

解 説

相転移により蛍光特性が変化するシクロファン

相良 剛光

東京工業大学 物質理工学院 材料系

(受取日: 2022年5月11日, 受理日: 2022年6月28日)

Cyclophanes that Change the Fluorescence Properties
on the Phase Transitions

Yoshimitsu Sagara

Department of Materials Science and Engineering,
School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

(Received May 11, 2022; Accepted Jun. 28, 2022)

Cyclophanes comprise aromatic groups and aliphatic linkers bridging the aromatic moieties. Photoluminescent cyclophanes have been mainly investigated in solution because formation of inclusion complexes with guest ions or molecules changes the photophysical properties. In contrast, stimuli-responsive luminescent properties of luminescent cyclophane in the crystalline or liquid-crystalline states have not been explored well, though cyclophanes would be promising candidates of thermo- and/or mechanoresponsive luminescent materials. In this contribution, recent research progress concerning luminescent cyclophanes prepared in my group is introduced. A 1,6-bis(phenylethynyl)pyrene-based cyclophane featuring hexaethyleneglycol linkers shows a nematic liquid-crystalline phase showing blue-green emission due to the excimer formation. Rapid cooling from the nematic phase leads to appearance of a supercooled nematic phase and both the blue-green emission and the nematic molecular order are well retained. Subsequent annealing procedure induces a phase transition to a crystalline phase showing blue emission. A 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene-based cyclophane having tetraethylene glycol linkers have been found to form two different quasipolymorphs. One crystalline state exhibits two-step mechanochromic luminescence. Another crystal contains chloroform as the guest molecules and mechanical or thermal stimuli induces release of the guest molecules. Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis clarified the phase transition behavior of the luminescent cyclophanes.

Keywords: cyclophane, fluorescence, liquid crystal, stimuli-responsive luminescence, excimer

1. はじめに

シクロファンは、芳香環の少なくとも二か所に鎖状構造が導入されて環状となっている化合物の総称である。その代表例として、[2.2] パラシクロファン (Fig.1) が挙げられ、1949年に Brownらによってその構造が報告されて以降、¹⁾多様な構造を持つシクロファンが盛んに研究されてきた。²⁻⁹⁾シクロファンが研究対象として注目されてきたのは、その高い対称性、3次元的な構造、そして、環が小さい場合の分子骨格の歪みが多く、化学者の興味を惹きつけたからである。例えば、[2.2] パラシクロファンでは芳香環が大きく曲げられた構造になっている。このような特徴的な構造のため、多くの合成化学者がシクロファンに興味を持ち、研究分野の黎明期では、いかにしてシクロファンを設計・合成するか、に焦点が当てられ、シクロファンに関する研究分野が進展した。その後、シクロファンは、その環状構造の内部にイオンや小さい分子をゲストとして取り込むことができる有用なホスト化合物として機能することが明らか

かとなった。そのため、シクロファンは超分子化学者の研究対象となり、さらに研究が大きく進展した。¹⁰⁻¹⁷⁾シクロファンの環状部位に蛍光団が導入されていると、ゲスト分子の包摂⇄脱離に伴ってその蛍光特性が変化することがある。蛍光特性の変化は鋭敏に検出することができるので、蛍光性シクロファンはイオンや低分子の濃度を定量的に評価できる蛍光プローブとなりえる。このような観点から、これまでに多くの蛍光性シクロファンが開発され、ゲストの包摂に伴う蛍光特性変化が詳細に調べられてきた。¹⁸⁻²⁶⁾しかし当然、このような研究は、シクロファンが溶媒中に均一に分散した溶液に対して行われ、蛍光性シクロファンが溶媒のない凝集状態でどのような相転移をし、その蛍光特性がどのように変化するかについては、ほとんど研究がされてこなかった。²⁷⁾蛍光団を含まないシクロファンに関しては、いくつかの研究グループから柔軟な鎖状構造(リンカー)を導入することで、溶液のない凝集状態で液晶性を示すことが報告されていたが、²⁸⁻³¹⁾蛍光特性については、筆者らの研究が開始されるまで報告はほぼなかった。

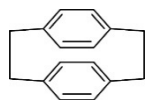


Fig.1 Chemical structure of [2.2]paracyclophane.

一方で、2000年代後半に入ってから、分子集合構造の変化に基づく刺激応答性発光材料が盛んに研究され始めた。³²⁻³⁵ これは熱や機械的的刺激といった外部刺激により、分子の集積状態を変えることで、蛍光団間のエキシマー形成やエキシトンカップリング、そして蛍光団自体のコンフォメーションなどを変化させれば、固相で蛍光特性を変化させることができる、という概念 (**Fig.2**) に基づくものである。共有結合を切断する必要がないため、蛍光団さえ分子に含まれていれば、外部刺激応答性発光材料となる可能性を秘めていることになる。概念の単純さも相まって、主にこする、磨り潰すといった機械的的刺激に反応して発光特性が変化する結晶、液晶が多数報告され、その例は優に千例以上になる。³²⁻³³

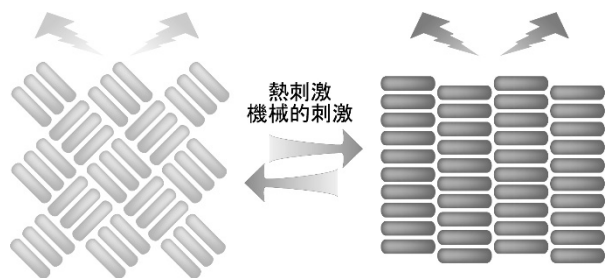


Fig.2 Schematic illustration of external stimuli-responsive luminescent materials based on molecular assemblies.

