

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 1 日現在

機関番号：14401
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2012～2014
課題番号：24655029
研究課題名(和文)ヘリセンのフュージョンとそのキロプティカル特性

研究課題名(英文)Chiroptical properties of fusedhelicenes

研究代表者

森 直 (Mori, Tadashi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70311769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：次世代3D表示技術の標準となりうるような、高輝度高異方性円偏光発光素子の開発が急務となっている。ヘリセンはそのらせん構造から注目されているが、その特異性チューニングは難しく、置換基の導入ではヘリセンのCDを大きく変化させることは本質的に困難であった。本研究課題では、強力なキロプティカル特性を示すヘリセンの開発指針を明らかとするため、ヒューズしたヘリセン(ダブルヘリセン)を設計し、そのキロプティカル特性の評価を行った。これまでの成果は、Chirality 2013(チェコ)やMolecular Chirality Asia 2014(中国)などの国際学会の基調講演等の招待講演で発表した。

研究成果の概要(英文)：Intrinsically chiral molecules have attracted much attention for asymmetric catalysts and chiral (supra)molecular architecture. The electronic CD are quite sensitive spectroscopic method to attain information on three-dimensional molecular structure through the angular correlations between electric and magnetic transition moments, with aid of the state-of-the-art ab initio calculations. We designed a fused helicenes, i.e. phenanthrochrysene and dinaphtho[6]helicene, where the electric and magnetic transition dipole moments are aligned in the same direction, by which the rotatory strength in CD spectrum can be significantly augmented. Successful enhancement of Cotton Effects for these fused helicenes may provide us with a new strategy for designing advance chiroptical materials and devices based on helical structure.

研究分野：キラリティー

キーワード：円二色性 ヘリセン 旋光度 らせん 理論計算 電子遷移モーメント 磁気遷移モーメント ダブルヘリセン

1. 研究開始当初の背景

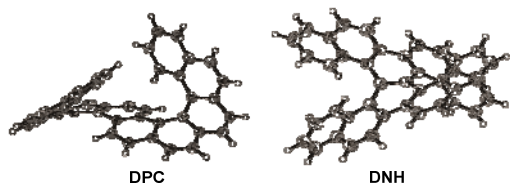
次世代 3D 表示技術において、高輝度で左右の円偏光の純度が高い（高異方性を有する）円偏光発光素子の開発が急務となっている。ヘリセンはそのらせん構造に基づく特異なキロプティカル特性に注目を集めており、その新規機能性ヘリセンの創生が期待されている。しかし、その特異性のチューニングは難しく、設計指針はほとんど存在しない。

2. 研究の目的

ヘリセンはらせんを有する興味深いキラル化合物である。しかしながら置換基導入などによって構造上のひずみや電子的効果を加えても、得られる円二色(CD)スペクトルはほとんど変化させることができない。すなわち、単純なヘリセンの誘導体化以外の戦略が必要である。本研究課題ではそのような課題を克服し、強力なキロプティカル特性を示すヘリセンベースの有機材料を開発するため、またその開発指針を明らかとするため、ヒューズしたヘリセン（ダブルヘリセン）を設計し、そのキロプティカル特性の評価を行った。

3. 研究の方法

理論計算から母体のヘキサヘリセンでは電子遷移モーメントと磁気遷移モーメントが約 70 度の角をなし、これが CD 減少の要因となっていることが明らかとなった。モーメントのなす角度が 0 度（または 180 度）となればモーメントの強度を変えずに CD 強度の飛躍的向上が期待される。本研究では、具体的な戦略として、ヘキサヘリセンが S 字型に結合した DPC (diphenanthrochrysene)、ならびに背面で X 字型に結合した化合物 DNH (dinaphthohelicene) を設計・合成し、CD スペクトルならびに円偏光発光の実証実験を行った。下にその結晶構造(ORTEP 図)を示す。



4. 研究成果

ヘリセン類の CD 強度はそのらせん構造によりもともと比較的大きいが、剛直ならせん構造のため、今度は逆に、置換基導入などでさらに増大させることはできない。しかしながら、その遷移モーメントの方向、ベクトル積の制御により、CD 強度の増大が可能となることが明らかとなった。即ち、遷移モーメントの向きを指針として設計したヒューズしたヘリセン（ダブルヘリセン）において、予測通りの強い CD を示すヘリセン誘導体が構築可能であることが明らかとなった。類似の戦略は、らせん構造を基盤とするキラル材料

