

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
奨励研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2026年 4月 7日

氏名 橋川 祥史

所属 京都大学化学研究所

職位 助教

1. 申請研究の題目

ゲスト包接能を活かした籠型分子のキラル光学特性制御

2. 研究の目的

円偏光は、電場の振動方向がらせん状に回転しながら進む電磁波であり、生体応用から次世代デバイスまで多様な用途が期待されている。キラル π 共役分子における電子遷移は π 電子系が担っており、電子遷移に伴う π 電子の移動が電気双極子モーメントを、回転（角運動量変化）が磁気双極子モーメントを生み出す。このとき、円偏光の電場および磁場の振動成分とそれぞれ相互作用することで、ナノメートルオーダーの電磁波の螺旋性をナノサイズのキラル分子によって見分けることが可能となる。その感度を示す指標として非対称因子が挙げられ、一般的なキラル有機分子の場合、その値は0.1~0.01%である。近年、量子化学計算による物性予測の精度向上により、高感度で円偏光に応答する材料の精密設計が可能となった一方で、予期せぬ分子構造変化が円偏光感度を低下させる要因となることも報告されつつあり、堅牢なキラル光学応答を示す有機材料の開発機運が急速に高まっている。

本研究では、筆者らが独自に見出した「球不斉」をもつ籠型ナノカーボンに対して、ゲスト包接による構造の剛直性向上がもたらすキラル特性変化を明らかにすることを目的とした。また、剛直な「ねじれ骨格」をもつナノグラフェンを設計し、キラル光学特性ならびにキャリア移動特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の内容

筆者らは、フラーレンの不斉非対称化によるキラル籠型分子の合成法を2022年に確立した。当該キラルナノカーボンは、球状 π 共役系上に構築した開口部のキラルな原子配置により、キラリティを獲得している。しかし、開口部の構成原子数の増加に伴い、元来剛直なフラーレン骨格そのものが柔軟性を獲得し、円偏光感度が低下する要因となっている。筆者らは、本助成金申請から採択に至るまでの間、二酸化炭素やアルゴン・アセトニトリルなどのゲストを籠の内部に包接することで、非対称因子が最大3倍に向上することを見出した (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, *64*, e202421859.)。一方で、剛直なキラルフラーレンにゲストを包接する場合のキラル特性変化については明らかとなっていなかった。そこで本研究では、キラルフラーレンに水分子を包接した際の

円二色性および糖による分子認識への影響について検討した。本研究課題では、将来的にはキラルフラレンとナノグラフェンとを連結した機能性複合ナノカーボンを創出することを目標の1つとして掲げている。そこで、筆者らが 2024 年に報告した剛直なねじれ骨格をもつナノグラフェン (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202406927.) の設計指針をもとに、新たな機能性ナノグラフェンも創出した。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

(1) キラルフラレンをホストとする水とのキラル超分子錯体の形成

筆者らは 2022 年にフラレンをキラルに切り開く不斉非対称化法により、球不斉をもつキラルナノカーボン (**1**) を創出した (Figure 1a)。このキラルナノカーボンは中空構造をもつため、内部に適切なサイズのゲストを包接することが可能であるが、12 員環の開口部はいかなるゲストの通過を許さない。そこで本研究では、**1** の開口部を有機化学的に拡張し、1 分子の水をゲストとして包接させた後、再び開口部を修復することで H₂O@**1** を合成し、ゲスト包接に起因するキラル特性への摂動について調査した。

まず、amylose tris(3-chloro-4-methylphenylcarbamate)が担持されたシリカゲルカラムを用いて、ラセミ体の保持時間から、キラル認識能を相対 Gibbs エネルギー変化として算出した (Figure 1a)。その結果、水を包接することで、2つの鏡像異性体はそれぞれ 21.7 および 9.6 cal/mol の安定化をもたらすことが判明した。さらに詳細に検討したところ、水包接によりフラレンホストの電子受容性が向上し糖鎖上にキラルな空間配置で存在するフェニル置換基との間の π スタックが優位になることに加えて、開口部上のカルボニル基間距離が狭まることで糖鎖上の NH 基との水素結合がより強固になることがキラル認識の向上につながったと結論づけられた。

