

円筒状ホスト内に密に接した極性球状ゲストの反転ダイナミクスに対する
ヒドロキシ置換基の非効果的な歯止め

Ineffective pinning of a hydroxy substituent over flipping dynamics of a polar
spherical guest within a tight-fitting cylindrical host

松野太輔^{1*}, 染谷真希¹, 佐藤宗太¹, 前田理², 磯部寛之^{1*}

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

² 北海道大学大学院理学研究院化学部門, 北海道大学化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD),
〒060-0810 北海道札幌市北区

Taisuke MATSUNO^{1*}, Maki SOMEYA¹, Sota SATO¹, Satoshi MAEDA² and Hiroyuki ISOBE^{1*}

¹ Department of Chemistry, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

² Department of Chemistry and Institute for Chemical Reaction Design and Discovery
(WPI-ICReDD), Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

1 はじめに

フラーレンとカーボンナノチューブからなる超分子であるピーポッドは幅広い分野で注目を集めている。ピーポッドは非指向性のファンデルワールス力により形成するため、内部のフラーレンは興味深い動的挙動を示す。我々は、化学的に単一の構造を持つ「分子ピーポッド」を開発してきた。本研究では、筒状分子の内部にヘテロ原子を含むフラーレンを取り込ませた新しい分子ピーポッドを構築し、その分子構造と動的挙動を明らかにした。

2 実験

円筒状分子として、我々が合成した[4]シクロクリセニレン ([4]CC) を用い、ヘテロ原子を含むゲストとしてはアザフラーレンを用いた。アザフラーレンは中性状態ではダンベル状二量体 (C₅₉N)-(C₅₉N) として存在する。[4]CCとアザフラーレンの2:1会合体を形成した後、酸化的に開裂させることでカチオン性超分子 [4]CC⊃C₅₉N⁺を調製し、さらにエタノール及び水を作用させることでエトキシ基、ヒドロキシ基を含む会合体[4]CC⊃EtOC₅₉N及び[4]CC⊃HOC₅₉Nを構築した。単結晶を得て、KEK PF BL17A ビームラインの高輝度 X 線を用いて測定を行った。

3 結果および考察

エトキシ基及びヒドロキシ基を含む超分子の結晶構造を図 1 に示す。置換基が筒の上部を向いた"up"と下部を向いた"down"の二つの構造が観測された。溶液 ¹H NMR 測定の結果、エトキシ基を有する超分子においては up と down の間の反転は起こらないのに対し、ヒドロキシ基を含む超分子では予想外にも反転 (up-and-down flipping) が起こることを見出した。理論計算を用いてこの反転メカニズムを明らかにし、特異な OH-π 水素結合の存在が示された。

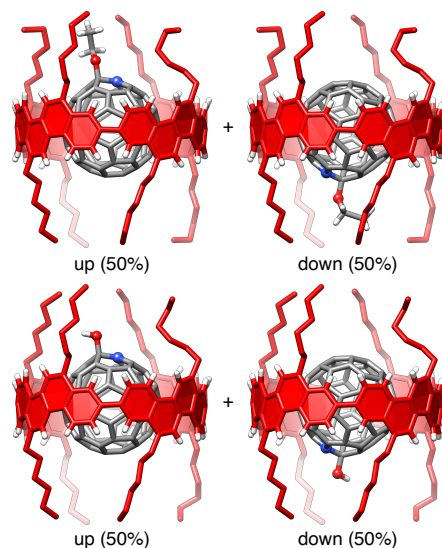


図 1. 酸素置換基を有するアザフラーレン (上: EtOC₅₉N, 下: HOC₅₉N) を含む超分子会合体。

4 まとめ

ヘテロ原子を含むフラーレンを有する分子ピーポッドを構築し、その構造と動的挙動を解明した。

謝辞

本研究の一部は JST, ERATO (JPMJER1301) および科研費 (17H01033, 19H05376, 20K15239, 20H00375) の支援を受けました。

参考文献

- [1] T. Matsuno, M. Someya, S. Sato, S. Maeda, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 14570-14576 (2020). doi: 10.1002/anie.202005538

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

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