カーボンナノリングの合成と超分子化学的性質の研究: 曲面状共役系間の相互作用の解明に向けて

川瀬 毅*

Synthesis and Supramolecular Properties of Carbon Nanorings: Exploration of the Interaction between Curved Conjugated Systems

Takeshi Kawase*

The π - π interaction between curved conjugated systems is important for the formation and properties of new carbon materials such as carbon nanotubes, bucky onions and fullerene peapods. However, the nature has been little understood so far. Recently we have designed and synthesized cyclic [n]paraphenyleneacetylenes ([n]CPPAs) and the related compounds. They have smooth belt-shaped structures similar to a cut piece of carbon nanotubes, and thus may be termed "carbon nanorings". The carbon nanorings having an appropriate cavity size form stable inclusion complexes with fullerenes in solution as well as in the solid state. The high affinity suggests that the considerably strong attractive interactions are operative between the curved conjugated systems. This review provides an insight into the noncovalent interaction between the concave and convex π surfaces.

Key words: fullerenes, curved conjugated systems, strained cyclic acetylenes, cyclophanes, McMurry reaction, host-guest chemistry, π - π interaction, noncovalent interaction

はじめに

フラーレン(図1)の発見はそれ自体大きなインパクトを与えた出来事であったが、多様な三次元構造を持つ炭素同素体の存在が知られるようになった第一歩としてもその重要性は大きい。実際その後、バッキーオニオン・カーボンナノチューブ・ナノホーンなどの新しい炭素同素体が相次いで発見され、最近ではカーボンナノチューブの空孔内にフラーレンが内包されたフラーレンピーポッドが作られるなど、炭素同素体の多様性は増しており、将来のナノテクノロジーにおいて重要な材料になると期待されている¹⁾。

Fig. 1 Fullerenes.

ところで、多層カーボンナノチューブなどをはじめとした新しい炭素同素体の多くは曲面状の共役系シートが

積み重なった構造をしている。従って、曲がった炭素シート間にはたらく相互作用(concave-convex π - π interaction; 図2)は、その生成や特性の発現に重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、それらの物質が溶媒に溶けないこと、組成・形状のそろっていないポリマー状の物質であることなどから実験的な研究はほとんど行われていない²⁾。

Fig. 2 Concave-convex π - π interaction between curved conjugated systems.

一般に炭素共役系間に働く相互作用としては、ファンデルワールス(VDW)相互作用・電荷移動(CT)相互作用・静電(ES)相互作用などが挙げられる³⁾。ほぼ球状の共役系をもつフラーレンは、その外面(凸面)がベンゼンなどの芳香族系溶媒によって強く溶媒和されること、カリックスアレーンなどの電子豊富な芳香環をもつホスト分子と安定な錯体を作りやすいことが知られている。錯体の結晶構造はフラーレンとホスト分子の電子豊富な芳香環との間に接触があることを示しており、またCT吸収も見られることから、弱いCT相互作用が錯体形成や

* 大阪大学大学院理学研究科化学専攻

* Graduate School of Science, Osaka University

溶媒和の主なドライビングフォースではないかと考えられてきた。しかし、フラーレンの電子授受能力は決して高いものではなく、また、CT吸収を示すからといって、錯化の主たるドライビングフォースがCT相互作用であることを証明することにはならない。一方、共役系が曲面状になることで π 電子系の表裏に分極が生じ、層間に静電的な相互作用が生じることも予想される。フラーレンのゲストとしての性質から凸面は静電的にかなり陽性と思われる。一方、理論計算では炭素骨格の歪みによる混成の変化により、凸面が陰性に、凹面は陽性になると考えられてきた。しかし、最近の拡張コラヌレン類の理論計算では逆に凸面が陰性になる例が多く、凹凸両面の静電ポテンシャルの違いを実験的に検証することも課題となっていた⁴⁻⁶⁾。

このような背景から、筆者らはモデル分子としてナノメータースケールの円筒状の構造をもつ共役分子(カーボンナノチューブの輪切りのような構造から筆者らはカーボンナノリングと呼んでいる)を有機合成によって構築し、その超分子化学的性質を探ることで、この問題に取り組むことにした。そして、実際に合成したカーボンナノリングがフラーレン類と非常に安定な錯体を生成することを見出した。これは、曲面状の共役系間にかなり強い引力的な相互作用が働いていることを示している。ここでは、カーボンナノリングとその錯体の性質を検討することで見てきた曲面状共役系間の相互作用の特性について述べる。

1. ベルト状の共役系をもつ化合物

p軌道が分子の水平方向に配向した円筒状の共役系分子は、フラーレンが発見される以前より分子の幾何学的な美しさから、いわゆる夢の化合物として合成のターゲットとされてきた。Cyclaceneをその代表例としてあげることができる(図3)。その合成は多くの化学者によって挑戦されてきたが、いまだに達成されていない⁷⁾。また、CyclocarbonはDiederichやRubin、戸部らによってその生成が確認され、フラーレン生成機構に関わる重要な中間体であることが認識されるようになった化学種である。しかし、非常に反応性に富むため、共役系の性質やホストとしての能力を評価する目的としては適当な物質ではなかった⁸⁾。

1996年、Hergesらはビアントラセンジエンの光二量

Fig. 3 Belt-shaped conjugated systems.