次に、円二色性分光 (CD) により、ゲスト包接の影響について検討した結果、特に短波長領域

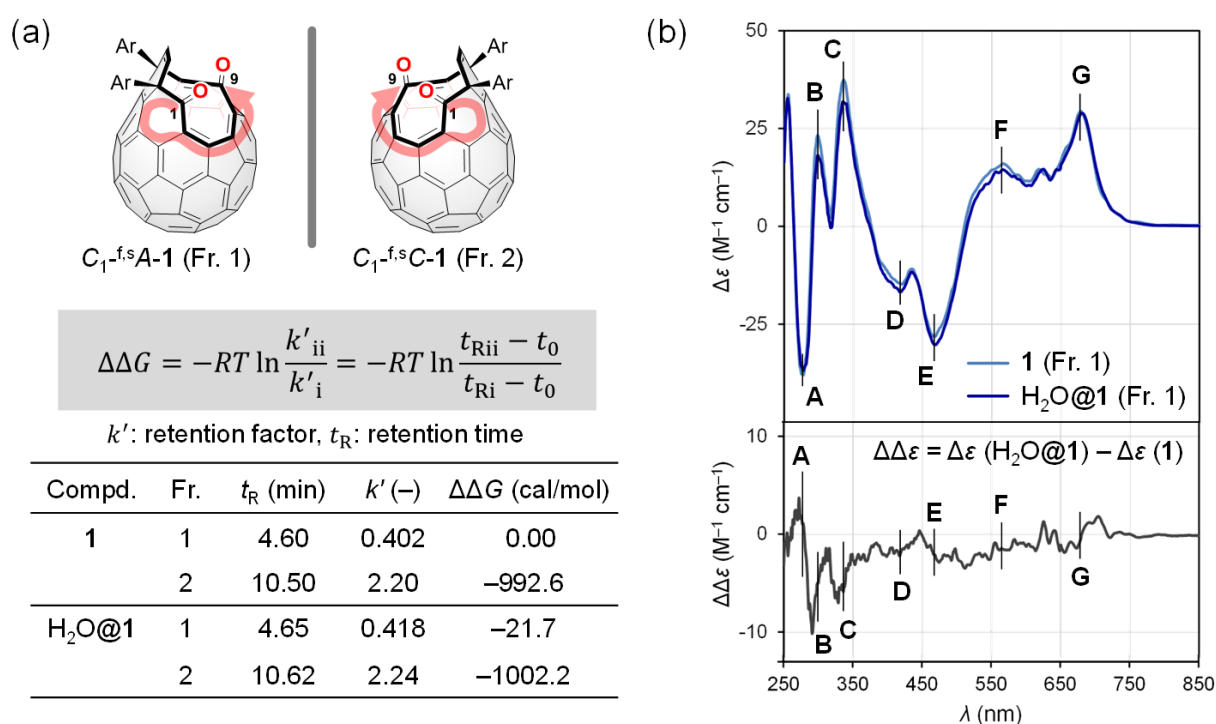


Figure 1. (a) Chemical structures of chiral fullerenes (**1**) and thermodynamic parameters of **1** and H₂O@**1** toward CHIRALPAK IF column (toluene/tetrahydrofuran (95:5), 1 min/min, detected at 326 nm, 20.8 °C). (b) Circular dichroism spectra and its difference spectrum.

においてバンド強度の増減が確認された (Figure 1b)。差スペクトルではノコギリ波が見られたことから、この変化はバンドシフトを伴うことがわかった。最大の非対称因子 ($g_{CD} = \Delta\epsilon/\epsilon$) はそれぞれ 0.099 (**1**, 692 nm) および 0.099 ($H_2O@1$, 690 nm) であり、一般的なキラル有機分子 (0.0001 ~ 0.001) を大きく上回る結果となった。理論計算を行なったところ、この最長波長バンドは、 $S_0 \rightarrow S_1$ および $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移から構成され、水包接によりそれぞれの遷移に由来するキラル光学パラメータは大きく変動する一方で、遷移双極子モーメントの合成値は **1** および $H_2O@1$ の間でほとんど差がみられないことが、非対称因子が見かけ上変化しなかった要因であると考えられる。

(2) 緑色円偏光発光を示すキラルナノグラフェンの創出

輝度の高い円偏光発光材料の開発には、高い量子収率と高い非対称因子の両方を実現することが必須である。筆者らは、2024年に高い量子収率を示すピレンをキラルにねじるという戦略により赤色円偏光発光を示すキラル C76 ナノグラフェンを報告した。本研究では、このナノグラフェンを意図的に π 縮小することで、より短波長領域で円偏光発光性を示す材料の創出に取り組んだ。