このような分子集合体に基づく刺激応答性発光材料を構築するうえで鍵となるのは、いかにして熱力学的に安定、ないし準安定な集合構造を複数構築するかである。つまりこれまでの超分子化学やクリスタルエンジニアリングなどの研究分野で当たり前の分子設計指針として用いられてきた、分子間相互作用を協奏的に作用させて最安定な集合構造を構築させる手法ではなく、分子間相互作用を競合させ、蛍光団が安定なパッキング構造を形成できないようにする手法が有効となる。

上述した観点からシクロファンをしてみると、刺激応答性発光材料を構築するとき、シクロファンは非常に魅力的に映る。環状構造を形成する柔軟な鎖状構造と、その立体的な分子構造は、蛍光団間の秩序高い集積構造を阻害し、準安定な集合構造を形成させるのに有利に働く。また、環状構造内に異なる芳香族を複数導入することができ、それらの芳香族間の集積構造も制御することができる。さらにリンカーの長さを変化させることで分子集合体の特性に変化を与えることができる。このように、シクロファンは刺激応答性発光材料を構築するうえで有益なプラットフォームであると考えられたが、著者らが研究を開始する前には、シクロファンが凝集相で示す外部刺激応答発光特性はほとんど研究されていなかった。

以上の背景を踏まえ、筆者らは2016年に固相で熱刺激と機械的的刺激により蛍光色に変化するシクロファン **1** (**Fig.3**) を報告した。³⁶ このシクロファンは蛍光団として 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene 骨格を二つ持ち、テトラエチレングリコールで二つの蛍光団が連結された構造を持つ。このシクロファン **1** は初期状態では固相で黄色の蛍光色を示すが、250 °C まで加熱すると蛍光色が赤色に変化する。

この赤色の蛍光色は室温までサンプルを冷却しても維持される。さらに、赤色蛍光を示すサンプルに対して、スパチュラなどを用いて擦って機械的的刺激を印加すると、蛍光色が赤色から黄色へと変化する。これらの熱刺激、機械的的刺激による蛍光色変化は分子の集積構造が変化することで達成されている。本シクロファンは熱刺激・機械的的刺激により蛍光色に変化する初めてのシクロファンとなったが、有機溶媒への溶解性が低く扱いづらいという欠点があった。

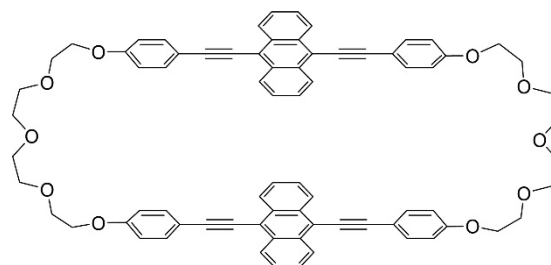


Fig.3 Chemical structure of the first mechano- and thermo-responsive luminescent cyclophane **1**.

シクロファン **1** の刺激応答特性を報告した後、著者らの研究グループは、分子構造を様々に変更した一連の蛍光性シクロファンを開発してきた。本稿では、そのうち過冷却ネマチック相ともいふべき状態をとるシクロファン³⁷⁾ と、機械的的刺激に反応して二段階で蛍光色に変化するシクロファン³⁸⁾ の二つを紹介する。

2. 過冷却ネマチック相を示すシクロファン

著者らは、シクロファン **1** の溶解性を改善するため、リンカーをテトラエチレングリコールからヘキサエチレングリコールに変更し、蛍光団の数も二つから一つに減らしたシクロファン **2** (**Fig.4**) を設計・合成した。³⁷⁾ シクロファン **2** の蛍光団は、高い量子収率を示すことが知られている 1,6-bis(phenylethynyl)pyrene³⁹⁻⁴⁰⁾ を用いた。分子をより自由度の高い構造とすることで、各種有機溶媒への溶解性が大幅に上昇した。

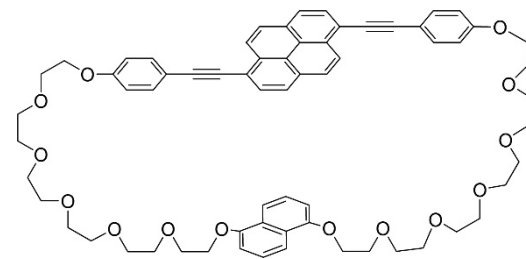


Fig.4 Chemical structure of cyclophane **2**.

このシクロファン **2** が示す相転移挙動を **Fig.5** にまとめた。結晶状態 (Bsc-form) ではこのシクロファン **2** は水色の蛍光色を示す。この結晶相を 110 °C 以上まで加熱するとネマチック液晶相に相転移し、蛍光色が緑色に変化する。シクロファン **1** では観察されなかった液晶相が発現したのは、分子構造がより柔軟になったためである。ネマチック相を発現しているサンプルに対して徐冷 (10 °C min⁻¹) すると、元の結晶状態への相転移が観察され、蛍光色が水色に戻る。その一方で、大変興味深いことに、ネマチック相を示すサンプルを室温まで急冷すると、結晶化が起きずに蛍光色がそのまま維持された過冷却ネマチック相とも呼ぶべき状態が現れる。ここでは、この状態を G-form と呼称する。

この G-form は室温では 1 時間程度も維持される。この G-form に対して、80 °C でアニーリングすると、即座に最初の B_{sc}-form とは異なる結晶相 (B-form) への相転移が観察され、蛍光色も緑色から水色に変化する。

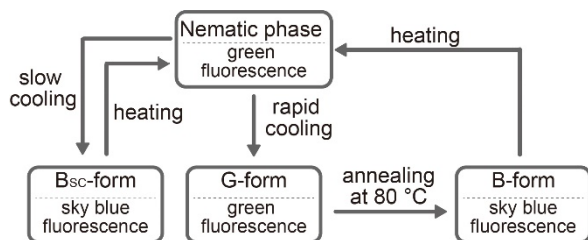


Fig.5 Phase transition behavior of cyclophane 2.

