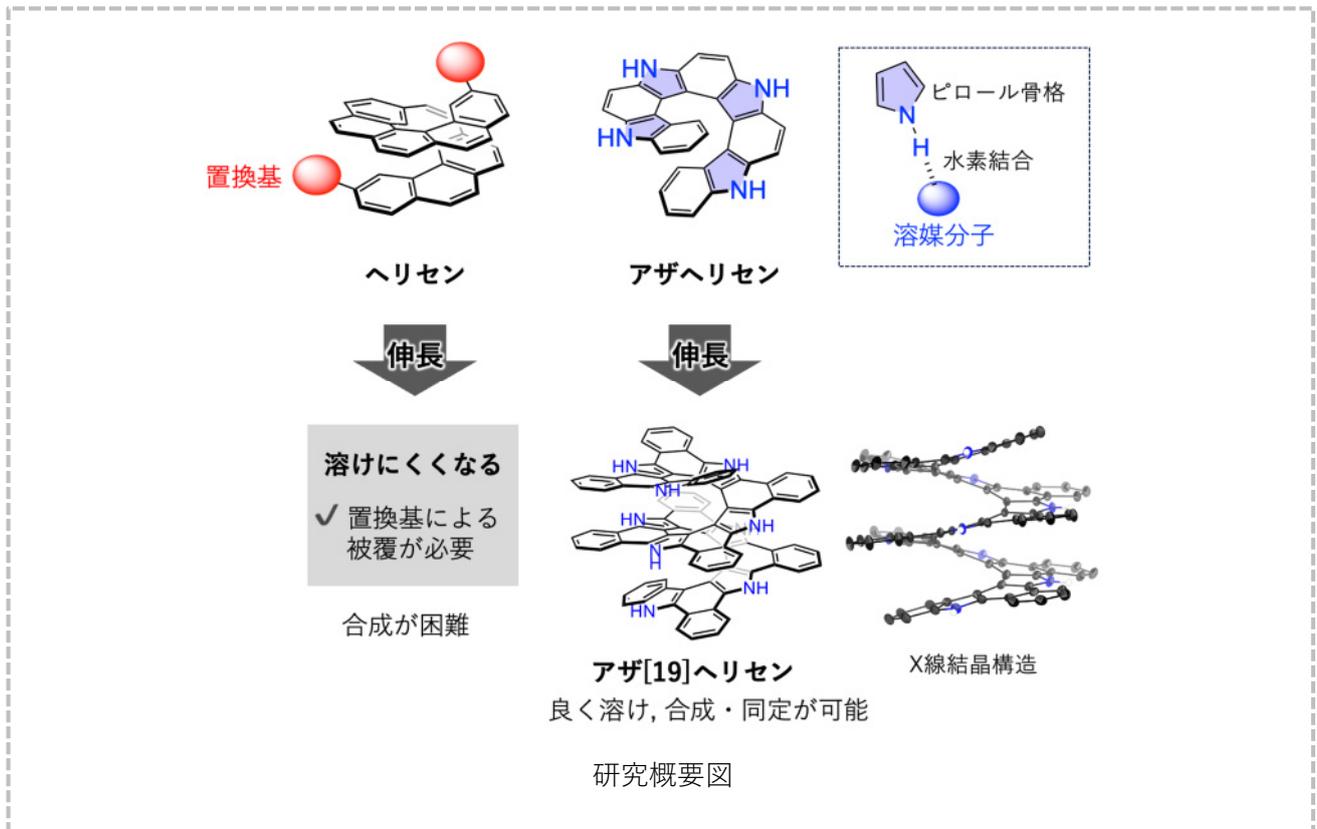


世界最長レベルのヘリセンの合成

—置換基で覆わない新たな分子合成指針の実証—

概要

有機化合物の合成は多くの場合溶液中で行われます。また、得られた化合物の基本的な物性も溶液として調べることが多く、溶媒に溶けない化合物は研究を進めることが困難です。物質が溶解するかどうかは分子と溶媒の相互作用（溶媒和）に依存するため、分子間の相互作用が有意に大きいと凝集して溶けにくい固体になります。したがって、平面性の高いベンゼン環などが連なった巨大な分子を合成する際には、分子間相互作用を小さくするために置換基と呼ばれるユニットを取り付けて分子を覆うことが一般的でした。京都大学大学院工学研究科 田中隆行 准教授、関 修平 同教授、田中一生 同教授、権 正行 同助教、および同大学院理学研究科 松尾 悠佑 博士課程学生（研究当時）らは、溶媒分子との水素結合を利用することにより置換基で覆わなくても溶解する一連のアザ[n]ヘリセンを合成し、世界最長のアザ[19]ヘリセンでさえも十分に溶解して物性測定が可能であることを実証しました。また、その基礎物性を系統的に調査し、新たな電子・光学材料としての可能性を示しました。本研究成果は、2024年6月13日に米国の国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載されました。



1. 背景

