

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」  
**π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」**  
 領域番号2601(平成26~30年度)



## π造形科学 NEWS Vol. 16

### らせん反転の謎に迫る 長田裕也 博士(京都大学)



杉野目研究室・長田グループのみなさん

——らせん反転という、非常に面白い現象を見出したとか。

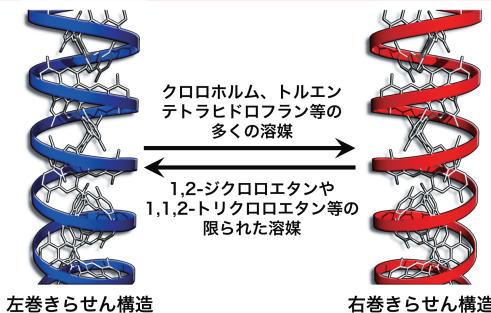
長田 はい、キノキサリン単位が連結したポリマーのらせん構造が、溶媒などの条件によって反転するというものです。

——どのように発見されたのですか？

長田 当時博士課程学生だった山田哲也君と共に、不斉らせん構造への温度の影響について調べていた際に、ふだん用いていたクロロホルム溶媒を1,2-ジクロロエタンに変えたところ、円偏光二色性スペクトルのピークが反転したのです。

——偶然の発見だったのですね。

長田 その後網羅的に検討しまして、反転を誘起する溶媒はごく僅かであることが分かりました(*J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10104)。この現象を発見してくれた山田君には、感謝の念に堪えません。



——非常に不思議な現象ですが、機構などはどの程度解明されているのでしょうか？

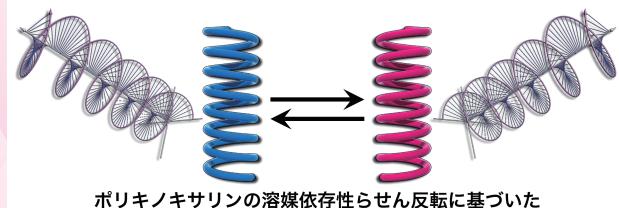
長田 現在、ありとあらゆる手段を用いて検討を進めているところです。最近見出した系ではn-オクタンとシクロオクタンの間で完全な左右らせん反転が起こるなど(*J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 15901)、有機化学の常識を超えて印象を受けています。本領域での共同研究で、反転のメカニズムが解明されるることを強く期待しています。

——応用も進んでいますか？

長田 ポリキノキサリン薄膜を溶媒蒸気にさらした後、真空乾燥すると、波長・円偏光選択的反射による構造色が発現します(*J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 9858)。溶媒蒸気の種類によって主鎖らせん構造が反転し、それに従ってマクロならせん構造のキラリティも反転します。これにより、選択反射光の波長とキラリティを自在に制御可能な、今までにない材料を創成できました。

——材料科学方面への応用範囲は広そうですね。

長田 円偏光蛍光のキラリティを簡便に切り替えられる材料もできています(*Chem. Commun.*, 2014, 50, 9951)。将来的に、複製防止用ペイント剤や3次元ディスプレイなどへの応用を期待しています。



ポリキノキサリンの溶媒依存性らせん反転に基づいた  
円偏光蛍光キラリティのスイッチング

——本領域で取り組んでみたいことはありますか？

長田 最近では、ポリキノキサリン溶液を2000気圧に加圧した状態で、主鎖らせん構造が反転することを見出しました(*Chem. Commun.*, 2015, 51, 11182)。本領域の特徴的なπ系物質群についても、高圧下で新たな機能を見出せると考えています。現在多くの先生方から「ご自慢のサンプル」をご送付いただき、高圧下での構造変化について検討を進めているところです。

——面白い結果がさらに出てきそうですね。

長田 これらの研究成果は、杉野目道紀教授のご指導と、研究室の皆さん的情熱あふれる努力によってもたらされたものです。グループ一丸となって化学を楽しめるよう、一層の精進を重ねたいと考えています。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとして  
 $\pi$ 造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧下さい。  
<http://pi-figuration.jp>

## 炭化水素の新世界を拓く 辻 勇人博士(東京大学)



物理有機化学研究室・辻グループのみなさん

——辻さんには、以前ヘテロ環骨格を活用した有機ELなどの研究について話を伺ったことがあります。

**辻** 窒素や酸素などの軽いヘテロ元素を $\pi$ 電子系に入れることで、p型、n型などの性質を引き出すことができます。そこで、炭素を使えば両電荷を輸送できるのではないかと考え、研究を進めてみました。

——炭素だけの骨格ということですか？

**辻** インデン骨格で両電荷の輸送は達成した後、そこから派生してインデンを長くつないだはしご型の分子を考えました。オリゴフェニレンビニレン(OPV)を炭素で架橋したような構造ですので、COPVと呼んでいます(*J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 13596)。



——どういう性質がありますか？

**辻** こののはしご型構造を伸ばしていくと、教科書通りに吸収波長がシフトしていきます。6量体まで作りましたが、紫外線を当てると順に紫から橙へと発光色が変わっていきます。

——合成は難しいですか？

**辻** 2009年、博士研究員であった朱曉張博士が、半年ほどで効率のよい合成ルートを固めてくれました。当初は分子ワイヤや太陽電池への応用を研究していましたが、最近有機固体レーザーへの展開に成功しました(*Nature Commun.*, 6: 8458)。

——どのような？

**辻** COPVとポリスチレンマトリックスの薄膜を用いて、分布帰還型(DFB)レーザーを作成しました。COPV分子の長さによって発光色を変えられますし、狭い発光帯幅や長寿命を実現できま

した。課題はありますが、ある場所に塗ってLEDを照射するだけで発振するレーザー源などができるかもと思っています。

——純然たる炭化水素で、これだけの性能を引き出せるのですね。

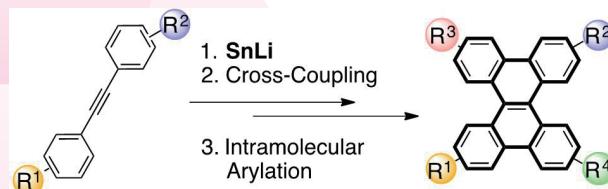
**辻** 炭素だから成るはしご型構造なので安定性が高いこと、平面性が高く、エネルギーの散逸がないので蛍光量子収率がほぼ100%に達します。分子構造制御の賜物です。

——レーザーへの展開はどのような経緯で？

**辻** 共同研究先のスペインの大学を訪れた時、この化合物は面白いからレーザーの研究者を紹介しようと言われ、サンプルを送ったところこういう結果が出ました。いろいろ縁がつながり、人がつながって生まれた研究です。

——なるほど。 $\pi$ 造形でも、そうしたつながりが生まれるとよいですね。

**辻** COPVの他に、ジベンゾクリセン骨格の簡便な合成法も開発しているので、これをモチーフにした研究も、この領域で取り組んでみたいと思っています。今までの蓄積と組み合わせつつ、平面から外れた $\pi$ 電子化合物特有の面白い機能を引き出していければと。



——ダブルヘリセン型にねじれているんですね。こちらもシンプルですが、面白い骨格です。

**辻** 曲がった $\pi$ 電子化合物というのは、有機合成における新たなチャレンジで、やりがいがあります。反応開発と物性研究の両方が、うまく回りながら研究が進んでいます。思い描いたことを形にできるのが、やはり有機合成の醍醐味ですね。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>