

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	アントラセン - トリプチセン大環状ケージによるフラレンの包接とゲストの動的挙動
Title(English)	
著者(和文)	三谷拓示
Author(English)	Takuji Mitani
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12318号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:豊田 真司,大森 建,後藤 敬,小野 公輔,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12318号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和4年度 博士論文

アントラセン-トリプチセン  
大環状ケージによるフラレンの  
包接とゲストの動的挙動

東京工業大学  
理学院 化学系 化学コース  
三谷 拓示

# 目次

目次	1
略語表	5
<b>第 1 章 背景</b>	<b>6</b>
1.1. 超分子化学	7
1.2. 芳香族化合物を組み込んだ超分子錯体	8
1.2.1. $\pi$ 電子に働く相互作用	8
1.2.2. $\pi \cdots \pi$ 相互作用と $\text{CH} \cdots \pi$ 相互作用	9
1.3. フラーレンをゲストとした超分子錯体	12
1.3.1. $\pi \cdots \pi$ 相互作用を用いたフラーレン錯体	12
1.3.2. $\text{CH} \cdots \pi$ 相互作用を用いたフラーレン錯体	13
(a) $\text{C}_{60}$ に働く $\text{CH} \cdots \pi$ 相互作用	13
(b) $\text{C}_{60}$ をゲストとした土星形錯体	14
1.4. アントラセン-トリプチセン ケージ	15
1.5. 本論文の目的と概要	16
1.6. 参考文献	19
<b>第 2 章 ケージ化合物誘導体の合成と性質</b>	<b>21</b>
2.1. 緒言	22
2.1.1. 従来法によるユニット合成の問題点	22
(a) アントラセンユニットの合成	22
(b) トリプチセンユニットの合成	23
2.1.2. 新規反応経路における鍵反応	24
(a) 位置選択的 Hartwig-Miyaura ホウ素化	24
(b) 位置選択的プロモ化	24
2.1.3. 本章の目的	25
2.2. 結果と考察	26
2.2.1. アントラセンに導入する置換基の検討	26
2.2.2. ジメシチルアントラセンユニットの合成	28
2.2.3. トリボリルトリプチセンユニットの合成	29
2.2.4. アントラセン-トリプチセンケージ化合物の合成	30
2.2.5. 電子供与基を持つケージ誘導体の合成	36

2.2.6. 電子求引基を持つケージ誘導体の合成	39
2.2.7. ケージ誘導体の分光学的性質	43
2.3. まとめ	44
2.4. 実験の部	45
2.4.1. Synthesis	45
(a) Synthesis of anthracene unit <b>18a</b>	45
(b) Synthesis triptycene unit <b>14</b>	47
(c) Synthesis of cage <b>3a</b>	50
(d) Synthesis of cage <b>3b</b>	52
(e) Synthesis of cage <b>3c</b>	58
2.4.2. Fluorescence lifetime	61
2.5. 参考文献	63
<b>第3章 ケージ化合物とフラレンゲストの錯形成</b>	<b>64</b>
3.1. 緒言	65
3.1.1. 本章の目的	66
3.2. 錯形成の測定と解析手法	67
3.2.1. 滴定の概要	67
3.2.2. NMR による会合定数の決定	67
3.2.3. 蛍光滴定による会合定数の決定	68
(a) Stern–Volmer プロット	68
(b) カーブフィッティング解析	69
3.3. 結果と考察	70
3.3.1. ケージ <b>3a</b> と C <sub>60</sub> の錯形成と会合定数の決定	70
3.3.2. ケージ <b>3a</b> と様々なフラレンゲストの錯形成	73
3.3.3. 会合定数に対するホストの置換基効果	76
3.3.4. ケージによるゲストの包接／脱包接の速度の温度依存性	77
3.4. まとめ	82
3.5. 実験の部	83
3.5.1. Titration experiments	83
3.6. 参考文献	90

<b>第 4 章 ケージ化合物とフラーレン錯体の構造</b>	<b>91</b>
4.1. 緒言	92
4.1.1. 本章の目的	92
4.2. 結果と考察	93
4.2.1. ケージ <b>3a</b> -C <sub>60</sub> 錯体の X 線結晶構造解析	93
(a) X 線結晶構造解析	93
(b) Hirshfeld 表面解析	98
4.2.2. DFT 計算	101
(a) ケージ化合物と C <sub>60</sub> 錯体の構造最適化	101
(b) ケージ内側の水素原子の電子密度の比較	106
(c) 錯形成エネルギーの比較	108
(d) Noncovalent interaction (NCI) 解析	109
4.2.3. 置換基効果に対する考察	111
4.3. まとめ	114
4.4. 実験の部	115
4.4.1. X-ray crystallographic analysis	115
4.4.2. DFT calculation	115
4.4.3. NCI plot	115
4.5. 参考文献	116
<b>第 5 章 ケージ化合物に包接された C<sub>60</sub> ゲスト分子の動的挙動</b>	<b>117</b>
5.1. 緒言	118
5.1.1. 動的ディスオーダー	118
5.1.2. フラーレン錯体の動的挙動	119
5.1.3. 分子ジャイロスコープ	119
5.1.4. 本章の目的	121
5.2. 結果と考察	122
5.2.1. ケージ <b>3a</b> -C <sub>60</sub> 共結晶の X 線解析	122
5.2.2. 温度可変 X 線解析	122

5.2.3. DFT 計算による動的挙動の評価	126
(a) 計算方法	127
(b) 結晶構造における C <sub>60</sub> の配向によるエネルギー変化	128
(c) 最適化構造における C <sub>60</sub> の配向によるエネルギー変化	131
(d) ジャイロスコープ的挙動に対する CH···π 接触の影響	132
5.3. まとめ	134
5.4. 実験の部	135
5.4.1. VT X-ray crystallographic analysis	135
5.4.2. Calculated structures of C <sub>60</sub> complex	135
5.4.3. Dependence of complexation energies on C–H bond distance	136
5.5. 参考文献	137
<b>第 6 章 まとめ</b>	<b>138</b>
業績一覧	139
謝辞	140

## 略語表

$\varepsilon$	molar absorption coefficient
$\delta$	chemical shift in ppm
DFT	density functional theory
$\Phi_f$	fluorescence quantum yield
GPC	gel permeation chromatography
$J$	coupling constant in Hz
$\lambda_{\max}$	wavelength at maximum absorption
$\lambda_{\text{em}}$	emission wavelength
$\lambda_{\text{ex}}$	excitation wavelength
Mes	mesityl (2,4,6-trimethylphenyl)
NMR	nuclear magnetic resonance
$\tau$	fluorescence life time
$t$	temperature in Celsius degree
$T$	absolute temperature in Kelvin
THF	tetrahydrofuran
Tip	2,4,6-triisopropylphenyl
VT	variable temperature
dba	dibenzylideneacetone
pin	pinacolato (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)
dtbpy	4,4'-di- <i>t</i> -butyl-2,2'-bipyridyl
bipy	2,2'-bipyridine
cod	1,5-cyclooctadiene
SPhos	2-dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
Xphos	2-dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
dppf	1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene
TMS	trimethylsilyl

# 第1章

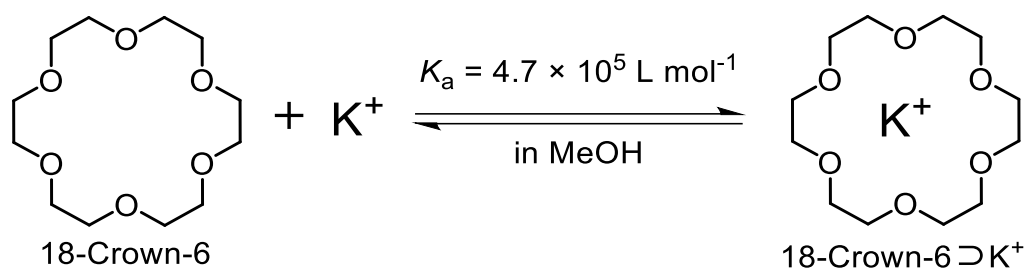
## 背景

本研究では、アントラセンとトリプチセンを基盤としたナノサイズの内部空孔を有するケージ化合物、並びに種々の置換基を持つケージ誘導体の合成を行った。電子状態の異なるケージ誘導体と様々なフラレン類のゲストとの錯形成を検討することで、これらのケージ化合物の超分子ホストとしての能力を調査し、ホスト-ゲスト間に働く分子間相互作用に関する知見を得た。さらに、錯体の結晶構造から  $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用によって固定された  $\text{C}_{60}$  ゲストの動的挙動を明らかにすることで、分子ジャイロスコープの観点から、 $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用の特性を考察した。本章では本研究に関する基礎的な事項や、種々のホストとフラレン錯体の先行研究を述べる。

## 1.1. 超分子化学

共有結合によって構築された分子に対して、非共有結合性の分子間相互作用によって形成する安定な錯体を超分子という<sup>[1]</sup>。その中でも、ホスト-ゲスト化学では、ホスト分子がゲスト分子を取り込むことで超分子錯体を形成する。以下、ホスト分子が持つ空孔にゲスト分子が包接されることで形成した 1:1 錯体を、集合の記号「 $\supset$ 」を用いて「ホスト $\supset$ ゲスト」と表す。

最初の合成有機ホスト化合物であるクラウンエーテル 18-crown-6 は、1967 年に Du Pont 社の Pedersen により報告された<sup>[2]</sup>。この分子は環状のポリエーテル構造を持ち、内部に電子豊富な酸素原子に囲まれた 2 次元の空孔を有している。例えば、18-crown-6 はメタノール中でカリウムイオンを強く包接し、18-crown-6 $\supset$ K<sup>+</sup> 錯体を形成する (Scheme 1-1)。このように、クラウンエーテルは、空孔内にアルカリ金属イオンをゲストとして取り込み超分子錯体形成することで、難溶性の無機塩の有機溶媒への溶解性を飛躍的に向上させる性質を持つ。



Scheme 1-1. Complexation of 18-crown-6 and K<sup>+</sup>. <sup>[1]</sup>

ホスト-ゲスト錯体以外にも、超分子化学的手法を用いることで金属有機構造体 (MOF)<sup>[3]</sup>や分子カプセル<sup>[4]</sup>など、ナノメートルスケールの複雑な構造を構築することができる。これらのような超分子化学的手法は、ナノメートルオーダーで原子の配列が制御された構造を作ることができ、単一分子レベルの微細構造測定や超高性能半導体集積回路の構築など、ナノエレクトロニクス分野への応用に対して有力である。また、酵素やドラッグデリバリーシステムなどの生化学分野への応用に対しても有用である。そのため、これまでに様々な分子やイオンを組み合わせた多様な超分子錯体が形成されてきた<sup>[5]</sup>。また、非共有結合性の分子間相互作用に関する知見を得るための実験系としても、超分子錯体の評価は有効な手段である。

## 1.2. 芳香族化合物を組み込んだ超分子錯体

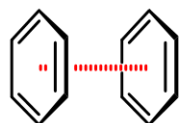
多岐の分野に渡って研究が展開されている超分子化学の中でも、芳香族化合物をホストやゲストに組み込んだ超分子錯体は最も重要な研究テーマの1つであり、長年に渡り精力的に研究が続けられている。芳香族化合物は豊富な $\pi$ 電子を持ち、その $\pi$ 面には様々な様式の分子間相互作用が働く<sup>[6-11]</sup>。また、芳香族化合物は様々なカップリング反応を用いて構築することができるため、超分子化学において汎用性の高い構成ユニットであり、芳香族化合物を用いた錯体の報告例は多い<sup>[12]</sup>。さらに、芳香族化合物は光吸収、発光特性、剛直な構造、高い安定性などの特徴を持つことから、それを組み込んだ超分子錯体は様々な機能性材料としての応用が期待される。

### 1.2.1. $\pi$ 電子に働く相互作用

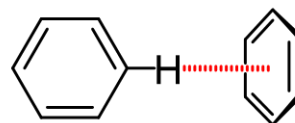
芳香族化合物の $\pi$ 電子に対して働く代表的な4つの分子間相互作用を Figure 1-1 に示す。これら4つの相互作用は分散力が支配的な相互作用と静電的な相互作用の2種類に分類することができる。 $\pi \cdots \pi$ 相互作用<sup>[7]</sup>と $\text{CH} \cdots \pi$ 相互作用<sup>[8,9]</sup>は主に分散力が支配的な相互作用である。特に $\pi \cdots \pi$ 相互作用は芳香族ホストを用いた錯形成の駆動力としてよく用いられ、このような錯体の報告例は非常に多い<sup>[13]</sup>。一方、カチオン $\cdots \pi$ 相互作用<sup>[10]</sup>とアニオン $\cdots \pi$ 相互作用<sup>[11]</sup>は主に静電的な相互作用である。カチオン $\cdots \pi$ 相互作用は金属イオンなどのカチオン種と $\pi$ 電子の間に働き、組み合わせによっては水素結合に匹敵する強さをもつ<sup>[10]</sup>。アニオン $\cdots \pi$ 相互作用は、電子不足な芳香環とアニオン種との間に働く相互作用である<sup>[11]</sup>。通常、芳香環の表面は電子豊富であるため、静電反発などによってアニオンとの間に斥力が働くが、電子求引性の置換基を導入すると、電子不足な芳香環とアニオンの間に引力的な相互作用が働くようになる。しかし、その報告例はあまり多くない。

### Dispersion type interaction

#### $\pi \cdots \pi$ interaction

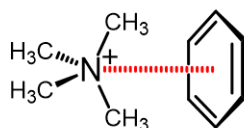


#### CH $\cdots$ $\pi$ interaction



### Electrostatic type interaction

#### Cation $\cdots$ $\pi$ interaction



#### Anion $\cdots$ $\pi$ interaction

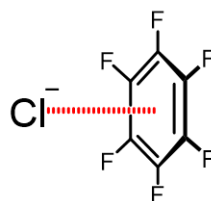


Figure 1-1. Various interactions involving aromatic  $\pi$  electrons.

この4つ以外にも、芳香族化合物では様々な分子間相互作用が働く<sup>[14]</sup>。これらの相互作用は超分子化学の分野以外でも、有機化合物の結晶構造や生体分子の構造など様々な分野で重要な役割を担っている。以下では、本研究において重要な役割を果たす  $\pi \cdots \pi$  相互作用と CH  $\cdots$   $\pi$  相互作用について詳しく紹介する。

### 1.2.2. $\pi \cdots \pi$ 相互作用と CH $\cdots$ $\pi$ 相互作用

芳香族炭化水素の間に働く  $\pi \cdots \pi$  相互作用、CH  $\cdots$   $\pi$  相互作用は、有機分子の結晶構造や生体分子の構造などで重要な役割を持つため、芳香族化合物において非常に注目されている相互作用である。そのため、これまでに様々なグループによって、これらの相互作用に関する理論化学的な研究が行われた。

例えば、芳香族分子間の錯体として最も単純なベンゼンダイマーでは、Figure 1-2 に示す3つの配向が考えられる。2つのベンゼンの  $\pi$  面が向かい合う face-to-face 型の  $\pi \cdots \pi$  相互作用では、2つのベンゼンが完全に重なる Sandwich 形と、ずれて重なる Parallel-displaced 形の2つの配向がある。一方、 $\pi$  電子と水素原子の間に働く point-to-face 型の CH  $\cdots$   $\pi$  相互作用では、ベンゼンの  $\pi$  面に対して、もう一方のベンゼンが C-H を向けて垂直に配向した T-shaped 形がある。

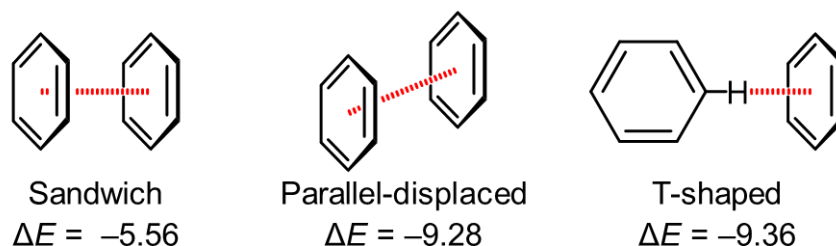


Figure 1-2.  $\pi \cdots \pi$  and  $\text{CH} \cdots \pi$  interactions and interaction energies ( $\Delta E$ ) for a benzene dimer calculated at CCSD(T)/aug-cc-pVDZ' level in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . [15a]

Sherrill らは、これら 3 つの配向の安定化エネルギー  $\Delta E$  を、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ' レベルで計算した<sup>[15]</sup>。  $\pi \cdots \pi$  相互作用では、Sandwich 形と Parallel-displaced 形はともに  $\Delta E$  が負になり、錯体は安定化する。特に Parallel-displaced 形は強く安定化され、2 つのベンゼン環の中心が 0.16 nm ほど横にずれると、最も安定になる<sup>[15b]</sup>。この結果から、face-to-face 型の  $\pi \cdots \pi$  相互作用は、有効な接触面の広さから比較的配向依存性が低く、安定な会合体を作りやすいことがわかる。  $\text{CH} \cdots \pi$  相互作用が働く T-shaped 形の  $\Delta E$  は Parallel-displaced 形に匹敵する値であった。しかし、point-to-face 型の  $\text{CH} \cdots \pi$  相互作用は face-to-face 型の  $\pi \cdots \pi$  相互作用に比べて高い配向依存性を持つことが知られている。例えば、Tsuzuki らは、様々な配向のメタン-ベンゼン錯体の安定化エネルギーを計算し、相互作用する C-H がベンゼン環の中心からずれることで安定化エネルギーが減少することを明らかにした (Figure 1-3) <sup>[9]</sup>。このように有効な接触面が狭く、高い配向依存性を持つことから、安定な錯体の形成が難しく、  $\text{CH} \cdots \pi$  相互作用を用いた錯体の例は限られている<sup>[16,17]</sup>。

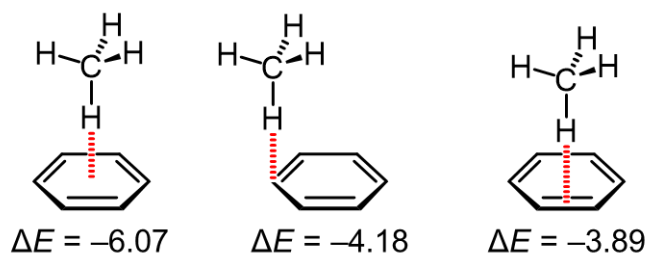


Figure 1-3.  $\text{CH} \cdots \pi$  interactions and interaction energies ( $\Delta E$ ) between methane and benzene at CCSD(T)/cc-pVDZ level in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . [9]

また, Sherrill らは Figure 1-2 に示すそれぞれの配向で働く相互作用を複数の成分に分割し, それぞれの寄与を SAPT2/aug-cc-pVDZ' レベルで計算した (Table 1-1) <sup>[15b]</sup>. 式(1)に示すように, 相互作用は静電的相互作用 ( $E_{elec}$ ), 交換相互作用 ( $E_{exch}$ ), 誘起効果 ( $E_{ind}$ ), 分散力 ( $E_{disp}$ ) の 4 種類に分類された.

$$E_{total} = E_{elec} + E_{exch} + E_{ind} + E_{disp} \quad (1)$$

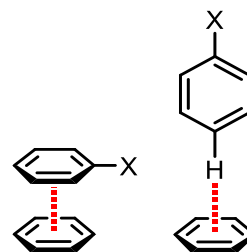
$\pi \cdots \pi$  相互作用では, 引力相互作用としては分散力の寄与が最も大きい. また, Parallel-displaced 形では, Sandwich 形と比べて静電的相互作用と分散力の寄与が大きい.  $CH \cdots \pi$  相互作用においても, 分散力の寄与が最も大きい.  $\pi \cdots \pi$  相互作用と比べて静電的相互作用の寄与が大きく, 交換相互作用の寄与が小さい. このように, 全体の相互作用に及ぼす各成分の寄与の違いから  $\pi \cdots \pi$  相互作用と  $CH \cdots \pi$  相互作用は, 置換基によって受ける効果に違いが生じると予想される. T-shaped 形のベンゼンダイマーにおいて,  $CH$  ドナー側のベンゼンに様々な置換基を導入した場合の安定化エネルギーの変化を Table 1-2 に示す<sup>[15a]</sup>. 彼らの計算によると,  $\pi \cdots \pi$  相互作用では, 電子供与基 ( $X = CH_3, OH$ ) と電子求引基 ( $X = F, CN$ ) のどちらを導入しても  $\pi \cdots \pi$  相互作用は強くなる. 一方,  $CH \cdots \pi$  相互作用では, 電子供与基 ( $X = CH_3, OH$ ) を導入すると  $CH \cdots \pi$  相互作用は弱くなり, 電子求引基 ( $X = F, CN$ ) を導入すると  $CH \cdots \pi$  相互作用は強くなる.

Table 1-1. Contributions to the interaction energy for benzene dimer at SAPT2/aug-cc-pVDZ' level in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . <sup>[15b]</sup>

Orientation	$E_{elec}$	$E_{exch}$	$E_{ind}$	$E_{disp}$	$E_{total}$
Sandwich	-4.08	+25.25	-1.38	-27.31	-7.52
Parallel-displaced	-11.71	+36.20	-3.77	-33.03	-12.31
T-shaped	-9.39	+20.36	-2.80	-18.27	-10.10

Table 1-2. Interaction energies ( $\Delta E$ ) relative to substituent-free benzene dimer for heterodimers of benzene with monosubstituted benzenes at CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level. <sup>[15a]</sup>

X	Sandwich / $\text{kJ mol}^{-1}$	T-shaped/ $\text{kJ mol}^{-1}$
H	0.00	0.00
OH	-1.55	+0.17
$CH_3$	-1.97	+0.29
F	-2.05	-0.63
CN	-5.23	-2.64



### 1.3. フラーレンをゲストとした超分子錯体

超分子化学における芳香族ゲスト分子として、広い  $\pi$  面を持つフラーレンがよく用いられている。フラーレン  $C_{60}$  は、電子の広がりも考慮すると直径約 1.0 nm の対称性の高い ( $I_h$  対称性) 球状に近い構造を持ち、低い LUMO、すなわち高い電子受容能を持つ分子である<sup>[18]</sup>。そのため、ナノデバイスや生体化学などへの応用が期待されている<sup>[19]</sup>。また、フラーレンの表面は  $\pi$  電子に覆われているため、 $\pi$  ドナーとして  $\pi\cdots\pi$  相互作用や  $CH\cdots\pi$  相互作用などの様々な分子間相互作用が可能である。したがって、フラーレンは超分子錯体を構成するゲスト分子として魅力的であり、これまでに  $C_{60}$  をはじめとしたフラーレンを用いた錯体が多数報告されている。

しかし、比較的強い  $\pi\cdots\pi$  相互作用であっても、水素結合などの強い分子間相互作用と比べるとかなり弱く、ゲスト分子の大きさや形状に適したホスト分子の設計が必要である。以下では、フラーレンを包接するように設計された代表的な炭化水素ホストについて、 $\pi\cdots\pi$  相互作用と  $CH\cdots\pi$  相互作用を用いたフラーレンの超分子錯体を紹介する。

#### 1.3.1. $\pi\cdots\pi$ 相互作用を用いたフラーレン錯体

$\pi\cdots\pi$  相互作用を駆動力としたフラーレン錯体は一般的に安定であり、多数の例が報告されている<sup>[13]</sup>。特に、1:1 錯体を形成するホスト分子として、フラーレンの形状に適した湾曲した  $\pi$  面を持つ芳香族環を連結させた大環状化合物がよく用いられる。このようなホスト分子としては、リング形<sup>[20-22]</sup>、ベルト形<sup>[13e]</sup>、ケージ形<sup>[13f]</sup>などの様々な形状のものが報告されている。特に報告例が多いリング形ホストについて、いくつかの例を示す (Figure 1-4)。2003 年、Kawase と Oda らによって報告された [6]-cyclo-*p*-phenylene-ethynylenes ([6]CPPA) は、直径約 1.0 nm の空孔を持つリング形分子である<sup>[20]</sup>。吸収スペクトル、<sup>1</sup>H NMR スペクトル、錯体の X 線結晶構造解析によって、空孔に  $C_{60}$  を包接することが観測された。ホストに対してゲストを滴定しながら吸収スペクトルを測定することにより、会合定数  $K_a$  は  $1.6 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  と決定された。Yamago らは、アームチェア形カーボンナノチューブの部分構造である [10]cyclo-*para*-phenylene ([10]CPP) を報告した<sup>[21]</sup>。このホストも直径約 1.0 nm の空孔に  $C_{60}$  を包接することができ、 $K_a$  は  $2.8 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$  と大きい値であった。Isobe らは、多環芳香族化合物であるクリセンをユニットに持つリング形ホスト (*P*)-(12,8)-[4]CC を報告した<sup>[22]</sup>。広い  $\pi$  面を持つクリセンを用いたことにより、 $C_{60}$  との間に強い  $\pi\cdots\pi$  相互作用が働くため、 $C_{60}$  錯体の  $K_a$  は  $10^{12}$  程度と非常に大きい値であった<sup>[22a]</sup>。

このような広い  $\pi$  面を持つ大環状ホスト分子は安定なフラーレン錯体を形成することができるため、金属内包フラーレンや  $C_{60}$  誘導体のような様々なゲスト分子の包接や<sup>[23]</sup>、機能性材料としての応用<sup>[24]</sup>、ゲストの動的挙動の解明<sup>[22]</sup>などの多方面の研究に活用されている。

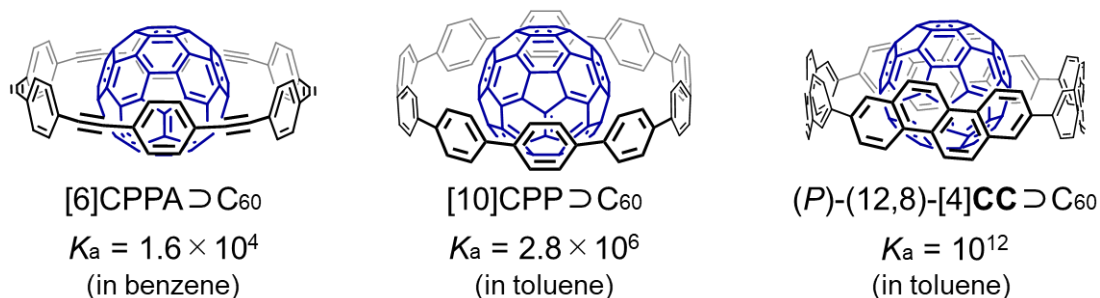


Figure 1-4. Various  $\pi \cdots \pi$  interaction-driven aromatic host–fullerene guest complexes and association constants  $K_a$  in L mol<sup>-1</sup>. Substituents on (*P*)-(12,8)-[4]CC were omitted. [20-22]

### 1.3.2. CH $\cdots\pi$ 相互作用を用いたフラーレン錯体

#### (a) C<sub>60</sub>に働くCH $\cdots\pi$ 相互作用

ベンゼンが平面の $\pi$ 面を持つに対して、フラーレンは湾曲した $\pi$ 面を持つ。WangらはC<sub>60</sub>とベンゼンの間に働く相互作用の安定化エネルギーとそのエネルギー成分を計算した (Table 1-3) [25]。計算構造として、C<sub>60</sub>の6員環に対してベンゼンを平行に配置し、2つの間に $\pi \cdots \pi$ 相互作用が働く Parallel 型と、ベンゼンの水素原子をC<sub>60</sub>の6員環に向けて垂直に配置し、2つの間にCH $\cdots\pi$ 相互作用が働く Perpendicular 型の2つの構造を用いた。これらの構造について、PBE0-D3/def2-TZVPP レベルで構造最適化した後、SCS-SAPT0/jun-cc-pVDZ レベルで安定化エネルギーを計算した。安定化エネルギーを比較すると、CH $\cdots\pi$ 相互作用が働く Perpendicular 型よりも、 $\pi \cdots \pi$ 相互作用が働く Parallel型が安定である。また、ベンゼンダイマー (Table 1-1) と比べ、C<sub>60</sub>に働くCH $\cdots\pi$ 相互作用は分散力の寄与がより大きく、置換基効果による影響も異なると予想される。

以上の結果から、湾曲した $\pi$ 面を持つC<sub>60</sub>をCH $\cdots\pi$ 相互作用によって捕捉することは非常に難しいことがわかる。したがって、CH $\cdots\pi$ 相互作用を主な駆動力としたC<sub>60</sub>錯体の形成には、C–Hと $\pi$ 面の角度や距離を調整した、ホスト分子のより綿密な設計が求められる。

Table 1-3. Contributions to the interaction energy between benzene and C<sub>60</sub> at SCS-SAPT0/jun-cc-pVDZ//PBE0-D3/def2-TZVPP level in kJ mol<sup>-1</sup>. [25]

Orientation	$E_{\text{elec}}$	$E_{\text{exch}}$	$E_{\text{ind}}$	$E_{\text{disp}}$	$E_{\text{total}}$
Parallel	-9.66	+26.21	-1.84	-31.94	-17.22
Perpendicular	-4.18	+16.89	-1.88	-19.69	-8.86

Parallel type

Perpendicular type

(b) C<sub>60</sub>をゲストとした土星形錯体

2018年、当研究室のYamamotoらはアントラセン環状6量体**1**を合成し、その内部空孔にC<sub>60</sub>を包接して錯体を形成することを報告した (Figure 1-5) [26]. リング**1**は[24]circuleneの部分骨格であり、アントラセンの1-H, 8-H, 9-Hが内側に向けた特徴的な直径約1 nmの空孔を持つ。リング**1**とC<sub>60</sub>が土星形の錯体を形成することは<sup>1</sup>H NMR スペクトルやX線結晶構造解析によって確認され、包接されたC<sub>60</sub>に対して最大18か所のCH⋯π相互作用が働くことが明らかになった[26a]。さらに、リング**1**は、C<sub>70</sub>も包接することが確認された[26b]。この**1**⊃C<sub>60</sub>錯体は、CH⋯π相互作用を駆動力としてC<sub>60</sub>を包接した初めての例であった。しかし、このC<sub>60</sub>錯体の会合定数K<sub>a</sub>は2.3×10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup>であり、前項までに紹介したπ⋯π相互作用を主な駆動力としたC<sub>60</sub>錯体のK<sub>a</sub>と比べて小さい値であった。

以上のように、CH⋯π相互作用を主な駆動力としたフラーレン錯体は報告例が少なく、一般にK<sub>a</sub>が小さい。そのため、溶媒効果や置換基効果、様々なフラーレン類との会合、ゲストの動的挙動などの詳細な研究は行われていなかった。

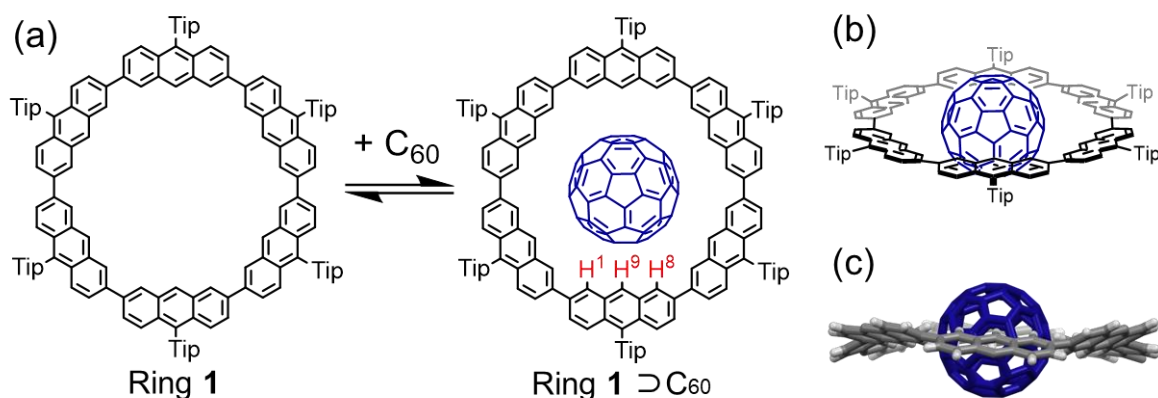


Figure 1-5. (a) Complex formation of ring **1** and C<sub>60</sub>. (b) Side view of structure of **1**⊃C<sub>60</sub>. (c) Crystal structure of **1**⊃C<sub>60</sub> (Tip groups are omitted). Tip = 2,4,6-triisopropylphenyl.

#### 1.4. アントラセン-トリプチセン ケージ

2次元のリング形ホストの会合を強くするための分子設計の戦略の1つとして、ホストの3次元化がある。例えば、リング形ホストであるクラウンエーテルに対し、2か所に窒素原子を導入して架橋を加えたケージ形ホストであるクリプタンドは、内部の空孔にアルカリ金属イオンを取り込むことができ、 $K^+$ との会合定数は相当するクラウンエーテルの会合定数の20倍以上であることが報告されている<sup>[27]</sup>。

2021年、当研究室のKajiyamaらはリング1の2つのアントラセンをトリプチセンに置き換えてアントラセンの架橋を加えたケージ形化合物2を合成した (Figure 1-6)<sup>[28]</sup>。ケージ2の内部空孔は、内側に向いた26個の水素原子に囲まれた特徴をもち、大きさは直径約1 nmと $C_{60}$ の大きさに相当する。ケージ2 $\supset C_{60}$ 錯体の会合定数は $1.3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ であり、リング1の約5.7倍と大幅に向上した。さらに、2 $\supset C_{70}$ 錯体の会合定数は $3.4 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ であり、 $C_{70}$ は $C_{60}$ よりも効果的に包接されることが確認された。このように、 $CH \cdots \pi$ 相互作用を最大26か所まで増やすことで、会合定数は非常に大きくなった。しかし、ケージ2を構成する前駆体ユニットである2,7-ジブromo-10-メシチルアントラセンと2,7,14-トリボリルトリプチセンの合成の効率が低く、ケージを大量に合成することは容易ではなかった。そのため、錯形成に及ぼす置換基効果や溶媒効果など、会合についての詳しい情報を得ることは困難であった。また、分光データやDFT計算から、フラーレンゲストがケージに包接されていることが支持されていたが、錯体の結晶が得られていないため、包接の直接的な証拠が得られていなかった。

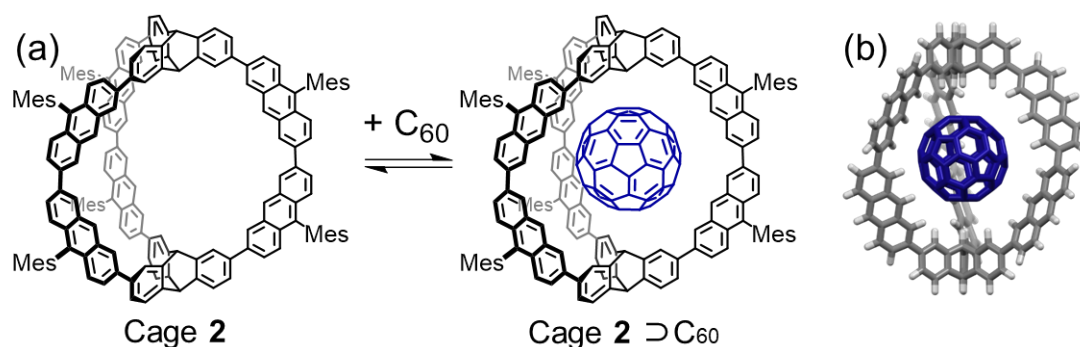


Figure 1-6. (a) Complex formation of cage 2 and  $C_{60}$ . (b) Optimized structure of  $C_{60}$  complex without Mes groups at M05-2X/6-31G(d) level. Mes = mesityl (2,4,6-trimethylphenyl).

