

キラリティーを持つ多環芳香族化合物の合成と分子機能の開拓

京都大学化学研究所 廣瀬 崇至

π 拡張型の分子骨格にキラルな歪みを加えることで、キラリティーを持つ電子状態に由来するユニークな物性の発現が期待される。しかしながら、「大きな π 共役系」と「キラリティー」を兼ね備えた芳香族化合物については、現段階で報告例が限られている。近年の有機合成化学の発展に伴って、【キラリティーを持つ大きな π 共役化合物】の合成と物性評価の機運が高まっている。本研究では、 π 拡張型キラル化合物の合成を行い、キラルな分子構造に特徴的な分子機能の調査を行った (Figure 1)。

π 拡張型 1,1'-ビナフチル誘導体 (**1**) は、良好な発光量子収率 ($\phi_f = 64\%$) を有し、450 nm 付近において高効率な CD および CPL を示した ($|g_{CD}|, |g_{CPL}| \sim 5 \times 10^{-3}$)^[1]。ヘキサベンゾコロネンをらせん状に展開した π 拡張型[7]ヘリセン誘導体 (**2**) は、約 800 nm に吸収端を有する長波長光応答性と円偏光吸収の非対称因子 $|g_{CD}| = 1.6 \times 10^{-2}$ という高いキラル光学特性を示した。フェムト秒過渡吸収分光測定から **2** の励起状態寿命は約 1.2 ps であり、[7]ヘリセンと比較して 10^4 倍におよぶ超高速の励起状態ダイナミクスを示すことを明らかにした^[2]。ベンゼン環が正六角形状に縮環したケクレンをらせん状に展開した π 伸長型ヘリセン誘導体 (**3**) は、分子ばね伸長の力の定数が[7]ヘリセンと比較して約 10 分の 1 であり、大きならせん径に由来して「非常に柔らかい分子ばね」として振る舞うことを明らかにした^[3]。以上のように、均一に π 共役系を拡張したらせん型芳香族分子が「世界最高レベルの優れたキラル分子機能」や「高い柔軟性を持つ分子ばね材料」を実現する上で有用であることを示した。

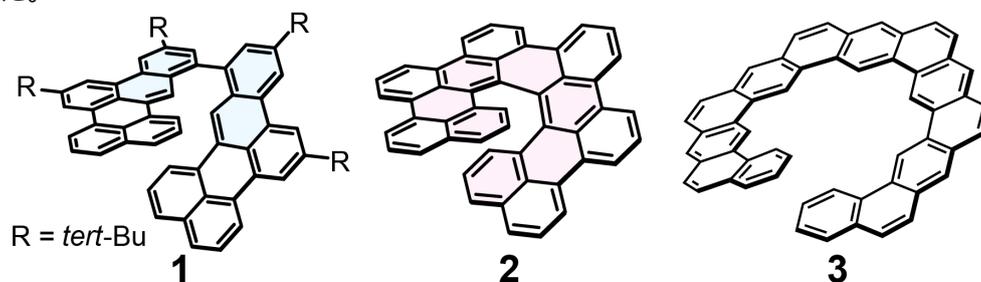


Figure 1. Chemical structures of π -extended chiral polycyclic aromatic hydrocarbons.

参考文献

- [1] Y. Uchida, T. Hirose, K. Matsuda et al., *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2118–2121.
- [2] Y. Nakakuki, T. Hirose, K. Matsuda et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4317–4326.
- [3] Y. Nakakuki, T. Hirose, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15461–15469.

共催
プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命アンサンブル」
エネルギー物質科学研究センター
新学術領域「 π 造形科学」
TIA かけはし