

構造有機化学研究室

研究内容： π 共役系分子・フラーレン・内包フラーレン・機能性有機材料
所在地：宇治市五ヶ庄

電話

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

Home Page : <http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/index.html>

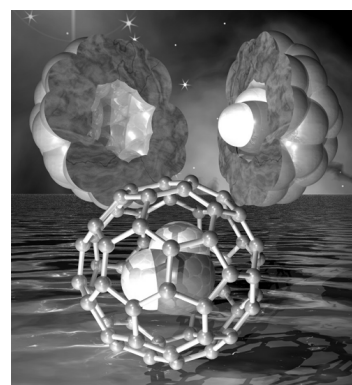
研究概要：化学の醍醐味のひとつは、分子レベルでの「ものづくり」が可能であることである。原子や分子を自在に組立て、新しい物性の期待される物質の構造を設計し合成する。その新物質の構造を精密に測定し、果たして予想された性質が現れるか、あらゆる分析・解析手段で調べ上げる。その結果に理論的解釈を加えて論文発表し、また新しい分子の設計にフィードバックする。この研究サイクルによって、これまでに無い、真に新しい物性をもつ物質を創製する。これが私達の行なっている「構造有機化学」である。対象となる物質は有機化学の根幹となる炭化水素を中心に種々のヘテロ原子を加え、特に π 電子が共役した新しい構造をもつ分子である。 π 電子は、 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) "A Single but Hydrogen-Bonded Water Molecule Confined in an Anisotropic Subnanospace" Hashikawa, Y.; Hasegawa, S.; Murata, Y. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13686-13689.
- (2) "Synthesis and Properties of Open-Cage Fullerene C₆₀ Derivatives: Impact of the Extended π -Conjugation" Hashikawa, Y.; Yasui, H.; Kurotobi, K.; Murata, Y. *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 206-213. (Special Issue on π -Conjugated System Bricolage (Figuration) toward Functional Organic Molecular Systems)
- (3) "Construction of a Metal-Free Electron Spin System by Encapsulation of an NO Molecule inside an Open-Cage Fullerene C₆₀ Derivative" Hasegawa, S.; Hashikawa, Y.; Kato, T.; Murata, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 138, 4096-4104.
- (4) "Facile Access to Azafullerenyl Cation C₅₉N⁺ and Specific Interaction with Entrapped Molecules" Hashikawa, Y.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 18468-18471. (Cover Picture)
- (5) "Palladium-Catalyzed Cyclization: Regioselectivity and Structure of Arene-Fused C₆₀ Derivatives" Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16350-16358.
- (6) "Fullerene C₇₀ as a "Nano-flask" to Reveal Chemical Reactivity of a Nitrogen Atom", Morinaka, Y.; Zhang, R.; Sato, S.; Nikawa, H.; Kato, T.; Furukawa, K.; Yamada, M.; Maeda, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Nagase, S.; Akasaka, T.; Murata, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 6488-6491. (Hot Paper)

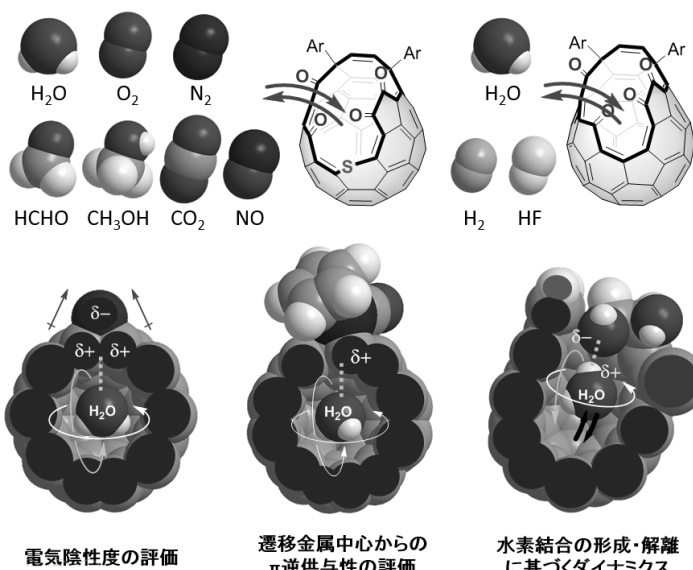
水分子を内包したフラーレンの有機合成

H₂O は、分子間の水素結合形成のため、気相においてさえオリゴマーとして存在している。当研究室では、加熱された時にのみ拡大する開口部をもつフラーレン C₆₀ 誘導体を開発し、高圧条件下その内部に H₂O を閉じ込め、その後開口部を修復することによって、水分子内包 C₆₀ を合成した。これは、水素結合を持たない H₂O 単分子の実現であり、従来では不可能な量子化された振動・回転運動の解析を可能としている。



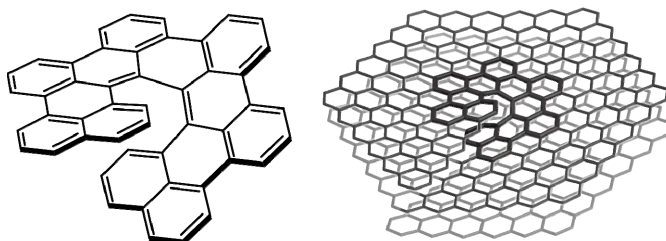
かご型炭素クラスターを用いた孤立単分子の性質解明とモデル分子系の創製

最近では、水分子のみならず O₂, N₂, HCHO, MeOH, CO₂, NO などを包摂可能な巨大開口部をもつ C₆₀ 誘導体の合成法を見い出しており、バルク状態では観測しえない特異な性質が明らかになってきた。また、水分子内包 C₆₀ を起点とし、内部の水分子の動的挙動を解析することにより、骨格外部に導入されたヘテロ原子の電気陰性度や遷移金属中心からの π 逆供与の程度を評価する手法を開発している。さらに、水素結合をもつ水単分子を開口 C₆₀ 誘導体の疎水性内部空間に創り出し、水素結合の形成と解離に基づくダイナミクスを評価するなど、孤立分子系の性質解明を精力的に進めている。



らせん状ナノグラフェン分子の合成と物性評価

黒鉛の単一原子層である「グラフェン」は、極めて優れた導電性・熱伝導性を有することから大きな注目を集めている。近年、当研究室では「らせん状グラフェン」の最小単位である π 拡張型ヘリセン誘導体の合成に成功し、 π 拡張型のらせん分子構造が「世界最高レベルの優れたキラル分子光機能」や「高い柔軟性を持つ分子ばね材料」を実現する上で有用であることを見出した。現在、らせん状に広がるキラルな π 共役系に沿った電子・熱伝導挙動に注目して、分子コイルや電子スピン選択特性に代表される次世代分子機能の開拓を行っている。



平成30年度：博士研究員4名、研究員1名、

博士課程学生2名、修士課程学生3名、学部生2名、研究生3名