

フェニレンを用いた測地的設計によるお椀状分子の合成とその集合状態 Synthesis and Bowl-in-bowl Assembly of a Geodesic Phenylene Bowl

池本晃喜¹, 小林良², 佐藤宗太¹, 磯部寛之^{1,2,*}

¹ 東京大学理学系研究科化学専攻・JST, ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト,
〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

² 東北大学原子分子材料科学高等研究機構, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
Koki Ikemoto,¹ Ryo Kobayashi,² Sota Sato,¹ Hiroyuki Isobe^{1,2,*}

¹ Department of Chemistry, The University of Tokyo and JST, ERATO, Isobe Degenerate π -
Integration Project, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

² Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

1 はじめに

芳香環を環状に連結した分子シクロアリーレンの化学は近年注目を集めており、ケージ型やボール型といった様々な構造を有するナノカーボン分子が合成されている。今回我々は、お椀状分子として知られる芳香族炭化水素分子コラニュレンの sp^2 炭素を、メタ位で連結したフェニレンに置き換えるという新奇な測地的分子設計を行い、ナノメートルサイズの巨大お椀状ナノカーボン分子の合成を達成し、さらにその固体及び溶液状態での集積構造を明らかにした[1]。

2 実験

お椀状ナノカーボン分子の合成は、ベンゼン環をメタ位で 5 個環状に連結した分子である[5]シクロメタフェニレン ([5]CMP) を拡張させることによって行った。すなわち、周縁部位にボリル基を有する[5]CMP とターフェニルユニットを鈴木カップリング反応によって連結し、その後、山本カップリング反応によって合成を達成した。本化合物については、放射光を利用した単結晶 X 線構造解析と ^1H NMR 分光法によって、それぞれ固体及び溶液状態における集積構造・挙動を明らかにした。

3 結果及び考察

合成したお椀状ナノカーボン分子について、toluene/MeOH 溶液から単結晶を得た。しかしながら、実験室の X 線回折装置では構造解析に値する良質なデータを得ることはできなかった。そこで、KEK PF BL17A ビームラインにて強度度高エネルギー X 線を用いて測定を行なったところ、3 ナノメートルを越える巨大なお椀状構造、bowl-in-bowl 構造をしたダイマー構造を明らかにすることが出来た (図 1)。このダイマー形成は、溶液状態においても同様に観測され、 ^1H NMR 分光法によってモノマーとダイマーの平衡における熱力学を明らかにすることにも成功した。

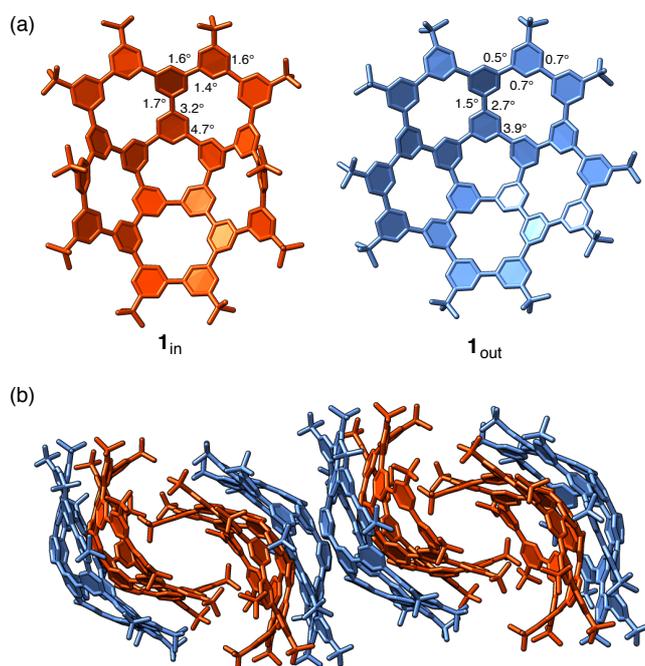


図 1. 放射光 X 線結晶構造解析によって明らかになった巨大お椀状ナノカーボン分子の構造. (a) 非対称要素. (b) パッキング構造.

3 まとめ

メタ位で連結したフェニレンに置き換えるという新奇な測地的分子設計を行い、3 ナノメートルを越える巨大お椀状ナノカーボン分子の設計・合成を達成し、固体及び溶液において bowl-in-bowl 集積構造を取ることを見出した。

参考文献

[1] K. Ikemoto, R. Kobayashi, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 511-6514, (2017).

* isobe@chem.s.u-tokyo.ac.jp