

〈一般研究課題〉 ヘリカルグラフェンナノリボンの創成と  
ラセン構造制御に基づく機能開拓  
助成研究者 名古屋大学 沖 光脩



## ヘリカルグラフェンナノリボンの創成と ラセン構造制御に基づく機能開拓

沖 光脩  
(名古屋大学)

## Synthesis of Helical Graphene Nanoribbon and Their Function Based on Controlled Helical Structure

Kosuke Oki  
(Nagoya University)

### Abstract :

This project aimed to develop general and versatile methods for construction a graphene nanoribbon with a specific helical structure showing unique chiral functions. We have successfully synthesized a series of model molecules for helical graphene nanoribbons containing multiple [5] helicene units via quantitative and chemoselective acid-promoted alkyne benzannulations. The helical structure of the double [5]helicene model molecule is unambiguously determined by X-ray diffraction analysis. Because of sufficiently high helix-inversion barrier, resolution of homochiral enantiomers was achieved by chiral HPLC. The stability of the homochiral structure compared to other diastereomers was also supported by DFT calculation.

### 1. はじめに

一方向巻きラセン構造は自然界における生命機能を発現する源であり、世界中の研究者の魅力的かつ挑戦的な研究対象となってきた。現在、一部の人工ラセン高分子において高いキラル分離能が明らかになり、医薬品等の生理活性物質の開発・製造に必要なキラル材料<sup>[1,2]</sup>(キラルHPLC用固定相など)となっている。では、どうすればラセン高分子のさらなる機能を引き出せるのか？これまで40年来研究されてきた主鎖が1本の化学結合で繋がれたラセン高分子に対し、主鎖が2本以上の化学結合で繋がれた剛直なラセン高分子(ヘリカルラダーポリマー)が機能創出の鍵になる



