

5. ラダー・ラセン・超分子の構造特性を併せ持つ新材料の創製と応用展開

名古屋大学大学院工学研究科 准教授 井改 知幸

概要

本研究では、ラダー構造、らせん構造に加え、超分子的な構造制御特性を兼ね備えた新材料の創製を目的として、研究を進めた。対象として着目したのは[4]ヘリセン骨格である。[4]ヘリセンは、立体配置が動的に変化する性質をもつため、これまでキラル材料への応用は困難と考えられてきた。本研究では、適切に設計した前駆体高分子を合成し、酸促進型アルキン芳香環化反応を用いることで、主鎖に動的ヘリシティを有し、かつ構造欠陥のないポリ[4]ヘリセンナノリボンの合成に成功した。得られた高分子は、連続縮環に由来するラダー状骨格を有しており、光学活性な溶媒中では右巻きまたは左巻きに片寄ったらせん構造を形成することを見出した。さらに、このらせん形成に伴って円偏光発光を示し、用いる溶媒によってCPL符号を切り替えられることも明らかにした。また、分子動力学（MD）計算により、各[4]ヘリセン単位の反転挙動が主鎖全体のらせん構造の形成と連動していることが示され、協同的ならせん形成機構に関する重要な知見が得られた。今後は、らせん構造のさらなる安定化と高機能化を進めることで、光機能材料への展開を図る予定である。なお、本研究を進めるにあたり、財団助成金は合成、測定、計算を一体的に推進するうえで大きく寄与した。

背景および目的

ヘリセンは、らせん状に縮環した芳香族化合物であり、キラル光学材料や不斉触媒の分野において高い応用可能性を有している。一方、最小のヘリセンである[4]ヘリセンは、らせん反転障壁が低く、溶液中で右巻きと左巻きが速やかに入れ替わるため、立体配置が不安定である。そのため、これまで安定なキラル材料の構成要素としてはほとんど利用されてこなかった。グラフェンナノリボンは、幅やエッジ構造に応じて光学的・電子的特性を精密に調整できる有望な炭素材料であり、近年ではヘリセンユニットを組み込んだ非平面構造の導入によって、新たな機能の開拓が進められている。しかし、既存研究の多くは、共有結合的に静的キラルなヘリセンを組み込む手法に依拠しており、超分子的相互作用を利用してらせんの向きを動的に制御した例は見られなかった。本研究では、立体配置が可逆的に切り替え可能な[4]ヘリセン単位を主鎖に連続的に導入した新規ポリ[4]ヘリセンナノリボンを創製し、外部のキラル環境に応答して一方向巻きのらせん構造を協同的に誘起できるかを検証することを目的とした。併せて、欠陥のない精密合成法を確立し、動的ならせん制御と円偏光発光機能を兼ね備えた新しいキラル炭素材料の設計指針を得ることを目指した。

方法

本研究では、動的キラルなポリ[4]ヘリセンナノリボンの合成可能性を検証するため、まず2量体および4量体に相当する[4]ヘリセンオリゴマー分子の合成を行った。具体的には、ナフタレン骨格にエチニル基を導入した前駆体を設計し、トリフルオロ酢酸（TFA）を用いた酸促進型アルキン芳香環化反応を行うことで、[4]ヘリセンユニットが連続的に縮環した**4**および**8**を定量的かつ完璧な化学選択性で得た。得られた化合物については、1D・

2D NMR、IR、高分解能質量分析により構造を確認するとともに、**4**については単結晶 X 線構造解析を行い、目的とする縮環ヘリセン骨格が形成されていることを明らかにした。続いて、ポリ[4]ヘリセンナノリボン系への展開として、ジブロモ体 (**1**) とジボロン酸エステル体 (**6**) を用いた Suzuki-Miyaura カップリング共重合により前駆体高分子 **9** を合成した。さらに、SEC 分取により分子量分布を調整した後、同様のアルキン芳香環化により、**10** へと変換した。生成した高分子は、SEC、MALDI-TOF-MS、1D・2D NMR、IR、吸収・発光スペクトル測定により総合的に評価し、アルキン部位の完全な消失と、欠陥のないポリ[4]ヘリセンナノリボン骨格の形成を確認した。加えて、光学活性溶媒中におけるキラリティー誘起挙動を分光学的に検討するとともに、16 量体モデルを用いた MD 計算および DFT 計算を実施し、各 [4]ヘリセン単位の反転挙動と高分子主鎖全体のらせん性との協同効果について検討した。

