(Eu)**:  $c = 6.1 \mu\text{M}$ , e) **D-5(Eu)**:  $c = 7.7 \mu\text{M}$ , f) **D-6(Eu)**:  $c = 6.2 \mu\text{M}$ .

Table. 1 それぞれの錯体の光照射前後の発光量子収率, 発光寿命, 放射速度定数および無放射速度定数

	$\Phi_{\text{PL}}$	$\tau$ (ms)	$k_r / 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{nr}} / 10^3 \text{ s}^{-1}$
<b>D-1(Eu)</b>	0.20	0.55	3.63	1.45
<b>D-2(Eu)</b>	0.14	0.30	4.67	2.86
<b>D-3(Eu)</b>	0.13	0.58	2.24	1.50
<b>D-4(Eu)</b>	0.03	0.74	0.41	0.94
<b>D-5(Eu)</b>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<b>D-6(Eu)</b>	0.06	0.92	0.65	0.43

$\text{CDCl}_3$ , 発光寿命( $\tau$ ), 放射速度定数 ( $k_r$ )=  $\Phi / \tau$ , 無放射速度定数 ( $k_{\text{nr}}$ ) =  $1 / \tau - k_r$

本研究での錯体 **D-4(Eu)-o** と **D-6(Eu)-o** と比較すると、発光量子収率が3%程度向上していることがわかった。これらの結果を踏まえて、円二色性吸収スペクトルはフォトクロミック配位子の構造に由来するキラリティーに依存し、発光特性は $\beta$ -ジケトナト配位子に支配されていることが明確となった。

次に CPL 特性について比較を行うと、興味深いことに大きな違いを見受けることができた (Figure 3-27)。CPL の測定を行う前提条件として、発光量子収率3%以上が望ましいため、本測定においては錯体 **D-, L-1(Eu)-o** (Figure 3-27a), **D-, L-2(Eu)-o** (Figure 3-27b), **D-, L-3(Eu)-o** (Figure 3-27c) および **D-, L-6(Eu)-o** (Figure 3-27d) を選択した。非対称型の $\beta$ -ジケトナト配位子を有する錯体 **D-, L-1(Eu)-o**, **D-, L-2(Eu)-o**, **D-, L-3(Eu)-o** の磁気双極性遷移から、顕著な CPL 特性が得られることが分かった。そのため、非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子からなる9配位構造の光学活性の偏りが増加したことが考えられる (Figure 3-28a)。しかし、**D-, L-2(Eu)-o** は重クロロホルムへの溶解性が極めて低く、他の錯体と同条件では測定が出来なかったため、スペクトル形状の分解能が低くなったと考えられる。

次に CPL スペクトルの形状を見てみると、**D-, L-1(Eu)-o** と **D-, L-3(Eu)-o** の比較において、磁気双極子遷移からのシグナル ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $\lambda = 590$  nm) の強度比が異なることが分かった。一般的に構造が同一のキラル配位子を含む単核  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体からは、似た形状の CPL シグナルが得られることが知ら

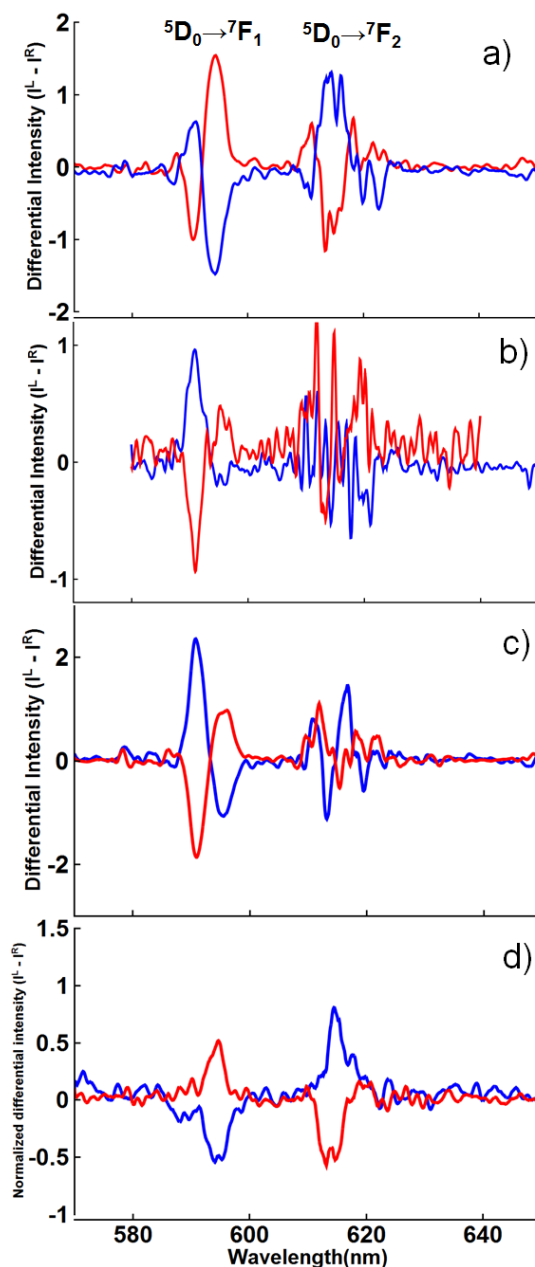
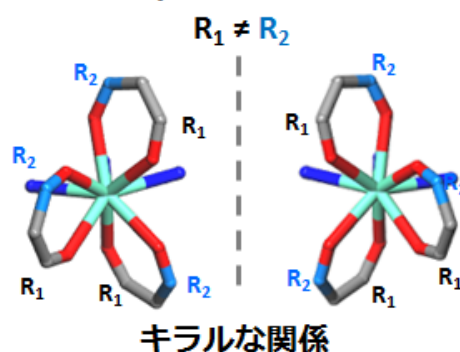


Figure 3-27. CPL スペクトル それぞれ青実線: D 体 赤実線: L 体 a) **D-, L-1(Eu)-o** (0.5 mM,  $\text{CDCl}_3$ ), b) **D-, L-2(Eu)-o** (0.1 mM,  $\text{CDCl}_3$ ), c) **D-, L-3(Eu)-o** (0.5 mM,  $\text{CDCl}_3$ ) d) **D-, L-6(Eu)-o** (0.5 mM,  $\text{CDCl}_3$ )

れている<sup>6</sup>。よって、このような CPL シグナルの形状変化は、二核錯体の形成に由来していると考えられ、 $\beta$ -ジケトナト配位子の側鎖の嵩高さに応じて、配位構造に若干のひずみが引き起こされたものだと考えられる。対称型配位子を有する **D-, L-6(Eu)-o** では、非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を有する  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体に比べて、小さな CPL 特性 ( $g_{\text{lum}} = 0.01$ ) が得られた (Figure 3-25d)。対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子とターピリジン配位子からなる 9 配位構造は、対称中心を持つため、本質的には光学不活性な配位構造ではあるが、わずかな CPL を観測することができた (Figure 3-28)。したがって、配位子間にはたらく励起子相互作用または配位子同士の近接に伴う錯体構造のひずみが CPL 発現にわずかに寄与しているものと考えられる<sup>29</sup>。

前項で議論した **D-1(Eu)-o** の  $^{19}\text{F-NMR}$  測定では、らせん構造中における $\beta$ -ジケトナト配位子がジアステレオ選択的に配向していることが示唆された。そこで、非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子、対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子で、 $\beta$ -ジケトナト配位子に含まれる F 核のシグナルに明確な違いが生じるかを確認した。対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を有する錯体として、カップリングによるシグナル分裂が生じない **D-4(Eu)-o** を選択し、 $^{19}\text{F-NMR}$  測定を行った (Figure 3-29)。**D-4(Eu)-o** のスペクトルについても、**Eu(terpy)(tta)<sub>3</sub>** のシグナルと同じ領域である、 $-81.5$  ppm にシグナルが得られた。しかし、非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を有する **D-1(Eu)-o** はシグナルが分裂するのに対して、**D-4(Eu)-o** については一本のシグナルを与えた。したがって、らせん構造中における非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子はジアステレオ選択的に配向するため F 核の環境の違いが明確に現れるのに対して、対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子では、ジアステレオ選択的な区別がないため、ランダムな配向性を示していることが示唆された。従って、ジアステレオ選択的な配位構造の形成が顕著な CPL 発現に寄与していることが示された。

### a) 非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子



### b) 対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子

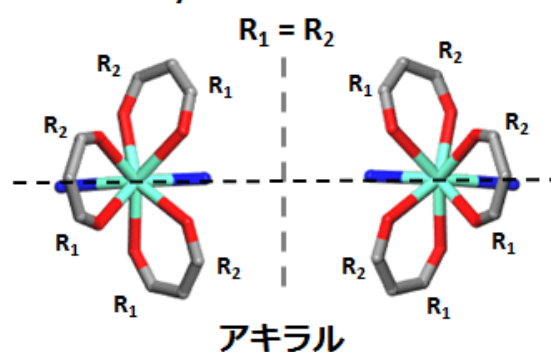


Figure 3-28. a) 非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子, b) 対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子からなる 9 配位構造と $\beta$ -ジケトナト配位子の配向性

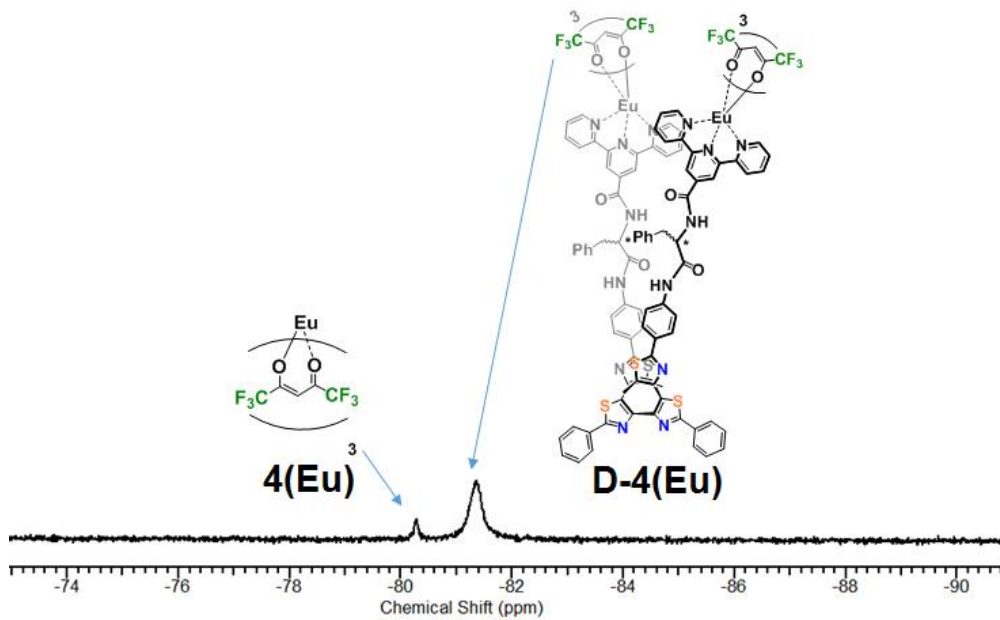
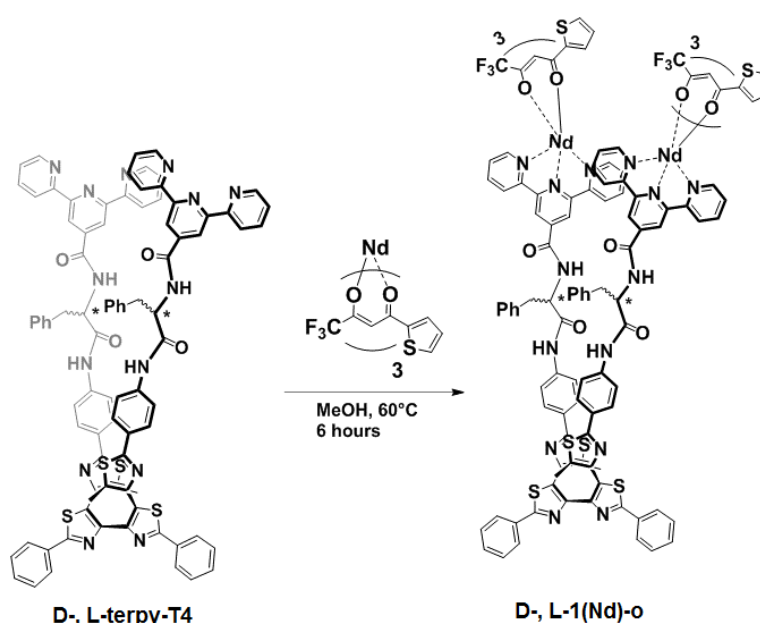