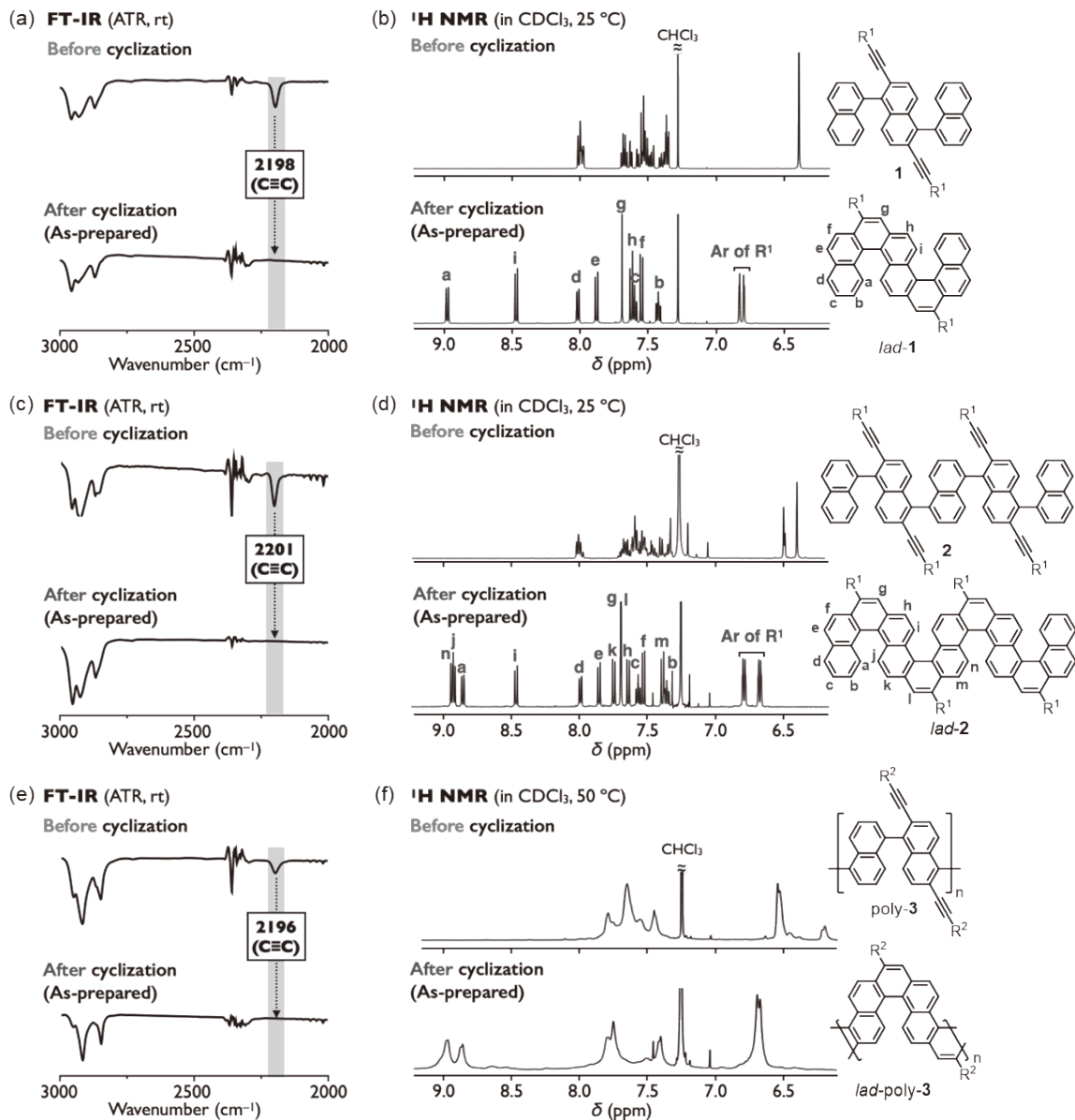


図2. アルキン芳香環化反応前後のIR (a,c,e) 及び<sup>1</sup>H NMR (b,d,f) スペクトルの比較

モキラルな構造であった。この単結晶はラセミ体の*lad-1*から調製したにもかかわらずキラルな空間群 ( $P3_1$ ) を示しており、単結晶化の際に一方のエナンチオマーのみからなる単結晶を形成するコングロメレート (自然分晶) が起きたと考えられる。

1と同様の反応条件下で2のアルキン芳香環化反応を行った場合においても反応前後のIRスペクトルで2200 cm<sup>-1</sup>付近の吸収が完全に消失すること (図2c) 及び<sup>1</sup>H NMRで2由来のシグナルが消失し同面積の新しいシグナルが現れること (図2d) が確認されたことから、1と比較してより反応点が増え、反応点周辺の立体が込み入った2においても定量的かつ位置選択的に*lad-2*が生成していることがわかった。モデル分子1、2のアルキン芳香環化反応が理想的に進行することを確認できたため、次に前駆体ポリマー poly-3のアルキン芳香環化反応を検討した。数平均分子量 ( $M_n$ ) が  $2.0 \times 10^4$ 、PDI = 1.2 程度のpoly-3を用いてアルキン芳香環化反応を行ったところ、反応前後のIRスペクトルで2200 cm<sup>-1</sup>付近の吸収が完全に消失すること (図2e) が確認できた。<sup>1</sup>H NMRではブロードなシグ

ナルを示したが(図2f)、原料のシグナルが消失し、*lad-1*、*lad-2*と類似した化学シフトに新しいシグナルが現れたことから、定量的かつ位置選択的に*lad-poly-3*が得られたと考えられる。

