

整理番号	2023-J-090	報告者氏名	酒巻 大輔
------	------------	-------	-------

研究課題名

メカノケミカル反応による円偏光りん光発光性ダブルヘテロヘリセンの開発

<代表研究者> 機関名： 大阪公立大学大学院 職名：准教授 氏名：酒巻 大輔

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、キラル有機分子を基盤とした円偏光発光 (CPL) 材料を、環境調和型かつスケラブルに合成する手法の確立を目的とした。特に、 $\pi$  共役骨格自体がキラリティを有するヘリセンに着目し、高い発光効率と円偏光発光異方性 ( $g_{CPL}$ ) を両立する分子設計と、その効率的合成を検討した。従来のヘリセン合成は多段階かつ大量の有機溶媒を必要とするため、本研究では、粉碎装置であるボールミルを反応装置として用いることで、無溶媒での反応進行が可能なメカノケミカル手法を導入した。その結果、DDQ/ $Sc(OTf)_3$ を用いたメカノケミカル条件による酸化的 C-N カップリングにより、ダブルヘテロヘリセン **3** を高収率 (最大 84%) かつグラムスケールで合成することに成功した。さらにダブルヘテロヘリセンを分子内 C-C 結合形成による縮環反応させることで、溶液反応では得られなかった半平面ヘテロヘリセンの合成に成功した。DFT 計算および分光測定から、半平面ヘテロヘリセンでは縮環により HOMO 準位が上昇し、対称性低下に伴う遷移の許容化によって吸収強度が増大することが明らかとなった。また、電気化学測定においても電子供与性の向上が示された。また、半平面ヘテロヘリセンのうち一種の光学分割後に成功し、各エナンチオマーは 650 nm 付近の長波長域で  $|g_{CPL}| = 2 \times 10^{-3}$  の円偏光発光を示した。理論計算から、縮環によって遷移磁気双極子モーメント (TMDM) の値が 1.6 倍に増大することが示唆された。

さらに、固体状態における分子間相互作用の向上と電子状態の変調およびさらなる分子拡張を目的として、ハロゲンを導入したダブルヘテロヘリセンのメカノケミカル反応による合成にも成功した。塩素およびフッ素導入体では、無置換体の一次元スタッキング構造から二次元的なレンガ積み型構造への変化が観測された。ハロゲン置換体は溶液中において CPL の符号が温度低下に伴って反転するという興味深い挙動を示した。さらに、ハロゲンを反応点として電子供与性置換基を導入した誘導体の合成にも成功し、これらは  $10^{-2}$  オーダーの高い  $g_{CPL}$  値を示すことが明らかになった。

以上より、メカノケミカル反応による高効率合成と、縮環および置換基導入による電子構造・集合構造制御を組み合わせることで、CPL 特性を体系的に向上できることを明らかにした。本研究は、有機円偏光発光材料の設計指針および持続可能な合成法の両面において重要な知見を提供するものである。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

発表論文（すべて査読あり、\*は責任著者）

1. Completely Solvent-free Synthesis of Double Heterohelicenes and Their Further Ring Fusion Using Mechanochemical Reaction  
H. Sada, D. Sakamaki,\* M. Gon, K. Tanaka, T. Hirose, H. Fujiwara\*  
*RSC Mechanochemistry*, **2024**, 1, 279–288
2. Solvent-free synthesis and chiroptical properties of a C–N axially chiral cruciform dimer of benzo[*b*]phenoxazine  
S. Ishikawa, D. Sakamaki,\* M. Gon, K. Tanaka, H. Fujiwara\*  
*Chem. Commun.* **2024**, 60, 4946–4949
3. Effects of Chirality and Counter Anions on the Structures and Solid-state Properties of Radical Cation Salts of Benzo[*b*]phenoxazine-based Double Heterohelicene  
D. Sakamaki,\* H. Sekiguchi, S. Suzuki, H. Fujiwara\*  
*Chem. Eur. J.* **2025**, e202500942