## 1.5. 本論文の目的と概要

Kajiyama らが合成したアントラセン-トリプチセンケージは、フラレンゲストと安定な超分子錯体を形成することができ、フラレンとの間に働く  $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用の役割を評価する系として適切な系だと考えられる。しかし、その合成の効率は低く、会合に対する置換基効果や溶媒効果、結晶構造の解析などの詳細な知見を得るには至らなかった。そのため、ケージの合成、特に反応に大量に用いるアントラセンユニットの合成経路の改善が必須であった。この問題に対し、Kobayashi らの報告した 1,8-ジアリールアントラセンの位置選択的な Hartwig-Miyaura ホウ素化反応が有効であると考えた<sup>[17]</sup>。この反応を利用し、効率的に調製可能な 1,8-ジアリールアントラセンユニットを持つ、新規ケージ化合物誘導体 **3** の合成が期待された (Figure 1-7)。

本論文は、1,8-ジアリールアントラセンユニットを持つ新規ケージ誘導体 **3** の合成、フラレンとの錯形成およびゲストの動的挙動に関する研究成果を報告したもので、全 5 章で構成される。第 1 章は研究全体の導入で、第 2 章から第 5 章が本論である。第 2 章では 1,8-ジアリールアントラセンユニットの合成とケージ **3** の合成、第 3 章ではケージ **3** と様々なフラレン類との錯形成、第 4 章ではケージ **3** とフラレンゲストの包接錯体の構造、第 5 章では包接された  $\text{C}_{60}$  分子の特異な動的挙動の解明について述べる。以下に各章の概要を示す。

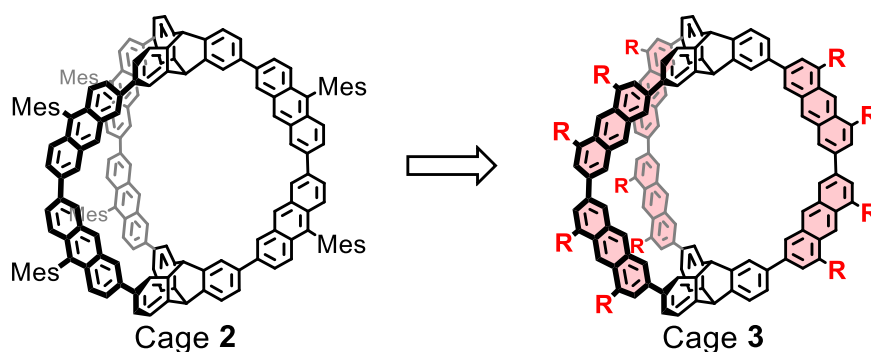
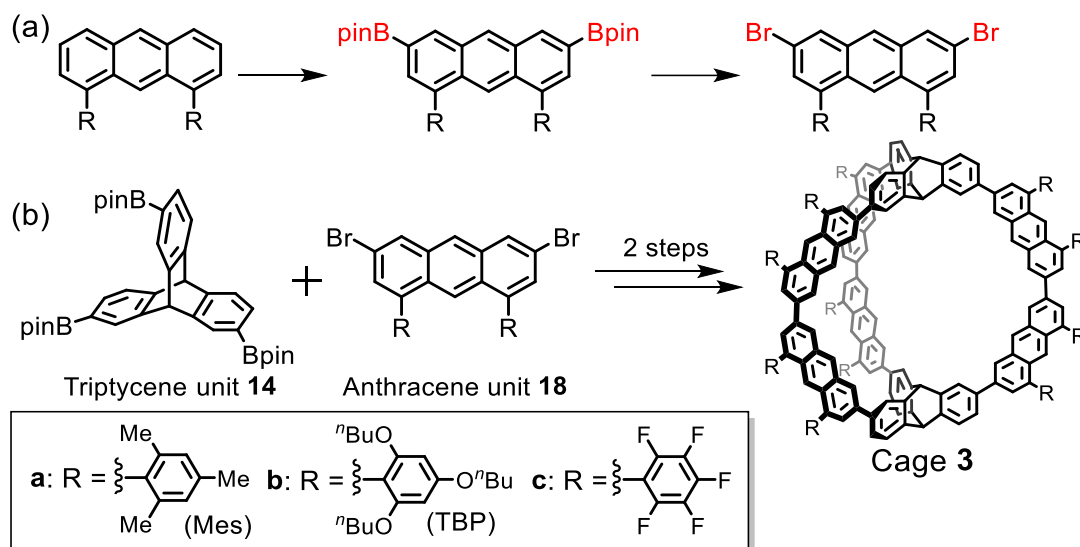


Figure 1-7. Structures of cage 2 and cage 3.

## 第2章 ケージ化合物誘導体の合成と性質

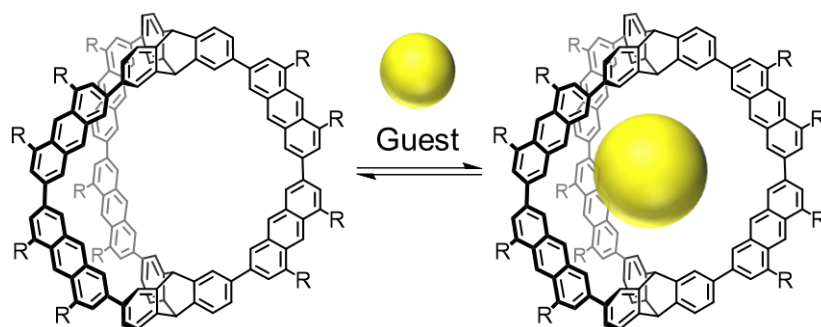
様々な電子状態を持つ3種類の1,8-ジアリールアントラセンユニットを合成した (Scheme 1-2a). 位置選択的な Hartwig–Miyaura ホウ素化を経由することで, 新規アントラセンユニット (R=Mes) の合成効率は従来のユニットの約 20 倍となり, 効率が大幅に向上した. このユニットを用いて, 従来と同様の手法で新規ケージ誘導体 **3** を合成した (Scheme 1-2b). 分光分析によって, 各ケージ誘導体の電子状態を比較した.



Scheme 1-2. Synthesis of (a) 1,8-diarylanthracene units and (b) cages **3**.

## 第3章 ケージ化合物とフラーレンゲストの錯形成

ケージ **3** がフラーレンゲスト  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{60}$  誘導体を包接することを,  $^1\text{H NMR}$  スペクトルおよび蛍光スペクトルで確認した (Scheme 1-3). 蛍光消光滴定により, すべての錯体が 1:1 の比で会合することがわかり, カーブフィッティングにより各錯体の会合定数を決定した. また, **3a-c** の錯体の会合定数を比較することで, フラーレン錯体に対する置換基効果を調べた.



Scheme 1-3. Complexation of cage **3** with fullerene guests.

#### 第4章 ケージ化合物とフラーレン錯体の構造

X線構造解析によって **3a**⊃C<sub>60</sub> 錯体の構造が明らかになり、包接の直接的な証拠が得られた (Figure 1-8). DFT 計算によりそれぞれの錯体の構造最適化を行い、結晶構造と比較した。また、錯形成による安定化エネルギーを計算し、会合に及ぼすホストおよびゲストの置換基効果について考察した。

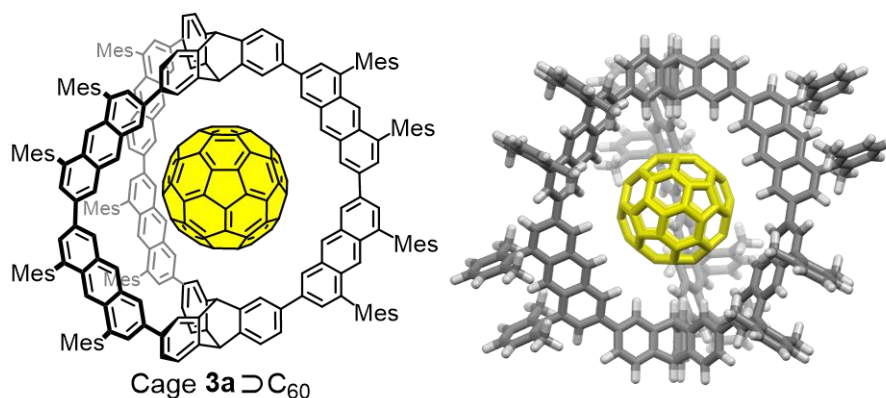


Figure 1-8. Crystal structure of **3a**⊃C<sub>60</sub>.

#### 第5章 ケージ化合物に包接された C<sub>60</sub> ゲスト分子の動的挙動

ケージ **3a**⊃C<sub>60</sub> の X線構造解析から、包接された C<sub>60</sub> がケージの C<sub>3</sub> 軸を回転軸とした一軸性の回転または振動することが示唆された (Figure 1-9). この結果から、**3a**⊃C<sub>60</sub> 錯体は、C<sub>60</sub> を回転子、ケージを固定子とした超分子ジャイロスコープとして振る舞うことが明らかになった。この特徴的な挙動について、温度可変 X線解析と DFT 計算により調べた。

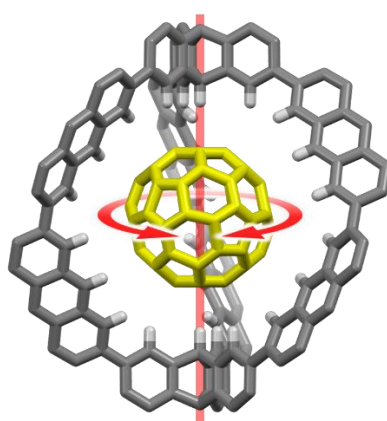


Figure 1-9. Uniaxial motion of included C<sub>60</sub> in cage **3a**.

## 1.6. 参考文献

---

- [1] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892.
- [2] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496.
- [3] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2013**, *341*, 1230444.
- [4] a) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; b) M. M. Conn, J. Rebek, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668.
- [5] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry, Second Edition*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2009**.
- [6] a) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651–669; b) C. D. Sherrill, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1020–1028.
- [7] R. Thakuria, N. K. Nath, B. K. Saha, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 523–528.
- [8] a) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ $\pi$  Interaction. Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York, **1998**; b) M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13873–13900; c) H. Suezawa, T. Yoshida, S. Ishihara, Y. Umezawa, M. Nishio, *CrystEngComm*, **2003**, *5*, 514–518.
- [9] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimarui, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3746–3753.
- [10] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 885–893.
- [11] a) H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 894–906; b) H. Wang, W. Wang, W. J. Jin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5072–5104.
- [12] a) R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, *Macrocyclic and Supramolecular Chemistry: How Izatt–Christensen Award Winners Shaped the Field* (Ed.: R. M. Izatt), Wiley, Hoboken, **2016**, chap. 12; b) G. W. Gokel, S. Negin, J. W. Meisel, M. B. Patel, M. R. Gokel, R. Cantwell, *Macrocyclic and Supramolecular Chemistry: How Izatt–Christensen Award Winners Shaped the Field* (Ed.: R. M. Izatt), Wiley, Hoboken, **2016**, chap. 17; c) P. R. McGonigal, J. F. Stoddart, *Macrocyclic, Supramolecular Chemistry: How Izatt–Christensen Award Winners Shaped the Field* (Ed.: R. M. Izatt), Wiley, Hoboken, **2016**, chap. 20; d) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry, Second Edition*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2009**, chap. 3, 4, 6–9; e) Y. Feng, H. Li, *Comprehensive Supramolecular Chemistry II* (Eds. J. L. Atwood, G. W. Gokel, L. J. Barbour), Elsevier, Amsterdam, **2017**, chap. 9.02.
- [13] a) T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5250–5273; b) T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 604–606; c) Y. Wang, L. T. Cheng, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1530–1532; d) M. M. Olmstead, D. A. Costa, K. Maitra, B. C. Noll, S. L. Phillips, P. M. V. Calcar, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7090–7097; e) Z. Xia, S. H. Pun, H. Chen, Q. Miao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10311–10318; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 10399–10406; f) S. Cui, G. Zhuang, D. Lu, Q. Huang, H. Jia, Y. Wang, S. Yang, P. Du, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9330–9335; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9474–9479; g) X. Lu, T. Y. Gopalakrishna, Y. Han, Y. Ni, Y. Zou, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5934–5941.
- [14] a) H. Shimizu, J. D. Cojal González, M. Hasegawa, T. Nishinaga, T. Haque, M. Takase, H. Otani, J. P. Rabe, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3877–3885; b) M. Iyoda, H. Shimizu, S. Aoyagi, H. Okada, B. Zhou, Y. Matsuo, *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 315–319.

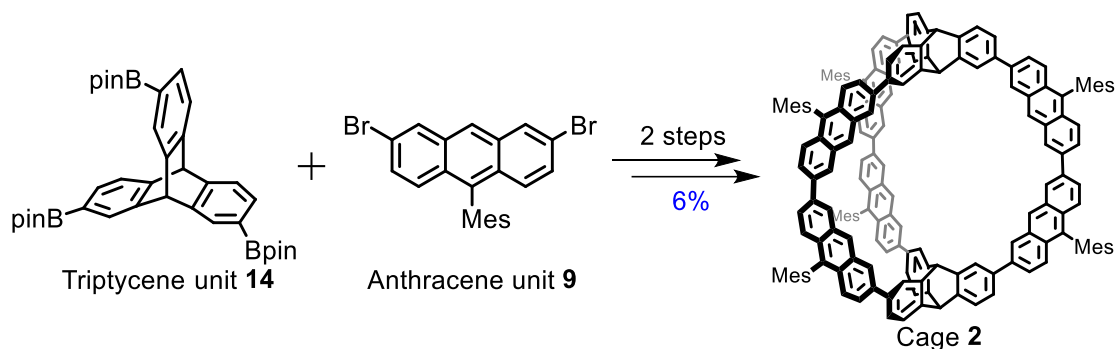
- [15] a) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656–10668; b) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10200–10207.
- [16] a) S. Ohtani, K. Kato, S. Fa, T. Ogoshi, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *462*, 214503; b) H. Kwon, C. J. Bruns, *Nano Res.* **2022**, *15*, 5545–5555; c) T. Matsuno, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12170–12174; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 12298–12302; d) T. Matsuno, M. Fujita, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3779; e) S. Kawano, T. Fukushima, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14827–14831; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15043–15047; f) K. Kobayashi, R. Kitagawa, Y. Yamada, M. Yamanaka, T. Suematsu, Y. Sei, K. Yamaguchi, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3242–3246; g) T. Kawase, Y. Seirai, H. R. Darabi, M. Oda, Y. Sarakai, K. Tashiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1621–1624; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1659–1662.
- [17] H. Matsuki, K. Okubo, Y. Takaki, Y. Niihori, M. Mitsui, E. Kayahara, S. Yamago, K. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 998–1003; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 1011–1016.
- [18] a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163; b) W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147–149; c) J. E. Fischer, P. A. Heiney, A. R. Mcghee, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. Mccauley, JR., A. B. Smith, III, *Science* **1991**, *252*, 1288–1290.
- [19] a) C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A. K.-Y. Jen, S. R. Marder, X. Zhan, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18003; b) V. Biju, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 744–764.
- [20] T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1624–1628; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1662–1666.
- [21] T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342–8344; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8492–8494.
- [22] a) H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki, R. Iizuka, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1293–1297; b) T. Matsuno, Y. Nakai, S. Sato, Y. Maniwa, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1907; c) S. Sato, T. Yamasaki, H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 8374–8379.
- [23] a) H. Ueno, T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3707–3711; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3778–3782; b) E. Ubasart, O. Borodin, C. Fuertes-Espinosa, Y. Xu, C. García-Simón, L. Gómez, J. Juanhuix, F. Gándara, I. Imaz, D. Maspoch, M. von Delius, X. Ribas, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 420–427.
- [24] Y. Xu, B. Wang, R. Kaur, M. B. Minameyer, M. Bothe, T. Drewello, D. M. Guldi, M. von Delius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11549–11553; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11723–11727.
- [25] M.-M. Li, Y.-B. Wang, Y. Zhang, W. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 5766–5772.
- [26] a) Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8199–8202; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8331–8334; b) S. Toyota, Y. Yamamoto, K. Wakamatsu, E. Tsurumaki, A. Muñoz-Castro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1721–1728.
- [27] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700–6707.
- [28] K. Kajiyama, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, G. Fukuhara, S. Toyota, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 716–722.

## 第2章

# ケージ化合物誘導体の合成と性質

## 2.1. 緒言

先行研究では、ケージ **2** を合成するためにアントラセンユニット **9** とトリプチセンユニット **14** を用いていた (Scheme 2-1) <sup>[1]</sup>. これらのユニットは合成効率が悪く、ケージの合成が困難な要因となっていた. そのため、ケージの置換基効果などを検討するためには、ケージの効率的な調整方法の確立が必須である. 本節では、先行研究における各ユニットの詳細な合成経路と、本研究で用いる新たな合成経路の鍵反応について述べる.

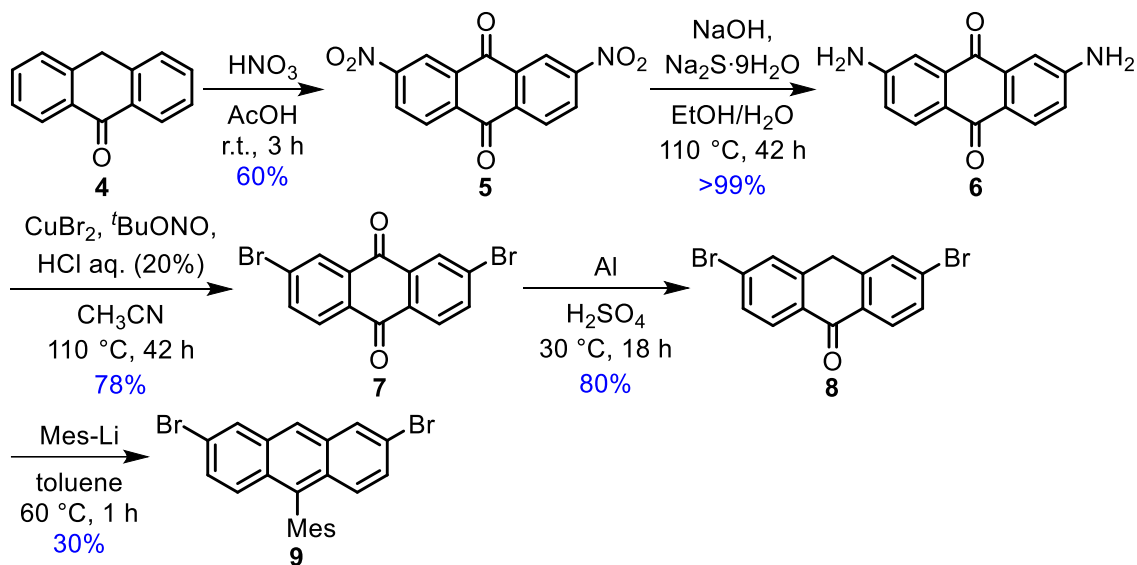


Scheme 2-1. Synthesis of cage **2**.

### 2.1.1. 従来法によるユニット合成の問題点

#### (a) アントラセンユニットの合成

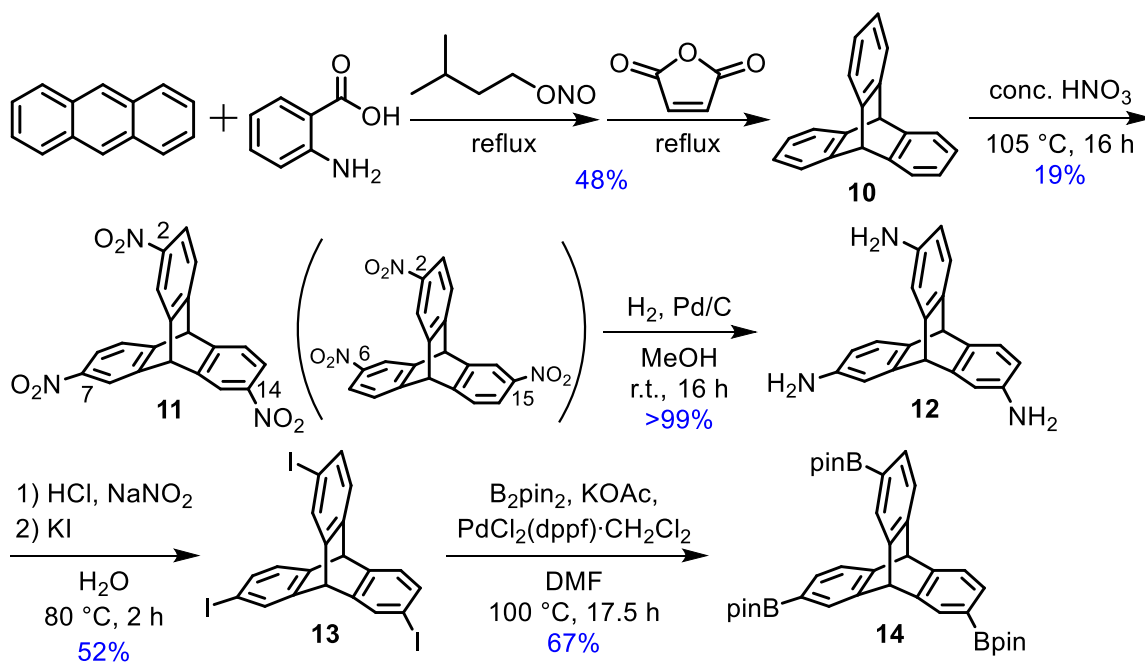
アントラセンユニット **9** の従来法の合成経路を Scheme 2-2 に示す<sup>[1b]</sup>. 9-アントロン **4** を出発物質としてニトロ化, アミノ化, Sandmeyer 反応, 還元 of 4 段階の反応により, 3,6-ジブロモアントロン **8** が 4 段階の収率 37% で得られた. その後, メシチルリチウム (Mes-Li) を用いた反応により Mes 基を導入すると, アントラセンユニット **9** が収率 30% で得られた. この一連の反応は 5 段階, 全収率 11% と効率が悪く, 大量のアントラセンユニットを必要とするケージ **2** の合成において大きな障害となっていた. この反応経路の問題点として, ブロモ基の導入に多段階の反応を必要とすること, ブロモ基を持つ誘導体ではその他の位置に置換基を導入するためにカップリング反応が使えないことが挙げられる.



Scheme 2-2. Synthesis of anthracene unit **9** in the previous works.

### (b) トリプチセンユニットの合成

トリプチセンユニット **14** の従来法の合成経路を Scheme 2-3 に示す<sup>[1b]</sup>. このユニットはトリプチセン **10** の合成<sup>[2]</sup>, ニトロ化, アミノ化, Sandmeyer 反応, ボリル化の 5 段階で合成されていた. この一連の反応の全収率は 3% と非常に低い. 特に, 2 段階目のニトロ化は非位置選択的であり, 目的物である 2,7,14-トリニトロトリプチセン **11** の理論収率は 25% と低い. シリカゲルクロマトグラフィーによって, 主成分である目的化合物ではない 2,6,15-トリニトロトリプチセンを取り除く必要があり, 実際の収率は 19% とさらに低く, 大量合成が困難であった.



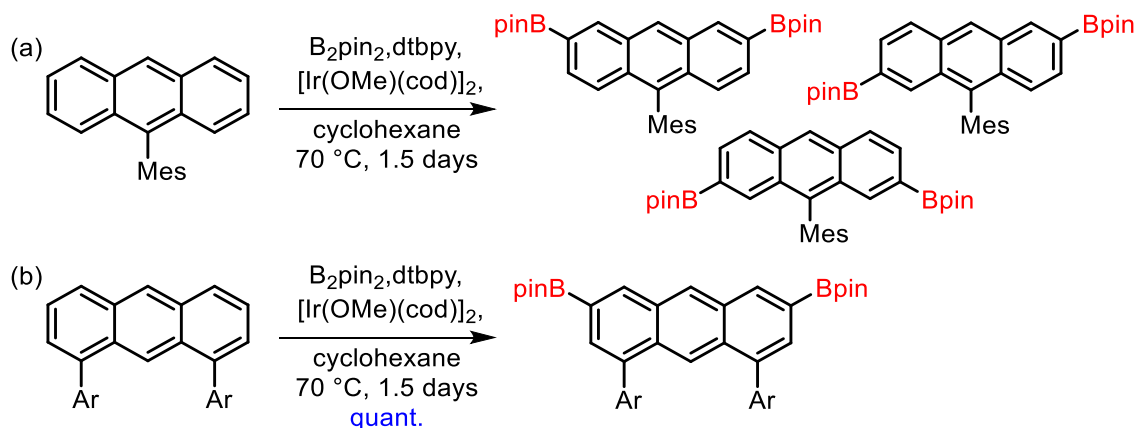
Scheme 2-3. Synthesis of triptycene unit **14** in the previous works.

### 2.1.2. 新規反応経路における鍵反応

アントラセンユニットとトリプチセンユニットの合成効率を改善するため、新たな合成経路を検討した。以下、本論文で採用した新規経路における鍵反応について述べる。

#### (a) 位置選択的 Hartwig–Miyaura ホウ素化

アントラセンユニットの合成経路の最大の問題は、官能基化に多段階の反応を経由しなければならないことであった。それに対して、芳香環に直接官能基を導入する手法として、位置選択的な Hartwig–Miyaura ホウ素化反応を用いることを考えた。Hartwig–Miyaura ホウ素化は芳香環の水素を直接ボリル化することができる<sup>[3]</sup>。さらに、この反応は立体障害を受けやすく、位置選択的な反応がいくつも報告されている。しかし、Wu らによって、9-メシチルアントラセンに対して Hartwig–Miyaura ホウ素化を行うと 2,3,6,7 位のいずれか 2 か所がボリル化し、位置選択性が低いことが報告された (Scheme 2-4a)<sup>[4]</sup>。一方、Kobayashi らは 1,8-ジアリールアントラセンの位置選択的な Hartwig–Miyaura ホウ素化を報告した (Scheme 2-4b)<sup>[5]</sup>。アリール基 Ar の立体障害によりホウ素化は 3,6 位に選択的に起こり、ジボリル体が定量的に得られる。この反応経路では、アントラセンの 1,8 位に予め置換基を導入する必要があるが、これらの置換基は Suzuki–Miyaura カップリングなどの反応により導入可能である。

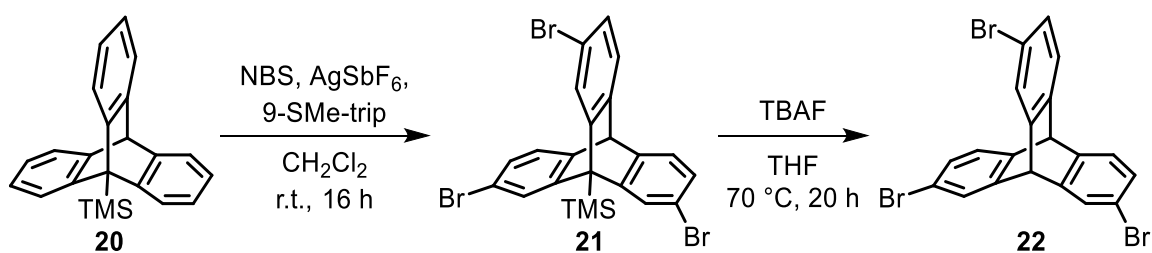


Scheme 2-4. (a) Hartwig–Miyaura borylation of 9-mesitylanthracene. (b) Regioselective Hartwig–Miyaura borylation of 1,8-diarylanthracenes.

#### (b) 位置選択的ブロモ化

一方、トリプチセンユニットの合成経路の最大の問題は、官能基化が位置選択的に進行しないことであった。それに対して本研究では、Miura らが報告した *N*-ブロモスクシンイミド (NBS) を用いた位置選択的なブロモ化を経由した効率的な合成経路を用いることにした<sup>[5]</sup>。9-TMS トリプチ

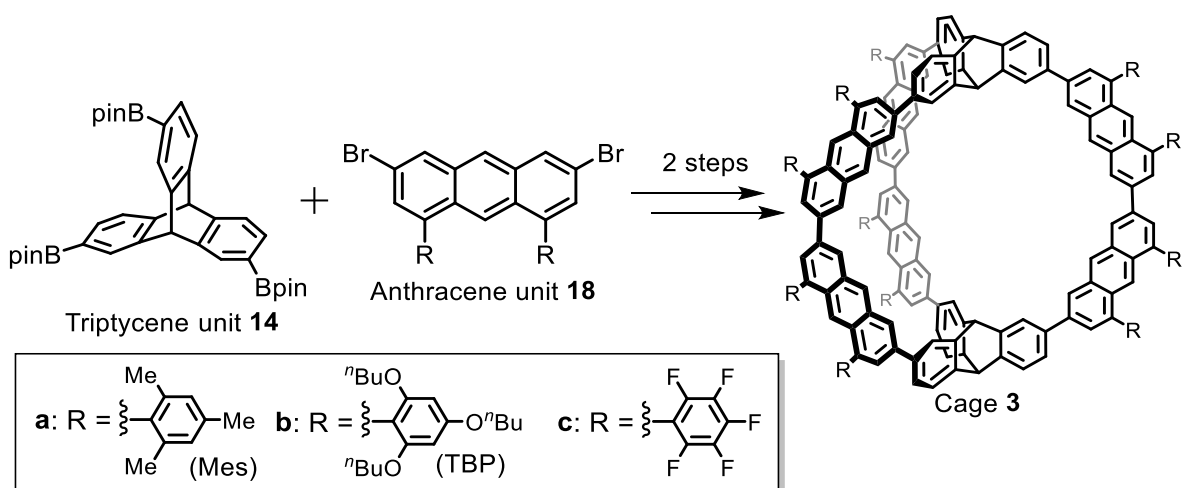
セン **20** (TMS: trimethylsilyl) を NBS でブロモ化すると、2,7,14 位が選択的に反応する (Scheme 2-5). さらに、フッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) で TMS 基を除去した後、プロトン化することで、2,7,14-トリブロモトリプチセン **22** を効率的に得ることができる. この化合物は、2,7,14-トリボリルトリプチセン **14** の前駆体である. 文献では、このブロモ化の位置選択性は、TMS 基の導入により生じるベンゼン環のひずみに起因すると報告されている.



Scheme 2-5. Regioselective bromination of 9-(trimethylsilyl)tritycene **20**.

### 2.1.3. 本章の目的

本章では、フラーレンとの会合における置換基効果から  $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用を実験的に評価するため、ケージ内側の水素原子の電子状態が異なる 3 種類のケージ化合物誘導体 **3a-c** を合成した (Scheme 2-6). Kobayashi らの報告した位置選択的 Hartwig–Miyaura ホウ素化反応を利用して、新規ユニットである 1,8-ジアリールアントラセンユニット **18** を得た. また、Miura らの報告に従い、効率的にトリプチセンユニット **14** を得た. 最後に、これらのユニットを用いてケージ **3** を合成した. 置換基 R として Mes 基、電子供与性の 2,4,6-トリブトキシフェニル (TBP) 基、電子求引性のペンタフルオロフェニル ( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) 基の 3 つを採用した.



Scheme 2-6. Synthesis of cages **3** in this work.

## 2.2. 結果と考察

---

### 2.2.1. アントラセンに導入する置換基の検討

フラーレン  $C_{60}$  に働く  $CH\cdots\pi$  相互作用について、置換基効果の計算予測など、理論計算による評価に関する報告例はあるが、実験による具体的な評価の例はない。それに対して、ケージ化合物は  $C_{60}$  に多数の水素原子が向いた構造を持ち、 $CH\cdots\pi$  相互作用を実験的に評価するための系として適している。 $CH\cdots\pi$  相互作用を実験的に評価するためには様々な方法がある。その1つとして、ゲストと相互作用する水素原子の電荷分布を系統的に変化した系の構造や性質を比較する方法が挙げられる。ケージ化合物では、空孔の内側に配置された多数の水素原子が包接されたゲスト分子と  $CH\cdots\pi$  相互作用することで、錯体が安定化される。そのため、アントラセンに様々な置換基を導入することで水素原子の電荷分布を変化させ、錯形成挙動を比較することで、 $CH\cdots\pi$  相互作用に対する置換基効果の評価が可能であると考えた。まず、合成を始める前に、アントラセンユニットに導入するアリアル基をどのように選ぶかを計算機化学により検討した。

置換基効果について予備的な情報を得るために、DFT法によって水素原子の電荷分布を計算した。はじめに、種々の置換基を持つ1,8-ジアリアルアントラセンをB3LYP/6-31G(d,p)レベルで構造最適化し、Mulliken電荷を計算した。ケージにしたときに内側に位置するアントラセンの4,5,10位の水素原子について、Mulliken電荷をTable 2-1にまとめた。ケージ **3a** に用いられるMes基の場合は、無置換 ( $R=H$ ) の場合に比べてわずかに値が減少した。また、2,4,6-トリメトキシフェニル基などの電子供与基を導入すると、Mulliken電荷は減少した。また、 $C_6F_5$ 基などの電子求引基を導入すると、Mulliken電荷が増加した。先行研究で用いられた9-アリアルアントラセンについても同様の計算を行った (Table 2-2)。Mes基を2,4,6-トリメトキシフェニル基もしくは  $C_6F_5$ 基に置き換えた場合のMulliken電荷の変化量は、9-アリアルアントラセンの場合より1,8-ジアリアルアントラセンの場合の方が大きい。以上の結果から、置換基効果を調べるためには、ケージに用いるアントラセンユニットとして、置換基を2つ持つ1,8-ジアリアルアントラセンユニットの方が有利であることが示された。

本研究では、アントラセンユニットに導入する置換基としてMes基、2,4,6-トリアルコキシフェニル基、 $C_6F_5$ 基を採用した。これらの置換基は、置換基効果による電荷密度の変化量が大きく、アントラセンユニットの合成に用いられる原料が比較的安価であるため、ユニットの大量合成に適している。次項以降では、それぞれの置換基を持つアントラセンユニットとケージ誘導体の合成について述べる。

Table 2-1. Calculated Mulliken charges of H atoms of 1,8-diarylanthracene at B3LYP/6-31G(d,p) level.

