

背景と目的・検討内容

近年、多層 CNT やフラーレンピーポッドに代表される、凸状と凹状の構造を持った π 共役分子からなる高次構造体の存在が報告され、盛んに研究されている。しかし、その構造形成を支配する因子については、必ずしも十分な理解が行われていない。

一方で、我々はすでに CPP が C_{60} をサイズ選択的に包接し、この錯体がフラーレンピーポッドの最短モデルとなっていることを明らかにしている。^{1,2} さらに、 C_{70} をゲスト分子として用いた際は、[10]CPP のみならず [11]CPP が C_{70} と 1:1 の包摂錯体を形成し、[10]CPP との錯体では C_{70} は短軸方向で CPP と相互作用しているのに対し、[11]CPP との錯体では C_{70} の長軸方向で CPP と相互作用していることを明らかにしている。そこで、今回は、CPP 内で C_{70} がこのような配向を取る起源をより詳細に明らかにするために、理論計算により錯体の構造を見積もった。^{2,3}

結果・考察³

基底関数として M06-2X/6-31G* を用い DFT 計算を行った。その結果、[10]及び[11]CPP が C_{70} を包接することでそれぞれ 181 kJ/mol, 141 kJ/mol 安定化した。さらに、理論計算から得られた錯体の構造は、[10]CPP 内では、 C_{70} の長軸が CPP に対して平行な “Lying” の配向を取る構造が最安定であった (Figure 1a)。この C_{70} @[10]CPP 錯体は対称性が高く、おおよそ C_{5v} 対称性を持っていた。さらに、[10]CPP のフェニレンユニットは C_{70} の短軸側にある 2 つの [5]CPP ユニット (オレンジ色と黄色) と交互に相互作用していることが分かった。また、層間距離は 0.35 nm であり、ファンデルワールス力を駆動力として錯形成していることが示唆された (Figure 1b)。この相互作用は C_{60} の直径と C_{70} の短径が一致していることから分かるように C_{60} @[10]CPP 錯体と類似の相互作用様式であることが分かった。一方で、 C_{70} @[11]CPP 錯体の構造は、 C_{70} の長軸が [11]CPP に対して、垂直な “Standing” の配向を取る構造が最安定であった (Figure 1c)。この C_{70} @[11]CPP 錯体は、異方性を持つ C_{70} の長軸側で CPP が相互作用しているために C_{70} @[10]CPP 錯体と比べて対称性が低かった。また、層間距離は 0.36-0.42 nm であったことから、 C_{70} @[10]CPP 錯体と同様にファンデルワールス力の重要性が示唆された (Figure 1d)。さらに、[11]CPP は C_{70} を包摂することで楕円形に歪むことが示唆された。錯形成後の [11]CPP の曲率は 0.92 となり、 C_{70} の曲率 0.89 に近づいていた。これは引力となるファンデルワールス力を最大化するためと考えられる。さらに、この変形に伴う不安定化は 9.5 kJ/mol のみであった。よって、[11]CPP はこのような変形に対してエラスティックな性質を有しており、このエラスティックな性質が、 C_{70} のような異方性を持つゲスト分子との相互作用において、重要であることが示唆された。

これまでフラーレンピーポッドなどにおいて、異方性条件下での凸凹状 π - π 相互作用に関する理解は十分ではなかった。よって、上記の結果は、凸凹状 π - π 相互作用の理解を深めるとともに、フラーレン

ピーポッドの構造や物性を制御するうえで重要な知見となるものと期待している。

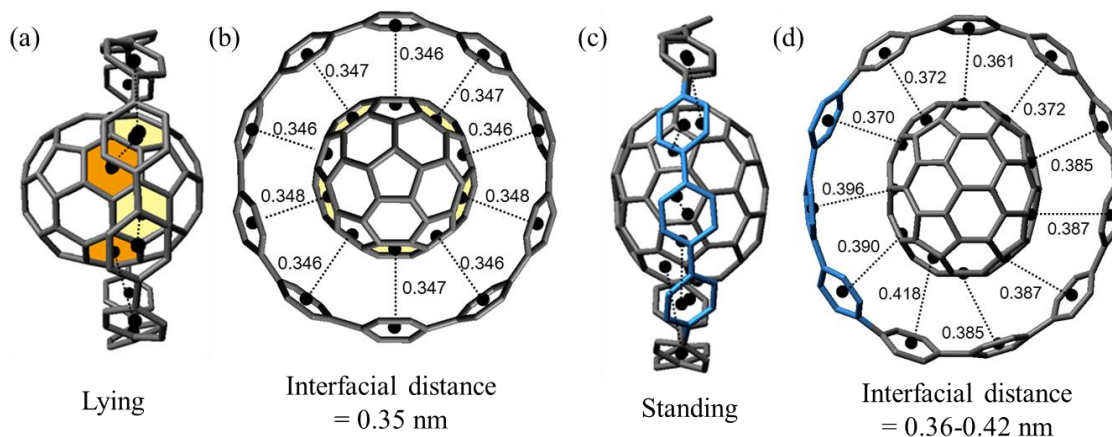


Figure 1. Optimized structure of a) $C_{70}\subset[10]$ CPP, b) $C_{70}\subset[10]$ CPP (top view), c) $C_{70}\subset[11]$ CPP and d) $C_{70}\subset[11]$ CPP (top view) at the M06-2X/6-31G* level of theory. Numbers indicate the interfacial distances (nm), defined by the distance between the centroids of phenylene units of CPP and the nearest centroids of a hexagon or pentagon of C_{70} .

参考論文

- 1) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sadahiro, T.; Haino, T.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342.
- 2) Yamago, S; Kayahara, E.; Iwamoto, T. *Chem. Rec.* **2014**, in press.
- 3) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Takaya, T.; Haino, T.; Yasuda, N.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14061.