Figure 3-29. **D-4(Eu)-o** の  $^{19}\text{F}$ -NMR スペクトル(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

### 3-8 キラルフォトクロミック Nd<sup>III</sup> 錯体の光学特性

前項までに、キラルなフォトクロミック配位子を有する Eu<sup>III</sup> 錯体(**D-, L-1(Eu)-o**)から、大きな CPL 特性が得られ、その結果について詳細に示した。本項では、なぜフォトクロミック反応に伴い、大きく CPL 特性が変化したのかについて着目した。変調メカニズムを解明する上で、配位構造のキラル特性を議論するために、*f-f* 遷移の吸収バンドに円二色性が発現されるかどうかを確認した。*f-f* 遷移はラポルテ禁制のため、吸光係数がかなり小さいことが知られている<sup>30</sup>。しかし、*f-f* 遷移の直接励起およびそれらの吸収スペクトルを調べることで、配位構造の詳細な情報を得ることができる。また、キラルな環境であれば、円二色性(CD)も観測できることから、配位構造のキラリティー解明にも役に立つ。



Scheme 3-4. **D-1(Nd)-o** の構造と合成スキーム

そこで、**D-1(Eu)-o** のキラル構造を解明するために、*f-f* 遷移に由来する吸収測定を行った。しかし、Eu<sup>III</sup> の吸光係数が極めて低く ( $\epsilon > 10$  程度)、クロロホルムへの溶解性も含めて困難であった。そこで、Eu<sup>III</sup> よりも比較的吸光係数が高いネオジウム(Nd<sup>III</sup>) ( $\epsilon \approx 50$ ) を用いて測定を行った<sup>31</sup>。Nd<sup>III</sup> の錯体の合成は Eu<sup>III</sup> 錯体の合成と同じ条件で行い (Scheme 3-3)、MS スペクトルにより錯体の形成を確認した。**D-1(Nd)-o** の吸収スペクトルについて見てみると、500 nm から 800 nm の広範囲に *f-f* 遷移に由来する吸収を確認することができた (Figure 3-30a)。特に、580 nm に観測される大きなシグナルは、

$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^2G_{5/2}$ に由来する遷移であり、特に配位環境に応じて著しく変化することが知られている<sup>31, 32</sup>。吸光係数を算出すると、150程度であり、一般的なNd<sup>III</sup>錯体より比較的大きな値を示した。これは、非対称型の $\beta$ -ジケトン配位子および三座配位子であるターピリジンを組み合わせた配位構造であるため、Nd<sup>III</sup>イオンまわりの対称性の低下により、 $f-f$ 遷移のラポルテ禁制が緩和されているものと考えられる。一方、CDスペクトルについて見てみると、**D-1(Nd)-o**、**L-1(Nd)-o**の $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^2G_{5/2}$ 遷移において、鏡像のシグナルが得られた(Figure 3-30b)。よって、 $f-f$ 遷移から円二色性が確認できたため、Nd<sup>III</sup>イオン周りの配位構造はキラルな環境であることを意味している<sup>32</sup>。次に、光照射による吸収およびCDスペクトル変化を測定した。光照射によって、フォトクロミック配位子の構造変化が生じるため、600 nmあたりに新たな吸収バンドが出現した(Figure 3-31a)。

580 nmのNd<sup>III</sup>の $f-f$ 遷移に由来する吸収についても、光照射に伴い、シグナル形状が維持されていることがわかった。しかし、CDスペクトルの光照射変化を見てみると、光反応に伴い $f-f$ 遷移に由来するシグナルが消滅することが示された(Figure 3-31b)。キラル構造が保持される場合、CDシグナルも吸収スペクトルと同様に、正負のシグナルが維持されることが予想でき、実際、スペクトル変化途中では、それぞれのCD形状が認められた。よって、CDシグナルが光照射により減少したことは、キラルな配位構造変化を表しているものと考えられる。

これらの結果をまとめると、らせん構造中においては配位構造の光学活性に偏りが生じているものと考えられ、フォトクロミック反応に伴う配位子の構造変化によって、 $\beta$ -ジケトナト配位子のキラルな配向性が解消したものと考えられる。

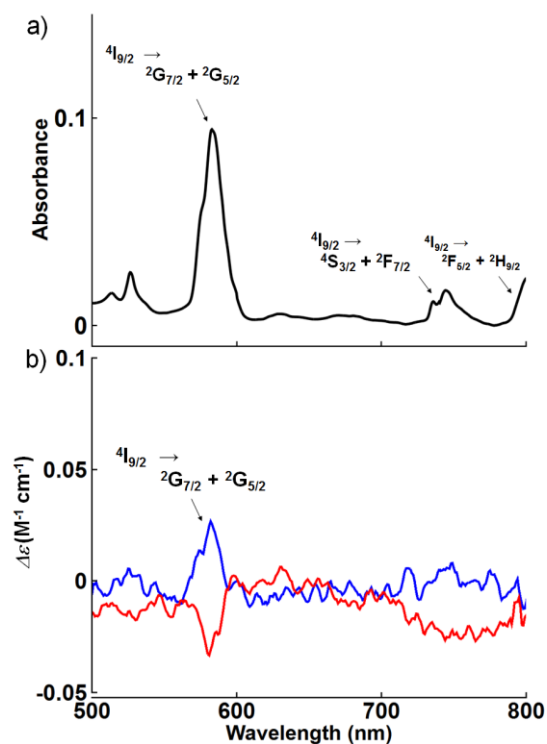


Figure 3-30. **D-1(Nd)-o** の a) 吸収スペクトル (溶液濃度: 0.5 mM, CHCl<sub>3</sub>) b) CD スペクトル (溶液濃度: 0.5 mM, CHCl<sub>3</sub>) 青: **D-1(Nd)-o**, 赤: **L-1(Nd)-o**

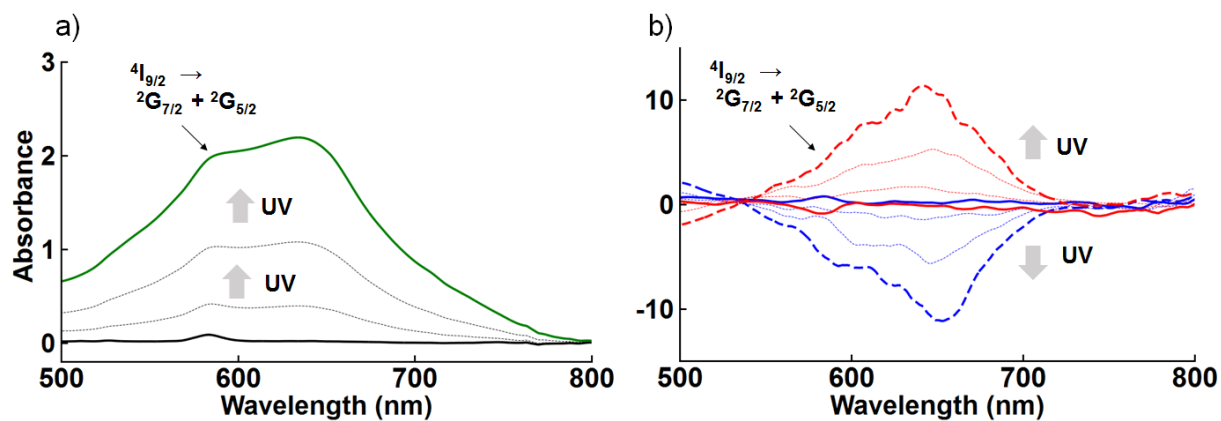


Figure 3-31. a) 光照射に伴う **D-1(Nd)-o** の 吸収スペクトル変化 (溶液濃度: 0.8 mM,  $\text{CHCl}_3$ ) 黒線: **D-1(Nd)-o** 黒点線: 光照射 30 s, 光照射 60 s 後の経時変化 緑線: 光照射: 120 s 後の経時変化 b) CD スペクトル (溶液濃度: 0.5 mM,  $\text{CHCl}_3$ ) 青: **D-1(Nd)-o**, 赤: **L-(Nd)-o** 点線 : 光照射 30 s, 光照射 60 s 光照射: 120 s 後の経時変化

### 3-9 まとめ

キラルなフォトクロミックテトラアアリーレンの $\pi$ - $\pi$ 相互作用部位にターピリジンを導入した。その配位子を用いて、非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を有する  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体と反応させ、キラルな二核  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の合成に成功した。チエニル基とトリフルオロメタン基を有する $\beta$ -ジケトナト配位子を有するキラルな二核  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体から、大きな CPL 特性( $g_{\text{lum}}=0.10$ )が得られた。また、フォトクロミック配位子の構造変化に伴い、キラルな配位構造が変化することで、CPL 特性が減少する ( $g_{\text{lum}} = 0.01$ )ことが分かった。対称型および非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を系統的に二核錯体に導入し、配位構造のキラリティー発現について考察を行った。フォトクロミックテトラアアリーレンのキラリティーに応じて、非対称型の $\beta$ -ジケトナト配位子の配置または配向性がジアステレオ的に決定することから、階層的なキラル制御を達成することができた。この分子システムは、 $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体の CPL 特性を初めて外部刺激で制御した例であり、今後は超分子相互作用を利用した凝集構造体形成により、階層的な CPL 増強効果に期待できる。(Figure 3-32)