そこで、Figure 2a に示すように、2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) を用いて、ジアリルジフェナンスレノピレンに対する Scholl 反応を実施した。その結果、縮環モードの異なる 2 種類の C64 ナノグラフェン **2a** および **2b** がそれぞれ 74 および 4% の収率で得られた。いずれも溶液中においてわずかに黄色味を帯びたほぼ無色透明を呈し、UV 照射下では 465 nm 付近をピークトップとする緑色発光を示した。蛍光量子収率は、32% (**2a**) および 34% (**2b**) であり、C76 ナノグラフェン (58%) と比べるとやや低下した。非対称因子の最高値はいずれも UV 領域で確認され (**2a**, 0.0028, 326 nm; **2b**, 0.0041, 380 nm)、最低エネルギーバンドでは、1 オーダー低い値 (**2a**, 0.00044, 484 nm; **2b**, 0.00046, 478 nm) となり、円偏光発光非対称因子と同程度であった (**2a**, 0.00047, 528 nm; **2b**, 0.00018, 503 nm)。理論計算の結果、発光を担う軌道は、ナノグラフェン中心に

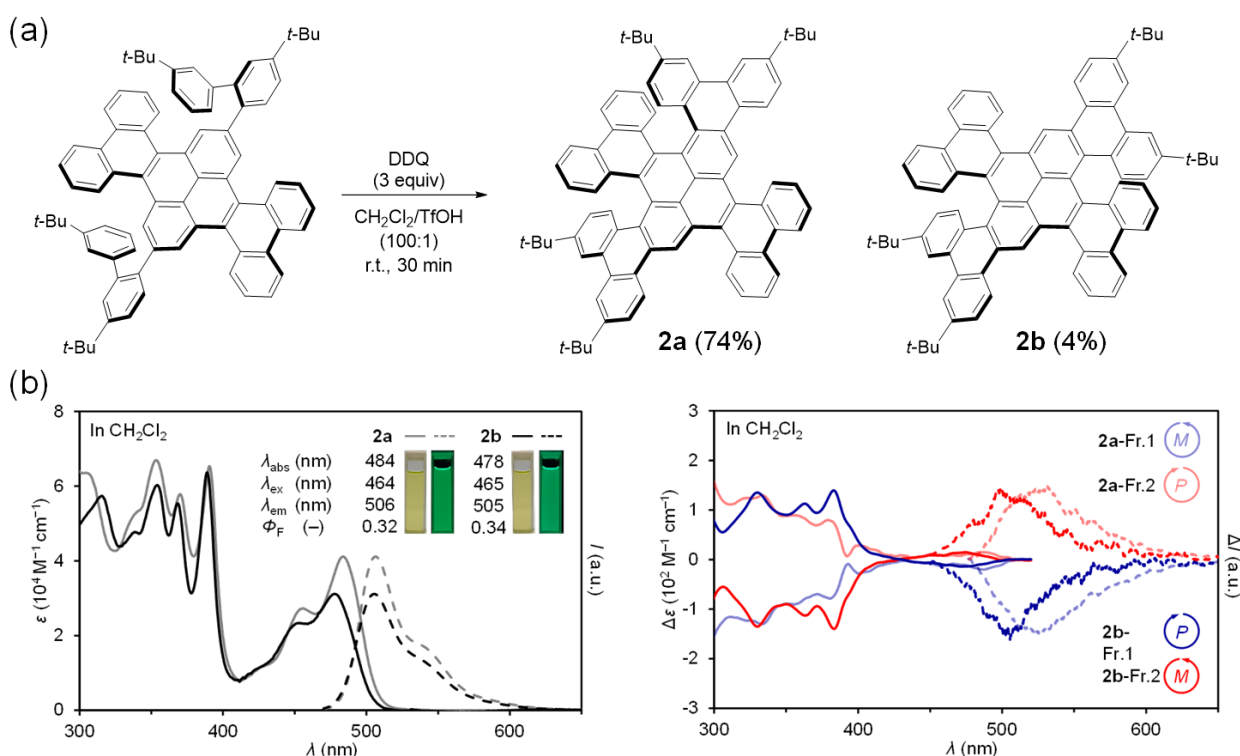


Figure 2. (a) Synthesis of chiral nanographenes. (b) Absorption and emission spectra (left) and CD and circularly polarized luminescence (CPL) spectra (right).

