

湾曲 π 電子系における分子認識：
 π 伸長した分子ピーポッドにおける分子構造と熱力学
 Molecular recognition in curved π -systems: Effects of π -lengthening of tubular
 molecules on structures and thermodynamics

松野太輔^{1,2}, 佐藤宗太^{1,2}, 飯塚亮介², 磯部寛之^{1,2,*}

¹JST, ERATO, 磯部縮退 π 集積プロジェクト, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

²東北大学原子分子材料科学高等研究機構・東北大学理学研究科化学専攻
 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

Taisuke Matsuno^{1,2}, Sota Sato^{1,2}, Ryosuke Iizuka², Hiroyuki Isobe^{1,2,*}

¹JST, ERATO Isobe Degenerate π -Integration Project, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, 980-8577, Japan

²Advanced Institute for Materials Research (AIMR) and Department of Chemistry, Tohoku
 University, Aramaki-aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

1 はじめに

われわれの研究グループでは、チューブ状芳香族炭化水素とフラレンからなる超分子複合体の合成と機能・構造解析を行っている。これまでに、チューブ状芳香族炭化水素、[4]シクロ-2,8-クリセニレン ([4]CC) が各種フラレン分子を包接し、この超分子複合体が極微摩擦を実現した「分子ベアリング」とみなせることなどを報告している [1,2]。本研究では、 π 系を伸長したチューブ状分子である[4]シクロ-2,8-アントラントレニレン ([4]CA) とフラレンの複合体の分子構造を放射光 X 線を活用することで明らかにし、その解析結果をもとに複合体形成の構造-熱力学相関研究を行った [3]。

2 実験

溶液中における[4]CA とフラレンの錯形成の熱力学パラメータの測定を行った。短いチューブ状分子である[4]CC の会合の熱力学パラメータと数値を比較したところ、会合定数はほぼ同等の値を与えることがわかった。詳細な熱力学パラメータを解析すると、エンタルピー変化は[4]CA においてより負に大きな（会合に有利な）値を与える一方、エントロピー変化は[4]CC では正に大きな値であったのに対し、[4]CA では負に小さな（会合に不利な）値を与えることが明らかとなった。この変化の原因を明らかにするために、超分子複合体の X 線結晶構造解析を行った。

3 結果および考察

結晶構造解析の結果、[4]CA \supset C₆₀ は以下のような構造的特徴を持つことがわかった (図 1)。(1) [4]CA のチューブ構造は C₆₀ 分子を包接するのに最適な直径を持ち、C₆₀ 分子はチューブ構造の中心に位置している。(2) チューブと C₆₀ の接触面積は [4]CC \supset C₆₀ のものと比較して大きい。これがより大

きなエンタルピー変化を与えた原因であると考えられる。(3) [4]CA 上の置換基であるアルキル基は内側に折れ曲がり、C₆₀ 分子に巻き付くような構造となっている。[4]CC \supset C₆₀ の構造と比較してより配座が束縛された構造であり、これがエントロピー的に不利な会合となった原因であると考えられる。

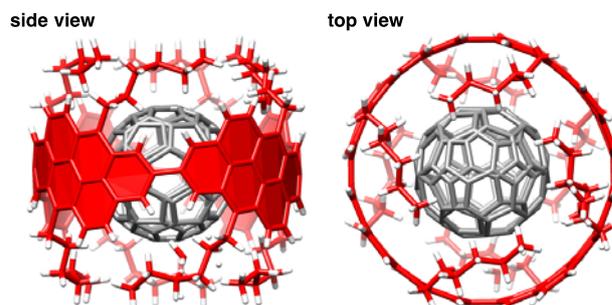


図 1. 放射光 X 線構造解析によって明らかになった超分子複合体の構造。

4 まとめ

π 伸長したチューブ状炭化水素とフラレンとの会合の熱力学パラメータを測定した。放射光 X 線により得られた分子構造と会合の熱力学の相関関係を明らかにした。通常解析の難しいカーボンナノチューブピーポッドの形成過程にも関連する興味深い相関関係を明らかにすることができた。

参考文献

- [1] H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki and R. Iizuka, *Chem. Sci.* **4**, 1293-1297 (2013).
- [2] S. Sato, T. Yamasaki and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111**, 8374-8379 (2014).
- [3] T. Matsuno, S. Sato, R. Iizuka and H. Isobe, *Chem. Sci.* **6**, 909-916 (2015).

* isobe@m.tohoku.ac.jp