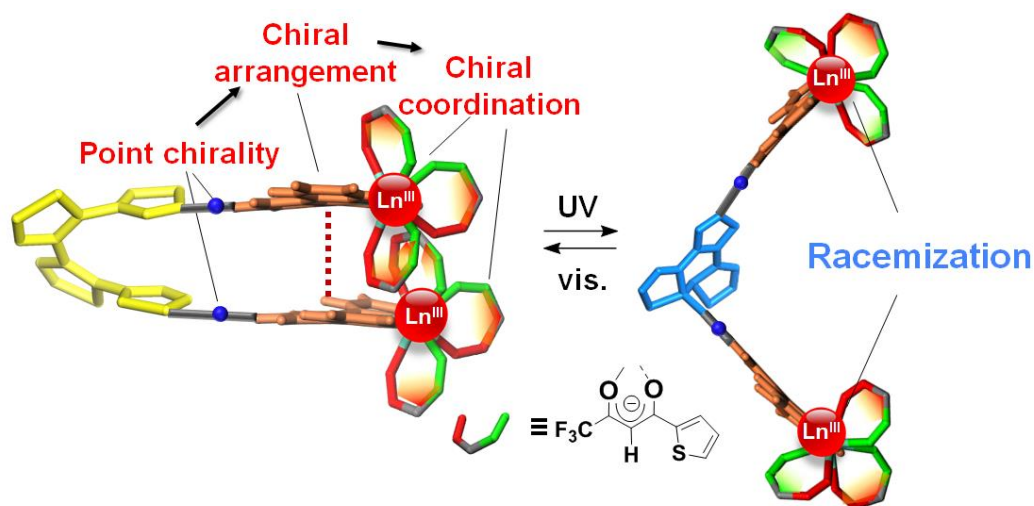


Figure 3-32 第3章で達成された分子システムの概略図



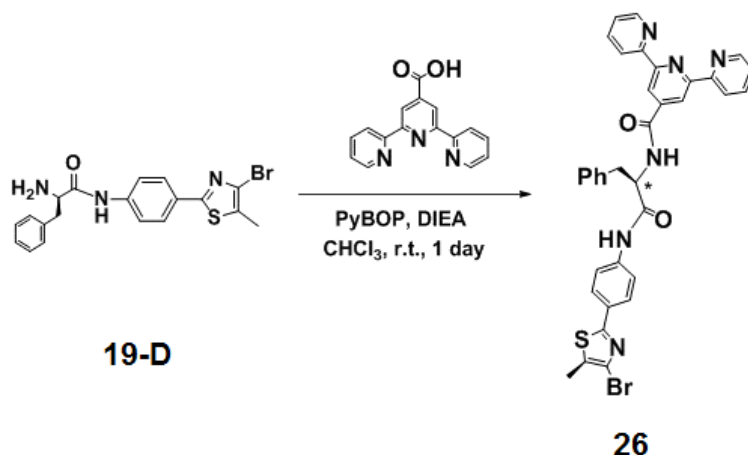
### 3-10 実験項

#### 3-10-1 使用した実験装置

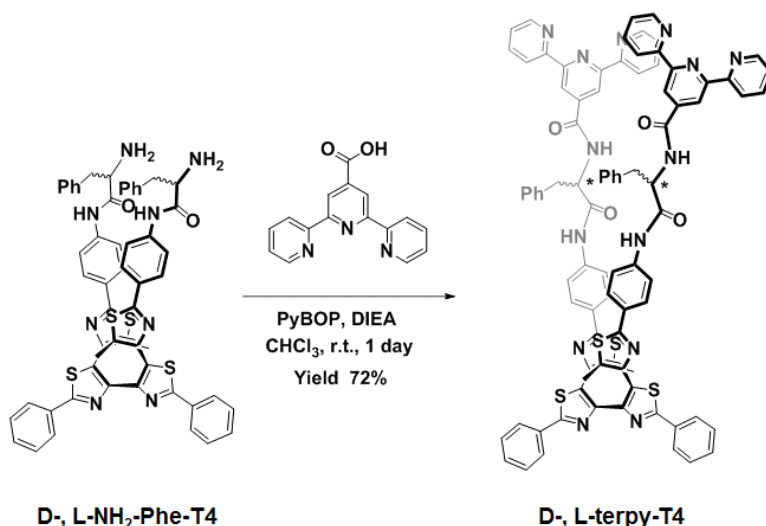
全ての試薬及び溶媒は購入したものを追加精製せずに使用した。分光光学測定には、和光純薬工業製の分光分析用溶媒を用いた。合成した化合物は HPLC (Japan analytical Industry Co. Ltd. LC-9110 NEXT, column: JAI GEL 1HR and 2HR), HITACHI L-2400 シリーズ, column: COSMOSIL 5SL-II (順相), COSMOSIL 5C18-MS-II(逆相), DAICEL Chiralpak 1A を用いて精製または分析した。合成した化合物の構造決定は  $^1\text{H-NMR}$  及び  $^{13}\text{C-NMR}$  は JEOL JNM-AL300, JNM-ECX400, ECA-600 で行った。質量分析は JEOL AccuTOF JMS-T100LC (ESI) 及び Burker Daltonics Autoflex II (MALDI-TOF) によって行なった。UV/vis 吸収スペクトル測定には JASCO V-670 及び V-550 を、蛍光スペクトル測定には、HITACHI FP-7000 を使用した。絶対蛍光量子収率は Hamamatsu Photonics C9920-02 を用いて算出した。蛍光寿命は Horiba FluoroCube 3000U を用いて測定した。光開環( $\Phi_{\text{C-O}}$ ) 及び光閉環反応量子収率 ( $\Phi_{\text{O-C}}$ ) は Shimadzu QYM-01 および照射光源として Asahi spectra MAX-303 を用いて照射波長における吸収フォトン数をカウントし、光照射前後の吸収スペクトル変化を合わせて算出を行なった。円二色性吸収測定は JASCO J-725 を用いて行った。CPL 測定は研究室独自の装置を用いた<sup>33</sup>。分子モデリングは BAIOVIA Materials studio を用いて行い、Forcite<sup>®</sup>により構造最適化を行った。X線構造解析は、Rigaku R-AXIS RAPID で行った。

### 3-11 合成項および構造評価に関する補足

#### 3-11-1 D-, L-terpy-T4 および前駆体 26 の合成



Scheme S1. 前駆体 26 の合成方法



Scheme S2. D-, L-terpy-T4 の合成方法

#### 前駆体 26 の合成

窒素置換した二口フラスコに 2,2':6',2''-Terpyridine-4'-carboxylic acid (117 mg, 0.26 mmol), benzotriazol-1-yloxy-tri(pyrrolidino)phosphonium hexafluorophosphate (PyBOP) (374 mg, 0.43 mmol) および D-, L-NH<sub>2</sub>-Phe-T4 (140 mg, 0.14 mmol) をクロロホルム(HPLC grade)に溶かして 10 分間攪拌した。その後, DIEA (74  $\mu$ l, 0.43 mmol) を加えて一日室温で攪拌した。反応終了後, メタノールを加えて固体を析出させ, それをろ過にて回収を行った。収率 180 mg, 85 %で目的物(薄黄色固体)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 9.62 (1H, s), 8.78 (2H, s), 8.73 (2H, d), 8.60 (2H, d, J = 8.0 Hz), 8.0 (1H, s), 7.89 (2H, t, J = 0.8 Hz), 7.80 (2H, J = 8.8 Hz), 7.44 (2H, J = 8.8 Hz), 7.36 (5H, m), 7.30 (3H,

m), 7.68 (2H, d, J = 9.0 Hz), 7.35-7.28 (5H, m), 5.04 (1H, m), 3.39-3.31(2H, m), 2.46 (3H, s).

#### **D-, L-terpy-T4** の合成

窒素置換した二口フラスコに 2,2':6',2''-Terpyridine-4'-carboxylic acid (72 mg, 0.26 mmol), benzotriazol-1-yloxy-tri(pyrrolidino)phosphonium hexafluorophosphate (PyBOP) (151 mg, 0.28 mmol) および **D-, L-NH<sub>2</sub>-Phe-T4** (88 mg, 0.09 mmol)をクロロホルム (HPLC grade)に溶かして 10 分間攪拌した。その後, DIEA (60  $\mu$ l, 0.28 mmol) を加えて一日室温で攪拌した。反応終了後, メタノールを加えて固体を析出させ, それをろ過にて回収を行った。その後, GPC による精製を行った。収率 100 mg, 74 %で目的物 (薄黄色固体)を得た。L-体も同様に合成を行い, 収率 101 mg, 74 %で得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-d<sub>2</sub> at 60°C):  $\delta$  (ppm) 9.12 (s, 2H), 8.68 (s, 4H), 8.63 (d, 4H, J = 4.0 Hz), 8.50 (d, 4H, 7.6 Hz), 8.10 (m, 4H), 7.80 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 7.81 (m, 4H), 7.53-7.51 (m, 6H), 7.42 (d, 4H, J = 6.8 Hz), 7.36-7.30 (m, 14H), 7.30-7.196 (m, 6H), 5.25 (m, 2H), 3.46-3.39 (m, 4H), 1.96 (s, 6H) <sup>13</sup>C NMR (150MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-d<sub>2</sub> at 60 °C):  $\delta$ (ppm) 169.67, 167.93, 163.56, 156.57, 155.18, 149.35, 147.83, 142.92, 142.21, 138.80, 136.94, 136.40, 133.74, 132.10, 131.22, 130.45, 129.54, 129.18, 129.05, 127.34, 126.92, 126.34, 124.33, 121.29, 120.02, 118.40, 56.61, 38.46, 12.0; HRMS-MALDI-TOF(m/z): [M<sup>+</sup>H]<sup>+</sup> calc. for C<sub>88</sub>H<sub>65</sub>N<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1509.41960 ; found 1509.41906 (for **D-terpy-T4**), 1509.41953 (for **L-terpy-T4**)