化反応、引き続いた開環反応によってベルト状の構造をもつアントラセン環状四量体(picotube)が得られることを見出した。しかし、picotubeの空孔サイズは1 nmより小さく、フラーレンと包接錯体をつくる能力はない⁹⁾。その後、大北、辻らによって1.5 nmの空孔サイズをもつジアセチレン架橋環状パラフェニレンも合成されたが、そのホストとしての能力は報告されていない¹⁰⁾。

2. カーボンナノリングの合成

2.1 理論計算によるカーボンナノリングの構造と歪みエネルギー

筆者らはナノメータースケールの空孔を持つベルト状の共役系化合物として環状パラフェニレンアセチレン(CPPA)を設計した。フェニルアセチレンユニットの数によって[n]CPPAと表記している(図4)。表1に理論計算(AM1)による[4]–[9]CPPA 1–6の空孔サイズ、アセチレン炭素の結合角、環状メタフェニレンアセチレン7を基準にした歪みエネルギーを示した。6つのフェニルアセチレンユニットをもつ[6]CPPA 3は、直径1.3 nmの円筒状の構造をもち[(10,10)カーボンナノチューブの直径に匹敵する]、約0.7 nmの大きさをもつフラーレンを十分とりこめるだけの大きさがある。高い対称性のため、歪みエネルギーが分子全体に分散することで炭素1つ1つにかかる歪みがそれほど大きくならず、安定に存在するものと期待された。

Fig. 4 Structure of [n]CPPAs and [6]CMPA.

Table 1 Cavity sizes (nm), bond angles of acetylenic bonds ($^{\circ}$) and estimated strain energies ($E_{S[n]}$, kcal mol⁻¹) of 1–7 based on AM1 calculation.

compound	cavity size	bond angle	$E_{S[n]}$
1	0.86	161.7	72
2	1.07	165.4	57
3	1.31	167.8	47
4	1.52	169.5	40
5	1.74	170.8	34
6	1.96	171.6	29
7	—	180	0

2.2 カーボンナノリングの合成

筆者らは, CPPA 類が相当する環状オリゴ-*p*-フェニレンビニレン (CPPV) 類の臭素化・脱臭化水素化によって得られるものと考えた。前駆体となる一連の CPPV 類は Wittig 反応を用いる合成法が既に報告されていたが¹¹⁾, 収率が低いことや高希釈を用いる必要があるなどの問題があり, より効率的な合成が望まれた。検討の結果, DME 中, (Z)-スチルベンジアルデヒドの McMurry 反応¹²⁾による還元的多量化により, CPPV (8, 9, 10) の収率が改善されることを見出した (スキーム 1)¹³⁾。溶媒の選択が重要であり, THF を用いると収率が大幅に減少した。

Scheme 1 McMurry coupling of 4,4'-diformyl-(Z)-stilbene.

9, 10 の混合物を臭素化した後, エーテル中, *t*-BuOK で処理し, GPC で分離することで, 淡黄色結晶性の化合物として 3 と 5 を得た (スキーム 2)。一方, テトラエン 8 を同条件で処理すると *t*-BuOH 付加体 11 が生成し, この条件下で生成するには 1 は分子の歪みが大きすぎるものと考えられた (スキーム 3)¹⁴⁾。

Scheme 2 Synthesis of [6]- and [8]CPPAs.

Scheme 3 A synthetic attempt of [4]CPPA.

この方法で 3, 5 を得ることができたものの, 前駆体の収率は十分とは言えず, GPC による分離が必要など問題点も多かった。そこで, 3 のさらに効率的な合成をめざして, (Z,Z)-ジ(4-ホルミルスチリル)ベンゼン 12 の McMurry 反応の条件検討を行った (スキーム 4)¹⁵⁾。

その結果, THF や DME 中では, 分子内環化が優先し, トリエン 13¹⁶⁾が生成するのに対し, DME にトルエンを加えることで, 二量体 (Z,Z,E)₂-9 がほぼ選択的に

Scheme 4 McMurry coupling of 1,4-bis(4-formyl-(Z)-styryl)benzene 12.

