

構造有機化学 研究室

研究内容： π 共役系分子・有機合成・ナノカーボン分子・分子錯体・キラル・らせん
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 N-530C (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

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！

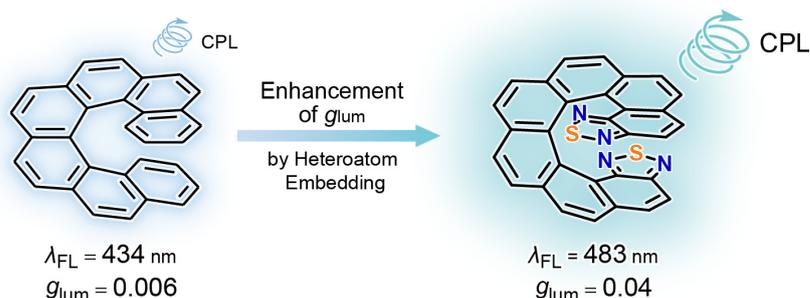
研究概要：化学の醍醐味のひとつは、分子レベルでの「ものづくり」が可能であることである。原子や分子を自在に組立て、新しい物性の期待される物質の構造を設計し合成する。その新物質の構造を精密に測定し、果たして予想された性質が現れるか、あらゆる分析・解析手段で調べ上げる。その結果に理論的解釈を加えて論文発表し、また新しい分子の設計にフィードバックする。この研究サイクルによって、これまでに無い、真に新しい物性をもつ物質を創製する。これが私達の行なっている「構造有機化学」である。対象となる物質は有機化学の根幹となる炭化水素を中心に種々のヘテロ原子を加え、特に π 電子が共役した新しい構造をもつ分子である。 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) “Synthesis of Inter-[60]Fullerene Conjugates with Inherent Chirality,” Hashikawa, Y.; Okamoto, S.; Murata, Y. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 514 (7 pages).
- (2) “Synthesis of an Open-Cage C₆₀ Derivative with a Double Stopper,” Huang, G.; Hashikawa, Y.; Murata, Y. *ChemistrySelect* **2023**, *8*, e20230488.
- (3) “Water in Fullerenes,” Hashikawa, Y.; Murata, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 943-967.
- (4) “CH₃CN@Open-C₆₀: An Effective Inner-Space Modification and Isotope Effect inside the Nano-Sized Flask,” Huang, G.; Ide, Y.; Hashikawa, Y.; Hirose, T.; Murata, Y. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301161 (7 pages). (Cover Picture)
- (5) “Circularly Polarized Luminescence of Hetero[n]helicenes with 2,1,3-Thiadiazole Rings at Both Ends: Design of Magnetically-Allowed Electronic Transitions via Heteroatom Embedding,” Zhang, Z.; Murata, Y.; Hirose, T. *Tetrahedron* **2023**, *142*, 133514.
- (6) “ π -Extended Open-[70]Fullerenes with a Fused Azaacene,” Sadai, S.; Hashikawa, Y.; Murata, Y. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 2815-2819. (Cover Picture)
- (7) “Near-Infrared-Absorbing Chiral Open [60]Fullerenes,” Hashikawa, Y.; Sadai, S.; Okamoto, S.; Murata, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215380 (7 pages).
- (8) “ π -Extended Fullerenes with a Reactant Inside,” Hashikawa, Y.; Fujikawa, N.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 23292-23296.

末端修飾型ヘテロヘリセンの円偏光発光特性（廣瀬）

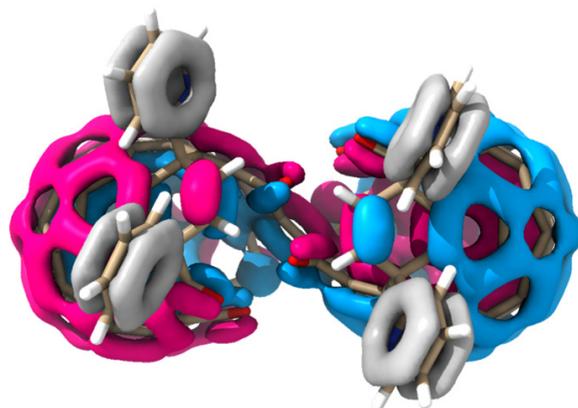
キラリティーを持つ発光色素は、片方の円偏光を選択的に発光する円偏光発光 (CPL) 特性を持つ。優れた CPL 特性を実現するためには、発光に関わる電子遷移 ($S_0 \rightarrow S_1$ 遷移) において、分子と電磁波の磁場振動部分との相互作用 (遷移磁気双極子モーメント $m = -i \mu_B \langle \varphi_f | \mathbf{r} \times \nabla | \varphi_i \rangle$) が大きいキラル分子の設計が必要である。



らせん状骨格の両末端に 2,1,3-チアジアゾール環を持つヘテロヘリセン誘導体の合成を行ったところ、大きな円偏光発光の非対称性因子 ($g_{lum} = +0.04$) を示すことが明らかになった。密度汎関数法 (DFT) によって発光遷移の解析を行ったところ、実験で得られた左右の円偏光発光の大きな選択性は、大きな遷移磁気双極子モーメント ($|m| = 2.3 \times 10^{-20} \text{ erg G}^{-1}$) に由来することが分かった。

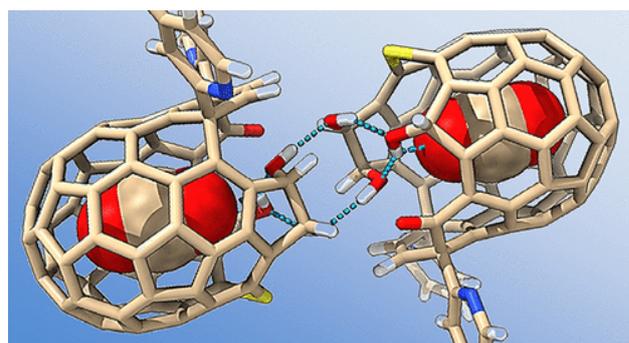
キララな共役フラレン二量体（村田、橋川）

キララな開口型フラレンを連結させるとどうなるだろうか？ 有機りん試薬を用いたワンポット反応により、共役および非共役フラレン二量体を合成したところ、前者は特異な 6 電子還元挙動および世界最大の非対称因子 (左右円偏光の吸収の差) を示すことがわかった。一方、後者は溶液および固体中において、ヘテロキララ認識による会合挙動を示した。



単一分子気体の状態方程式（村田、橋川）

フラレン内部に取り込まれた分子は並進の自由度を失った気体と考えることができるが、その振る舞いを記述する状態方程式は考案されていなかった。ベルヌイ式を活用することにより、実験値から単一 CO_2 分子の圧力を見積もったところ、室温においてわずか 3.14 rPa ($1 \text{ rPa} = 10^{-27} \text{ Pa}$) であった。また赤外分光により、回転および振動運動への摂動が検出された。興味深いことに、ホスト分子であるフラレン自身の二量化定数が CO_2 内包により 1.6 倍向上することもわかった (Front Cover に採択)。



令和 6 年度：博士課程学生 4 名、4 回生、博士研究員 1 名、秘書 1 名