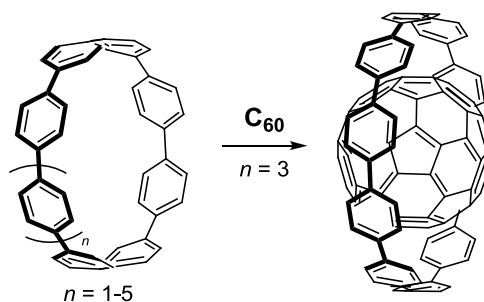


背景と目的・検討内容

近年、多層 CNT やフラーレンピーポッドに代表される、凸状と凹状の構造を持った π 共役分子からなる高次構造体の存在が報告され、盛んに研究されている。しかし、その構造形成を支配する因子については、必ずしも十分な理解が行われていない。

一方で、我々は新たに開発したシクロパラフェニレン (CPP) の合成法を基盤とし、CPP が C_{60} をサイズ選択的に包接し、この錯体が “フラーレンピーポッド” の最短モデルとなっていることを明らかにしている (Scheme 1)。さらに、理論計算を駆使して、錯体の構造を推定し、CPP と C_{60} との層間距離を見積もることで、ファンデルワールス力を駆動力として錯形成していることも明らかにした。¹



Scheme 1. Size selective encapsulation of C_{60} by [10]CPP.

この結果は、CPP のホスト分子としての新たな機能を開拓したものと共に、凸状と凹状の構造を持った π 共役分子間の相互作用を理解する上で重要な知見をあたえるを与えるものと期待できる。

そこで今回、 C_{70} と CPP との錯形成を検討した。 C_{70} は等方的な C_{60} とは異なり異方性を有している。よって、CPP のような等方性のホスト分子内において興味深い挙動を示すことが期待できる。実際、 C_{70} が CNT 内に包摂された C_{70} ピーポッドでは、 C_{70} の長軸が CNT に対して垂直な “Standing” と、平行な “Lying” の二つの配向を取り、それぞれ異なる物性を示すことが知られている。² しかし、このような異なる配向を分子レベルで詳細に検討した例は無い。今回は、理論計算及び単結晶 X 線構造解析を駆使して、 C_{70} の異方性が凸凹状 π - π 相互作用に与える影響を検討した。

結果・考察³

始めに、錯形成における CPP の環サイズ選択性を調べるために、[8]~[12]CPP の混合物を $CDCl_3$ に溶解し、そこに過剰量の C_{70} を加え 1H NMR を測定した (Figure 1)。その結果、[10]CPP のピークは高磁場側へ、[11]CPP のピークは低磁場側へシフトした。一方、その他の CPP のシグナルは変化しなかった。さらに、単離した [10] 及び [11]CPP を用いて同じ実験を行っても、同様のシフトが観測されたことから、[10] 及び [11]CPP が選択的に C_{70} と相互作用していることが示唆された。さらに、紫外可視吸収スペクトルを用いた滴定実験により、[10] 及び [11]CPP が C_{70} と 1:1 の錯形成をし、その会合定数はそれぞれ $8.35 \times 10^4 M^{-1}$ 、 $1.48 \times 10^5 M^{-1}$ であった。

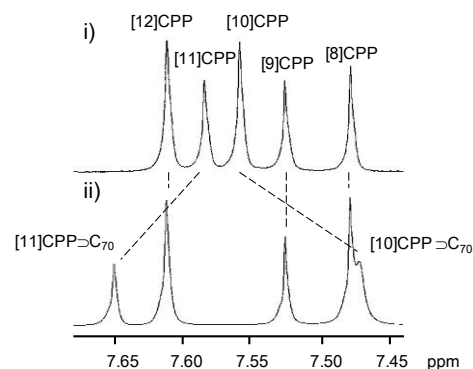


Figure 1. 1H NMR spectra in $CDCl_3$ at room temperature of [8]~[12]CPPs i) before and ii) after the addition of C_{70} .

