

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

フラーレンには中空の微小空間があり、開口型フラーレンを用いることで適切なゲスト分子を内部に導入することができる。一般的に分子は多様な相互作用が煩雑にからみあったアンサンブルとして存在するが、この手法を用いることで、元来理論計算でしかなしえなかった“単一分子の動態解析や電子状態解析”が可能となる。これには、フラーレン壁がゲスト分子に対して化学的に不活性であり、物理的な相互作用が極めて小さいことが一役担っている。

一方、その物理的相互作用を極限まで高めることで、包接分子はもはや気相中に存在する自由度の高い分子ではなくなり、結果としてホスト分子であるフラーレンの物理性状に摂動を与えると期待される。これまでに、さまざまな分子の包接が報告されてきたが、未だ明確な物性変化を可とするホスト-ゲスト錯体の合成には至っていなかった。これは、予想以上にフラーレンが剛直であることに加えて、極めて高い対称性をもつことが原因であると容易に推測される。そこで、 $C_i$ 対称性を持ち、かつゲスト分子に応じて柔軟な構造変化が期待される開口型フラーレンを選定し、高極性直線状分子であるアセトニトリルの挿入を検討した (Figure 1)。その結果、高压条件下にて 40% のアセトニトリル内包率を達成した。メチル基をフラーレンの底に向けたコンフォメーションをもつことが NMR 分光および X 線構造解析により明らかとなり、アセトニトリル分子の回転の活性化エネルギーは +60.3 kcal/mol と見積もられた (B3LYP-D3/6-31G(d,p))。興味深いことに、アセトニトリル包接体は非包接体よりも極性が高く、シリカゲルを用いたカラム分離が可能であった。理論計算により、開口型フラーレンおよび包接アセトニトリルの電気双極子モーメント同士のなす角が小さいことが示唆され、効果的にベクトル合成が起こったと考えられる。また、包接体は非包接体に比べ還元電位が低くなることがわかった。これは、アセトニトリル分子の包接による開口型フラーレンの構造変化に大きく由来することが理論計算により示唆された。

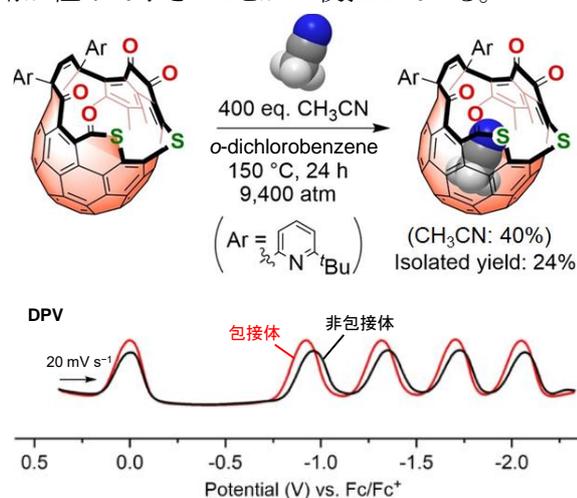


Figure 1. Insertion of acetonitrile and differential pulse voltammograms (1 mM samples with 0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  in  $o$ -dichlorobenzene).

発表論文 (謝辞あり)

Guanglin Huang, Yuki Ide, Yoshifumi Hashikawa, Takashi Hirose, Yasujiro Murata\*  
*Chem.-Eur. J.* **2023**, *29*, e202301161. (Research Article)