



国立大学法人 京都大学

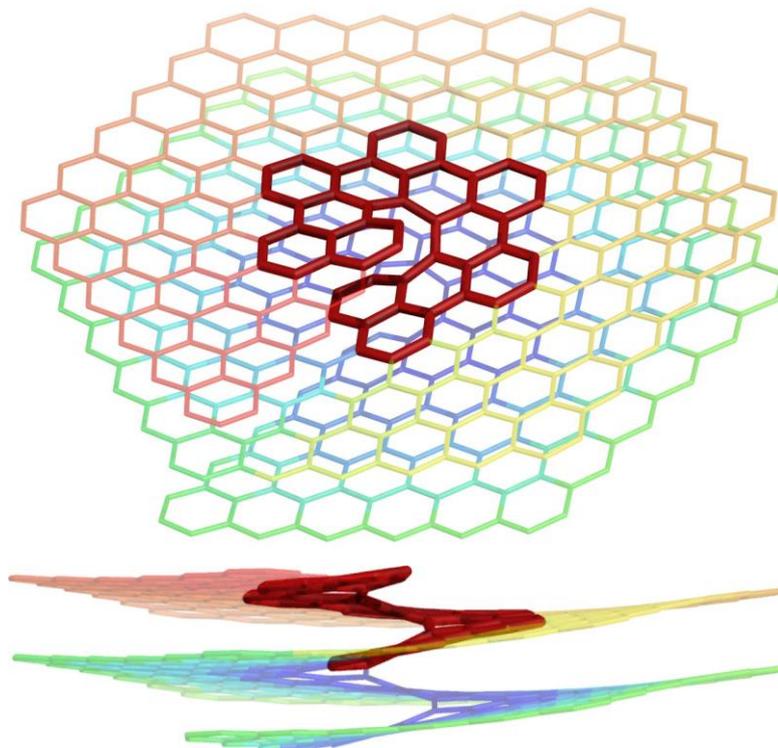
国立大学法人 大阪大学

π 拡張ヘリセナーラセン状ナノグラフェン分子の合成に成功

概要

国立大学法人京都大学大学院工学研究科の松田建児 教授、廣瀬崇至 助教、中莖祐介 修士課程学生は、国立大学法人大阪大学大学院基礎工学研究科の宮坂博 教授、五月女光 助教との共同研究で、 π (パイ) 拡張ヘリセナーラセン状ナノグラフェン分子の合成に世界で初めて成功しました。この分子は、分子スケールエレクトロニクスにおいてはインダクションコイルとして、ナノメカニクスにおいてはスプリング (ばね) として働くことが期待されるものです。

本研究成果は、平成 30 年 3 月 19 日にアメリカ化学会が発行する学術誌「Journal of the American Chemical Society」オンライン版に公開されました。



らせん状グラフェンの構造。今回合成したらせん状ナノグラフェンを太線 (赤) で表している。

1. 背景

グラフェンは、原子レベルの薄さのシート状の物質で、ベンゼン環がつながった蜂の巣状六角形格子構造を持ち、優れた電荷および熱伝導特性を示します（図1）。その部分構造である多環芳香族炭化水素は、ナノグラフェンと呼ばれ、バンドギャップを制御した半導体材料や、可視および近赤外光に応答する光機能材料として用いられており、その合成法、計算科学を用いた分子設計、固体状態での分子の配列などが近年盛んに研究されています。

一方で、グラフェンをらせん状にねじったららせん状グラフェンは、ヘリコイドと呼ばれるらせん面構造を有することにより、インダクションコイルとしての電気的特性、分子スケールのスプリング（ばね）としての機械的特性が期待されている物質ですが、合成されたことはなく理論上のものでした（図2）。

ベンゼン環を二つの置換基が隣り合うオルトの位置で縮環してできる、らせん構造を持つヘリセン分子は、キラル光学特性が盛んに研究されてきた光学活性な化合物です。しかし、その n 共役系はらせん軸に対して垂直方向には広がっておらず、らせん面構造を持つらせん状グラフェンのモデル化合物として適したものではないため、らせん状グラフェンのモデル化合物はこれまで合成されていませんでした。

2. 研究手法・成果

今回、本研究グループは、[7]ヘリセン分子の6か所のペリ位にベンゼン環を縮環し、ヘリセンのらせん軸に対して垂直方向に n 共役系を拡張した分子「ヘキサ-ペリ-ヘキサベンゾ[7]ヘリセン」の合成に成功しました。この合成は、マクマリーカップリング、光環化脱水素化反応、脱水素芳香族化反応を鍵反応とし、 α -テトラロンを出発原料として9段階で行ったものです。この分子は、今まで合成されていなかった、らせん状グラフェンのモデル化合物であり、「らせん状ナノグラフェン」と呼ぶべき分子です（図3）。