結果および考察

本研究では、まず[4]ヘリセンが連続して縮環したナノリボン骨格を、欠陥なく構築できるかを検証した。

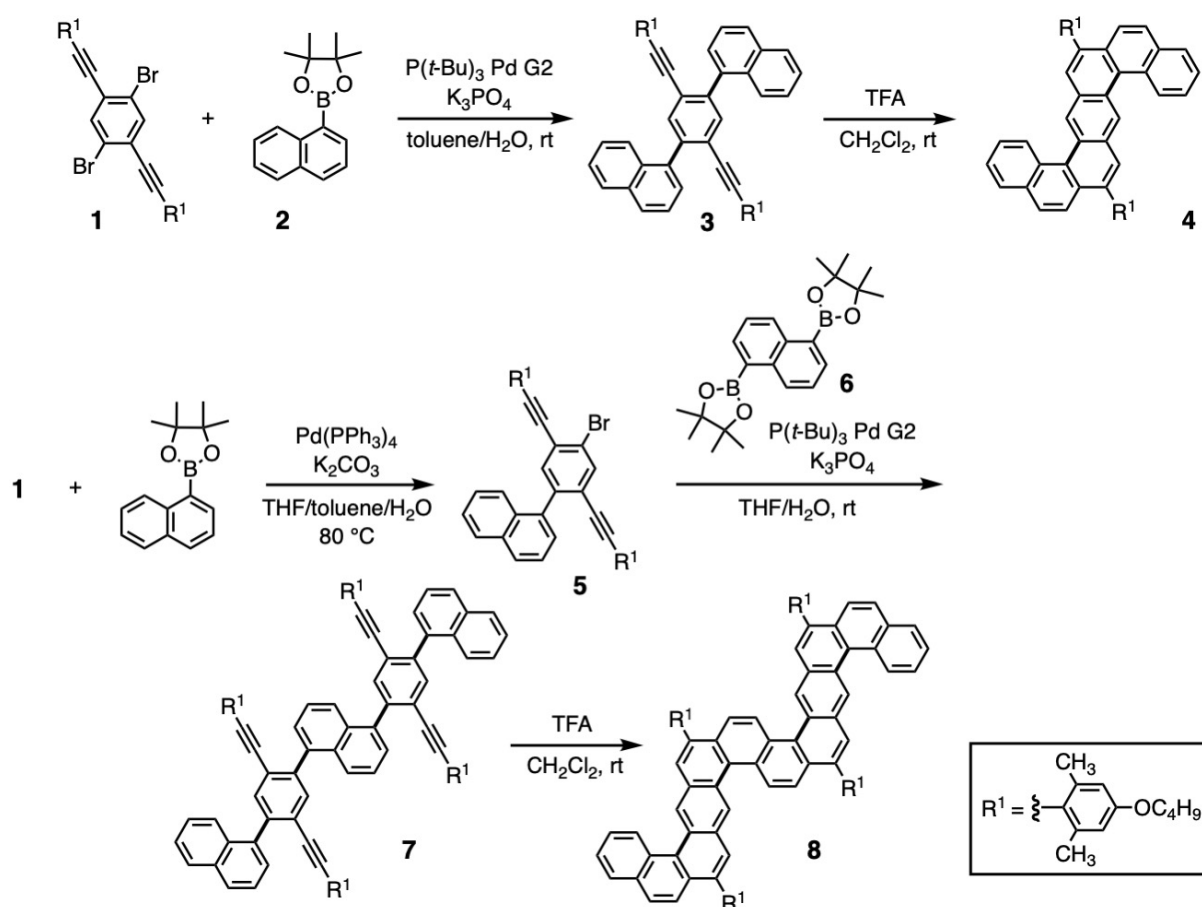


図 1. [4]ヘリセンオリゴマー分子 (**4** および **8**) の合成

低分子モデル化合物である **4** および **8** を用いた検討の結果、ブレンステッド酸として TFA を用いたアルキン芳香環化はほぼ完璧な化学選択性をもって進行し、副反応を伴うことなく目的生成物を与えた。さらに、**4** については単結晶 X 線構造解析により、連続縮環したダブル[4]ヘリセン構造の形成を明確に確認した。これらの結果から、本反応が動的ならせん性を有する[4]ヘリセン骨格の連続精密構築に有効であることが示された。次に、この知見を高分子系へ展開し、前駆体高分子 **9** の環化によってポリ[4]ヘリセンナノリボン **10** を合成した。

