

研究終了報告書

「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」

研究期間: 2020 年 12 月 ~ 2024 年 3 月

研究者: 廣瀬 崇至

1. 研究のねらい

黒鉛の単一原子層であるグラフェンは、優れた導電性・熱伝導性・構造耐久性を有することが報告されている。グラフェン原子層がらせん状に展開した「らせん状グラフェン」は、①らせん状の経路に沿った電子伝導 や ②バネ状の分子構造に由来する「しなやかな」機械的物性が期待できる。しかしながら、らせん状グラフェンは未だ人類が手にしたことのない物質であり、その分子機能の検証は未開拓な研究課題である。

本研究は、 π 拡張型のらせん状化合物 (π -Extended Helical Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HPAHs)) 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(図 1)。具体的には、らせん状のキラリティーを持つ π 共役分子を精密に自己集合させることによって、らせん状の電気伝導経路に由来する「分子ソレノイド特性」や、高い異方性を持つキラル場に由来する片方のスピンを持つ電子を選択的に透過させる「有機スピンフィルター特性」の発現が期待できる。従来の超分子化学分野の研究では、自己集積化に適した分子、すなわち、対称性が高く平面的な化学構造を持つ分子が利用されてきたが、本研究で目指すキラル分子機能を発現させるためには、らせん状に歪んだ分子骨格 を持ち、かつ、電子伝導性が高い化合物 を 戦略的に自己集積 させる必要がある。本研究では、(1) 多彩な分子構造を持つ π 拡張型らせん状化合物の合成法の開拓、(2) 特異的な電子物性と自己集合特性の解明、(3) ナノメートルサイズの分子ばねに由来するユニークな力学物性の創出に取り組んだ。

π 拡張型らせん状分子 (HPAHs)

【長波長感受性】【電子授受能力】【分子ばね】

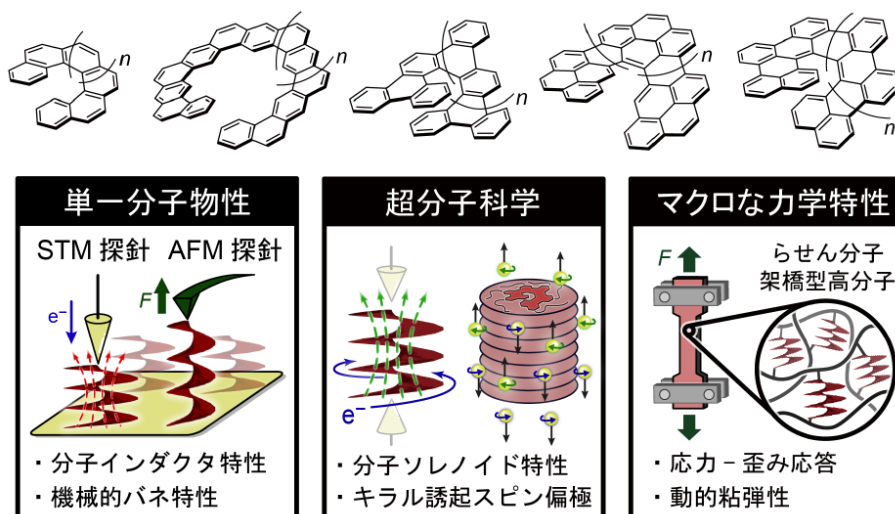


図 1. π 拡張型らせん状分子の分子構造と自在配列による機能開拓

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、様々な分子構造をもつらせん状 π 共役分子の合成を行い、特異的な電子物性の発現、キャリア伝導特性、自己集合特性、分子ばね構造に由来する力学特性を明らかにするための研究を行った。結果として、らせん状の π 共役構造を適切に設計することで、キラリティーを有する「らせん状分子ワイヤー」の基本骨格を提案することができた。また、奇数個の電子を持つ π 拡張型らせん状中性ラジカル分子を合成し、吸収端が 1200 nm 以上に及ぶ近赤外領域での光応答特性と、単結晶状態における一次元鎖状の反強磁性スピン-スピン間相互作用を明らかにした。さらに、らせん状化合物の分子末端を適切に化学修飾することで、片方のエナンチオマーのみからなるカラムナー型のキラル結晶パッキング構造が形成されることを見出した。また、らせん状分子末端の分子内相互作用を利用することで、特異な力学応答を示す分子ばね特性を示すらせん状化合物の分子設計指針の提案を行った。以下に代表的な成果について概要を報告する。