生成することを見出した。DME や THF 中で生成する 9 は, 立体異性体の複雑な混合物であったことと対照的な結果であった。トランスオレフィンが優先的に生成すること, McMurry 反応条件下でよく見られるオレフィンの異性化が抑えられることが, 選択性と収率の向上につながったものと考えられる¹⁷⁾。DME とトルエンの比率は生成物の分布にほとんど影響せず, 溶媒の極性の変化ではなくトルエンの存在が低原子価チタンの活性を変化させたものと考えられる (表 2)。この方法を応用して, CPPA 類 2, 4, 6 や, ナフタレンユニットをもつ類縁体 14-16 を合成した (図 5)^{18, 19)}。

Table 2 Yields of 13 and 9 in various solvents.

Entry	Solvent	Yield (%)	
		13	9
1 ^a	THF	50	—
2	DME	34	12
3	THF-toluene (1:1)	18	16
4	DME-toluene (9:1)	4	40
5	DME-toluene (1:1)	3	53
6	DME-toluene (1:2)	trace	41

^a Ref. 16.

Fig. 5 Carbon nanorings involving naphthylene units.

得られた CPPA 類は酸素に対して敏感で, 空気中に放置すると速やかに変色して不溶物へと変化した。その分解速度は, 環の大きさに依存し, その速さは分子の歪みにほぼ対応する。ただし脱酸素雰囲気下では安定であ

り、希薄溶液にすればフリーザー中に長期保存可能であった。また、ナフタレン環を含むカーボンナノリングはCPPA 類よりは安定であったが、空气中で保存することはできなかった。

2.3 カーボンナノリングの分光学的性質

CPPA 類 2-6 のスペクトルデータを表 3 にまとめた^{15,19,20)}。NMR スペクトルはその高い対称性に対応した単純なシグナルを示す。その化学シフト値は分子の歪みに対応して変化し、周辺共役系としての寄与は見られない。直鎖状のオリゴフェニレンアセチレン 17(図 6)と比べ、最長吸収波長には大きな違いは見られないが、蛍光スペクトルは環構造が小さくなるにつれて次第に幅広になり、Stokes シフトも大きくなった。最も環の小さな[5]CPPA 2 は 3 とよく似た吸収・発光曲線を示すものの、いずれも短波長にシフトし、共役系が小さくなったことに対応したものと考えられる²⁰⁾。

ナフタレン環を含むカーボンナノリングは、NMR スペクトルにおいて-100℃でも単純なシグナルパターンを保ち、芳香環の回転が容易に起こることが示唆された¹⁹⁾。

Table 3 Selected spectral data of CPPAs 2-6.

	2	3	4	5	6
¹ H-NMR ^a	7.15	7.35	7.36	7.40	7.43
	101.17	97.65	96.14	94.95	94.21
¹³ C-NMR ^a	125.34	123.93	123.92	123.67	123.56
	130.28	130.87	131.07	131.21	131.23
Absorption max. (nm, log ε) ^b	346 (5.02)	349 (5.40)	355 (5.41)	355 (5.47)	354 (5.51)
Emission max. (nm) ^{b,c}	449, 461	471	418, 448	416, 447	414, 442

^a δ/ppm in CDCl₃. ^b In cyclohexane. ^c λ_{excitation} = 363 nm.

Fig. 6 Linear oligophenyleneacetylene 17.

2.4 カーボンナノリングの構造

ヘキサメチルベンゼン(HMB)を包接した 3 の単結晶を得たことから結晶構造解析を行った²¹⁾。3 の包接結晶は安定で、空气中室温に放置しても変化する様子はない。分子構造を図 7 に示した。3 は結晶中において平均 1.31 nm の直径をもつ円筒状の構造をもち、その空孔内にヘキサメチルベンゼンが取り込まれている。空孔内に取り込まれたゲストとホストの間には複数の CH-π 相互作用の存在が示唆された²²⁾。最近の理論研究から、芳香環間の相互作用として重要な CH-π 相互作用は分散力を

主な引力的相互作用の要因とし、π 電子雲と CH 結合の弱い分極に起因する静電相互作用によってその方向性が規定されることが明らかにされている。すなわち、CPPA の曲がった共役系の内面は、少なくとも他の芳香環と CH-π 相互作用が可能なほど陰性であると考えられる。実際、3 についての最近の理論計算(DFT/6-31 G++(d)/B3LYP)で、空孔内の静電ポテンシャルがかなり陰性であることが示されている²³⁾。

Fig. 7 Crystal structure of 3·HMB.

