

原子・分子の自在配列と特性・機能
2021 年度採択研究代表者

2022 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

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. 静的軸性キラルかつ光学活性な 1,2-ジナフチルベンゼン誘導体のアルキン芳香環化により、「7員環を含有する[6]ヘリセン 2 (>99% ee)」及び「[7]ヘリセン 3 (>99% ee)」の立体特異的、定量的、かつ同時合成に成功した。光学的に純粋な 2 種類のヘリセンは、反応中間体である動的な[4]ヘリセン化合物のラセン反転に伴って生成することも明らかにした。
2. 光学的に純粋なトリプチセン骨格を含有するラダー型ビス(ベンゾ[f]イソキノリン)配位子と白金(II)錯体との配位駆動自己集合により、ホモキラルなトリプチセンからなる初めての光学活性環状金属錯体の合成に成功した。ラセミの配位子が、完璧なホモキラルセルフソーティングを起こし、一対の鏡像の環状金属錯体に定量的に変換されることも見出した。対応する非ラダー型配位子を用いた比較検討から、ラダー骨格の導入が選択的な配位駆動自己集合に重要な役割を果たすことを明らかにした。
3. ポリアセチレンの側鎖の一部に動的キラルな光学活性[5]ヘリセン部位を導入することで、非常に強い不斉増幅を伴い、主鎖のラセンキラリティをほぼ完璧に制御することに成功した。主鎖と側鎖のヘリシティはいずれも動的であるが、主鎖のヘリシティは、側鎖ヘリセンが完全にラセミ化した後も記憶として安定に保持されるという興味深い結果も得られた。
4. 光学活性なアルキル基を側鎖に導入したキラルな全共役ラダーポリマーを合成し、これらが溶媒や温度などの外部環境に応答して、キラルな超分子ポリマーになり、巨大な円二色性および円偏光発光特性を示すことを見出した。分子分散状態では、明確な光学活性が観測されないことから、キラルポリマーの超分子形成に由来した光学活性であることを明らかにした。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “One-Handed Helical Tubular Ladder Polymers for Chromatographic Enantioseparation”, Wei Zheng, Kosuke Oki, Ranajit Saha, Yuh Hijikata, Eiji Yashima, Tomoyuki Ikai, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 62, No. 11, p. e202218297, 2023
- 2) “Stereospecific Synthesis of Enantiopure [6]Helicene Containing a Seven-Membered Ring and [7]Helicene via Acid-Promoted Stepwise Alkyne Annulations of Doubly Axial-Chiral Precursors”, Tomoyuki Ikai, Kosuke Oki, Shoya Yamakawa, Eiji Yashima, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 62, No. 18, p. e202301836, 2023
- 3) “Defect-Free Synthesis of a Fully π -Conjugated Helical Ladder Polymer and Resolution into a Pair of Enantiomeric Helical Ladders”, Tomoyuki Ikai, Sayaka Miyoshi, Kosuke Oki, Ranajit Saha, Yuh Hijikata, Eiji Yashima, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 62, No. 20, p. e202301962, 2023
- 4) “Amplification of macromolecular helicity of poly(biphenylacetylene)s composed of a small amount of chiral [5]helicene units”, Tomoyuki Ikai, Shun Anzai, Kosuke Oki, Eiji Yashima, *Journal of Polymer Science*, 2023, DOI: 10.1002/pol.2022065