ポスター発表

1. ハロゲン化ダブルヘテロヘリセンの合成・構造・電子的性質および誘導化  
丸岡瑞歩・酒巻大輔・権正行・田中一生・藤原秀紀、第34回基礎有機化学討論会、2024年9月、札幌
2. カルボキシル基を有するダブルヘテロヘリセンの合成・電子的性質と集合構造  
田村僚祐・酒巻大輔・藤原秀紀、第35基礎有機化学討論会、2025年9月、名古屋
3. ピリジル基を有する発光性 C–N 軸性キラル分子の合成と錯体形成  
小林哲・石川周平・酒巻大輔・藤原秀紀、第35基礎有機化学討論会、2025年9月、名古屋

口頭発表

1. メカノケミカル反応を用いたダブルヘテロヘリセンの完全無溶媒合成およびさらなる分子内縮環  
酒巻大輔・佐田帆香・権正行・田中一生・廣瀬崇至・藤原秀紀、第34回基礎有機化学討論会、2024年9月、札幌

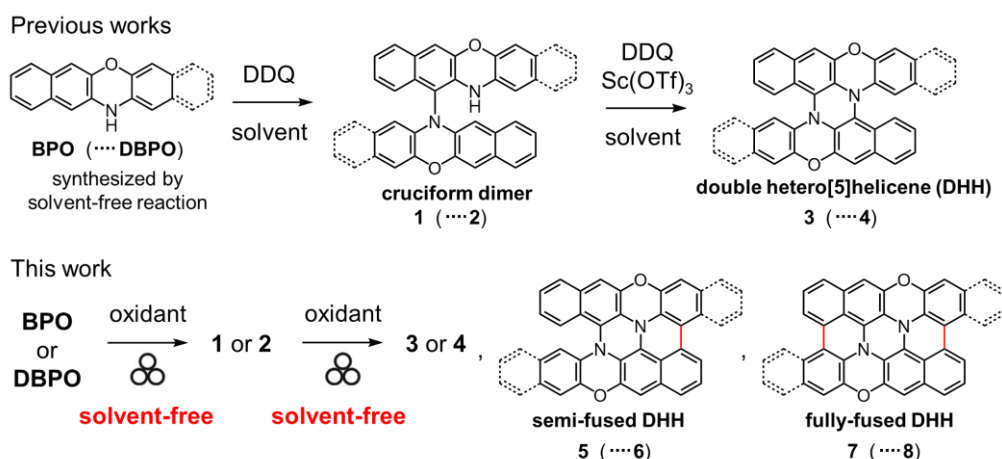
<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

本研究の目的は、キラルな有機分子を用いた円偏光発光 (circularly polarized luminescence, CPL) 材料を、実用化を見据えた高効率かつスケラブルな合成手法を確立することである。キラル有機分子は、希少元素を含まず、分子設計によって発光特性を精密に制御可能であることから、3D ディスプレイや暗号通信など円偏光を利用した次世代光機能材料として期待されている。有機分子におけるキラリティの起源としては、キラル中心に由来する点不斉、回転障壁に由来する軸不斉、分子全体のねじれに由来するらせん不斉が挙げられる。その中でも、ベンゼン環がらせん状に縮環したヘリセンは、 $\pi$  共役系そのものがキラリティを担うため、円偏光発光や円二色性吸収などのキラル光学特性を顕著に示すことから、分子性円偏光発光材料として極めて有望である。

しかしながら、一般にヘリセンの合成は多段階の反応工程を必要とする。特に、ヘリセンの合成は希釈条件を必要とする分子内環化反応を含むため、大量の有機溶媒を使用するという問題がある。例えば、benzo[*b*]phenoxazine (BPO) からダブルヘテロヘリセンを合成する従来法では、グラムスケールの反応に対して数百 mL 規模の溶媒が必要とされており、環境負荷およびスケール展開の観点から課題が残されている。このような背景から、本研究では応用を志向した円偏光発光性分子の実現を目指し、(1) 溶液および固体状態において高い発光量子収率と高い円偏光発光異方性 ( $g_{CPL}$ ) を示す新規ヘリセン分子の開発、特に室温円偏光りん光を示す分子の創製と、(2) 短工程・無溶媒かつ容易に大スケール化が可能な合成手法の開発を行った。

