

非平面環状 π 共役分子の理論計算

Theoretical Study of Non-planar Cyclic π -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

ベンゼン環がパラ位で2つのエチレン鎖で架橋された[2.2]パラシクロファン, [2.2]PCP (**1A**, $N = 2$) は、最も代表的なシクロファン分子であり (Figure 1a)、対面する2つのベンゼン環との相互作用による Through-space (TS) 相互作用を持つ興味深い化合物である。一方、2つのメチレン鎖で架橋された[1.1]PCP (**1B**, $N = 1$) も多くの興味を集めているが (Figure 1a)、歪みのために不安定であり、これまでその誘導体の合成が2例だけ報告されているのみであり、TS相互作用の有無も実証されていなかった。本研究では、 π 拡張した[1.1]PCP (**2**, Figure 1b) の合成に成功するとともに、TS相互作用の存在を実証した。

実際には、白金を用いる環化反応を用いて、ビフェニル、ターフェニル、クオーターフェニルを2つのメチレン鎖で架橋した**2**の合成に成功した。単結晶X線構造解析から、橋頭位炭素間の距離は2.4Å程度と (Figures 1c and 2d)、炭素のファンデルワールス半径の和よりもはるかに短いことが分かった。さらに、紫外/可視吸収および発光スペクトル、電気化学測定、理論計算から、TS相互作用の存在を実証した。

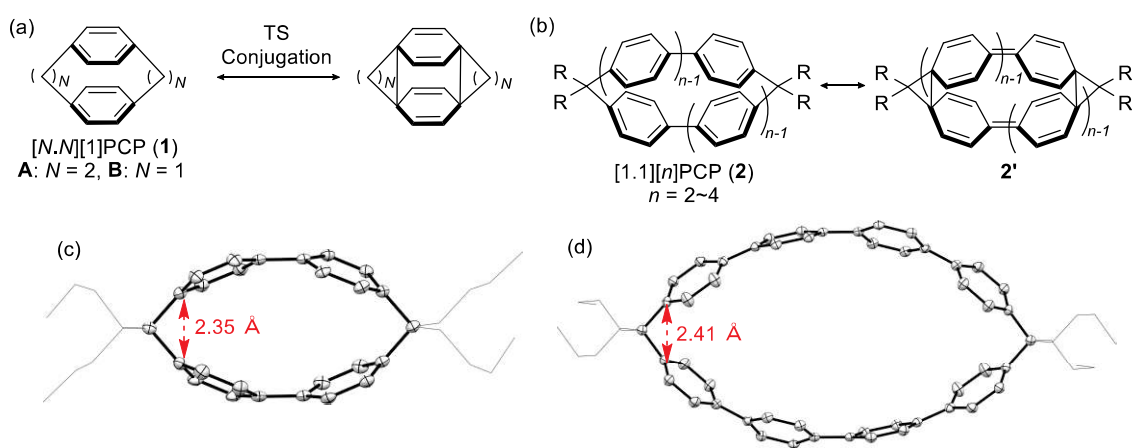


Figure 1. π 拡張[1.1]PCPの合成と構造および物性

発表論文(謝辞あり)

“Synthesis of π -Extended [1.1]Paracyclophanes, [1.1][n]PCP ($n = 2, 3$, and 4), and Their Through-space Conjugation” Kayahara, E.; Hirata, S.; Mizuhata, Y.; Yasuda, Y.; Kusakabe, Y.; Kaji, H.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202402225.