# D-terpy-T4 の NMR スペクトル

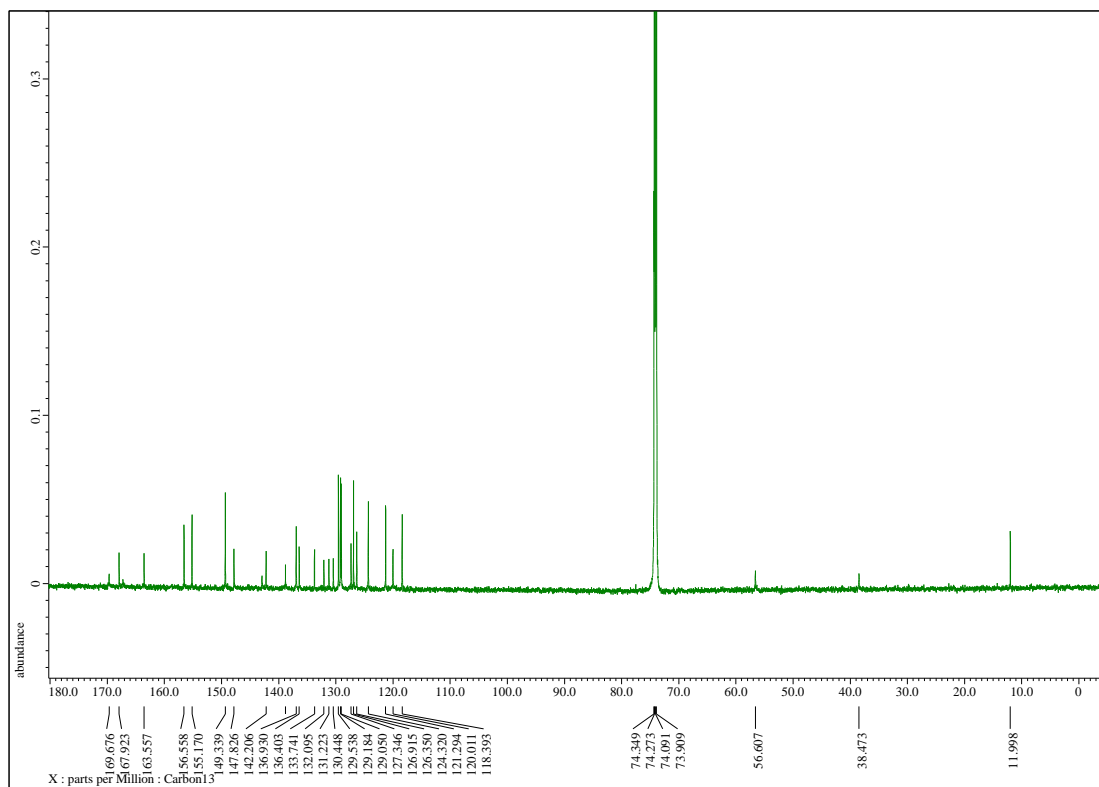
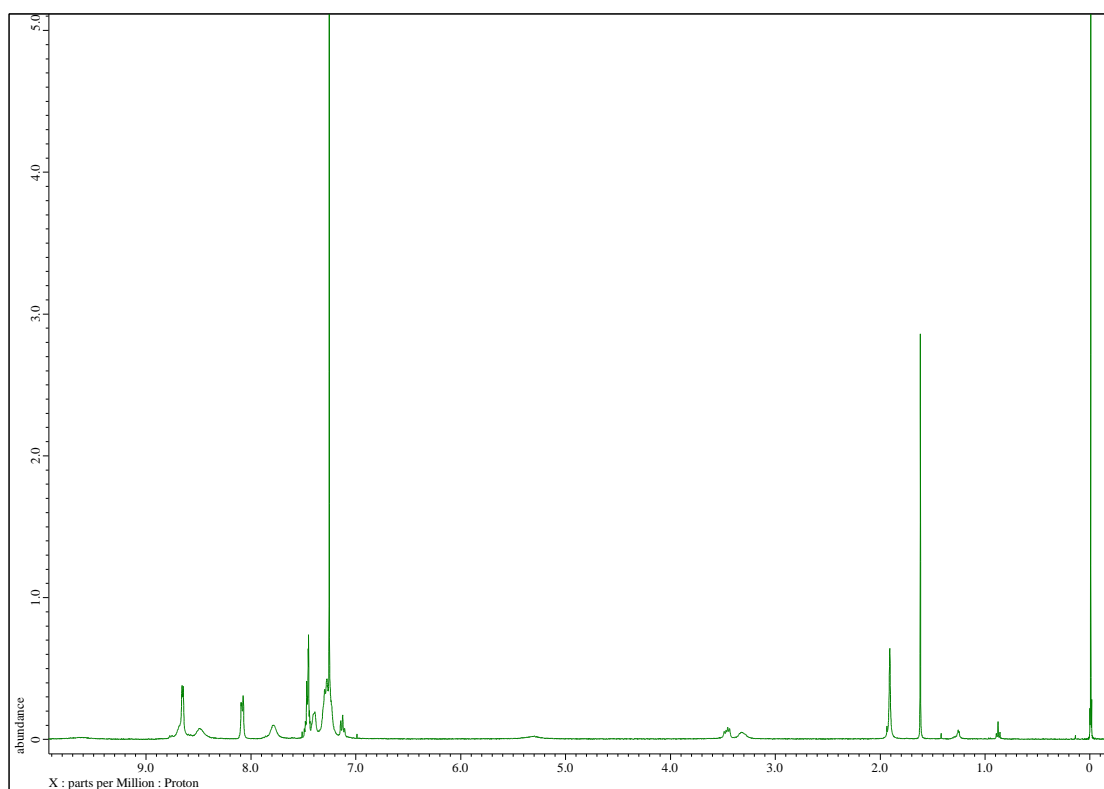


Figure S1.  $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , at room temperature)

# L-terpy-T4 の NMR スペクトル

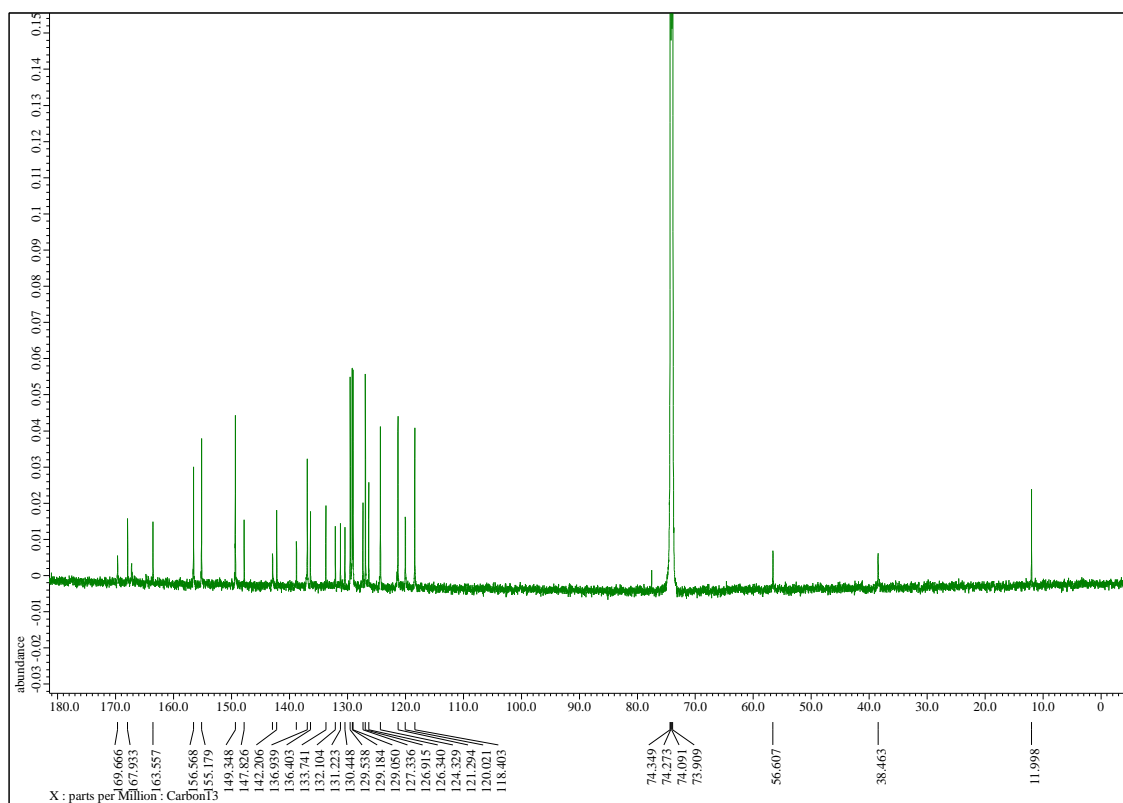
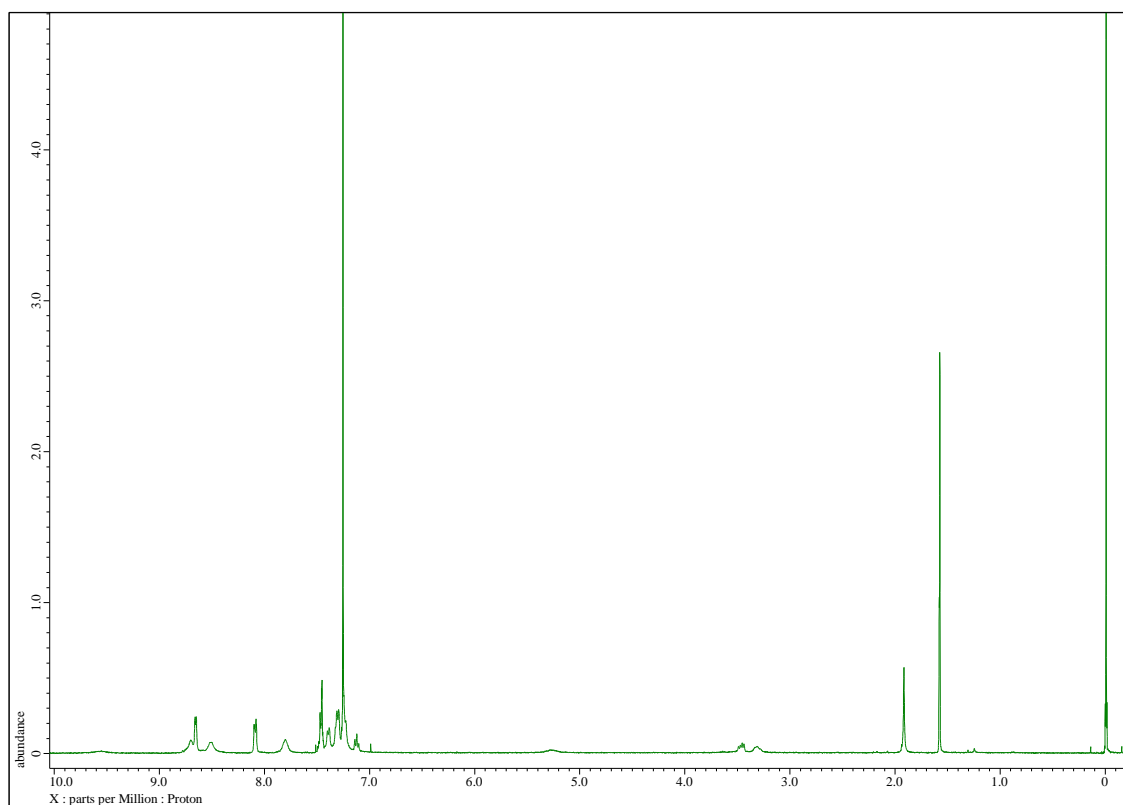
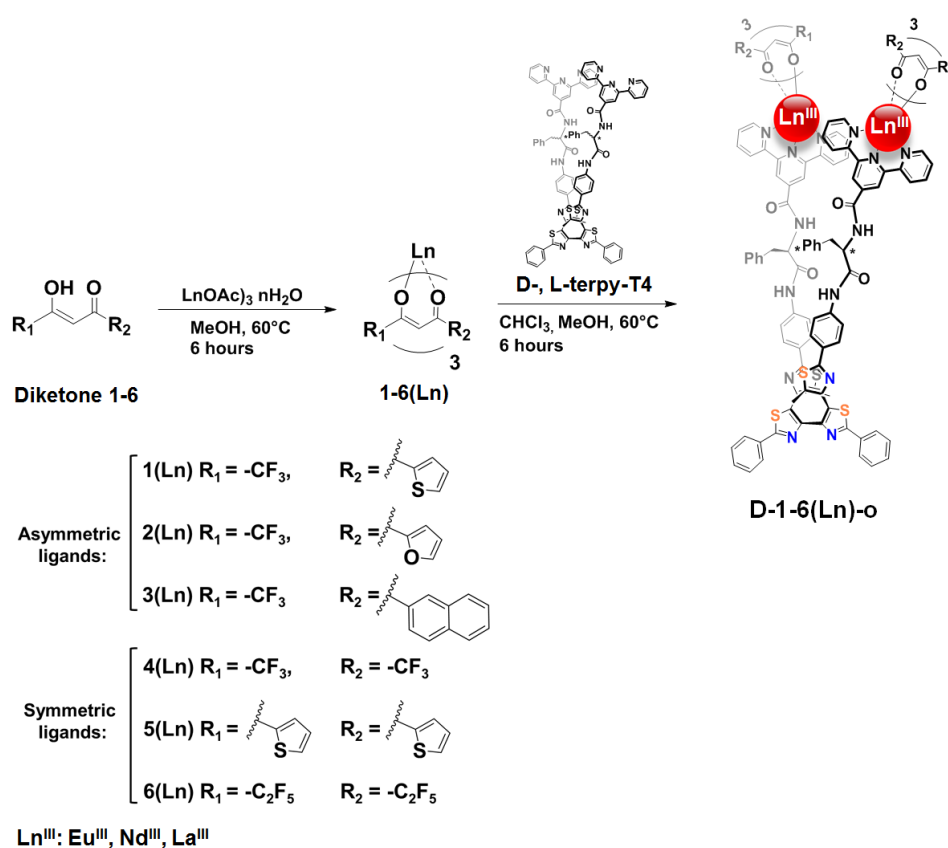


