

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。実際、メビウスの輪構造を持つ  $\pi$  共役分子の合成法として、直交する  $\pi$  軌道を持つ二つのユニットを融合させることがすでに提案されているが、それを実現できたのはこれまで1例のみだけであった。一方で、我々は、環状構造を持つ、シクロパラフェニレン (CPP, Figure 1) の合成研究を進めてきており、CPPは分子の面内から放射状に広がった  $\pi$  軌道を持つことから、この分子と通常の平面構造を持つ  $\pi$  共役分子を融合することで、メビウス  $\pi$  共役分子の一般性の高い合成法を開発できるのではと考えた。

実際には、CPPを合成する中間体を用い、その分子にエチレンユニットやオルトフェニレンユニットを挿入することで、「メビウスの輪」**1**および置換体**2**の合成に成功した。さらに**1**、**2**はいずれも結晶状態においてパラフェニレンの回転が抑制されているため、「メビウスの輪」構造を持つことが分かった。なお、**1**を溶液に溶かすとパラフェニレンの回転のために「メビウスの輪」構造が消失するが、**2**では溶液状態でも低温で「メビウスの輪」構造を保っていることを明らかにしました。また、比較のために、二つのエチレンユニットを導入した**2**も合成し、これが二重ねじれ構造を持つことも明らかにした。

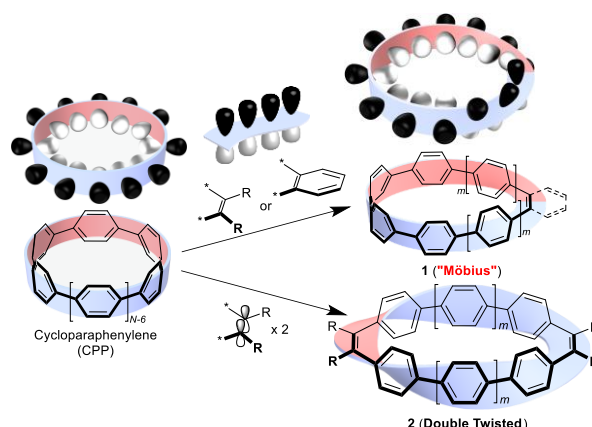


Figure 1. Synthesis of alkene-inserted [N]CPPs.

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理論、実験の両面から明らかにした。

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.\*  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214960.