3. フラーレン類との錯形成

3.1 [6]CPPA と[60]および[70]フラーレンとの錯形成²⁴⁾

ベンゼン溶液中、Job プロットから 1:1 錯体の生成が確認され、吸収スペクトルを用いた滴定実験により、錯形成定数(K_a)は 1.6×10^4 と算出された²⁵⁾。同様に、[70]フラーレンも 1:1 錯体を形成し、 K_a 値は 1.8×10^4 と見積もられた。また、[60]フラーレンに対して過剰量の 3 の存在下、室温ではシングレット 1 本に観測された 3 の ¹H NMR が、低温(-90℃ in CD₂Cl₂)では錯化した 3 と、していない 3 の 2 本のシングレットに観測された。この NMR スペクトルの動的過程の解析から錯体の解離の活性化自由エネルギー($\Delta G^\ddagger$)は 9.9 ± 0.2 kcal mol⁻¹ と算出された。[70]フラーレンもほぼ同様の挙動($\Delta G^\ddagger = 9.6 \pm 0.2$ kcal mol⁻¹)を示し、この場合、低温で錯体のホストのシグナルが 2 本に分裂した。[70]フラーレンでは、ホストをくぐり抜ける速度が錯体の解離速度より遅いため、ホストの芳香環の上下のプロトン(H^a, H^b)が別々に観測されたものと推定された(図 8)。曲面率や環構造の違いが錯体の動的挙動を変化させているものと思われる。

3.2 メタノフラーレン誘導体との錯体の結晶構造

[60]フラーレンと 3 の錯体の単結晶の作成が困難であったため、メタノフラーレン 18 と 3 の錯形成と単結晶の作成を検討した。錯体(18·3)の単結晶を安定な黒色プリズム晶として得たことから結晶構造解析を行った²³⁾。図 9 に示すように、18 のフラーレン骨格はホストの空孔からやや浮き上がり、ホストのベンゼン環はやや開き気味にゲストを包接している。ホストの空孔サイ

Fig. 8 ^1H NMR spectra of a) $3 \cdot \text{C}_{60}$ at $-100\text{ }^\circ\text{C}$; b) a 1:2.5 mixture of **3** and C_{60} ; c) a 1:1 mixture of **3** and C_{70} .

ズはゲストを完全に取り込むにはやや小さく、そのため空孔からやや浮き上がっている。ホスト・ゲスト間の平均距離は約 0.34 nm であり、カーボンナノチューブの層間距離 (sp^2 炭素間のファンデルワールス距離) と等しい。ホストのすべてのベンゼン環はゲストの 5 員環と 6 員環に挟まれた結合 (6:5 fusion) の上に重なっていた。この結合は単結合性が高く電子密度の低い部分となっており、ベンゼン環の π 系の負の静電ポテンシャルと静電的に引きあうのではないかと指摘されてきた構造である²⁶⁾。分子軌道間に明確な相関は見られないことと合わせて、錯化のドライビングフォースに静電的な要因が大きいことを示唆する結果と考えられる。

またこの結晶構造から、ホストとしての **3** は [60] フラーレンや [70] フラーレンを取り込むにはやや小さく、最適なホストとは言えないこともわかった。

Fig. 9 Crystal structure of **18·3**.

3.3 [6]CPPA とフラーレン誘導体との錯形成

[60] フラーレンには様々な官能基を付加できることが知られており、フラーレンを基盤として多様な分子を構築することが可能である。筆者らはフラーレンの種々の付加体においても **3** が安定な錯体を作りうるか、官能基

の種類によって錯化がどのような影響を受けるか検討した²⁷⁾。

検討した修飾フラーレン類 **18–21** を図 10 に示した。ケイ素置換体 **22**, **23** は、ケイ素の電子供与性効果により、フラーレンの π 電子系が電子過剰であることが知られている²⁸⁾。

Fig. 10 Fullerene derivatives.

修飾フラーレン類と **3** の錯体の温度可変 NMR スペクトル測定を行い、ホストのシグナルの変化から錯体の解離の活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) を求めた (表 4)。メタノフラーレン類 **18–21** ではエステル部分の置換基の大きさが変わっても $\Delta G^\ddagger$ 値はほとんど変化せず、置換基の立体効果は錯体の安定性には影響しない。一方、ケイ素付加 **22**, **23** は、 $\Delta G^\ddagger$ 値がかなり小さくなった。この結果は、フラーレンの共役系が電子豊富になるにつれて錯体の安定性が低下することを示唆した。

Table 4 $\Delta G^\ddagger$ values of complexes with **3**^a.

guest	$\Delta G^\ddagger$	guest	$\Delta G^\ddagger$
C_{60}	9.9 ± 0.2	21	9.3 ± 0.3
18	9.4 ± 0.2	22	8.8 ± 0.2
19	9.2 ± 0.2	23	8.5 ± 0.2
20	9.3 ± 0.3		

^a These values were calculated from the observed coalescence temperatures and $\Delta\delta$ values of signals of **3** (kcal mol^{-1}) in CD_2Cl_2 .

