

キーワード: 2重らせん、半導体、ヘリセン、光学特性、酸化的カップリング

## わずか2ステップで！ 2重らせん分子の簡単・便利な合成が可能に

### <本研究成果のポイント>

- 新規工学材料への応用も期待されるヘリセンの2重らせん構造を、わずか2ステップで構築する新方法を開発
- 剛直な骨格のために、高温でもらせんの向きが安定に保持され、広い適用性をもつ
- 新たな光学材料や圧力に応答する半導体としての応用の可能性に期待

### ❖ 概要

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻の酒巻大輔研究員(日本学術振興会特別研究員)、関 修平教授、および名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻の熊野大輔氏(修士課程2年)、八島栄次教授らからなる研究チームは、有機半導体材料であるN-ヘテロペンタセン<sup>(注1)</sup>を用いて、1つの分子の中に2つのらせんを有する分子(ダブルヘリセン)を簡便に合成する手法を開発しました。ヘリセンは、それぞれのらせんの向きに起因する光学特性を示すため、新規光学材料としての応用を目指した研究が進められています。今後、円偏光発光材料や、圧力によって電気移動度を変えられる半導体材料への応用が期待されます。また、照明やテレビ、ディスプレイ装置への応用が期待されている有機EL<sup>(注2)</sup>や有機電界効果トランジスタ<sup>(注3)</sup>などへの応用を目指します。

本研究成果は、独国 Wiley-VCH Verlag GmbH の *Angewandte Chemie International Edition* 誌のオンライン速報版で平成27年3月16日に公開されます。

### ❖ 研究の背景

ベンゼン環をらせん状に連結した分子はヘリセン<sup>(注4)</sup>と呼ばれます。ヘリセンは、そのらせん構造から右巻き、左巻きの二種類が存在し、それぞれのらせんの向きに起因する光学特性(旋光性、円偏光二色性・円偏光発光<sup>(注5)</sup>)を示すため、新規光学材料としての応用を目指した研究が進められています。しかし、これまでヘリセンのらせん構造を構築する方法は限られており、合成段階で多数の工程が必要であったり、原料に特別な修飾を施さなければならぬものがほとんどで、一般的な材料から簡便に合成できるとは言い難い状況でした。

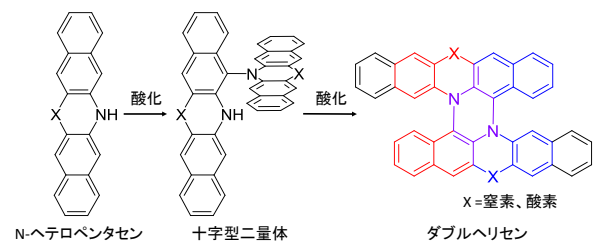


図1. 酸化的カップリングによるダブルヘリセン合成

### ❖ 本研究成果が社会に与える影響(本研究成果の意義)

本研究では、N-ヘテロペンタセンと呼ばれる平面状分子を酸化的カップリングによって直接連結することで、短工程(最短で市販の化合物から2ステップ)でダブルヘリセンを構築できることを明らかにしました(図1)。本研究で用いた酸化的カップリングは、原料へ反応点となる置換基を導入する必要が無いため、様々な系に適応可能な高い一般性を有していると考えられます。実際に本研究では、2つの窒素を有するものと窒素と酸素を1つずつ有するものの二種類のN-ヘテロペンタセンを用いてダブルヘリセンの合成に成功しています。

得られたダブルヘリセンの構造はX線単結晶構造解析によって明らかにされ、ひとつの分子内に同じ向きの2つのらせん構造(右巻きと右巻き、および左巻きと左巻き)を有していることが明らかになりました(図2)。この二種類を分離

## Press Release

することにも成功し、これらが逆符号の円偏光二色性吸収を示すことが明らかになりました。また、ヘリセンは熱によつてらせんの向きが反転しますが、今回合成したダブルヘリセンは分子内に1つのらせんしか持たない通常のヘリセンと比べて骨格が硬く、高温でもらせんの向きを安定に保持できることがわかりました。