(2) 詳細

研究テーマ A 「らせん状 π 共役分子の合成」

有機 π 共役系の共有結合を介した分子内電荷キャリア輸送において、隣接するユニット間の大きな π 電子間相互作用が良好なキャリア伝導の鍵となる。本研究では、二重縮環型 oligo-phenanthrene 骨格に由来する π 拡張型らせん状分子が、キラリティーを有する「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することを明らかにした (Nat. Commun. 2022) (図 2)。

これまでに直線状の分子ワイヤーとして報告されてきたアセチレンユニット

が連結した polyynes やナフタレンユニット ($n_{\text{ring}} = 2$) が連結した rylene が報告されている。良好な分子ワイヤー特性が発現する分子構造では、分子軌道係数の大きな結合位置で隣接ユニットが結合されていることに由来して、分子長が伸長するにしたがって HOMO-LUMO ギャップが顕著に狭くなる挙動を示すと説明できる。同様の観点から、本研究で報告した π 拡張型らせん状分子では、V 字型の分子構造を持つフェナントレン ($n_{\text{ring}} = 3$) を基本骨格として軌道係数が大きい結合位置 (9,10 位) で隣接ユニットが結合することで大きな 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 構造の電子状態の寄与が見られることに由来して HOMO-LUMO ギャップが顕著に狭くなったと説明できた。

単一分子電極間に π 拡張型らせん状分子を配置して電圧を印加した場合、分子骨格内部のどの部分がキャリア伝導の経路となるのかを明らかにするために、量子化学計算を用いた評価を行ったところ、all-cis 型の polyene 構造に対応するらせん状構造の内側に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 (Chem. Lett. 2022)。

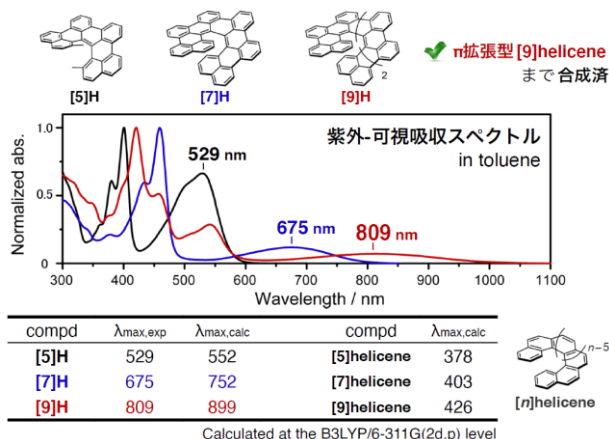


図 2. π 拡張型らせん状分子の吸収スペクトルとらせん長さに依存した吸収帯の長波長化

π 拡張型ヘリセン誘導体の単一分子物性の実測を行うためには、分子末端に選択的に置換基を導入する有機合成手法の開拓が必要である。本研究では、らせん状分子末端にブロモ基、シアノ基およびピリジル基を持つ一連の π 拡張型[7]ヘリセン誘導体の合成に成功した(図 3)。シアノ基およびピリジル基は金表面での選択的な相互作用が期待できることから、走査型トンネル顕微鏡を用いた単一分子物性の測定が期待できる。