3.3 空孔サイズの異なる CPPA 類とフラーレンとの錯形成

カーボンナノリング **14**, **15**, **4** を比較すると、構成炭素数は等しいものの、その空孔サイズはそれぞれ 1.31, 1.41, 1.52 nm と異なる。また、**3**, **14**, **16** では、ナフタレンユニットの数が増すことで縦に空孔サイズが拡張される。空孔サイズの変化が錯体の安定性にどのように影響

するか検討した^{18,19)}。吸収スペクトルを用いた K_a 値の測定を行ったところ、その値がかなり大きく ($>10^5$)、測定可能な濃度範囲では正確な値を算出できないことがわかった。そこで、より希薄な濃度でも測定することのできる蛍光スペクトルを用い、ホストの蛍光強度のフラーレンの濃度変化に伴う減衰から得られる Stern-Volmer (K_{SV}) 定数の測定を行った。蛍光の消光過程が錯形成と 1:1 で対応しないため、 K_{SV} 値は錯形成定数より大きな値となるものの、錯体の安定性を比較する尺度が得られる。各錯体の錯形成定数 (K_a , K_{SV})、解離の活性化自由エネルギー、そしてホストの空孔サイズを表 5 に示した。[60] フラーレン錯体の K_{SV} 値は $16 > 15 \geq 14 > 3 \geq 4 > 5$, [70] フラーレン錯体は $16 > 15 > 14 \geq 4 > 3 > 5$ の順になり、ホストとゲストの接触面積によく対応していることが明らかになった。空孔サイズの等しい 3, 14, 16 は [60] フラーレンと [70] フラーレンに対する安定性の比があまり変わらないのに対し、空孔サイズのやや大きい 15 ではその会合定数の比は 16.5 に達する。14.1 nm の空孔サイズが [60] フラーレンに対してはやや大きく、接触面積が小さいのに対し、体積の大きい [70] フラーレンではホストとの間に十分な接触面積とれるためと思われる。実際、15 を用いて固・液抽出実験を行ったところ、フラーレンの 1:1 混合物中から [70] フラーレンのみをほぼ選択的に抽出することができた。この結果は、カーボンナノチューブや高級フラーレンに対応したテラーメイドのホストを設計できる可能性を示している¹⁸⁾。

Table 5 Diameters (Φ) of the cavity of hosts, K_{SV} and $\Delta G^\ddagger$ values of the complexes.

complex	Φ^a	$K_{SV} (\times 10^{-4})^b$	$\Delta G^\ddagger (CD_2Cl_2)^c$
$3 \cdot C_{60}$	1.31	7.0	9.9 ± 0.2
$3 \cdot C_{70}$		14	9.6 ± 0.2
$14 \cdot C_{60}$	1.31	27	10.8 ± 0.3
$14 \cdot C_{70}$		26	10.1 ± 0.2
$15 \cdot C_{60}$	1.41	26	< 9
$15 \cdot C_{70}$		430	11.9 ± 0.8
$16 \cdot C_{60}$	1.31	770	14.1 ± 0.3
$16 \cdot C_{70}$		1000	13.3 ± 0.3
$4 \cdot C_{60}$	1.53	5.6	< 9
$4 \cdot C_{70}$		21	< 9

^a nm, evaluated by AM1 calculations. ^b mL mol⁻¹, in C₆H₆. ^c kcal mol⁻¹.

カーボンナノリング 14, 16 は、低温 (-100°C) でもナフタレン環の回転が止まらず、回転異性体の区別はできない。しかし、フラーレンを取り込むと芳香環の回転が

止まり、異性体が区別できるようになる。¹³C 豊富なフラーレンを用いた NMR 測定により、それらの錯体ではナフタレン環がフラーレン表面と広く接触している異性体がより安定になることが示唆された。16 では 8 種類の回転異性体が考えられるが、16 の [60] フラーレン錯体 ($16 \cdot C_{60}$) においては、 -100°C での NMR 測定により、主に 2 つの異性体が存在することがわかり、異方性効果を考慮することで $u6$, $u5-d1$ 異性体 (図 11) に帰属された。また、温度可変 NMR により、解離挙動と回転挙動の 2 種類の動的挙動が観測され (図 12)、錯体が解離することなくナフタレン環が回転する過程 ($\Delta G^\ddagger = 11.1 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) が存在することが示された。16 はフラーレンとの接触面積が大きいいため解離の活性化自由エネルギーが十分大きくなり、2 つの挙動が区別して観察されたものと考えられる。クラウンエーテルと金属イオンに見られるようなゲストに誘起されたコンフォメーションの固定効果がこの系にも見られ、フラーレンとナフタレンの π 系間に強い親和性があることを示唆する結果となった。16 の K_{SV} 値は 10^7 に達し、フラーレンの蛍光センサーとしては最も鋭敏なものであった¹⁹⁾。

Fig. 11 Structures of conformational isomers of ($u6$)- and ($u5-d1$)- $16 \cdot C_{60}$.

