

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質  
Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 構造有機化学領域 村田 靖次郎

研究成果概要

フラーレン骨格内部への効率的な小分子の挿入には、開口部構造が極めて重要である。そのためには、単に開口部サイズを拡大するだけでなく、開口部の形にも主眼を置いた分子設計が必要となる。我々は、これまで着目されてこなかった後者に焦点を置き、中程度の環員数でも小分子の挿入が達成可能であると期待される円形開口部を構築するために、13員環開口体 **1** の脱カルボニル化反応について検討した<sup>1</sup>。

まず、開口体 **1** を *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) 溶液中、180 °C において 24 h 加熱した。しかし、脱カルボニル化反応は進行せず、原料が回収されるのみであった (Table 1, entry 1)。ラジカルアニオン状態では目的とする脱カルボニル化反応が促進されると考え、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン (TDAE) を1当量加えたところ、脱カルボニル体 **3, 4** に加えて、渡環反応により **2** が、イミン部位の加水分解反応により **5** がそれぞれ得られた (entry 2)。当量数の増加、またはトリス(ジメチルアミノ)メタン (TDAM) の使用により、**3** 及び **5** の収率は向上した (entries 3–5)。これらの構造は各種スペクトル測定により決定した。<sup>1</sup>H NMR 測定の結果、**3–5** に

Table 1. Synthesis of 2–5

| entry | additive (equiv) | 2 (%) | 3 (%) | 4 (%) | 5 (%) |
|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 1     | none             | –     | –     | –     | –     |
| 2     | TDAE (1)         | 19    | 5     | 8     | 9     |
| 3     | TDAE (5)         | 43    | 17    | 8     | 15    |
| 4     | TDAE (10)        | 15    | 24    | 5     | 21    |
| 5     | TDAM(10)         | 7     | 35    | 3     | 39    |

はそれぞれ 32, 78, 32%の内包率で水分子が包接されていることがわかった。単結晶 X 線構造解析の結果、**3** 及び **4** は、**1** の楕円形 13 員環開口部とは異なり、より円形に近い 14 員環開口部をもつことがわかった。理論計算により、水分子の挿入ダイナミクスについて検討した結果、**3** 及び **4** は、より大きな環員数をもつ楕円形 16 員環開口部と同程度の活性化障壁を示し、開口部の形が小分子挿入に重要な因子になりうることを見出した。

発表論文(謝辞なし)

1. Hashikawa, Y.; Sadai, S.; Murata, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9495–9499. (Cover Picture).