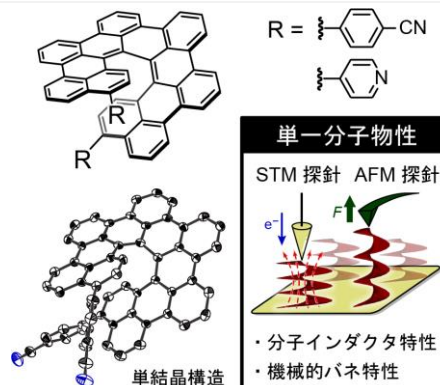


図 3. らせん状分子末端への置換基導入と単結晶構造

π 拡張型[7]ヘリセン誘導体のらせん状分子末端にさらにベンゼン環を縮環した化合物では、電子共鳴構造の変化によってフロンティア軌道分布がらせん状分子骨格の外側に非局在化することや、 π 拡張型ヘリセン骨格の外周部位にベンゼン環を縮環することで光励起状態における無輻射失活過程が効率的に抑制され、良好な発光性を示すことが明らかとなった。

らせん状 π 共役化合物は、優れた円偏光発光 (CPL) 特性を示すことが期待できる。本研究では、電磁波の磁場振動部分と物質との相互作用(遷移磁気双極子強度)に着目することで、高い発光性と高い円偏光発光特性を両立するヘリセン誘導体の合成に成功した。量子化学計算結果に基づいて磁氣的に許容な遷移を設計することで、従来分子の約 20 倍に相当する優れた円偏光発光特性を達成した (*J. Phys. Chem. Lett.* **2021**)。また、「8 の字型」の π 共役化合物の合成と物性評価を行い、理論的に予測される通り、円偏光発光の非対称性因子 (g 値) が 1.5×10^{-2} に達する優れた円偏光発光特性を示すことを実証した (*Org. Lett.* **2020**)。

研究テーマ B 「らせん状中性ラジカルの合成」

偶数個の電子を持つ閉殻分子は、化学的に安定である一方で分子間相互作用が弱い特徴がある。これに対して、奇数個の電子を持つ開殻分子は、不対電子に由来して強い分子間相互作用や固体状態での高いキャリア移動度が期待できる。本研究では、 π 拡張型[4]ヘリセンと π 拡張型[6]ヘリセンの合成と分光学的な物性調査

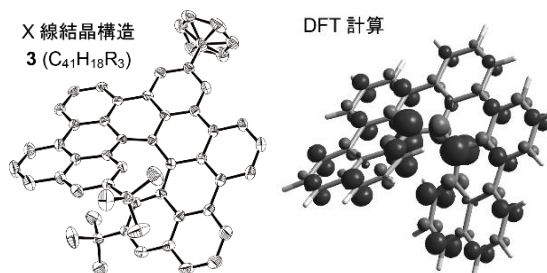


図 4. らせん状中性ラジカル分子の単結晶構造とスピン密度分布の量子化学計算結果

を行った(図 4)。 π 拡張型[6]ヘリセンは、吸収端が 1200 nm 以上に及ぶ近赤外領域の光応答性を示した。また、単結晶 X 線構造解析と SQUID 測定の結果から、一次元鎖モデルで説明される反強磁性のスピン-スピン間相互作用が確認された。本研究で合成した一連の π 拡張型らせん状化合物の酸化還元電位の測定を行い、らせん状中性ラジカル分子が、特に優れた電子授受特性を示すことを明らかにした。

研究テーマ C 「カラムナー型キラル集積構造」

らせん状化合物の分子末端の適切な化学修飾は、(a) 分子間相互作用の設計に基づく自在配列制御 と (b) 分子間相互作用の増強 の観点から重要である。分子末端に分子間相互作用部位を導入したヘテロ[9]ヘリセンは、X 線単結晶構造中で有意な分子間相互作用が見られ、片方のエナントオマーのみからなる単結晶構造において、カラムナー型の結晶パッキング構造を持つことが明らかになった(図 5)。密度汎関数法による移動積分の量子化学計算により、電子キャリアをより良好に輸送する n 型のキャリア輸送特性を示すことが示唆された。

本研究で確認されたらせん状 π 共役化合物からなるキラルカラムナー型集積構造に由来する、特徴的な固体物性についての調査を行うために、複数の共同研究を進行中である。