Fig. 12 VT ¹³C NMR spectra of ¹³C-enriched C₆₀, a) in the presence of 0.8 equiv of 16 in CD₂Cl₂ at -90°C ; b) in the presence of 0.4 equiv of 16 in CDCl₃ at -60°C ; c) at -30°C ; d) at 30°C ; and e) at 60°C .

4. カーボンナノリング同士の錯形成

AM1 計算によると 6 の直径は 1.96 nm であり, 1.31 nm の空孔を持つ 3 を空孔内に取り込むことが可能と考えられる。また同様に, 5 (1.74 nm) は, 2 (1.07 nm) を空孔内に取り込むことが可能と考えられる (図 13)。実際, 3 と 6 や 14 とトリベンゾ[9]CPPA 24 をクロロホルム中混合したところ, その比率や測定温度によって ^1H NMR の化学シフト値に変化が見られ, 包接錯体の形成が示唆された²⁹⁾。また, フラーレンの存在下でも同様の変化を示し, オニオン様の三層錯体の生成が示唆された (図 14)。合成有機分子が三層状になった錯体はこれが初めての例であった。 ^1H NMR を用いた滴定実験により, それぞれの錯体の錯形成定数を算出した。また, 錯体 6・3 と 5・2 の熱力学パラメーター, ΔS と ΔH 値を表 6 に示した。ベンゾ体 14・24 の方が安定なのは, ホスト・ゲスト間の接触面積が大きいためと思われる。

Fig. 13 Structures of 6·3 and 5·2.

Fig. 14 Onion-type complexes, 24·14 and 24·14·C₆₀.

Table 6 Thermodynamic parameters of CPPA complexes in CDCl₃.

	K_a^a	ΔS^b	ΔH^c
3·6	ca. 40	ca. -2.4	ca. -3.0
14·24	470 ± 80	-2.5	-4.5
2·5	9200 ± 1400	16	-0.75

^a 30 °C, mL mol⁻¹. ^b cal mol⁻¹ K⁻¹. ^c kcal mol⁻¹.

これまで電子求引性官能基をもたない環状アリーラセチレン類が非極性溶媒中で錯形成する例は知られていなかった³⁰⁾。共役系が曲面状になることで静電ポテン

シャルが変化したことが示唆された。

3・6 錯体の錯形成定数は 3・C₆₀ 錯体と比べてかなり小さい。また, 3・6 は錯形成によるエントロピー変化が小さく典型的なフェンデルワールス錯体の特徴を示すのに対し, これまで知られているフラーレンの錯体は溶媒効果が大きく, エントロピー効果が大きいことが知られていた³¹⁾。この違いは, π 系の曲面率が違うため凹凸面間の分極の程度が変化するためではないかと推定した。この仮説を検証するために, より大きな歪みを持つ CPPA 類の層状錯体の検討が求められた。そこで, 2 と 5 の錯形成について検討した²⁰⁾。

NMR による滴定実験により, 2・5 の K_a 値 (30 °C) は, 錯体 3・6 と比べてホスト・ゲスト間の接触面積が減少するにもかかわらず, 非常に大きい値となることがわかった。また, 温度可変 NMR から算出した錯体 2・5 のエントロピー (ΔS) はかなり大きな正の値となり, フラーレンの錯体とよく似た性質を示すことがわかった。これらの結果は π 系の曲面率が大きくなるにつれて凹凸面の分極が大きくなり, それが錯体の安定性に反映するという筆者らの仮説を強く支持した。

5. 錯形成のドライビングフォース

最近, ポルフィリン二量体構造をもったホスト分子が設計・合成され, フラーレン類と非常に安定な錯体を形成することが報告された。ポルフィリンと遷移金属イオンの π 電子に対する強い親和性とそのドライビングフォースとなっているものと思われる³²⁾。筆者らの設計・合成したカーボンナノリング類は, 炭素と水素のみからなるホストであるにもかかわらず, その錯体はポルフィリン二量体に匹敵するほど安定であり, 曲面状の π 系間にファンデルワールス力にプラスした引力的な相互作用が働いていることを強く示唆している。カーボンナノリング類の電子供与能は低く, 錯化による CT 吸収の変化も小さい。ホストとゲストの対称性の違いも錯体の安定性に影響しないことなどから, CT 相互作用は錯形成のドライビングフォースとは考えにくい。3 や 5 の結晶構造は π 系の凹側が CH- π 相互作用が可能な陰的な性質を持つことを示している。筆者らはフラーレンの凸面とカーボンナノリング類の凹面の間に, ファンデルワールス力にプラスした静電的な相互作用が多点的に働くことで安定な錯体が形成されるのではないかと考えている。電子授受能力が大きいカーボンナノチューブと直接対応させることはできないものの, この静電相互作用は曲面状の π 系間に本質的に働くものと考えられ, カーボンナノチューブなどの多様な層状構造を持つ炭素の生成に重要な役割を果たしているものと思われる。