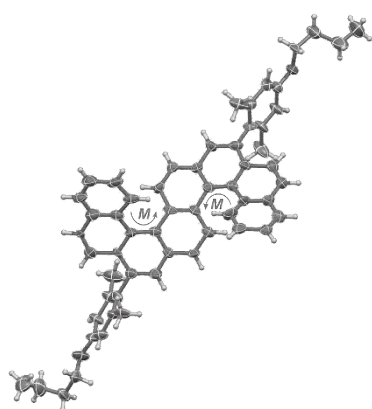


図3. *lad-1*の単結晶構造

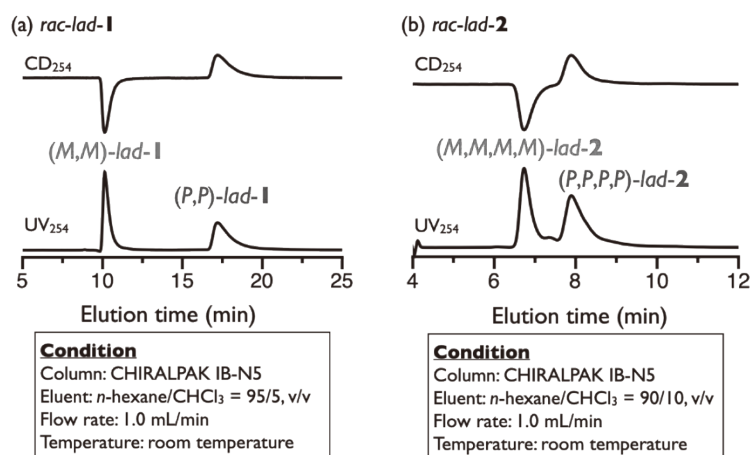


図4. *rac-lad-1* (a)と*rac-lad-2* (b)の光学分割

[5]ヘリセンは光学分割可能なヘリセンであることが知られているため、今回合成した*lad-1*、*lad-2*についてもキラルHPLCを用いた光学分割を検討した(図4)。キラルカラムとしてCHIRALPAK IB-N5、溶離液として*n*-ヘキサンとクロロホルムの混合溶液を用いることで*lad-1*、*lad-2*それぞれの光学分割に成功した。*lad-1*に関して、光学分割したそれぞれのフラクション(図4a)に含まれる化合物はクロロホルム溶液中で吸収領域に明確なCDスペクトル(図5a)を示し、そのCDスペクトルは

完全に鏡像関係であったことからエナンチオマーであると考えられる。また、TD-DFT計算によるCDスペクトルの予測から(*M,M*)-*lad-1*、(*P,P*)-*lad-1*の順に溶出していることが示唆された。(*M,M*)-*lad-1*

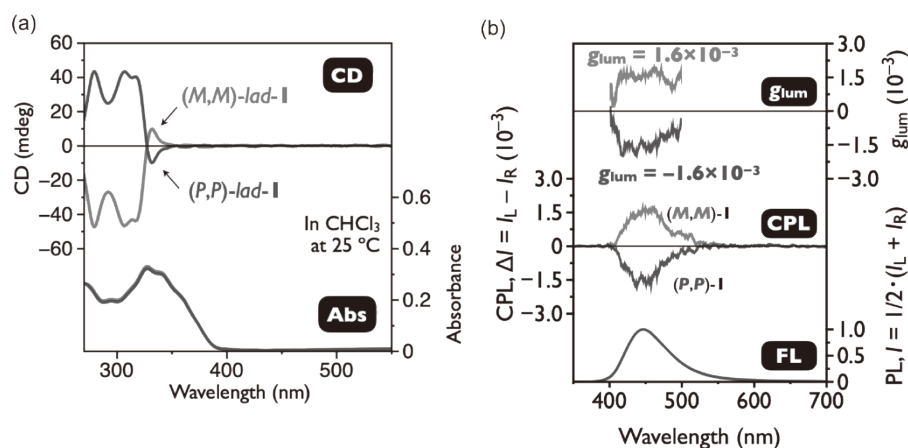


図5. *lad-1*の吸収及びCDスペクトル (a)と蛍光、CPL及び $g_{lum}$ スペクトル (b)

及び(*P,P*)-*lad-1*は400-550 nmに鏡像関係のCPL(図5b)を示し、その非対称性因子( $g_{lum}$ )は、 $|g_{lum}| = 1.6 \times 10^{-3}$ であった。*lad-2*についてもキラルHPLCを用いた光学分割でCDの符号が反対の2つのピークが観測された(図4b)ため、エナンチオマーが存在していると考えられる。[5]ヘリセン骨格が分子内に複数ある場合、それぞれの[5]ヘリセン骨格のヘリシティによってジアステレオマーが存在するが、図4に示すように主として1組のエナンチオマーしか観測されなかった。そこで*lad-1*と*lad-2*の立体構造についてより詳細な知見を得るため、B3LYP/6-31G(d)の計算レベルでのDFT計算を行い、基底状態でのジアステレオマー間のエネルギー差を見積もった。*lad-1*ではPM体より

もホモキラルなMM(PP)体の方が3.2 kcal/mol 安定であることが示唆され(図6a)、単結晶構造としてMM体が確認されたことやキラルHPLCでMM/PP体が確認されたことを支持する計算結果であった。*lad-2*においても考えられるジアステレオマーの中でホモキラルなMMMM(PPPP)体が最も安定であり、隣り合う[5]ヘリセン骨格のヘリシティが反転している部分が多いほど不安定化されることが示唆された(図6b)。

