

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

多層カーボンナノチューブなどの曲面 π 共役系を有する分子が積層した高次構造は、新しい電子材料として興味深い。我々は、これまでに、CPP とフラーレン間やサイズの異なるシクロパラフェニレン (CPP) 間で van der Waals 相互作用によりホスト-ゲスト錯体が形成することを明らかにしている。² 本研究では、CPP ジカチオン³ と中性 CPP との錯形成について検討を行い、ホスト-ゲスト錯体における電荷相互作用について検討した。

ジカチオン[5]CPP²⁺ と中性[10]CPP とが 1:1 の包摂錯体 ([5]CPP²⁺ ⊂ [10]CPP, Figure 1a) を形成することが NMR、単結晶構造解析により分かった (Figure 1b)。さらに、その結合定数は、 10^3 mol L^{-1} (in CD₂Cl₄, 50 °C) 程度であり、中性同士のものよりも約 20 倍大きいことが明らかになった。さらに、吸収、電気化学測定から、[10]CPP から[5]CPP²⁺ への部分的な電子移動の存在することが分かり、ジカチオンホスト-ゲスト錯体における電荷相互作用の存在が結合定数の違いの起源であることが示唆された。

DFT 計算(ω B97-XD/6-31G*)により構造最適化を行ったところ、3 つの包摂錯体が安定構造として得られた。ホスト、ゲスト CPP が平行に少しずれた Russian doll 型の構造 (Figure 1c) と、ホスト CPP に対してゲスト CPP が斜めに傾いた Planetary orbit 型の構造 (Figures 1d, 1e) であり、互いの相対的なエネルギー差は小さいことから、溶液中では、すべての構造の寄与が存在することが分かった。さらに、それら構造の Mulliken 解析より、10-15%ほどの部分的な電子移動が存在しており、実験結果と良い一致を示していた。

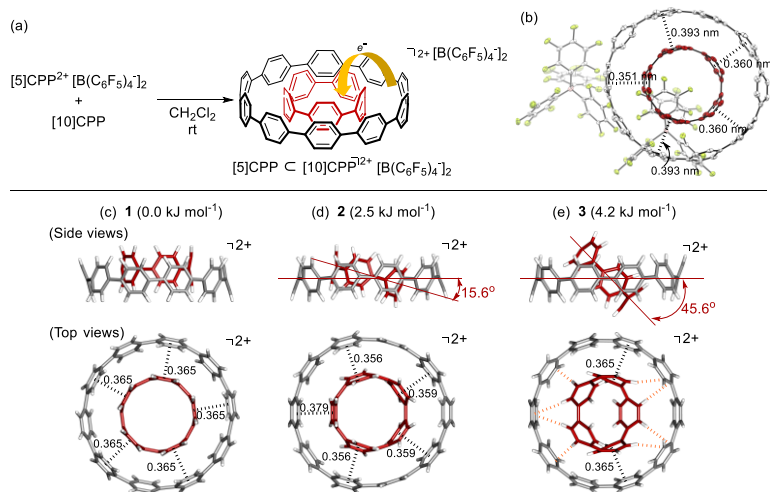


Figure 1. Formation of host-guest complex between CPP dication and neutral CPP.

発表論文(謝辞あり)

“Enhanced Host-Guest Complexation between [10]Cycloparaphenylene ([10]CPP) and [5]CPP by Cationic Charges” Kayahara, E.;* Mizuhata, Y.; Yamago, S.* *Beilstein. J. Org. Chem.* **2024**, *20*, 436-444.