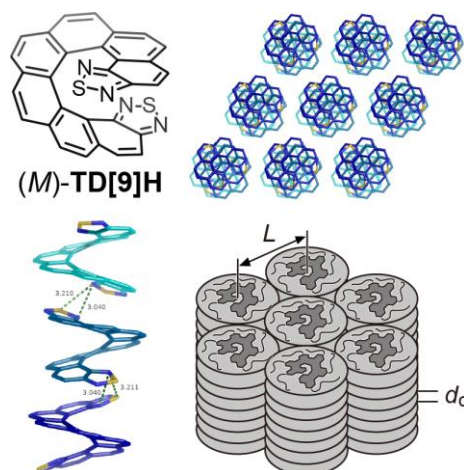


図 5. 分子末端にヘテロ環構造を持つらせん状分子の単結晶構造

研究テーマ D 「らせん状 π 共役骨格に由来する分子ばね特性」

らせん状 π 共役構造を持つ分子骨格は「分子ばね」として見なすことができ、「しなやかな」力学物性の発現が期待できる。本研究では、らせん状分子末端の外側に芳香族環を縮環した分子の合成を行い、単結晶 X 線構造解析と理論化学計算を用いた力学特性の調査を行った。密度汎関数法による計算結果から、[9]helicene はらせん層間の相互作用に由来して、[7]helicene と比較して顕著に大きな分子ばね定数を示すこと、また、らせん構造の外側に π 拡張した誘導体について、分子末端部分の分子内相互作用に由来して「非線形の力学特性」が発現することを明らかにした。本研究で得られた多様な分子ばね特性を示す誘導体を用いて高分子材料を創製することで、ナノスケールのらせん状分子構造に由来するマクロスコピックな力学特性の発現が期待できる。

さががけ研究領域内外の研究者や産業界との連携

【さががけ研究領域内での連携】

1. 自在配列 2 期生 塩貝純一研究者 と「固体状態におけるらせん状化合物の電導特性」について共同実験を実施した。
2. 自在配列 2 期生 石割文崇研究者 と「キラルトルキセン誘導体の三重項状態からの円偏光発光特性の理論解析」について共同研究を実施した。
3. 自在配列 3 期生 今井みやび研究者 の所属機関(理化学研究所)を訪問し、「らせん状化合物の単一分子 STM 測定」について共同研究ディスカッションを行った。

【さががけ研究領域外での連携】

1. 未来材料 1 期生 筒井祐介研究者 と「時間分解マイクロ波電導度(TRMC)測定法を用いたらせん状化合物の固体状態におけるキャリア移動度評価」についての共同実験を

実施した。

2. 分子科学研究所 解良聡教授 と「らせん状化合物の二次元蒸着膜における光電子分光評価」についての共同研究を実施した。
3. 京都大学化学研究所 山田容子教授と「らせん状化合物の単結晶状態における有機電界効果トランジスタの作成とキャリア移動度評価」について共同研究を実施した。

3. 今後の展開

(1)「らせん状キラル電子伝導特性」について

本研究で見出した「らせん状分子ワイヤー」の基本的な分子骨格と分子設計指針のコンセプトを基盤として今後の研究を展開することで、らせん状の電子伝導経路に電流を通過させた際のナノスケールでの誘導磁場の発生「分子ソレノイド特性」や高効率なスピン偏極電流の発生「有機スピンフィルター特性」の実現が期待できる。らせん状中性ラジカルの近赤外応答特性と良好な電子授受特性は、電荷移動相互作用に由来する「キラル有機伝導体」の構築への応用展開が期待できる。分子末端に選択的に置換基を導入した π 拡張型らせん状分子を系統的に合成し、単一分子レベルおよび分子集積構造での電気伝導特性の調査を進めることで、10年後にはらせん状化合物の分子構造とキラル電気伝導物性の関係性について明確な知見が得られ、20年後にはキラリティーとスピン状態を最大限に活用する次世代のオプトエレクトロニクス技術の社会実装に繋がると期待できる。