位置するピレン部位に局在化しており、期待した分子設計の通り、ねじれたピレンがキラル源であることが示された。

(3) 2 nm長のねじれたラダーナノグラフェンの創出

これまでに述べたように、ねじれたナノグラフェンはキラリティという分子固有の特性を示す一方で、バルクにおいて通常はCH/ π 相互作用などで阻害される π 平面同士のスタッキングを効果的に促進することで、バルク構造制御の優れた指針を与えると期待される。

そこで、ねじれたラダータイプのC58ナノグラフェンを設計・合成した (Figure 3a)。本反応では、反芳香族性を示す複数の5員環構造がナノグラフェンに組み込まれており、これが電子受容性を発揮する要因となりうる。4の単結晶X線構造解析の結果、 π 平面間の最短距離は3.2 Åであり、固体中において極めて密にスタックしていることがわかった (Figure 3b)。次に、電気化学測定を

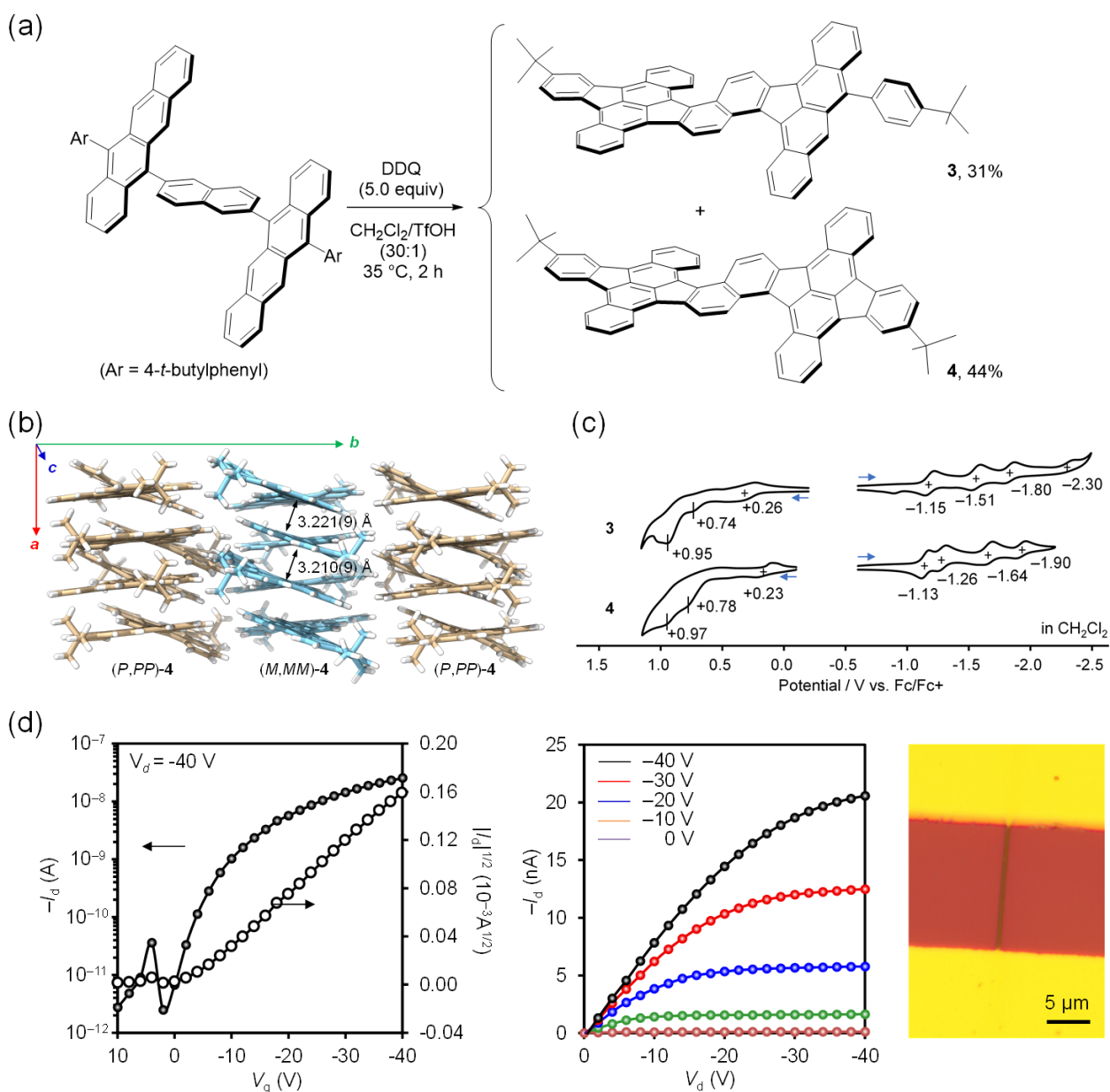


Figure 3. (a) Synthesis of twisted ladder nanographenes. (b) Packing structure of **4**. (c) Cyclic voltammograms of **3** and **4**. (d) Transfer (left) and output (center) characteristics with a photograph (right) of the OFET device based on a single-crystalline microfiber of **4**.

