

多角形組立戦略によるフェナインナノカーボン分子の合成

(東大院理¹) ○美尾樹¹, 池本晃喜¹, 佐藤宗太¹, 磯部寛之¹

Synthesis of Phenine Nanocarbon Molecules via a Polygon-Assembling Strategy (¹*Department of Chemistry, The University of Tokyo*) ○Tatsuru Mio,¹ Koki Ikemoto,¹ Sota Sato,¹ Hiroyuki Isobe¹

For the synthesis of large nanocarbon molecules comprising 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine), we devised a polygon-assembling strategy where preformed polygons of phenine are assembled. As the first demonstration of this strategy, the synthesis of hemispherical phenine nanocarbon ($C_{180}H_{220}$) was accomplished by assembling two types of phenine pentagons (**1** and **2**) by Suzuki-Miyaura coupling, followed by "stitching" biaryl bonds at the periphery. Despite the presence of 220 protons in the structure of hemispherical phenine nanocarbon, only 11 resonances were observed in the 1H NMR spectrum, suggesting a highly symmetric structure. On the other hand, single-crystal X-ray diffraction analysis revealed an ovaly-deformed geometry of the molecule. With the aid of theoretical calculations and a geometric measure developed as curved phenine normal vectors (CPNV), the origin of the structural deformation was ascribed to fluctuations of inter-phenine dihedral angles.

Keywords : Hemispheres; Polygons; Macrocycles; Flexibility; Coupling reactions

1,3,5-三置換ベンゼン (フェナイン) を用いた巨大ナノカーボン分子設計を展開し、フェナイン多角形ユニットを組み合わせ、より巨大な分子の簡便合成を可能とする「多角形組立」戦略を考案した¹。この戦略に基づき、2種類の五角形ユニット (**1** and **2**) を鈴木-宮浦カップリングによる連結し、周縁部を縫い上げることで、半球型フェナインナノカーボン ($C_{180}H_{220}$) を合成した (Figure 1)。 1H NMR スペクトルから、分子中の220個の水素原子に対し、11本のピークのみが観測され、 C_{5v} の高い対称性を有していることが示唆された。一方、単結晶 X 線回折構造は楕円型に変形していた。理論計算に加え、フェナインナノカーボンの構造評価指標として Curved Phenine Normal Vector (CPNV) を新たに導入することで²、歪んだ構造がフェナインユニット間の二面角のゆらぎに由来することを明らかにした。

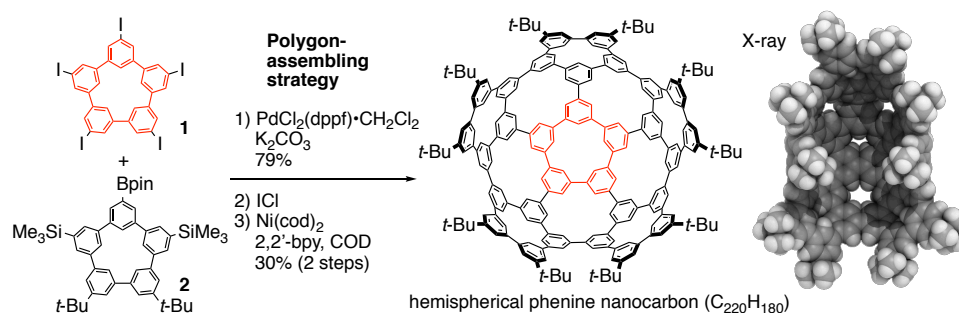


Figure 1. Polygon-assembling strategy for the synthesis of hemispherical phenine nanocarbon
1) T. Mio, K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6567-6571. 2) T. Mio, K. Ikemoto, H. Isobe, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1355-1359.