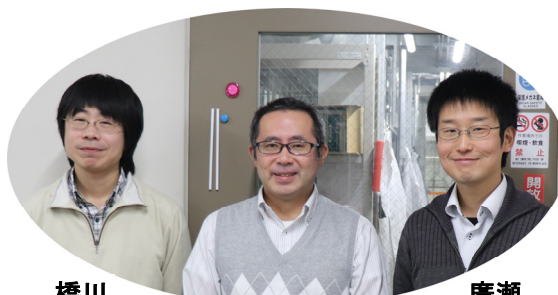


構造有機化学 研究室

研究内容：有機合成・ π 共役系分子・開口フラレン・キラル・らせん・発光・超分子
所在地：宇治市五ヶ庄

スタッフ： 化学研究所本館 電話
教授 村田 靖次郎 M-352C (0774) 38-3172
e-mail: yasujiro@scl.kyoto-u.ac.jp
准教授 廣瀬 崇至 M-351C (0774) 38-3173
e-mail: hirose@scl.kyoto-u.ac.jp
助教 橋川 祥史 M-351C (0774) 38-3174
e-mail: hashi@scl.kyoto-u.ac.jp



橋川

村田

廣瀬

ホームページ： <http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/index.html> ← Google 検索「有機 教授」で
トップに出ます！

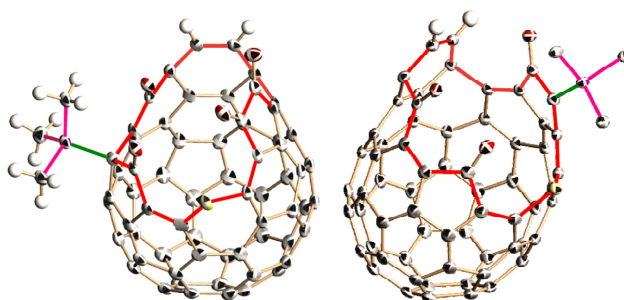
研究概要：化学の醍醐味のひとつは、分子レベルでの「ものづくり」が可能であることである。原子や分子を自在に組立て、新しい物性の期待される物質の構造を設計し合成する。その新物質の構造を精密に測定し、果たして予想された性質が現れるか、あらゆる分析・解析手段で調べ上げる。その結果に理論的解釈を加えて論文発表し、また新しい分子の設計にフィードバックする。この研究サイクルによって、これまでに無い、真に新しい物性をもつ物質を創製する。これが私達の行なっている「構造有機化学」である。対象となる物質は有機化学の根幹となる炭化水素を中心に種々のヘテロ原子を加え、特に π 電子が共役した新しい構造をもつ分子である。 π 電子は、内殻電子や σ 電子と比較してその電子が自在に動き回る性質を有し、さらに他分子と相互作用する結果多様な機能をもっており、極めて興味深い。学術的に「おもしろい分子」を合成し望みの物性を発現させる、という基礎研究が、有機化学の発展と新しい機能性分子誕生の礎となることを目指している。

最近の論文発表：

- (1) “Tuning Transition Electric and Magnetic Dipole Moments: [7]Helicenes Showing Intense Circularly Polarized Luminescence” Kubo, H.; Hirose, T.; Nakashima, T.; Kawai T.; Hasegawa, J.-y.; Matsuda, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 686-695.
- (2) “Doubly-Holed Fullerenes” Hashikawa, Y.; Fushino, T.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20572-20576. (Cover Picture)
- (3) “Circularly Polarized Luminescence Designed from Molecular Orbitals: A Figure-Eight-Shaped [5]Helicene Dimer with D_2 Symmetry” Kubo, H.; Shimizu, D.; Hirose, T.; Matsuda, K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9276-9281.
- (4) “Cation Recognition on a Fullerene-Based Macrocyclic” Hashikawa, Y.; Murata, Y. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12428-12435. (Cover Picture)
- (5) “Organophosphorus Zwitterions Engaged in a Conjugated Macrocyclic Orifice on a Fullerene Cage” Hashikawa, Y.; Okamoto, S.; Murata, Y. *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 90 (7 pages).
- (6) “ $H_2O/Olefinic-\pi$ Interaction inside a Carbon Nanocage” Hashikawa, Y.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12928-12938.
- (7) “Construction of a Metal-Free Electron Spin System by Encapsulation of an NO Molecule inside an Open-Cage Fullerene C_{60} Derivative” Hasegawa, S.; Hashikawa, Y.; Kato, T.; Murata, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *138*, 4096-4104.

