

らせん状芳香族化合物を用いた円偏光物性の開拓

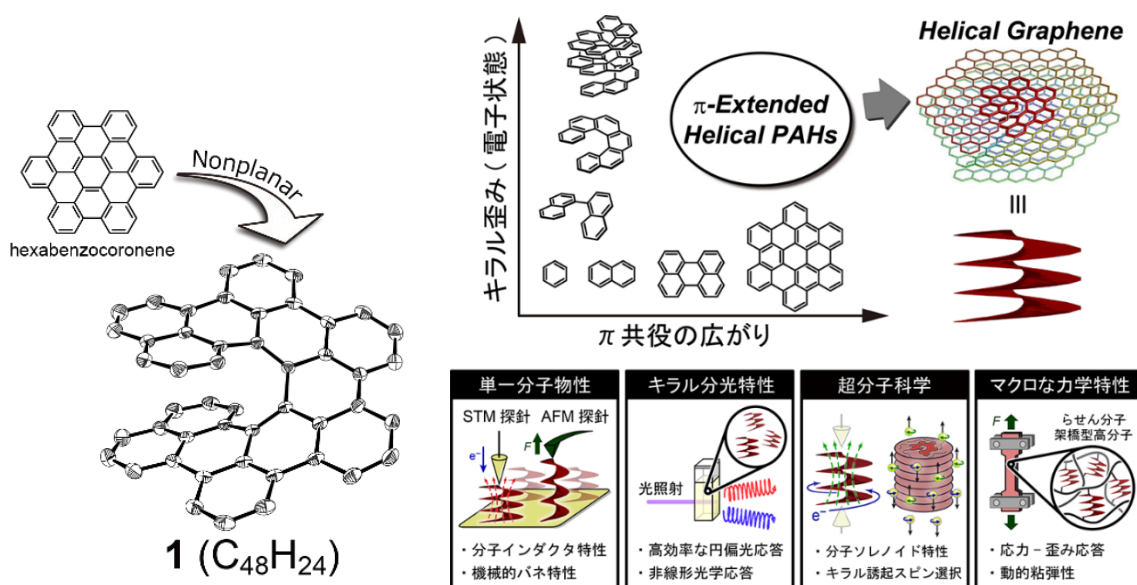
京都大学 化学研究所

廣瀬 崇至

hirose@scl.kyoto-u.ac.jp

黒鉛の単一原子層であるグラフェンは、極めて優れた導電性・熱伝導性・構造耐久性を有することが報告され、次世代の革新材料として期待されている。グラフェンがらせん状に展開した「らせん状グラフェン」は、キラリティーを持つナノカーボン材料であり、①らせん状の経路に沿った電子伝導や②らせん状の電子状態に由来する円偏光物性が期待できる。しかしながら、らせん状グラフェンは未だ人類が手にしたことがない物質であり、その分子機能の検証は未開拓な研究課題である。

近年の有機合成化学の発展に伴い、広い π 共役系を持つ多環芳香族炭化水素 (PAHs) の合成の機運が急速に高まっている。しかしながら、「広い π 共役系」と「大きなキラル歪み」を併せ持つ化合物群については、まだまだ未開拓な状況であると言える。我々は近年、らせん状グラフェンの中心部分の骨格に対応する π 拡張型[7]ヘリセン誘導体 ($C_{48}H_{24}$) の合成と X 線単結晶構造解析に成功した(図1右上、赤色部分)^[1]。合成した化合物は、らせん状の分子骨格全体に広がる分子軌道に由来して、約 800 nm に吸収端を有する長波長光応答性と、円偏光吸収の非対称因子 $|g_{CP}| = 1.6 \times 10^{-2}$ という優れたキラル光学特性を示した。この発見をきっかけとして、我々は新規な π 拡張型らせん状分子の有機合成手法の開拓とらせん状の π 共役構造に由来する新規な物性探索を目指して研究を行っている。

