

原子・分子の自在配列と特性・機能  
2021 年度採択研究者

2021 年度 年次報告書
------------------

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

## § 1. 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.アントラセン及びフェニレンユニットを適切な位置で交互に連結した一連の動的軸性キラルな環化前駆体(最大で 20 種類のジアステレオマーからなる複雑な平衡混合物)を合成し、アルキン芳香環化(ラダー化)反応を行うことで、それぞれ一対のエナンチオマーに定量的かつ化学選択的に変換できることを見出した。詳細な構造解析の結果、C、S、M 字型のシングル、ダブル、トリプル拡張ヘリセンの生成を明らかにした。いずれも、キラル高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により光学分割でき、拡張ヘリセンの多重度が増加するにつれ、ラセンの反転障壁が高くなることを実証した。結果として、静的なヘリシティを有する初めての拡張ヘリセンの創成に成功した。さらに、光学的に純粋なトリプル拡張ヘリセンは、 $\pi$  共役骨格に由来する蛍光発光領域に巨大な円偏光発光(CPL)を示し、既報のヘリセン系化合物の中で、もっとも優れた CPL 特性を示すことを実証した。
- 2.光学活性な 6,6' 位連結型 1,1'-スピロピインダンユニットをポリマー主鎖に組み込むことで、分子認識に適した 1 nm 程度の不斉ナノ空孔を有する一方向巻き中空ヘリカルラダーポリマーの合成法を確立した。さらに、HPLC 用キラル固定相としての応用可能性も見出し、点、軸、面不斉化合物に対して優れた光学分割能を発現することも明らかにした。
- 3.「構成モノマーの対称性とラダー化反応の位置選択性に基づいた分子設計」と「キラル HPLC による光学分割技術」を融合し、アキラルユニットのみからなる光学活性な全共役ヘリカルラダーポリマーの合成に初めて成功するとともに、熱的に極めて安定なラセンキラリティに由来する巨大な円二色性を示すことを明らかにし、ポリマー主鎖の蛍光発光領域に CPL を発現することも見出した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Consecutively-Fused Single, Double, and Triple Expanded Helicenes”, *Natural Sciences*, vol. 2, No. 2, p.e20210047, 2022