

強固な会合を示すが柔軟な構造のホスト内での楕円体ゲストの不偏回転運動 Unbiased Rotational Motions of an Ellipsoidal Guest in a Tight Yet Pliable Host

孫哲^{1,2,3}, 美尾樹¹, 岡田朝彦⁴, 松野太輔^{1,2}, 佐藤宗太^{1,2}, 河野裕彦⁴, 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 現所属: 天津大学, 分子+研究院, 〒300072, 天津, 南開区, 中国

⁴ 東北大学, 大学院理学研究科, 化学専攻, 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区

Zhe SUN^{1,2,3}, Tatsuru MIO¹, Tomohiko OKADA⁴, Taisuke MATSUNO^{1,2}, Sota SATO^{1,2}, Hirohiko KONO⁴ and Hiroyuki ISOBE^{1,2,*}

¹ Department of Chemistry, 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 Present address: Institute of Molecular Plus, Tianjin University

No. 11 Building, No. 92 Weijin Road, Nankai District, Tianjin, 300072, P. R. China

⁴ Department of Chemistry, Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

1 はじめに

我々は芳香族分子を環状に連結した分子の化学を探索してきており、炭素と水素のみで構成された単純な sp^2 炭素ネットワークが、多様な物性・機能を示すことを次々と見出してきている。今回、7分子のナフタレンを環状に連結した[7]cyclo-amphiphthylene ([7]CaNAP)が、分子中央の孔に C_{70} フラーレンをゲストとして閉じ込めた超分子錯体分子を合成し、放射光 X 線を用いた単結晶構造解析をもとに、その構造を探索した。

2 実験

[7]CaNAP \supset C_{70} 超分子錯体は、分子式 $C_{140}H_{42}$ 、分子量 1,724 であり、有機分子としては巨大な構造を有する。良質な結晶を得ることが難しく、高輝度な AR-NE3A ビームラインを用いて複数の結晶をスクリーニングすることで、良好な結晶を見つけ出すことができた。Pilatus PAD 型大型検出器による、迅速なデータ収集により、限られたビームタイムの中で多くのデータセットを取得できる利点を十分に生かすことができた。

3 結果および考察

結晶は、直方晶系の $Pca2_1$ の空間群であり、 $a = 25.96 \text{ \AA}$, $b = 20.55 \text{ \AA}$, $c = 35.86 \text{ \AA}$, $V = 19,122 \text{ \AA}^3$ の格子定数であった。非対称単位に、2 分子の超分子錯体が観測され、 C_{70} はディスオーダーしていた。SQUEEZE をもちいた溶媒分子の処理を経て、最終的に $R_1 = 11.12\%$, $wR_2 = 33.8\%$ の精度で構造解析を完了できた (図 1)。平滑な[7]CaNAP の内面に、 C_{70} 分子がぴったりはまり込む構造を決定できた。

錯体の会合定数は、溶媒に依存するが $K_a = 10^7$ - 10^9 M^{-1} と非常に大きく、X 線構造解析で観測された適

切な大きさのホスト-ゲスト錯体の物性を立証できた。一方、理論計算を併用したところ、溶液中で C_{70} はホストから抜け出すことなく、内部で自由回転し、ホストはゲストに追従して柔軟に構造を変えることがわかった。

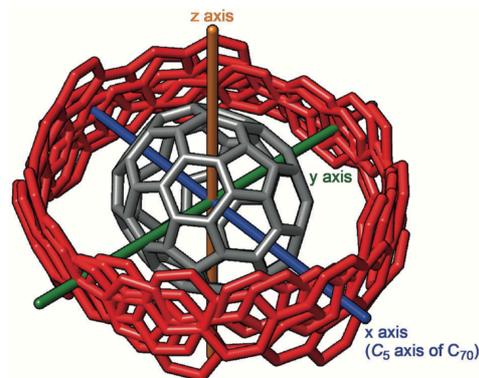


図 1. 超分子錯体の結晶構造。 C_{70} を基準にディスオーダーした[7]CaNAP を重ね描きした。

4 まとめ

強固な会合ながら、ゲストの動きに合わせて柔軟にホスト構造を変える珍しい超分子錯体を見出すことができた。

謝辞

本研究の一部は JST, ERATO (JPMJER1301) および 科研費(17H01033, 16K05681, 16K04864, 25102007, 16H04091)の支援を受けました。

参考文献

[1] Z. Sun, T. Mio, T. Okada, T. Matsuno, S. Sato, H. Kono and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 2040 (2019).

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