R	4-H	5-H	10-H	Average
H	+0.084	+0.084	+0.083	+0.084
Ph	+0.083	+0.083	+0.082	+0.083
Mes	+0.082	+0.082	+0.082	+0.082
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	+0.092	+0.092	+0.090	+0.091
3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	+0.088	+0.088	+0.087	+0.091
<i>o</i> -methoxyphenyl	+0.080	+0.080	+0.078	+0.079
<i>m</i> -methoxyphenyl	+0.082	+0.081	+0.082	+0.082
<i>p</i> -methoxyphenyl	+0.082	+0.081	+0.081	+0.081
2,4,6-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	+0.075	+0.077	+0.075	+0.076
3,4,5-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	+0.082	+0.083	+0.082	+0.082
<i>p</i> -(dimethylamino)phenyl	+0.078	+0.078	+0.078	+0.078
<i>p</i> -nitrophenyl	+0.092	+0.092	+0.092	+0.092

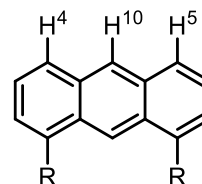
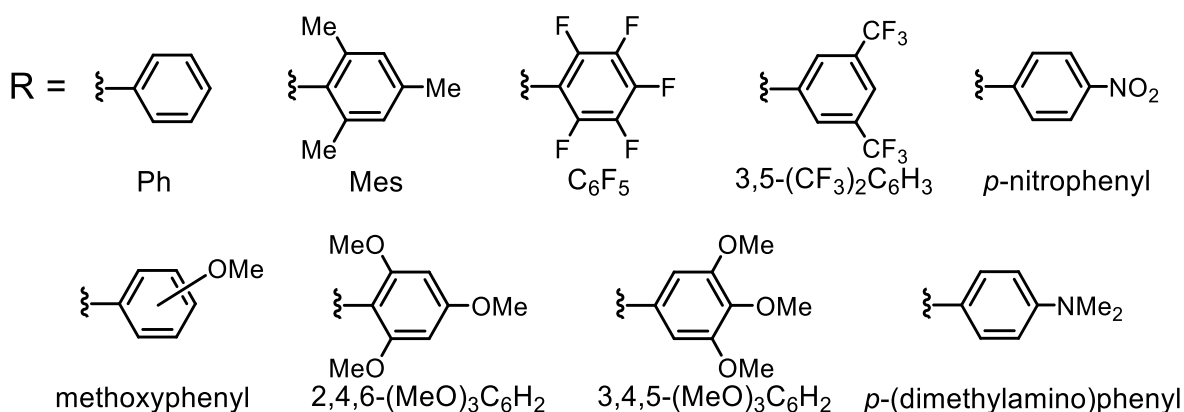
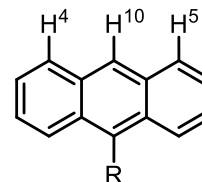


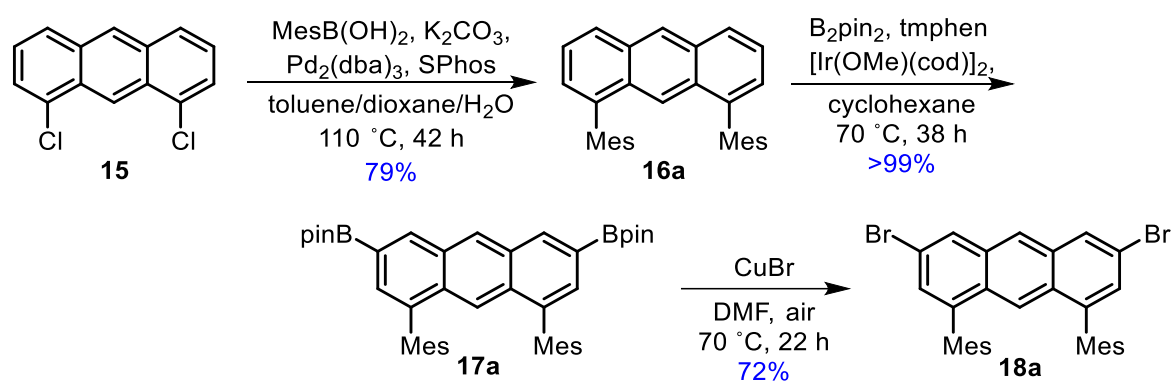
Table 2-2. Calculated Mulliken charges of H atoms of 9-arylanthracene at B3LYP/6-31G(d,p) level.

R	4-H	5-H	10-H	Average
H	+0.084	+0.084	+0.083	+0.084
Mes	+0.083	+0.083	+0.081	+0.082
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	+0.089	+0.089	+0.088	+0.089
2,4,6-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	+0.079	+0.077	+0.079	+0.078



## 2.2.2. ジメシチルアントラセンユニットの合成

Kobayashi らの報告<sup>[3]</sup>を参考にして、Scheme 2-7 の経路で Mes 基を持つ新規アントラセンユニット **18a** を合成した。1,8-ジクロロアントラセン **15** とメシチルボロン酸の Suzuki–Miyaura カップリング<sup>[7]</sup>によって、1,8位に Mes 基を持つ化合物 **16a** を収率 79% で得た。次に、**16a** に Hartwig–Miyaura ホウ素化反応<sup>[3]</sup>を行い、アントラセンの 3,6 位が選択的にボリル化されたジボリル体 **17a** を定量的に得た。続いて、CuBr を用いて **17a** を脱ボリルブロモ化<sup>[8]</sup>することによって 1,8-ジメシチルアントラセンユニット **18a** を収率 72% で得た。この反応経路は 3 段階、全収率 57% であり、9-メシチルアントラセンユニット **9** の反応経路（5 段階、全収率 11%<sup>[1b]</sup>）と比べて、合成効率が大幅に向上した。また、全ての反応において、ショートカラムクロマトグラフィーと MeOH 洗浄の簡便な操作で、生成物を精製することができた。

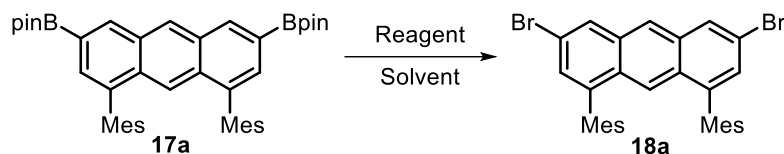


Scheme 2-7. Synthesis of anthracene unit **18a**.

上記の反応経路 (Scheme 2-7) について、3 段階目のブロモ化の段階は反応条件の検討が必要であった。ジボリル体 **17a** の脱ボリルブロモ化について、いくつかのブロモ化試薬を用いて反応条件を検討した。ブロモ化試薬として CuBr, CuBr<sub>2</sub> または CuBr/NBS を用いて行った反応の結果を Table 2-3 に示す<sup>[8,9]</sup>。CuBr (entry 1) または CuBr<sub>2</sub> (entry 2) を用いた場合、目的物の **18a** が生成した。このとき、**18a** の収率は約 60% と同等であったが、entry 2 の CuBr<sub>2</sub> を用いた反応では、entry 1 の場合より長い反応時間を要した。一方、CuBr/NBS を用いた場合、反応は進行しなかった (entry 3)。そこで、短時間で反応が進行する CuBr を用いた反応を採用してグラムスケールで反応を行ったが、再現性に問題があった。通常、entry 1 の条件では反応が進行した際に、反応溶液の色が黄色から黒色に変化する。少量の水を加えた場合、反応溶液の色が変化せず、**18a** の収率は 9% と大幅に低下した (entry 4)。この結果から、水が反応を阻害することがわかったため、溶媒として脱水 DMF を使用することとした。さらに、反応溶液に空気を送り込むことで反応溶液の色が速やかに変化

し、反応が進行した。この方法により、スケールアップした際にも再現よく反応が行えるようになった。このようにして最適化した条件を用いて、Scheme 2-7 の反応を行った。

Table 2-3. Optimization of bromination of 3,6-diboryl-1,8-dimesitylanthracene **17a**.<sup>[a]</sup>

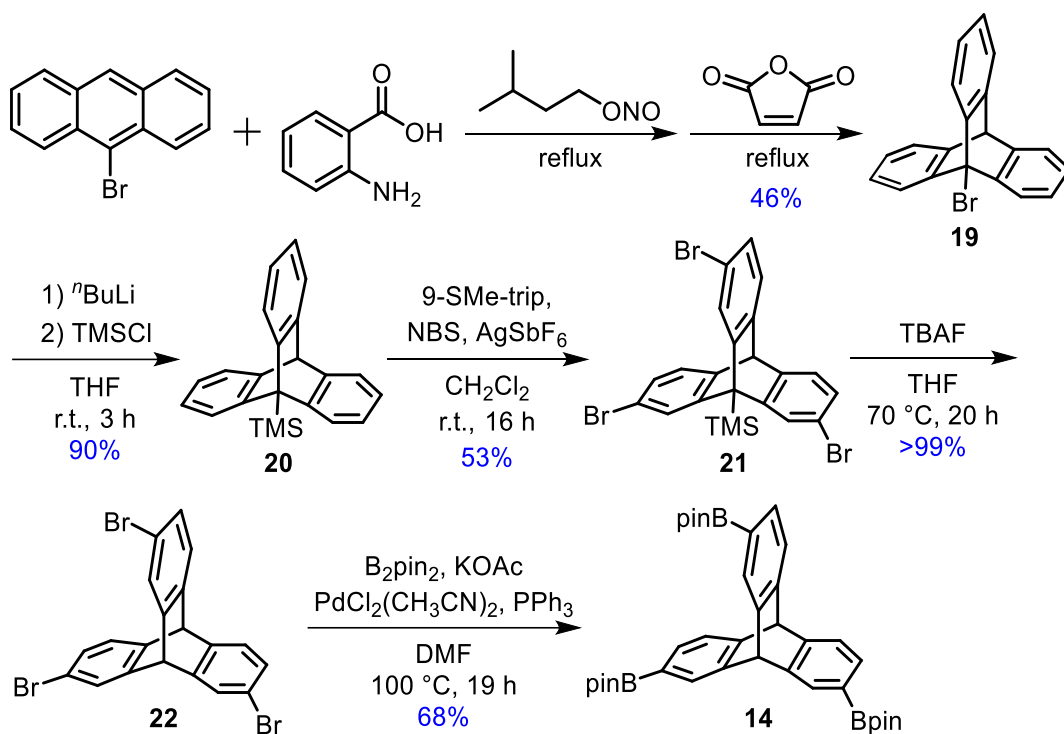


Entry	Reagent	<i>t</i> / °C	Solvent	Time / h	Yield / %
1	CuBr (7 eq.)	70	DMF	17	66
2	CuBr <sub>2</sub> (6 eq.)	70	THF/MeOH/water	63	58
3	CuBr/NBS (1 eq.)	80	DMF	16	—
4	CuBr (6 eq.)	70	DMF + water (15%)	14	9

[a] Reaction scale of **17a**: ca. 30 mg (entry 3: 10 mg).

### 2.2.3. トリボリルトリプチセンユニットの合成

Miura らの報告<sup>[6]</sup>を参考にして、Scheme 2-8 の経路でトリプチセンユニット **14** を合成した。9-ブロモアントラセンとベンザインを用いた Diels–Alder 反応によって **19** を収率 46% で得た。<sup>t</sup>BuLi を用いて **19** をリチオ化させ、塩化トリメチルシリル (TMSCl) との反応によりトリプチセンの 9 位に TMS 基を導入し、**20** を収率 90% で得た。その後、9-(methylthio)tritycene を触媒として NBS により **20** をブロモ化すると、2,7,14 位に対して位置選択的に反応が進行し、**21** を収率 53% で得た。このとき、粗生成物を再結晶するのみで **21** を精製することができた。次に、TBAF により **21** を脱シリル化することで **22** を定量的に得た。最後に、**22** の Ishiyama–Miyaura ホウ素化によって目的のトリプチセンユニット **14** を収率 68% で得た。これら一連の反応により 9-ブロモアントラセンから 5 段階、全収率 15% で目的のトリブロモトリプチセンが合成でき、従来の経路 (5 段階、全収率 3%<sup>[1b]</sup>) と比べて合成の効率が向上した。



Scheme 2-8. Synthesis of triptycene unit **14**.

#### 2.2.4. アントラセン-トリプチセンケージ化合物の合成

得られたアントラセンユニット **18a** とトリプチセンユニット **14** を用いて、2段階で新規アントラセン-トリプチセンケージ化合物 **3a** を合成した<sup>[1]</sup>。まず、トリプチセンユニット **14** と9当量のアントラセンユニット **18a** の Suzuki-Miyaura カップリングによって、ケージ前駆体 **23a** を合成した (Scheme 2-9)。この反応を 100 °C で行くと、<sup>1</sup>H NMR スペクトルにより2種類の生成物が確認できた (Table 2-4; entry 1)。トリプチセンの橋頭位プロトン 9-H もしくは 10-H の積分比から生成物の比率は 1:0.43 であり、主生成物は目的化合物、副生成物はアントラセンユニットが2つカップリングし1つのボリル基が脱ボリルプロトン化した化合物であると推定された。また、これらの生成物はシリカゲルクロマトグラフィーでの分離が困難であり、リサイクル GPC による分離が必要であった。そこで、温度を下げて温和な条件で反応を行うことで、長い反応時間が必要であるものの、脱ボリルプロトン化を抑制することができ、副生成物の割合が低下した (entry 2~4)。そして、反応を 50 °C、21 時間で行うことで、副生成物の生成を完全に抑制することができ、シリカゲルクロマトグラフィーによる目的物の単離が可能になった。これにより、目的化合物 **23a** を収率 41% で得た。このとき、アントラセンユニット **18a** を 63% 回収した。

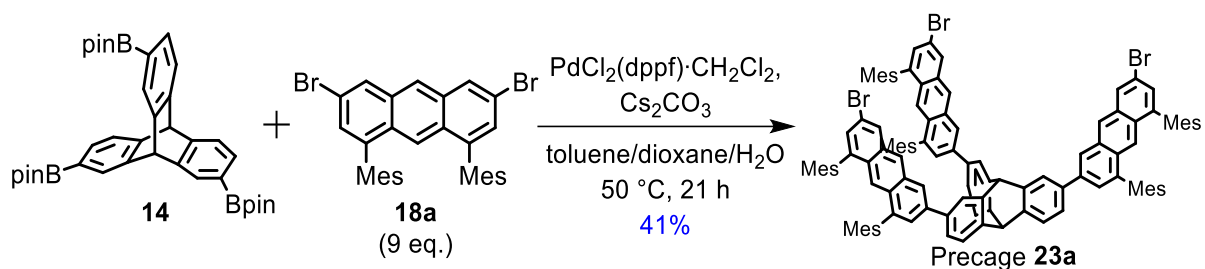
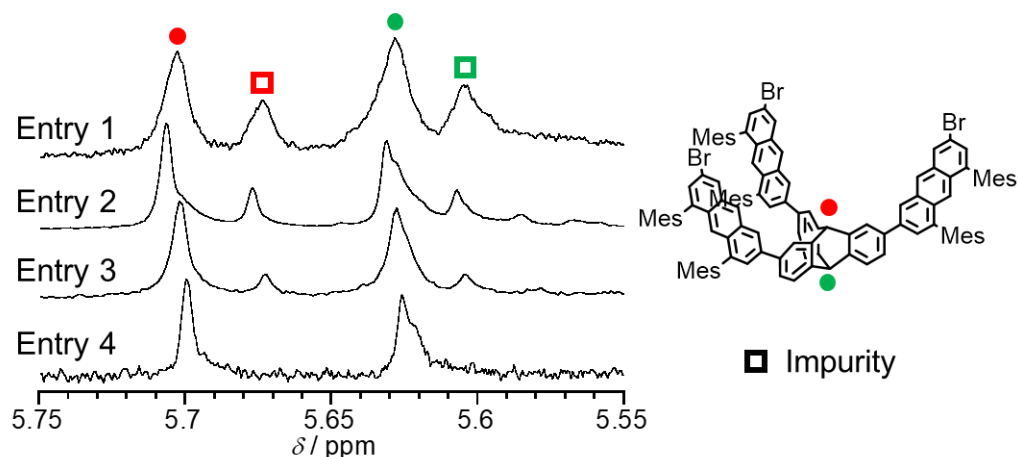
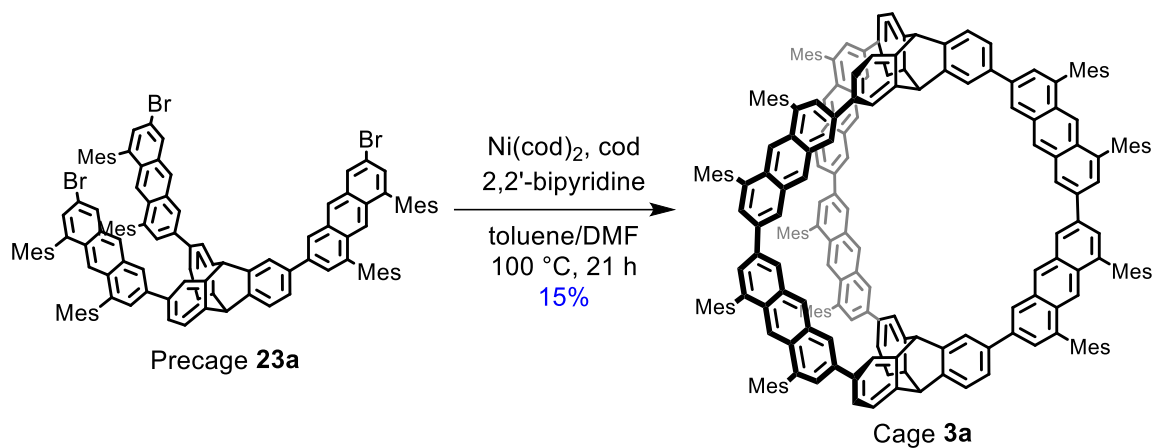


Table 2-4. Product ratios of desired and side products in crude product of Suzuki–Miyaura coupling of **14** and **18a** at different reaction temperatures read by  $^1\text{H}$  NMR signal intensities ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz).

Entry	$t / ^\circ\text{C}$	Time / h	Intensity ratio
1	100	4	1 : 0.43
2	90	2	1 : 0.29
3	70	6	1 : 0.15
4	50	18	1 : 0



最後に、Yamamotoカップリングによる前駆体 **23a** の二量化を行った (Scheme 2-10)。反応は **23a** に対して  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ , 1,5-cyclooctadiene, 2,2'-bipyridine をそれぞれ 4 当量用いて、トルエン/DMF = 5:1 中で  $100\text{ }^\circ\text{C}$  で 21 時間加熱する条件で行った。反応混合物を冷却後、 $\text{HCl}$  水溶液を加えてクエンチし、可溶生成物をトルエンで抽出した。粗生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、副生成物のオリゴマーに由来すると考えられる幅広いシグナルと、ケージ **3a** に由来すると考えられる対称性の高いシャープなシグナルを観測した (Figure 2-1)。また、MALDI-TOF 質量分析を測定すると、二量体と予想される分子量にピーク ( $m/z$  2975.49) を観測した (Figure 2-2)。



Scheme 2-10. Synthesis of cage **3a**.

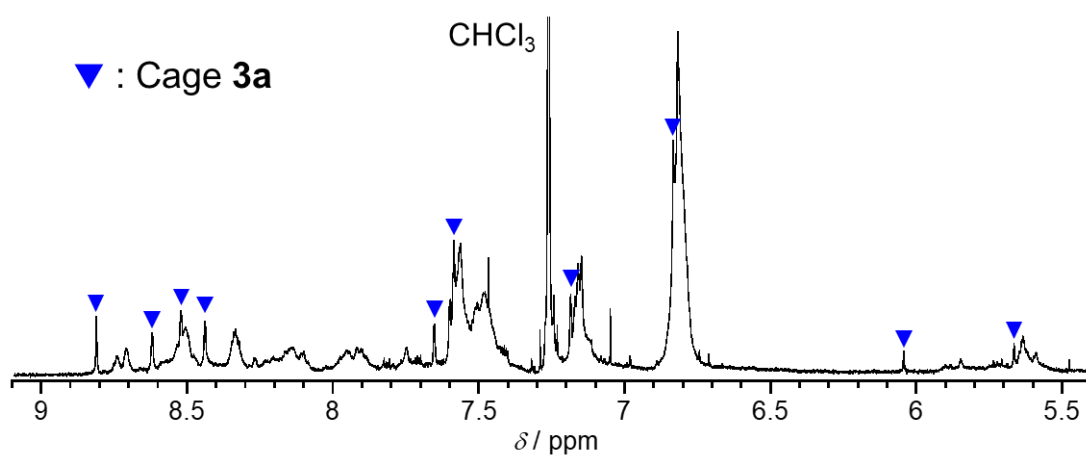


Figure 2-1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of crude product of Yamamoto coupling of **23a** in  $\text{CDCl}_3$ .

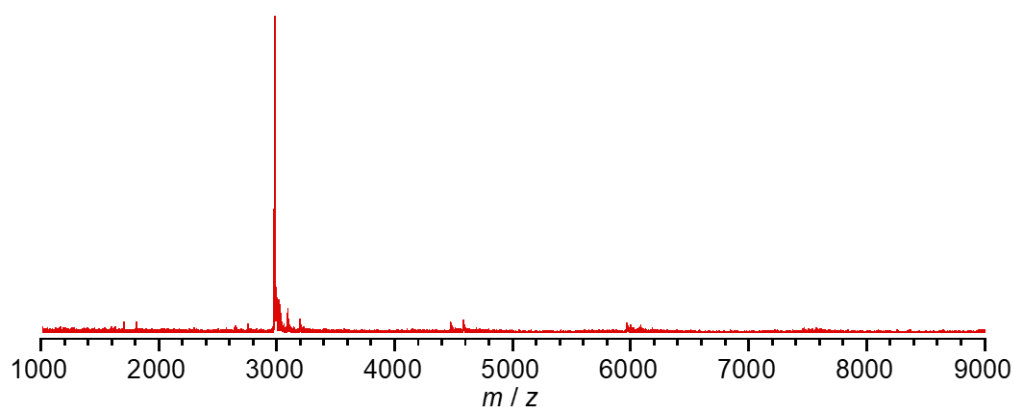


Figure 2-2. MALDI-TOF mass spectrum of crude product of Yamamoto coupling of **23a**.

これらの生成物はシリカゲルクロマトグラフィーによる分離は困難であった。そのため、 $\text{CHCl}_3$ を溶離液としたリサイクル GPC によってケージ **3a** を精製した (Figure 2-3)。溶出時間 20 分の赤色で示した分画を 11 回のリサイクルを経て分取し、濃縮後に得られた固体をメタノールとヘキサンで洗浄することで、目的物であるケージ **3a** を単離した。収率は 15% であり、ケージ **2** の収率 (11%<sup>[1]</sup>) と同等であった。

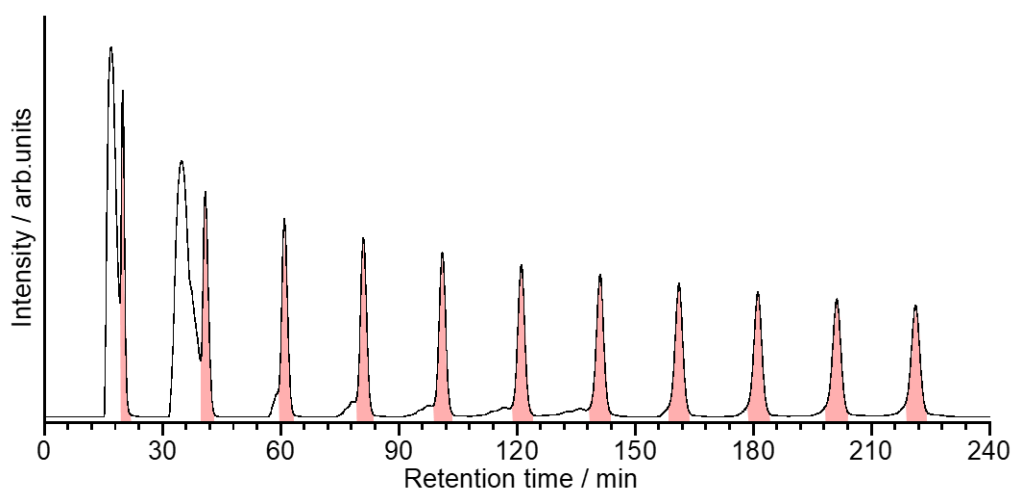


Figure 2-3. Chromatogram of recycle GPC for separation of cage **3a** with  $\text{CHCl}_3$  eluent (Flow rate:  $10 \text{ mL min}^{-1}$ ).

ケージ **3a** は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトル (Figure 2-4) と FD-TOF 質量分析 (Figure 2-5) によって同定した。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおけるそれぞれのピークは、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY スペクトル (Figure 2-6) と NOESY スペクトル (Figure 2-7) によって帰属した。 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY スペクトルでは、トリプチセンの芳香族プロトンの中で 1-3 と、アントラセンのプロトンの中で 1'-3' と 8'-6' のメタカップリングによる相関が見られた (Figure 2-6)。また、NOESY スペクトルでは、トリプチセンの橋頭位プロトンと芳香族プロトンの間で 1-9 と 4-10、トリプチセンとアントラセンユニット間で 1-1'、およびアントラセンの内側のペリ位間で 1'-9'-8' の核オーバーハウザー効果 (NOE) による相関が見られた (Figure 2-7)。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは前駆体 **23a** のシグナルと比較して、ケージ化に伴って内側に位置する、トリプチセンの 1-H, 9-H およびアントラセンの 1'-H, 9'-H, 8'-H のシグナルが大きく低磁場シフトした。一方、ケージ外側に位置するトリプチセンの 4-H, 10-H およびアントラセンの 3'-H, 10'-H, 6'-H のシグナルの化学シフトに大きな変化は見られなかった。環化の前後でシグナルの本数には変化はなく、ケージにおいても高い対称性を有していることが確認された。質量スペクトルでは、 $m/z = 2975.4837$  に分子イオンピークを観測した (Figure 2-5)。この値はケージ **3a** の分子式  $\text{C}_{232}\text{H}_{190}$  の計算値 (calc. 2975.4868) と一致している。

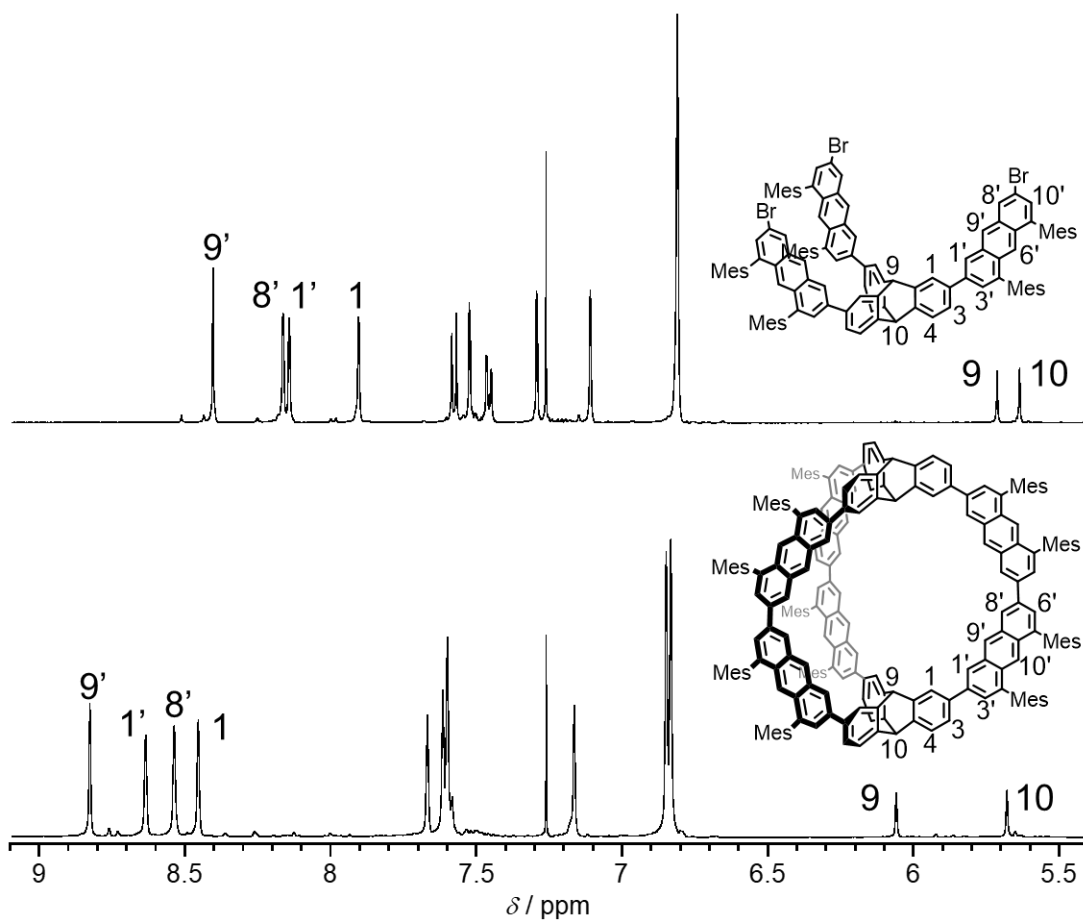


Figure 2-4. <sup>1</sup>H NMR spectra of precage **23a** and cage **3a** in CDCl<sub>3</sub>.

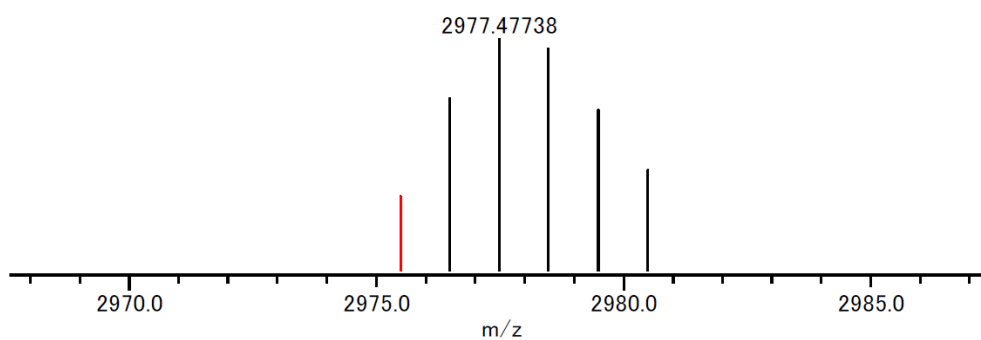


Figure 2-5. FD-TOF mass spectrum of cage **3a**.

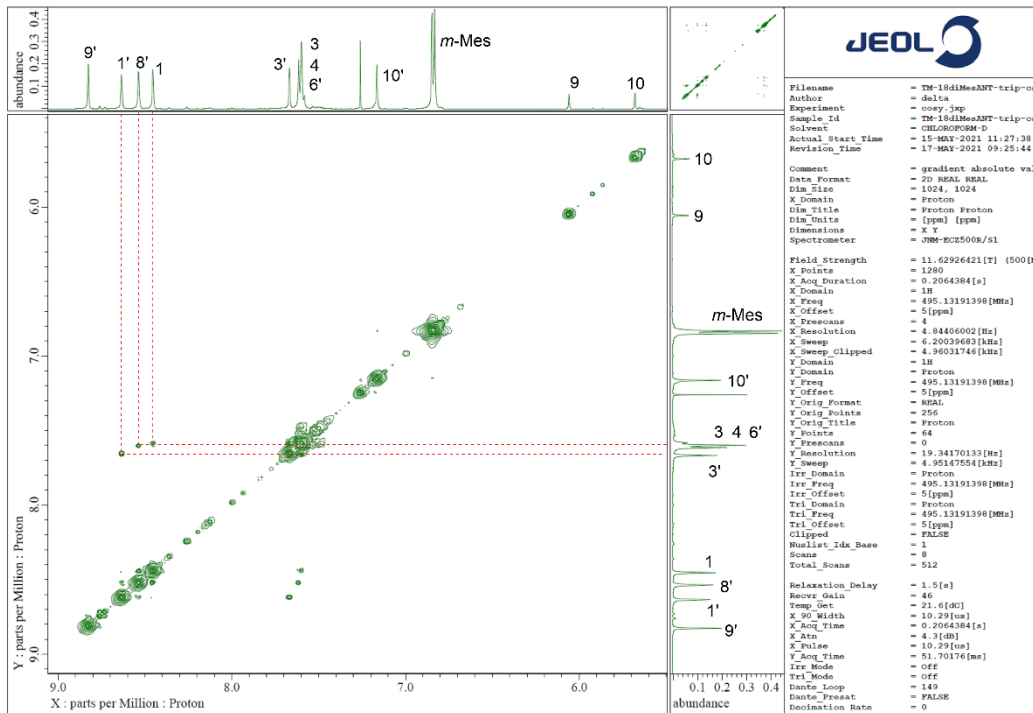


Figure 2-6.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of cage **3a** in  $\text{CDCl}_3$ .