近年、精密有機合成法を用いて多様な π 電子系化合物¹ が合成されています。その中でもヘリセン² は、ベンゼン環がらせん状に連なった三次元的な構造を有する化合物で、面性不斉などの興味深い性質を有することが知られています。こうした化合物群の構造と物性の相関を解明することは基礎研究として非常に重要ですが、長さが長くなればなるほど有機溶媒への溶解性が低下し、合成や同定ができないという問題に直面します。そもそも化合物の溶解性は分子と溶媒分子との相互作用（溶媒和）に依存するため、分子間の相互作用が有意に大きいと凝集して溶けにくい固体になります。平面構造を有するベンゼン環が連なった分子は特にその影響が大きく、構造を拡張すると溶解性が大きく下がってしまいます。分子間相互作用を小さくするため、かさ高く分子骨格を覆うような置換基³ を付けたり、長鎖アルキル基を付ける戦略が一般的には用いられますが、そうした置換基を用いる戦略は分子の合成を煩雑化させるだけでなく、本来の分子の物性を隠してしまう懸念がありました。

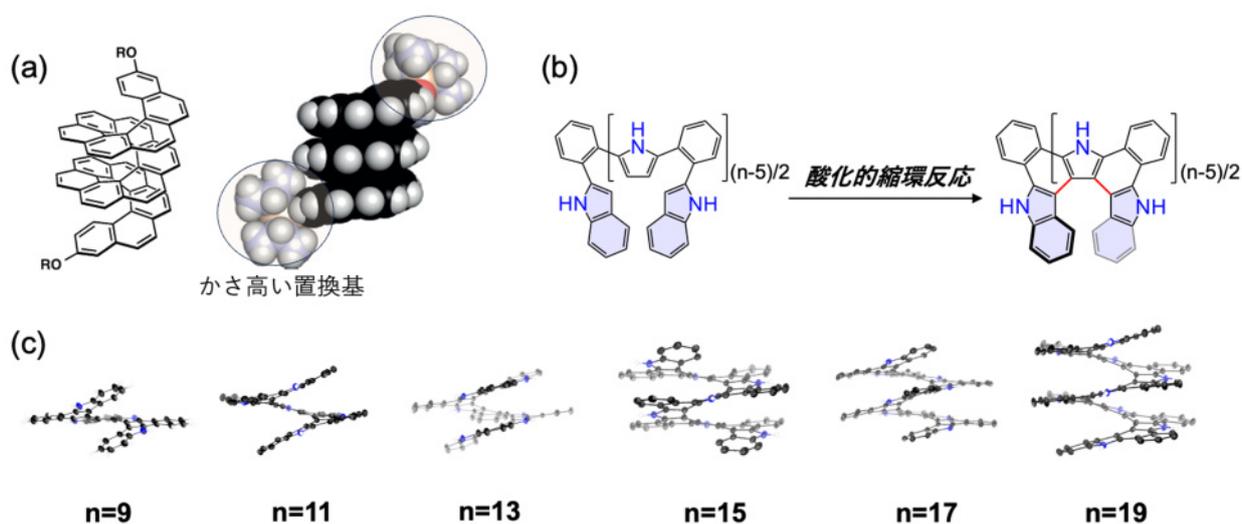


図1. (a) [16]ヘリセンの例 (村瀬、藤田ら、Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6847). 外周部にあるかさ高い置換基（トリイソプロピルシリル基）はRと表記している. (b) アザ[n]ヘリセンの合成法. (c) 得られたアザ[n]ヘリセンのX線結晶構造 (n=9,11,13,15,17,19) .

