

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05077

研究課題名(和文) 拡張型らせん状芳香族分子の合成とキラル分子機能の開拓

研究課題名(英文) Synthesis of pi-Extended Helical Aromatic Compounds and Investigation on Their Chiral Molecular Functions

研究代表者

廣瀬 崇至 (Hirose, Takashi)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：30626867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、拡張型らせん状化合物の合成とキラルな分子構造に由来する特徴的な分子機能の調査を行った。ヘキサベンゾコロネンをらせん状に展開した構造を持つ拡張型ヘリセンは、らせん長の伸長に伴いHOMO-LUMOギャップが顕著に小さくなる特徴を有すること、また、ベンゼン環が正六角形状に縮環したケクレンをらせん状に展開した伸長型ヘリセン誘導体が、伸長前の従来のヘリセンと比較して約10分の1の分子ばね定数をもつ柔らかい分子バネとして振る舞うことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、拡張型および伸長型らせん状化合物にユニークな物性の一般性を実験的に示すことができ、分子構造とキラルならせん構造に由来する物性との関係性についての新たな知見を得ることができた。具体的には、均一に拡張したらせん状分子は「世界最高レベルの優れた円偏光応答性」を示し、伸長型らせん状分子は「高い柔軟性を持つナノスケールの分子ばね材料」としての応用が期待できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have synthesized π -extended helical compounds and investigated their characteristic molecular functions derived from their chiral molecular structure.

The homogeneously π -extended helicenes, that is the helical analog of hexabenzocoronene, tend to have small HOMO-LUMO gap that is significantly decreases with increasing the helical length of the π -extended helicenes. We have also succeeded in the synthesis of π -expanded helical compounds with large helical diameter, which behave as a soft molecular spring with a small molecular spring constant that is ca. one-tenth of that of conventional helicenes.

研究分野：物理有機化学

キーワード：ヘリセン 拡張 キラリティー 円二色性 分子バネ 単結晶構造解析 量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

黒鉛の単一原子層である「グラフェン」は、優れた導電性・熱伝導性・構造耐久性を有することが近年明らかとなり、その電氣的・機械的物性の応用に大きな注目が集まっている。グラフェンの原子層シートをらせん状に積層させた「らせん状グラフェン」については、①らせん状の経路に沿った電子伝導・熱伝導挙動や②バネ状の分子構造に由来する「しなやかな」機械的物性が期待できる。

π 共役系を拡張するための有機合成手法としては、強力な酸化剤を用いた分子内脱水素環化反応 (Scholl 反応) を用いた手法が近年多く報告されている。しかしながら、Scholl 反応は「平面構造を持つ」 π 共役分子の合成において非常に有力な合成手法である一方で、「大きな歪みを持つ」化合物に対しては、複雑な転移反応を伴った後、平面構造を持つ副生成物が選択的に得られてしまう。この背景から、らせん状グラフェンのように広い π 共役系を持ち、かつ、大きな歪みを持つ π 共役分子を合成するためには、Scholl 反応に依存しない別の合成ルートの開拓が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、明確な化学構造を持つ π 拡張型のらせん状分子を系統的に合成することで、らせん状の π 共役分子に特徴的なユニークな物性を明らかにすることである。具体的な研究目標は以下の通りである。

- (1) らせん状分子の π 共役系を均一に拡張するための有機合成手法を開拓する。
- (2) π 拡張型らせん状分子の光学異性体が示す円偏光物性を明らかにする。
- (3) π 拡張型らせん状分子の「しなやかな」機械的特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) π 拡張型らせん状分子の合成手法の開拓

π 拡張型のらせん状分子を有機合成するアプローチは、研究代表者が研究開始当初に発見した独自の合成戦略、すなわち、柔軟なシクロヘキシル環を周辺部位に導入した中間体に対して光化学的環化反応を用いて大きな歪みを持つ [7]helicene 骨格を先に形成し、最終ステップで脱水素芳香族化反応を行うという独自の合成戦略に基づいて、発展的に最適な合成手法の開拓を行った。