行なったところ、3 および 4 のいずれにおいても多段階の酸化還元波が観測され、最大 4 電子注入および 4 電子放出が可能なアンバイポーラ半導体として機能すると示唆された。4 は 3 に比べてさらに 1 つ多くの反芳香族性 5 員環を保有しており、特に第 2～第 4 還元電位のアノードシフトに大きく寄与していると考えられる。トルエン溶液から 4 の単結晶を育成し、単結晶有機電界効果トランジスタを構築し、電流-電圧プロファイルを測定したところ、4 は確かに p 型半導体特性を示すことが明らかとなり、そのホール移動度は最大 $\mu_h = 0.035 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。これは、4 が固体中において on-top 型の π スタック構造をとっており、効率的にホール輸送が行われることを示す結果である。

(4) Ag^+ を認識する赤色発光ツイストアザナノグラフェンの創出

一般的に、 π 表面の大きなナノグラフェンは長波長領域における光学特性に優れる。本研究では、ジキノキサリノピレンを主骨格に用いて、その π 系をさらに拡張することで赤色発光を示すアザナノグラフェン (5) を創出した (Figure 4a)。蛍光分光スペクトルから、その発光バンドは 591 nm に観測され、1% の発光量子収率を示すことがわかった (Figure 4b)。Stokes シフトは 2091 cm^{-1} であり、 S_1 状態における構造緩和が示唆された。理論計算の結果、アザヘリセン部位のねじれ角が 23.7° (S_0) から 22.6° (S_1) へと変化し、 -1.27 kcal/mol の構造緩和を受けることが示唆された。