2. 研究手法・成果

本研究グループはこれまでの研究実績から、ピロール⁴骨格のNHサイトを配置したヘリセンであれば、溶媒分子との水素結合を利用して溶解性を高めることができると考えました。この設計に基づき、カップリング反応と酸化反応を駆使して一連のアザ[n]ヘリセン⁵の合成に挑戦したところ、n=9,11,13,15,17,19の6種類を合成することに成功しました。n=17およびn=19の分子は、ねじれによって三層構造になった初めてのアザヘリセンです。また、n=19の分子は π 電子共役が発達したシンプルなアザヘリセンとしては世界最長と言える分子です。そのような分子が置換基による被覆がなくとも合成・単離されたこととなります。ピロール骨格を複数導入すると酸化されやすく安定性の問題が生じますが、電気化学測定の結果と計算化学による解析から、今回の分子設計が芳香族性を高めることで安定化に寄与することがわかり、分子設計の合理性を証明しました。さらに、n=9,11,13,15,17,19の6種類のアザヘリセンが得られたことで、物性の系統的な解析が可能になりました。得られた分子の単結晶を作成し、X線結晶構造解析を行うことでねじれ角や層間距離などの詳しい構造

情報を得て、ねじれ具合の長さ依存性を評価しました。また、紫外可視吸収・蛍光スペクトルの測定結果からは、吸収・発光波長がヘリセンの長さに応じて徐々に長波長化する様子が確認されました。さらに、誘導体化して光学異性体を分割することで、円二色性および円偏光発光を測定しました。

