

多角形集積戦略による半球状ジオデシックフェナインフレームワークの合成

Synthesis of a hemispherical geodesic phenine framework via a polygon assembling strategy

美尾樹¹, 池本晃喜^{1,2}, 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

Tatsuru MIO¹, Koki IKEMOTO^{1,2}, Sota SATO^{1,2} 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

1 はじめに

sp^2 炭素からな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 (フェナイン) が sp^2 炭素と相似構造を有することに着目し、フェナインを用いたジオデシック設計を考案した。今回、我々はフェナインによる多角形を集積するという合成戦略を新たに導入することで、巨大半球状ジオデシックフェナインフレームワーク (GPF) を設計・合成した[1]。

2 実験

カップリング反応を軸とし、中央部の5角形構造に放射状に5つの5角形構造を連結させた後、それらを繋ぐという合成戦略によって、分子式 $C_{220}H_{180}$ を有する巨大半球状 GPF 分子を得た。クロロベンゼン/2-プロパノール中から、半球状 GPF 分子の単結晶を得て、KEK PF BL17A ビームラインの高輝度 X 線を用いて結晶固体中での構造を決定した。

3 結果および考察

単結晶 X 線構造解析によって、半球状 GPF 分子の 2 ナノメートルに及ぶ巨大構造を明らかにした。結晶中では、結晶学的に非等価な 2 分子の半球状 GPF 分子が観測され、両者とも楕円状に歪んだ構造をとっていることが分かった (図 1)。これらの構造は、溶液中の NMR 測定において示唆された高い対称性の半球状構造とは対照的であった。理論計算の結果から、楕円状に歪んだ構造は、ビアリアル結合周りの二面角による影響を受けた結果であることが分かった。また、この楕円状に歪んだ構造は、ビアリアル結合の回転に伴い、0.1 kcal/mol 程度のわずか

なエネルギー障壁で容易に配座変換すること、その結果、時間平均として高い対称性の半球状構造とみなせることが明らかとなった。

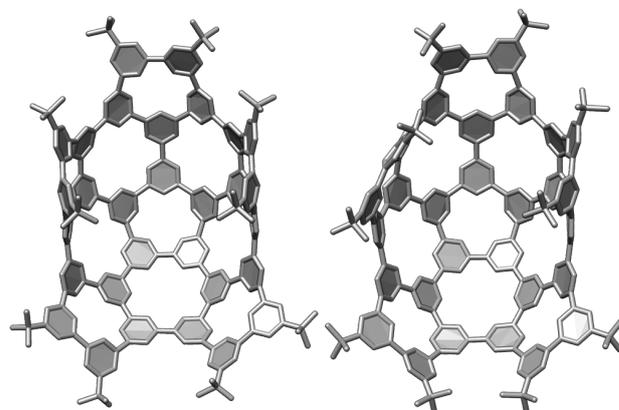


図 1. 放射光 X 線結晶構造解析によって明らかになった半球状 GPF 分子の構造。結晶中観測された結晶学的に非等価な 2 分子を示している。

4 まとめ

フェナインの多角形集積という合成戦略によって半球状 GPF 分子の設計・合成に成功した。半球状 GPF 分子は、ビアリアル結合周りの二面角の影響によって楕円状に歪んだ構造をとることが分かった。

謝辞

本研究の一部は JST, ERATO (JPMJER1301) および科研費 (17H01033, 17K05772, 19H02552) の支援を受けました。

参考文献

[1] T. Mio, K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 6567-6571 (2020).

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