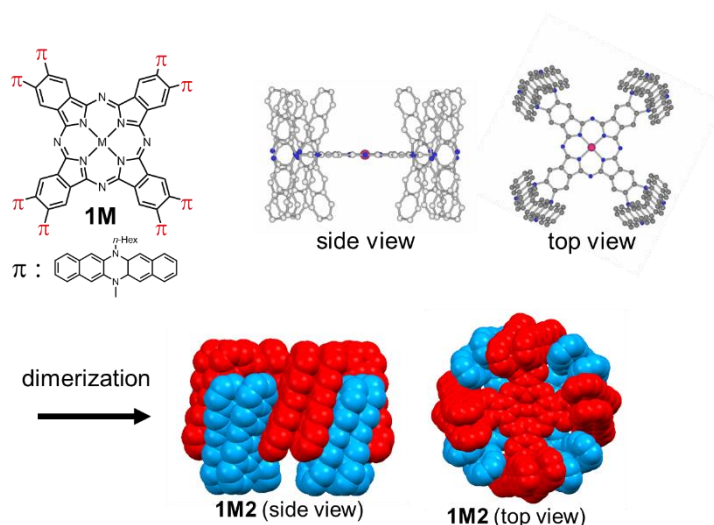


A1-09 高密度共役のための直交型 π スタックの利用

酒巻大輔(阪府大・院理)

分散力はあらゆる分子間に働く最も普遍的な分子間相互作用である。平面状 π 電子系の面間に働く π - π 相互作用 (π スタック) の起源も分散力であることから、 π 電子系物質の集合化の際に常に考慮すべき重要な相互作用である。しかし、分散力を主因として形成された集合体は一般に熱揺動の影響を受けやすい。これは分散力の単位面積あたりの相互作用エネルギーが桁違いに小さいことに由来する。また、分散力は水素結合のような指向性を持たないことから、分子の強固かつ精密な集合化の駆動力として用いるには工夫が必要となる。一方で、分散力によって特異的に大きな安定化が生じる集合構造を見いだすことができれば、その

普遍性ゆえに構成要素を置き換えても同様に高い安定化が得られると考えられる。そのような構造の例として我々は最近、フタロシアニンの外周部に平面 π 骨格であるジアザペンタセン 8 枚をピラー状に置換した分子が、2 分子間でピラーを相互に貫入させることで極めて強固な二量体を形成することを見出した。¹⁾ この分子は単量体と二量体をそれぞれ独立した化学種として単離することができ、NMR, ESR, 電子吸収スペクトル等の各種分光測定によってそれぞれのキャラクター化に成功した。二量体内では



はフタロシアニン同士の π スタックと、直交する π 置換基間の円筒状の π スタックが存在し、量子化学計算から二量化による安定化エネルギーはおよそ 400 kJ mol^{-1} と算出された。この値は C-C 単結合と同程度の値であり、 π - π 相互作用によって共有結合に匹敵する安定化を実現できることが示された。この分子設計の骨子は、分子積層方向の π - π 相互作用に加え、積層軸と直交方向の π - π 相互作用すなわち「orthogonal π - π 相互作用」を利用する点にある。方向の異なる π スタックを用いることで、接触面積を稼ぐだけでなくモノマー同士の相対的なずれ・ねじれを抑制することができたと考えられる。最近、ピラーのアルキル鎖を変更することで二量体の単結晶構造解析にも成功し、フタロシアニン外周部の円筒状 π スタックの存在を可視化することができた。

1) H. Saeki, D. Sakamaki, H. Fujiwara, S. Seki, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8939.

PROFILE

酒巻大輔(大阪府立大学大学院・理学系研究科)

[学歴・職歴] 2008 年京都大学工学部工業化学科卒業, 2013 年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了・博士(工学)。同年日本学術振興会特別研究員 PD(大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻), 2015 年日本学術振興会特別研究員 PD(京都大学大学院工学研究科分子工学専攻), 2016 年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 特定助教, 2018 年大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻 助教。[専門] 構造有機化学。[受賞] 有機合成化学協会東ソー研究企画賞、井上研究奨励賞。