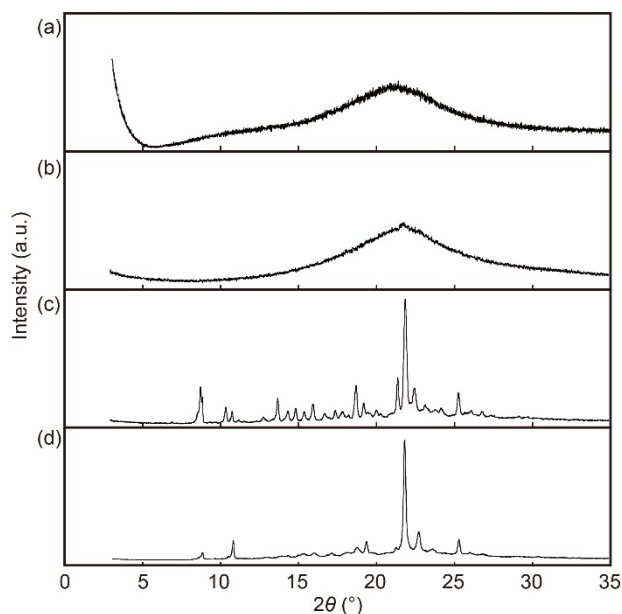


Fig.6 XRD diffractograms of cyclophane 2 (a) in the nematic phase at 120 °C, (b) in the G-form at r.t., (c) in the B-form at r.t., and (d) in the B_{sc}-form at r.t.

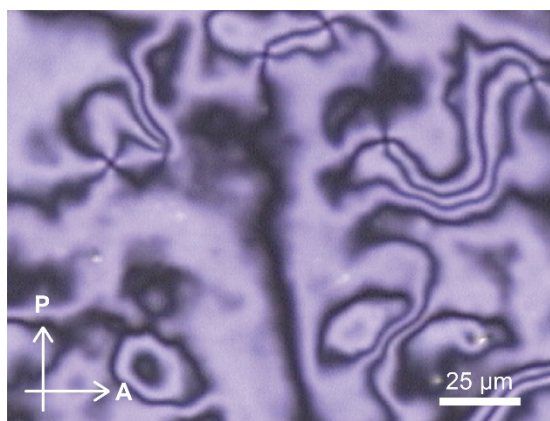


Fig.7 A polarized optical microscopic image of cyclophane 2 in the nematic phase at 120 °C

まずそれぞれの相に対して、X線回折測定を行い分子集合変化を確かめた (Fig.6)。ネマチック相 (120 °C) を発現しているシクロファン 2 では、ブロードなハローのみが観察された (Fig.6(a))。偏光顕微鏡観察でシュリーレンテクスチャ (Fig.7) が観察されたことと併せて、高温領域でシクロファン 2 が示した液晶相は間違いなくネマチック相で

あることが明らかとなった。一方で、急冷して得られる G-form に対して室温でX線回折測定を行うと、明確なピークは全く観察されることなく、ネマチック相の分子秩序が急冷によって維持されていることが確認された (Fig.6(b))。一方で G-form をアニーリングすることで得られる B-form の回折パターンではシャープなピークが複数観察され (Fig.6(c))、過冷却ネマチック相から結晶相への相転移が起きていることが裏付けられた。また、B_{sc}-form と B-form での回折パターンは異なっており、二つの結晶相の分子集合構造が異なっていることが明らかとなった。

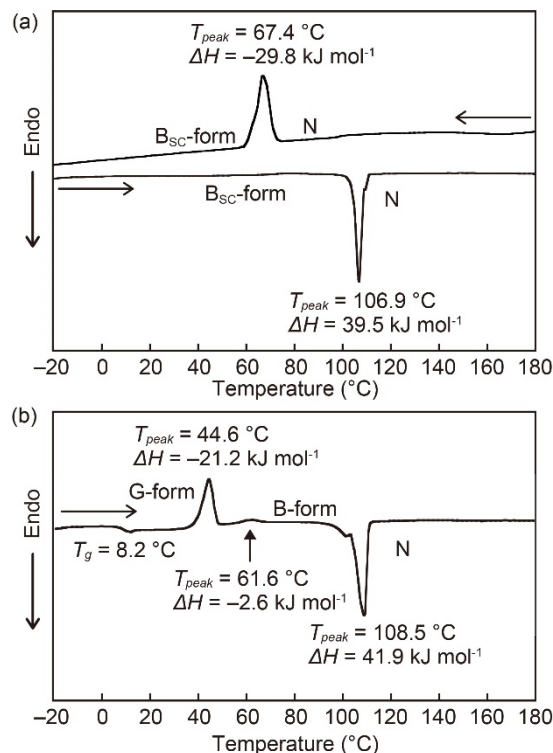


Fig.8 (a) DSC traces of cyclophane 2 in the B_{sc}-form. (b) DSC trace of 2 in the G-form. Scanning rates were 10 °C min⁻¹.