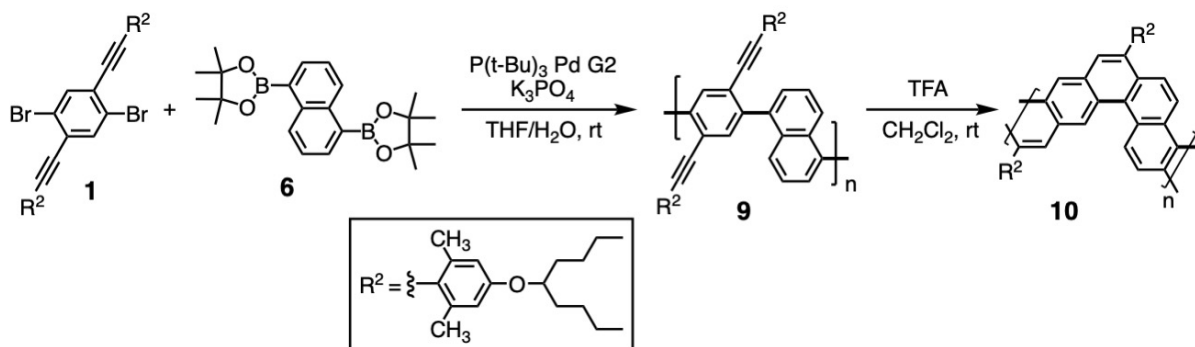


図2. ポリ[4]ヘリセンナノリボン **10** の合成

各種分析の結果、アルキン部位の消失と規則的な高分子構造の形成が確認された。また、NMR、IR、質量分析などの結果は、主鎖全体に渡って欠陥のない ポリ[4]ヘリセンナノリボン構造 が形成されたことを支持するものであった。さらに、吸収・発光特性の評価から、低分子モデル化合物から高分子へと共役系が拡張するにつれて、吸収および発光領域が長波長側にシフトすることが確認された。

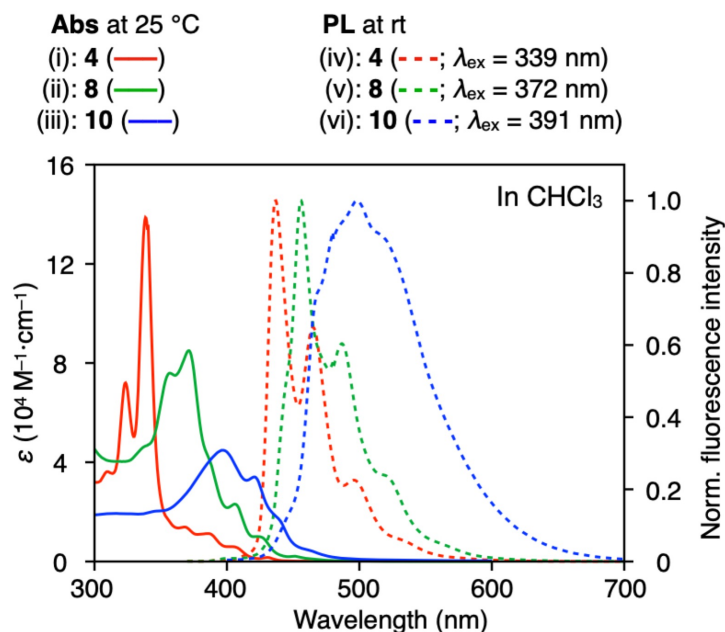


図3. **4**, **8** および **10** の吸収および蛍光スペクトル (クロロホルム、25 °C)