X線結晶構造解析の結果、この分子はらせん構造を有しており、右巻きらせんの分子と左巻きらせんの分子が交互に積層した結晶構造を取っていることが分かりました（図4, 5）。また、NMRスペクトルの測定の結果、らせんの端に位置する水素のピークが上または下にある芳香環の環電流効果を受け大きく高磁場シフトしていることが分かりました。

さらに、紫外可視吸収スペクトルにおいて、この化合物は675 nmという非常に長い波長に吸収帯を示すことが明らかになりました。分子軌道計算の結果、この吸収帯が最高被占軌道（HOMO）および最低空軌道（LUMO）の間の遷移に相当することが示され、HOMOとLUMOが分子全体に広がっていることが長波長吸収の要因であることが示唆されました。また、この分子のキラル光学特性について調べたところ、円二色性スペクトルの非対称性因子 g 値は1.6%と求められ、有機化合物としてはかなり大きな値を持つことが明らかとなりました（図6）。

一方で、この化合物は蛍光を発しないことが分かりました。過渡吸収スペクトルの測定の結果、この分子の第一励起状態の寿命は、1.2ピコ秒（ピコ秒は1兆分の1秒）と非常に短く、 n 拡張していない[7]ヘリセンの励起状態寿命（14ナノ秒、ナノ秒は10億分の1秒）と比べて4桁も短いことが明らかとなり、 n 拡張によって大きく光物性が変わることが分かりました。

3. 波及効果、今後の予定

今回合成されたらせん状ナノグラフェンは、分子スケールエレクトロニクスにおいてはインダクションコイルとして、ナノメカニクスにおいてはスプリング（ばね）として働くことが期待されるもので、その物性はきわめて興味深いものです。また、らせん軸の方向、およびその垂直方向に対してさらに π 共役系を拡張した分子についても、その合成及び物性について非常に興味を持たれます。本研究により合成された分子は、世界で初めて合成されたらせん状グラフェンのモデル化合物であり、本研究を契機としてらせん状グラフェンの研究が本格的に始まることが期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文科省科研費新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」（領域代表：宮坂博）のうち、特に計画研究「分子軌道のトポロジーと分子配列に着目した多機能光応答システム（JP26107008）」（代表：松田建児）および同「多重光子過程を利用した光反応の高次制御（JP26107002）」（代表：宮坂博）の成果として得られたものです。

<用語解説>

(1) 多環芳香族炭化水素

ベンゼン環などの芳香環が縮合してできる炭化水素の総称。非局在化した π 電子を多数持つことから、ピレン、ペリレン、ペンタセンなど、光学特性、電気的特性に優れたものが多く、半導体材料や光機能材料として用いられている。

(2) らせん状グラフェン

グラフェンをらせん状にねじった理論上の物質。ヘリコイドと呼ばれるらせん面構造を有することにより、インダクションコイルとしての電気的特性、分子スケールのスプリング（ばね）としての機械的特性が期待されている。

(3) キラル光学特性

光学活性な分子において、左右円偏光の吸収に差が現れる円二色性、偏光面が回転する旋光性、発光に左右円偏光の差が現れる円偏光発光など、分子がキラリティー（ある3次元構造がその鏡像と重ね合わせることができない性質）を持つことによって現れる光学特性のこと。複数の化合物を比較するときには、円二色性スペクトルの非対称性因子 g 値がよく用いられる。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Hexa-*peri*-hexabenz[7]helicene: Homogeneously π -Extended Helicene as a Primary Substructure of Helically-Twisted Chiral Graphenes

著者：Yusuke Nakakuki, Takashi Hirose, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, and Kenji Matsuda

