

原子・分子の自在配列と特性・機能
2020 年度採択研究者

2020 年度 年次報告書

廣瀬 崇至

京都大学 化学研究所
准教授

らせん状 π 共役分子の自在配列によるキラル分子機能の創出

§ 1. 研究成果の概要

本研究は、 π 拡張型のらせん状化合物を自在配列させることによって発現する革新的なキラル分子機能の開拓と創出を目的とするものである。本年度は、**らせん長さの異なる π 拡張型ヘリセン誘導体**の系統的な合成を行い、らせん長の伸長に伴う電子状態の変化について検討を行った。

希薄溶液中における吸収スペクトル測定から、最長波長の吸収極大波長が π 拡張型[5]ヘリセンの 529 nm から、 π 拡張型[9]ヘリセンの 809 nm まで**顕著に長波長化**する挙動が認められた。特に π 拡張型[9]ヘリセンの吸収末端が**近赤外領域の 1000 nm** にまで達することから、顕著に狭い HOMO-LUMO ギャップを持つことが示唆された。 π 拡張前の従来の[m]helicene では吸収帯の長波長化は認められないことから、図2に示す吸収波長の顕著な長波長化は **π 拡張型ヘリセンに特徴的な物性**であることが明らかとなった。量子化学計算の結果から、 π 拡張型ヘリセンの HOMO, LUMO は**らせん状分子骨格全体に非局在化**しており、分子骨格の中心付近にらせん状に大きく歪んだ電子軌道の空間分布が認められた。HOMO-LUMO ギャップの顕著な減少から、良好な有効共役長の増加を示唆された。

キラルカラムを用いた HPLC によって単離したエナンチオマーの円二色性 (CD) スペクトル測定の結果より、 π 拡張型[9]ヘリセンは 700–1000 nm における近赤外領域において 1%を超える円二色性吸収異方性を示し、これまで報告された有機分子の中でも極めて良好な長波長光応答性および円偏光選択吸収特性を示すことが明らかとなった。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Donor-Acceptor Type [5]Helicene Derivative with Strong Circularly Polarized Luminescence”, Chemistry Letters, vol. 50, No. 4, pp.804–807, 2021.
- 2) “Tuning Transition Electric and Magnetic Dipole Moments: [7]Helicenes Showing Intense Circularly Polarized Luminescence”, The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 12, No. 1, pp.686–695, 2021.