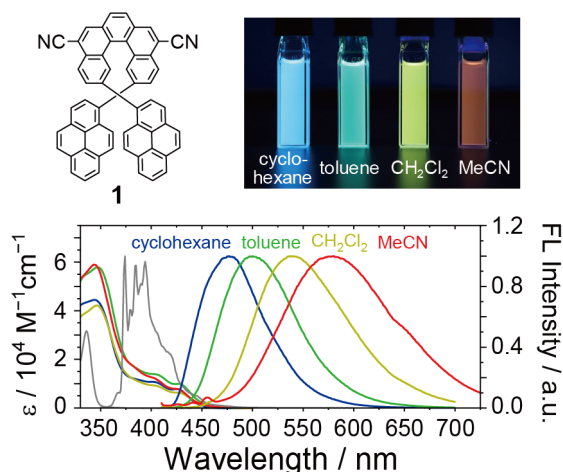
フラレン誘導体の開口部を反応場としたホスホニウムベタインの生成機構

ホスホニウムベタインは有用な合成中間体として知られているが、その高い反応性由来し、その構造を明らかにした例は極めて少ない。特に、1,2-ジカルボニルから生成するホスホニウムイリドの生成過程では、元来カルベンの発生が提唱されてきたが、その捕捉または観測には至っていない。本研究では、開口フラレン誘導体を用いてホスファミケル付加体およびβ-ケトホスホニウムイリドの単離・構造決定を行ない、その生成機構を明らかにした。



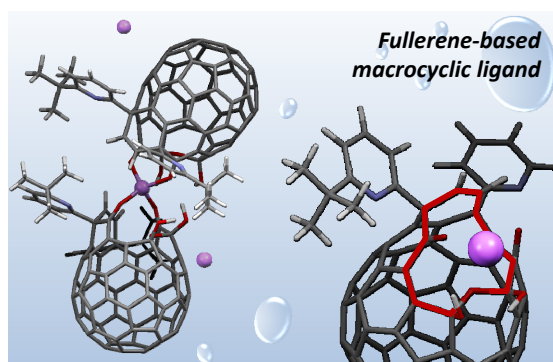
らせん状に空間配置したピレンダイマーの発光特性評価

色素の種類と空間配置を制御することで多彩な発光特性が実現できる。本研究では、ヘリセンの末端部位にピレンを導入した化合物が、良好な円偏光発光ソルバトクロミズムを示すこと明らかにした。X線単結晶構造解析から、ピレン部位は互いに大きな重なりを持ち、エキシマー形成に有利な空間配置を持つことが示唆された。合成した化合物はトルエン中において発光量子収率70%かつ非対称性因子 $|g_{\text{CPL}}| = 3 \times 10^{-3}$ の良好な円偏光発光特性を示した。また、溶媒極性に依存して発光色は青色から橙色領域まで幅広く応答することが認められた。



開口フラレン誘導体を用いたアルカリ金属イオンとの錯形成

開口フラレン誘導体の金属イオンへの配位能について評価した。溶液中において1:2錯体を形成することが明らかとなり、可視部の吸光係数の増大が観測された。各種NMR測定の結果、金属イオンは開口部上のジケトビスヘミケタール部位に捕捉されていることがわかった。また、錯形成によりフラレン骨格全体が正電荷を帯び、内包された水分子の運動性が著しく低下することがわかった。高圧条件下においては、水酸基の脱離を伴う水素化反応がリチウム塩の添加により確認された。



令和2年度：博士課程学生1名、修士課程学生5名、学部生3名、研究生2名、ポスドク1名、秘書1名、オフィスアシスタント1名