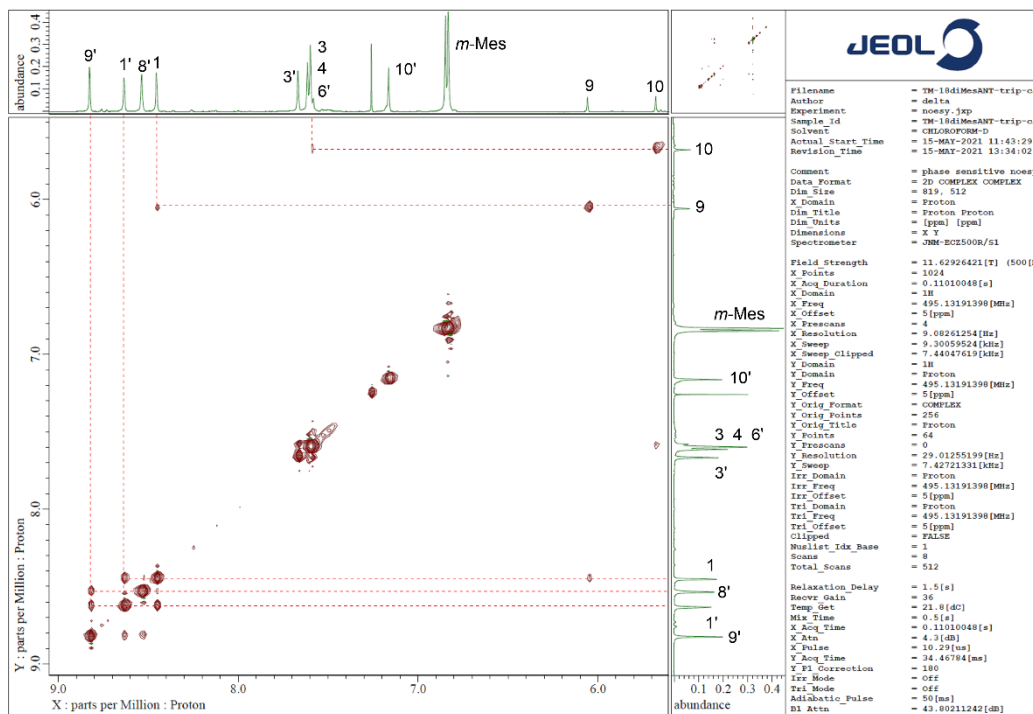
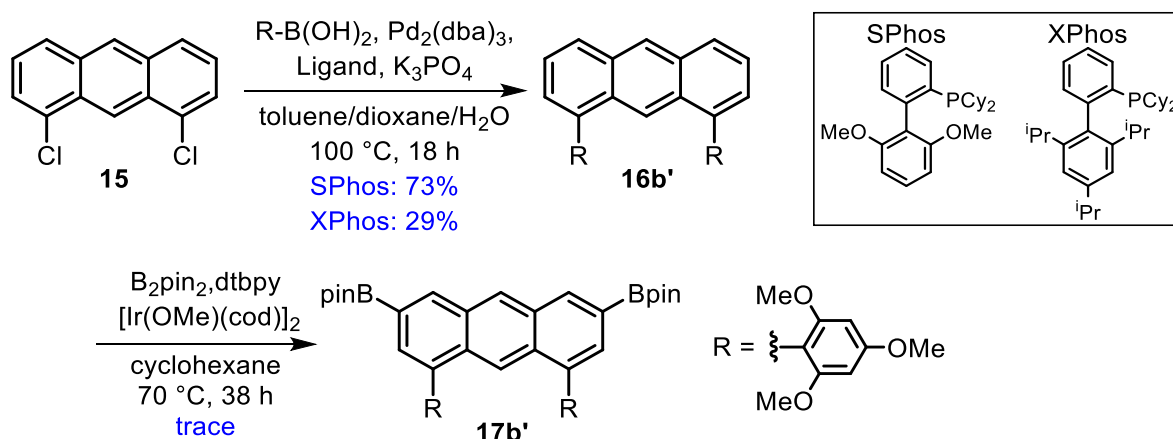


Figure 2-7. NOESY spectrum of cage **3a** in  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.2.5. 電子供与基を持つケージ誘導体の合成

Scheme 2-7 の 1,8-ジメシチルアントラセンユニット **18a** の合成を参考にして、電子供与基である 2,4,6-トリアルコキシフェニル基を持つアントラセンユニットの合成を行った。

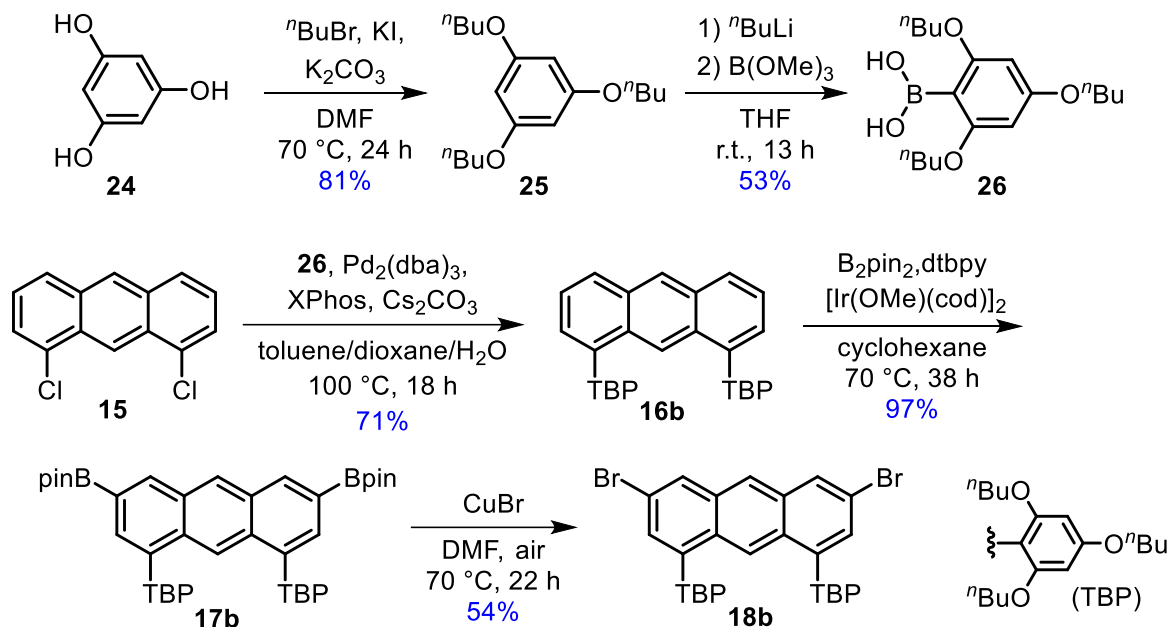
まず、2,4,6-トリメトキシフェニル基をもつ誘導体の合成を試みた (Scheme 2-11)。1,8-ジクロロアントラセン **15** と 2,4,6-トリメトキシフェニルボロン酸<sup>[10]</sup> の Suzuki–Miyaura カップリングにより、アントラセンの 1,8 位に 2,4,6-トリメトキシフェニル基を持つ **16b'** を得た。この反応では、SPhos を用いると副生成物として一置換体が多く生成し、目的化合物の収率が低くなった。一方、XPhos を用いると最後まで反応が進行して目的化合物の収率が向上した。最終的に目的物 **16b'** を収率 73% で得た。その後、**16b'** に対して Hartwig–Miyaura ホウ素化を行ったところ、ジボリル体 **17b'** は微量しか得られなかった。化合物 **16b'** は非常に溶解性が悪く、溶媒や温度を変更して反応を行っても結果は改善されなかった。



Scheme 2-11. Synthesis of 3,6-diboryl-1,8-bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)anthracene **17b'**.

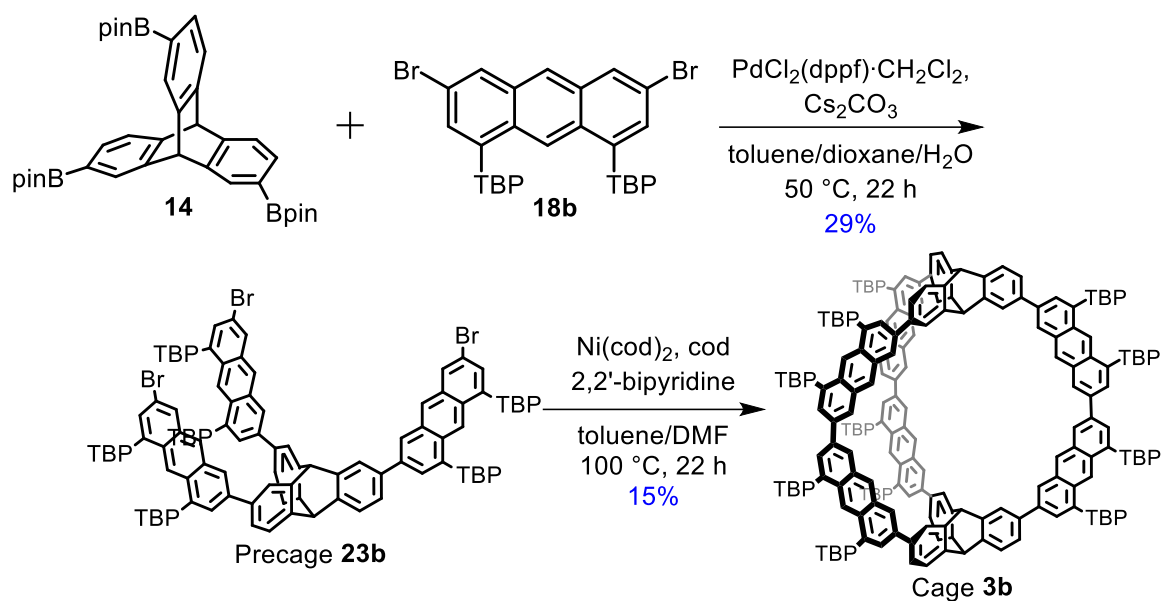
溶解性を向上するために、アルキル鎖を伸長した 2,4,6-トリブトキシフェニル基を持つアントラセンユニットの合成を試みた。アントラセンユニット **18b** の合成経路を Scheme 2-12 に示す。1,3,5-トリヒドロキシベンゼン **24** のアルキル化により、1,3,5-トリブトキシベンゼン **25** を収率 81% で得た<sup>[11]</sup>。その後、 $nBuLi$  による **25** のリチオ化と、それに続くホウ酸トリメチルとの反応と加水分解により、ボロン酸 **26** を収率 53% で得た<sup>[10]</sup>。1,8-ジクロロアントラセン **15** とボロン酸 **26** の Suzuki–Miyaura カップリングにより、アントラセンの 1,8 位に 2,4,6-トリブトキシフェニル基を持つ **16b** を収率 71% で得た。この **16b** の溶解性は高く、2,4,6-トリメトキシフェニル基から 2,4,6-トリブトキシフェニル基に変更したことで溶解性が大幅に改善した。次に、**16b** に対して Hartwig–Miyaura ホウ素化反応を行うことで、ジボリル体 **17b** をほぼ定量的に得た。最後に、CuBr を用いた **17b** の脱ボ

リルブロモ化によって、1,8-ビス(2,4,6-トリブトキシフェニル)アントラセンユニット **18b** を収率 54% で得た。この反応では目的物と極性が似た赤色の副生成物が存在し、シリカゲルクロマトグラフィーによる精製が困難であった。そこで、GPC による精製を経て **18b** を単離した。



Scheme 2-12. Synthesis of anthracene unit **18b**.

得られたアントラセンユニット **18b** を用いて、ケージ **3b** を合成した (Scheme 2-13)。トリブチセンユニット **14** と 9 当量の **18b** の Suzuki-Miyaura カップリングによってケージ前駆体 **23b** を収率 29% で得た。この反応ではシリカゲルクロマトグラフィーによって分離できない副生成物が存在したため、リサイクル GPC により精製した (Figure 2-11)。最後に、**23b** の Yamamoto カップリングによる二量化を行った。粗生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは、副生成物のオリゴマー由来の幅広いシグナルと、目的物である **3b** 由来のシャープなシグナルを示した (Figure 2-8)。リサイクル GPC により精製することで (Figure 2-12), **3b** を収率 15% で得た。ケージ **3b** は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルと質量スペクトルによって同定した。質量スペクトルでは  $m/z = 5068.2$  に分子イオンピークを観測した (Figure 2-13)。この値はケージ **3b** の分子式  $^{13}\text{C}_3^{12}\text{C}_{340}\text{H}_{406}\text{O}_{36}$  の計算値 (calc. 5068.0) と一致し、同位体ピークパターンも一致した。



Scheme 2-13. Synthesis of cage **3b**.

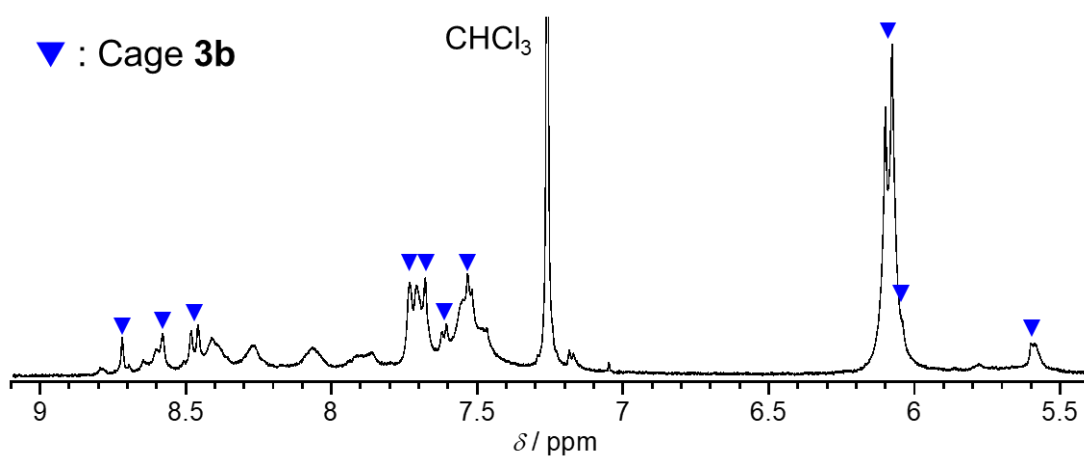
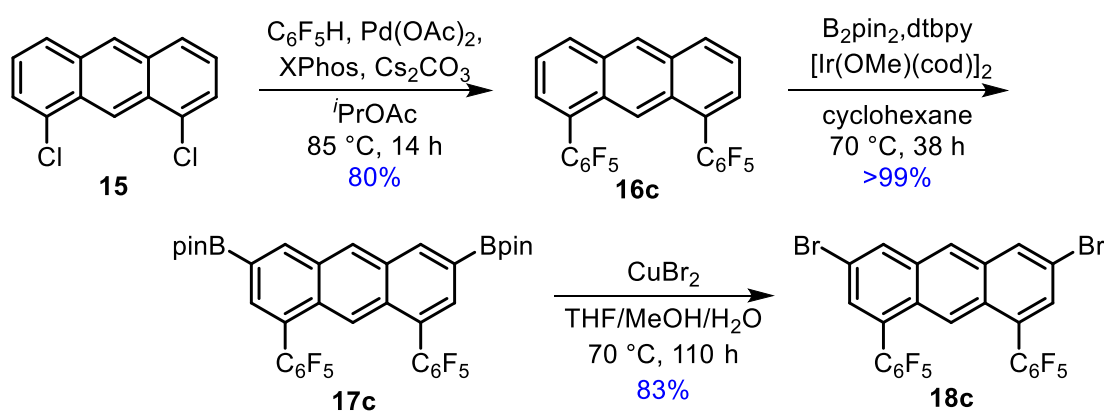


Figure 2-8.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of crude product of Yamamoto coupling of **23b** in  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.2.6. 電子求引基を持つケージ誘導体の合成

Scheme 2-7 の 1,8-ジメシチルアントラセンユニット **18a** の合成を参考にして、電子求引基である  $C_6F_5$  基を持つアントラセンユニットの合成を行った。

アントラセンユニット **18c** の合成経路を Scheme 2-14 に示す。1,8-ジクロロアントラセン **15** とペンタフルオロベンゼンの Pd 触媒を用いた CH 活性化カップリング反応によって、1,8 位に  $C_6F_5$  基を持つ **16c** を収率 80% で得た<sup>[12]</sup>。次に、**16c** に対して Hartwig–Miyaura ホウ素化反応を行うことで、ジボリル体 **17c** を定量的に得た。最後に、**17c** の  $CuBr_2$  を用いた脱ボリルブロモ化によって 1,8-ビス (ペンタフルオロフェニル) アントラセンユニット **18c** を収率 83% で得た。



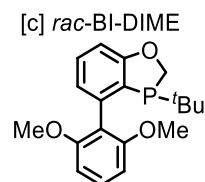
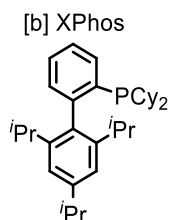
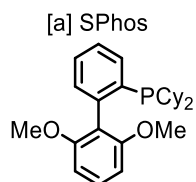
Scheme 2-14. Synthesis of anthracene unit **18c**.

上記の反応経路について、1段階目のアリール化と3段階目のブロモ化の段階は反応条件の検討が必要であった。まず、化合物 **16c** を合成するために **15** とペンタフルオロフェニルボロン酸の Suzuki–Miyaura カップリングを行ったが、反応は進行しなかった。そこで、Fagnou らの報告<sup>[12]</sup>を参考にして、ペンタフルオロベンゼンを用いた C–H 活性化カップリング反応を試みた。種々の条件で反応を行った結果を Table 2-5 に示す。はじめに、**15** に対して3当量のペンタフルオロベンゼン、触媒に  $Pd(OAc)_2$ 、配位子に SPhos、溶媒に AcOEt を用いた条件で反応を行うと、目的物の生成はわずかであり、一置換体 **B** が主生成物であった (entry 1)。配位子として XPhos を用いた場合、目的の二置換体 **A** が比較的多く生成した (entry 2)。立体障害が大きいカップリング反応に有用であることが知られている *rac*-BI-DIME<sup>[13]</sup>を用いた場合は、原料のみが確認された (entry 3)。配位子を XPhos に固定して触媒を  $Pd_2dba_3$  に変更したが、 $Pd(OAc)_2$  の場合と大きな違いは確認されなかった (entry 4)。溶媒を  $iPrOAc$  に変更すると反応が進行やすくなり、目的物が NMR 収率で 75% 生成した (entry 5)。一方、toluene/dioxane/ $H_2O$  混合溶媒中ではあまり反応が進行しなかった (entry 6)。以上の結果から、entry 5 の条件を採用した。スケールアップした際、目的物以外にも

脱クロロ体が生成した。そこで、ペンタフルオロベンゼンを 10 当量に増やし、反応温度を 85 °C に上げたことで収率がさらに向上し、収率 80%で目的物を単離した。

Table 2-5. Optimization of Pd-catalysed reaction of 1,8-dichloroanthracene **15** and pentafluorobenzene.

Entry	Pd catalyst	Ligand	Solvent	Time / h	NMR yield / %		
					A	B	C
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	SPhos <sup>[a]</sup>	AcOEt	41	1	20	51
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	XPhos <sup>[b]</sup>	AcOEt	41	20	26	17
3	Pd(OAc) <sub>2</sub>	BI-DIME <sup>[c]</sup>	AcOEt	41	0	0	77
4	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub>	XPhos <sup>[b]</sup>	AcOEt	15	28	24	8
5	Pd(OAc) <sub>2</sub>	XPhos <sup>[b]</sup>	<i>i</i> PrOAc	15	75	2	0
6	Pd(OAc) <sub>2</sub>	XPhos <sup>[b]</sup>	Toluene/ dioxane/H <sub>2</sub> O	15	7	24	32

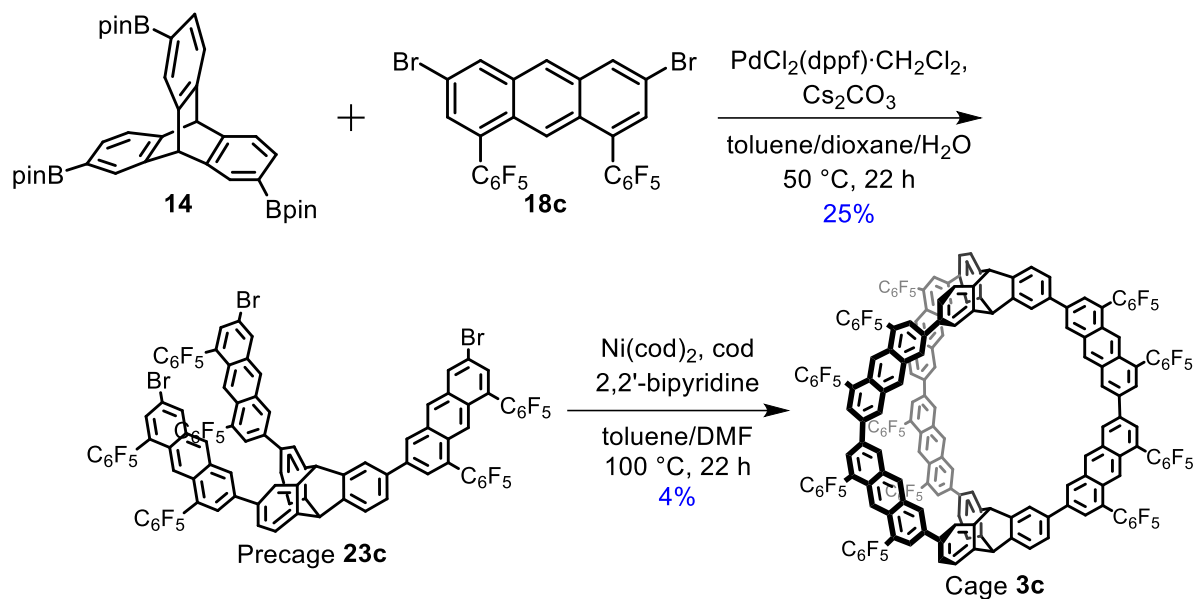


次に、化合物 **17c** の脱ボリルブロモ化の反応条件を検討した (Table 2-6)。これまでと同様に CuBr を用いたブロモ化を行うと、収率は 37% と低くなった (entry 1)。そこで、Table 2-3 を参考に CuBr<sub>2</sub> を用いたブロモ化<sup>[4]</sup>を行うと、反応時間は長くなるものの目的物の収率は 98% と大幅に向上した。そのため、entry 2 の条件を採用した。

Table 2-6. Optimization of bromination for 3,6-diboryl-1,8-bis(pentafluorophenyl)anthracene **17c**.

Entry	Br source	Solvent	Time / h	Yield / %
1	CuBr	DMF	22	37
2	CuBr <sub>2</sub>	THF/MeOH/H <sub>2</sub> O	116	98

得られたアントラセンユニット **18c** を用いて、ケージ **3c** を合成した (Scheme 2-15)。トリプチセンユニット **14** と 9 当量の **18c** の Suzuki–Miyaura カップリングによってケージ前駆体 **23c** を収率 25% で得た。C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 基を持つ **18c** はメシチル基を持つ **18a** と比べて溶解性が非常に悪く、収率が低くなった。最後に、**23c** の Yamamoto カップリングによる二量化を行った。粗生成物の <sup>1</sup>H NMR スペクトルは、副生成物のオリゴマー由来の幅広なシグナルと、目的物である **3c** 由来のシャープなシグナルを示した (Figure 2-9)。ケージ **3a** や **3b** の粗生成物の <sup>1</sup>H NMR スペクトル (Figures 2-1, 2-8) と比較すると、幅広いシグナルが目立ち、オリゴマーが多く生成していることがわかる。リサイクル GPC (Figure 2-14) と再結晶により精製することで、**3c** を収率 4% で得た。ケージ **3c** は他のケージと比べ、特に収率が低かった。ケージ **3c** は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルと質量スペクトルによって同定した。質量スペクトルでは  $m/z = 3550.3528$  に分子イオンピークを観測した。この値はケージ **3c** の分子式 C<sub>196</sub>H<sub>58</sub>F<sub>60</sub> の計算値 (calc. 3550.3580) と一致している。



Scheme 2-15. Synthesis of cage **3c**.

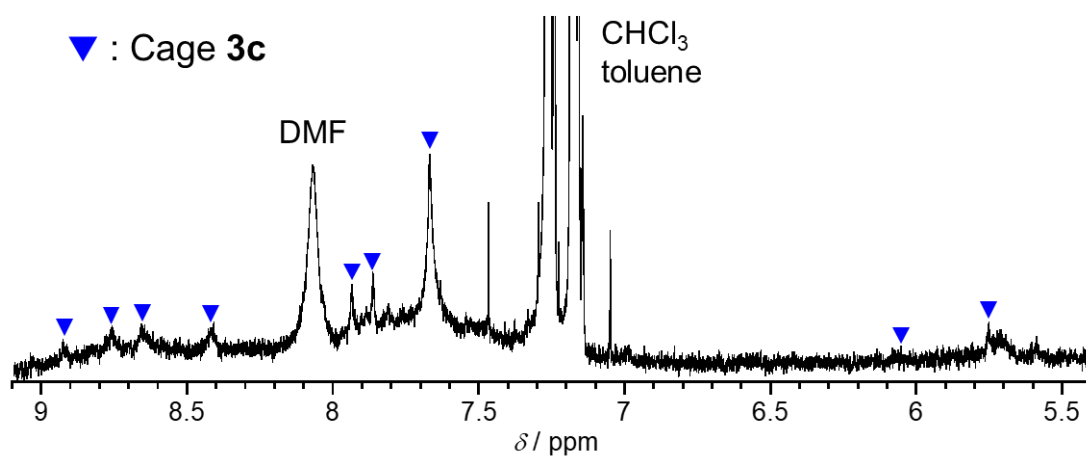


Figure 2-9.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of crude product of Yamamoto coupling of precage **23c** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 2.2.7. ケージ誘導体の分光学的性質

合成したケージ誘導体 **3** について、UV-vis 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルをトルエン中で測定した (Figure 2-10, Table 2-7). UV-vis 吸収スペクトルでは、ケージ **3a** は 315 (356000), 333 (254000), 346 (197000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)などに吸収帯を持つ。また、蛍光スペクトルでは、451, 481, 516 nm に強い発光バンドを示した。どちらのスペクトルにおいても、置換基による吸収および発光バンドの変化はほとんど見られず、光学的性質に及ぼす置換基効果は小さかった。続いて、蛍光の特性を調べるため、絶対量子収率と蛍光寿命を測定した。絶対量子収率  $\Phi_f$  は **3a** (0.66), **3b** (0.32), **3c** (0.36)であり、これらの値は **2** (0.28)と比べて大きい。特に **3a** は強い発光性を示した。蛍光寿命  $\tau_f$  は **3a** (14.2 ns), **3b** (11.1 ns), **3c** (13.8 ns)であり、これらの値は **2** (9.3 ns)よりもやや長くなった。

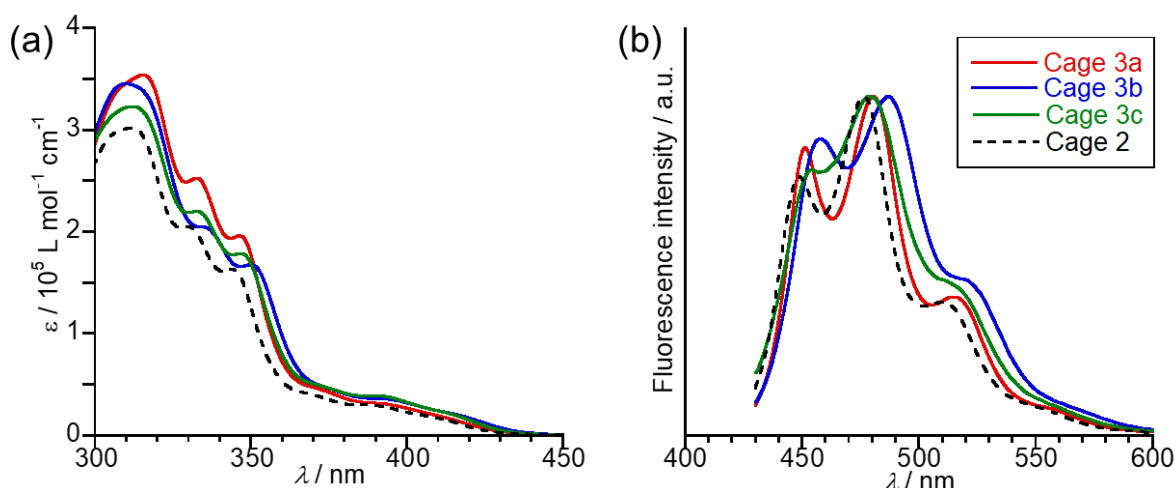


Figure 2-10. (a) UV-vis absorption and (b) FL spectra ( $\lambda_{ex}$  425 nm) of cages **3a–c** in toluene at  $4.9 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Spectra of cage **2** are compiled (UV-vis:  $1.1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, FL:  $1.1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>,  $\lambda_{ex}$  420 nm).<sup>[1]</sup>

Table 2-7. UV-vis absorption and fluorescence spectral data of cages **3** and **2** in toluene at 298 K.

Cage	$\lambda_{max} (\epsilon) / \text{nm}$ <sup>[a]</sup>	$\lambda_{offset} / \text{nm}$ <sup>[b]</sup>	$\lambda_{em} / \text{nm}$	$\Phi_f$ <sup>[c]</sup>	$\tau_f / \text{ns}$	Stokes shift / cm <sup>-1</sup>
<b>3a</b>	346 (197000) 410 sh (18700)	442	451	0.66	14.2	2220
<b>3b</b>	350 (168000) 417 sh (19500)	446	458	0.32	11.1	2150
<b>3c</b>	347 (178000) 414 sh (21000)	443	454	0.36	13.8	2130
<b>2</b> <sup>[d]</sup>	344 (163000) 407 sh (17600)	440	449	0.28	9.3	2300

[a] Wavelengths and molar extinction coefficients of the absorption bands. sh: shoulder. [b] Wavelength at  $\epsilon = 1000$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. [c] Absolute fluorescence quantum yield. [d] Ref. 1.

## 2.3. まとめ

---

本章では、効率的に調製可能な 1,8-ジアリールアントラセンを用いて、新規アントラセン-トリプチセンケージ誘導体 **3** を合成した。

アントラセンの 1,8 位に導入した 2 つのアリール基の立体障害により、Hartwig-Miyaura ホウ素化が位置選択的に進行し、既報に比べてアントラセンユニットの合成を大幅に効率化することができた。また、この反応経路を利用して、種々の置換基を持つ 3 種類のアントラセンユニット **18** を合成した。トリプチセンユニット **14** についても、位置選択的なブロモ化を経由した新規経路を採用したことで合成効率が向上した。これらの 2 つのユニットから、ケージ誘導体 **3** を 2 段階の反応により得た。得られたケージ誘導体 **3** は既存のケージ **2** と類似した光学的性質を持つことが分光測定により分かった。この経路を応用することで、ケージ化合物の効率的な合成が可能となり、ケージのホスト特性を詳細に評価することが可能になった。次章以降でその結果を述べる。

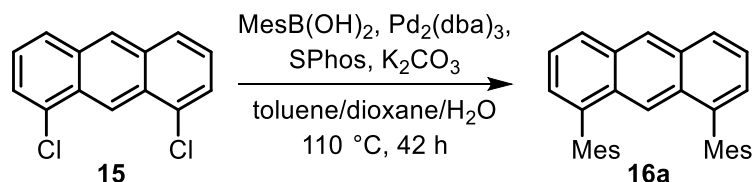
## 2.4. 実験の部

### 2.4.1. Synthesis

**General.** Melting points were measured with a Yanako Technical Science MP-500P and are uncorrected. NMR spectra were measured on a JEOL JNM-ECX500 spectrometer ( $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz) or a JEOL JNM-ECZ500 spectrometer ( $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz). High-resolution FAB mass spectra were measured on a JEOL JMS-700 MStation mass spectrometer using polystyrene as an internal reference. High-resolution FD mass spectra were measured on a JEOL JMS-T100 mass spectrometer using PFTBA (perfluorotri-*n*-butylamine for  $\text{FD}^+$ ) or polystyrene. MALDI-TOF MS spectra were measured on an AXIMA confidence mass spectrometer using Peg 4000 (Polyethylene Glycol). UV-vis spectra were measured on a JASCO V-670 spectrometer with a 10 mm cell. Fluorescence spectra were measured on a JASCO FP-6500 spectrofluorometer with a 10 mm cell. Absolute fluorescence quantum yields were recorded on a Hamamatsu photonics C9920-02. Column chromatography was carried out with Wako gel C-300 (45–75 mesh). Gel permeation chromatography (GPC) was carried out with Bio-Rad Laboratories Bio-Beads S-X1 Resin. Recycle GPC was carried out with JAIGEL-2.5HR (20 $\phi$ ×600 mm) and JAIGEL-2HR (20 $\phi$ ×600 mm) columns with  $\text{CHCl}_3$  eluent.

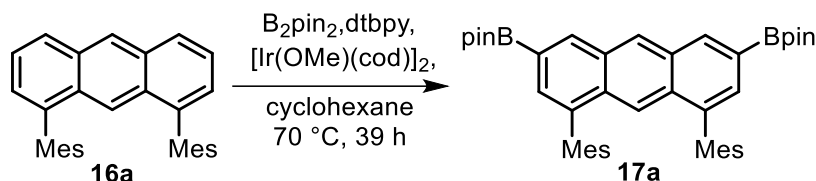
#### (a) Synthesis of anthracene unit **18a**

##### 1,8-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)anthracene (**16a**)<sup>[7]</sup>



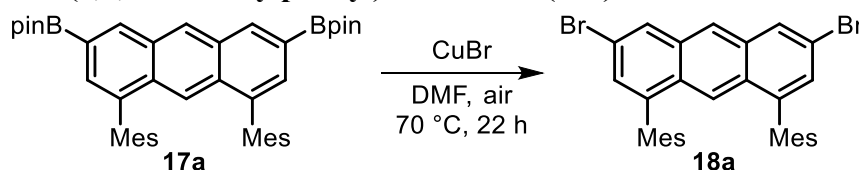
A solution of 1,8-dichloroanthracene (**15**) (5.02 g, 20.3 mmol), 2,4,6-trimethylphenylboronic acid (10.0 g, 61.0 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.185 g, 0.202 mmol), SPhos (0.167 g, 0.407 mmol), and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.51 g, 60.8 mmol) in a degassed mixture of toluene (50 mL), 1,4-dioxane (25 mL), and H<sub>2</sub>O (25 mL) was stirred at 110 °C for 42 h under a N<sub>2</sub> atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with H<sub>2</sub>O (50 mL). The organic materials were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL×3). The combined organic layer was washed with H<sub>2</sub>O (20 mL × 2) and brine (20 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:1 eluent. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a pale yellow solid. Yield 6.67 g (79%); mp 198–200 °C; *R*<sub>f</sub> 0.15 (hexane);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.72 (s, 12H), 2.31 (s, 6H), 6.81 (s, 4H), 7.14 (s, 1H), 7.22 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.50 (dd, *J* = 8.8, 6.8 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.49 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.92, 20.94, 122.67, 125.34, 126.25, 126.92, 127.45, 130.53, 131.87, 136.06, 136.42, 139.26 (two aromatic signals were overlapped); HRMS (FD): *m/z* calc for C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>: 414.2348 [*M*]<sup>+</sup>; found: *m/z* 414.2357.

### 3,6-Bis(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,8-bis(2,4,6-trimethylphenyl)anthracene (**17a**)<sup>[5]</sup>



A solution of **16a** (2.70 g, 6.51 mmol), bis(pinacolato)diboron (4.14 g, 16.3 mmol),  $[Ir(OMe)(cod)]_2$  (0.217 g, 0.327 mmol), and 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridyl (dtbpy, 0.174 g, 0.647 mmol) in anhydrous cyclohexane (81 mL) was stirred at 70 °C for 39 h under an Ar atmosphere in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the solvent was evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with  $CH_2Cl_2$  eluent. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a pale yellow solid. Yield 4.32 g (>99%); mp 296–297 °C;  $R_f$  0.55 (AcOEt/hexane 1:5);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (s, 24H), 1.70 (s, 12H), 2.28 (s, 6H), 6.77 (s, 4H), 7.13 (s, 1H), 7.54 (s, 2H), 8.55 (s, 2H), 8.59 (s, 1H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 20.03, 20.93, 24.65, 83.88, 122.17, 125.74, 127.36, 128.76, 129.57, 131.20, 132.47, 136.01, 136.14, 136.29, 136.34, 138.25 (one aliphatic signal was overlapped); HRMS (FAB):  $m/z$  calc for  $C_{44}H_{52}^{10}B_2O_4$ : 666.4052 [ $M$ ]<sup>+</sup>; found:  $m/z$  666.4066.