Figure S2.  $^1\text{H}$ -NMR および  $^{13}\text{C}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , at room temperature)

### 3-11-2 ランタニド錯体(Ln<sup>III</sup>)の合成

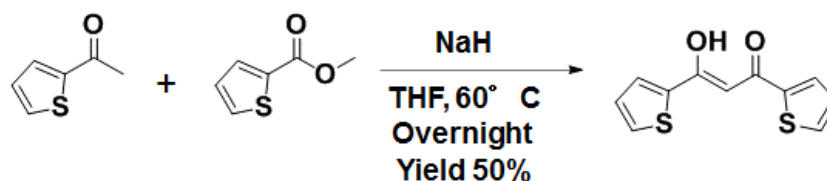


Scheme S3. 対称性または非対称性β-ジケトナト配位子を有する二核 Eu<sup>III</sup> 錯体の合成

#### Diketone 1-6 について

**Diketone 1, 2, 3, 4, 6** については市販されている試薬を使用した。 **Diketone 5** (R<sub>1</sub> = thienyl, R<sub>2</sub> = thienyl)は、既知の合成方法に従い合成した<sup>27</sup>。 **Diketone 5** のみ合成方法を示した。

## Diketone 5 の合成方法



Scheme S4 Diketone5 の合成方法

よく乾燥させた窒素置換した二口フラスコに NaH (0.17 g, 7.40 mmol)を加えて、無水 THF (5 ml)に懸濁させた室温で 5 分間攪拌した。その後、2-acetylthiophene (0.60 g, 4.80 mmol)を無水 THF (5 ml)に溶かした溶液をゆっくり滴下し、30 分攪拌した。その後、Ethyl-thiophenecarboxylate (0.82 g, 5.80 mmol)を加えて、60°C に温度を上げ、一日攪拌した。反応溶液は黄色から、紫色に変化した。反応は水を加えて停止させ、黄色の固体が析出し、ろ過で回収した。得られた個体は 1N HCl aq., 純水で洗浄後、真空乾燥を行い、目的化合物を 0.30 g, 50% で得た。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, keto:enol = 13 : 87): δ (ppm) 7.90 (keto, 2H, d, J = 3.0 Hz), 7.80 (enol, 2H, d, J = 3.0 Hz), 7.72 (keto, 2H, d, J = 3.0 Hz), 7.63 (enol, 2H, d, J = 3.0 Hz), 7.17 (keto, enol superimposing, 2H, t, J = 3.0 Hz), 6.55 (enol, 1H, s), 4.50 (keto, 2H, s)

## 1-6(Ln)の合成

β-ジケトナト配位子を有するランタニド錯体の合成については既知の合成法に従い合成を行った<sup>13</sup>。Eu<sup>3+</sup>錯体については、Diketone 1-6 の配位子についてすべて、Nd<sup>3+</sup>錯体および La<sup>3+</sup>については Diketone 1 のみについての合成を行った(Diketone 4 について除く)。反応スケールがそれぞれ異なるため、別々に記した。

## 1(Eu)の合成方法

Diketone 1(1.00 g, 4.68 mmol)を Eu(OAc) nH<sub>2</sub>O (0.50 g, 1.50 mmol) をサンプル瓶にいれ、メタノール (10 ml, HPLC grade)に溶かして、60°C で 6 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールを濃縮した。次に、水で酢酸臭がなくなるまで良く洗浄した。未反応の配位子を除去するため、ヘキサンに得られた固体を分散させた後、固体をろ過した。固体は真空乾燥を行い、得られた固体は再結晶をせずにそのまま次の反応に用いた。収率 1.2 g, 97% で得た。1(Eu): HRMS-ESI (m/z): [Eu (ligand)<sub>3</sub>]Na<sup>+</sup> calc. for C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>EuF<sub>9</sub>NaO<sub>6</sub>S<sub>3</sub>, 836.87484; found 836.87562,

## 2(Eu)の合成方法

**Diketone 2** (0.30 g, 1.46 mmol)を Eu(OAc) nH<sub>2</sub>O ( 0.16 g, 0.48 mmol) をサンプル瓶にいれ、メタノール(4 ml, HPLC grade)に溶かして、60°C で6時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールを濃縮した。次に、水で酢酸臭がなくなるまで良く洗浄した。未反応の配位子を除去するため、ヘキサンに得られた固体を分散させた後、固体をろ過した。固体は真空乾燥を行い、得られた固体は再結晶をせずにそのまま次の反応に用いた。収率 0.3 g, 81%で得た。 **2(Eu)** : HRMS-ESI (m/z): [Eu (ligand)<sub>3</sub>]Na<sup>+</sup> calc. for C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>EuF<sub>9</sub>NaO<sub>9</sub>, 788.94338 ; found 788.94403,

## 3(Eu)の合成方法

**Diketone 3** (1.23 g, 4.86 mmol)を Eu(OAc) nH<sub>2</sub>O ( 0.50 g, 1.52 mmol) をサンプル瓶にいれ、メタノール(10 ml, HPLC grade)に溶かして、60°C で6時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールを濃縮した。次に、水で酢酸臭がなくなるまで良く洗浄した。未反応の配位子を除去するため、ヘキサンに得られた固体を分散させた後、固体をろ過した。固体は真空乾燥を行い、得られた固体は再結晶をせずにそのまま次の反応に用いた。収率 1.2 g, 83%で得た。 **3(Eu)** : HRMS-ESI (m/z): [Eu (ligand)<sub>3</sub>]Na<sup>+</sup> calc. for C<sub>42</sub>H<sub>24</sub>EuF<sub>9</sub>NaO<sub>6</sub>, 969.05253 ; found 969.05221,

## 5(Eu)の合成方法

**Diketone 5** (0.21 g, 0.90 mmol)を Eu(OAc) nH<sub>2</sub>O ( 0.10 g, 0.30 mmol) をサンプル瓶にいれ、メタノール(4 ml, HPLC grade)に溶かして、60°C で6時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールを濃縮した。次に、水で酢酸臭がなくなるまで良く洗浄した。未反応の配位子を除去するため、ヘキサンに得られた固体を分散させた後、固体をろ過した。固体は真空乾燥を行い、得られた固体は再結晶をせずにそのまま次の反応に用いた。収率 0.20 g, 77%で得た。 **5(Eu)** : HRMS-ESI (m/z): [Eu (ligand)<sub>3</sub>]Na<sup>+</sup> calc. for , C<sub>33</sub>H<sub>21</sub>EuNaO<sub>6</sub>S<sub>6</sub> ; 878.87585 found 878.87661,

## 6(Eu)の合成方法

**Diketone 6** (100 mg, 0.33 mmol)を Eu(OAc) nH<sub>2</sub>O ( 35.3 g, 0.11 mmol) をサンプル瓶にいれ、メタノール(2 ml, HPLC grade)に溶かして、60°C で6時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールを濃縮した。次に、クロロホルムを加えて残渣を溶かし、純水で洗浄した。クロロホルム層は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥させ、セライトでろ過した後、クロロホルム溶液を濃縮した。無色液体で得られていたが、一日放置したのち、白色固体が得



られた。収率 70 mg, 63%で得た。 **6(Eu)** : HRMS-ESI (m/z): [Eu (ligand)<sub>3</sub>]Na<sup>+</sup> calc. for, C<sub>21</sub>H<sub>3</sub>EuF<sub>3</sub>O<sub>6</sub>NaO<sub>6</sub> ; 1094.85467 found 1094.85402

### **1(Nd)**の合成方法

**Diketone 1** (500 mg, 2.25 mmol) を Nd(OAc) nH<sub>2</sub>O (240 mg, 0.75 mmol) をサンプル瓶にいれ、メタノール(5 ml, HPLC grade)に溶かして、60°C で6時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールを濃縮した。次に、水で酢酸臭がなくなるまで良く洗浄した。未反応の配位子を除去するため、ヘキサンに得られた固体を分散させた後、固体をろ過した。固体は真空乾燥を行い、得られた固体は再結晶をせずにそのまま次の反応に用いた。収率 550 mg, 91%で得た。 **1(Eu)** : HRMS-ESI (m/z): [Eu (ligand)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> calc. for C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>NdO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 583.88454; found 583.88429

### **1(La)**の合成方法

**Diketone 1** (210 mg, 0.95 mmol) を La(OAc) nH<sub>2</sub>O (100 mg, 0.32 mmol) をサンプル瓶にいれ、メタノール(4 ml, HPLC grade)に溶かして、60°C で6時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールを濃縮した。次に、水で酢酸臭がなくなるまで良く洗浄した。未反応の配位子を除去するため、ヘキサンに得られた固体を分散させた後、固体をろ過した。固体は真空乾燥を行い、得られた固体は再結晶をせずにそのまま次の反応に用いた。収率 0.12 g, 44%で得た。 **1(Eu)** : HRMS-ESI (m/z): [Eu (ligand)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> calc. for C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>LaO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 580.88317; found 580.88385

### **D-, L-1-6(Eu)-o, D-, L-1(Nd)-o, D-, L-1(La)-o** の合成方法

Eu<sup>III</sup>, Nd<sup>III</sup>, La<sup>III</sup> 錯体の合成方法はすべて同じであるため、まとめて合成方法を以下に示した。 **D-**および **L-terpy-T4-o** (7 mg, 4.6 μmol) と **1-6(Eu)**, **1(Nd)** および **1(La)** (9.2 μmol) をサンプル瓶に加えて、クロロホルム：メタノール(3 : 1)混合溶液溶 (5 mM 程度の濃度) で6時間、加熱攪拌を行った。エバポレーターで溶媒を取り除き、得られた固体を真空乾燥で十分、乾燥した。特に最終化合物の精製は行わず、過剰な配位子を取り除くためにヘキサンで洗浄のみを行った。洗浄した固体をそのまま測定に用いた。錯体の形成はMS分析で行った。β-ジケトナト配位子が二つ外れた2価カチオンのシグナルを観測できた。以下に、それぞれの **Diketone1-6** で得られた錯体のMS分析結果を示した。

Table S1. **D-1-6(Eu)-o** の質量分析スペクトルの結果

D-1-6(Eu)	Ionization	Detected ion	Calculation	Experiment	Error (mDa)	Error (ppm)
1	ESI+	2+	1349.10460	1349.10393	1.34	0.99
2	ESI+	2+	1317.15075	1317.15075	7.00	5.31
3	ESI+	2+	1437.22385	1437.22166	4.38	3.05
4	ESI+	2+	1321.10419	1321.10462	0.86	0.65
5	ESI+	2+	1377.10509	1369.10577	10.6	7.74
6	ESI+	2+	1521.09154	1521.09851	13.9	9.16