おわりに

フラーレンの発見以降、合成化学的手法をもちいて多様な曲面状の共役系化合物が生み出されてきた^{4,7,33,34)}。また、フラーレンの合理的合成³⁵⁾や合成化学的手法を用いた水素内包フラーレンの構築も達成され³⁶⁾、現在カーボンナノチューブの合成が次のターゲットと目されている。今後、共役系化合物の分子設計は二次元系の狭い枠を超え、広大な三次元系の世界へ展開してゆくものと考えられる。近い将来において、曲面状共役系間の相互作用を積極的に使った新しい超分子構造体が種々設計され、新たな分子機能が生み出されてゆくものと期待される。

本稿でのべた研究の一部は文部科学省研究補助金の助成を受けて行いました。本研究を行うにあたりご助言をいただいた小田雅司大阪大学名誉教授に深く感謝いたします。X線結晶構造解析を行っていただいた田代孝二豊田工業大学教授、ケイ素置換フラーレンを提供していただいた赤阪健筑波大学教授、錯形成定数の測定について有益なご助言をいただいた廣瀬啓治大阪大学准教授に深く感謝いたします。本稿に述べた筆者の研究は論文共著者らの多大な努力によるものであり、ここに深く感謝いたします。

(2007年3月30日受理)

文献

- 1) 総説など: 季刊<化学総説>炭素第三の同素体 フラーレンの化学 日本化学会編 学会出版センター, 1999; <化学フロンティア>ナノカーボンの新展開 篠原久典編, 化学同人, 2005
- 2) (a) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.*, **73**, 494 (1993); (b) J. Cumings, A. Zettl, *Science*, **289**, 602 (2000); (c) A. N. Khlobystov, D. A. Britz, G. A. D. Briggs, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 901 (2005)
- 3) (a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5525 (1990); (b) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 651; (c) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1210 (2003)
- 4) T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.*, **106**, 5250 (2006)
- 5) フラーレン錯体についての総説として: (a) F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 263 (1999); (b) M. J. Hardie, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, **1999**, 1153; (c) P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 235 (2005)
- 6) 曲面状共役系の理論計算についての主な論文: (a) R. C. Hadron, *Science*, **261**, 1545 (1993); (b) M. Kamieth, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3303 (1998); (c) L. T. Scott, *Pure & Appl. Chem.*, **71**, 209 (1999); (d) K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5332 (1999); (e) R. B. Ansems, L. T. Scott, *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 819 (2004); (f) U. D. Priyakumar, M. Punngai, G. P. Krishna Mohan, G. N. Sastry, *Tetrahedron*, **60**, 3037 (2004); (g) Y.-T. Wu, T. Hayama, K. K. Baldrige, A. Linden, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6870 (2006)
- 7) ベルト状の共役系についての総説として: K. Tahara, Y. Tobe, *Chem. Rev.*, **106**, 5274 (2006)
- 8) (a) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E.

