

中性シクロパラフェニレンとそのジカチオン間のホスト-ゲスト化学

(京大化研) ○茅原 栄一・加藤 立久・山子 茂

Host-guest Chemistry of Cycloparaphenylenes and Its Dications (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Eiichi Kayahara, Tatsuhisa Kato, Shigeru Yamago

We report here the host-guest chemistry of a cycloparaphenylene (CPP) dication and a neutral CPP having different ring size. [5]CPP²⁺ interacted with [10]CPP to form a host-guest complex [5]CPP²⁺⊂[10]CPP with closed-shell structure as revealed by NMR and ESR measurements and DFT calculation. In contrast, the diradical character was suggested for the complex between [8]CPP²⁺ and [13]CPP by VT-ESR experiment and DFT calculation. These results are consistent with formation of radical cation dimer complex, [8]CPP^{•+}⊂[13]CPP^{•+} by charge transfer from [13]CPP to [8]CPP²⁺.

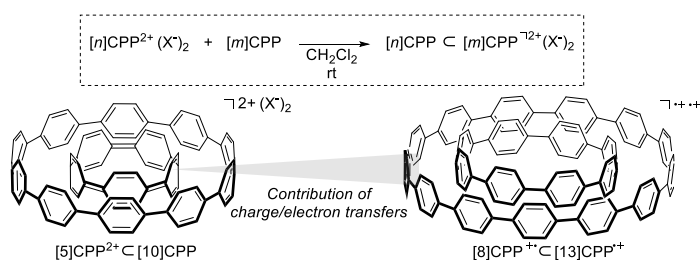
Keywords: Cycloparaphenylene; Dication; Host-guest Chemistry; Charge Transfer; Diradical

多層カーボンナノチューブなどの曲面π共役系を有する分子が積層した高次構造は、新しい電子材料として興味深い。¹我々は、これまでに、サイズの異なるシクロパラフェニレン (CPP) 間で van der Waals 相互作用によりホスト-ゲスト錯体が形成することを明らかにしている。²本研究では、CPP ジカチオン³と中性 CPP との錯形成について検討を行い、ホスト-ゲスト錯体における電荷相互作用について検討したので報告する。

ジカチオン[5]CPP²⁺と中性[10]CPP とが 1:1 の包摂錯体 ([5]CPP²⁺⊂[10]CPP) を形成することが NMR、単結晶構造解析により分かった (Scheme 1)。さらに、その結合定数は中性同士のものよりも大きかった。また、錯体は ESR 不活性であることから、それぞれの CPP がジカチオンと中性状態である閉殻構造が示唆された。DFT 計算も実験結果と良い一致を示した。

一方、[8]CPP²⁺と[13]CPP は不溶の固体を与えたために詳細な構造解析は行えなかったが、この固体は室温および低温でも強い ESR シグナルを与えたことから、ジラジカル性を持つことが分かった。これは、錯形成に伴う電荷移動により、ジラジカル [8]CPP^{•+}⊂[13]CPP^{•+} が生成していることを示唆している。DFT 計算においてもこの点が生唆された。

Scheme 1. Formation of host-guest complex between CPP dication and neutral CPP.



References:

- (a) Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56. (b) Kawase, T.; Kurata, H. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5250.
- Hashimoto, S.; Iwamoto, T.; Kurachi, D.; Kayahara, E.; Yamago, S. *ChemPlusChem* **2017**, 82, 1015.
- Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 338.