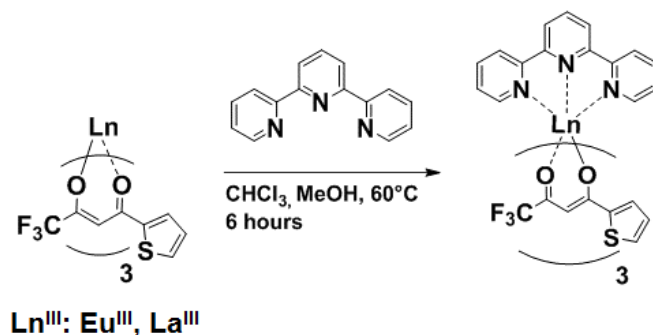
Table S2. **L-1-6(Eu)-o** の質量分析スペクトルの結果

L-2-7(Eu)	Ionization	Detected ion	Calculation	Experiment	Error (mDa)	Error (ppm)
2	ESI+	2+	1349.10460	1349.10653	3.86	2.86
3	ESI+	2+	1317.15075	1317.15080	0.10	0.10
4	ESI+	2+	1437.22385	1437.21848	10.74	7.47
5	ESI+	2+	1321.10419	1321.10783	7.22	5.47
6	ESI+	2+	1377.10509	1377.10506	3.62	2.76
7	ESI+	2+	1521.09154	1521.09156	0.04	0.02

Table S3. Nd<sup>III</sup> および La<sup>III</sup> 錯体の質量分析スペクトルの結果

	Ionization	Detected ion	Calculation	Experiment	Error (mDa)	Error (ppm)
D-1(Nd)-o	ESI+	2+	1341.09461	1341.09493	0.64	0.24
L-1(Nd)-o	ESI+	2+	1341.09461	1341.09403	1.16	0.86
D-1(La)-o	ESI+	2+	1335.59054	1335.59049	0.10	0.10

### 3-11-3 参照錯体 $\text{Ln}(\text{terpy})(\text{tta})_3$ の合成



Scheme S5.  $\text{Ln}(\text{terpy})(\text{tta})_3$  の合成方法

#### $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$ の合成

Terpyridine (20 mg, 0.085 mmol) および **1(Eu)** (69 mg, 0.085 mmol) をクロロホルム 7 ml, メタノール 3 ml に溶かして, 60°C で加熱攪拌を行った. 反応終了後, 反応溶液を一日放置しておくと, 黄色針状結晶が得られたため, それをろ過により回収し収率 20 mg, 22% で得た. ろ液についても濃縮を行い, 黄色固体を回収した. HRMS-ESI ( $m/z$ ):  $[\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_2]^+$  calc. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{EuF}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ , 827.99334; found 827.99421 X線構造解析の結果を示した.

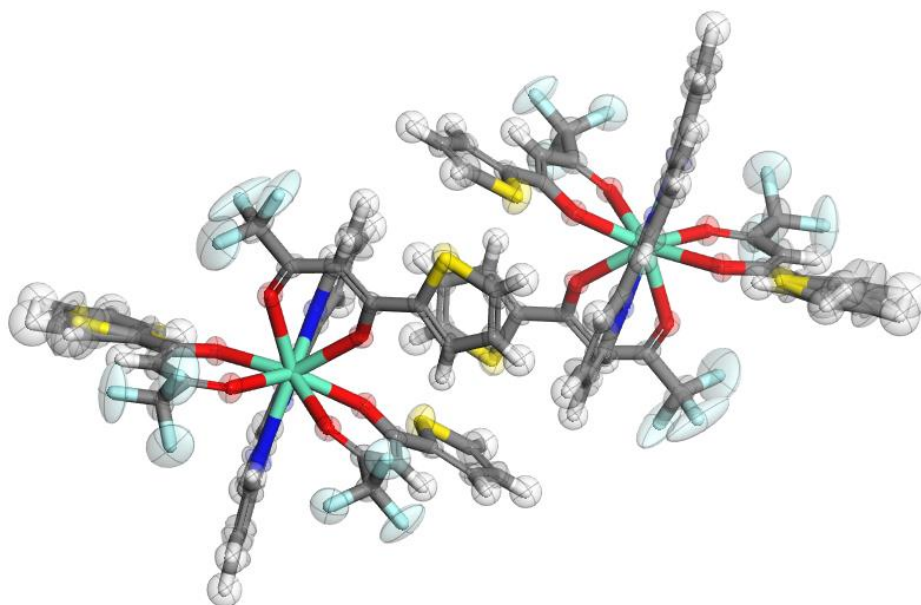


Figure S5. ORTEP drawings of  $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{tta})_3$ , showing 50% probability displacement ellipsoids.

Table S4. **Eu(terpy)(tta)<sub>3</sub>** の結晶構造解析の結果

		<b>Eu(terpy)(tta)<sub>3</sub></b>
Empirical Formula		C <sub>39</sub> H <sub>23</sub> EuF <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub>
Formula Weight		1048.75
Crystal Color, Habit		colorless, prism
Crystal Dimensions (mm)		0.090 × 0.060 × 0.050
Crystal System		triclinic
Lattice Type		Primitive
Lattice Parameters	<i>a</i> (Å)	14.03872(18)
	<i>b</i> (Å)	10.41729(19)
	<i>c</i> (Å)	19.6959(4)
	<i>α</i> (deg)	76.455(5)
	<i>β</i> (deg)	80.489(6)
	<i>γ</i> (deg)	88.925(6)
	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1974.46(8)
Space Group		P-1 (# 2)
Z Value		2
D <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )		1.764
F000		1036.00
<i>μ</i> (MoK $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )		18.375
Temperature (K)		123
R <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> )] <sup>a)</sup>		0.0189
wR <sub>2</sub> (All reflections) <sup>b)</sup>		0.0493

$$a) R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$b) wR_2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

### La(terpy)(tta)<sub>3</sub> の合成

Terpyridine (8.6 mg, 0.04 mmol) および **1(La)** (30.0 mg, 0.04 mmol) をメタノール 2 ml に溶かして、60°C で加熱攪拌を行った。固体が析出したことから、ろ過を行い、固体を乾燥した。特に精製を行わず、NMR 分析を行った。そのため、収率計算は特に行っていない。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 9.05(2H, d, J = 6.0 Hz), 8.09-8.04 (5H, m), 7.91 (2H, t, J = 6.0 Hz), 7.47 (3H, d, J = 6.0 Hz), 7.42 (2H, t, J = 6.0 Hz), 7.35 (3H, d, J = 6.0 Hz), 6.85 (3H, t, J = 6.0 Hz), 6.07 (3H, s) HRMS-ESI (m/z): [La(terpy)(tta)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> calc. for C<sub>31</sub>H<sub>19</sub>LnF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 813.97847; found 813.97728

### 3-13 参考文献

1. a) S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189–227. b) F. Zinna, U. Giovanella and L. Di Bari, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 1791–1795.
2. F. S. Richardson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2806–2812.
3. a) J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **293–294**, 19–47. L. Jiang, J.-W. Zheng, W.-C. Chen, J.-J. Ye, L.-E. Mo, Z.-Q. Li, L.-H. Hu, C.-N. Zhang and S.-Y. Dai, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 5925–5930
4. a) Z. Li, P. Li, Q. Xu and H. Li, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10644–10647. b) G. Shao, Y. Li, K. Feng, F. Gan and M. Gong, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2012, **173**, 692–697. c) C. L. Pereira, S. Dias, I. Coutinho, J. P. Leal, L. C. Branco and C. A. T. Laia, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 3755–3764. d) S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro and I. S. Gonçalves, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5077–5084. e) X. Chen, P. Zhang, T. Wang and H. Li, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 2551–2556. f) Y. Imai, T. Kawai and J. Yuasa, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 4131–4138.
5. J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki and G. Muller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13814–13815
6. J. Yuasa, T. Ohno, K. Miyata, H. Tsumatori, Y. Hasegawa and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9892–9902.
7. K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, T. Nagamura, S. Yanagida and Y. Wada, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3029–3037.
8. Y. Hasegawa, T. Nakagawa and T. Kawai, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2643–2651.
9. J. Yuasa, R. Mukai, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7937–7940.
10. J. Yuasa, T. Nakagawa, Y. Kita, A. Kaito and T. Kawai, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 6748–6751.
11. T. Terai, K. Kikuchi, S. Y. Iwasawa, T. Kawabe, Y. Hirata, Y. Urano and T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6938–6946.
12. J. Yuasa, H. Ueno and T. Kawai, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 8621–8627.
13. T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 5096–5103.
14. a) X. He, L. Norel, Y. M. Hervault, R. Metivier, A. D’Aleo, O. Maury and S. Rigaut, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 12635–12643. b) F. Hu, X. Li, Y. Leng, Y. Zhang, M. Zhou and Y. Ou, *Inorganica Chim. Acta*, 2017, **458**, 45–49.
15. Y. Okayasu and J. Yuasa, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2017. DOI: 10.1039/C7ME00082K

16. H. B. Cheng, G. F. Hu, Z. H. Zhang, L. Gao, X. Gao and H. C. Wu, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7962–7968.
17. T. Harada, H. Tsumatori, K. Nishiyama, J. Yuasa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6476–6485.
18. H. C. Aspinall, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1807–1850.
19. H. B. Cheng, H. Y. Zhang and Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10190–10193.
20. H. G. Brittain and F. S. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 65–70.
21. N. Ousaka, Y. Takeyama, H. Iida and E. Yashima, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 856–861.
22. a) C. Piguet, G. Bernardinelli and G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2005–2062. b) M. Albrecht and R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1656–1661. c) S. Meskers, H. Dekkers, G. Rapenne and J. Sauvage, *Chem. A Eur. J.*, 2000, **6**, 2129–34.
23. a) J. L. Bender, P. S. Corbin, C. L. Fraser, D. H. Metcalf, F. S. Richardson, E. L. Thomas and A. M. Urbas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8526–8527. b) H. Nakai, J. Seo, K. Kitagawa, T. Goto, K. Nonaka, T. Matsumoto and S. Ogo, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 6609–6615.
24. A. Zaïm, H. Nozary, L. Guénée, C. Besnard, J. F. Lemonnier, S. Petoud and C. Piguet, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 7155–7168.
25. a) M. Iwamura, Y. Kimura, R. Miyamoto and K. Nozaki, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 4094–4098. b) Y. Hasegawa, Y. Wada and S. Yanagida, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2004, **5**, 183–202. c) E. R. Neil, M. A. Fox, R. Pal and D. Parker, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 8355–8366. E. R. Neil, M. A. Fox, R. Pal, L.-O. Pålsson, B. A. O’Sullivan and D. Parker, *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 14937–14951.
26. M. A. Danielson and J. J. Falke, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 1996, **25**, 163–195.
27. C. Freund, W. Porzio, U. Giovanella, F. Vignali, M. Pasini, S. Destri, A. Mech, S. Di Pietro, L. Di Bari and P. Mineo, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5417–5429.
28. Y. Hasegawa, Y. Wada and S. Yanagida, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2004, **5**, 183–202.
29. a) O. Mamula, M. Lama, S. G. Telfer, A. Nakamura, R. Kuroda, H. Stoeckli-Evans and R. Scopelitti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 2527–2531. b) G. Bozoklu, C. Gateau, D. Imbert, J. Pécaut, K. Robeyns, Y. Filinchuk, F. Memon, G. Muller and M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8372–8375.
30. F. Richardson, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2806–2812.
31. A. Mondry and P. Starynowicz, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 1176–1180.
32. J. J. Lessmann and W. D. W. Horrocks, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3114–3124.