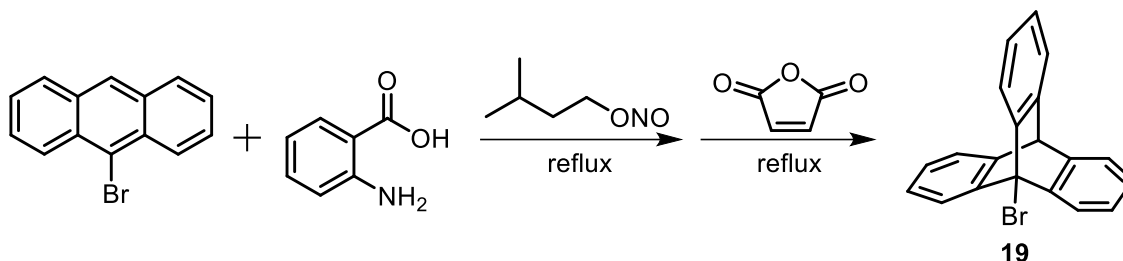
### 3,6-Dibromo-1,8-bis(2,4,6-trimethylphenyl)anthracene (**18a**)<sup>[8]</sup>



A suspension of **17a** (5.01 g, 7.51 mmol) and CuBr (6.46 g, 45.1 mmol) in anhydrous DMF (100 mL) was stirred at 70 °C for 22 h under ambient atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with  $H_2O$  (100 mL). The crude product was passed through a short pad of silica gel with hexane eluent. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a pale yellow solid. Yield 3.11 g (72%); mp 235–236 °C;  $R_f$  0.13 (hexane);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.71 (s, 12H), 2.29 (s, 6H), 6.79 (s, 4H), 7.07 (s, 1H), 7.32 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 8.16 (s, 2H), 8.29 (s, 1H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 19.90, 20.94, 120.26, 123.67, 124.59, 127.60, 128.55, 128.99, 129.09, 133.08, 134.30, 136.17, 137.06, 141.65; HRMS (FD):  $m/z$  calc for  $C_{32}H_{28}^{79}Br_2$ : 570.0558 [ $M$ ]<sup>+</sup>; found:  $m/z$  570.0562.

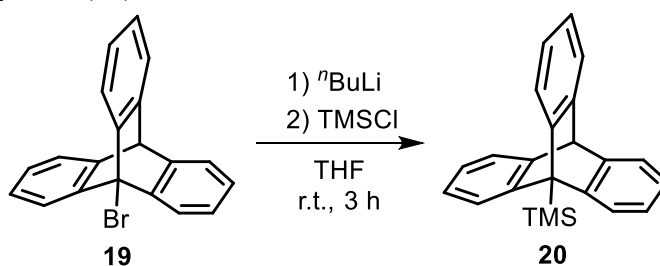
(b) Synthesis triptycene unit **14**

**9-Bromotriptycene (19)** <sup>[2]</sup>



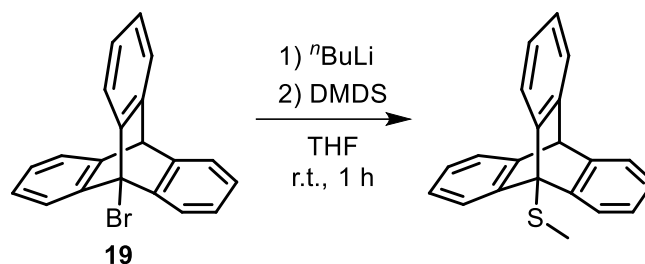
9-Bromoanthracene (8.00 g, 31.1 mmol) and isopentyl nitrite (4.70 mL, 35.3 mmol) were dissolved in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (130 mL) and this solution was refluxed under Ar atmosphere. To the solution was added a solution of anthranilic acid (4.44 g, 32.4 mmol) in acetone (32 mL) over 4 h under reflux. After the complete of the addition, the mixture was refluxed for further 30 min. After cooling to room temperature, the solvent was removed by evaporation. The residue was heated with maleic anhydride (4.48 g, 45.7 mmol) in xylene (65 mL) under reflux for 30 min. After cooling to room temperature, the solvent was removed by evaporation. The residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (140 mL). This solution was washed with KOH aq. (15%, 40 mL × 3) and brine (40 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The obtained dark residue was washed with hot ethanol to give a yellow solid. Yield 4.74 g (46%); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.43 (s, 1H), 7.03–7.09 (m, 6H), 7.35–7.41 (m, 3H), 7.76–7.82 (m, 3H).

**9-(Trimethylsilyl)triptycene (20)** <sup>[6]</sup>



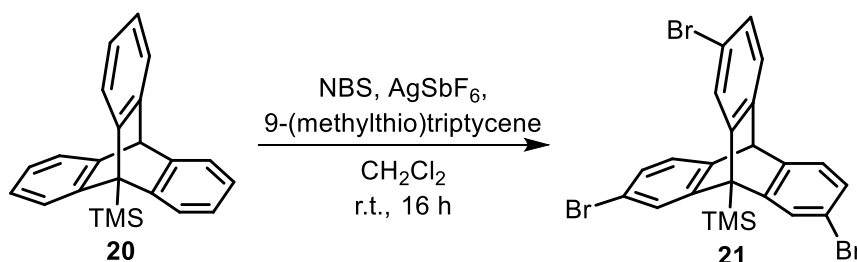
To a solution of **19** (8.49 g, 25.5 mmol) in anhydrous THF (130 mL) was added *n*-butyllithium (20.0 mL of 1.57 mol L<sup>-1</sup> hexane solution, 30.6 mmol) at -78 °C under N<sub>2</sub> atmosphere. After this solution was stirred at that temperature for 1 h, chlorotrimethylsilane (4.0 mL, 30.6 mmol) was added. This solution was warmed up to room temperature and stirred for 3 h. The reaction was quenched with conc. NH<sub>4</sub>Cl aq. (100 mL). The organic materials were extracted with CHCl<sub>3</sub> (50 mL × 3). The combined organic layer was washed with brine (50 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was washed with MeOH to give a white solid. Yield 7.48 g (90%); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.760 (s, 9H), 5.33 (s, 1H), 6.98 (dt, *J* = 6.0, 1.0 Hz, 3H), 6.95 (dt, *J* = 6.1, 2.0 Hz, 6H), 7.39 (dd, *J* = 6.0, 2.0 Hz, 3H), 7.45 (dd, *J* = 7.0, 2.0 Hz, 3H).

### 9-(Methylthio)tritycene <sup>[14]</sup>



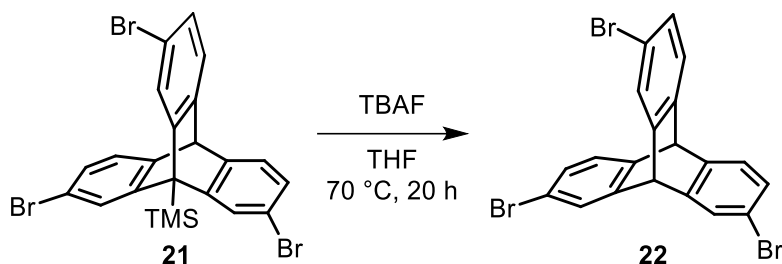
To a solution of **19** (0.200 g, 0.600 mmol) in anhydrous THF (4.3 mL) was added *n*-butyllithium (0.45 mL of 1.56 mol L<sup>-1</sup> hexane solution, 0.72 mmol) at -78 °C under Ar atmosphere. After this solution was stirred at that temperature for 1 h, dimethyl disulfide (0.0677 g in 0.7 mL THF, 0.719 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 30 min and at room temperature for 30 min. The reaction was quenched with conc. NH<sub>4</sub>Cl aq. (5 mL). The organic materials were extracted with AcOEt (5 mL × 3). The combined organic layer was washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with AcOEt/hexane 1:10 eluent. The yellow solid was further purified by recrystallization from hexane/THF to give white crystals. Yield 0.116 g (64%); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.57 (s, 3H), 5.37 (s, 1H), 7.02 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 7.06 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 7.39 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 7.60 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H).

### 2,7,14-Tribromo-9-(trimethylsilyl)tritycene (**21**) <sup>[6]</sup>



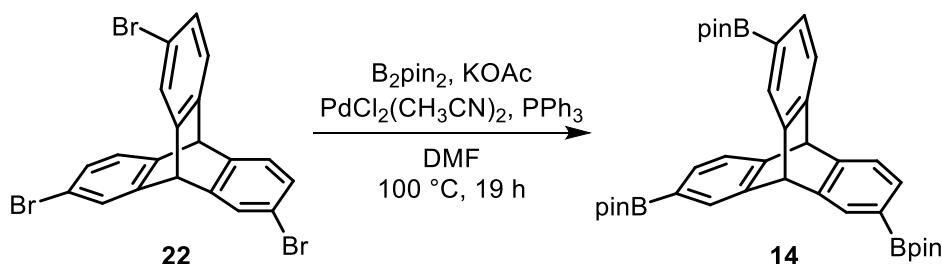
A solution of **20** (7.50 g, 23.0 mmol), 9-(methylthio)tritycene (0.0698 g, 0.232 mmol), NBS (12.5 g, 70.2 mmol), and AgSbF<sub>6</sub> (1.6 mL of 0.145 mol L<sup>-1</sup> 1,2-dichloroethane solution, 0.230 mmol) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (290 mL) was stirred at room temperature for 16 h under N<sub>2</sub> atmosphere. The reaction was quenched with conc. NaHCO<sub>3</sub> aq. (100 mL). The organic materials were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL × 3). The combined organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with CHCl<sub>3</sub> eluent. The crude product was further purified by recrystallization from CHCl<sub>3</sub>/MeOH to give white crystals. Yield 5.98 g (53%); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.78 (s, 9H), 5.24 (s, 1H), 7.15 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 3H), 7.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 3H), 7.55 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H).

### 2,7,14-Tribromotriptycene (**22**)<sup>[6]</sup>



To a solution of **21** (7.00 g, 12.4 mmol) in anhydrous THF (240 mL) was added TBAF (18.6 mL of 1.00 mol L<sup>-1</sup> THF solution, 18.6 mmol). The reaction mixture was stirred at 70 °C for 20 h under N<sub>2</sub> atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with water (100 mL). The organic materials were extracted with CHCl<sub>3</sub> (100 mL × 3). The combined organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:3 eluent to give a white solid. Yield 6.06 g (99%); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.28 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 7.15 (dd, *J* = 1.8, 7.8 Hz, 3H), 7.23 (d, *J* = 7.6 Hz, 3H), 7.52 (d, *J* = 1.6 Hz, 3H).

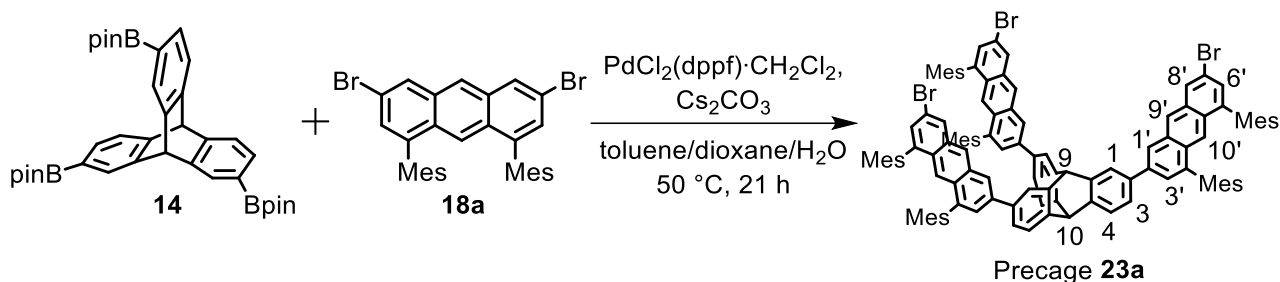
### 2,7,14-Tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)triptycene (**14**)<sup>[6]</sup>



A solution of **22** (5.95 g, 12.1 mmol), bis(pinacolato)diboron (13.0 g, 51.2 mmol), KOAc (9.00 g, 91.7 mmol), PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (0.287 g, 1.11 mmol), and PPh<sub>3</sub> (0.578 mg, 2.20 mmol) in anhydrous DMF (120 mL) was stirred at 100 °C for 19 h under N<sub>2</sub> atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with water (120 mL). The crude product was filtered through a short pad of silica gel eluting with AcOEt/hexane 1:3 eluent to give a white solid. Yield 5.21 g (68%); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28 (s, 36H), 5.43 (s, 1H), 5.48 (s, 1H), 7.37 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 7.44 (dd, *J* = 7.3, 0.8 Hz, 3H), 7.77 (s, 3H).

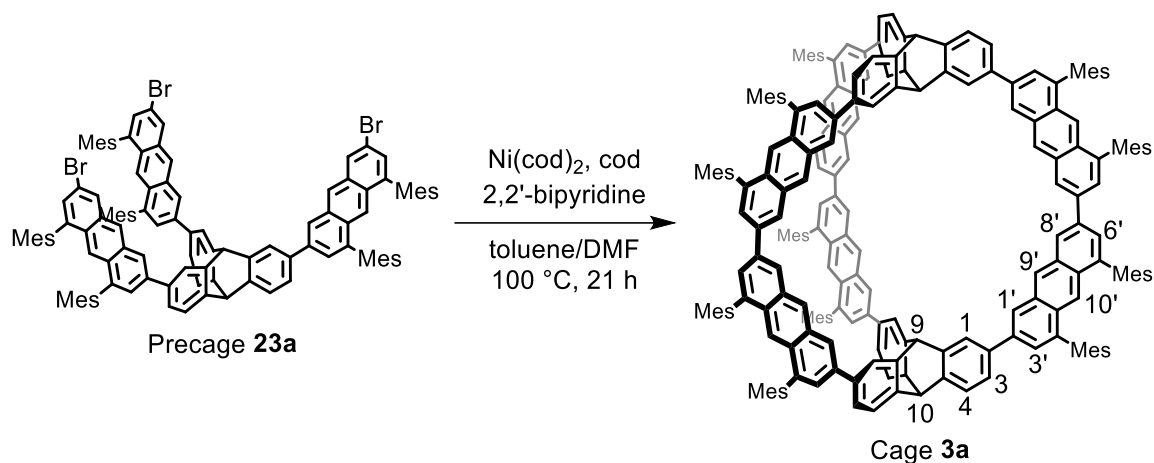
(c) Synthesis of cage **3a**

**Precaige 23a**



All solvents were degassed by bubbling  $\text{N}_2$  gas immediately before use. A solution of **14** (0.203 g, 0.322 mmol), **18a** (1.66 g, 2.89 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (78.2 mg, 95.8  $\mu\text{mol}$ ), and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0.782 g, 2.37 mmol) in a mixture of toluene (25 mL), dioxane (10 mL), and  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) was stirred at  $50\text{ }^\circ\text{C}$  for 21 h under a  $\text{N}_2$  atmosphere in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with  $\text{H}_2\text{O}$  (40 mL). The organic materials were extracted with toluene (40 mL  $\times$  3). The combined organic layer was washed with brine (40 mL), dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane 1:4 eluent. The starting material **18a** (1.04 g, 1.82 mmol) was recovered as a less polar fraction. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a yellow solid. Yield 0.227 g (41%); mp  $>300\text{ }^\circ\text{C}$  (dec);  $R_f$  0.39 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane 1:3);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.73 (s, 18H; *o*-Me), 1.74 (s, 18H; *o*-Me), 2.31 (s, 18H; *p*-Me), 5.64 (s, 1H; 10-H), 5.71 (s, 1H; 9-H), 6.81 (s, 12H; *m*-H), 7.11 (s, 3H; 10'-H), 7.29 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3H; 6'-H), 7.46 (dd,  $J$  = 7.5, 1.5 Hz, 3H; 3-H), 7.52 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3H; 3'-H), 7.58 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 3H; 4-H), 7.90 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3H; 1-H), 8.14 (s, 3H; 1'-H), 8.16 (s, 3H; 8'-H), 8.40 (s, 3H; 9'-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.90, 19.98, 20.93, 53.10, 54.73, 119.55, 123.02, 124.06, 124.17, 124.55, 125.72, 126.03, 127.54, 127.57, 128.54, 128.96, 129.89, 132.72, 132.89, 134.59, 135.59, 136.21, 136.32, 136.65, 136.94, 138.26, 138.35, 140.02, 141.57, 144.26, 145.73 (one aliphatic and two aromatic signals were overlapped); HRMS (FD):  $m/z$  calc for  $\text{C}_{116}\text{H}_{95}^{79}\text{Br}_3$ : 1724.4984 [ $M$ ] $^+$ ; found:  $m/z$  1724.5012.

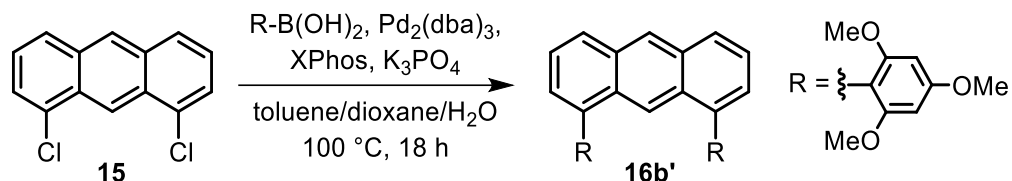
### Cage 3a



All solvents were degassed by bubbling Ar gas immediately before use. A solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (0.225 g, 0.817 mmol), 1,5-cyclooctadiene (85.3  $\mu$ L, 0.694 mmol), and 2,2'-bipyridine (0.114 g, 0.729 mmol) in a mixture of anhydrous toluene (15 mL) and anhydrous DMF (8.5 mL) was stirred at 80 °C for 30 min under an Ar atmosphere. A solution of precage **23a** (0.301 g, 0.174 mmol) in toluene (28 mL) was added to the solution, and the whole was stirred at 100 °C for 21 h in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with conc. HCl (8.0 mL). The organic materials were extracted with toluene (10 mL  $\times$  3). The combined organic solution was washed with brine (10 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:1 eluent. This crude product was purified by recycle GPC with CHCl<sub>3</sub> eluent and fractions containing the desired product were collected (Figure 2-3). The residue was washed with MeOH and then with hexane to give the desired product as a yellow solid. Yield 37.5 mg (15%); mp 271–272 °C (dec); *R*<sub>f</sub> 0.72 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:1); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.77 (s, 36H; *o*-Me), 1.81 (s, 36H; *o*-Me), 2.31 (s, 18H; *p*-Me), 2.32 (s, 18H; *p*-Me), 5.67 (s, 2H; 10-H), 6.06 (s, 2H; 9-H), 6.83 (s, 12H; *m*-H), 6.85 (s, 12H; *m*-H), 7.16 (s, 6H; 10'-H), 7.60 (m, 18H; 3,4,6'-H), 7.67 (s, 6H; 3'-H), 8.45 (s, 6H; 1-H), 8.54 (s, 6H; 8'-H), 8.64 (s, 6H; 1'-H), 8.83 (s, 6H; 9'-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.00, 20.06, 20.93, 52.83, 55.36, 122.35, 123.00, 123.08, 124.32, 124.54, 125.35, 125.86, 127.27, 127.57, 128.89, 130.13, 130.23, 132.68, 132.77, 135.88, 135.91, 135.98, 136.40, 136.50, 136.61, 136.66, 136.69, 138.63, 140.03, 140.09, 144.23, 145.87 (one aliphatic and one aromatic signals were overlapped); UV-vis (toluene):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 315 (356000), 333 (254000), 346 (197000), 372 (46200, sh), 391 (32100, sh), 410 nm (187000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, sh); FL (toluene):  $\lambda_{em}$  451, 481, 516 nm ( $\lambda_{ex}$  425 nm,  $\Phi_f$  0.66,  $\tau_f$  14.2 ns); HRMS (FD): *m/z* calc for C<sub>232</sub>H<sub>190</sub>: 2975.4868 [*M*]<sup>+</sup>; found: *m/z* 2975.4837.

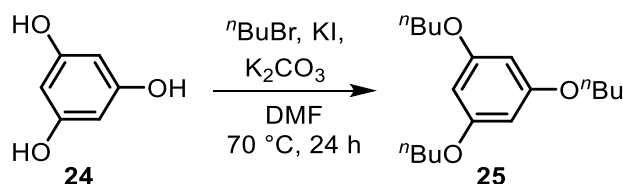
(d) Synthesis of cage **3b**

### 1,8-Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)anthracene (**16b'**)



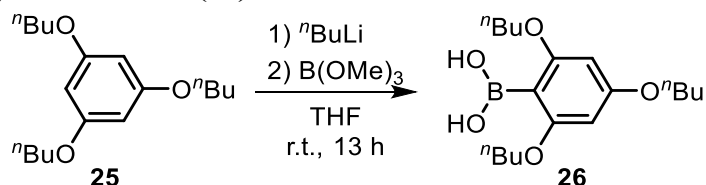
A solution of 1,8-dichloroanthracene (**15**) (0.302 g, 1.22 mmol), 2,4,6-trimethoxyphenylboronic acid (0.771 g, 3.64 mmol),  $Pd_2(dba)_3$  (11.9 mg, 13.0  $\mu\text{mol}$ ), XPhos (23.8 mg, 49.9  $\mu\text{mol}$ ), and  $K_3PO_4$  (1.03 g, 4.87 mmol) in a degassed mixture of toluene (6 mL), 1,4-dioxane (3 mL), and  $H_2O$  (3 mL) was stirred at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  for 18 h under  $N_2$  atmosphere. After evaporation, the residue was washed with  $H_2O$ , hexane and  $CH_2Cl_2$  to give the desired product as a pale green solid. Yield 0.437 g (73%);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.42$  (s, 12H), 3.90 (s, 6H), 6.14 (s, 4H), 7.30 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 7.47 (dd,  $J = 6.8, 9.0$  Hz, 2H), 7.55 (s, 1H), 7.97 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 8.43 (s, 1H).

### 1,3,5-Tributoxybenzene (**25**)<sup>[11]</sup>



A solution of 1,3,5-trihydroxybenzene (**24**) (10.0 g, 79.3 mmol), 1-bromobutane (48.9 g, 357 mmol), KI (2.61 g, 15.7 mmol), and  $K_2CO_3$  (66.0 g, 478 mmol) in anhydrous DMF (130 mL) was stirred at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h under  $N_2$  atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with  $H_2O$  (130 mL). The organic materials were extracted with hexane (15 mL  $\times$  3), dried over  $Na_2SO_4$ , and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with AcOEt/hexane 1:20 eluent to give the desired product as colorless oil. Yield 19.0 g (81%);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.96$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 9H), 1.43–1.51 (m, 6H), 1.74 (quint,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 3.91 (t,  $J = 6.5$  Hz, 6H), 6.06 (s, 3H).

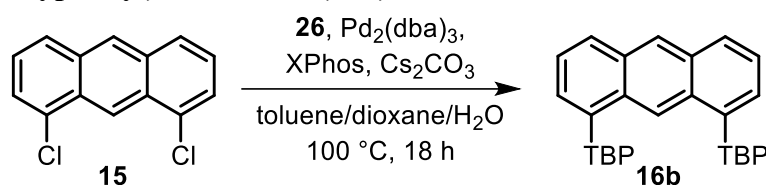
### 2,4,6-Tributoxyphenylboronic acid (**26**)<sup>[10]</sup>



To a solution of **25** (10.0 g, 34.1 mmol) in anhydrous THF (100 mL) was added *n*-butyllithium (19.3 mL of a 2.64 mol  $L^{-1}$  hexane solution, 50.9 mmol) at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  under a  $N_2$  atmosphere. After this solution was stirred at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h, trimethyl borate (7.6 mL, 67.9 mmol) was added at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  and the whole was stirred for 1 h. This solution was warmed up to room temperature and stirred for 13 h. After cooling to  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , the reaction mixture was quenched with  $H_2O$  (50 mL). After stirred for 1 h at

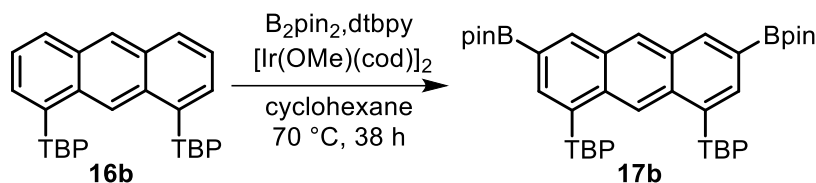
room temperature, the reaction mixture was treated with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) and H<sub>2</sub>O (100 mL), and stirred for 1 h. The organic materials were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL × 3). The combined organic layer was washed with brine (100 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was washed with hexane to give the desired product as a white solid. Yield 6.10 g (53%); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.97–1.00 (m, 9H), 1.46–1.52 (m, 6H), 1.75–1.86 (m, 6H), 3.98 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 6.14 (s, 2H), 7.17 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 13.71, 18.68, 18.71, 30.74, 30.89, 67.09, 67.35, 91.95, 161.20, 162.77 (one aliphatic and one aromatic signals were not observed); HRMS (FD): *m/z* calc for C<sub>18</sub>H<sub>31</sub><sup>10</sup>BO<sub>5</sub> 337.2301 [*M*]<sup>+</sup>; found: *m/z* 337.2318.

### 1,8-Bis(2,4,6-tributoxyphenyl)anthracene (16b)



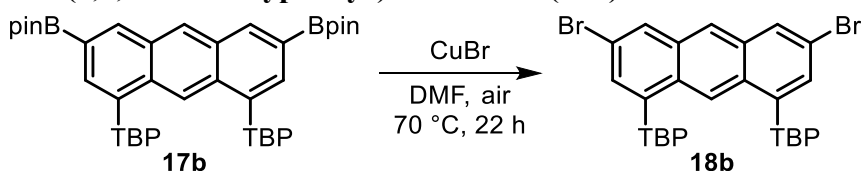
A solution of 1,8-dichloroanthracene (**15**) (1.20 g, 4.86 mmol), **26** (4.98 g, 14.7 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (45.9 mg, 50.1 μmol), XPhos (94.9 mg, 0.199 mmol), and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.10 g, 12.6 mmol) in a degassed mixture of toluene (24 mL), 1,4-dioxane (12 mL), and H<sub>2</sub>O (12 mL) was stirred at 100 °C for 18 h under a N<sub>2</sub> atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with H<sub>2</sub>O (24 mL). The organic materials were extracted with CHCl<sub>3</sub> (15 mL × 3). The combined organic layer was washed with brine (15 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluent. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a white solid. Yield 2.61 g (71%); mp 91–93 °C; *R*<sub>f</sub> 0.59 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:1); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.58 (t, *J* = 7.5 Hz, 12H), 0.83–0.98 (m, 8H), 1.06 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 1.22 (quint, *J* = 7.0 Hz, 8H), 1.58 (sext, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.84 (quint, *J* = 7.0 Hz, 4H), 3.39 (dt, *J* = 12.0, 8.0 Hz, 4H), 3.71 (dt, *J* = 12.0, 8.0 Hz, 4H), 4.00 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 6.10 (s, 4H), 7.28 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.43 (dd, *J* = 8.0, 6.5 Hz, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.93 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.38 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.59, 13.96, 18.79, 19.38, 31.00, 31.59, 67.82, 68.09, 92.23, 111.17, 124.47, 124.57, 125.30, 126.72, 127.28, 130.56, 131.54, 132.94, 158.41, 160.17; HRMS (FD): *m/z* calc for C<sub>50</sub>H<sub>66</sub>O<sub>6</sub>: 762.4859 [*M*]<sup>+</sup>; found: *m/z* 762.4852.

### 3,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,8-bis(2,4,6-tributoxyphenyl)-anthracene (17b)



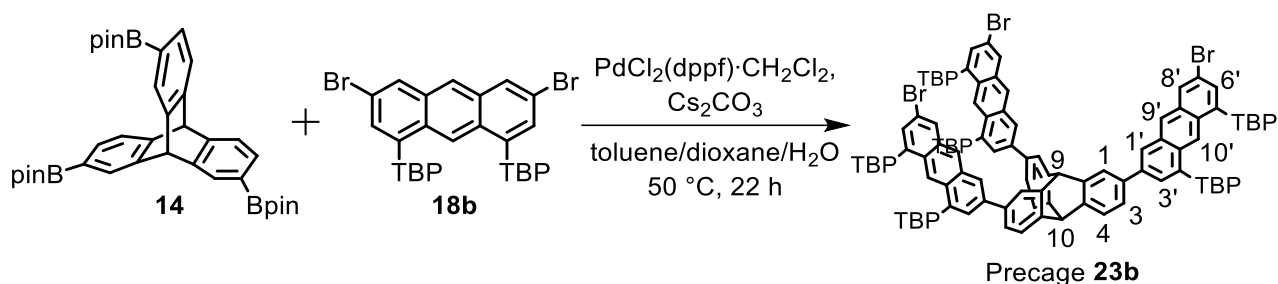
A solution of **16b** (2.70 g, 3.54 mmol), bis(pinacolato)diboron (2.26 g, 8.89 mmol),  $[Ir(OMe)(cod)]_2$  (59.5 mg, 89.8  $\mu$ mol), and 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridyl (48.0 mg, 0.179 mmol) in anhydrous cyclohexane (17 mL) was stirred at 70 °C for 38 h under an Ar atmosphere in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the solvent was evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with  $CH_2Cl_2$  eluent. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a white solid. Yield 3.46 g (97%); mp 135–139 °C;  $R_f$  0.29 ( $CH_2Cl_2$ /hexane 1:5);  $^1H$  NMR: (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 0.58 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 12H), 0.86–0.98 (m, 8H), 1.05 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 6H), 1.20 (quint,  $J$  = 7.0 Hz, 8H), 1.38 (s, 24H), 1.58 (sext,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 1.83 (quint,  $J$  = 7.0 Hz, 4H), 3.37 (dt,  $J$  = 12.0, 8.0 Hz, 4H), 3.70 (dt,  $J$  = 12.0, 8.0 Hz, 4H), 3.99 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4H), 6.07 (s, 4H), 7.68 (s, 2H), 7.73 (s, 1H), 8.49 (s, 2H), 8.50 (s, 1H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.66, 13.95, 18.78, 19.36, 24.92, 31.00, 31.57, 67.82, 67.88, 83.53, 92.09, 111.03, 124.26, 124.61, 128.06, 130.92, 131.51, 132.01, 132.31, 136.33, 158.37, 160.01; HRMS (FAB):  $m/z$  calc for  $C_{62}H_{88}^{10}B_2O_{10}$ : 1014.6564  $[M]^+$ ; found:  $m/z$  1014.6583.

### 3,6-Dibromo-1,8-bis(2,4,6-tributoxyphenyl)anthracene (18b)



A suspension of **17b** (3.40 g, 3.35 mmol) and CuBr (3.91 g, 27.3 mmol) in anhydrous DMF (45 mL) was stirred at 70 °C for 12 h under ambient atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with  $H_2O$  (45 mL). The crude product was passed through a short pad of silica gel with AcOEt/hexane 1:20 eluent and purified by gel permeation chromatography with  $CHCl_3$  eluent. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a pale yellow solid. Yield 1.68 g (54%); mp 87–89 °C;  $R_f$  0.56 ( $CH_2Cl_2$ /hexane 1:1);  $^1H$  NMR: (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 0.63 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 12H), 0.88–1.02 (m, 8H), 1.05 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H), 1.24 (quint,  $J$  = 7.0 Hz, 8H), 1.58 (sext,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 1.83 (quint,  $J$  = 7.0 Hz, 4H), 3.39 (dt,  $J$  = 12.0, 8.0 Hz, 4H), 3.72 (dt,  $J$  = 12.0, 8.0 Hz, 4H), 3.99 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4H), 6.07 (s, 4H), 7.40 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 7.70 (s, 1H), 8.08 (s, 2H), 8.18 (s, 1H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.59, 13.93, 18.87, 19.35, 30.93, 31.51, 67.84, 67.91, 91.84, 109.05, 119.37, 123.70, 125.86, 128.20, 128.83, 131.12, 132.66, 135.17, 158.21, 160.69; HRMS (FD):  $m/z$  calc for  $C_{50}H_{64}^{79}Br_2O_6$ : 918.3070  $[M]^+$ ; found:  $m/z$  918.3031.

## Precage 23b



All solvents were degassed by bubbling  $\text{N}_2$  gas immediately before use. A solution of **14** (0.100 g, 0.159 mmol), **18b** (1.30 g, 1.42 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (45.3 mg, 55.5  $\mu\text{mol}$ ), and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0.394 g, 1.21 mmol) in a mixture of toluene (12.5 mL), dioxane (5.0 mL), and  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5 mL) was stirred at  $50\text{ }^\circ\text{C}$  for 22 h under a  $\text{N}_2$  atmosphere in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL). The organic materials were extracted with toluene (10 mL  $\times$  3). The combined organic layer was washed with brine (10 mL), dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluent. This product was purified by recycle GPC with  $\text{CHCl}_3$  eluent and fractions containing the desired product were collected (Figure 2-11). After evaporation, the residue was washed with MeOH and then with hexane to give the desired product as a yellow solid. Yield 0.130 g (29%); mp  $113\text{--}114\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $R_f$  0.38 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane 1:1);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 0.51 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 0.61 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 0.82–1.01 (m, 24H;  $\text{CH}_2$ ), 1.05 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 1.16–1.27 (m, 24H;  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (sext,  $J$  = 7.5 Hz, 12H;  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (quint,  $J$  = 7.0 Hz, 12H;  $\text{CH}_2$ ), 3.35–3.42 (m, 12H;  $\text{OCH}_2$ ), 3.67–3.74 (m, 12H;  $\text{OCH}_2$ ), 3.99 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 12H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.58 (s, 1H; 10-H), 5.65 (s, 1H; 9-H), 6.07 (s, 6H;  $m$ -H), 6.08 (s, 6H;  $m$ -H), 7.34 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3H; 6'-H), 7.45 (dd,  $J$  = 1.5, 8.0 Hz, 3H; 3-H), 7.53 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 3H; 4-H), 7.59 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3H; 3'-H), 7.68 (s, 3H; 10'-H), 7.90 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3H; 1-H), 8.06 (s, 3H; 1'-H), 8.07 (s, 3H; 8'-H), 8.29 (s, 3H; 9'-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.54, 13.59, 13.92, 18.86, 19.35, 30.96, 30.99, 31.52, 31.54, 53.23, 54.99, 67.84, 68.00, 68.06, 92.03, 92.17, 109.60, 110.71, 118.63, 122.86, 123.75, 124.08, 124.21, 124.85, 124.98, 128.16, 128.23, 128.83, 129.87, 130.55, 132.33, 132.47, 133.42, 135.16, 137.44, 138.82, 144.01, 145.77, 158.28, 158.39, 160.29, 160.57 (four aliphatic signals were overlapped); HRMS (FD):  $m/z$  calc for  $\text{C}_{170}\text{H}_{203}^{79}\text{Br}_3\text{O}_{18}$ : 2769.2520 [ $M$ ] $^+$ ; found:  $m/z$  2769.2564.