(2) 光学異性体の分離と円偏光物性の評価

合成した π 拡張型らせん状分子の光学異性体は、キラルカラムを接続した HPLC 装置を用いて分離を行い、得られたエナンチオマーに対して希薄溶液中における円二色性 (CD) スペクトルおよび円偏光発光 (CPL) スペクトルを測定した。発光物性については、発光量子収率と発光寿命測定を行い、蛍光発光速度定数 (k_f) および無輻射失活速度定数 (k_{nr}) の評価を行った。発光を示さない誘導体の電子励起状態寿命は、過渡吸収分光測定を行うことで評価した。実験で得られた円偏光物性および発光物性は、量子化学計算の結果と比較することで詳細な解析を行った。

(3) π 拡張型らせん状分子の機械的物性の評価

π 共役系を拡張したらせん状分子の機械的な構造変化については、光学異性体がラセミ化する速度から実験的な分子骨格のしなやかさに関する知見を得た。より詳細な機械的物性については、量子化学計算を用いて分子の伸長に伴う電子エネルギー変化をプロットし、バネ伸縮の式を持ちいて数値フィッティング解析することで、「分子ばね定数」の評価を行った。

4. 研究成果

(1) π 拡張型 [7]ヘリセンの合成と分光特性評価

ヘキサベンゾコロネンをらせん状に展開した構造を持つ π 拡張型 [7]ヘリセン (ヘキサペリヘキサベンゾ [7]ヘリセン) は、トルエン溶液中において約 800 nm に吸収端を示した (図 1)。量子化学計算の結果より、長波長領域に見られる特徴的な吸収帯は HOMO-LUMO 遷移に対応しており、分子構造全体を均一に π 拡張する分子設計が長波長応答性を付与する上で有効であるという知見が得られた。また、 π 拡張型 [7]ヘリセンのらせん構造に由来する光学異性体はキラル HPLC を用いて分離が可能であった。円偏光吸収の非対称因子は $|g_{CD}| = 1.6 \times 10^{-2}$ であり、 π 拡張型 [7]ヘリセンが優れたキラル光学特性を示すことを明らかにした。

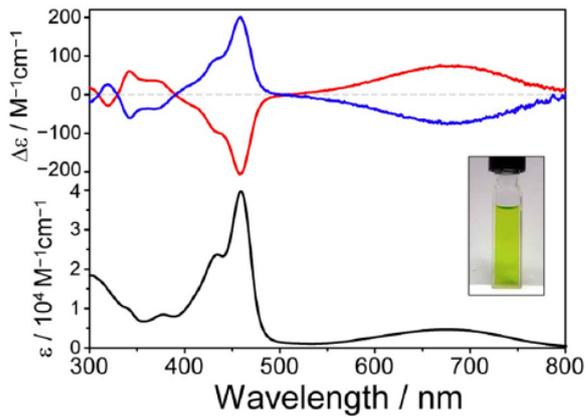


図1. π 拡張型[7]ヘリセンの吸収スペクトルおよびCD スペクトル

(2) π 拡張型[7]ヘリセンの超高速失活ダイナミクスの評価

π 拡張型[7]ヘリセン (ヘキサペリヘキサベンゾ[7]ヘリセン) は、剛直な分子骨格と良好な振動子強度 ($f = 0.478$) を持つ長波長吸収帯から近赤外光領域における発光物性が期待されたが、希薄溶液中の低温条件 ($T = 80$ K in 2-methyltetrahydrofran) において $800 \sim 1500$ nm の波長領域で発光は全く観測されなかった。フェムト秒過渡吸収分光測定によって一重項最低励起状態からの失活ダイナミクスを測定したところ、励起状態寿命は約 1.2 ps であった (図2)。無置換の[7]ヘリセンが 10 ns を超える比較的長い励起状態寿命を有することから、 π 拡張型[7]ヘリセンは無置換[7]ヘリセンと比較して 10 の 4 乗倍におよぶ超高速の励起状態ダイナミクスを示すことを明らかにした。