のテーラーメイド合成の設計指針となりうるものと期待される。カルボヘリセンの発光性は中程度であり、今回設計合成したダブルヘリセン (DPC および DNH) でも 0.02~0.04 の値ととどまったが、CPL 発光における異方性因子(g^*)は期待通り高い値となった。CPL 発光のさらなる応用研究へと展開できるものと期待している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 30 件)

1. Yoshida, K.; Mori, H.; Tanaka, T.; Mori, T.; Osuka, A., ABC-Type meso-Triaryl-Substituted Subporphyrins. *European Journal of Organic Chemistry* 2014, 2014 (19), 3997-4004.
2. Yao, J.; Yan, Z.; Ji, J.; Wu, W.; Yang, C.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y., Ammonia-Driven Chirality Inversion and Enhancement in Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracene-carboxylate Mediated by Diguanidino- γ -cyclodextrin. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136 (19), 6916-6919.
3. Yang, C.; Wang, Q.; Yamauchi, M.; Yao, J.; Zhou, D.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Liu, Y.; Inoue, Y., Manipulating γ -cyclodextrin-mediated photocyclodimerization of anthracenecarboxylate by wavelength, temperature, solvent and host. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2014, 13 (2), 190-198.
4. Nishijima, M.; Goto, M.; Fujikawa, M.; Yang, C.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y., Mammalian serum albumins as a chiral mediator library for bio-supramolecular photochirogenesis: optimizing enantio-differentiating photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylate. *Chem. Commun.* 2014, 50 (91), 14082-14085.
5. Mori, T., Combined Experimental and Theoretical Investigation of Chiroptical Properties of Helicenes and Related Molecules. *Symmetry: Culture and Science* 2014, 25 (2), 109-112.
6. Kang, J.; Miyajima, D.; Itoh, Y.; Mori, T.; Tanaka, H.; Yamauchi, M.; Inoue, Y.; Harada, S.; Aida, T., C5-Symmetric Chiral Corannulenes: Desymmetrization of Bowl Inversion

- Equilibrium via "Intramolecular" Hydrogen-Bonding Network. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136 (30), 10640-10644.
7. Fukuhara, G.; Umehara, H.; Higashino, S.; Nishijima, M.; Yang, C.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y., Supramolecular photocyclodimerization of 2-hydroxyanthracene with a chiral hydrogen-bonding template, cyclodextrin and serum albumin. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2014, 13 (2), 162-171.
 8. Aoki, Y.; Matsuki, N.; Mori, T.; Ikeda, H.; Inoue, Y., Exciplex Ensemble Modulated by Excitation Mode in Intramolecular Charge-Transfer Dyad: Effects of Temperature, Solvent Polarity, and Wavelength on Photochemistry and Photophysics of Tethered Naphthalene-Dicyanoethene System. *Organic Letters* 2014, 16 (18), 4888-4891.
 9. Amako, T.; Nakabayashi, K.; Mori, T.; Inoue, Y.; Fujiki, M.; Imai, Y., Sign inversion of circularly polarized luminescence by geometry manipulation of four naphthalene units introduced into a tartaric acid scaffold. *Chem. Commun.* 2014, 50 (85), 12836-12839.
 10. Nishijima, M.; Tanaka, H.; Yang, C.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Babenko, V.; Dzwolak, W.; Inoue, Y., Supramolecular photochirogenesis with functional amyloid superstructures. *Chem. Commun.* 2013, 49 (79), 8916-8918.
 11. Nishijima, M.; Kato, H.; Yang, C.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Araki, Y.; Wada, T.; Inoue, Y., Catalytic Bio-Supramolecular Photochirogenesis: Batch-Operated Enantio-differentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracene-carboxylate with Human Serum Albumin. *ChemCatChem* 2013, 5 (11), 3237-3240.
 12. Nishijima, M.; Kato, H.; Fukuhara, G.; Yang, C.; Mori, T.; Maruyama, T.; Otagiri, M.; Inoue, Y., Photochirogenesis with mutant human serum albumins: enantiodifferentiating photocyclodimerization of 2-anthracene-carboxylate. *Chem. Commun.* 2013, 49 (67), 7433-7435.
 13. Nishijima, M.; Chang, J.-W.; Yang, C.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y., Chiral recognition and supramolecular photoreaction of 1,1'-binaphthol with bovine and human serum albumins. *Research on Chemical Intermediates* 2013, 39 (1), 371-383.
 14. Nakai, Y.; Mori, T.; Sato, K.; Inoue, Y., Theoretical and Experimental Studies of Circular Dichroism of Mono- and Diaza[6]helicenes. *Journal of Physical Chemistry A* 2013, 117 (24), 5082-5092.
 15. Nakai, Y.; Mori, T.; Inoue, Y., Circular Dichroism of (Di)methyl- and Diaza[6]helicenes. A Combined Theoretical and Experimental Study. *Journal of Physical Chemistry A* 2013, 117 (1), 83-93.
 16. Mori, T.; Inoue, Y., Charge-transfer excitation: unconventional yet practical means for controlling stereoselectivity in asymmetric photoreactions. *Chemical Society Reviews* 2013, 42 (20), 8122-8133.
 17. Liang, W.; Yang, C.; Zhou, D.; Haneoka, H.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Castiglione, F.; Mele, A.; Caldera, F.; Trotta, F.; Inoue, Y., Phase-controlled supramolecular photochirogenesis in cyclodextrin nanosponges. *Chem. Commun.* 2013, 49 (34), 3510-3512.
 18. Kawanami, Y.; Umehara, H.; Mizoguchi, J.-i.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Cross-versus Homo-Photocyclodimerization of Anthracene and 2-Anthracene-carboxylic Acid Mediated by a Chiral Hydrogen-Bonding Template. Factors Controlling the Cross-/Homo-Selectivity and Enantioselectivity. *Journal of Organic Chemistry* 2013, 78 (7), 3073-3085.
 19. Kawanami, Y.; Tanaka, H.; Mizoguchi, J.-i.; Kanehisa, N.; Fukuhara, G.; Nishijima, M.; Mori, T.; Inoue, Y., Absolute configuration determination of the anti-head-to-head photocyclodimer of anthracene-2-carboxylic acid through cocrystallization with l-prolinol. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* 2013, 69 (11), 1411-1413.
 20. Fukuhara, G.; Nakamura, T.; Kawanami, Y.; Yang, C.; Mori, T.; Hiramatsu, H.; Dan-oh, Y.; Nishimoto, T.; Tsujimoto, K.; Inoue, Y., Diastereodifferentiating Photocyclodimerization of 2 Anthracenecarboxylates Tethered to a Cyclic Tetrasaccharide Scaffold: Critical Control of Photoreactivity and Stereoselectivity. *Journal of Organic Chemistry* 2013, 78 (21), 10996-11006.