次に、B_{sc}-form と G-form に対して DSC 測定を行い、その相転移挙動を確認した (Fig.8)。B_{sc}-form は昇温過程でネマチック相への相転移に対応する吸熱ピークを 106.9 °C に示す。残念ながら化合物が分解してしまうため、明確な等方相への相転移温度は DSC 測定で確認できなかったが、偏光顕微鏡観察では、280 °C 程度まではシクロファン 2 はネマチック相を示すことが確認できた。降温過程では 67.4 °C でネマチック相から元の B_{sc}-form への相転移に対応するピークが観察された。一方で、急冷して得られる G-form では、さらに冷却してから加熱すると、まず 8.2 °C でガラス転移点が観察される (Fig.8(b))。さらに昇温すると、44.6 °C、及び 61.6 °C で発熱ピークが観察され、B-form へ相転移することが確認できた。観察されたピークが発熱ピークであることから、急冷して得られる G-form は熱力学的に準安定な相であり、結晶相である B-form が熱力学的に安定な相である。B-form を加熱すると 108.5 °C でネマチック相への相転移に対応するピークが観察される。

固相での刺激応答発光特性を精査する前に、シクロファン 2 が分子レベルで分散された溶液中での吸収・発光特性を調べた (Fig.9)。クロロホルム溶液 ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) の吸収スペクトル測定では、1,6-bis(phenylethynyl)pyrene とナフタレン部位由来の吸収スペクトルをほぼ足し合わせた吸収スペクトルが得られた。また、発光スペクトルでは振動準位に基づく微細構造が観察され、これまでに報告され

ている 1,6-bis(phenylethynyl)pyrene 誘導体の蛍光スペクトルとほぼ一致した。³⁹⁻⁴⁰⁾ これらの結果は、希薄溶液中では、二つの π 共役部位の間で基底状態での相互作用が多少起きてはいるものの、蛍光団はほぼモノマー蛍光を示す状態で存在することがわかった。次に、クロロホルム/メタノール混合溶媒を用いて作製したシクロファン **2** の濃厚溶液に対し、濃度を変えながら蛍光スペクトル測定を行ったところ、530 nm 辺りに新しい蛍光バンドが観察された。このブロードな蛍光バンドは濃度の上昇とともにその強度が大きく上昇した。これは、シクロファン **2** の蛍光団の分子間でのエキシマー形成によるものである (Fig.10)。

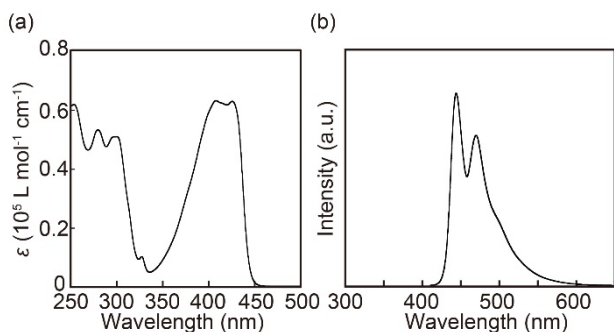


Fig.9 (a) Absorption and (b) fluorescence spectra of CHCl₃ solutions ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) of cyclophane **2**. The emission spectrum was recorded at room temperature with λ_{ex} values of 400 nm.

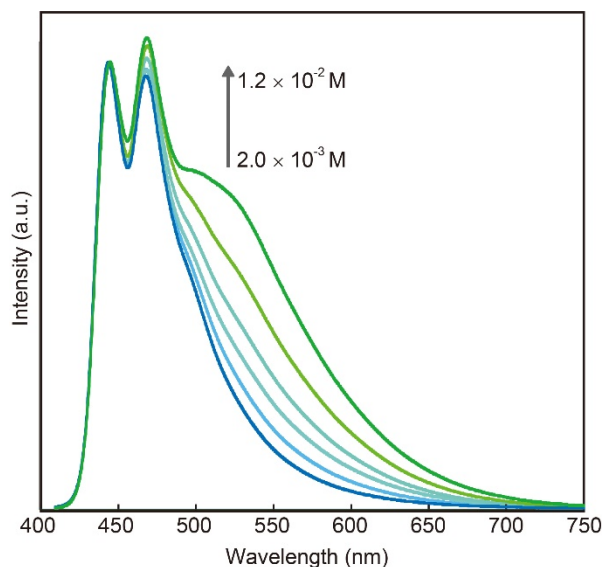


Fig.10 Fluorescence spectra of cyclophane **2** in 2:3 (v/v) CHCl₃/methanol solutions of different concentrations ($c = 2.0 \times 10^{-3}$ to 1.2×10^{-2} M). The spectra were recorded at room temperature with a λ_{ex} of 400 nm and are normalized at 444 nm.

シクロファン **2** が形成するそれぞれの凝集相に対して蛍光スペクトル測定を行った結果を Fig.11 に示す。G-form では 521 nm にピークを持つブロードなスペクトルが観察された。Fig.10 で観察されたエキシマー蛍光と似た特徴を持つことからシクロファン **2** の蛍光団は G-form 中で、分子間でエキシマーを形成していることが分かった。一方で B-form, Bsc-form では 486 nm にピークを持つ蛍光スペクトルが観察された。これは二つの結晶相中で蛍光団がエキシマーを形成できない相配置に置かれていることを反映している。溶液中で測定した蛍光スペクトルと比較すると、それぞれのスペクトルは共に、自己吸収の効果で短波長側

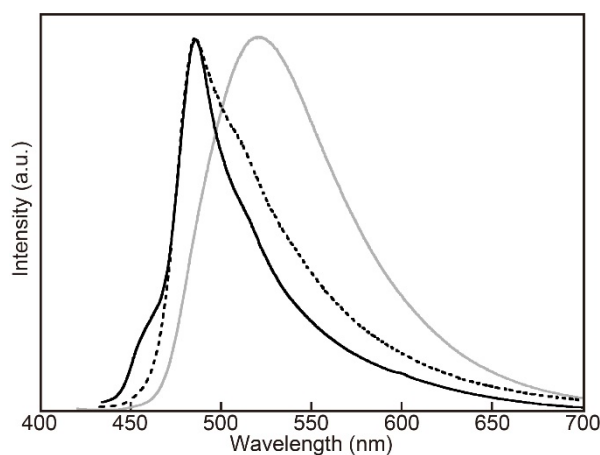


Fig.11 Fluorescence spectra of cyclophane **2** in the G-form (gray line), B-form (black solid line), and Bsc-form (black dotted line). All spectra were recorded at room temperature with a λ_{ex} of 400 nm.