次に、CPP と C_{70} との錯体の構造を見積もるために、基底関数として M06-2X/6-31G* を用い DFT 計算を行った。その結果、[10]及び[11]CPP が C_{70} を包接することでそれぞれ 181 kJ/mol, 141 kJ/mol 安定化した。さらに、理論計算から得られた[10]CPP $\supset$ C_{70} 錯体の構造は、 C_{70} の長軸が CPP に対して平行な“Lying”の配向を取っていることが示唆された (Figure 2a, b)。 C_{70} の短径は C_{60} の直径と一致していることから、この相互作用様式は[10]CPP $\supset$ C_{60} のものと一致していると考えられる。一方で、[11]CPP $\supset$ C_{70} 錯体の構造は、 C_{70} の長軸が[11]CPP に対して、垂直な“Standing”の配向を取っていることが示唆された (Figure 2c, d)。この際、[11]CPP が C_{70} を包摂することで楕円形に歪むことが示唆された。錯形成後の[11]CPP の曲率は 0.92 となり、 C_{70} の曲率 0.89 に近づいていた。さらに、この変形に伴う不安定化は 9.5 kJ/mol のみであった。よって、このような歪みに対するエラスティックな性質が、 C_{70} のような異方性を持つゲスト分子との相互作用において、重要であることが示唆された。

さらに、 C_{70} ピーポッドでは、CNT の直径が 1.41 nm 以上では、“Standing”の配向、1.41 nm 以下では“Lying”の配向を取ることが知られている。フリーの[10]及び[11]CPP の直径は、それぞれ 1.38 nm, 1.51 nm である。よって、 C_{70} の配向における環サイズ依存性は C_{70} ピーポッドのものと良い一致をしていることが示された明らかになった。

錯体の構造を決定するために、単結晶 X 線構造解析を行った。この際、[10]CPP との錯体においては、 C_{70} の長軸方向にジエチルマロネート基を有する C_{70} 誘導体 **1** を用いた。その結果、[10]CPP $\supset$ **1** 及び[11]CPP $\supset$ C_{70} において、理論計算により得られた構造とほぼ類似の構造が得られた。

上記の結果は、異方性条件下での凸凹状 π - π 相互作用を詳細に検討した初めての例であり、凸凹状 π - π 相互作用の理解を深める重要な知見となるものと期待している。

参考文献

1) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sadahiro, T.; Haino, T.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342. 2) Iijima, S. *et al. Phys. Rev. B.* **2001**, *64*, 115420, 3) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Takaya, T.; Haino, T.; Yamago, S. manuscript in preparation.

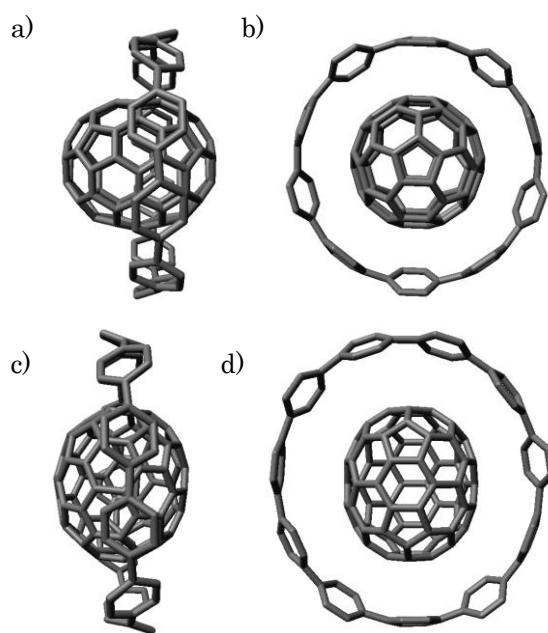


Figure 2. Optimized structure of a) [10]CPP $\supset$ C_{70} , b) [10]CPP $\supset$ C_{70} (top view), c) [11]CPP $\supset$ C_{70} and d) [11]CPP $\supset$ C_{70} (top view) at the M06-2X/6-31G* level of theory.