 π 拡張型らせん分子を用いた「新素材」の探究図1 π 拡張型らせん状分子 (HPAHs) を基盤とする分子機能の創出

1. 均一に π 拡張したヘリセン誘導体の合成^{[1]-[3]}

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知見がある。図1に示す化合物 **1** は、周辺部位を飽和炭化水素骨格 (1,3-プロピレン鎖) に置換した中間体に対して光化学的環化反応を用いて [7]ヘリセン骨格を先に形成した後に、最終ステップで脱水素芳香族化反応を行うという合成戦略によって合成することができた。近年、同様の合成戦略を用いることで、 π 拡張型 [5]ヘリセンと π 拡張型 [9]ヘリセン誘導体を合成することに成功した。 π 拡張型 [9]ヘリセンでは、長波長領域の吸収末端が約 1000 nm の近赤外領域まで達することが認められ、らせん状ナノグラフェン分子と呼べる化合物 **1** の分子骨格が、らせん長の増加に伴って HOMO–LUMO ギャップを顕著に小さくするユニークな電子物性を示すことが認められた。これらの知見から、本研究で提案する π 拡張型ヘリセンは、キラリティーを持つ「らせん状分子ワイヤー」としての機能発現を期待している。

2. 磁気許容な $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の設計と円偏光発光特性の制御^[4]

ヘリセンは高い円偏光選択応答性を示す化合物として知られているが、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の振動子強度が小さいため、無置換ヘリセンの発光強度は非常に弱い ($\Phi_f < 0.05$)。本研究では、[7]ヘリセン誘導体の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が大きな遷移磁気双極子モーメント (TMDM) を持ち、かつ、部分的に対称性許容とすることで適度な遷移電気双極子モーメント (TEDM) を示すように分子構造の設計を行った。合成した [7]ヘリセン誘導体は、比較的大きな蛍光発光速度

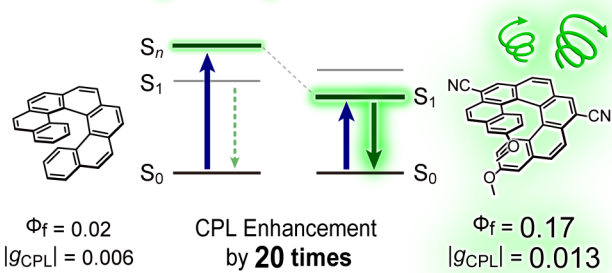
Design of **Magnetically-Allowed** $S_1 \rightarrow S_0$ Transitions

図2 磁気許容な電子遷移に基づく CPL 制御

($k_f = 0.02 \text{ ns}^{-1}$) と $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の大きな TMDM ($|\mathbf{m}| = 2.37 \times 10^{-20} \text{ erg Gauss}^{-1}$) を示し、それぞれのパラメーターは無置換 [7]ヘリセン ($k_f = 0.001 \text{ ns}^{-1}$, $|\mathbf{m}| = 0.045 \times 10^{-20} \text{ erg Gauss}^{-1}$) と比較して 10 倍以上大きいことが明らかになった。結果として、溶液中において高い非対称因子 (g_{CPL}) と高い蛍光量子収率を両立する [7]ヘリセン誘導体を実現に成功した ($|g_{\text{CPL}}| = 1.3 \times 10^{-2}$, $\Phi_f = 0.17$) (図2)。

- [1] Nakakuki, Y.; Hirose, T.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Matsuda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4317–4326.
- [2] Nakakuki, Y.; Hirose, T.; Sotome, H.; Gao, M.; Shimizu, D.; Li, R.; Hasegawa, J.-y.; Miyasaka, H.; Matsuda, K. *ChemRxiv* **2021**. DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-d9fsx.
- [3] Nakakuki, Y.; Hirose, T.; Matsuda, K. *Org. Lett.* **2022**, *in press*. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c04095.
- [4] Kubo, H.; Hirose, T.; Nakashima, T.; Kawai, T.; Hasegawa, J.-y.; Matsuda, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 686–695.