- Schrive, K. N. Houk, Y. Li, *Science*, **245**, 1088 (1989); (b) Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1607 (1990); (c) Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *ibid.*, **118**, 2758 (1996)
- 9) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2669 (1996); *idem, ibid.*, **36**, 2200 (1997); R. Herges, *Chem. Rev.*, **106**, 4820 (2006)
- 10) M. Ohkita, K. Ando, K. Yamamoto, T. Suzuki, T. Tsuji, *Chem. Commun.*, **2000**, 83
- 11) (a) B. Thulin, O. Wennerström, H. E. Hogberg, *Acta Chem. Scand.*, **B29**, 138 (1975); (b) *idem, ibid.*, **B37**, 589 (1983); (c) U. Norinder, D. Tanner, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5411 (1983)
- 12) (a) T. Kawase, H. R. Darabi, R. Uchimiya, M. Oda, *Chem. Lett.*, **1995**, 499; (b) T. Kawase, N. Ueda, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1556 (1996); (c) T. Kawase, N. Ueda, M. Oda, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6681 (1997)
- 13) H. R. Darabi, T. Kawase, M. Oda, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 9525 (1995)
- 14) T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2664 (1996)
- 15) T. Kawase, N. Ueda, K. Tanaka, Y. Seirai, M. Oda, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5509 (2001)
- 16) D. Tanner, O. Wennerström, U. Norinder, K. Müllen, R. Trinks, *Tetrahedron*, **42**, 4499 (1986)
- 17) J. E. McMurry, *Chem. Rev.*, **89**, 1513 (1989); A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2442 (1996)
- 18) T. Kawase, K. Tanaka, Y. Seirai, N. Shiono, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5597 (2003)
- 19) T. Kawase, M. Oda, *Pure & Appl. Chem.*, **78**, 831 (2006)
- 20) T. Kawase, Y. Nishiyama, T. Nakamura, T. Ebi, K. Matsumoto, H. Kurata, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1086 (2007)
- 21) T. Kawase, Y. Seirai, H. R. Darabi, M. Oda, Y. Sarakai, K. Tashiro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1621 (2003)
- 22) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/π Interaction. Evidence, Nature and Consequences*, Wiley-VCH, New York, 1998
- 23) I. Garcia Cuesta, T. B. Pedersen, H. Hoch, A. Sanchez de Meras, *ChemPhysChem*, **7**, 2503 (2006)
- 24) T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1624 (2003)
- 25) K. Hirose, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **39**, 193 (2001)
- 26) (a) A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5455 (1992); (b) H. Suezawa, T. Yoshida, S. Ishihara, Y. Umezawa, M. Nishio, *CrystEngComm*, **5**, 514 (2003)
- 27) T. Kawase, N. Fujiwara, M. Tsutsumi, M. Oda, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5060 (2004)
- 28) (a) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1359 (1994); (b) T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *ibid.*, **115**, 1605 (1993); (c) T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *ibid.*, **115**, 10366 (1993)
- 29) T. Kawase, K. Tanaka, Y. Seirai, N. Shiono, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1722 (2004)
- 30) (a) J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 402 (1997); (b) Y. Tobe, N. Utsumi, K. Kawabata, A. Nagano, K. Adachi, S. Araki, M. Sonoda, K. Hirose, K. Naemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5350 (2002); (c) D. Zhao, J. S. Moore, *Chem. Commun.*, **2003**, 807; (d) S. Höger, *Chem. Eur. J.*, **10**, 1320 (2004)
- 31) (a) M. Yamase, M. Matsuoka, Y. Tatsumi, M. Suzuki, H. Iwamoto, T. Haino, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 493 (2000); (b) T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *ibid.*, **46**, 1411 (2005)
- 32) J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo,

- T. Aida, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1858 (2001)
- 33) Y. Matsuo, E. Nakamura, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **65**, 44 (2007); C. Thilgen, F. Diederich, *Chem. Rev.*, **106**, 5049 (2006); Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *ibid.*, **106**, 4843 (2006); V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *ibid.*, **106**, 4868 (2006)
- 34) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science*, **301**, 1878 (2003)
- 35) L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science*, **295**, 1500 (2002)
- 36) K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science*, **307**, 238 (2005)

PROFILE

川瀬 毅 大阪大学大学院理学研究科化学専攻・准教授

〔経歴〕1981年東北大学理学部化学学科卒業、1986年大阪大学大学院理学研究科有機化学専攻修了(理学博士)、1986年米国マサチューセッツ工科大学 博士研究員(正宗悟教授)、1987年大阪大学理学部化学学科助手、1997年大阪大学大学院理学研究科化学専攻准教授 現在に至る。〔所属学会〕日本化学会・アメリカ化学会・有機合成化学協会・フラーレンナノチューブ学会。〔連絡先〕Tel.: [REDACTED], e-mail: [REDACTED]

インタラクティブ有機化学英語(CD-ROM版)

製作：東京大学大学院薬学系研究科 天然物合成化学研究室
企画：(社)有機合成化学協会 価格：1枚1,000円(送料込み)

有機合成化学協会・出版委員会では企画第3弾として福山 透先生(東大院薬)担当の「インタラクティブ有機化学英語」のCD-ROMを発売いたしました。

本ソフトは、国際学会や海外留学で日本人がよく直面する困難の一つである化学専門用語や人名などの聞き取り、発音、アクセントを克服するために、PC(Windows, Macintosh 共用)を用いてネイティブスピーカーによる化学英語の発音を実際に納得のいくまで聞きながら楽しく学べるようにまとめたものです。是非ご利用ください。一般個人、企業社員の方は1枚につき1名でのご利用となります。なお、大学、公設研究機関でご利用の場合は、研究室の人員に応じてご購入下さい(10名までは1枚、11～20名までは2枚、21～30名までは3枚)

ご希望の方は、代金分の切手を同封の上、事務局「有機化学英語係」宛郵便にてお申し込み下さい。購入枚数が多い場合は別途ご連絡下さい(Tel: 03-3292-7621)。