

研究成果概要

1.研究課題

和文 分子ソレノイド構築に向けた部分開殻扇形分子の創成
英文 Creation of partially open-shell fan-shaped molecules for construction of molecular solenoids

2.申請者名(代表研究者)

氏名 廣戸 聡	ローマ字表記 HIROTO Satoru
所属大学・機関名 京都大学	英訳表記 Kyoto University
研究科専攻名・部課名等 人間・環境学研究所	英訳表記 Graduate School of Human and Environmental Studies
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3.研究目的、成果、今後の見通し

研究目的

ヘリセンは扇型構造をもつ有機分子であり、円偏光に対する吸収・発光の観点から盛んに研究されている。その中で、申請者は窒素元素をもつヘリセンである

aza[5]helicene の簡便合成を報告し、様々な誘導体を合成してきた (図 1)。さらに最近、aza[5]helicene のらせん

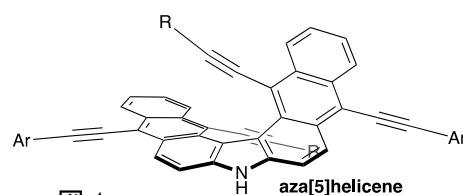


図 1.

の内側と外側にあるシリル基を選択的に脱離し、様々な置換基を導入できることを見出した。本研究は、この手法を用いてビラジカル性をもつ aza[5]helicene を合成するとともに、らせんのピッチを変化させることによる影響を検証することを目的として、研究を始めた。

研究成果

1. aza[5]helicene の連結による共役拡張オリゴマーの合成

当初の研究計画の合成戦略に従って、aza[5]helicene の外側のシリル基にラジカル性をもつ置換基の導入を試みたが、クロスカップリング反応が進行せず、合成が困難であることがわかった。そこで別のアプローチとして、aza[5]helicene を π 共役ユニットで連結した多量体を合成し、酸化することでラジカル状態の発生と安定性の評価を行おうと試みた。

まず、aza[5]helicene に対し、CsF を作用させることでらせん構造の外側のシリル基を一箇所のみ脱離した生成物を得た。これにさらにアルキニル基酸化的ホモカップリング反応を行うと、複雑な混合物となった。そこでまず、aza[5]helicene を光学分割した後、同様に脱シリル化・ホモカップリング反応を行うことで、単一の二量体を高収率で得た。この

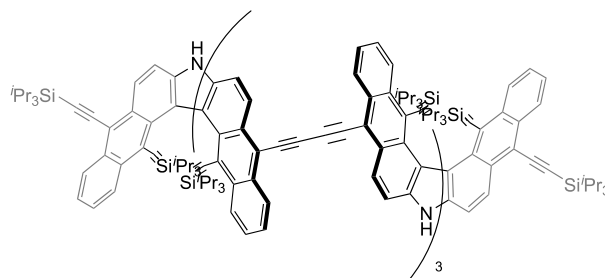


図 2. aza[5]helicene オリゴマーの構造式

二量体に対し、CsF を利用した脱シリル化を行ったところ、二量体の 6 種類あるシリル基のうち、一番外側のもののみが脱離した生成物を選択的に得ることに成功した。これをさらにホモカップ

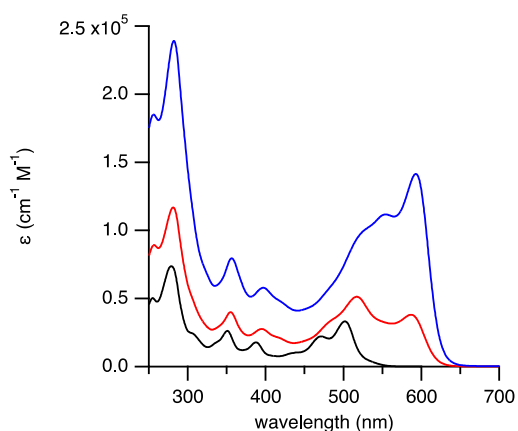


図 3. aza[5]helicene オリゴマーの吸収スペクトル

リングを行うことで、四量体の合成にも成功した。光化学測定を行ったところ、単量体よりも二量体の方が吸収スペクトルは長波長に現れたものの、 π 共役の拡張は四量体で頭打ちとなることがわかった。一方、発光強度は多量化に伴い増強し、その原因がアルキンの連結部位における分極の発生によるものであることが、光化学測定によりわかった。このことは多量体構築のみで分極らせん分子が構築できる可能性を示唆するものであり、単純な構造での分子設計を期待するものである。

