

含歪み π 共役化合物の合成とその物性評価Synthesis of Strained π -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 π 共役系分子の化学が大きく発展している。¹⁾ 本研究では、CPPの曲面 π 電子系を π アレーン配位子として用いることで、CPPがRuに η^6 で π 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。²⁾

結果

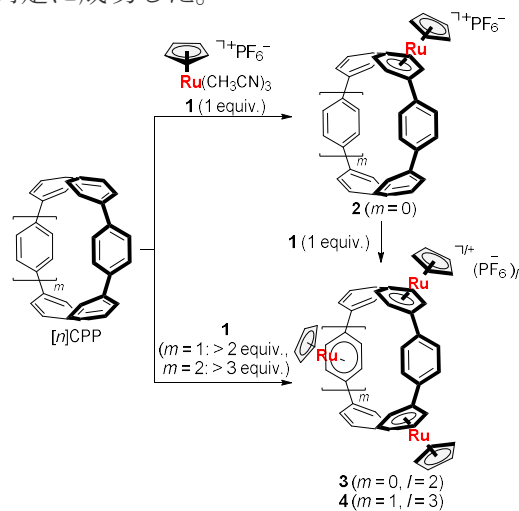
[5]CPP²⁾に1当量のRu錯体 **1** を作用させたところ、単核Ru錯体 **2** が高収率で得られた (Scheme 1)。また、2当量の **1** を用いると、二核Ru錯体 **3** が得られた。一方、2当量以上の **1** を用いてもさらなる錯形成は進行せず、**3** のみを得られた。さらに、[6]CPPと3当量以上の **1** との反応では、Ru三核錯体 **4** が高収率で得られた。**3**, **4** とも構造異性体の生成が考えられるが、いずれにおいても単一の生成物を得られ、その構造はNMR、およびX線結晶構造解析により一義的に同定した。

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.

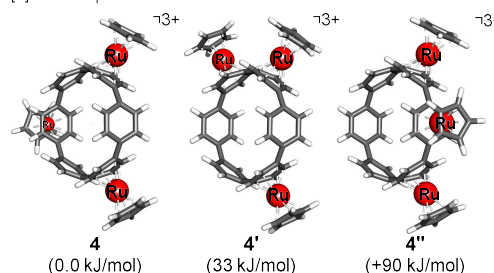


Figure 1. Calculated regioisomers of $[(\text{Cp})\text{Ru}]_3[6]\text{CPP}^{3+}$ obtained by DFT calculation using the B3LYP/6-31G(d) (C, H) and LANL2DZ (Ru). The relative energy (kJ/mol) with respect to the most stable isomer is shown in parenthesis. Black, white, and red represent carbon, hydrogen, and ruthenium atoms, respectively.