(2)「円偏光選択応答性」について

π 拡張型らせん状分子のキラルな集積構造に着目すると、左右円偏光に選択的キラル光応答機能が期待できる。片方の円偏光のみと選択的に応答する「理想的なキラル光学材料」を創出するためには、(a) 遷移磁気双極子モーメント強度を数桁増強させる単一分子/超分子設計指針の確立 と (b) 励起状態における無輻射失活過程の抑制技術についての革新的な進展が必要であり、解決すべき課題が多く想定される。今後5年～10年後のタイムスパンで、まずは極低温・単一分子スケールでの研究を探求することで、光の角運動量(円偏光モード)を用いた量子演算アルゴリズムの実現に繋がる基盤となる知見が得られることを期待する。

(3)「分子ばねに由来する力学物性」について

本研究で得られた研究成果から、[1] 分子ばね定数を数桁オーダーで制御できる分子設計指針を確立でき [2] 「非線形な力学特性」を示す分子構造 についての知見が得られた。今後、高分子材料との複合実験を行うことで、らせん状分子の分子ばね伸縮に対応する低振動モードが、高分子材料の力学的物性(レオロジー)に与える影響を調査したい。今後 5～10年後のタイムスパンで、多様な力学特性を示すらせん状 π 共役分子を戦略的に組み合わせることで、高分子材料に「強靱さ」と「しなやかさ」を両立することが可能になり、従来の高分子材料の力学特性を格段に向上させる技術の創出が期待できる。将来的に、金属材料やセラミック材料に迫る強靱さを持つ高分子材料が得られれば、車両や飛行機、宇宙開発用シャトルの大幅な軽量化と安全性の向上に直結し、省資源・省コスト・省エネルギー化を可能とする理想的な持続可能社会の実現に貢献する。

以上のように、 π 拡張型らせん状分子の自在配列を基盤とする「キラル分子機能」の創出を

探求することで、将来的に幅広い応用展開が期待できる。本研究で得られた研究成果に基づき今後更に研究を展開することで、豊かな社会を実現するための新技術の創出につなげたい。

4. 自己評価

本さがけ研究期間中における「 π 拡張型らせん状化合物」の合成と物性測定を通して、(1) らせん状 π 共役系に由来する「らせん状分子ワイヤー特性」の発現、(2) らせん状中性ラジカル構造に由来する特徴的な「近赤外光応答特性」と「良好な電子授受特性」、(3) 分子末端修飾による「ヘキサゴナルカラムナー型結晶パッキング構造」の実現、(4) 「非線形な力学特性を示す分子ばね構造」の提案 といった、さがけ研究開始当初の段階では想定していなかった多くの予想外の発見があった。研究実施体制に不足はなく、さがけスタートアップ支援制度を含めて研究費を適切に執行することができ、本研究を円滑に推進する研究環境を整備することができた。

本研究では、らせん状化合物のエナントマーからなる「ヘキサゴナルカラムナー型」の結晶パッキング構造を複数の誘導体について見出すことに成功した。「平面的な配列しやすい分子」を用いた自己集合の研究が大多数であった従来の超分子科学とは対照的に、本研究では「3次元に歪んだ機能性分子を自在配列させる」ことを可能にする 次世代の超分子科学 の研究概念を見出した。本研究を今後更に展開することで、「(1) 分子内の π 共役構造を精密に設計し、さらに (2) 超分子構造での分子間相互作用を適切に増強する」という、階層的な「自在配列」の研究コンセプトを確立し、科学技術および社会・経済への大きな波及効果を生み出したい。本さがけ研究を通して、文部科学大臣表彰 若手科学者賞の受賞に繋がり、多くの招待講演の貴重な機会をいただくきっかけとなった。本さがけ研究を通じて「らせん状化合物を基盤とするキラル分子機能の創出」を可能とする基盤技術を確認することができたと評価している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:6件

1. Y. Nakakuki, **T. Hirose**, H. Sotome, M. Gao, D. Shimizu, R. Li, J.-y. Hasegawa, H. Miyasaka, and K. Matsuda, “Doubly Linked Chiral Phenanthrene Oligomers for Homogeneously π -Extended Helicenes with Large Effective Conjugation Length”, *Nature Communications*, 13, 1475 (2022).