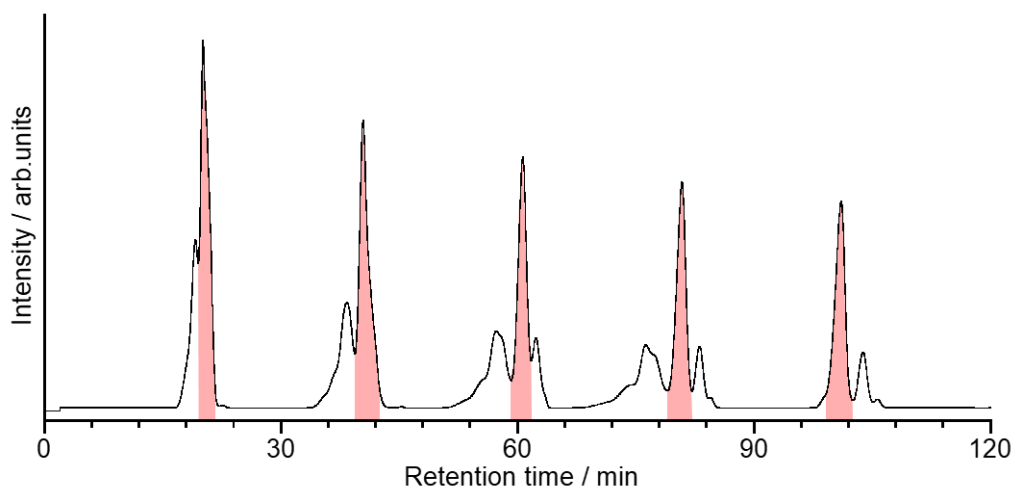
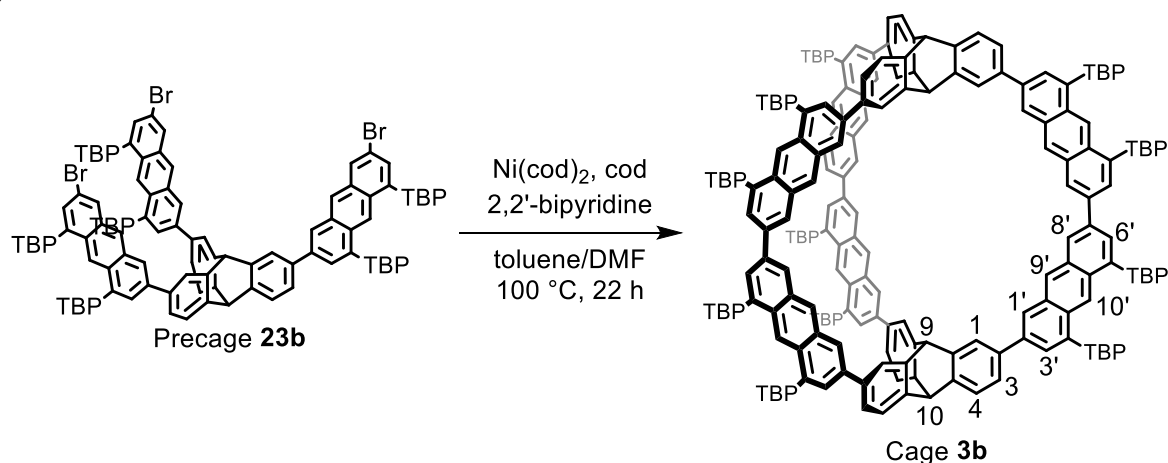


Figure 2-11. Chromatogram of recycle GPC for separation of precake **23b** with  $\text{CHCl}_3$  eluent (Flow rate:  $10 \text{ mL min}^{-1}$ ).

### Cage 3b



All solvents were degassed by bubbling Ar gas immediately before use. A solution of  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (43.8 mg, 0.159 mmol), 1,5-cyclooctadiene (18  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol), and 2,2'-bipyridine (25.9 mg, 0.166 mmol), in anhydrous toluene (3.0 mL) and anhydrous DMF (2.0 mL) was stirred at  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min under an Ar atmosphere. A solution of precake **23b** (100 mg, 36.2  $\mu\text{mol}$ ) in toluene (6.0 mL) was added to the solution, and the whole was stirred at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  for 22 h in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with conc. HCl (2.0 mL). The organic materials were extracted with toluene (10 mL  $\times$  3). The combined organic solution was washed with brine (10 mL) and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluent. This crude product was further purified by recycle GPC with  $\text{CHCl}_3$  eluent and fractions containing the desired product were collected (Figure 2-12). The residue was washed with MeOH to give the desired product as a yellow solid. Yield 13.5 mg (15%); mp  $261\text{--}262 \text{ }^\circ\text{C}$  (dec);  $R_f$  0.56 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane 1:1);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.47 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 36H;  $\text{CH}_3$ ), 0.48 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 36H;  $\text{CH}_3$ ), 0.83–0.95 (m, 48H;  $\text{CH}_2$ ), 1.04 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 1.19 (quint,  $J$  = 6.5 Hz, 24H;  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (quint,  $J$  = 6.5 Hz, 24H;  $\text{CH}_2$ ), 1.55–1.62 (m, 24H;  $\text{CH}_2$ ), 1.80–1.86 (m, 24H;  $\text{CH}_2$ ),

3.38–3.43 (m, 24H; OCH<sub>2</sub>), 3.66–3.72 (m, 24H; OCH<sub>2</sub>), 3.99 (t,  $J = 6.8$  Hz, 12H; OCH<sub>2</sub>), 4.00 (t,  $J = 6.8$  Hz, 12H; OCH<sub>2</sub>), 5.60 (s, 2H; 10-H), 6.04 (s, 2H; 9-H), 6.09 (s, 6H; *m*-H), 6.11 (s, 6H; *m*-H), 7.53 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H; 4-H), 7.62 (d,  $J = 8.0$  Hz, 6H; 3-H), 7.69 (s, 6H; 10'-H), 7.74 (s, 6H; 3', 6'-H), 8.46 (s, 6H; 1-H), 8.49 (s, 6H; 8'-H), 8.59 (s, 6H; 1'-H), 8.73 (s, 6H; 9'-H); <sup>13</sup>C NMR: (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 13.47, 13.49, 13.95, 18.84, 18.86, 19.37, 30.99, 31.02, 31.58, 53.00, 55.44, 67.86, 68.12, 68.18, 92.36, 92.41, 111.53, 122.18, 122.52, 123.13, 123.75, 123.93, 125.42, 126.37, 126.50, 127.83, 130.11, 130.18, 132.32, 132.49, 133.09, 133.27, 134.63, 137.10, 138.14, 143.90, 145.95, 158.52, 158.55, 160.03, 160.14$  (four aliphatic and one aromatic signals were overlapped); UV-vis (toluene):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 310 (345000), 335 (205000), 350 (168000), 376 (45200, sh), 393 (35800, sh), 417 nm (19500 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, sh); FL (toluene):  $\lambda_{em}$  458, 487, 520 nm ( $\lambda_{ex}$  425 nm,  $\Phi_f$  0.32,  $\tau_f$  11.1 ns); MS (MALDI):  $m/z$  calc for <sup>13</sup>C<sub>3<sup>12</sup>C<sub>340</sub>H<sub>406</sub>O<sub>36</sub>: 5068.0 [ $M$ ]<sup>+</sup>; found:  $m/z$  5068.2 (Figure 2-13).</sub>

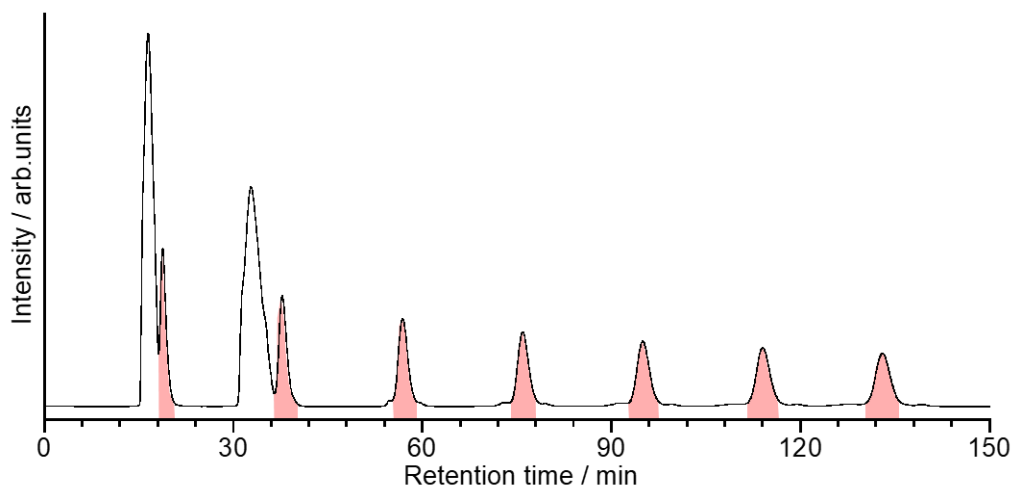


Figure 2-12. Chromatogram of recycle GPC for separation of cage **3b** with CHCl<sub>3</sub> eluent (Flow rate: 10 mL min<sup>-1</sup>).

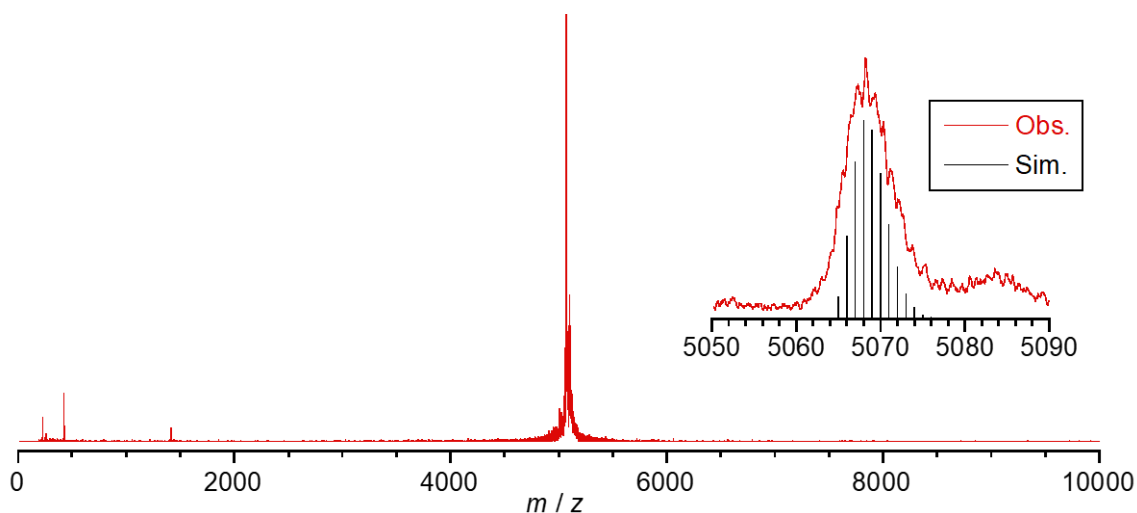
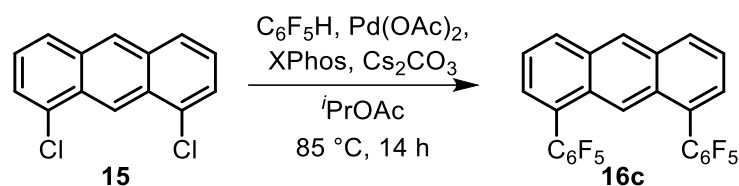


Figure 2-13. MALDI-TOF mass spectrum of cage **3b** (simulated for C<sub>343</sub>H<sub>406</sub>O<sub>36</sub>).

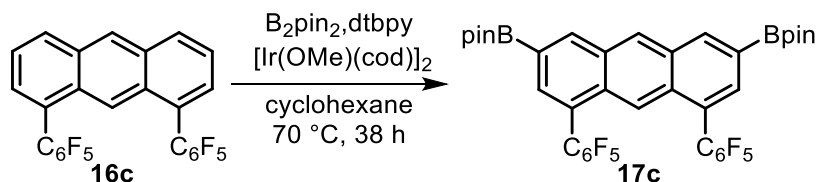
(e) Synthesis of cage **3c**

### 1,8-Bis(pentafluorophenyl)anthracene (**16c**)<sup>[12]</sup>



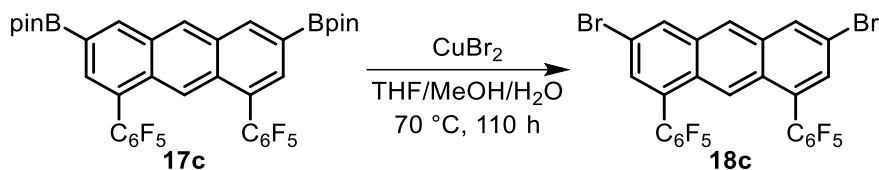
A solution of 1,8-dichloroanthracene (**15**) (1.01 g, 4.09 mmol), pentafluorobenzene (4.5 mL, 40.5 mmol),  $Pd(OAc)_2$  (91.6 mg, 0.408 mmol), XPhos (0.390 g, 0.817 mmol), and  $Cs_2CO_3$  (5.29 g, 16.2 mmol) in anhydrous  $iPrOAc$  (40 mL) was stirred at  $85\text{ }^\circ\text{C}$  for 14 h under a  $N_2$  atmosphere. After cooling to room temperature, the solvent was evaporated. The crude product was filtrated through Celite with  $CH_2Cl_2$  (50 mL) eluent. The combined organic layer was washed with  $H_2O$  ( $20\text{ mL} \times 2$ ) and then with brine (20 mL), dried over  $Na_2SO_4$ , and evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with  $CH_2Cl_2$ /hexane 1:1 eluent. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a yellow solid. Yield 1.67 g (80%); mp  $202\text{--}204\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $R_f$  0.13 (hexane);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.50$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.60 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.61 (s, 1H), 8.19 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 8.64 (s, 1H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 113.87$  (t,  $J_{CF} = 21$  Hz), 120.71, 124.02, 125.13, 128.15, 129.62, 129.65, 130.36, 131.71, 137.70 (dt,  $J_{CF} = 255, 14$  Hz), 140.89 (dt,  $J_{CF} = 261, 13$  Hz), 144.52 (d,  $J_{CF} = 247$  Hz); HRMS (FD):  $m/z$  calc for  $C_{26}H_8F_{10}$ : 510.0466 [ $M$ ]<sup>+</sup>; found:  $m/z$  510.0467.

### 3,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,8-bis(pentafluorophenyl)anthracene (**17c**)



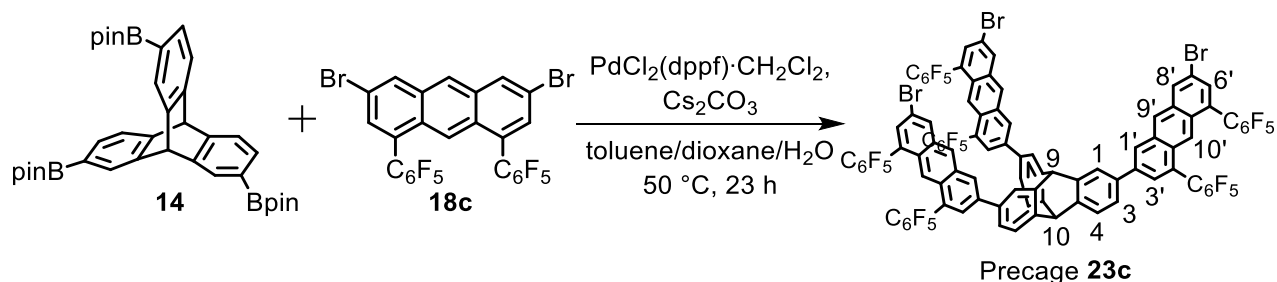
A solution of **16c** (2.50 g, 4.89 mmol), bis(pinacolato)diboron (3.12 g, 12.3 mmol),  $[Ir(OMe)(cod)]_2$  (97.4 mg, 0.146 mmol), and 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridyl (78.0 mg, 0.291 mmol) in anhydrous cyclohexane (50 mL) was stirred at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  for 38 h under an Ar atmosphere in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the solvent was evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with  $CH_2Cl_2$  eluent to give the desired product as a yellow solid. Yield 3.73 g (>99%); mp  $213\text{--}216\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $R_f$  0.42 (AcOEt/hexane 1:5);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.41$  (s, 24H), 7.58 (s, 1H), 7.83 (s, 2H), 8.72 (s, 3H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 24.94, 84.38, 113.99$  (t,  $J_{CF} = 16$  Hz), 120.26, 123.13, 125.85, 130.43, 131.16, 131.40, 133.97, 137.62 (dt,  $J_{CF} = 252, 14$  Hz), 139.45, 140.76 (dt,  $J_{CF} = 256, 14$  Hz), 144.52 (d,  $J_{CF} = 252$  Hz); HRMS (FAB):  $m/z$  calc for  $C_{38}H_{30}^{10}B_2F_{10}O_4$ : 762.2171 [ $M$ ]<sup>+</sup>; found:  $m/z$  762.2183.

### 3,6-Dibromo-1,8-bis(pentafluorophenyl)anthracene (**18c**)<sup>[9]</sup>



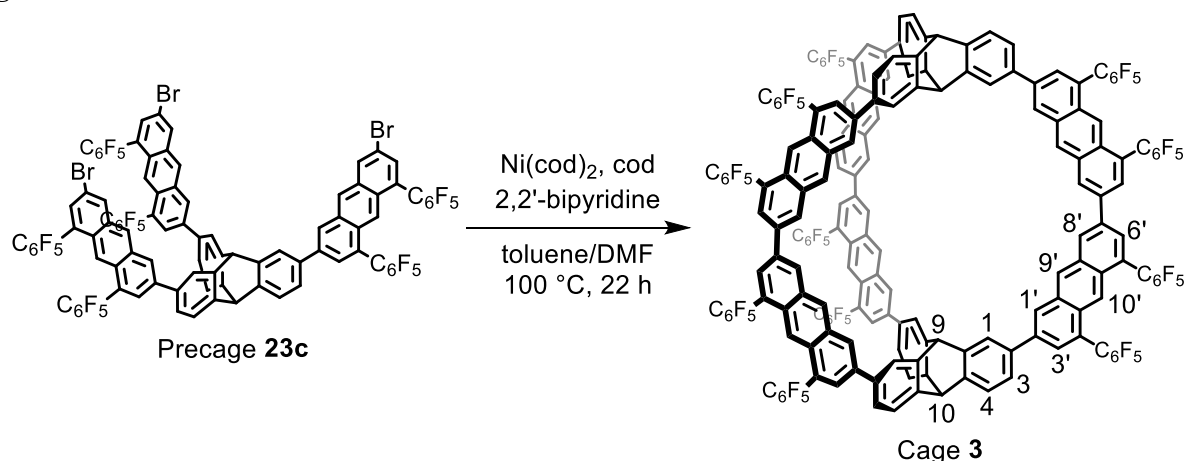
A suspension of **17c** (2.00 g, 2.63 mmol) and CuBr<sub>2</sub> (4.22 g, 21.2 mmol) in a mixture of THF (160 mL), MeOH (40 mL), and H<sub>2</sub>O (80 mL) was stirred at 70 °C for 110 h. After cooling to room temperature, the organic materials were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL × 3). The combined organic layer was washed with brine (50 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was passed through a short pad of silica gel with CHCl<sub>3</sub> eluent to give the desired product as a yellow solid. Yield 1.46 g (83%); mp 251–252 °C; *R*<sub>f</sub> 0.17 (hexane); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.55 (s, 1H), 7.60 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.35 (s, 2H), 8.44 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 112.20 (t, *J*<sub>CF</sub> = 18 Hz), 119.64, 121.71, 126.03, 126.31, 128.14, 131.84, 132.88, 133.07, 137.76 (dt, *J*<sub>CF</sub> = 255, 15 Hz), 141.29 (d, *J*<sub>CF</sub> = 257 Hz), 144.42 (d, *J*<sub>CF</sub> = 261 Hz); HRMS (FD): *m/z* calc for C<sub>26</sub>H<sub>6</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>F<sub>10</sub>: 665.8677 [*M*]<sup>+</sup>; found: *m/z* 665.8677.

### Precaige **23c**



All solvents were degassed by bubbling N<sub>2</sub> gas immediately before use. A solution of **14** (0.100 g, 0.158 mmol), **18c** (0.956 g, 1.43 mmol), PdCl<sub>2</sub>(dppf)·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (39.0 mg, 47.8 μmol), and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.391 g, 1.20 mmol) in a mixture of toluene (25 mL), dioxane (10 mL), and H<sub>2</sub>O (5 mL) was stirred at 50 °C for 23 h under a N<sub>2</sub> atmosphere in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with H<sub>2</sub>O (30 mL). The organic materials were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL × 3). The combined organic layer was washed with brine (20 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:4 eluent. The residue was washed with MeOH to give the desired product as a yellow solid. Yield 78.4 mg (25%); mp 258–261 °C (dec); *R*<sub>f</sub> 0.23 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:3); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.67 (s, 1H; 10-H), 5.76 (s, 1H; 9-H), 7.47 (dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz, 3H; 3-H), 7.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 3H; 6'-H), 7.57 (s, 3H; 10-H), 7.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 3H; 4-H), 7.74 (s, 3H; 3'-H), 7.88 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H; 1-H), 8.27 (s, 3H; 1'-H), 8.33 (s, 3H; 8'-H), 8.51 (s, 3H; 9'-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 53.27, 54.67, 112.56 (t, *J*<sub>CF</sub> = 20 Hz), 113.55 (t, *J*<sub>CF</sub> = 19 Hz), 119.12, 121.20, 123.11, 124.52, 124.87, 124.99, 126.04, 127.40, 127.44, 128.16, 128.90, 130.36, 131.84, 132.61, 132.73, 137.35, 137.87 (dt, *J*<sub>CF</sub> = 255, 16 Hz), 138.32, 139.99–142.52 (m), 144.60 (d, *J*<sub>CF</sub> = 250 Hz), 144.82, 145.81 (one aromatic signal was overlapped); HRMS (FD): *m/z* calc for C<sub>98</sub>H<sub>29</sub><sup>79</sup>Br<sub>3</sub>F<sub>30</sub>: 2011.9340 [*M*]<sup>+</sup>; found: *m/z* 2011.9377.

### Cage 3c



All solvents were degassed by bubbling Ar gas immediately before use. A solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (67.4 mg, 0.245 mmol), 1,5-cyclooctadiene (24.4  $\mu$ L, 0.198 mmol), and 2,2'-bipyridine (32.0 mg, 0.205 mmol) in a mixture of a mixture of anhydrous toluene (4.5 mL) and anhydrous DMF (2.5 mL) was stirred at 80 °C for 30 min under an Ar atmosphere. A solution of precage **23c** (0.101 g, 50.0  $\mu$ mol) in toluene (8.0 mL) was added to the solution, and the whole was stirred at 100 °C for 22 h in a flask covered with aluminum foil to protect from light. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched with conc. HCl (2.5 mL). The organic materials were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL  $\times$  3). The combined organic solution was washed with brine (10 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:1 eluent. This crude product was purified by recycle GPC with CHCl<sub>3</sub> eluent and fractions containing the desired product were collected (Figure 2-14). The residue was washed with MeOH to give a yellow solid. Yield 3.8 mg (4.3%); mp 251–254 °C (dec); *R*<sub>f</sub> 0.66 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 1:1); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.74 (s, 2H; 10-H), 6.04 (s, 2H; 9-H), 7.66 (s, 18H; 3,4,10'-H), 7.86 (s, 6H; 6'-H), 7.92 (s, 6H; 3'-H), 8.40 (s, 6H; 1-H), 8.66 (s, 6H; 8'-H), 8.75 (s, 6H; 1'-H), 8.92 (s, 6H; 9'-H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 52.88, 55.25, 113.35–113.81 (m), 120.75, 122.26, 123.31, 124.69, 125.08, 125.29, 125.32, 128.86, 128.93, 129.02, 129.18, 129.22, 129.36, 132.47, 132.74, 135.41, 136.15, 137.23, 137.81 (d, *J*<sub>CF</sub> = 254 Hz), 141.09 (d, *J*<sub>CF</sub> = 252 Hz), 144.56 (d, *J*<sub>CF</sub> = 249 Hz), 144.74, 145.87; UV-vis (toluene):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 312 (323000), 333 (220000), 347 (178000), 373(48100, sh), 389 (38800, sh), 414 nm (21000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, sh); FL (toluene):  $\lambda_{em}$  454, 478, 513 nm ( $\lambda_{ex}$  425 nm,  $\Phi_f$  0.36,  $\tau_f$  13.8 ns); HRMS (FD): *m/z* calc for C<sub>196</sub>H<sub>58</sub>F<sub>60</sub>: 3550.3580 [*M*]<sup>+</sup>; found: *m/z* 3550.3528.

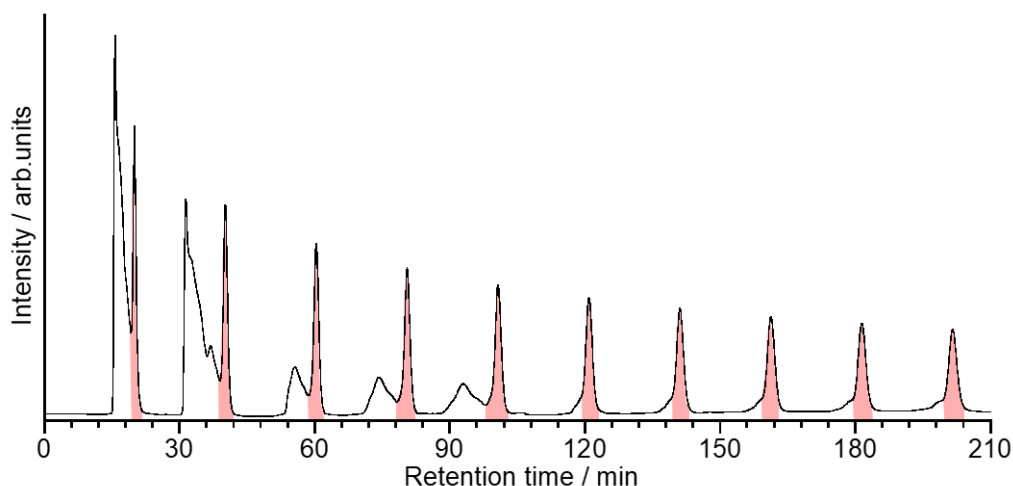


Figure 2-14. Chromatogram of recycle GPC for separation of cage **3c** with  $\text{CHCl}_3$  eluent (Flow rate:  $10 \text{ mL min}^{-1}$ ).

#### 2.4.2. Fluorescence lifetime

A solution of cage **3** in toluene was prepared and degassed with  $\text{N}_2$  immediately before measurements. A time-correlated single-photon-counting (TCSPC) system (HORIBA Fluoro Cube) was used for measurements of spontaneous fluorescence decay. As an excitation light source, a NanoLED-405L which provides a 0.5 ns pulse with a repetition rate of 1 MHz was used. The decay profiles are shown in Figures 2-15~2-17.

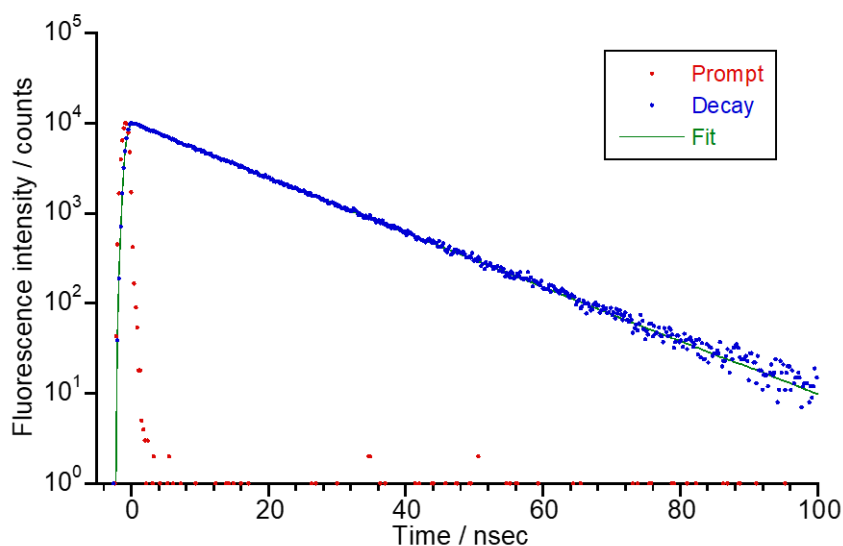


Figure 2-15. Fluorescence decay profile of emission of **3a** in toluene (concentration:  $1.97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) monitored at 481 nm upon excitation at 371 nm.

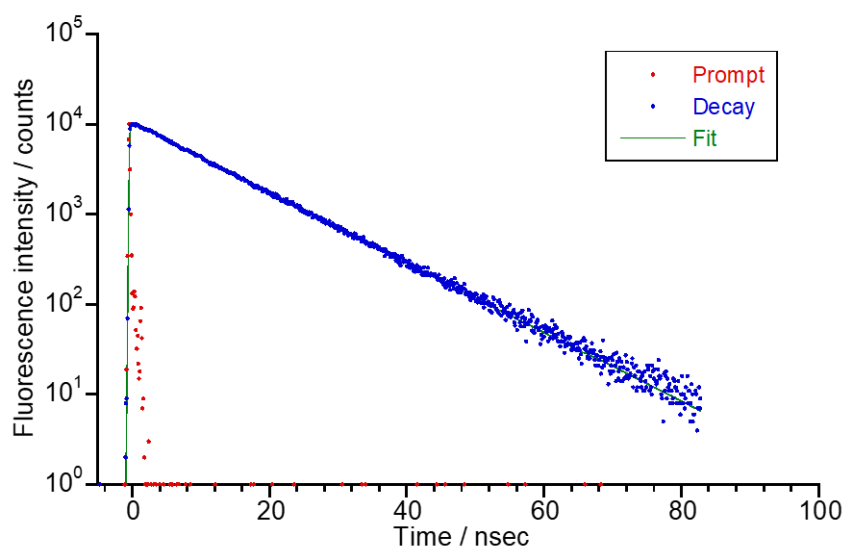


Figure 2-16. Fluorescence decay profile of emission of **3b** in toluene (concentration:  $4.34 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ ) monitored at 488 nm upon excitation at 401 nm.

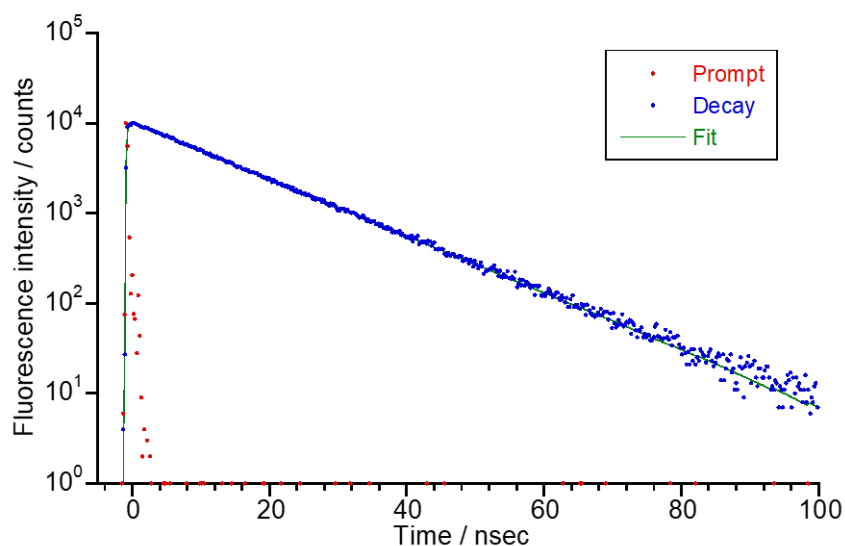


Figure 2-17. Fluorescence decay profile of emission of **3c** in toluene (concentration:  $9.24 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ ) monitored at 483 nm upon excitation at 401 nm.

## 2.5. 参考文献

---

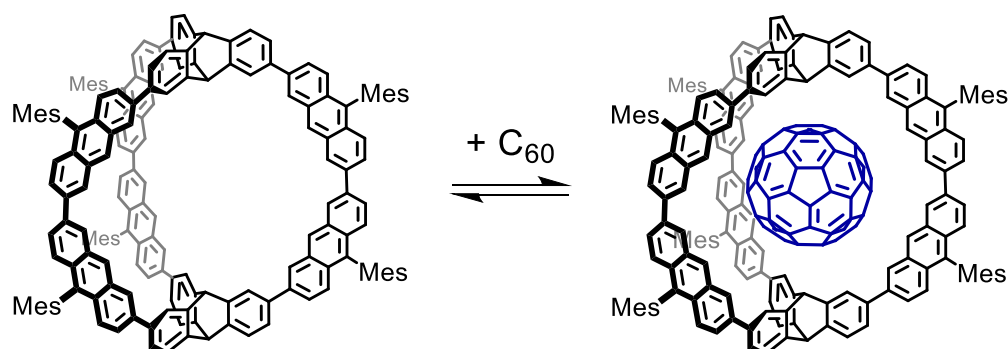
- [1] a) K. Kajiyama, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, G. Fukuhara, S. Toyota, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 716–722; b) 梶山一輝, 東京工業大学理学院化学系修士論文, **2019**.
- [2] J. M. Granda, J. Grabowski, J. Jurczak, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5882–5885.
- [3] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaoura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390–391.
- [4] W. Fan, Y. Han, X. Wang, X. Hou, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13908–13916.
- [5] H. Matsuki, K. Okubo, Y. Takaki, Y. Niihori, M. Mitsui, E. Kayahara, S. Yamago, K. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 998–1003; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 1011–1016.
- [6] K. Ueno, Y. Nishii, M. Miura, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3552–3556.
- [7] K. Fujise, E. Tsurumaki, G. Fukuhara, N. Hara, Y. Imai, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456–2461.
- [8] K. Fujimoto, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 972–975.
- [9] J. M. Murphy, X. Liao, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15434–15435.
- [10] E. G. Dennis, D. W. Jeffery, M. V. Perkins, P. A. Smith, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2125–2131.
- [11] S. Lee, A. Yang, T. P. Money Penny II, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2182–2185.
- [12] M. Lafrance, D. Shore, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2006**, *22*, 5097–5100.
- [13] Q. Zhao, C. Li, C. H. Senanayake, W. Tang, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2261–2265.
- [14] Y. Nishii, M. Ikeda, Y. Hayashi, S. Kawauchi, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1621–1629.