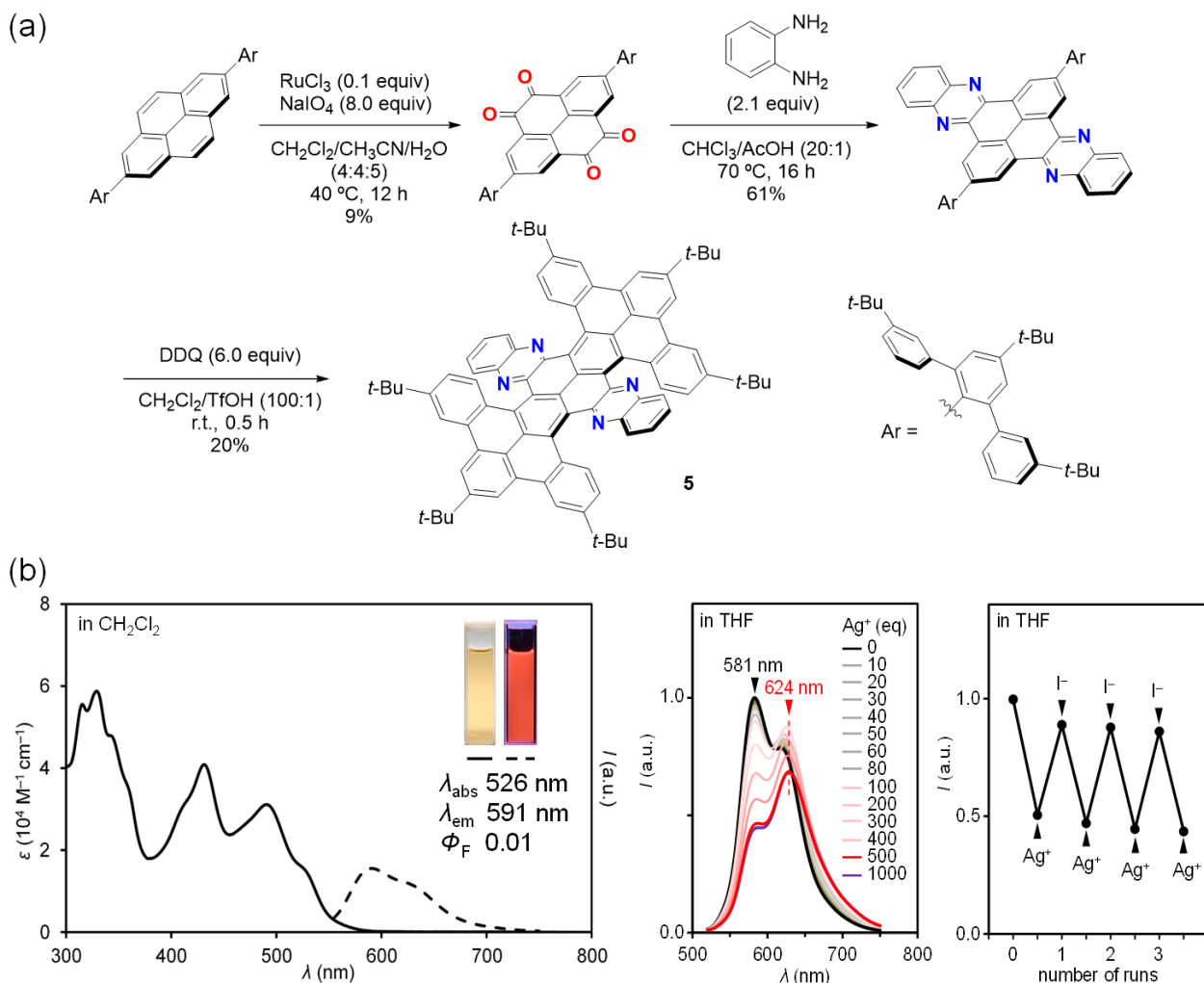


Figure 4. (a) Synthesis of twisted aza-nanographene (5). (b) Absorption and emission spectra of 5 (left). Fluorescence titration of 5 (10 μM) by AgClO_4 (center) and repeatability (500 equiv. ion source for each step) (right).

このアザナノグラフェンは、キノキサリン構造を反映し、 Ag^+ を認識することがわかり、その結合定数は $K = 866 \text{ M}^{-1}$ と見積もられた (Figure 4b)。蛍光滴定の結果、テトラヒドロフラン (THF) 中において、581 nm のバンド強度が顕著に低下 (消光) することがわかった。引き続き、 I^- を添加したところ再び蛍光強度は回復し、繰り返し測定の結果、アザナノグラフェン **5** は安定に Ag^+ を認識するセンサーとして機能することが実証された。

今後の課題

本研究では、剛直なキラルフラレンにゲストを包接することで、円二色性に微視的なスペクトル変化をもたらす一方で、その電子遷移の寄与は大きく摂動を受けることが明らかとなった。これは微小な幾何構造および電子構造変化に由来するものであるが、その結果、糖によるエナンチオ相互作用が増加する一面も明らかとなった。また、ねじれた骨格をもつ種々のナノグラフェンを合成し、緑色円偏光発光・p 型半導体特性・ Ag^+ センシング特性などの機能創出に繋がった。今後、キラルフラレンとこれらのナノグラフェンを連結することで、高感度円偏光応答性を示す機能性材料の創出を進める予定である。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

本研究では、キラルナノカーボン (ホスト) に対するアキラルなゲストの包接により超分子錯体を形成することで、ホスト自身の光学特性やキラル相互作用が変調可能であることが明らかとなった。近年、溶液または固体中における予期しない分子構造変化が、キラル光学特性の低下を招く事例が報告されつつあるが、極低温でない限り避けることが困難な課題である。本研究成果は、ホスト-ゲスト複合化により、容易に分子構造を固定化することのできる手法として有望であり、キラル籠型分子や環状分子において同様の効果が期待される。一方、キラルにねじれたナノグラフェンにおいて、従来のキラル螺旋型ナノグラフェンと同等のキラル光学応答を見出したことは、多様なキラル分子の創出を予期させるものであり、学術的意義が大きい。