本研究では、これらの課題を解決する手法として、固体状態で機械的エネルギーにより反応を進行させるメカノケミカル反応に着目した。メカノケミカル反応は、粉碎装置であるボールミルを反応装置として用い、反応基質と粉碎ボールの衝突による運動エネルギーを駆動力として反応を進行させる手法であり、溶媒を必要としない(もしくは極少量で済む)こと、難溶性の基質にも適用可能であること、さらに反応系が高濃度であるため反応効率が高いことなどの利点を有する。特に、ヘリセン骨格を構築する分子内縮環反応は分子体積の減少を伴う反応であり、ボール衝突により生じる局所的な圧力が反応の進行を促進することが期待される。また、BPO や DBPO などの NH 基を有するヘテロアセンは、固相反応によって容易にグラムスケールで合成可能であるため、これらを出発物質とすることで、全反応工程を無溶媒で行うことが可能となる。

まず、従来液相中で行われていたヘテロアセンの酸化的 C-N カップリングによるダブルヘテロヘリセンの合成を、メカノケミカル条件へと展開した。初期検討として、十字形ヘテロアセン二量体 **1** を基質とし、酸化剤として FeCl<sub>3</sub> を用いた条件を検討したところ、目的生成物に加えて塩素化副生成物が生成し、収率は低い値にとどまった。これは強い酸化条件下での副反応によるものと考えられる。これに対し、溶液合成で有効であった DDQ/Sc(OTf)<sub>3</sub>系をメカノケミカル条件に適用したところ、副反応が大幅に抑制され、ミキサーミル条件で 70%、遊星ボールミル条件では最大 83% という高収率で目的のダブルヘテロヘリセン **3** を得ることに成功した。この結果から、Sc(OTf)<sub>3</sub> がルイス酸として DDQ と相互作用し、酸化力を増強することで分子内 C-N カップリングを効率的に進行させていることが示唆された。



さらに、**BPO** から直接ダブルヘテロヘリセンを合成するワンポット反応を検討した。まず **DDQ** により **BPO** を酸化することで十字形二量体 **1** を生成させ、その後 **DDQ/Sc(OTf)<sub>3</sub>** を加えて分子内環化反応を進行させる逐次反応を設計した。その結果、従来の溶液法では 42% であった収率が、メカノケミカル条件では 84% へと大幅に向上した。また、本反応は 1.5 g スケールにおいても 77% の収率で進行し、グラムスケールでの合成が可能であることが実証された。これは、メカノケミカル反応が単なる溶媒削減手法にとどまらず、反応効率およびスケール性の両面において優れた合成手法であることを示す重要な結果である。

さらに、得られたダブルヘテロヘリセンに対して追加の酸化反応を行うことで、分子内 C-C 結合形成によるさらなる縮環、すなわち半平面化反応を試みた。その結果、片側のヘリセンが平面化した半平面ヘテロヘリセン **5** および **6** の合成に成功した (図 1)。単結晶 X 線構造解析の結果、これらの分子では新たに形成された C-C 結合により一部の  $\pi$  共役系が平面化し、分子全体のねじれ構造が部分的に変化していることが明らかとなった。また、完全に平面化したヘテロナノグラフェン **7** および **8** についても質量分析から生成が示唆されたが、溶解性が極めて低いため単離には至らなかった。

分子 **6** は光学分割に成功し、溶液中で 650 nm という長波長領域に  $|g_{\text{CPL}}| = 2 \times 10^{-3}$  の円偏光発光を示した (図 2)。半平面ヘテロヘリセン **5** および **6** の電子構造に関して、DFT 計算により詳細な検討を行った。その結果、縮環に関する炭素原子上の HOMO の位相が逆であることから、C-C 結合形成により反結合性軌道となることで HOMO 準位が上昇することが明らかとなった。一方、LUMO は反応部位での寄与が小さいため変化は比較的小さく、その結果として HOMO-LUMO ギャップが縮小する。この電子構造変化は分光特性にも反映され、吸収スペクトルは顕著なレッドシフトを示し、さらに対称性の低下 ( $C_2$ 対称 $\rightarrow C_1$ 対称) により従来ほぼ禁制であった遷移が許容化することで、振動子強度が増大し、モル吸光係数が大きく増加することが確認された。

