

定まった構造を持ちつつ配座変換する炭素ネットワーク：1,3,5-三置換ベンゼン（フェニン）からなるサドル状ジオデシックフレームワーク

Fluctuating carbonaceous networks with a persistent molecular shape: A saddle-shaped geodesic framework of 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine)

池本晃喜,^{1,2} Jennie Lin,¹ 小林良,³ 佐藤宗太,^{1,2} 磯部寛之^{1,2,*}

¹ 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

² JST, ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

³ 東北大学大学院理学研究科化学専攻 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

Koki IKEMOTO,^{1,2} Jennie LIN,¹ Sota SATO,^{1,2} Hiroyuki ISOBE^{1,2,*}

¹ Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

² JST, ERATO Isobe Degenerate π -Integration Project,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

³ Department of Chemistry, School of Science, Tohoku University,
6-3 Aramaki Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

1 はじめに

sp^2 炭素から形成される多角形の配置によって非平面構造を設計するというジオデシック設計は、非平面構造を有するナノカーボン分子の有用な設計指針となってきた。最近我々は、1,3,5-三置換ベンゼン（フェニン）が sp^2 炭素と相似構造を有することに着目し、このフェニンを用いたジオデシック設計により、新奇非平面構造欠損ナノカーボン分子群の創生が可能になると考えた[1]。今回、特にフェニンから形成される 7 角形構造を中心骨格に有するナノカーボン分子を設計・合成し、その巨大サドル状構造、さらには溶液中での配座変換挙動を明らかにした[2]。

2 実験

サドル状ナノカーボン分子は、ベンゼン環をメタ位で 7 個環状に連結した分子である[7]シクロメタフェニレン ([7]CMP) を出発物質として、3 ステップ、総収率 2% で達成した。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構造・挙動を明らかにした。

3 結果および考察

合成したサドル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輝度高エネルギー X 線を用いて測定を行なった。その結果、2 ナノメートルを越える巨大なサドル状構造を明らかにすることができた (図 1)。また、 ^1H NMR 分光法及び計算化学的手法により、このサドル状分子は、溶液中で

サドル構造を保ちつつも、1 kcal/mol 未満のエネルギー障壁で容易に配座変換することを明らかにした。

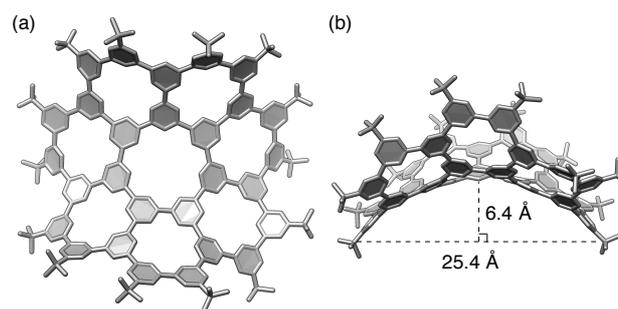


図 1. 放射光 X 線結晶構造解析によって明らかになった巨大サドル状ナノカーボン分子の構造。(a) 上面図、(b) 側面図。

4 まとめ

フェニンを用いたジオデシック設計によって、2 ナノメートルを越える巨大サドル状ナノカーボン分子の設計・合成を達成し、その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。また、溶液中において本分子は、サドル構造を保ちつつ容易に配座変換していることを明らかにした。

参考文献

- [1] K. Ikemoto, R. Kobayashi, S. Sato, and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6511-6514.
[2] K. Ikemoto, J. Lin, R. Kobayashi, S. Sato, and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8555-8559.

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