2. aza[5]helicene の置換基による結晶状態での積層構造制御

本研究の最終目標は aza[5]helicene を整列させらせん型の超分子の構築にある。そこで、aza[5]helicene の置換基による固体状態での配列への影響を調べた。まず、選択的置換基変換反応により、aza[5]helicene のらせんの外側のアルキニル基に様々な電子供与性と電子求引性の置換基を導入した非対称 π 拡張アザヘリセンを合成した。吸収および発光スペクトル測定では、電子求引性置換基を導入したアザヘリセンにおいて、溶媒依存性が観測されたことから分子内電荷移動相互作用の存在が示唆され、分子に大きな双極子モーメントがあることを実験的に証明した。

さらに興味深いことに、単結晶において置換基に依存した分子配列を示すことを明らかにした。特に、片側にシリル基をもつ非対称 π 拡張アザヘリセン（図 4、化合物 2, 3, 4）は、結晶中

において、分子の双極子モーメントを揃えた向きに並び、カラム構造を形成することがわかった（図 5a）。 π 拡張アザヘリセンはらせん構造であるため、右巻きと左巻きの鏡像異性体が存在する。光学分割を行い、鏡像異性体の片方のみを結晶化したところ、結晶中で双極子モーメントを揃えて並んだ分子のカラム同士が、同じ方向に平行に並んだ構造をとることがわかった（図 5b）。このことはこの結晶が自発分極をもつことを示す。Hirshfeld 表面解析を行うことにより、この配列の形成は置換基と azahelicene 骨格の間に存在する分子間相互作用が大きく寄与していることを明らかにした。

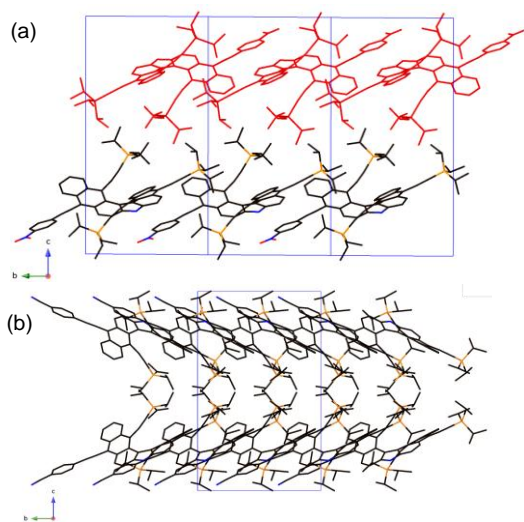


図 5. 非対称 aza[5]helicene の積層構造

今後の見通し

本研究を通して、aza[5]helicene の脱シリル化反応を用いることで導入した置換基により共役拡張や固体中での積層構造の制御ができることを見出した。一方で、電子供与性の置換基の導入が限定され、酸化耐性や酸化後の化学種の安定性に課題があることがわかった。今後はより酸化耐性の優れた類縁体の合成を検討し、置換基の適用範囲を拡大することで本来の目的である自在にピラジカル性が制御できる開殻分子の創成を狙いたい。

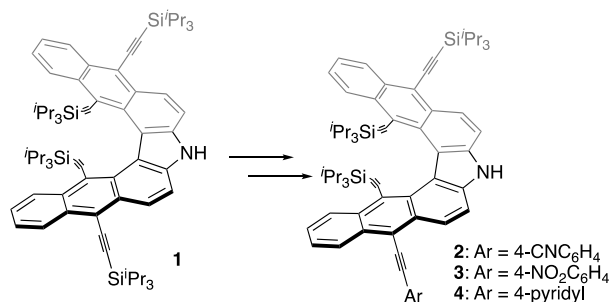


図 4. 非対称 aza[5]helicene の合成