興味深いことに、分子 **6** は前駆体のダブルヘテロヘリセン **4** と比較して遷移磁気双極子モーメント (TMDM) の値が 1.6 倍に増大することが理論計算から示唆された。有機分子の円偏光発光異方性の向上には TMDM を大きくすることが効果的であることが理論的に示されているが、その具体的な手法は明らかになっていなかった。遷移双極子モーメント密度解析から、この TMDM の増大は縮環によって生成した C-C 結合上に TMDM 密度が発生するためであることが示された。本結果は高い円偏光発光異方性を示す分子の新たな設計指針となることが期待される。本研究結果は *RSC Mechanochemistry* **2024**, *1*, 279 (DOI: org/10.1039/D4MR00033A、発表論文 1) として報告した。

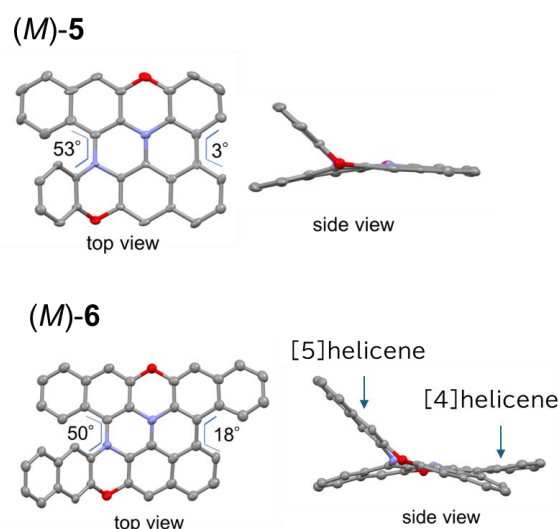


Fig. 1 分子 **5** および **6** の結晶構造

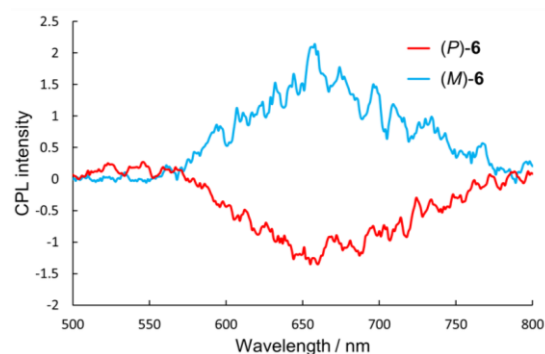


Fig. 2 分子 **6** の円偏光発光スペクトル (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

ダブルヘテロヘリセン **3** は高い円偏光発光異方性 ( $g_{\text{CPL}} \approx 1.3 \times 10^{-2}$ ) を示す一方で、電界効果トランジスタ (FET) 特性においてキャリア移動度が約  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と低いことが明らかとなっている。この要因として、結晶中において同一エナンチオマーが積層した一次元的な  $\pi$  スタックカラム構造を形成し、カラム間の相互作用が乏しいことが挙げられる。そこで本研究では、分子間相互作用の強化および電子状態の変調を目的として、ハロゲンを導入したダブルヘテロヘリセン **3Cl**、**3F** および **3Br** を設計・合成した。

これらの分子は、固相脱水縮合によりハロゲン置換 **BPO** を得た後、メカノケミカル酸化的 C-N カップリングを適用することで完全無溶媒反応によって合成することに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、無置換体 **3** が一次元的な  $\pi$  スタック構造を形成するのにに対し、**3Cl** および **3F** では異なるエナンチオマー同士が交互に積層し、さらにハロゲン-水素相互作用が加わることで、二次元的なレンガ積み型  $\pi$  スタッキング構造が形成されることが明らかとなった。この構造変化は、 $\pi$  軌道の重なりを三次元的に拡張するものであり、電荷輸送特性の改善に寄与する可能性がある。また、**3Br** では塩素やフッ素置換体では見られなかった Br-O 相互作用により、異なる分子配列が形成されることが明らかとなった。このような相互作用は、分子間の電子的結合性や結晶中での電子移動経路に影響を与えられとされる。