本研究で開発した手法は、簡便かつ広い適用性をもっているため、ヘリセンだけでなくその他の非平面共役系分子の合成にも応用可能な強力なツールとなると考えられます。

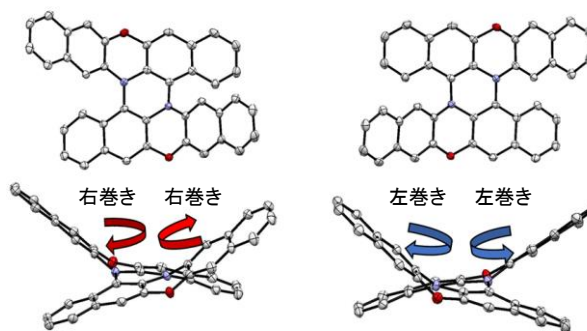


図 2. 今回開発されたダブルヘリセン  
(逆向きのらせんをもった二種類が存在している)

### ❖ 今後の予定

本手法で合成したダブルヘリセンについて、円偏光発光や電荷移動度特性などの固体状態における物性を明らかにし、照明やテレビ、ディスプレイ装置への応用が期待されている有機 EL や有機電界効果トランジスタなどへの応用を目指します。特に、ヘリセンは圧力によつてらせんがバネのように伸び縮みする可能性があるため、圧力印加時の物性変化について検討します。また、本手法によつてさらにらせんの巻き方が大きいダブルヘリセンの合成を目指す予定です。

### ❖ 特記事項

本成果の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム支援事業 名古屋大学・分子・物質合成支援制度を利用して行われました。

### ❖ 論文情報

#### 《論文タイトル》

“A Facile and Versatile Approach to Double N-Heterohelicenes: Tandem Oxidative C-N Coupling Method of N-Heteroacenes via Cruciform Dimers”

#### 《掲載雑誌》

独国 Wiley-VCH Verlag GmbH, *Angewandte Chemie International Edition*, DOI: 10.1002/anie.201500684R1

### ❖ 用語説明

#### 注 1) N-ヘテロペンタセン

ベンゼン環が5個連なった構造を有する有機化合物で、単純に炭素と水素からだけ成る化合物は、ペンタセンと呼ばれ有機半導体の有力な候補分子である。N-ヘテロペンタセンは、このうちいくつかの炭素と水素を窒素で置き換えた構造を示し、ここでは少なくとも2つの炭素を窒素で置き換えている。

#### 注 2) 有機 EL

震災以降、低消費電力の照明としてエレクトロルミネッセンス(EL)電球・LED 電球が広く認知されるようになった。昨年のノーベル物理学賞の受賞対象ともなった EL 材料は、現在そのほとんどが、インジウム・ガリウム・ヒ素・リンなどの無機半導体で作られている。この材料を有機物で置き換えたものが有機 EL で、大面積化の容易性・柔軟性・軽量性・原理的な低コスト性により注目されている。

#### 注 3) 有機電界効果トランジスタ

さまざまな電子回路を駆動するためのトランジスタを有機物で置き換えたもの。たとえば、上記の有機 EL の素子を形

## Press Release

成した場合、これを動かすトランジスタが無機材料では、本当の有機材料のメリットが生かせないため、すべてを有機材料で形成するための研究が盛んに行われている。

### 注 4) ヘリセン

ベンゼン環がらせん(helix)状に縮環した分子。複数のベンゼン環を輪を描くように縮環していくと、立体的な制約から平面構造をとれなくなり、らせん構造となる。らせんの巻く向き(キラリティー)の違いを反映した特徴的な光学特性を示すことが多い。

### 注 5) 旋光性、円偏光二色性・円偏光発光

キラリティーを有する物質が光と相互作用することで生じる現象(光学特性)。直線偏光は右円偏光と左円偏光の重ね合わせであり、左右円偏光とキラリティーをもった物質との相互作用の大きさの違いに起因して生じる。