の蛍光強度が大きく抑えられている。また、蛍光スペクトル自体の形状も異なるが、これは二つの結晶中での蛍光団の集合構造の差を反映している。

さらに、B-form を形成しているシクロファン **2** に対し、スパチュラなどでこすることで、蛍光色が水色から緑色に変化することも見出された。大変面白いことに、こすってから室温で 10 分程度放置するだけで、もとの水色の蛍光が回復する。この元の状態に回復する速度は温度に大きく依存し、35 °C では瞬時に回復するが、15 °C で同様の操作を行うと緑色蛍光が 1 時間以上維持される。こすった直後のサンプルに対して蛍光スペクトル測定を行うと、G-form とほぼ同じ蛍光スペクトルが得られた (Fig.12)。すなわち、機械的刺激を印加して得られた緑色蛍光は G-form と同様、蛍光団のエキシマー形成に起因することが分かった。

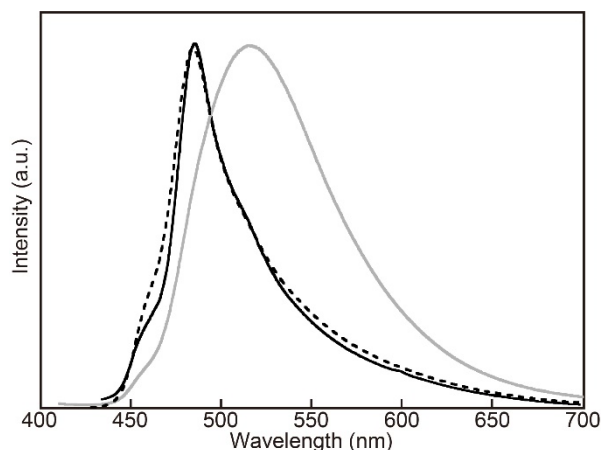


Fig.12 Fluorescence spectra of cyclophane **2** in the B-form (black solid line), immediately after the B-form was ground (gray line), and the same sample at 25 °C 10 min after it was ground (black dotted line). All spectra were recorded at room temperature with a λ_{ex} of 400 nm.

3. 機械的刺激により 2 段階の蛍光色変化を示すシクロファン

シクロファン **2** はヘキサエチレングリコールをリンカーとすることで液晶性を発現し、熱刺激、機械的刺激に対して蛍光色が変化する材料となった。しかし、結晶中の蛍光団の集積構造とその蛍光特性との相関関係は解明できな

かった。これは、シクロファン **2** では、その自由度の高い分子構造ゆえに X 線単結晶構造解析に適した結晶を作製できなかったためである。結晶構造中の蛍光団の相関配置が明らかとなれば、観察される蛍光特性と比較して議論することができ、観察される刺激応答性のメカニズムを解明する一助ともなる。そこで、我々はリンカーをテトラエチレングリコールに変更し、蛍光団をより対称性の高い 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene 骨格に変更したシクロファン **3** (Fig.13) を設計・合成した。³⁸

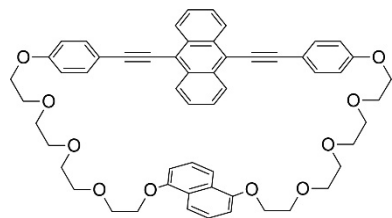


Fig.13 Chemical structure of cyclophane **3**.

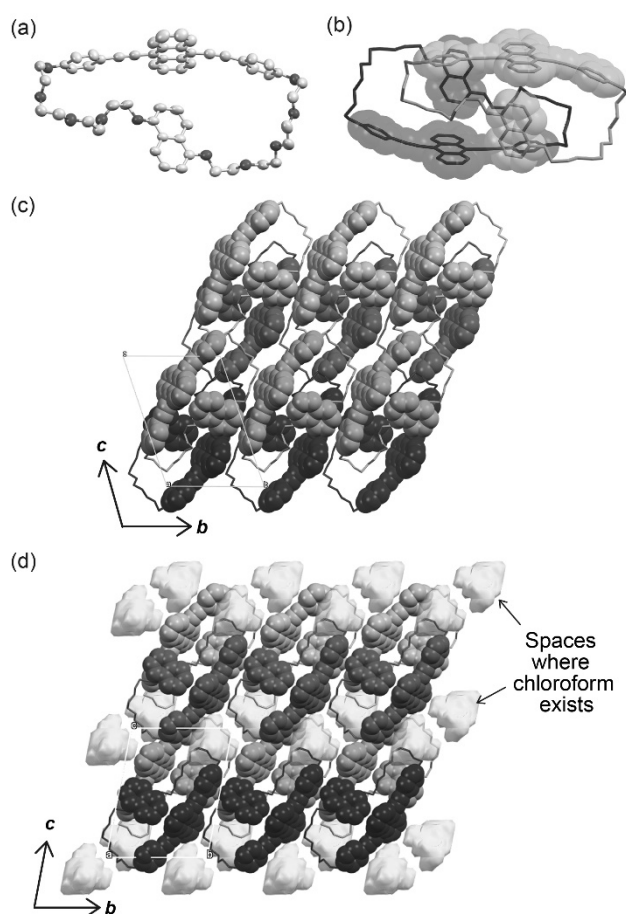


Fig.14 (a) The individual molecular structure of cyclophane **3** in the Y-form. (b) The dimer structure of **3** in the Y-form. (c) Packing structure of the Y-form viewed along the *a* axis. (d) Packing structure of cyclophane **3** in the YG-form viewed along the *a* axis.