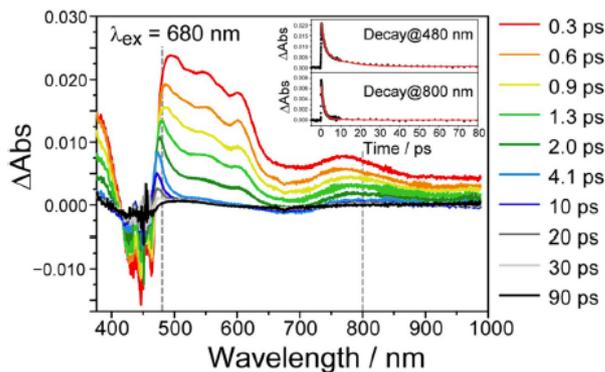


図2. π 拡張型[7]ヘリセンの過渡吸収スペクトル

(3) らせん状ケクレン誘導体の合成と分子ばね特性の評価

ベンゼン環が正六角形状に縮環したケクレンをらせん状に展開した π 伸長型ヘリセン誘導体については、鈴木-宮浦カップリング反応と Grubbs 第二世代触媒を用いて効率的に合成できることを明らかにした。合成した π 伸長型ヘリセンのらせん直径は約 10.2 Å であり、無置換の[7]ヘリセン (約 5.2 Å) と比較して顕著に大きならせん径を持つ化合物である。分子ばね伸長に対応する力の定数を理論化学計算によって調査した所、 π 伸長型ヘリセンの分子ばね定数は[7]ヘリセンと比較して約 10 分の 1 であり、大きならせん径に由来して「非常に柔らかい分子ばね」として振る舞うことを明らかにした。

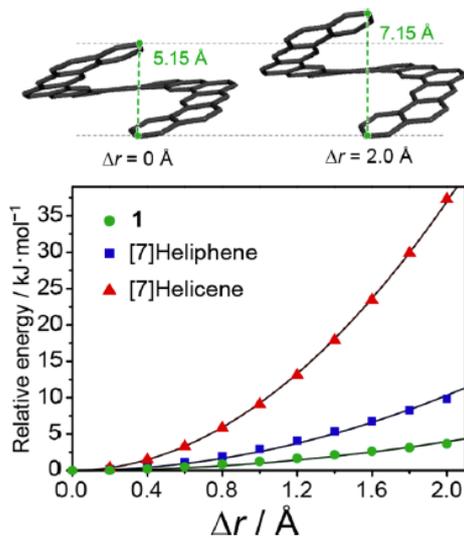


図3. 量子化学計算による分子バネ特性評価

(4) D_2 対称性をもつ[5]ヘリセン二量体の合成と CPL 特性評価

円偏光発光 (CPL) を示すキラル分子は数多く報告されているが、大きな非対称係数 ($g_{\text{CPL}} = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$) を得るための分子設計指針は未開拓である。 g_{CPL} を最大にするためには、(1) 遷移電気双極子モーメント μ と遷移磁気双極子モーメント m が平行であり、かつ、(2) μ と m の強度が等しいこと ($|\mu|/|m| = 1$) が必要である。群論の観点から、 D_2 対称性の分子形状を選択することで、全ての電子遷移において μ と m の方向が常に平行となる。らせん状のキラルな分子軌道を持つヘリセンは、左右円偏光に対する選択的な応答性が期待できる。本研究では、 D_2 対称性を持つ8の字型の[5]ヘリセン二量体を合成し、優れたキラル光学特性 ($\Phi_f = 0.08$, $|g_{\text{CPL}}| = 1.5 \times 10^{-2}$) が観測されることを明らかにした (図4)。これは、合成した化合物の最低エネルギー一重項 ($S_1 \rightarrow S_0$) 遷移に対応する μ と m が平行に配置されていることと、および、良好な $|\mu|/|m|$ 比に起因することが実験および理論計算の両面から示唆された。