21. Fuentealba, D.; Kato, H.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y.; Bohne, C., Explaining the Highly Enantiomeric Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Bound to Human Serum Albumin Using Time-Resolved Anisotropy Studies. *Journal of the American Chemical Society* 2013, 135 (1), 203-209.
22. Yang, C.; Liang, W.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Hiramatsu, H.; Dan-oh, Y.; Tsujimoto, K.; Inoue, Y., Supramolecular Photochirogenesis with Novel Cyclic Tetrasaccharide: Enantiodifferentiating Photoisomerization of (Z)-Cyclooctene with Cyclic Nigerosyl-nigerose-Based Sensitizers. *Chirality* 2012, 24 (11), 921-927.
23. Wakai, A.; Fukasawa, H.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Theoretical and Experimental Investigations of Circular Dichroism and Absolute Configuration Determination of Chiral Anthracene Photodimers. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (10), 4990-4997. Corrigenda, 10306.
24. Toda, M.; Matsumura, C.; Tsurukawa, M.; Okuno, T.; Nakano, T.; Inoue, Y.; Mori, T., Absolute Configuration of Atropisomeric Polychlorinated Biphenyl 183 Enantiomerically Enriched in Human Samples. *Journal of Physical Chemistry A* 2012, 116 (37), 9340-9346.
25. Nishiuchi, E.; Mori, T.; Inoue, Y., Control of Conformer Population and Product Selectivity and Stereoselectivity in Competitive Photocyclization/Rearrangement of Chiral Donor-Acceptor Dyad. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (19), 8082-8085.
26. Nakai, Y.; Mori, T.; Inoue, Y., Theoretical and Experimental Studies on Circular Dichroism of Carbo[n]helicenes. *Journal of Physical Chemistry A* 2012, 116 (27), 7372-7385.
27. Liang, W.; Yang, C.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Mele, A.; Castiglione, F.; Caldera, F.; Trotta, F.; Inoue, Y., Cyclodextrin nanosponge-sensitized enantio-differentiating photoisomerization of cyclooctene and 1,3-cyclooctadiene. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2012, 8, 1305-1311, No 149.
28. Kawanami, Y.; Katsumata, S.-y.; Mizoguchi, J.-i.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylic Acid via Competitive Binary/Ternary Hydrogen-Bonded Complexes with 4-Benzamidoprolinol. *Organic Letters* 2012, 14 (18), 4962-4965.
29. Fukuhara, G.; Nakamura, T.; Kawanami, Y.; Yang, C.; Mori, T.; Hiramatsu, H.; Dan-oh, Y.; Tsujimoto, K.; Inoue, Y., Strictly diastereocontrolled photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylates tethered to cyclic tetrasaccharides. *Chem. Commun.* 2012, 48 (73), 9156-9158.