掲載誌：Journal of the American Chemical Society Doi : 10.1021/jacs.7b13412

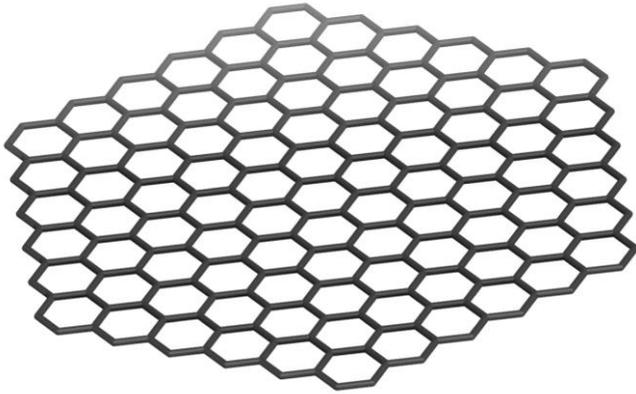


図1 グラフェンの構造

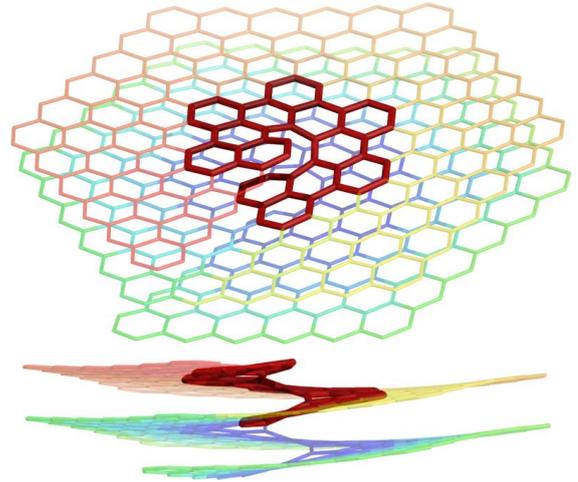


図2 らせん状グラフェンの構造。今回合成したらせん状ナノグラフェンを太線（赤）で表している。

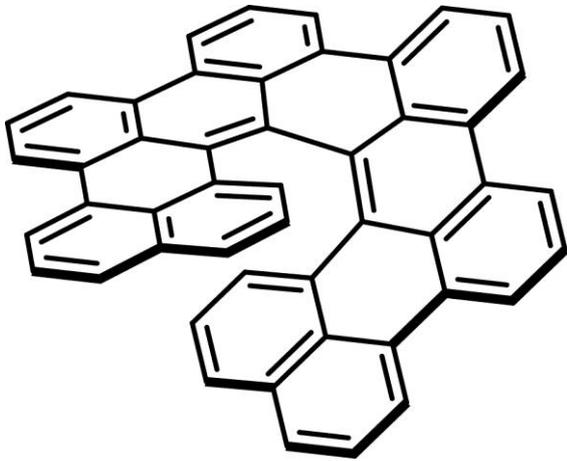


図3 今回合成したらせん状ナノグラフェンの構造

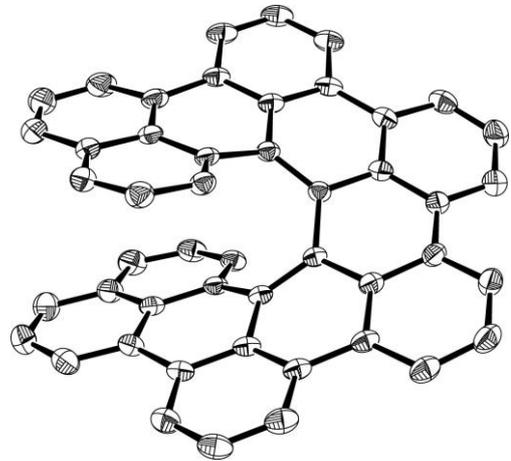


図4 らせん状ナノグラフェンのX線構造解析結果

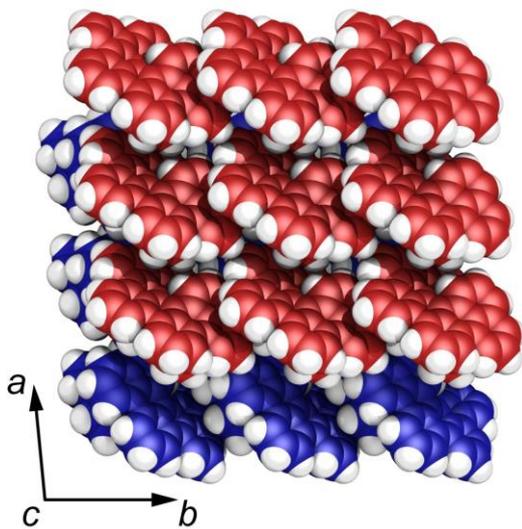


図5 らせん状ナノグラフェンの結晶パッキング図。赤色の分子は右巻きらせんの分子を、青色の分子は左巻きらせんの分子を表している。

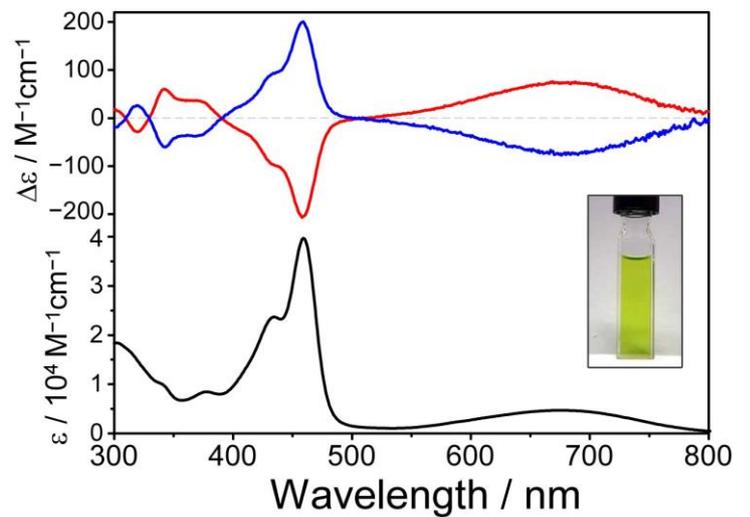


図6 らせん状ナノグラフェンの（上）円二色性スペクトルおよび（下）紫外可視吸収スペクトル