最初に、様々な有機溶媒を用いて再結晶を試みたところ、このシクロファン **3** は二種類の結晶を形成することが分かった。一つ目の結晶はテトラヒドロフラン (THF) から再結晶することで得られ、見た目は橙色で弱い黄色蛍光を示す (Y-form)。もう一方の結晶 (YG-form) はクロロホルム/ジエチルエーテル (2:1) の混合溶媒から再結晶することで得られ、見た目は黄色の結晶であり、強い黄緑色の蛍光を示す。さらに後者は、シクロファン分子と同数のクロロ

ホルムを内部に含むことが分かった。幸い、Y-form および、YG-form 共に X 線単結晶構造解析を行うことができた。大変興味深いことに、それぞれの結晶構造中で蛍光団は平面ではなく、曲がったコンフォメーションをとっていることが分かった (Fig.14)。これは、蛍光団は平面性を保ってパッキングするはずであるという我々の当初の予想を大きく覆すものであった。Y-form 中の方が YG-form 中よりもより平面性が損なわれていたため、Y-form 中の分子の原子配置を用いて単分子での DFT 計算を行ったところ、蛍光団のひずみ自体は吸収・蛍光特性に大きく影響を及ぼさないことが明らかとなった。そして、いずれの結晶中でも、それぞれのシクロファン **3** は二量体を形成し、それが集積する形で結晶が形成されていることが明らかとなった。YG-form では、この二量体の隙間にクロロホルムが存在する構造になっている。Y-form では蛍光団が J 会合のような相関配置となっており、このことが見た目の吸収色、蛍光色の長波長シフトに繋がったと考えられる。

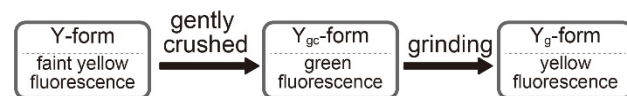


Fig.15 Two-step mechanoresponsive luminescence exhibited by the Y-form of cyclophane **3**.

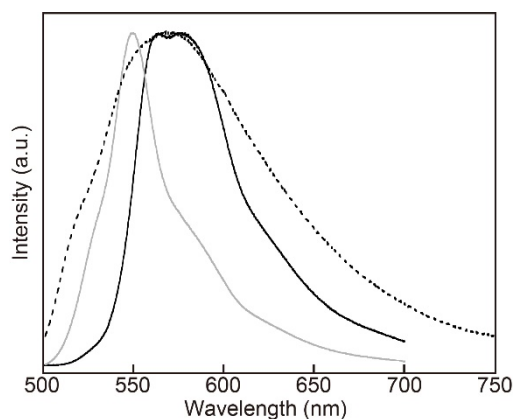


Fig.16 Fluorescence spectra of cyclophane **3** in the Y-form (black line), Y_{gc}-form (gray line), and Y_g-form (black dotted line). All spectra were recorded at room temperature with a λ_{ex} of 365 nm.

興味深いことに、Y-form は機械的刺激によって二段階で蛍光色を変化させることが明らかとなった (Fig.15)。すなわち、スパチュラなどで軽く結晶を砕くと (Y_{gc}-form)、蛍光色が黄色から緑色に変化する。さらに完全に磨り潰すと蛍光色が黄色に変化する (Y_g-form)。このような二段階での蛍光色変化を示す機械的刺激応答性発光材料はあまり報告例がなく珍しい。蛍光スペクトル測定を行うと、初期状態である Y-form と完全に磨り潰した状態である Y_g-form ではスペクトル形状が大きく異なっていることが分かった (Fig.16)。後者のスペクトルはブロードになっており、蛍光団の分子間でのエキシマー形成に起因している。このエキシマー形成は蛍光寿命測定でも裏付けられ、Y-form では 0.3, 1.0, 3.6 ns の三種の蛍光寿命が観察されたのに対し、Y_g-form では 17 ns と比較的長い寿命を持つ発光種が観察され、この長い発光種がエキシマーに対応している。蛍光量子収率も Y-form では 0.03 であったが、Y_{gc}-form、および Y_g-form の量子収率は 0.09, 0.20 となり上昇していた。

それぞれの状態での分子集合構造を解析するため、X 線回折測定を Y-form, Y_{gc}-form, Y_g-form に対して行った (Fig.17)。Y-form, Y_{gc}-form の回折ピークの位置はほぼ変化

しておらず、これはスパチュラで軽く結晶を砕いた後では内部の分子集合構造はそのほとんどが維持されていることを意味している。その一方で、完全にサンプルを磨り潰した Y_g -form では明確なピークは観察されずアモルファス状態となっていることが分かった。 Y_{gc} -form で Y -form の分子集合状態が維持されていることは DSC 測定によっても確かめられた (Fig.18)。 Y -form, Y_{gc} -form に対して昇温過程で行った測定では、双方ともに約 188 °C で等方相への相転移に対応するピークが観察され、 Y_{gc} -form はほぼ Y -form で構成されていることを支持する結果となった。その一方で Y_g -form を加熱すると、51.1 °C で発熱ピークが観察され、こすって得られた Y_g -form は熱力学的に準安定な相であることが分かった。その後加熱すると 186 °C で等方相に相転移した。シクロファン 3 はシクロファン 2 とは異なりネマチック液晶性は示さなかったが、これは柔軟なリンカー鎖の長さを短くしたことが原因である。

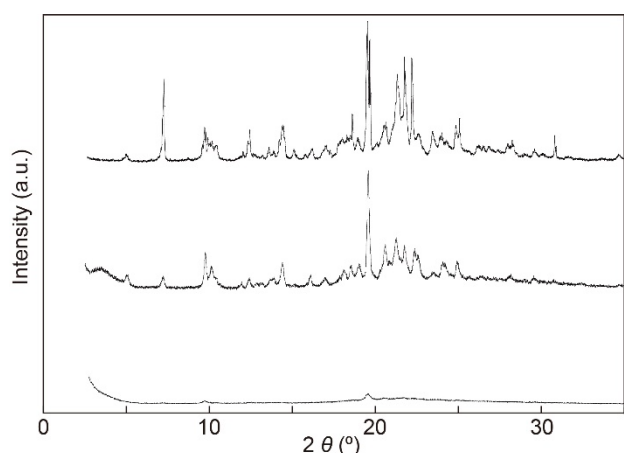


Fig.17 XRD diffractograms of cyclophane 3 in the Y -form (top), Y_{gc} -form (middle), and Y_g -form (bottom).