33. H. Tsumatori, T. Nakashima, J. Yuasa and T. Kawai, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 952–954.



## 第4章 総括と今後の展望

### 4-1 本論文のまとめ

第1章では本研究に関する光応答性分子およびフォルダマーの動向について述べた。また、フォトクロミックテトラチアゾールの特徴と新たな可能性および新規性を述べ、研究目的を示した。

第2章では、フォトクロミックテトラチアゾールの $\pi$ - $\pi$ スタッキング部位に発色団を導入した分子をいくつか示し、その発光特性およびフォトクロミック特性を示した。特に、発色団とフォトクロミックテトラチアゾールにキラルなアミノ酸を導入することで、発色団のキラル配置の制御ができることを見出した。発色団としてピレンを導入した系(**T4-6**)については、ピレンのエキシマー発光から大きな円偏光発光が得られ ( $|g_{lum}|=0.010$ )、光照射に伴うフォトクロミックテトラチアゾールの構造変化に伴い、円偏光発光が劇的に減少 ( $|g_{lum}|=0.001$ ) することが示された。これは、光照射によりピレンのエキシマー形成が解消したことに由来しており、光で発色団の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を制御することに成功した。

第3章では、フォトクロミックテトラチアゾールを配位子としたキラル希土類錯体の合成について述べた。キラル希土類錯体から大きな円偏光発光特性が得られることに着目して、第2章で示した分子より大きな円偏光発光スイッチングを達成することを目的として分子設計を行った。分子構造としては、第2章で大きなキラル特性および安定的なスイッチング特性を示した分子 **T4-6** を参考に、フォトクロミックテトラチアゾールにターピリジンを導入した **terpy-T4** を合成した。合成したフォトクロミック配位子と非対称型 $\beta$ -diketonate 配位子を有する  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体(**Eu(tta)<sub>3</sub>**)とを反応させ、二核  $\text{Eu}^{\text{III}}$  錯体(**D-**, **L-1(Eu)**)を合成した。結果として、**D-**および **L-1(Eu)-o** から大きな CPL 特性 ( $|g_{lum}|=0.10$ ) を観測することができた。これは、らせん構造のキラリティーに応じて、 $\beta$ -ジケトナト配位子がジアステレオ選択的に配向することにより、配位構造の光学活性に偏りを生じているものと結論付けた。**D-1(Eu)-o** の  $^{19}\text{F-NMR}$  の測定結果についても、単核錯体(**Eu(terpy)(tta)<sub>3</sub>**)のシグナルと比較して、2本に分裂したシグナルを与えたことから、 $\beta$ -ジケトナト配位子の配向性に偏りが生じていることが示唆され、それが9配位構造の光学活性の偏りに起因していると考察した。

具体的な $\beta$ -ジケトナト配位子の配向性を調べるために、 $\beta$ -ジケトナト配位子の構造を系統的に対称型、非対称型にした錯体を合成し、それぞれの CPL 特性の比較を行った。**D-1(Eu)-o** と同じ非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子を用いた場合、CPL 特性 ( $|g_{lum}|=0.10$  程度) が得られるのに対して、対称型の構造を有する $\beta$ -ジケトナト配位子を有する

錯体からは、わずかな CPL 特性( $|g_{lum}| = 0.01$  程度)しか得られなかった。この結果より、非対称型 $\beta$ -ジケトナト配位子のジアステレオ的な配向性が CPL 発現に大きく関与しており、フォトクロミック配位子のらせんキラリティーに応じて、配位構造の光学活性を階層的に制御することができた。また、**D-1(Eu)-o** の照射後の CPL 特性では、大きく CPL 特性( $|g_{lum}| = 0.01$  程度)が減少することが示された。したがって、フォトクロミック配位子の構造変化に伴い、配位構造の光学活性が大きく変化していることが示された。

そこで、照射前後の  $f-f$  遷移の円二色性について調べるために、Eu<sup>III</sup> イオンの代わりに Nd<sup>III</sup> イオンを導入した錯体(**D- L-1(Nd)-o**)の合成を行った。らせん構造中における二核錯体(**D- L-1(Nd)-o**)においては、 $f-f$  遷移の吸収領域に円二色性が確認できたことから、中心金属に対してキラルな配位環境にあることが示唆された。一方で、照射後の円二色性スペクトルにおいては、徐々に  $f-f$  遷移の円二色性が減少した。この結果より、照射に伴い、キラルな配位環境が解消することが示され、Eu 錯体の CPL 特性と同様に、光によってキラル特性を大きく変調するを見出した。

本論文を総括すると、フォトクロミックテトラチアゾールの大きな構造変化およびキラリティー変化を基盤として、新たな分子システムの構築を行った。特に、フォトクロミックテトラチアゾールに発色団および希土類錯体を導入することで、大きな円偏光発光を発生および光で変調する分子システムの構築に成功した。希土類錯体の系においては、円偏光発光の大きさの指標である非対称性因子が 0.10 クラスで得られ、照射後は 0.01 以下まで減少した。このようなコントラスト比が大きな円偏光発光スイッチングは初めて達成することができ、新たな光分子システムの構築ができた。

## 4-2 今後の展望

### 4-2-1 光応答性凝集構造の形成と増強円偏光発光の光制御

近年、有機分子の凝集構造体から大きな円偏光発光(CPL)特性が得られることが報告されている。Kumarらはキラルなペリレンビスイミドの凝集構造体からCPLの観測を行っており、凝集形態に応じてCPL特性が変化することを見出した(Figure 4-1)<sup>1</sup>。よって、CPL特性は分子の凝集構造に対して非常に敏感に応答することが示された。そこで、第2章で合成した分子群で凝集構造形成を行えば、光による凝集構造形態の変調に期待できる。また、凝集構造中において、発色団同士は密接にキラル配置されることが期待でき、励起子相互作用による大きな円二色性が発現すると考えられる。第2章で達成されたCPLスイッチングより大きなCPLの発生と変調に期待できる。

分子設計指針をFigure 4-2に示した。凝集構造は、溶媒系の制御(良溶媒:クロロホルム, 貧溶媒:ヘキサン等の組み合わせ)により形成させる。具体的な凝集構造を形成させる分子としては第2章で合成したT4-5(ペリレンビスイミド)およびT4-6(ピレン)を用いる。これらの分子構造には、アミノ酸の水素結合や発色団による $\pi$ - $\pi$ 相互作用に期待できるため、凝集構造の形勢に有利にはたらくと考えられる。新たに導入する発色団も検討しており、凝集発光(AIE特性)<sup>2</sup>を示すテトラフェニルエテン骨格(TPE)を提案する。キラリティーを有するTPEの凝集発光から大きな

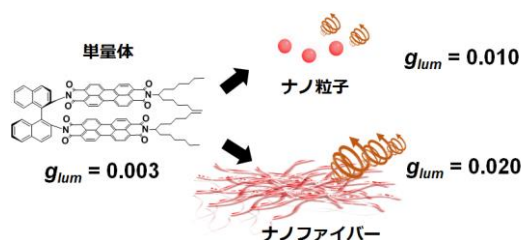


Figure 4-1. 凝集形態による円偏光発光特性の変化および大きさ

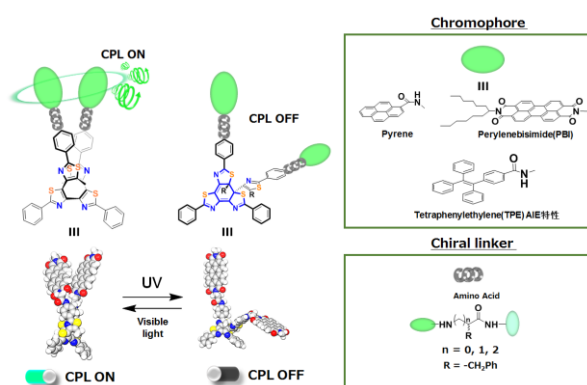


Figure 4-2. フォトクロミックテトラチアゾールを基盤とした凝集構造形成のための分子設計指

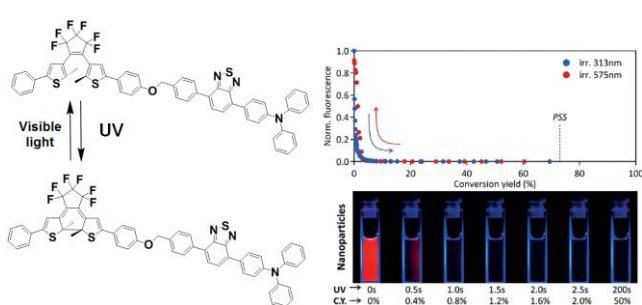


Figure 4-3. 蛍光性フォトクロミック凝集構造体の非線形蛍光スイッチング

CPL 特性が報告されていることから、この系においても同様な CPL 特性が期待できる<sup>3</sup>。一方で、発色団とフォトクロミックユニットをつなぐリンカーの選定も発光特性を決める重要な因子である。α-アミノ酸で架橋されたペリレンビスイミドを導入した系(T4-5)において、光による発色団の配置変化は極めて小さいものであった。そこで、アミノ酸のメチレン鎖を伸張させることで(β-アミノ酸等)、発色団の周りの柔軟性が向上し、フォトクロミック構造変化に鋭敏に応答することが期待できる。これらの分子設計により、大きな CPL の発生を目指す(Figure 4-4)。

凝集構造中の発光特性に着目すると、Su らは蛍光フォトクロミック分子の凝集構造体から光変換率に対して非線形な発光スイッチングを達成している(Figure 4-3)<sup>4</sup>。これは、発光分子からフォトクロミック分子間での効率的なエネルギー移動に由来している。この結果より、本研究で提案する分子システムにおいても、同様な挙動を示すことに期待でき、さらに非線形的な CPL 消光の達成に期待できる(Figure 4-4)。

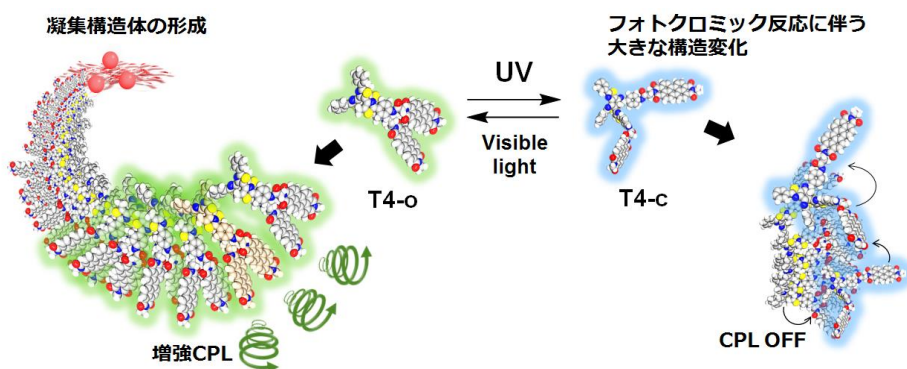


Figure 4-4. フォトクロミックテトラアチアゾールによる凝集構造体の形成と光反応による発光スイッチング

#### 4-2-2 環状型フォトクロミックフォルダマーに関する研究

環状分子化は分子のコンホメーションに制限を与える一般的な手法である。また、環状化合物にすることで、分子内の反転、回転といった分子運動に一定のエネルギー障壁が生まれることから、光学活性の分割にも有効な手段でもある<sup>5</sup>。