# 第3章

## ケージ化合物とフラレンゲストの 錯形成

### 3.1. 緒言

Kajiyama らが報告したケージ **2** は内部に直径約 1 nm の空孔を持ち、内側に向いた多数の水素原子とフラーレンの間に働く CH $\cdots\pi$  相互作用によって C<sub>60</sub> や C<sub>70</sub> を 1:1 の会合比で包接することができる (Scheme 3-1) <sup>[1]</sup>. これらの錯体については、蛍光消光滴定と <sup>1</sup>H NMR スペクトルにより会合定数と熱力学パラメータ、交換の速度論パラメータを決定した. このケージのホストとしての特性を十分に評価するためには、C<sub>60</sub> や C<sub>70</sub> だけでなく様々なゲストとの錯形成を調べるなど、更に研究する必要がある. また、CH $\cdots\pi$  相互作用を実験的に評価する方法の 1 つとして、ケージに置換基を導入して、ゲストと相互作用する水素原子の電荷分布を系統的に変化させる手法がある. この手法を活用するためには、ケージ誘導体を合成して会合定数に及ぼす置換基効果を比較する必要があったが、ケージ **2** の合成効率は悪く、Mes 基以外の置換基を持つ種々のケージ誘導体を合成することは非常に難しかった.



Scheme 3-1. Complex formation of cage **2** and C<sub>60</sub>.

### 3.1.1. 本章の目的

第2章では、様々な置換基を持つ1,8-ジアリールアントラセンユニットを用いたケージ誘導体 **3** の合成について述べた。ケージ **3** はケージ **2** と同じ炭素骨格を持つため、 $C_{60}$  をはじめとしたフラレン類の包接が可能であると考えられる (Figure 3-1a)。本章では、はじめに、Mes 基を持つケージ **3a** について  $C_{60}$  との会合挙動を調査した。さらに、**3a** を比較的大きなスケールで合成することに成功したため、ゲスト分子として  $C_{60}$  の他に、 $C_{70}$  やフラレン誘導体 ICMA, PCBM を用いて会合挙動を調査し、会合に及ぼすゲスト分子の置換基効果を確認した (Figure 3-1b)。最後に、Mes 基以外の置換基を持つケージ誘導体 **3b** と **3c** について、 $C_{60}$  および  $C_{70}$  との会合挙動を調べ、会合に及ぼすケージの置換基効果を確認した。

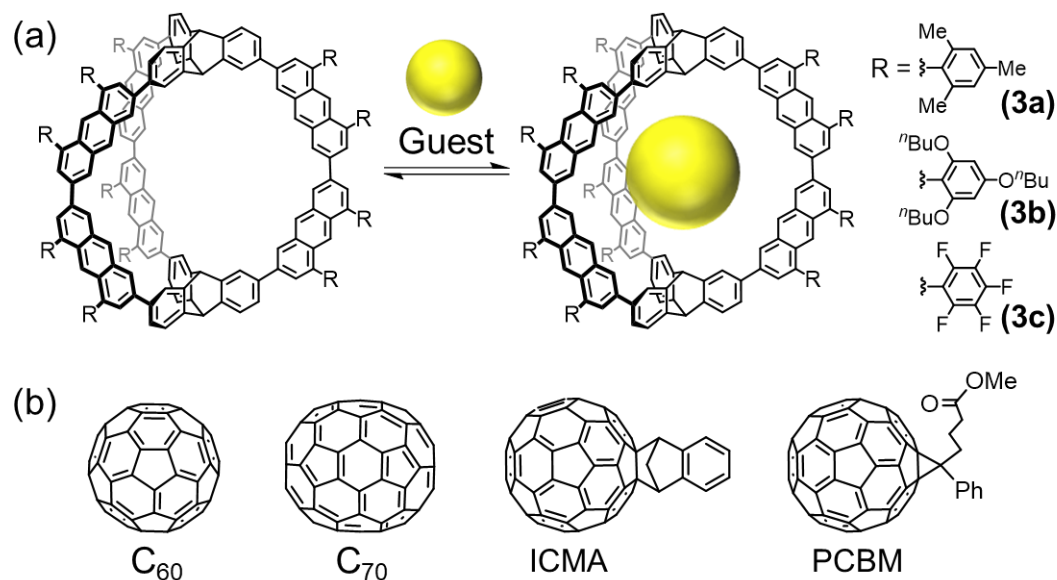


Figure 3-1. (a) Complex formation of cages **3** and guest molecules. (b) Guest molecules adopted in this work.

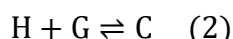
## 3.2. 錯形成の測定と解析手法

---

本節では、本章で用いる滴定法について、その概要と錯形成の強さを表す会合定数  $K_a$  を決定するための具体的な測定、解析手法について記述する。

### 3.2.1. 滴定の概要

ホスト (H) とゲスト (G) から 1:1 錯体 (C) を形成するときの平衡は以下のように表すことができる。



このとき、 $K_a$  は以下のように表すことができる。

$$K_a = \frac{[C]}{[H][G]} = \frac{[C]}{([H]_0 - [C])([G]_0 - [C])} \quad (3)$$

ここで  $[H]_0$  は初期ホストのモル濃度、 $[G]_0$  は初期ゲストのモル濃度、 $[H]$  は平衡状態でのホストのモル濃度、 $[G]$  は平衡状態のゲストのモル濃度、 $[C]$  は平衡状態の錯体のモル濃度である。式(3)を  $[C]$  の 2 次方程式に変形すると、

$$[C]^2 - [C]([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a) + [H]_0[G]_0 = 0 \quad (4)$$

となり、式(4)を  $[C]$  について解くと以下のようなになる。

$$[C] = \frac{([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a) - \sqrt{([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a)^2 - 4[H]_0[G]_0}}{2} \quad (5)$$

### 3.2.2. NMR による会合定数の決定<sup>[2]</sup>

ホスト-ゲスト錯体の形成の確認には、NMR スペクトルがよく用いられる。NMR スペクトルでは、ホストがゲストを包接すると、ゲストから受ける遮蔽効果によって、ホストのシグナルがシフトする可能性がある。錯体とフリーのホストの交換が NMR の時間尺度に比べて十分に速いときは、観測される化学シフトは両者の化学シフトと存在比を考慮した加重平均となる。一般に、NMR スペクトルは  $10^{-3}$  M 程度の濃度で測定するため、測定可能な会合定数の限界は  $10^5$  L mol<sup>-1</sup> 未満であり、小さい  $K_a$  を持つ錯体の評価に適している。一方、錯体とフリーのホストの間の交換が遅いときは、それぞれのシグナルが別々に観測されるので、シグナル強度から存在比を直接読むことができる。交換が NMR の時間尺度と同程度の速さで起これば、シグナルが幅広くなり、強度を正確に読むことが難しくなる。

### 3.2.3. 蛍光滴定による会合定数の決定<sup>[2]</sup>

蛍光性ホストの溶液にゲストを加えると蛍光強度が変化する場合、滴定しながら蛍光強度の変化を測定し、その過程を解析すると会合定数が決定できる。蛍光は感度が高く低濃度で測定できるので、大きい会合定数  $K_a$  をもつ錯体の測定に適している。例えば、ケージ  $2\text{-C}_{70}$  錯体の  $K_a$  は  $10^5 \text{ L mol}^{-1}$  程度と大きいので、会合定数を決定するために、NMR 滴定より蛍光滴定が適している<sup>[1]</sup>。一般的に、ゲストがフラーレンの錯体では、フラーレンの電子受容能が高いため、ホスト-ゲスト錯体の励起状態での電子移動が非常に速く起り無輻射失活が優勢になる<sup>[3]</sup>。したがって、ゲストを加えることにより消光が効率的に起こり、この変化を追跡することにより  $K_a$  が決定できる。その方法を以下に説明する。

#### (a) Stern-Volmer プロット<sup>[4]</sup>

ホストの蛍光がゲストの添加により消光するとき、消光のメカニズムには動的消光過程と静的消光過程がある。

蛍光性のホスト H と消光剤のゲスト G が 1:1 錯体を形成するときの静的消光過程のメカニズムは以下のように表すことができる。

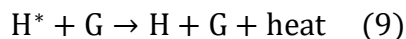


はじめに、ホスト H とゲスト G が錯形成する。錯体 HG が光によって励起した後、錯体が非蛍光性であれば、無輻射失活が起こる。低濃度域では  $[\text{C}]$  が  $[\text{G}]_0$  に対して非常に小さく、 $[\text{G}]_0$  と  $[\text{G}]$  がほぼ等しいと仮定すると、式(3)を用いて静的消光過程における式は以下ようになる。

$$F_0/F = [\text{H}]_0/[\text{H}] = 1 + K_a[\text{G}]_0 \quad (7)$$

ここで、 $F$  は蛍光強度、 $F_0$  は  $[\text{G}] = 0$  での蛍光強度である。

一方、動的消光過程のメカニズムは以下のように表すことができる。



蛍光性の H が光励起したとき、消光剤の G との間で電子移動もしくはエネルギー移動が起こり、無輻射失活が起こる。この動的消光過程における式は以下のように表すことができる。

$$F_0/F = 1 + \frac{k_q}{(k_f + k_{nr})} [\text{G}]_0 = 1 + k_q \tau_f [\text{G}]_0 = 1 + K_{SV} [\text{G}]_0 \quad (10)$$

ここで、 $k_q$ は消光速度定数、 $k_f$ は蛍光発光の速度定数、 $k_{nr}$ は内部転換や項間交差などの一次の無輻射失活の速度定数の和、 $\tau_f$ はホスト H の蛍光寿命、 $K_{SV}$ は Stern–Volmer 定数である。

静的消光と動的消光が同時に起こる場合、消光過程の式は式(7)と式(10)の積で表すことができるため、Stern–Volmer の式は以下のようになる。

$$F_0/F = (1 + K_a[G]_0)(1 + K_{SV}[G]_0) \quad (11)$$

ここで、右式の因数 $(1 + K_a[G]_0)$ と $(1 + K_{SV}[G]_0)$ は、それぞれ静的および動的消光の寄与を表し、Stern–Volmer プロットが直線の場合、どちらかの消光過程が支配的であることを示す。この場合、式(11)は以下のように変形できる。

$$F_0/F = 1 + k_q' \tau_f [G]_0 \quad (12)$$

ここで、 $k_q'$ はプロットによって得られる消光速度定数である。グラフの傾きは  $k_q' \tau_f$  に対応する。ホストの蛍光寿命から導かれる  $k_q'$ が、本章における蛍光消光滴定の測定条件（トルエン中 298 K）での拡散限界動的消光に対する Stokes–Einstein の式から推定された理論消光速度定数 ( $k_{q \text{ theor}} = 3.5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) よりもはるかに大きい場合、蛍光消光において静的消光が支配的であると考えられる。

以上から、縦軸を  $F_0/F$ 、横軸を  $[G]_0$  とした Stern–Volmer プロットにより、錯体が 1:1 会合であることと、どちらの消光過程が支配的であるかを確認することができる。また、静的消光過程が支配的である場合、傾きは会合定数  $K_a$  とほぼ等しくなる。

## (b) カーブフィッティング解析<sup>[5]</sup>

錯形成による蛍光消光において、静的消光過程が支配的であるとき、蛍光消光は以下の式で表すことができる。

$$F_0 - F = (F_C - F_0) [C]/[H]_0 \quad (13)$$

ここで、 $F_C$  は錯体の蛍光強度である。

式(5)と式(13)から、以下の式が得られる。

$$F_0 - F = \frac{F_C - F_0}{2[H]_0} \left( ([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a) - \sqrt{([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a)^2 - 4[H]_0[G]_0} \right) \quad (14)$$

本章では、式(14)を用いて、縦軸を消光強度  $\Delta F = F - F_0$ 、横軸を  $[G]_0/[H]_0$  としたプロットについて、非線形最小二乗法によりカーブフィッティングすることで会合定数  $K_a$  を決定した。

### 3.3. 結果と考察

#### 3.3.1. ケージ **3a** と C<sub>60</sub> の錯形成と会合定数の決定

ケージ **3a** と C<sub>60</sub> が会合することを確認するため、先行研究で報告されているように <sup>1</sup>H NMR スペクトルによる滴定を行った (Figure 3-2). ケージ **3a** のトルエン-*d*<sub>8</sub> 溶液 (1.01 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) に対し C<sub>60</sub> のトルエン-*d*<sub>8</sub> 溶液を滴下していくと、ケージ内側の水素原子である 1-H, 9-H (Trip) および 1'-H, 8'-H, 9'-H (Ant) 由来のシグナルが C<sub>60</sub> の増加とともに低磁場シフトした (Ant: アントラセン, Trip: トリプチセン). 一方, 10-H (Trip) を始めとしたケージ外側に位置する水素原子由来のシグナルの化学シフトはほとんど変化しなかった. この結果は, ケージの内部空孔に C<sub>60</sub> が包接されたことで, C<sub>60</sub> がケージ内側の水素原子の磁気遮蔽に影響を与えたことを示唆している. 溶媒効果を確認するため, **3a** の CDCl<sub>3</sub> 溶液に過剰量の C<sub>60</sub> を加えて <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定したが, シグナルに変化は見られず, 会合は確認されなかった.

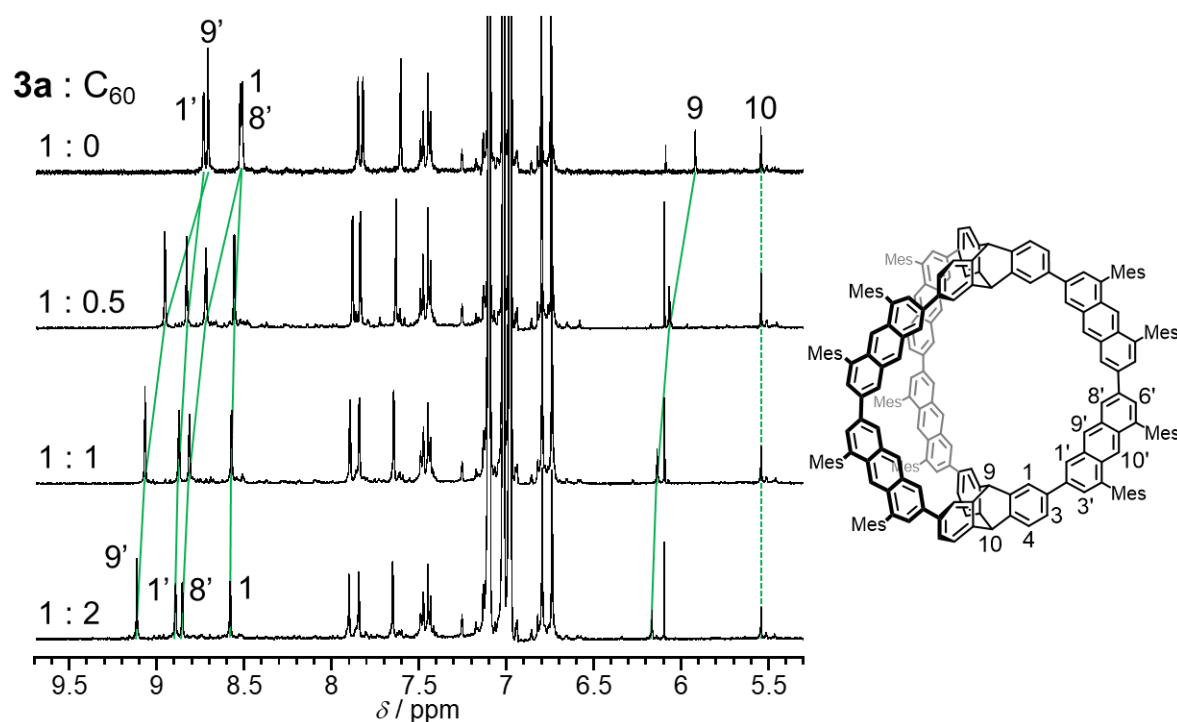


Figure 3-2. <sup>1</sup>H NMR spectra of cage **3a** and C<sub>60</sub> in various ratios in toluene-*d*<sub>8</sub> at 298 K (initial concentration of **3a**: 1.01 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>).

また、ケージ **3a** と  $C_{60}$  との錯形成は MALDI-TOF 質量分析によっても確認された (Figure 3-3). ケージ **3a** と  $C_{60}$  の混合物のトルエン溶液を用いてマトリックスを作成し、この試料を用いて測定すると  $C_{60}$  ( $m/z = 719.8$ ) と **3a** ( $m/z = 2973.4$ ) の分子イオンピークとともに、それぞれの分子量の和にあたる  $m/z = 3696.5$  に錯体と思われる小さいピークが観測された.

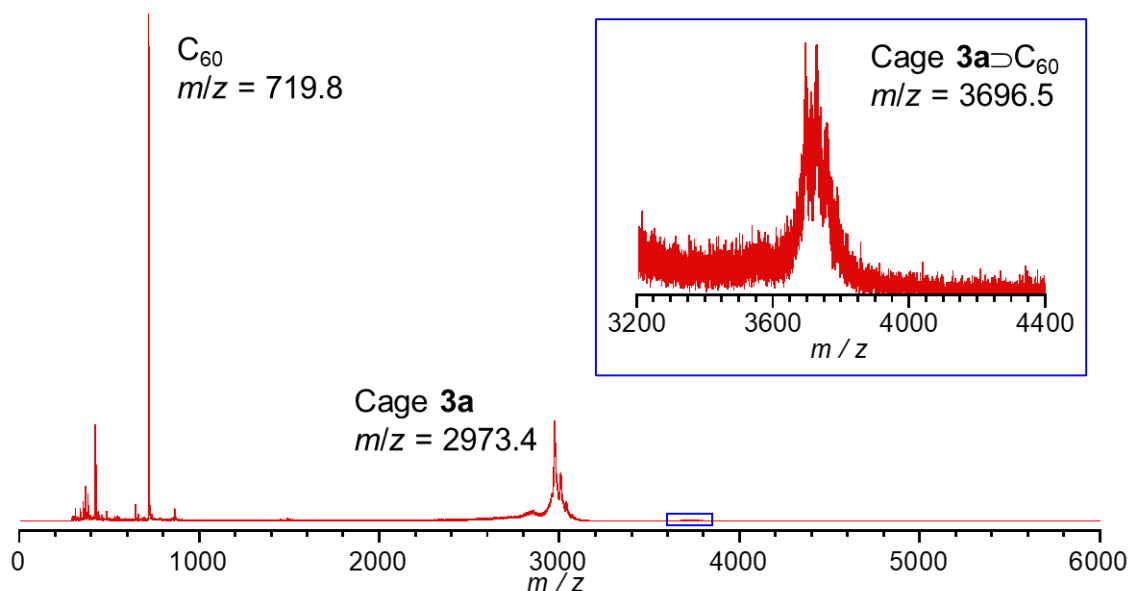


Figure 3-3. MALDI-TOF mass spectrum of **3a**- $C_{60}$ .

次に、錯体の会合定数  $K_a$  を決定するため、蛍光スペクトルによる滴定を行った。式(14)の  $([H]_0 + [G]_0 + 1/K_a)$  の項を正しく評価するため、ホストの初期濃度は  $K_a$  の逆数に相当する濃度で滴定を行う必要がある<sup>[2]</sup>。同じ炭素骨格を持つケージ **2** の場合、フラレンとの錯形成における  $K_a$  は  $10^4 \text{ L mol}^{-1}$  以上と非常に大きい値であるため、NMR 滴定ではなく、低濃度での測定が可能な蛍光消光滴定が用いられた。そこで、ケージ **3a** についても同様の手法を用いて  $K_a$  を決定した。

トルエン中で蛍光スペクトルを測定すると、**3a** は 451, 481, 516 nm ( $\Phi_f$  0.66) に強い発光バンドを示した (第 2 章 2.2.7 参照)。室温で、初期濃度  $4.99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  の **3a** のトルエン溶液 3 mL に対して  $C_{60}$  のトルエン溶液 ( $1.01 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) を 15  $\mu\text{L}$  ずつを添加していき、蛍光強度の変化を測定した (Figure 3-4b)。  $C_{60}$  濃度の増加に伴い、蛍光強度の減少が見られた<sup>[3]</sup>。一方、UV-vis 吸収スペクトルでは、  $C_{60}$  の滴下によるスペクトルの変化は見られず、**3a** と  $C_{60}$  のスペクトルの足し合わせとなった (Figure 3-4a)。蛍光スペクトルの波長 480 nm における蛍光強度  $F$  と、ゲストを添加していないときのホストの蛍光強度  $F_0$  の比から Stern-Volmer プロットを行うと、直線関係が得られた (Figure 3-4c)。したがって、錯形成が 1:1 会合であることがわかった。式(12)より、この直線の傾きは  $k_q \tau_f = 1.9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  であり、**3a** の蛍光寿命  $\tau_f = 14.2 \text{ ns}$  から、  $k_q$  は  $1.4 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

と見積もられた。この値は、トルエン中 298 K での拡散限界動的消光に対する Stokes–Einstein の式から推定された理論消光速度定数 ( $k_{\text{qtheor}} = 3.5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) よりも十分大きい。よって、この系の蛍光消光では静的消光が支配的であることがわかった。最後に、式(14)を用いて、蛍光の強度変化  $\Delta F$  とゲスト/ホスト比のカーブフィッティング解析により  $K_a$  を決定した。Figure 3-4d の解析から、トルエン中 298 K における  $3a \rightarrow C_{60}$  錯体の  $K_a$  は  $(2.2 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  と決定された。以降、その他のホストゲスト錯体についても、会合定数  $K_a$  は蛍光消光滴定により決定した。

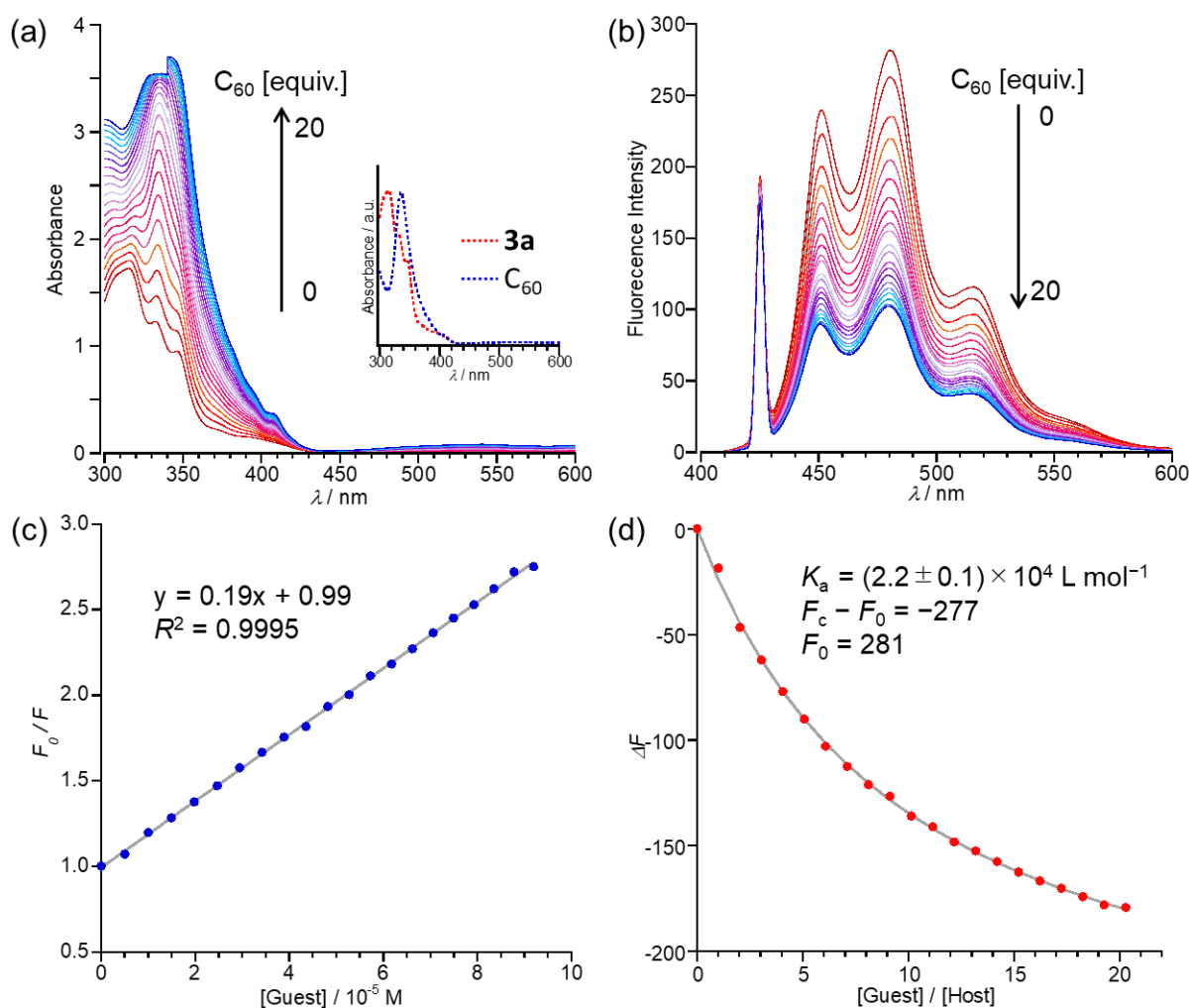


Figure 3-4. Titration measurements and analysis for complexation of  $3a$  with  $C_{60}$ . (a) UV-vis absorption spectra and (b) fluorescence emission spectra in toluene at 298 K (initial concentration  $4.99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). (c) Stern–Volmer plot and (d) nonlinear least-square fitting of fluorescence titration measurements.

### 3.3.2. ケージ **3a** と様々なフラーレンゲストの錯形成

前項で述べた  $C_{60}$  錯体と同様の手法で、ケージ **3a** と様々なフラーレン類の錯形成を検討した。ゲスト分子として、**2** との錯形成が報告されている  $C_{70}$  に加え<sup>[1]</sup>, n 型半導体として知られる ICMA (indene- $C_{60}$  monoadduct) と PCBM ([6,6]-phenyl- $C_{61}$ -butyric acid methyl ester) を選択した (Figure 3-5a). ケージ **3a** のトルエン- $d_8$  溶液 ( $5.04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) に対してホスト/ゲスト比が 2:1 となるようにゲストを添加し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した (Figure 3-5b). すべてのゲストにおいて、 $C_{60}$  の場合と同じように、ケージ内側の水素原子 (inner H) 由来のシグナルがシフトし、ケージ外側の水素原子 (outer H) 由来のシグナルには変化が見られなかった。このことから、それぞれのゲストについて、**3a** との錯形成が確認された。ここで、 $C_{70}$  錯体では、 $\delta$  8.5–9.2 の一部の芳香族プロトンが幅広いシグナルで観測された。これは、後述するように、錯体とフリーのホストのシグナル間の交換が遅いことを示す (3.3.4 参照)。  $C_{70}$  錯体の形成は MALDI-TOF 質量分析によっても確認された (Figure 3-6:  $m/z = 3818.9$ ).

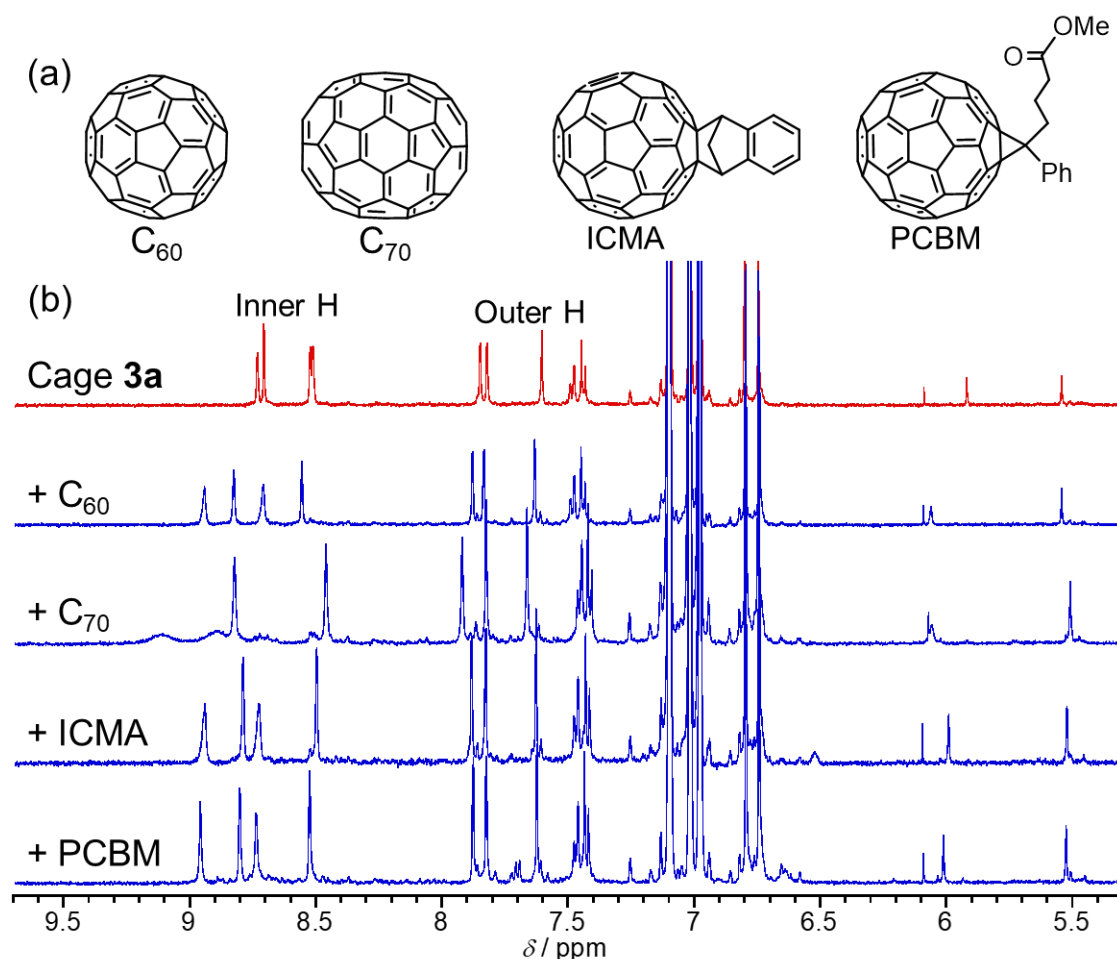


Figure 3-5. (a) Fullerene guest molecules. (b)  $^1\text{H}$  NMR spectrum of cage **3a** and those of a mixture of **3a** and various fullerenes in  $\text{toluene-}d_8$  at 298 K ( $[\mathbf{3a}] = 5.04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{guest}] / [\mathbf{3a}] = 0.5$ ).

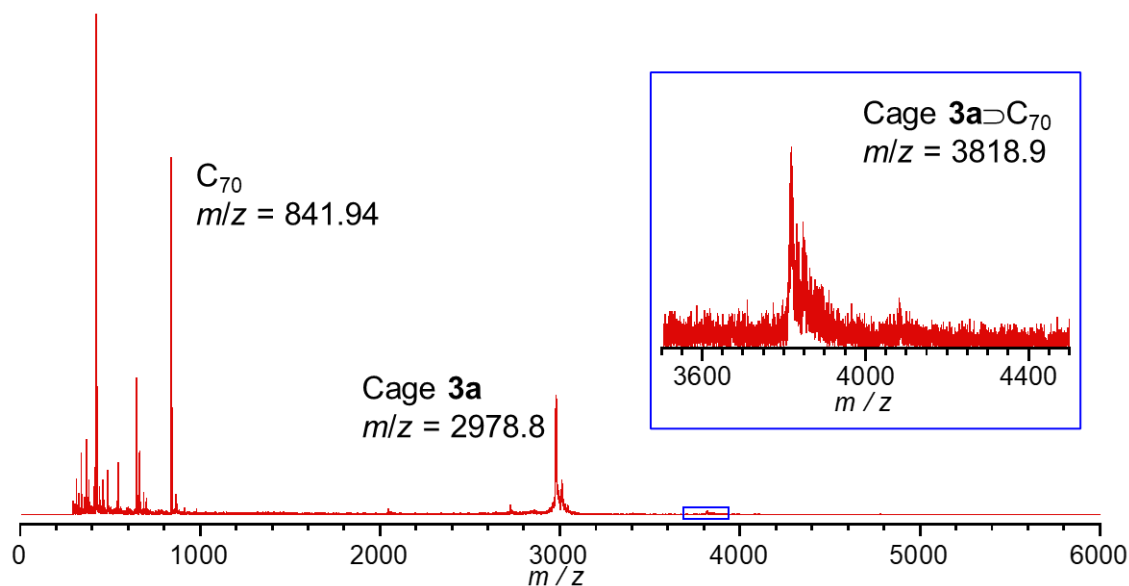


Figure 3-6. MALDI-TOF mass spectrum of **3a**⊃C<sub>70</sub>.

次に、それぞれの錯体について、蛍光消光滴定を行った (Figures 3-16~3-18)。すべてのゲスト分子について、ゲストの滴下に伴いケージ **3a** の蛍光強度が減少した。さらに、Stern–Volmer プロットで直線関係が得られたことから、錯体が 1:1 会合であることが確認された。そして、 $\Delta F$  とゲスト/ホスト比のカーブフィッティング解析により、会合定数  $K_a$  決定した。トルエン中 298 K における  $K_a$  を Table 3-1 に示す。

ケージ **3a**⊃C<sub>70</sub> 錯体の  $K_a$  は  $4.5 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$  と C<sub>60</sub> 錯体の約 20 倍であり、大幅に上昇した。この傾向は **2** でも同様である<sup>[1]</sup>。この結果は、ケージ内部の空孔が楕円体であり、同じく楕円体の C<sub>70</sub> がゲストとして適した構造であることを示す。後述する NCI プロットからわかるように、C<sub>70</sub> 錯体では C<sub>60</sub> 錯体と比べて、ケージの内側の水素原子とゲストが強く接触する (第 4 章 4.2.2(d)参照)。

Table 3-1. Association constants  $K_a$  of **3a**⊃fullerene 1:1 complexes in toluene at 298 K.