[学会発表] (計 25 件)

1. Aoki, Y.; Mori, T.; Inoue, Y. Charge-transfer versus Local-band Excitation in Donor-acceptor Systems. Tethered Naphthalene-dicyanoethene Pairs with Different Chain Length and Substitution Position. XXV IUPAC Symposium on Photochemistry (招待講演) 2014年07月13日~2014年07月18日, Bordeaux, France
2. Tanaka, T.; Higashino, T.; Yoshida, K.; Mori, T.; Osuka, A. A Combined Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroisms of Intrinsically Chiral Molecules. Hexahelicenes, Mobius Hexaphyrins, and More. CHIRALITY 2014-26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 (招待講演) 2014年07月27日~2014年07月30日, Prague, Czech Republic
3. Mori, T. A Combined Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroisms of Hexahelicenes, Substituted Helicenes, and Fused Helicenes. Molecular Chirality Asia 2014 (招待講演) 2014年10月30日~2014年10月31日, Beijing, China
4. M. Ikenosako, Y. Nakai, T. Mori, Y. Inoue. Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroism of Single and Double Helicenes. Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry (ISACS10) 2013年06月18日~2013年06月21日, 京都大学百周年時計台記念館
5. T. Mori, Combined Experimental and Theoretical Investigation of Chiroptical Properties of Helicenes and Related Molecules. Symmetry Festival 2013 (Chirality session) (招待講演) 2013年08月02日~2013年08

- 月 07 日, Delft, The Netherlands
6. T. Mori, The Excited Species Formed via the Charge Transfer Excitation: Difference from the Conventional Exciplex. Excited States and Complex Environments (ESCE-2013) (招待講演, 2013 年 10 月 08 日~2013 年 10 月 11 日, Muenster, Germany)
 7. T. Mori, Charge Transfer Excitation: Wavelength Control of Photochemistry, ドイツ・サイエンス・デー in 京都 (持続可能な発展に向けた研究) (招待講演), 2013 年 10 月 25 日~2013 年 10 月 26 日, 京都大学ゲーティンステイトウト
 8. M. Ikenosako, T. Kusuki, Y. Nakai, Y. Inoue, T. Mori, Coupled-Cluster Calculations on Electronic Circular Dichroism of Single and Double Helicenes, 第 3 回分子シミュレーション国際会議 (ICMS2013), 2013 年 11 月 18 日~2013 年 11 月 20 日, 神戸国際会議場
 9. M. Ikenosako, T. Kusuki, Y. Nakai, Y. Inoue, T. Mori, Theoretical Calculations of Electronic Circular Dichroism for Single and Double Helicenes, 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry (招待講演) 2013 年 12 月 02 日~2013 年 12 月 06 日, 奈良県東大寺カルチャーセンター
 10. T. Mori, Circular Dichroisms of Helicenes. A Combined Theoretical and Experimental Study, Chiral Synthetic Chemistry (招待講演) 2012 年 07 月 10 日 ~ 2012 年 07 月 12 日, Bielefeld(Germany)
 11. Y. Aoki, T. Mori, C. Yang, G. Fukuhara, Y. Inoue, Competitive Photocyclization and Photorearrangement of Donor-acceptor 4-Naphthyl-1,1-dicyanobutenes, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (招待講演) 2012 年 11 月 12 日, 大阪大学 (吹田市)

〔図書〕 (計 3 件)

1. 光科学の世界 (朝倉出版)
光エネルギーを用いた化学変換—有機光反応
2. Photochemistry in alternative media.
CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology (3rd Edition).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

成果の詳細は、以下の大学研究室のHPの「最近の論文」タグ以下に記されています。

大学HPアドレス

(分子関連化学領域)

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~inoken/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 直 (大阪大学)

研究者番号 : 70311769

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし