

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

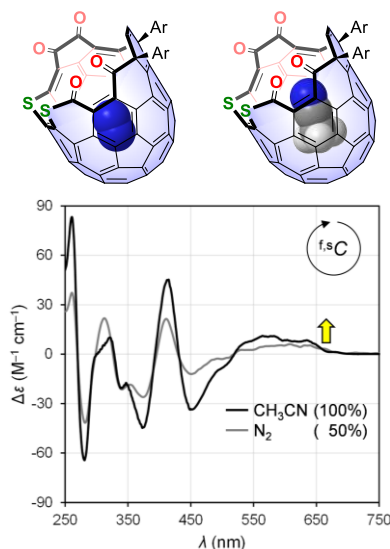
Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

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

キラルナノカーボン、光エレクトロニクスやスピントロニクスへの応用可能性から注目を集めている。球状ナノカーボンであるフラーレンは、 D_{2h} - C_{70} に見られるように炭素原子の配列によって固有キラリティを獲得するほか、アキラルな I_h - C_{60} や D_{5h} - C_{70} であっても化学修飾パターンによってキラリティを誘起することができる。後者の手法では、供給源が豊富な C_{60} および C_{70} を対象とすることから、魅力的なナノカーボンの不斉誘導化法と言える。しかし、従来のキラル誘導法は付加反応に依存しており、フラーレン由来の π 共役系を破壊してしまうという課題がある。これに対し、我々は、フラーレンの π 表面にキラルな開口部を構築するという独自の不斉非対称化法を開発してきた。これにより、フラーレン由来の共役系を維持するだけでなく、戦略的に π 共役系を伸長することができるようになった。キラルナノカーボンの多くは π 電子系が電子遷移を担っており、狙い通りの光学応答を実現するためには、分子構造の剛直性が重要である。分子の予期せぬコンホメーション変化はしたがって、キラル光学応答の低下を招くファクターとなりうる。キラル開口型フラーレンは中空の籠型構造をもつため、適切なゲスト包接により分子の剛直性を担保可能であると期待される。そこで、キラル開口型フラーレンへのゲスト包接がどのようにキラル光学応答に寄与するのかについて検討した。

ここでは、代表例として、開口部の柔軟性が比較的高いキラルフラーレンについてのみ示す(右図)。本開口型フラーレンは、自発的に空気中の窒素分子を内部に一定程度取り込むことがわかっている。これに対し、高圧下において1分子の CH_3CN を内部に包接した分子を合成し、鏡像異性体をそれぞれ分割した。 ^{13}C 体について円二色性(CD)を測定したところ、 CH_3CN の包接により、顕著な CD バンドの増大が確認された。 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における非対称因子は、窒素包接体の約3倍となる6.3%を記録した。シミュレーションの結果、18 kcal/mol 以下のエネルギーで開口部は大きな構造変化(収縮・拡張)を起こし、光学活性が低下することが示された。すなわち、 CH_3CN の包接による開口型フラーレンの剛直性がキラル光学活性を向上させることが実証された。



発表論文(謝辞なし)

Yoshifumi Hashikawa,* Koki Fujimura, Yoshihiro Ueda, Norihisa Fukaya, Takeo Kawabata, Yasujiro Murata*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, 64, e202421859.