

2023 年度年次報告書
原子・分子の自在配列と特性・機能
2021 年度採択研究代表者

井改 知幸

名古屋大学 大学院工学研究科
准教授

ラダー化が拓く配列と高次構造の自在制御と機能創出

研究成果の概要

定序配列ラダー化を主軸とした多彩な二次構造の構築と高度機能の創出を目指し、以下に示す成果を得た。

1. アルキン芳香環化反応を利用して、2,2'位をアルキレンジオキンスペーサーで架橋したテザー型ビナフチル骨格を主鎖に導入した一連の新規ヘリカルラダーポリマーの合成に成功した。スペーサー長の系統的な変化に基づいたラセン二次構造及び磁気/電気遷移双極子モーメントのチューニングにより、高い蛍光量子収率と g_{lum} 値を併せ持つ優れた円偏光発光性のポリマーが得られることを実証した。
2. 光学活性なトリプチセン骨格を含有するヘリカルラダーポリマーの二次構造制御について検討する中で、キラルユニットの絶対配置を変えることなく、アキラルな π 共役ユニットを置き換えるだけで、ラセン形状を緩やかなヘリカルコイル型やリボン型に変えることができ、さらに、ラセンの巻き方向もアキラルユニットの構造と対称性に依存して制御可能であることを実証した。
3. 主鎖が[4]ヘリセン骨格のみからなる全共役ラダーポリマーが、光学活性な溶媒中、ポリマー主鎖の吸収領域に明確な誘起円二色性 (CD) を示し、[4]ヘリセン部位にヘリシティを誘起できることを明らかにした。CD 強度は低温になるほど上昇し、非対称性因子 (g_{abs}) は光学的に純粋な[4]ヘリセン分子と同程度の値に達した。これは、ラダーポリマー中に組み込まれた[4]ヘリセンユニットのヘリシティが、ほぼ完全に制御されていることを示唆しており、ヘリカルグラフェンナノリボンの創成につながる重要な成果である。
4. 二種のキラルユニットと一種のアキラルユニットを定序配列した一方向巻きヘリカルラダーポリマーを合成し、ジアステレオメリックな繰り返し単位をもつ対のポリマーが、二次構造の違いを反映して、相補的なキラル識別能を示すことを明らかにした。

【代表的な原著論文情報】

- 1) [Tomoyuki Ikai](#), Atsuya Tanaka, Takumi Shiotani, Kosuke Oki, and Eiji Yashima, “Secondary Structure Modulation of Triptycene-Based One-Handed Helical Ladder Polymers through π -Extension of Achiral Segments”, *Organic Materials*, 05(04), 184-190 (2023).
- 2) Kosuke Oki, Wei Zheng, Eiji Yashima, and [Tomoyuki Ikai](#), “Optically-Pure Triptycene-Based Metallomacrocycles and Homochiral Self-Sorting Assisted by Ladder Formation”, *Chemical Communications*, 59(58), 8989–8992 (2023).
- 3) [Tomoyuki Ikai](#), Namiki Mishima, Takehiro Matsumoto, Sayaka Miyoshi, Kosuke Oki, and Eiji Yashima, “2,2'-Tethered Binaphthyl-Embedded One-Handed Helical Ladder Polymers: Impact of the Tether Length on Helical Geometry and Chiroptical Property”, *Angewandte Chemie International Edition*, 63(10), e202318712 (2024)