

Title	含歪み 共役化合物の合成とその物性評価
Author(s)	茅原, 栄一
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2017), 2016: 5-5
Issue Date	2017-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/227938">http://hdl.handle.net/2433/227938</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

含歪み  $\pi$  共役化合物の合成とその物性評価Synthesis of Strained  $\pi$ -Conjugated Molecules and Evaluation of their Physical Properties

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

## 背景と目的

[ $n$ ]シクロパラフェニレン ([ $n$ ]CPP) は、シンプルにして無駄のない美しい構造を有し、多くの科学者を魅了している。特に、近年、CPPのボトムアップ合成法が報告されたのを契機として、CPPをはじめとした環状  $\pi$  共役系分子の化学が大きく発展している。<sup>1)</sup> 本研究では、CPPの曲面  $\pi$  電子系を  $\pi$  アレーン配位子として用いることで、CPPがRuに  $\eta^6$  で  $\pi$  配位したCPP-Ruサンドイッチ錯体の合成と同定に成功した。<sup>2)</sup>

## 結果

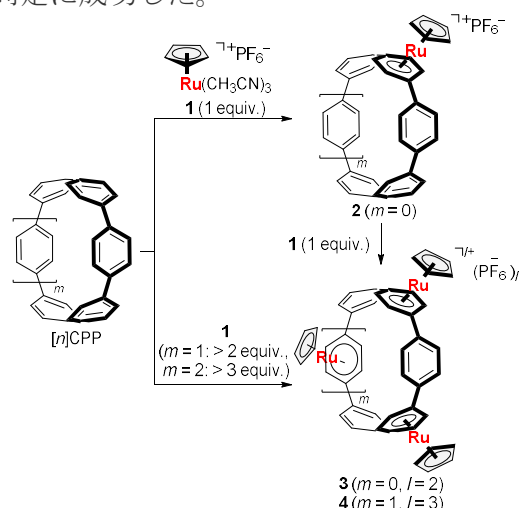
[5]CPP<sup>2)</sup>に1当量のRu錯体 **1** を作用させたところ、単核Ru錯体 **2** が高収率で得られた (Scheme 1)。また、2当量の **1** を用いると、二核Ru錯体 **3** が得られた。一方、2当量以上の **1** を用いてもさらなる錯形成は進行せず、**3** のみを得られた。さらに、[6]CPPと3当量以上の **1** との反応では、Ru三核錯体 **4** が高収率で得られた。**3**, **4**とも構造異性体の生成が考えられるが、いずれにおいても単一の生成物を得られ、その構造はNMR、およびX線結晶構造解析により一義的に同定した。

多核錯体における高い位置選択性を明らかにするために、DFT計算により可能な構造異性体の構造を求めた (Figure 1)。例えば、錯体 **4** では、**4** の他に、構造異性体 **4'**、**4''**が存在する。それらの熱力学的安定性を見積もると、実験で得られた **4** が異性体の中で最も熱力学的に安定であることが示された。

合成した錯体はCPPの物性と遷移金属の特徴を合わせ持つと考えられることから、CPPの選択的な官能基化への利用、特徴的な触媒機能や光、電子物性の発現といった観点から興味深いと考えている。

参考文献 (1) Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 84.

発表論文 (謝辞あり) (2) Kayahara, E.; Patel, V. K.; Mercier, A.; Kündig, E. P.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 302.



Scheme 1. Synthesis of mono- and multinuclear ruthenium [5] and [6]CPP complexes.

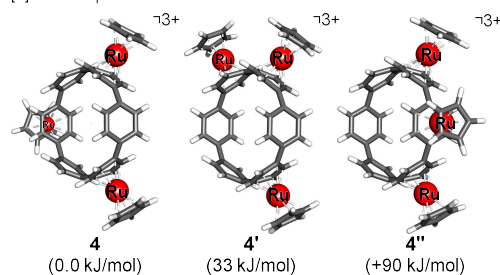


Figure 1. Calculated regioisomers of [(Cp)Ru]<sub>3</sub>[6]CPP<sup>3+</sup> obtained by DFT calculation using the B3LYP/6-31G(d) (C, H) and LANL2DZ (Ru). The relative energy (kJ/mol) with respect to the most stable isomer is shown in parenthesis. Black, white, and red represent carbon, hydrogen, and ruthenium atoms, respectively.