

原子・分子の自在配列と特性・機能
2020 年度採択研究者

2021 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、単結晶 X 線構造解析と量子化学計算結果を詳細に解析することで、顕著に狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ π 拡張型らせん状分子の電子状態が二重縮環型の oligo-phenanthrene 骨格に由来することを明らかにした¹⁾。具体的には、フェナントレン骨格の分子軌道係数が大きい結合位置(9,10 位)で隣接ユニットを共有結合させることで大きな π 電子間相互作用が達成され、結果としてらせん状骨格内側に all-*cis* 型の polyene 構造の電子状態が発現することが分かった。隣接するユニット間の大きな π 電子間相互作用は良好なキャリア伝導を実現する上で鍵となる電子状態であり、本研究で提案する π 拡張型らせん状分子が「らせん状分子ワイヤー」の基本骨格と呼べる分子構造を有していることを明らかにした。

また、らせん状分子末端にラジカル置換基(ニトロニルニトロキシド基)を導入した分子について量子化学計算を行うことで、ラジカル置換基間の交換相互作用の減衰定数 β_j の定量的な評価を行った²⁾。興味深いことに、従来のヘリセン($\beta_j = 0.39$)と比較して、 π 拡張型ヘリセンは2倍以上小さい減数定数($\beta_j = 0.16$)を有しており、all-*cis* 型の polyene 構造に対応する顕著ならせん状伝導経路が形成されていることが明らかとなった。以上の結果より、本研究で提案する π 拡張ヘリセン誘導体は「らせん状分子ワイヤー」としての物性発現が期待できると言える。

更に、分子骨格に all-*cis* 型の polyene 構造を持たない π 拡張型らせん状分子 tetrabenzo- $[f,jk,mn,r][7]$ helicene ($C_{44}H_{24}$) を新たに設計し、蛍光発光性の π 拡張型らせん状分子の合成と円偏光発光スペクトルの測定に成功した³⁾。合成した分子は二重縮環型の dibenzo- $[a,c]$ anthracene に対応する電子状態を有しており、僅か炭素原子 44 個からなる小さな分子骨格にもかかわらず近赤外領域で顕著な円偏光発光挙動($\Phi_f = 7.0\%$, $\lambda_{FL,max} = 652$ nm, $|g_{CPL}| = 2.7 \times 10^{-3}$)を示すことが明らかとなった。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Doubly Linked Chiral Phenanthrene Oligomers for Homogeneously π -Extended Helicenes with Large Effective Conjugation Length”, ChemRxiv, 2021, DOI: 10.26434/chemrxiv-2021-d9fsx (published on 4th April 2022 in Nature Communications, vol. 13, p.1475, 2022)
- 2) “Theoretical Investigation on Electron Transport Capabilities of Helically Twisted Molecules Based on Decay Constants of Exchange Interaction”, Chemistry Letters, vol. 51, No. 3, pp.256-259, 2022
- 3) “Logical Design of Small HOMO-LUMO Gap: Tetrabenzo- $[f,jk,mn,r][7]$ helicene as a Small-Molecule Near-Infrared Emitter”, Organic Letters, vol. 24, No. 2, pp.648-652, 2022