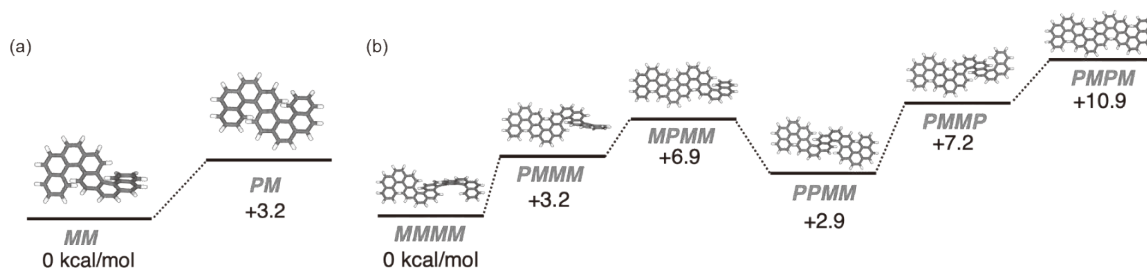


図6. *lad-1* (a) 及び *lad-2* (b) のジアステレオマー間の安定性

今回合成したラダー型分子(*lad-1*、*lad-2*)及びラダーポリマー(*lad-poly-3*)の光学特性を評価するためにラセミ体を用いてそれぞれの吸収及び蛍光スペクトルを測定した(図7)。*lad-1*、*lad-2*、*lad-poly-3*の吸収スペクトル(図7a)を比較すると波形は

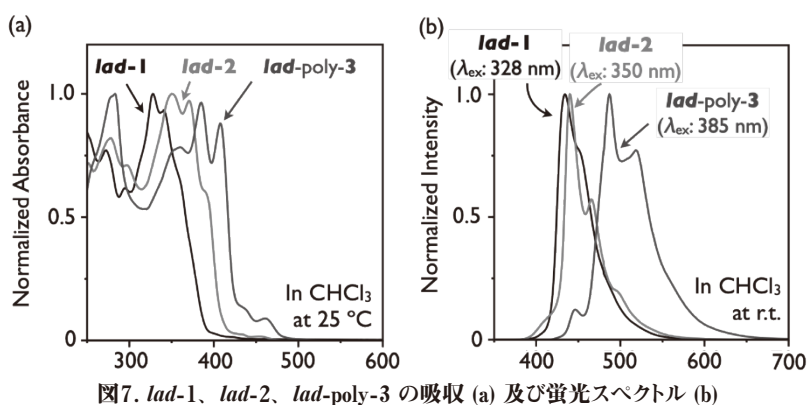


図7. *lad-1*、*lad-2*、*lad-poly-3* の吸収 (a) 及び蛍光スペクトル (b)

類似しているが分子サイズが大きくなるほど長波長側に吸収を示した。これは繰り返し構造が長くなることで緩やかに $\pi$ 共役系が拡張されたためと考えられる。吸収スペクトルと同様に蛍光スペクトル(図7b)においても分子サイズが大きくなるほど長波長側に蛍光を示し、それぞれの蛍光量子収率( $\phi_F$ )も向上した(*lad-1*:  $\phi_F = 0.05$ , *lad-2*:  $\phi_F = 0.07$ , *lad-poly-3*:  $\phi_F = 0.15$ )。

#### 4. まとめ

本研究では、全共役ラダーポリマーの一つであるGNRにおける一方向巻きラセン構造の発現(誘起)とラセン構造に由来する新規機能の開発を目指し、[5]ヘリセン骨格を有するラダーポリマー(*lad-poly-3*)とそのモデルラダー型分子(*lad-1*, *lad-2*)の合成に挑戦した。ナフタレンをベースとした前駆体(1, 2, poly-3)に対してもTFAを利用したアルキン芳香環化反応が定量的かつ位置選択的に進行することをIR, NMR測定によって明らかにし、単結晶X線構造解析とDFT計算から複数の[5]ヘリセン骨格がホモキラルな構造として存在しやすいことを見出した。キラルHPLCによって*lad-1*と*lad-2*の光学分割にも成功し、*lad-1*に関しては、光学分割後のCDスペクトルとTD-DFT計算によるCDスペクトルのシミュレーションかららせんが右巻き・左巻きどちらのホモキラル構造であるか帰属した。今後はラダーポリマー(*lad-poly-3*)におけるホモキラルなエナンチオマーの光学分割や一方向巻きのヘリカルラダーポリマーとしての性質解明に取り組む予定である。

## 参考文献

1. E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 13752-13990.
2. E. Yashima, *Proc. Jpn. Acad., Ser B*, **2023**, *99*, 438-459.
3. H. Staudinger, H. A. Bruson, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *447*, 110-122.
4. M. Daigle, D. Miao, A. Lucotti, M. Tommasini, J.-F. Morin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6213-6217.
5. T. Ikai, T. Yoshida, K. Shinohara, T. Taniguchi, Y. Wada, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 4696-4703.
6. W. Zheng, T. Ikai, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 11294-11299.