

フラーレンとジオデシックフェニレンボウルのエントロピー駆動による ボール-ボウル会合体

Entropy-Driven Ball-in-Bowl Assembly of Fullerene and 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

フラーレンやカーボンナノチューブなどのナノカーボンを用いた超分子会合体の形成は、近年大きな注目を集めている。例えば、湾曲カーボンナノチューブ内で、 sp^2 炭素ネットワークが欠陥した円錐構造部位にフラーレンが集積する現象が電子顕微鏡によって明らかとされている。今回我々は、初めてそのモデルとなりうる一義的構造を有する分子性会合体の形成に成功し、その会合の熱力学を明らかにした[1]。すなわち、欠陥部位を有するボウル状構造ナノカーボン分子[2]とフラーレン C_{60} を用いることで、分子性ボール-ボウル会合体を形成し、会合体形成がエントロピー駆動で起きていることを見出した。

2 実験

欠陥部位を有するボウル状構造ナノカーボン分子 **1** を重クロロホルム溶解させ、フラーレン C_{60} を加えたところ、プロトン NMR スペクトルにおいて、**1** の信号が徐々に高磁場側にシフトしていった。Job plot 解析から 1:1 会合が形成されていることが分かった (図 1a)。この会合体について、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにするとともに、温度可変 NMR 測定によって溶液中における会合形成の熱力学を明らかとした。

3 結果及び考察

1:1 会合体については、 $CHCl_3/MeOH$ 溶液から単結晶を得ることができた。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輝度高エネルギー X 線を用いて統計精度の高いデータを得ることで、そのボール-ボウル構造を精密に決定することに成功した (図 1b)。さらに、溶液中の解析により、この会合体形成は、主にエントロピー駆動で起きていることも見出した。

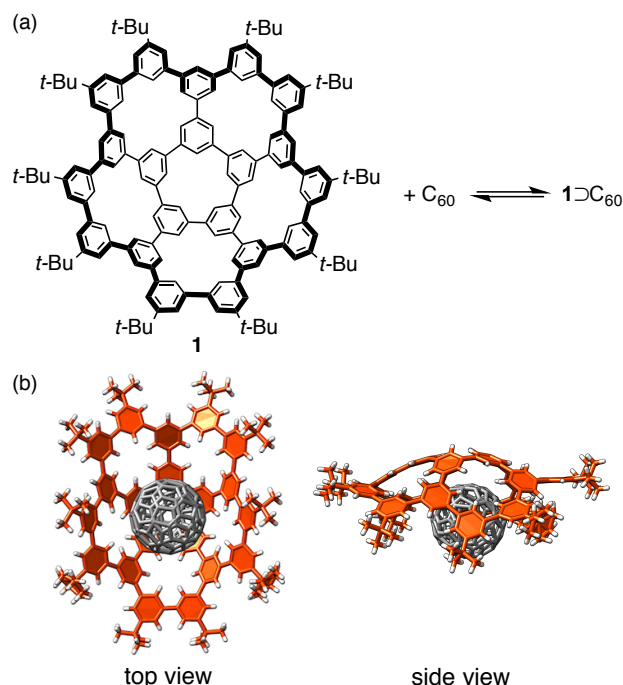


図 1. (a) ボール-ボウル会合体形成. (b) 放射光 X 線によって明らかになった結晶構造.

4 まとめ

欠陥部位を有するボウル状構造ナノカーボン分子とフラーレン C_{60} が、分子性ボール-ボウル会合体を形成し、会合体形成がエントロピー駆動で起きていることを見出した。本結果は、ナノカーボンの超分子会合体の化学に新しい知見を与えるものである。

参考文献

- [1] K. Ikemoto, R. Kobayashi, S. Sato, H. Isobe, *Org. Lett.* 19, 2362-2365, (2017).
[2] K. Ikemoto, R. Kobayashi, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 511-6514, (2017).

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