計算化学的解析においては、MD 計算により、**10** の主鎖中で[4]ヘリセン単位の変転が生じる一方で、同一巻き方向の単位が連続するドメインが形成されやすいことが示された。さらに、DFT 計算からは、隣接する[4]ヘリセン単位のキラリティが同一にそろった方が安定であることが示唆された。すなわち、**10** は単なる[4]ヘリセンの集合体ではなく、主鎖全体として協同的ならせん性を発現する動的な高分子であることが明らかとなった。実験的にも、**10** はキラル溶媒中で明瞭な誘起円二色性 (ICD) を示した。特に (-)-β-pinene を用いた場合に強い誘起効果が観測され、溶媒のキラリティを使い分けることで ICD の符号が反転した。また、希釈やろ過後も強度に大きな変化が見られなかったことから、この現象は凝集体形成によるものではなく、分子分散状態における一方向きらせん誘起に由来するものと結論づけられた。さらに、前駆体高分子 **9** や構造異性体 **11**、低分子モデル化合物 (**4** および **8**) では同様の挙動がほとんど認められなかったことから、連続縮環した高分子主鎖においてのみ、弱いキ

ラル溶媒和が協同的に増幅され、[4]ヘリセン単位が一方向巻きに片寄ったらせん構造に制御されることが明らかとなった。

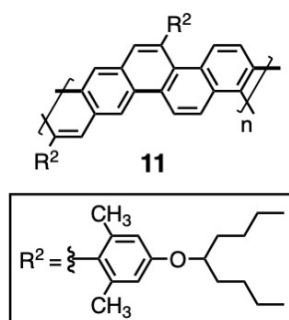


図 4. 共平面ラダーポリマー **11** の構造

これは、非共有結合性相互作用によってグラフェンナノリボンの一方向らせんを誘起した初めての例として重要である。**10** は(-)- β -pinene を含む溶媒中で円偏光発光 (CPL) も示し、比較的高い発光異方性を示した。加えて、用いる光学活性溶媒のキラリティを変えることで CPL の符号を反転でき、単一材料から左右両方の円偏光を切り替えて発生させられることも明らかとなった。

以上の結果より、本研究では、これまで立体配置の不安定さからキラル材料への応用が難しかった[4]ヘリセンを、協同的ならせん誘起能と発光機能を兼ね備えたナノリボン材料へと展開できることを示した。これは、ラダー構造、らせん構造、超分子的構造制御特性を統合した新たな動的キラル炭素材料の設計指針を与える成果である。今後は、誘起したらせんの記憶化、室温における安定性の向上、溶媒以外の外部刺激による制御法の開拓を進めることで、スイッチャブルな光機能性炭素材料への応用展開が期待される。

(完)

発表論文

- 1) Ikai, T., Inagaki, H., Oki, K., Yoshida, M., Pirillo, J., Hijikata, Y., Yashima, E., Dynamic helical poly[4]helicene nanoribbon, *Research Square*, 2026, DOI: 10.21203/rs.3.rs-7760059/v1.
- 2) Ikai, T., Nishino, K., Kawabata, N., Oki, K., Hara, M., Takeoka, Y., Yashima, E., Ladderization: A Powerful Strategy for Controlling Supramolecular Helical Ordering, Amplifying Asymmetry, and Emerging and Enhancing Circularly Polarized Luminescence. *ChemRxiv*, 2026, DOI: 10.26434/chemrxiv-2026-0hz7r.