π 拡張型ヘリセン誘導体の HOMO-LUMO ギャップが、らせん分子長の増加に伴い顕著に減少する挙動を明らかにした。V 字型の構造を持つ phenanthrene を基本骨格とすることで、骨格内側に all-cis 型の polyene 構造の電子状態の寄与が見られること明らかにした。従来報告されてきた polyyne や rylene を基本骨格とした場合は「直線状」の分子ワイヤーが得られることとは対照的に、二重縮環型 oligo-phenanthrene の分子構造が「らせん状分子ワイヤー」の基本骨格として利用できることを提案した。

2. H. Kubo, **T. Hirose**, T. Nakashima, T. Kawai, J.-y. Hasegawa, and K. Matsuda, “Tuning Transition Electric and Magnetic Dipole Moments: [7]Helicenes Showing Intense Circularly

Polarized Luminescence”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12, 686–695 (2021).

電磁波の磁場振動部分と物質との相互作用(遷移磁気双極子強度)に着目することで、高い発光性と高い円偏光発光特性を両立するヘリセン誘導体の合成に成功した。量子化学計算結果に基づいて磁氣的に許容な遷移を設計することで、従来分子の約 20 倍に相当する優れた円偏光発光特性を達成した。「キラルな分子構造のどの部分が遷移磁気双極子強度に寄与するのか」を可視化する独自の遷移双極子密度の解析法を開拓し、大きな磁気双極子強度を達成するための一般的な分子設計指針を明らかにした。

3. H. Kubo, D. Shimizu, **T. Hirose**, and K. Matsuda, “Circularly Polarized Luminescence Designed from Molecular Orbitals: A Figure-Eight-Shaped [5]Helicene Dimer with D_2 Symmetry”, *Organic Letters*, 22, 9276–9281 (2020).

分子構造の対称性(群論)の観点から、優れた円偏光発光を示すキラル発光色素の提案を論理的に行った。直交した 2 回回転対称軸(C_2 軸)を持つ「 D_2 対称性」の化合物は、遷移電気双極子モーメント (μ) と遷移磁気双極子モーメント (m) が必ず平行になるという選択則を持つことに着目した。本研究では「8 の字型」の π 共役化合物の合成と物性評価を行い、理論的に予測される通り、 g 値が 1.5×10^{-2} に達する優れた円偏光発光特性を示すことを実証した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

1. (招待講演) Takashi Hirose, “Homogeneously π -Extended Helicenes as Helically Twisted Chiral Molecular Wires”, The 15th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2023), National Taiwan University, Taipei, Taiwan. (2023 年 11 月 1 日)
2. (招待講演) Takashi Hirose, “Doubly Linked Chiral Phenanthrene Oligomers for Homogeneously π -Extended Helicenes with Large Effective Conjugation Length”, The 4th International Symposium on the Synthesis and Applications of Curved Organic π -Molecules and Materials (Curo- π 4), Peking University, Beijing, China (Hybrid meeting, Online). (2022 年 9 月 28 日)
3. (招待講演) Takashi Hirose, “Development of Circularly Polarized Luminescence (CPL) Properties Using Helical Aromatic Compounds”, International CREST-CPL Conference in Awaji, Japan (ICCC-2022), Awaji, Hyogo, Japan (Hybrid meeting, On-site). (2022 年 3 月 4 日)
4. (受賞講演) 廣瀬 崇至, “Development of Highly Efficient Photophysical and Photoresponsive Functions Based on Rational Designs of π -Conjugated Compounds”, 光化学協会 2021 年光化学討論会 (Online meeting). (2021 年 9 月 14 日)

【受賞】

1. 令和4年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2022年4月8日)
業績名：「らせん状分子の光機能と機械的物性に関する研究」