令和 2 年度　　京都大学化学研究所 スーパーコンピュータシステム 利用報告書

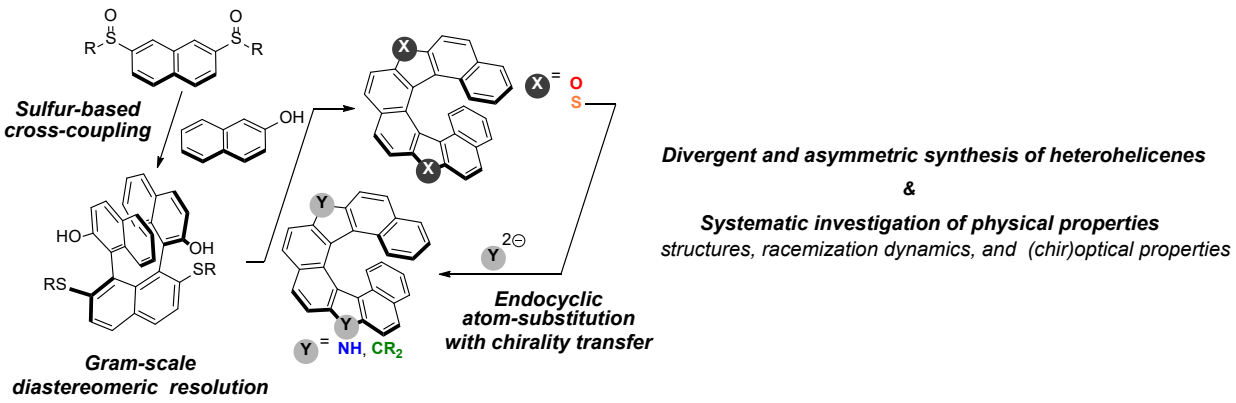
典型元素を活用した有機合成法の創出
Development of Molecular Transformation by means of Typical Elements

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 有機化学研究室　　下川 淳

研究成果概要

ベンゼン環がらせん状に縮環した多環芳香族分子ヘリセンは、通常の平面芳香族化合物では発現しえない特徴的な物性や機能を示すことが知られている。中でもヘテロヘリセンは、ヘテロ環導入に起因する分子構造や電子状態への大きな摂動によって、物性や機能の新規発現や劇的な増強が期待される魅力的な合成標的である。そこで、新規ヘリセンの分子設計における指針となる、導入されるヘテロ原子と物性や構造の相関関係の理解が強く望まれる。しかし、適切な合成的アプローチの欠如により、大規模な系統的合成・物性検討例は限られていた。

今回我々は、所属研究室で開発されたビアリール合成反応と芳香環メタモルフォシス法に基づく、有機硫黄化合物の反応性を活用した合成戦略によって、4 種の異なる元素が置換したヘリセンの系統的不斉合成を達成した。さらに、実験と DFT 計算の両面から、環化反応の詳細な反応機構検討及び、生成物のヘリセンのらせん反転の活性化自由エネルギーの算出、各種光学物性の検討を行った。その結果、置換元素と炭素の共有結合長の伸長に伴い、らせん反転の活性化自由エネルギーが増加することが明らかになった。また蛍光量子収率やキラル光学特性は、埋め込み元素の種類に大きく依存し、特に窒素や酸素が置換したヘリセンが高い発光効率並びに CPL 特性を示すことが明らかになった。



発表論文（謝辞あり）

T. Yanagi, T. Tanaka, H. Yorimitsu, “Asymmetric Systematic Synthesis, Structures, and (Chir)optical Properties of a Series of Dihetero[8]helicenes”, *Chem. Sci.* **2021**, *in press*. (DOI: 10.1039/D1SC00044F)