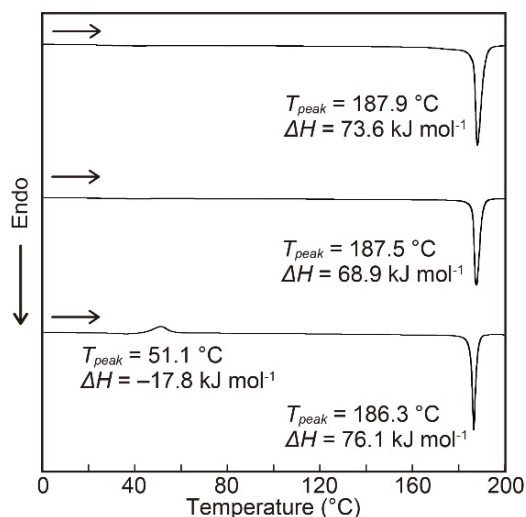


Fig.18 DSC traces of cyclophane 3 in the Y -form (top), Y_{gc} -form (middle), and Y_g -form (bottom) on heating. The heating rate was 10 °C min⁻¹.

以上の実験事実より、軽く砕いたときには結晶の表面近傍の分子の蛍光団が J 会合のような相関配置から解放され、緑色蛍光が観察されたと考えられる。この状態で内部は Y -form のままである。その後さらに磨り潰すと、結晶内部の蛍光団の相関配置が完全に変化し、アモルファスのような

状態となり、そこで蛍光団の一部がエキシマーを形成できるような相関配置に置かれることで、黄色の蛍光色が観察される。いったん J 会合の状態でなくなると蛍光団の湾曲が解消されるため、加熱しても、もとの Y -form の状態に戻ることはできない。

最後に我々は、クロロホルムを含む結晶である YG -form の外部刺激応答特性も調べた。内包されるクロロホルムは、100 °C で 5 分間のアニーリング処理により放出されることが ¹H NMR 測定により確認された。さらに、それに伴い蛍光色も黄緑色から黄色に変化し、クロロホルムの放出に伴い蛍光団の相関配置が変化したことを意味していた。熱重量分析を行ったところ、80 °C 付近でクロロホルムの放出に対応する重量減少が観察された (Fig.19)。この重量減少は溶媒分子を内包していない Y -form ではもちろん観察されない。分子集合構造の変化は、X 線回折測定によっても確認することができ、アニーリングの前後において、回折パターンが明らかに変化していることが確認できた。さらに面白いことに、内包するクロロホルムは機械的刺激を印加しても蛍光色変化を伴いながら放出されることも明らかとなった。

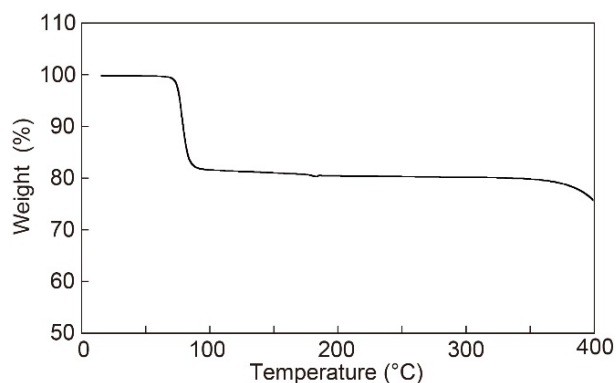


Fig.19 TGA curve of cyclophane 3 in the YG -form. The heating rate was 10 °C min⁻¹.

このように、シクロファン 3 では、再結晶の方法を変えることで、2 段階で機械的刺激に応答して蛍光色に変化する結晶と、熱刺激、機械的刺激によって内包する溶媒分子を放出し、蛍光色に変化する結晶を得ることができた。液晶性は観察されなかったものの、シクロファンがバルクでの機能性材料として有用であることが、シクロファン 2 に続いて示されたといえる。

4. さいごに

本稿では、この数年我々が開発してきた、固相で外部刺激に反応して蛍光色に変化するシクロファンの中から代表的な二つを取り上げた。過冷却ネマチック相を発現したり、二段階で蛍光色が機械的刺激によって変化したりするシクロファンはこれまでに全く報告されておらず、シクロファンが外部刺激応答性発光材料を構築するための有用なプラットフォームであることが改めて示されたといえる。これらの特性が発現するのも、シクロファンのもつ特異な環状構造に起因していると考えられ、その分子設計の自由度も相まって、今後ますます刺激応答性発光特性を示すシクロファンが開発されると考えられる。もし本稿をご覧になり、我々のシクロファンを用いて詳細な熱測定を実施したいという方がおられたら、簡単にサンプル提供できるので、是非お声がけいただければ幸いです。