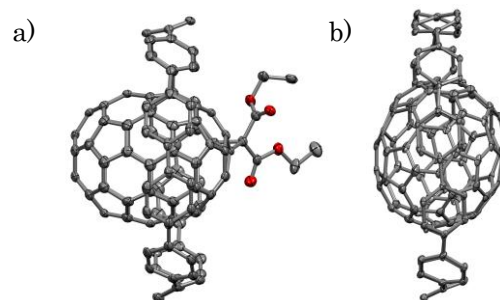


Figure 3. ORTEP drawings of a) [10]CPP $\supset$ **1** and b) [11]CPP $\supset$ C_{70} with 50% probability thermal ellipsoids. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. O: red; C: gray.

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

含歪み環状 π 共役系化合物は、歪んだ π 共役系と環状構造に由来する新しい物性や機能の発現が期待できることから、基礎科学のみならず材料科学、超分子化学などの分野から広く研究が展開されている。¹⁾ しかし、歪んだ π 共役系を構築する合成的な難しさから、新しい含歪み環状 π 共役系化合物の合成は極めて限られている。一方、含歪み環状 π 共役系化合物の一つであるシクロパラフェニレン (CPP) の化学合成が、我々を含めた 3 つの研究グループによって近年報告され多大な興味が寄せられている。^{2,3,4)} 我々の合成法の特徴は、環状の白金四核錯体を CPP の前駆体とする点である。⁴⁾ この経路は、配位結合を用いた超分子金属錯体の高次組織化プロセスの原理にヒントを得て、⁵⁾ 含歪み π 共役系化合物の合成へと展開した初めての例である。また、この経路は、他グループの段階的な合成経路に比べ、分子設計の自由度や官能基共存性が高いなど多くの合成的優位性を持つ。本研究では、この経路を発展させることで、新しい含歪み環状 π 共役系化合物の合成について検討した。

結果⁶⁾

本研究では、藤田らの配位結合を用いた超分子金属錯体の合成における分子設計を参考に、^{5b)} 白金多核錯体を前駆体とした三次元的な空間を有する CPP 類縁体 **1** の合成を検討した (図 1)。有機スズ化合物 **2a** を 3 当量の $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ ($\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) と 1,2-ジクロロメタン中で加熱することで白金錯体 **2b** を 82% の収率で得た (図 1)。これを 1 当量の **2a** と反応させたところ、白金錯体 **3c** が 81% の収率で得られた。これに 1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) を作用させ配位子交換反応を行った後、白金の還元的脱離を行った。種々検討を行った結果、 XeF_2 を添加することで望みの炭素-炭素結合形成反応が進行し、全収率 12% で **1** を合成することに成功した。**1** の NMR スペクトルは

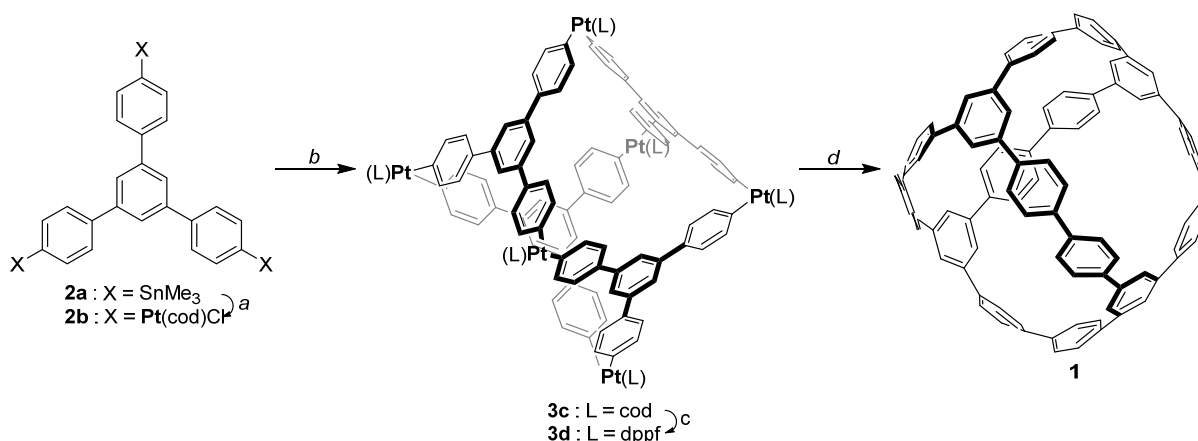


図 1. かご状三次元 π 共役系化合物の合成。 Reaction conditions and reagents: a) $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (3.0 equiv), 1,2-Dichloroethane, 50 °C/20 h, 82%. b) **2a** (1.0 equiv), 1,2-Dichloroethane, 50 °C/30 h, 81%. c) dppf (6.0 equiv), CH_2Cl_2 , rt/19 h, 86%. d) XeF_2 (6.0 equiv), toluene, 90 °C/20 h, 12% (4steps from **2a**).

