

令和元年度有機合成化学奨励賞

岡山大学大学院自然科学研究科・講師 高石 和人 氏

Kazuto Takaishi



(業績) 「キラルナフタレン多量体から成る円偏光発光色素の合成」

円偏光発光性 (CPL; Circularly Polarized Luminescence) を示す有機色素は、次世代の素材として有望視されている。そのため、優れた有機 CPL 色素の開発および効率的な合成法の確立は、学術的にも産業的にも重要な課題である。しかし、CPL と構造の相関をはじめとする分子設計指針は未だ確立されていない。高石氏は、同一キラル軸上に配置したナフタレン多量体を色素骨格またはキラル源として活用することで、高性能な CPL 色素の開発に成功した。さらに今後の CPL 色素開発に繋がる種々の重要な知見を見出した。以下に代表的な業績概要を示す。

1. 架橋構造を有するキラルナフタレン多量体とペリキサンテノキサンテン類の開発

一般に軸性キラルピアリアルは僅かな CPL しか示さない。これは二つの芳香環がおよそ直交していることに起因する。そこで高石氏は、この角度を大きく変えることで CPL が発現するとの仮説に基づき、隣り合うナフタレン環をメチレンジオキシ基により架橋したナフタレン二、四、八量体をボトムアップ法により合成した。架橋により当該二面角は 49° に固定される。これらの多量体は優れた CPL 特性を示し、キラル軸の伸長に伴う強度の増大を示した。さらに同様の架橋構造を導入することで、CPL 活性なペリキサンテノキサンテン (PXX) の創製に初めて成功した。この CPL 活性な PXX の一つは、BINOL から三工程で合成され、大量合成も可能である。ここに示した架橋構築に基づく CPL 色素設計は、他のピアリアルにも適用可能な重要かつ実用的な知見である。

2. 酸/塩基に応答する CPL スイッチ色素の開発

外部刺激により CPL 特性が変化する色素を開発できれば応用の幅が大きく広がるが、その報告例はごく限られている。高石氏は、Brønsted 酸/塩基に応答する CPL スイッチ色素として、ビナフチル-ピピリジル環化体を開発した。この環化体は、蛍光性を保持したまま CPL のオン/オフが可能であり、これまでに無いタイプの色素である。このスイッチ挙動は分子内水素結合の形成/切断が鍵であり、これに伴うビナ

フチルの二面角変化を機器分析と理論計算から明らかにした。

3. ナフタレン四量体をキラル源として用いたエキシマー CPL 色素の開発

任意の発光色素に CPL 特性を付与できれば、所望の色調を示す CPL 色素が容易に得られる。高石氏はエキシマー発光に着目し、エステル結合を介して、複数のエキシマー性発光団をキラルナフタレン四量体に連結することで、エキシマー型 CPL 色素を実現した。初めての高汎用的な CPL 誘起手法であり、励起寿命が短い発光団にも適用可能である。複数のカルボニル基同士および発光団同士の立体反発により立体配座が固定され、一方向にねじれたエキシマー形成が CPL の発現を導いている。興味深いことに、発光団の種類や結合位置により CPL の符号と強度が異なる。理論計算により、「発光団が右回りにねじれたエキシマーは (+)-CPL を、左周りにねじれたエキシマーは (-)-CPL を示す」ことが示され、エキシマー・キラリティー則と命名した。本則は励起状態に適用でき、基底状態に適用する励起子キラリティー則を補完できる。今後の CPL 色素開発に広く活用できるであろう。

以上のように高石氏は、軸性キラルナフタレン多量体を基盤とした独自の分子設計を行い、有機合成と機器分析および理論計算を駆使して、多彩かつ優れた CPL 色素を開発した。また同時に有用な分子設計指針をいくつも確立しており、本分野への貢献度は絶大である。従来、軸性キラル化合物は CPL 色素には適さないと認識されていたが、分子設計次第では優れた CPL 色素となることを実証した点は見事である。従って、同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴] 平成 20 年 京都大学大学院薬学研究科
博士後期課程修了

現在 岡山大学大学院自然科学研究科 講師