

非平面環状  $\pi$  共役分子の理論計算

Theoretical Study of Non-planar Cyclic  $\pi$ -Conjugated Molecules

京都大学 化学研究所 材料機能化学研究系 高分子制御合成研究領域 茅原栄一

研究成果概要

直交する  $\pi$  電子系を融合すると、 $\pi$  共役のねじれが生じる。そのような  $\pi$  共役分子のトポロジーの変化は、新たな物性発現の可能性から興味深い。シクロパラフェニレン (CPP) は放射状に広がった面内  $\pi$  軌道を持つことから、平面状の  $\pi$  共役分子と融合することで、Möbius トポロジーなどの捻じれ分子の合成について検討した。

CPP にアルケン、あるいはオルトフェニレンを1、及び2分子挿入させた**1**、**2**の合成に成功した (Figure 1)。結晶状態において、**1**、**2**ともにパラフェニレンの回転は抑制されており、**1**の  $\pi$  平面がMöbius トポロジーを持っていることを明らかにした。一方、**2**は2回捻じれ構造を取り得るが、結晶中では捩じれを持たない構造であることが分かった。

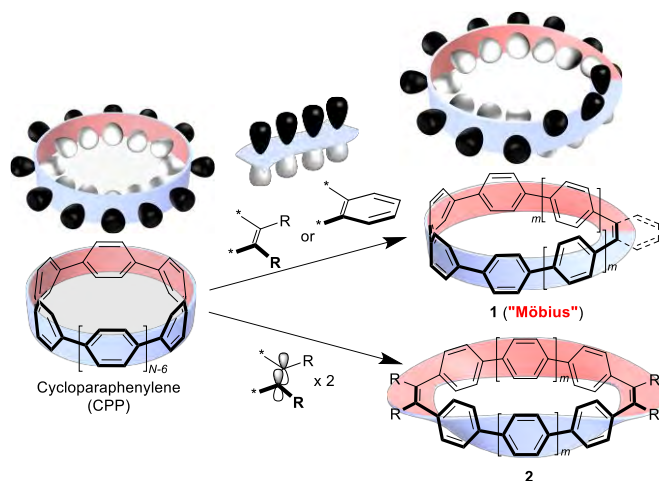


Figure 1. Synthesis of alkene-inserted [N]CPPs.

DFT計算(B3LYP/6-31G\*)により得られた**1**の最安定構造は、単結晶構造解析で得られた構造と良い一致を示した。さらに、HOMO/LUMOエネルギーのサイズ依存性を見たところ、**1**はCPPと同じく、環サイズが小さくなるとHOMOが上昇、LUMOが低下し、HOMO-LUMOギャップが狭くなる一方で、**2**ではその逆の傾向が見られた。これは、**1**はCPPと同様に十分に環内で共役しているのに対し、**2**では十分に共役できていないためであると考えられる。さらに、**1**がCPPと同様に環サイズが小さいほどHOMO-LUMOギャップが狭い興味深い分子であることを実験的に明らかにした。

発表論文(謝辞あり)

“Synthesis of Twisted [N]Cycloparaphenylenes by Alkene Insertion”

Terabayashi, T.; Kayahara, E.;\* Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Nishinaga, T.; Kato, T.; Yamago, S.\*

ChemRxiv 2021, DOI: 10.26434/chemrxiv.14547384