対称性の高いスペクトルであったことから、NMR のタイムスケールでは単一の構造であることが分かった。

さらに、**1**の配座異性体について理論的側面の知見を得るために、DFT計算により構造探索および配座解析を行った。その結果、基底状態において6つの異性体、すなわち、 D_2 、 S_4 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 T 対称性を有する異性体が見つかった(図2)。それらの安定性を比較すると、 D_2 、 S_4 異性体が他の異性体に比べ15-25 kJ/mol安定であることが分かった。

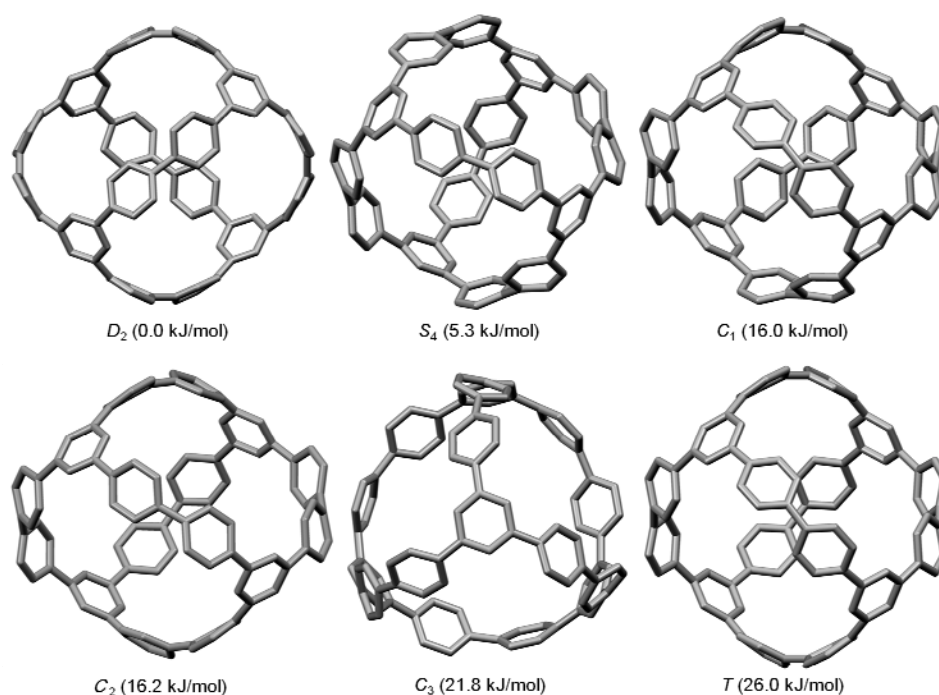


図 2. DFT 計算により求めた **1** の最適化構造 (計算レベル : B3LYP/6-31G*)

結言

本研究では、環状白金多核錯体を前駆体として、三次元構造を有する π 共役系化合物の合成に成功した。本研究で得られた知見と、超分子金属錯体合成の成果を利用することで、さらに複雑な骨格を持つ環状 π 共役化合物の合成が行えるものと考えている。

References:

- 1) Review: a) Tahara, K.; Tobe, Y. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 483. b) Sisto, T. J.; Jasti, R. *Synlett* **2012**, 23, 483.
- 2) Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17646.
- 3) Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 6112.
- 4) a) Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 757. b) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8354. c) Kayahara, E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Org. Lett.* **2012**, 14, 3284.
- 5) a) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645. b) Fujita, M.; Oguro, D.; Miyazawa, M.; Oka, H.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *Nature* **1995**, 378, 469.
- 6) Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Takaya, H.; Suzuki, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yasuda, N.; Yamago, S. *Submitted*.