近年、 $\pi$ 共役化合物から成る環状化合物は、環状でない化合物と比べ、物理化学特性が大きく変化することが示された<sup>6</sup>。よって、 $\pi$ 共役系の環状化合物を合成することは、キラル分割だけでなく、環状化合物特有の新たな化学特性を見出すことに期待できる。

フォトクロミックテトラチアゾールはらせん構造を有するため、軸不斉に基づくキラリティーを有している。しかし、室温中で容易にラセミ化(らせん反転)が生じるため、キラリティーを発現させるために、キラルな補助基(アミノ酸等)を導入する必要があった(Figure 4-5)。そこで、フォトクロミックテトラチアゾールを環状構造にすることで、らせん反転を抑制し、分子構造由来のキラリティーを発現させることを提案する。さらに、環状化合物 **T4-7-o** のフォトクロミック反応は、光生成する異性体 **T4-7-c** の構造に歪みが生じるため、速やかに初期状態に戻ることが期待できる。よって、環状フォルダマー構造に由来するユニークな光学特性およびフォトクロミック特性に期待できる(Figure 4-6)。

以上、本研究で構築した分子システムに関する今後の展開を示した。円偏光発光を発生および変調する分子システムは、未だ報告例が少なく今後更なる発展をしていくことが期待できる。本研究で示したキラルスイッチング分子が、新たな機能性分子の分子設計や新たな現象の発見に繋がれば幸いである。

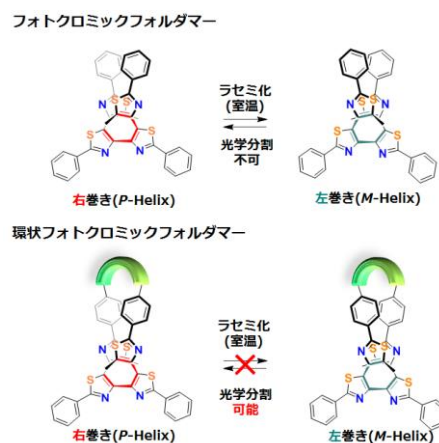


Figure 4-5. フォトクロミックフォルダマーと環状フォトクロミックフォルダマーについて

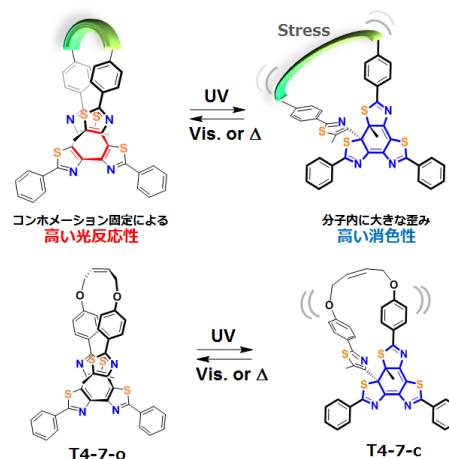


Figure 4-6. 環状フォトクロミックフォルダマーの分子構造と光反応特性

#### 4-3 参考文献

1. J. Kumar, T. Nakashima, H. Tsumatori and T. Kawai, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 316–321.
2. G. Han, D. Kim, Y. Park, J. Bouffard and Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 3912–3916.
3. S. Zhang, Y. Wang, F. Meng, C. Dai, Y. Cheng and C. Zhu, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 9014–9017.
4. J. Su, T. Fukaminato, J. P. Placial, T. Onodera, R. Suzuki, H. Oikawa, A. Brosseau, F. Brisset, R. Pansu, K. Nakatani and R. Metivier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 3662–3666.
5. C. Tsiamantas, X. Dehatten, C. Douat, B. Kauffmann, V. Maurizot, H. Ihara, M. Takafuji, N. Metzler-Nolte and I. Huc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 6848–6852.
6. M. Ball, Y. Zhong, B. Fowler, B. Zhang, P. Li, G. Etkin, D. W. Paley, J. Decatur, A. K. Dalsania, H. Li, S. Xiao, F. Ng, M. L. Steigerwald and C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 12861–12867.

## 目録

学位論文に関連した研究論文は以下の学会誌に発表または投稿中である。また、共著論文についても以下に示した。

学位の主たる部分を公表した論文

- 1) "Photoswitching of an intramolecular chiral stack in a helical tetrathiazole" Y. Hashimoto, T. Nakashima, D. Shimizu and T. Kawai, *Chem. Commun.*, (RSC) 52. 5171-5174, 2016
- 2) "Hierarchical Emergence and Dynamic Control of Chirality in a Photoresponsive Dinuclear Complex" Y. Hashimoto, T. Nakashima, M. Yamada, J. Yuasa, G. Rapenne, and T. Kawai, *in preparation*.

参考論文

- 3) "Synthesis, Structure, and Properties of  $\alpha$ ,  $\beta$ -Linked Oligothiazoles with Controlled Sequence" T. Nakashima, K. Imamura, K. Yamamoto, Y. Kimura, S. Katao, Y. Hashimoto and T. Kawai, *Chem. Eur. J.*,(Wiley) 20, 13722-13729, 2014
- 4) "Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a  $\pi$ -Extended Photochromic Terarylene" J. P. Calpitan, T. Nakashima, Y. Hashimoto and T. Kawai, *Chem. Eur. J.*,(Wiley) 22, 10002–10008, 2016
- 5) "Substituent Effects on a TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Substituted *trans*-Stilbenes" T. Miyake, Y. Hashimoto, S. Jinnai, R. Oketani, M. Matsumura and S. Higashida, *Chem. Lett. in prepration*

## 謝辞

本研究は奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科光情報分子科学研究室に於いて、河合壯教授、並びに、中嶋琢也准教授の指導の下で行われたものであります。本研究の実施の機会及び勉学の間を与えて戴き、日々御指導、御鞭撻賜りました河合壯教授に深く感謝致します。

本研究を遂行するに当たり、日々ディスカッションに貴重な時間を割いていただき、実験方法、プレゼンテーション、論文執筆及び研究に取り組む姿勢や考え方に関してのサポートや激励を頂きました中嶋琢也准教授に心から感謝致します。

副指導教員の反応制御科学研究室、垣内喜代三教授並びに高分子設計化学研究室、安藤剛准教授には、本研究への数々の貴重な御意見を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

研究室において日頃より週間報告等で御指導戴きました湯浅順平講師(現 東京理科大学)、野々口斐之助教、Colin Martin 特任助教に深く感謝致します。

フランス留学中、生活および研究において貴重なアドバイスをしていただいた、Gwénaél Rapenne 教授に厚く御礼申し上げます。日本に滞在されている間、日々研究に関するコメントを頂き、希土類錯体の論文に関して貴重なご意見、添削をしてくださいました。この場を借りてお礼を申し上げます。

学会等の旅費手続きおよび研究予算の管理などで秘書の林浩子様、杉本典子様、宮本真実様、藤澤郁子様、林美奈子様、西山有理子様、加藤恭子様、菱川登子様にお世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。

実験の追合成、各種分光測定でお世話になりました技術補佐員の木村優佳様、山田美久様に厚く御礼申し上げます。また、野々口グループの技術補佐員である後藤千草様、谷篤史様、村山智子様にも、BBQ パーティ等でお子さん方と仲良くさせていただきました。ここに御礼申し上げます。

試料測定、大型機器利用に際しましては本学技術職員の皆様に大変お世話になりました。特に質量分析測定、単結晶 X 線構造解析、元素分析、NMR 測定に際しましては、西川嘉子様、福田和夫様、片尾昇平様、浅野間文夫様に多大な御支援を戴きました。ここに厚く御礼申し上げます。

研究生生活において測定装置の使い方、合成方法、研究に関する貴重なアドバイス、



激励をして下さりました 6 期生の田口真妃氏、7 期生の井内俊文氏、10 期生の飯嶋俊祐氏、9 期生の金澤類氏、今村一彦氏、大橋賢次氏、武田一宏氏、土江健太氏、壇美里氏、森緑氏に深く感謝申し上げます。

修士課程の 2 年間、共に励ましあいながら研究を行い、プライベートでもお世話になった同期の上村一真氏、上紺屋史彦氏、中野元博氏、中野有香氏、堀慧地氏、安江健氏に心より感謝致します。

一期下の後輩である 11 期生の今井祐輝氏、佐藤大氏、田中智裕氏、谷口祐基氏、中川貴文氏には研究を進めるにあたり良い刺激をもらいました。心より感謝致します。

12 期生の飯原友氏、池田智博氏、喜多優貴氏、滝下貴雄氏、林出明子氏、藤原昂平氏には、プライベートで大変お世話になり、研究のモチベーションを高めてくれました。心より感謝致します。

13 期生の朝戸良輔氏、久野純平氏、小路山啓太氏、茂川香澄氏、清水大椰氏、竹内直弥氏、南出実穂氏についても、研究と一緒に盛り上げてくれました。ここに厚く御礼申し上げます。

14 期生の北野拓也氏、高田阿美氏、松岡志織氏、水津了氏、山本孟氏、吉田裕斗氏には、年が離れているのにもかかわらず、一緒に研究で議論をしてくれました。ここに厚く御礼申し上げます。

留学生である李瑞基氏、Ramarani Sethy 氏、Tan Yan Bing 氏においては、英語でのコミュニケーションおよび研究に関する議論をしていただきました。ここに厚く御礼申し上げます。特に同期である Jan Patrick Calupitan 氏には、フランス留学中、生活面のサポートをして下さり、論文投稿においても貴重なコメントをいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

博士研究員であった、Olivier Galangau 氏、Jatish Kumar 氏には、合成および測定に関するサポート、論文投稿に関する貴重なコメントをして下さりました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究を進めていく上で、必要不可欠であった有機化学の基礎を教えてくださいました大阪府立大学工業高等専門学校 環境物質化学コース 東田卓教授、辻元英孝講師に心から御礼申し上げます。有機合成実験の手法やその面白さを教えてくださいました北海道大学大学院 地球環境科学院 山田幸司准教授、五稜化薬株式会社 丸山健一氏に心

から感謝いたします。筆者が高専時代に学んだ知識がなければ、博士論文の執筆ができなかったと思います。

博士論文を書くための実験および研究内容について、多くのインターンシップ生に参加していただきました。大阪府立大学工業高等専門学校 総合工学システム専攻 応用化学コース 安藤康太氏, 清水大椰氏(現河合研所属), 水津了氏(現河合研所属), 廣山裕汰氏, 中野源太氏, 大井かなえ氏, 牛本亜美氏, 田野遼祐氏に感謝いたします。彼らの協力のおかげで、博士論文を執筆することができました。

最後に学生生活を常に支えてくださり、心が折れたときでも温かく見守り、励ましてくれた家族 (父: 勇治 母: ひとみ 弟: 晋太郎 弟: 孝太郎) に心より感謝申し上げます。

平成 30 年 3 月 12 日

橋元 祐一郎