

令和 5 年度実績報告書

令和 6 年 3 月 12 日

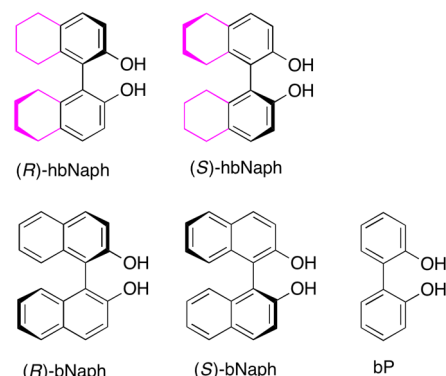
公立千歳科学技術大学
学長 宮永 喜一 様

公立千歳科学技術大学特別研究等助成要綱第 7 条に基づき、下記のとおり報告いたします。

報告者	所属	応用化学生物学科	職名	准教授
	氏名	坂井 賢一	ふりがな	さかい けんいち
研究課題名	小さな π 共役系分子の凝集を起源とした光・電子機能性の創出			
本研究費による発表論文、著書など	・ Supramolecular chirality achieved by assembly of small π -molecules of octahydrobinaphtols with axial chirality, K. Kobayashi, K. Sakai, S. Suzuki, Y. Imai, T. Tsushima, and T. Akutagawa, <i>J. Phys. Chem. B</i> (2024) in revision.			

【背景と目的】

有機色素が規則正しく配列して会合体を形成した際に色素分子間に有効な電子的相互作用が働くならば、そのような会合体では色素単独の励起状態とは本質的に異なる複数の分子間に非局在化した集団励起状態が実現する。新たな電子・光物性の開拓を視野に、物理、化学の両面から色素会合体の研究は注目されているが、対象となる色素の候補は大きな π 共役系をもつペリレンジイミド系色素やシアニン系色素などが中心で、種類も数も少ない。近年、我々は小さな π 系のサリチル酸メチル2分子をアルコキシ鎖で連結した双頭型分子が高濃度溶液中で自己組織的に集積化し、集団励起状態に特徴的な吸収・蛍光スペクトルを与えることを見出した^[1]。また最近、小さな π 共役系分子で軸不斉をもつオクタヒドロビナフトール(hbNaph)(Scheme 1)がやはり高濃度溶液中において、会合体形成を想定しなければ説明の付かない円偏光二色性(CD)を示すことを見出した。本研究では、hbNaphの会合体形成の検証とCDを説明し得る会合体モデルの構築を試みた。



Scheme 1. Chemical structures of hbNaph and its analogues.

【結果成果と現在の取組状況】

hbNaphの吸収は310 nm以下の領域に現れ(Fig.1a上)、この遷移に対してR体およびS体のエナンチオマーは、294 nmと278 nmにCotton効果を有した鏡像関係のCDスペクトルを与えた(Fig.1a下)。しかし、hbNaphの濃度を 10^{-3} から 10^{-1} Mへ増加させるにつれ、無色のクロロホルム溶液は淡黄色に着色し、吸収端は330 nmにショルダー構造を伴って450 nm付近まで伸長することが確認された(Fig.1b上)。それと同時に青色蛍光が明瞭に観察され、希薄溶液で得られたものとはCotton効果の符号が逆転した新たなCDバンドも観察された(Fig.1b下)。これらの結果は高濃度下ではhbNaphがキラルな凝集体を形成し、その中で π 電子が複数の分子に非局在化していることを示唆している。分子の軸性キラリティがどのようにして超分子キラリティに変換されるかをさらに理解するために、会合体モデルを構築し(Fig.2), TDDFT法を用いてCDスペクトルのシミュレーションを行った。その結果、得られた唯一の妥当なモデルは、反時計回りのR-エナンチオマーが時計回りの螺旋を形成し、時計回りのS-エナンチオマーが反時計回りの螺旋を形成するというものであった。このような螺旋構造の中でも、会合体形成に伴うCotton効果の符号の反転を再現するのはhbNaphの2つのフェノール環間の二面角が約75°と鋭角のときであることが示唆された。

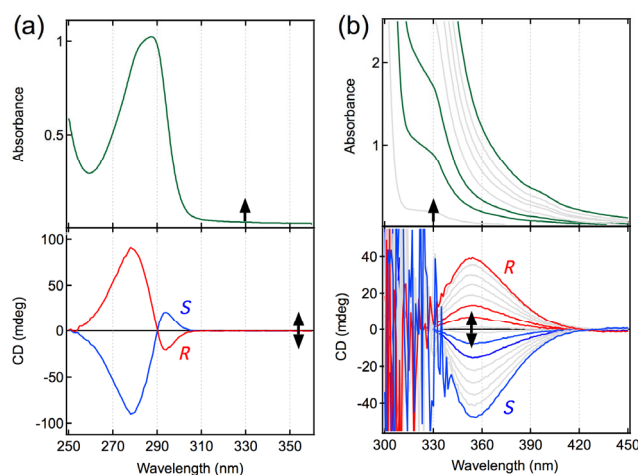


Figure 1. (a) Absorption and CD spectra of hbNaph in CHCl_3 solutions at 2.4×10^{-4} M. The red and blue lines are for the R and S enantiomers, respectively. (b) Concentration-dependent changes in absorption and CD spectra. The green lines are the absorption spectra at 5.0×10^{-2} , 1.0×10^{-1} , and 3.5×10^{-1} M from the lowest absorbance. The red and blue lines are the CD spectra at these concentrations from the lowest CD. Arrows indicate the shoulder or peak positions in high-concentration samples.

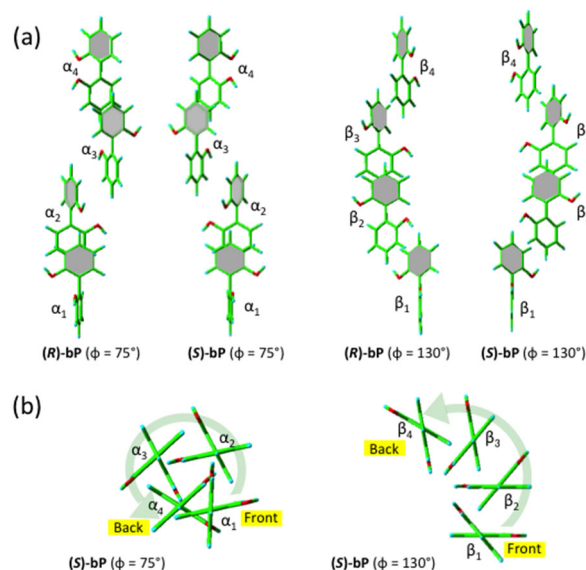


Figure 2. Aggregate models comprising four bP molecules. (a) Side views of four possible helical aggregates, depending on R/S with $\Phi = 75^\circ/130^\circ$. (b) Top views of two helical aggregates comprising four (S)-bP molecules with $\Phi = 75^\circ/130^\circ$ from front to back

[1] M. Takahashi, K. Sakai, K. Sambe, T. Akutagawa, “Supramolecular complexation and collective optical properties induced by linking two methyl salicylates via a σ -bridge”, *J. Phys. Chem. B* (2022) **126**, 16, 3116–3124.