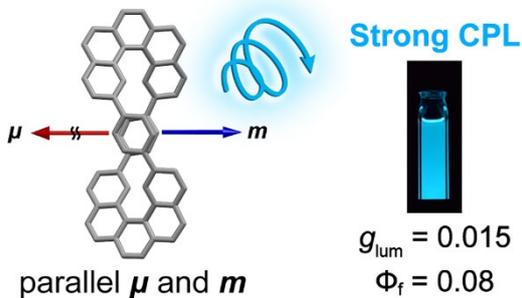


図4. 8の字型ヘリセンダイマーの CPL 物性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nishitani Nobuhiko、Hirose Takashi、Matsuda Kenji	4. 巻 55
2. 論文標題 Self-assembly of photochromic diarylethene-peptide conjugates stabilized by -sheet formation at the liquid/graphite interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5099 ~ 5102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CC02093D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Bretel Guillaume、Le Grogne Erwan、Jacquemin Denis、Hirose Takashi、Matsuda Kenji、Felpin Fran?ois-Xavier	4. 巻 1
2. 論文標題 Fabrication of Robust Spatially Resolved Photochromic Patterns on Cellulose Papers by Covalent Printing for Anticounterfeiting Applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 1240 ~ 1250
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.9b00266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Adachi Kenya、Hirose Takashi、Matsuda Kenji	4. 巻 55
2. 論文標題 The polymorphism of porphyrin 2D assemblies at the liquid-graphite interface: the effect of a polar solvent additive and a flexible spacer on the face-on and edge-on type molecular arrangements	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8836 ~ 8839
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CC02579K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Carne-Sanchez Arnau、Craig Gavin A.、Larpen Patrick、Hirose Takashi、Higuchi Masakazu、Kitagawa Susumu、Matsuda Kenji、Urayama Kenji、Furukawa Shuhei	4. 巻 9
2. 論文標題 Self-assembly of metal-organic polyhedra into supramolecular polymers with intrinsic microporosity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2506
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-018-04834-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakakuki Yusuke, Hirose Takashi, Matsuda Kenji	4. 巻 140
2. 論文標題 Synthesis of a Helical Analogue of Kekulene: A Flexible -Expanded Helicene with Large Helical Diameter Acting as a Soft Molecular Spring	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15461 ~ 15469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b09825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishitani Nobuhiko, Hirose Takashi, Matsuda Kenji	4. 巻 48
2. 論文標題 2-D Self-assembly of Alkyl-substituted Oligophenylene Derivatives at the Liquid/Solid Interface: Influence of Core Size and Hydrogen Bonds on the Nucleation?Elongation Process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 253 ~ 256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180944	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 拡張型らせん状芳香族化合物の合成と分子機能の評価
3. 学会等名 第7回慶應有機化学若手シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 らせん状 共役化合物の 拡張と物性評価
3. 学会等名 第40回光化学若手の会 (招待講演)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 キラリティーを持つ分子集合体の光機能評価
3. 学会等名 第2回令和元年度化学研究所イブニングセミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Takashi Hirose
2. 発表標題 Photophysical and Mechanical Properties of π -Extended Helicenes
3. 学会等名 TU/e Meijer Symposium 2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 分子間相互作用および分子軌道の制御に基づく高発光性分子の設計
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（講演予稿集）（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Takashi Hirose, Yusuke Nakakuki, Kenji Matsuda
2. 発表標題 Synthesis of Homogeneously π -Extended Helical Aromatic Compounds
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18)（国際学会）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Takashi Hirose
2. 発表標題 Development of Molecular Functions Based on Helically Twisted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
3. 学会等名 IRCCS The 2nd International Symposium "New Future by Chemical Synthesis and Energy Materials" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 拡張型らせん状分子のキラリティ特性と分子バネ特性
3. 学会等名 研究室講演会 (千葉大学グローバルプロミネント研究基幹 矢貝史樹研究室) (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 拡張型らせん状芳香族化合物の合成と物性評価
3. 学会等名 物質科学セミナー (筑波大学数理物質系 山本洋平研究室) (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 キラリティーを持つ多環芳香族化合物の合成と分子機能
3. 学会等名 化学科講演会 (静岡大学理学部 山中正道研究室) (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Takashi Hirose
2. 発表標題 -Extended Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Having Axial or Helical Chirality
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi 2018 (ICPAC Langkawi) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 キラリティーを持つ大きな 共役系分子の合成と分光特性評価
3. 学会等名 第5回 造形科学若手研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 廣瀬崇至
2. 発表標題 拡張型キラル化合物の合成と分光特性
3. 学会等名 第7回化学フロンティア研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 T. Hirose, Y. Nakakuki, K. Matsuda
2. 発表標題 Development of the Basic Structures of Helically Twisted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 廣瀬崇至、中莖祐介、松田建児
2. 発表標題 らせん状ケクレンの合成：大きならせん径を持つ拡張ヘリセン誘導体の構造と分光特性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 廣瀬崇至、久保拓夢、松田建児
2. 発表標題 フロンティア軌道の対称性に基づく強発光性ヘリセン誘導体の設計とCPL発光特性の評価
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>京都大学化学研究所構造有機化学領域webページ https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/member/hirose.html</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------