

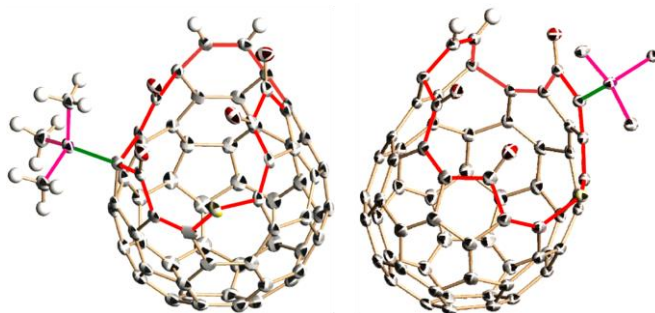
構造有機化学領域の最近の研究

構造有機化学

我々の行なっている「構造有機化学」では、 π 電子が共役した新しい構造をもつ分子を対象としている。 π 電子系化合物は、 σ 電子と比較してその電子が自在に動き回る、あるいは他分子と相互作用する結果、多様な構造や機能をもっており極めて興味深い。最近では、フラーレン誘導体の開口部の反応性や内部空間に着目した研究に加え、円偏光発光特性を示す有機分子の合成を進めており、その概要を以下に示す。

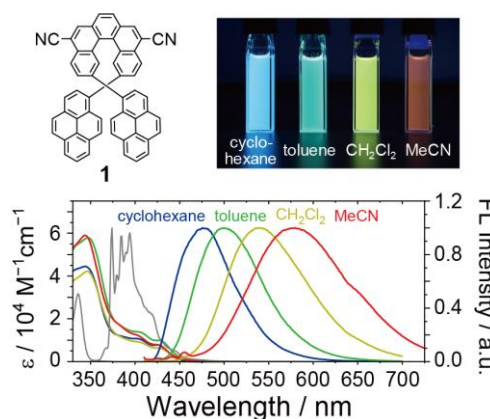
1. フラーレン誘導体の開口部を反応場としたホスフォニウムベタインの生成機構¹

ホスフォ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、その高い反応性に由来し、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フォ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、開口フラーレン誘導体を用いて **phospha-Michael** 付加体および β -ケトホスフォ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。



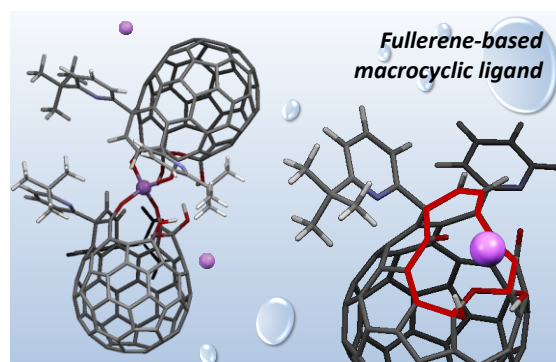
2. らせん状に空間配置したピレンダイマーの発光特性評価²

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。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。



3. 開口フラーレン誘導体を用いたアルカリ金属イオンとの錯形成³

開口フラー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、錯形成によりフラー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。



References

- 1) Hashikawa, Y.; Okamoto, S.; Murata, Y. *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 90.
- 2) Hirose, T.; Koyama, T.; Hashikawa, Y.; Murata, Y. *manuscript in preparation*.
- 3) Hashikawa, Y.; Murata, Y. *Chem. Sci.* **2020**, DOI: 10.1039/d0sc05280a.