

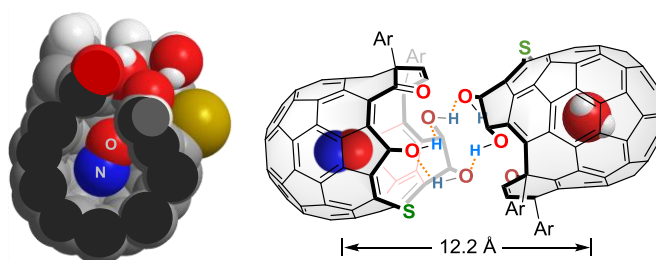
構造有機化学領域の最近の研究

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。

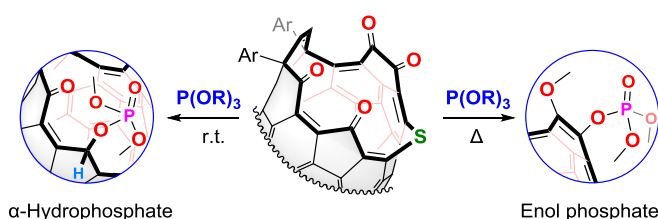
1. 常磁性化学種 | 電子-核スピン間長距離相互作用の検出¹

Solomon-Bloembergen 理論によると、電子-核スピン間相互作用は距離の 6 乗に反比例すると予想されているが、剛直な実験系モデルを用いた検証結果の 1 例を除き、本理論の適用範囲を確認した報告はない。本研究では、溶液中で二量ダイナミクスを伴う開口フラーレン誘導体を用いて、骨格内部にあらかじめ包摂させた常磁性化学種 NO と反磁性化学種 H₂O との相互作用を検出し、常磁性緩和効果 (PRE) により H₂O 分子の ¹H 緩和能が 13% 向上することを見出した。



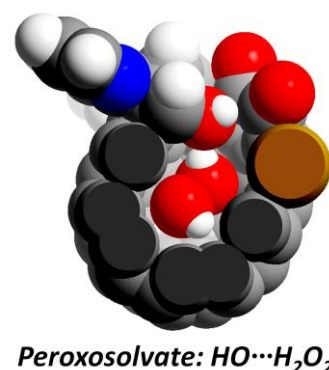
2. リンを用いた反応開発 | ホスファイトを用いた特殊な Abramov 反応²

ホスファイトとカルボニル化合物との古典的な Abramov 反応では P-C 結合をもつ生成物が得られるが、中間体である双極性イオンが π 共役系で安定化される開口フラーレン誘導体の場合、phospha-Brook 転移を起こすことで P-O 結合をもつ生成物が得られた。これは Abramov タイプの Kukhtin-Ramirez 反応と見なすことができ、ドミノ反応による脱水酸化水素化反応に利用できることもわかった。



3. 活性化学種 | 熱力学的に安定化された過酸化水素分子の単離³

開口フラーレン誘導体への小分子の包摂には十分な開口部サイズが求められる一方で、適切なストッパーの構築により速度論的に内包分子の放出を防ぐ必要がある。そのような速度論的ストッパーとして水酸基は極めて有効であり、内包種が過酸化水素のような極性分子の場合には、分子内水素結合による熱力学的安定化効果が期待される。そこで、極低温における過酸化水素水への暴露の後、ボラン還元を施すことにより 2 種類の過酸化水素分子内包体を得た。これらの構造は単結晶 X 線構造解析により明らかとされ、水酸基の位置に応じて異なる強度の水素結合をもつことが明らかとなった。



References

- 1) Hashikawa, Y.; Hasegawa, S.; Murata, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2866–2870.
- 2) Hashikawa, Y.; Okamoto, S.; Murata, Y. *Chem. - Eur. J.* **2021**, *27*, 4864–4868 (Cover Picture).
- 3) Huang, G.; Hasegawa, S.; Hashikawa, Y.; Ide, Y.; Hirose, T.; Murata, Y. **2021**, *submitted*.