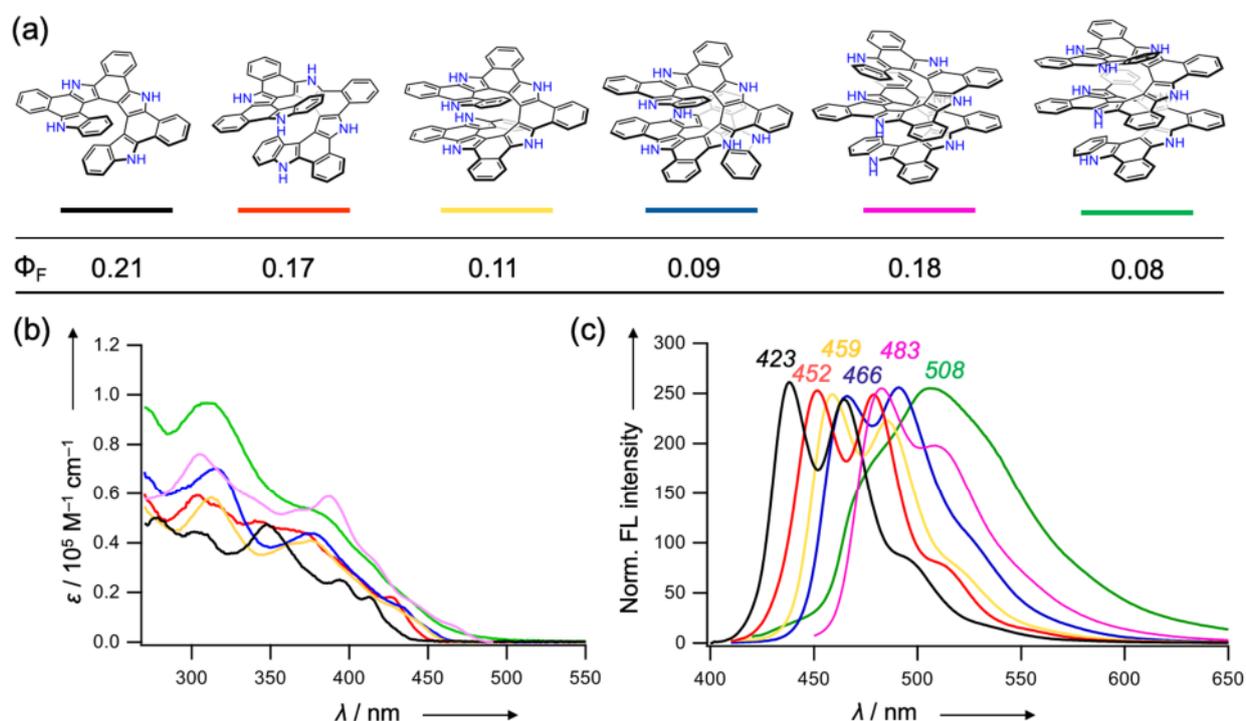


図 2. (a) アザ[n]ヘリセンの構造と蛍光量子収率 (Φ_F) . (b) 紫外可視吸収スペクトル. (c) 蛍光スペクトル. テトラヒドロフラン溶液, 室温. 蛍光励起波長: 380 nm.

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、新たな分子設計指針により今まで不可能だと思われていた分子の合成が可能になることを実証しました。それにより、世界最長レベルのヘリセンが得られ、構造と電子状態に関する深い知見が得られました。また、得られたアザヘリセン類の基礎物性を系統的に調査し、新たな電子・光学材料としての可能性を示しました。今回確立した分子設計指針はヘリセン以外の多くの π 電子系化合物にも応用が可能であるため、今後の構造有機化学の発展に資するものと考えられます。ピロールの NH サイトに限らず、他のさまざまな官能基についても同様の性質が利用できないかを調査すると同時に、溶媒分子との水素結合によって発現する新たな物性についても探索する予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(S) 22H00314
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 挑戦的研究(萌芽) 23K17942
- ・ 日本学術振興会 特別研究員奨励費 21J22968
- ・ 科学技術振興機構 戦略的創造研究事業「Giant CISS 物質:界面陽電子・電子の全運動量制御」JPMJCR2303
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」 21H05480
- ・ 公益財団法人旭硝子財団 2023 年度研究奨励

<用語解説>

1. π 電子系化合物：ベンゼンのような、 π 軌道の関与する炭素-炭素二重結合などを含む分子。光の吸収や電子の授受にまつわる電子的・光学的性質を示す。
2. ヘリセン：ベンゼンが連なる際、内側に巻くように連なることでスクリューのような立体的な構造になる。そのようにねじれた分子群をヘリセンと呼ぶ。ねじれ方向によっては面性不斉が現れ、光学異性体が分離できることもある。
3. 置換基：分子の主骨格の外周部に付与した炭素のユニットや官能基を指す。電子の供与や求引により主骨格の電子状態に摂動を与える用途の他、そのかさ高さにより分子間相互作用を制御する場合にも用いられる。
4. ピロール：炭素4つ、水素5つ、窒素1つからなる芳香族化合物。窒素に付いた水素は酸性度が高く、水素結合しやすいという性質がある。
5. アザ[n]ヘリセン：炭素のみで構築されるヘリセンはカルボ[n]ヘリセンと呼ばれ、骨格に窒素や硫黄などの元素を組み込んだものはヘテロ[n]ヘリセンと呼ばれる。ヘテロ[n]ヘリセンのうち、窒素のみを組み込んだものはアザ[n]ヘリセンと呼ばれる。[n]はヘリセンの主骨格を構成するベンゼン環とヘテロ芳香環の数を表す。

<研究者のコメント>

研究を開始した当初、小さいサイズのものはそれほど苦労せずに合成できるだろうなと思っていましたが、まさかここまでの長さの分子が合成できるとは思っていませんでした。熱意のある学生さんが一生懸命合成してくれたことに尽きるのですが、変な先入観なく取り組んだことも成功を後押ししたと思います。(田中隆行)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Synthesis of Aza[n]helicenes up to n=19: Hydrogen-bond-assisted Solubility and Benzannulation Strategy (アザ[n]ヘリセン (最大 n=19) の合成：水素結合の補助による溶解性とベンゾ縮環の戦略)

著者：Yusuke Matsuo, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Shu Seki, Takayuki Tanaka

掲載誌：Journal of the American Chemical Society DOI：10.1021/jacs.4c05156