光学特性の観点では、全てのハロゲン置換ダブルヘテロヘリセンは温度変化にตอบสนองして CPL の符号が反転するという特異な挙動を示した。室温ではそれぞれ負の  $g_{\text{CPL}}$  値 (**3Cl**:  $-6.6 \times 10^{-3}$ 、**3F**:  $-8.3 \times 10^{-3}$ ) を示すのに対し、液体窒素温度付近では正の値へと反転し、かつ  $|g_{\text{CPL}}|$  はそれぞれ  $2.9 \times 10^{-2}$  および  $2.7 \times 10^{-2}$  まで増大した。特に **3Br** では、正負二種類の符号を持つ二重 CPL が観測され、複数の発光状態または異なる励起種の共存が示唆された。このような二重 CPL 特性は、情報記録や多重信号応答材料としての応用可能性を示すものである。この挙動は TD-DFT 計算によって説明され、基底状態最安定構造および励起状態最安定構造からの発光において CPL の符号が逆転することが示唆された。すなわち、室温では励起状態での構造緩和後の発光が支配的であるのに対し、低温では溶媒の硬化により構造緩和が抑制され、基底状態に近い構造からの発光が寄与するため、符号反転が生じると考えられる。

さらに、**3Cl** の塩素原子を反応点としてアミノ化反応を行い、電子供与性置換基であるジフェニルアミン(DA)およびカルbazool(Cz)を導入した誘導体 **3DA** および **3Cz** を合成した。これらの分子では、室温において既に高い  $g_{\text{CPL}}$  値 (**3DA**:  $2.3 \times 10^{-2}$ ) を示し、低温ではさらに  $5.6 \times 10^{-2}$  まで増大した。一方で、これらの誘導体では CPL 符号反転は観測されず、電子供与性置換基の導入により励起状態の性質が変化し、発光経路が単一化されたことが示唆される。この結果は、分子設計により CPL 特性の温度応答性を制御可能であることを示す重要な知見である。

さらに、**3Br** の臭素原子を利用したクロスカップリング反応により、ピレン(Py)を導入した誘導体 **3Py** を合成した。**3Py** と C60 フラーレンとの共結晶では、ピレン部位間にフラーレン分子が挿入されたカラム構造が形成され、 $\pi$ - $\pi$  相互作用と分子認識に基づく新たな集合構造が構築された。

光物性の評価においては **3Py** は低温において非常に大きな  $g_{\text{CPL}}$  値 ( $3.7 \times 10^{-2}$ ) を示し、既存の誘導体を上回る性能を達成した。

以上の結果から、ハロゲン導入は単なる電子効果にとどまらず、分子間相互作用および集合構造を通じて光物性を大きく変化させる重要な設計因子であることが明らかとなった。特に、 $\pi$  スタッキング様式の制御、温度応答性 CPL の発現、および高  $g_{\text{CPL}}$  値の達成は、分子設計と結晶工学の協奏的な効果によるものであり、本研究は円偏光発光材料の高機能化に向けた新たな指針を提示するものである。

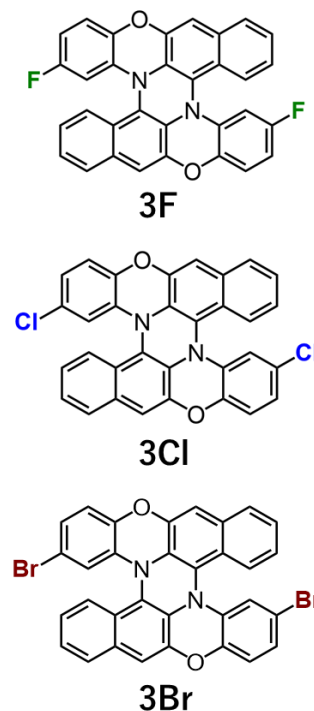


Fig. 3 ハロゲン置換ダブルヘテロヘリセン