謝 辞

今回紹介した蛍光性シクロファンの研究は、著者が日本学術振興会海外特別研究員として、スイスの Adolphe Merkle Institute の Christoph Weder 先生の研究グループに所属していたときに行った研究が基盤となり、現在まで続いているものである。まずは、この研究を行うきっかけを下された Weder 先生、日本学術振興会の支援に感謝申し上げる。また、本研究で開発したシクロファンの蛍光量子収率測定に関して、東京大学薬学系研究科の浦野泰照先生が所有される装置を使わせて頂いた。さらに、シクロファン **3** の単結晶構造解析は、北海道大学電子科学研究所の高橋仁徳先生によるものである。お忙しい中対応していただいた先生方に、厚く御礼申し上げる。最後に、これらの研究の一部は JSPS 科研費 JP16H00818, JP18H02024, JP20H05198, 及び、旭硝子財団、池谷科学技術振興財団の助成により行われたものである。

文 献

- 1) C. J. Brown and A. C. Farthing, *Nature* **164**, 915-916 (1949).
- 2) D. J. Cram and J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **4**, 204-213 (1971).
- 3) D. J. Cram and H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5691-5704 (1951).
- 4) T. Umemoto, S. Satani, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **16**, 3159-3162 (1975).
- 5) T. Kawashima, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **19**, 5115-5118 (1978).
- 6) W. Wang, L. Wang, B. J. Palmer, G. J. Exarhos, and A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11150-11159 (2006).
- 7) J. Feng, Y. Zhang, C. Zhao, R. Li, W. Xu, X. Li, and J. Jiang, *Chem. Eur. J.* **14**, 7000-7010 (2008).
- 8) H. Hopf, *Isr. J. Chem.* **52**, 18-19 (2012).
- 9) P. G. Ghasemabadi, T. Yao, and G. J. Bodwell, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6494-6518 (2015).
- 10) C. Seel and F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **31**, 528-549 (1992).
- 11) D. Xia, P. Wang, X. Ji, N. M. Khashab, J. L. Sessler, and F. Huang, *Chem. Rev.* **120**, 6070-6123 (2020).
- 12) M. Xue, Y. Yang, X. Chi, Z. Zhang, and F. Huang, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1294-1308 (2012).
- 13) R. Reuter and H. A. Wegner, *Chem. Commun.* **47**, 12267-12276 (2011).
- 14) J. O. Jeppesen, M. B. Nielsen, and J. Becher, *Chem. Rev.* **104**, 5115-5132 (2004).
- 15) E. A. Meyer, R. K. Castellano, and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1210-1250 (2003).
- 16) A. Jasat and J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **99**, 931-968 (1999).
- 17) F. P. Schmidtchen and M. Berger, *Chem. Rev.* **97**, 1609-1646 (1997).
- 18) M.-P. Teulade-Fichou, J.-P. Vigneron, and J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2169-2175 (1996).
- 19) O. Baudoin, F. Gonnet, M.-P. Teulade-Fichou, J.-P. Vigneron, J.-C. Tabet, and J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **5**, 2762-2771 (1999).
- 20) M. Inouye, K. Fujimoto, M. Furusyo, and H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1452-1458 (1999).
- 21) H. Abe, Y. Mawatari, H. Teraoka, K. Fujimoto, and M. Inouye, *J. Org. Chem.* **69**, 495-504 (2004).
- 22) P. P. Neelakandan and D. Ramaiah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8407-8411 (2008).
- 23) P. P. Neelakandan, K. S. Sanju, and D. Ramaiah, *Photochem. Photobiol.* **86**, 282-289 (2010).
- 24) D. Ramaiah, P. P. Neelakandan, A. K. Nair, and R. R. Avirah, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4158-4168 (2010).
- 25) A. M. Agafontsev, T. A. Shumilova, T. Rüffer, H. Lang, and E. A. Kataev, *Chem. Eur. J.* **25**, 3541-3549 (2019).
- 26) P. Spenst and F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 10165-10168 (2015).
- 27) S.-N. Lei, H. Xiao, Y. Zeng, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, and H. Cong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 10059-10065 (2020).
- 28) B. Neumann and T. Hegmann, C. Wagner, P. R. Ashton, R. Wolf, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **13**, 778-784 (2003).
- 29) T. Hegmann, B. Neumann, R. Wolf, and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **15**, 1025-1034 (2005).
- 30) B. Neumann, D. Joachimi, and C. Tschierske, *Adv. Mater.* **9**, 241-244 (1997).
- 31) P. R. Ashton, D. Joachimi, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Tschierske, A. J. P. White, D. J. Williams, and K. Zab, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 1503-1506 (1994).
- 32) Y. Sagara and T. Kato, *Nat. Chem.* **1**, 605-610 (2009).
- 33) Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, C. Weder, and T. Kato, *Adv. Mater.* **28**, 1073-1095 (2016).
- 34) A. Seeboth, D. Lotzsch, R. Ruhmann, and O. Muehling, *Chem. Rev.* **114**, 3037-3068 (2014).
- 35) A. P. Hachnel, Y. Sagara, Y. C. Simon, and C. Weder, *Top. Curr. Chem.* **369**, 345-375 (2015).
- 36) Y. Sagara, Y. C. Simon, N. Tamaoki, and C. Weder, *Chem. Commun.* **52**, 5694-5697 (2016).
- 37) Y. Sagara, C. Weder, and N. Tamaoki, *Chem. Mater.* **29**, 6145-6152 (2017).
- 38) Y. Sagara, K. Takahashi, A. Seki, T. Muramatsu, T. Nakamura, and N. Tamaoki, *J. Mater. Chem. C* **9**, 1671-1677 (2021).
- 39) H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno, K. Fujimoto, H. Shimizu, and M. Inouye, *Chem. Eur. J.* **12**, 824-831 (2006).
- 40) C. V. Suneesh and K. R. Gopidas, *J. Phys. Chem. C* **114**, 18725-18734 (2010).



相良 剛光
Sagara Yoshimitsu
E-mail: sagara.y.aa@m.titech.ac.jp