5-2. 社会的価値

キラル光学特性を示す有機分子材料は、キラル電気化学センサー・スピフィルター・キラル有機磁石・円偏光検出器など、次世代電子磁気デバイスへの応用が期待される。また、これらの産業応用のみならず、円偏光の利用は、植物の成長促進やその機構解明に重要とされており、幅広い分野への波及効果が期待される。

6. 研究成果

・「研究論文(原著)」

9. Shaoqing Du,* Yue Tian,* Kazuyuki Kuroyama, Katsushi Hashimoto, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata, Yoshiro Hirayama, Kazuhiko Hirakawa*, Ortho-Para Conversion of a Water Molecule Encapsulated in a C₆₀ Cage Induced by Inelastic Single-Electron Tunneling, *Phys. Rev. B* 112, 245108, 2025 (2025 年度)
8. Xiaoying Zhang, Huimin Ma, Qi Yin, Fenghua Bai,* Yoshifumi Hashikawa,* Chaolumen*, π -Extended 1,1'-Binaphthyl with Fused Pentagons, *Org. Lett.* 27, 8969–8973, 2025 (2025 年度) [特集号 (π -Conjugated Molecules and Materials) に収録]
7. Yoshifumi Hashikawa,* Sheng Zhang, Yasujiro Murata*, Synthesis of C₆₂N Containing a Heptagon, *Org. Lett.* 27, 8685–8689, 2025 (2025 年度) [特集号 (π -Conjugated Molecules and Materials) に収録]
6. Suriguga Meng, Yingying Xu, Zhiyu Zhang, Shuqin Han,* Yoshifumi Hashikawa,* Chaolumen*, A 2 nm Molecular Ladder with a Twisted Backbone, *Org. Lett.* 27, 8365–8369, 2025 (2025 年度) [特集号 (π -Conjugated Molecules and Materials) に収録]
5. Zhiyu Zhang, Zhenxun Xu, Aihui Zhang, Fenghua Bai,* Yoshifumi Hashikawa,* Chaolumen*, Synthesis of a Twisted Aza-Nanographene Featuring a Diquinoxaline-Fused Pyrene, *Chem. Commun.* 61, 11401–11404, 2025 (2025 年度) [Outside Front Cover に採用]
4. He Meng, Tianyu Zhang, Zhenxun Xu, Shuqin Han,* Huricha Baigude, Yoshifumi Hashikawa,* Chaolumen*, π -Truncation of a Parent Nanographene: Chirally-Twisted Green Fluorophores, *Org. Lett.* 27, 7009–7013, 2025 (2025 年度) [特集号 (π -Conjugated Molecules and Materials) に収録、Journal Cover に採用]
3. Yoshifumi Hashikawa,* Yasujiro Murata*, A Rigid Chiral Nanocarbon Host: Are its Properties Perturbed by a Guest?, *Carbon* 240, 120366, 2025 (2025 年度)
2. Shumpei Sadai, Yoshifumi Hashikawa,* Yasujiro Murata*, GeCl₂-Mediated Ring Contraction toward Endofullerenes, *J. Org. Chem.* 90, 4993–4999, 2025 (2025 年度) [Front Cover に採用]
1. Zhenxun Xu, Suriguga Meng, Zhiyu Zhang, Shuqin Han,* Fenghua Bai,* Yanping Dong, Yoshifumi Hashikawa,* Chaolumen*, Synthesis of Alternately-Twisted Nanographenes by Semi-Deprotection-Induced Cyclization, *Precis. Chem.* 3, 289–294, 2025 (2025 年度) [Journal Cover に採用]

・「国際会議発表」

2. Yoshifumi Hashikawa, "Synthesis of Optically Active Fullerene Conjugates", International Symposium: Functions and applications of nanocarbon materials, 35th Annual Meeting of MRS-J, 2025 年度
1. Yoshifumi Hashikawa, "Molecular Structural Engineering toward Extended Fullerenes", The 2nd International Workshop on Fundamental and Applied Research of Novel Nanocarbon Derivatives, 2025 年度 [招待]

・「受賞」

2. 橋川祥史、文部科学大臣表彰 若手科学者賞、文部科学省、2026 年度
1. 橋川祥史、Award for Encouragement of Research in Materials Science、日本 MRS、2025 年度

以上