Guest	$K_a/\text{L mol}^{-1}$ [a]
C <sub>60</sub>	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^4$
C <sub>70</sub>	$(4.5 \pm 0.2) \times 10^5$
ICMA [b]	$(2.9 \pm 0.1) \times 10^4$
PCBM [c]	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^4$

[a] Determined by fluorescence titration and curve-fitting of the quenching intensity (Figures 3-16~3-18).

[b] ICMA: indene–C<sub>60</sub> monoadduct. [c] PCBM: [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester.

C<sub>60</sub>誘導体との錯体の会合定数  $K_a$  は C<sub>60</sub>錯体と比べてわずかに大きくなった。通常、C<sub>60</sub>誘導体との会合は、置換基のサイズや電子状態による影響を受けるはずである。しかし、今回の系では、あまり差は見られなかった。今回のような C<sub>60</sub>誘導体をゲストとした超分子錯体の報告はあまり多くないが、これまでに報告されたいくつかの錯体において、置換基が会合に与える影響はホスト分子の形状やサイズに依存することが示唆されている<sup>[6]</sup>。例えば[11]CPP では無置換の C<sub>70</sub> を包接する場合、ゲストは横向きに配置され、 $K_a$  は  $1.5 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$  と高い値である (Figure 3-7)<sup>[6c]</sup>。一方、C<sub>70</sub> に置換基が導入された場合、置換基の立体障害からゲストを横向きで包接することができずに縦向きで包接される。C<sub>70</sub> の短径に対して[11]CPP の内部空孔は僅かに大きいため、 $\pi \cdots \pi$  相互作用が有効に働かず、 $K_a$  は 1/5 になった。

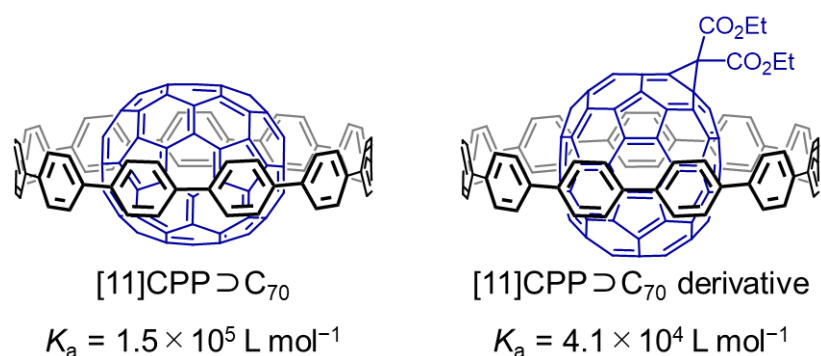


Figure 3-7. [11]CPP complexes and association constants  $K_a$ .<sup>[6c]</sup>

C<sub>60</sub>誘導体の持つ置換基の効果について知見を得るため、ケージ **3a** の Mes 基を水素原子に置き換えたケージ **3d** を用いて、それぞれのゲストを包接した錯体を M05-2X/3-21G レベルで構造最適化した (Figures 3-8, 3-9)。ケージは十分な大きさの開口部を持ち、黄色で示した C<sub>60</sub>誘導体の置換基部分による立体障害を受けにくい。そのため、会合は阻害されず、ゲストが容易に包接されたと考えられる。また、ゲストの配向に注目すると、どちらの錯体も置換基部分がケージの側面に接していた。

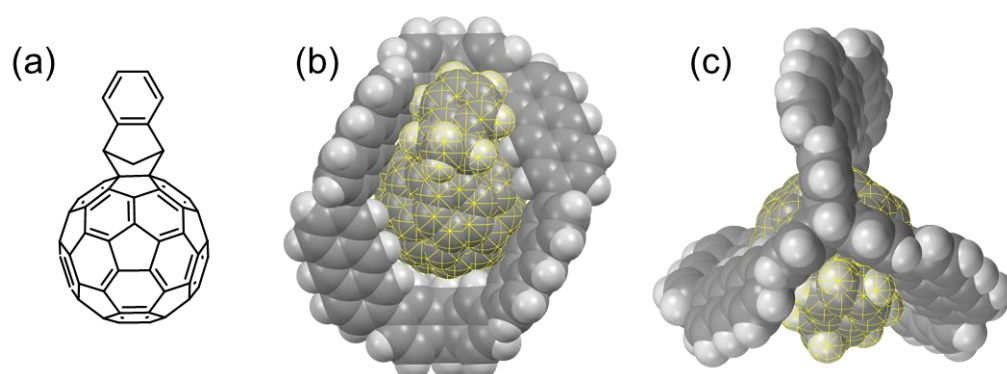


Figure 3-8. (a) ICMA: indene–C<sub>60</sub> monoadduct. (b) Side and (c) top views of CPK molecular model of **3d**  $\supset$  ICMA at M05-2X/3-21G level. The guest molecule is shown with yellow meshing.

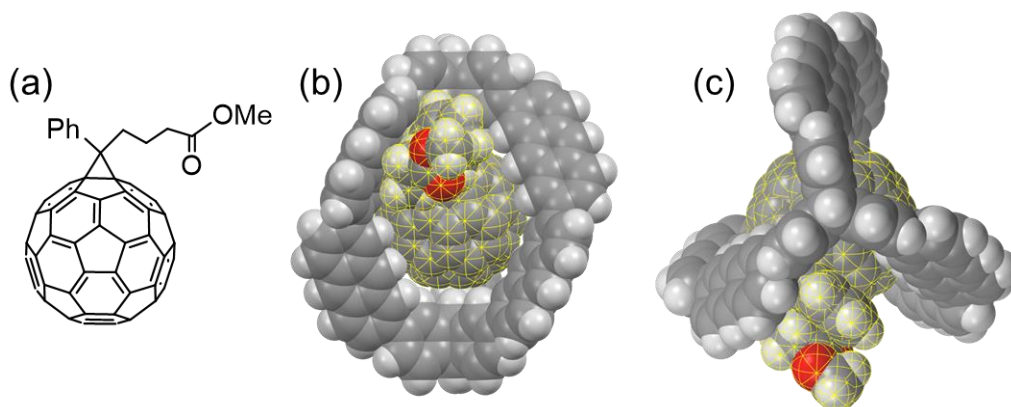


Figure 3-9. (a) PCBM: [6,6]-phenyl- $C_{61}$ -butyric acid methyl ester. (b) Side and (c) top views of CPK molecular model of  $3d \supset$ PCBM at M05-2X/3-21G level. The guest molecule is shown with yellow meshing. Red: oxygen atom.

### 3.3.3. 会合定数に対するホストの置換基効果

ケージ分子の電子状態と会合に関する関係を調べるために、ケージ **3a** と同様の手法を用いて、異なる置換基を持つケージ誘導体 **3b** と **3c** の  $C_{60}$  または  $C_{70}$  に対する会合定数  $K_a$  を決定した (Figures 3-19~3-22)。ただし、**3c** については予想される会合定数が低く、最小二乗法によるカーブフィッティング解析の誤差が大きかったため、Stern–Volmer プロットの傾きから  $K_a$  を決定した (Figures 3-21c, 3-22c)。ケージ **3** と既に報告された **2** について、 $C_{60}$  錯体と  $C_{70}$  錯体の  $K_a$  を Table 3-2 にまとめた。また、この表にはゲスト選択性を比較するため、 $C_{60}$  錯体と  $C_{70}$  錯体の  $K_a$  の比 ( $K_a(C_{70})/K_a(C_{60})$ ) も示した。

ケージ **3a**  $\supset C_{60}$  錯体の  $K_a$  は **2**  $\supset C_{60}$  錯体の 1.7 倍であった。 $C_{70}$  錯体についても同様の傾向があり、**3a**  $\supset C_{70}$  錯体の  $K_a$  は **2**  $\supset C_{70}$  錯体の 1.3 倍となった。これより、12 個の Mes 基を持つ **3a** は、6 個の Mes 基を持つ **2** よりもホストとして優れていることが示唆された。しかし、ゲスト選択性  $K_a(C_{70})/K_a(C_{60})$  はわずかに低下した。

電子供与性の TBP 基を持つケージ **3b** について、**3b**  $\supset C_{60}$  錯体の  $K_a$  は **3a**  $\supset C_{60}$  錯体と同等の値であった。一方、 $C_{70}$  においては、**3b**  $\supset C_{70}$  錯体の  $K_a$  は **3a**  $\supset C_{70}$  錯体と比べ、1/2 に低下した。そのため、**3b** の  $K_a(C_{70})/K_a(C_{60})$  は **3a** と比べて 1/2 と、ゲスト選択性が低下した。電子求引性の  $C_6F_5$  基を持つケージ **3c** について、**3c**  $\supset C_{60}$  錯体の  $K_a$  は **3a**  $\supset C_{60}$  錯体と比べ、1/5 と大幅に低下した。また、 $C_{70}$  錯体においても、**3c**  $\supset C_{70}$  錯体の  $K_a$  は **3a**  $\supset C_{70}$  錯体の 1/4 と大きく低下した。これらの結果は、電子求引基を導入するとホストとしての能力が大幅に弱くなることを示唆する。

Table 3-2. Association constants  $K_a$  of cage **3**⊃fullerene 1:1 complexes and related data in toluene at 298 K.

Host	Guest $K_a$ / L mol <sup>-1</sup> [a]		$K_a(\text{C}_{70}) / K_a(\text{C}_{60})$
	C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>	
<b>3a</b>	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^4$	$(4.5 \pm 0.2) \times 10^5$	20
<b>3b</b>	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^4$	$(2.5 \pm 0.1) \times 10^5$	11
<b>3c</b>	$(4.5 \pm 0.3) \times 10^3$ [b]	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^5$ [b]	24
<b>2</b> [c]	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^4$	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^5$	26

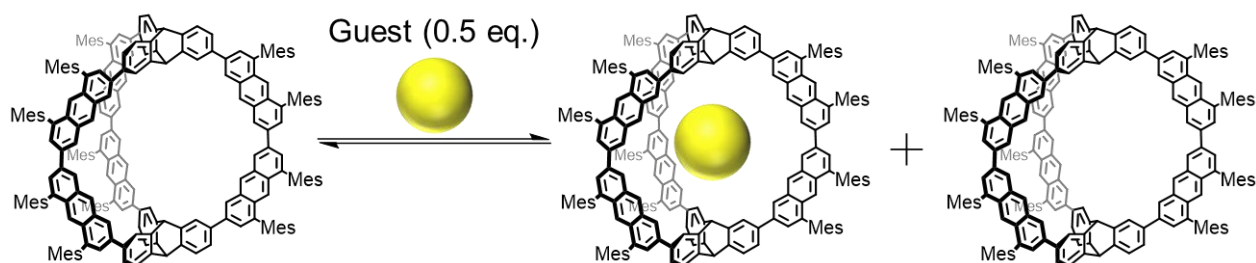
[a] Determined by fluorescence titration and curve-fitting of the quenching intensity unless otherwise noted. [b] Determined by the Stern–Volmer plot of fluorescence quenching data. [c] Ref. 1.

CH⋯π 相互作用に対する置換基効果については、これまでに理論計算による多くの研究が行われている。第1章 1.2.2 で述べた Sherrill らの計算によると、電子供与基 (X = CH<sub>3</sub>, OH) の導入は CH⋯π 相互作用を弱め、電子求引基 (X = F, CN) の導入は CH⋯π 相互作用を強める (Table 1-2) [7]。今回の系において、電子供与基を持つケージ **3b** の C<sub>60</sub> 錯体では **3a** と比べて差は生じず、置換基効果は見られなかった。一方、**3b**⊃C<sub>70</sub> 錯体では **3a** と比べて  $K_a$  が減少し、置換基効果が見られた。この C<sub>70</sub> 錯体の結果は、Table 1-2 の理論計算の予想と同じ傾向である。また、電子供与基の導入による C<sub>70</sub> と C<sub>60</sub> の選択性の低下は、ゲストの形状によって置換基効果による影響が変化することを示唆した。それに対して、電子求引基を持つ **3c** では **3a** と比べて C<sub>60</sub> 錯体、C<sub>70</sub> 錯体ともに  $K_a$  が大きく減少し、理論計算の予想とは逆の結果となった。これらの置換基効果については、第4章 4.2.3 で DFT 計算の結果と合わせて詳しく考察する。

### 3.3.4. ケージによるゲストの包接/脱包接の速度の温度依存性

ケージの Mes 基の位置や数、ゲストの置換基によって生じるゲストの包接/脱包接の交換速度への影響を調べるため、温度可変 <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した。ケージ **3a** のトルエン-*d*<sub>8</sub> 溶液 ( $4.20 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) に対して 0.5 当量のゲストを加え、室温と低温で測定したスペクトルを比較した。ホストに対してゲストの量が少ないため、系中では錯体を形成していない空のケージと、錯体を形成しているケージが共存している (Scheme 3-2)。まず、ケージ **3a** のみを溶解した溶液で測定すると、室温ではシャープなシグナルが -60 °C ではわずかに幅広くなった (Figure 3-10)。一方、**3a** と C<sub>60</sub> の混合溶液では、室温では1組の鋭いシグナルが観測されたが、-60 °C ではケージ内側の水素原子由来のシグナルが特に幅広くなった (Figure 3-11)。これらの結果から、空のケージと錯体のゲストの交換は、NMR の時間尺度に対して、室温では非常に早く、-60 °C ではやや遅い

ことがわかる。しかし、ピークは分裂しなかったことから、NMR の時間尺度に対して、交換は十分に遅くないことがわかった。



Scheme 3-2. Complex formation of cage **3a** and guest molecule (0.5 eq.).

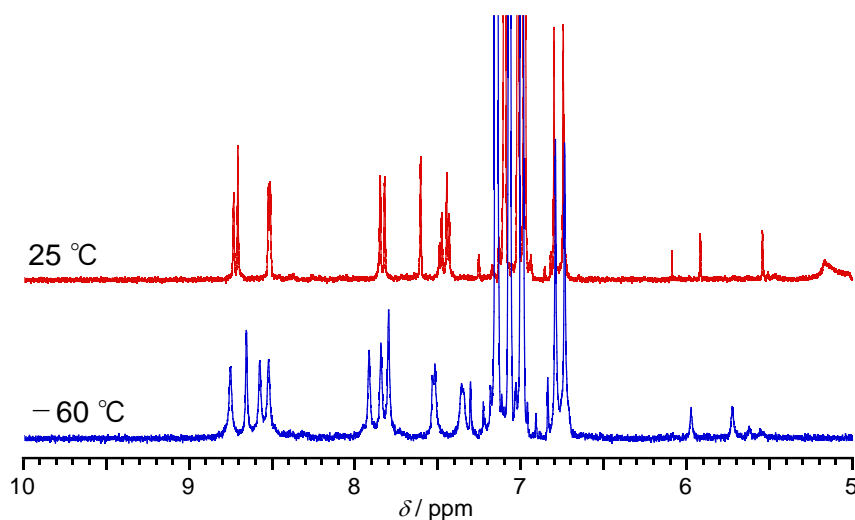


Figure 3-10. VT  $^1\text{H}$  NMR spectra of cage **3a** in toluene- $d_8$  ( $[\mathbf{3a}] = 4.20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).

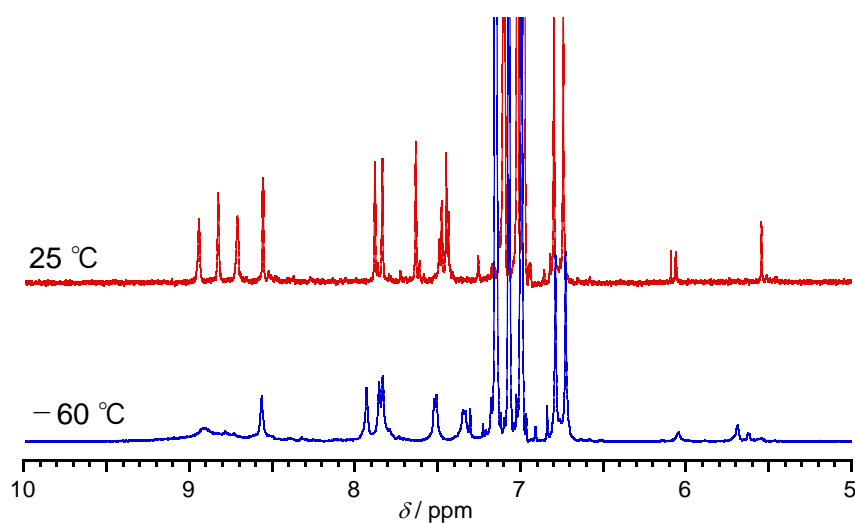


Figure 3-11. VT  $^1\text{H}$  NMR spectra of a solution of a mixture of cage **3a** and  $\text{C}_{60}$  in toluene- $d_8$  ( $[\mathbf{3a}] = 5.04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_{60}] = 2.47 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_{60}] / [\mathbf{3a}] = 0.49$ ).

ケージ **3a** と  $C_{70}$  の混合溶液では、室温において幅広いシグナルが観測された (Figure 3-12)。これらのシグナルは高温ではシャープになった。一方、温度を室温より下げると、シグナルはさらに幅広くなり、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で分裂し始めた。さら低温にすることでシャープになり、2組のシグナルが観測された。これらの結果から、空のケージと錯体のゲストの交換は、NMR の時間尺度に対して、高温では速く、室温ではやや遅くなり、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  でほぼ凍結したことがわかる。同様の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの線形変化は、**2** と  $C_{70}$  の混合溶液でも報告されている<sup>[1]</sup>。そこで、約 6 ppm に観測される 9-H (Trip) のシグナルの線形変化を解析して、交換速度を決定することにした。線形解析は WinDNMR-Pro プログラムを用いて行い、実測と計算スペクトルを比較することによって、各温度の交換速度  $k(\text{s}^{-1})$  を決定した (Figure 3-13)。このようにして得た  $k$  をもとにした Eyring プロットにより速度論パラメータを決定した (Table 3-3)。ケージ **3a** と **2** では、室温における活性化ギブズエネルギー  $\Delta G^{\ddagger}_{298}$  は大きな差はなかった。しかし、 $\Delta S^{\ddagger}$  の絶対値は大きく、 $\Delta H^{\ddagger}$  は小さくなり、Mes の数や位置が交換速度に影響を及ぼすことがわかった。

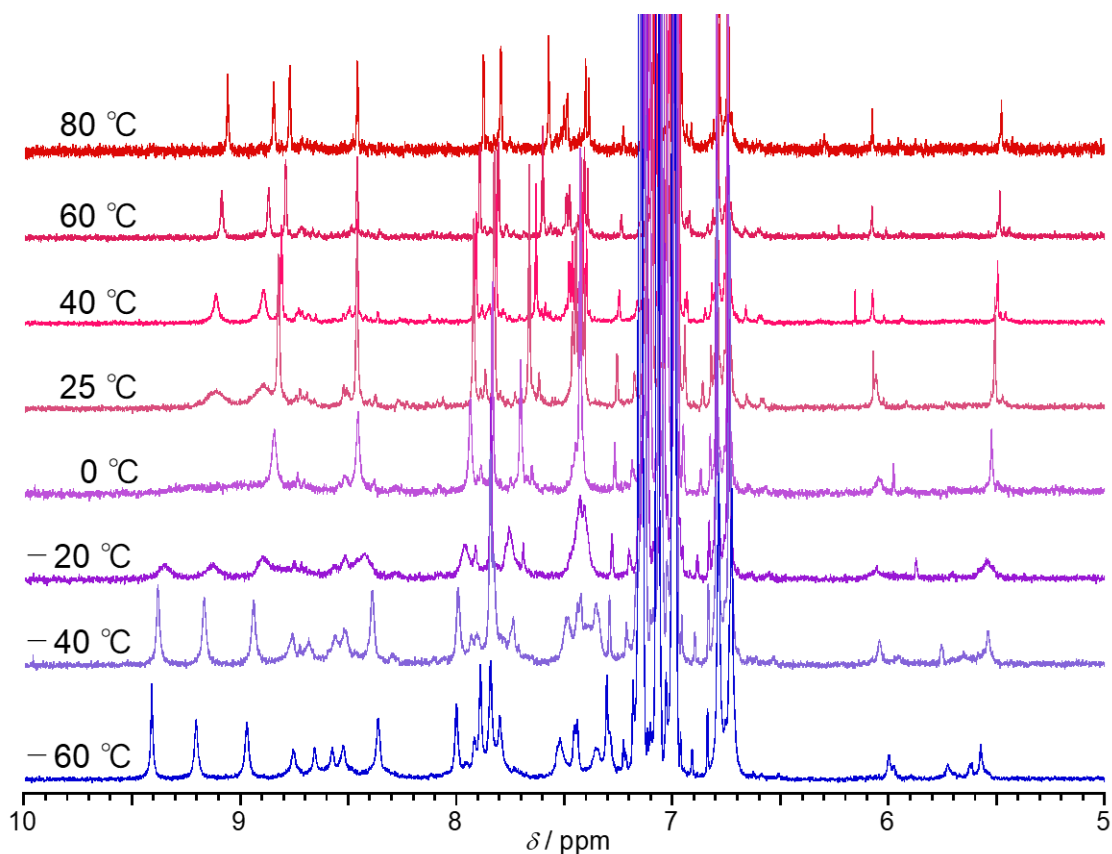


Figure 3-12. VT  $^1\text{H}$  NMR spectra of a solution of a mixture of cage **3a** and  $C_{70}$  in toluene- $d_8$  ( $[\mathbf{3a}] = 5.04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[C_{70}] = 2.62 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[C_{70}] / [\mathbf{3a}] = 0.52$ ).

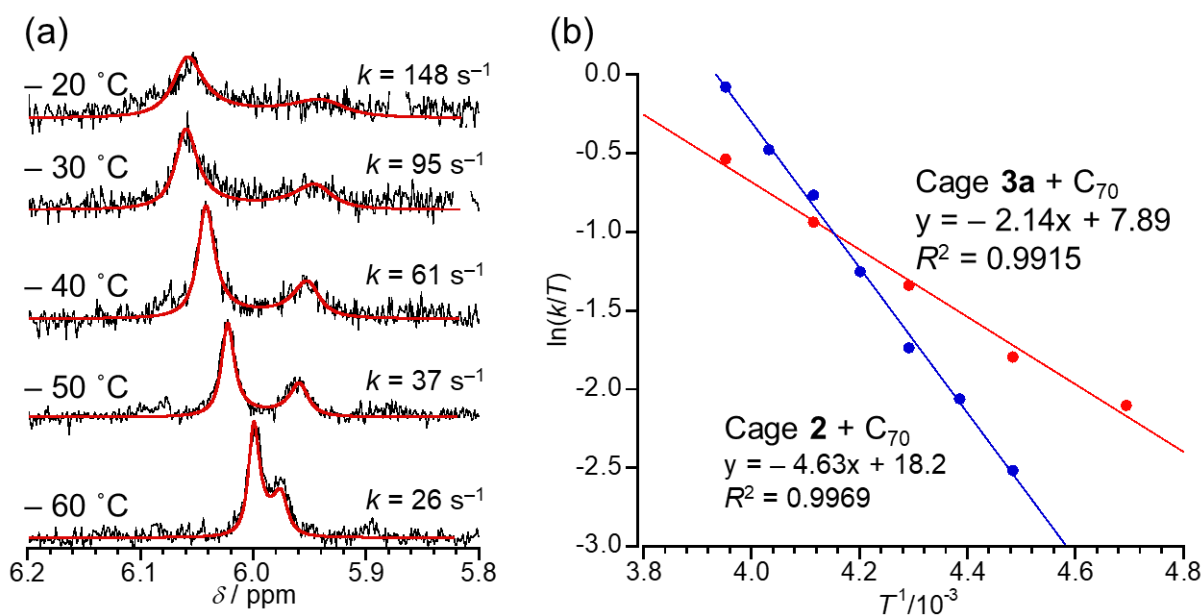


Figure 3-13. (a) Line shape analysis of the 9-H (Trip) signals in the VT  $^1\text{H}$  NMR spectra of a mixture of cage **3a** and  $\text{C}_{70}$  in toluene- $d_8$ . Calculated signals are shown in red. (b) Eyring plot of the exchange between the free and complexed host in **3a** (red) and **2** (blue).

Table 3-3. Kinetic data for complex formation of cages **3a** and **2** with  $\text{C}_{70}$ .

	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$
<b>3a</b> + $\text{C}_{70}$	+ 18	- 130	+ 52
<b>2</b> + $\text{C}_{70}$	+ 38	- 46	+ 57

ゲストとして ICMA と PCBM を用いた場合も、 $C_{60}$  の場合と同様に、室温ではシャープなシグナルが観測された (Figures 3-14, 3-15).  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ではシグナルは幅広くなったが、分裂までには至らず、ゲストの交換速度が十分に遅くなっていないことが確認された. この結果は、ゲストの置換基は会合定数だけでなく、交換速度にもあまり影響を及ぼさないことを示唆している.

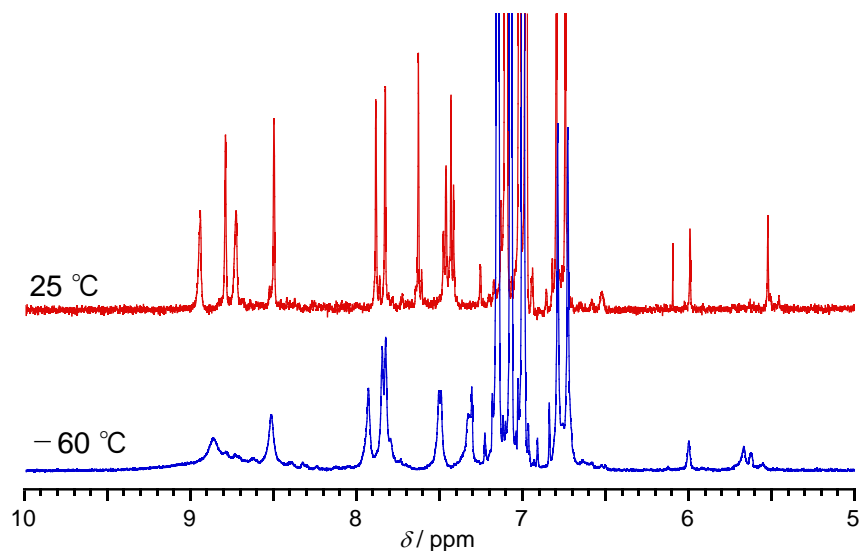


Figure 3-14. VT  $^1\text{H}$  NMR spectra of a solution of a mixture of cage **3a** and ICMA in toluene- $d_8$  ( $[\mathbf{3a}] = 5.04 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{ICMA}] = 2.50 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{ICMA}] / [\mathbf{3a}] = 0.50$ ).

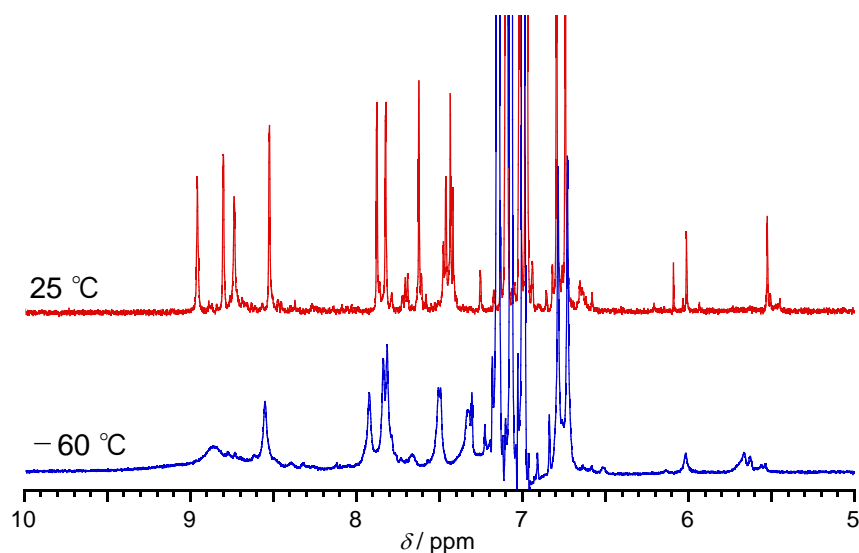


Figure 3-15. VT  $^1\text{H}$  NMR spectra of a solution of a mixture of cage **3a** and PCBM in toluene- $d_8$  ( $[\mathbf{3a}] = 5.04 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{PCBM}] = 2.49 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{PCBM}] / [\mathbf{3a}] = 0.49$ ).

### 3.4. まとめ

---

本章では、合成したケージ誘導体 **3a-c** について、種々のフラーレン類をゲストとして錯形成を行った。

$^1\text{H}$  NMR スペクトルによる滴定によって、ケージ **3a** は  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{60}$  誘導体 (ICMA, PCBM) を包接することが確認された。さらに、蛍光消光滴定によって、ケージ誘導体 **3a-c** とゲストの錯体の会合定数を決定した。すべてのケージについて、 $\text{C}_{70}$  錯体は  $\text{C}_{60}$  錯体と比べて会合定数が大きくなった。また、ゲスト分子である  $\text{C}_{60}$  への置換基導入は会合定数に大きな影響を与えないことが確認された。ケージ誘導体 **3a-c** の会合定数の比較からホストの置換基効果が明らかになった。ケージに電子供与基を導入した場合、 $\text{C}_{60}$  錯体の会合定数には違いは見られず、 $\text{C}_{70}$  錯体は会合定数が低下した。一方、電子求引基を導入した場合、 $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  錯体ともに会合定数が大きく低下し、明確に置換基効果が確認された。温度可変  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにより、空のケージと錯体の交換速度について情報が得られた。 $\text{C}_{60}$  と  $\text{C}_{60}$  誘導体は低温でも交換が遅くならず、ゲストの置換基による差はなかった。一方、 $\text{C}_{70}$  錯体は  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  でシグナルが分裂し、空のケージと錯体の交換が凍結した。

## 3.5. 実験の部

### 3.5.1. Titration experiments

Fluorescence titration were performed following Ref. 2. A solution of cage in toluene and a solution of guest molecules in toluene were separately prepared. The fluorescence spectra were measured with a sample of 3.0 mL of solution of cage in a 10 mm cell upon excitation at 425 nm, and measured each time after addition of a small amount of solution of guest into the sample. The Stern–Volmer plot,  $[guest]$  vs  $F_0/F$ , gave a linear relationship in all experiment. The association constants of the complexes with **3a** or **3b** as hosts were determined by the nonlinear least square plot. The association constants of the complexes with **3c** as hosts were determined by Stern–Volmer plot. Stern–Volmer plot and nonlinear least square fitting were analyzed using MS office Excel2020.

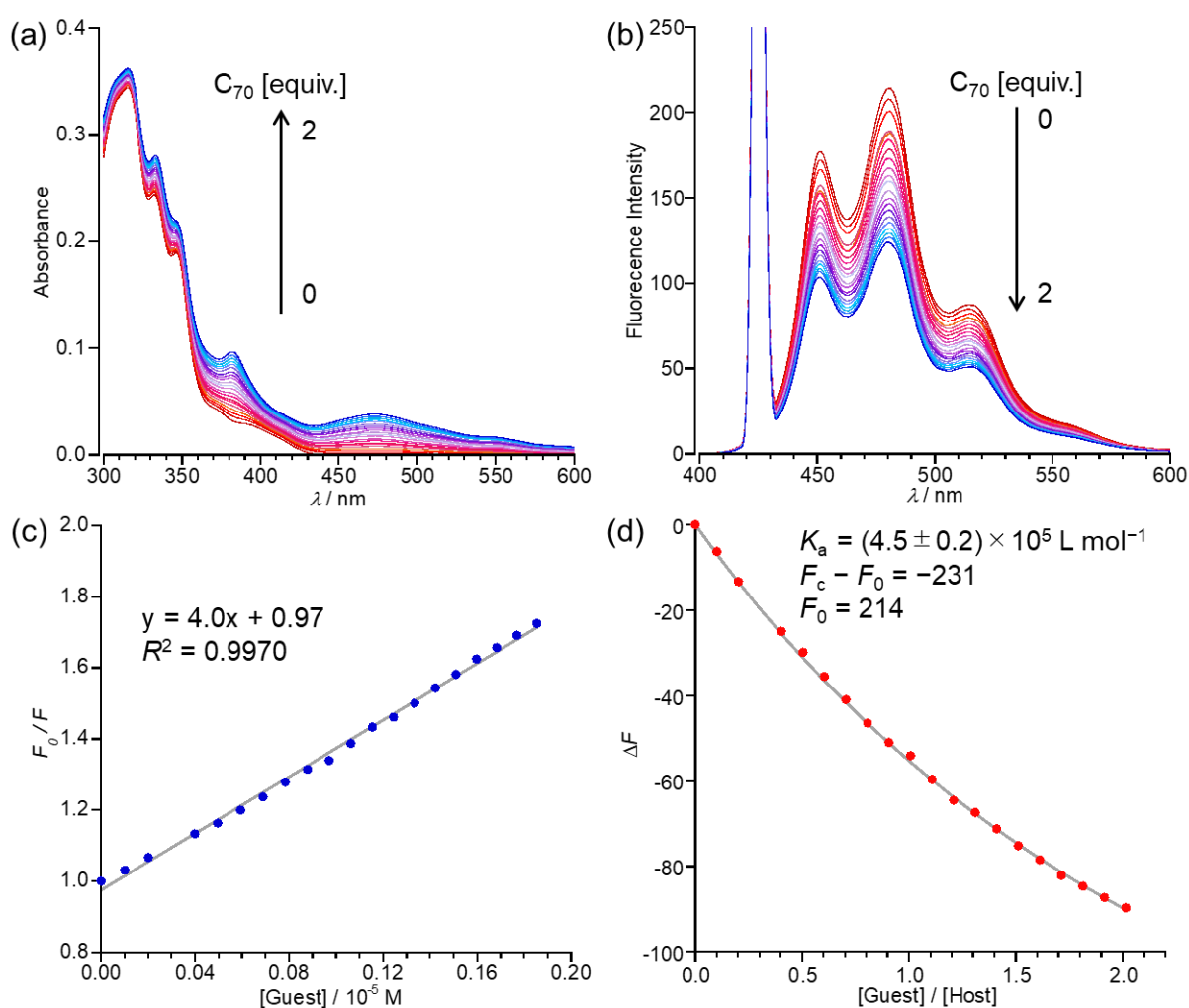


Figure 3-16. Titration measurements and analysis for complexation of **3a** with  $C_{70}$ . (a) UV-vis absorption spectra and (b) fluorescence emission spectra in toluene at 298 K (initial concentration  $1.01 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ ). (c) Stern–Volmer plot and (d) nonlinear least square fitting of fluorescence titration measurements.

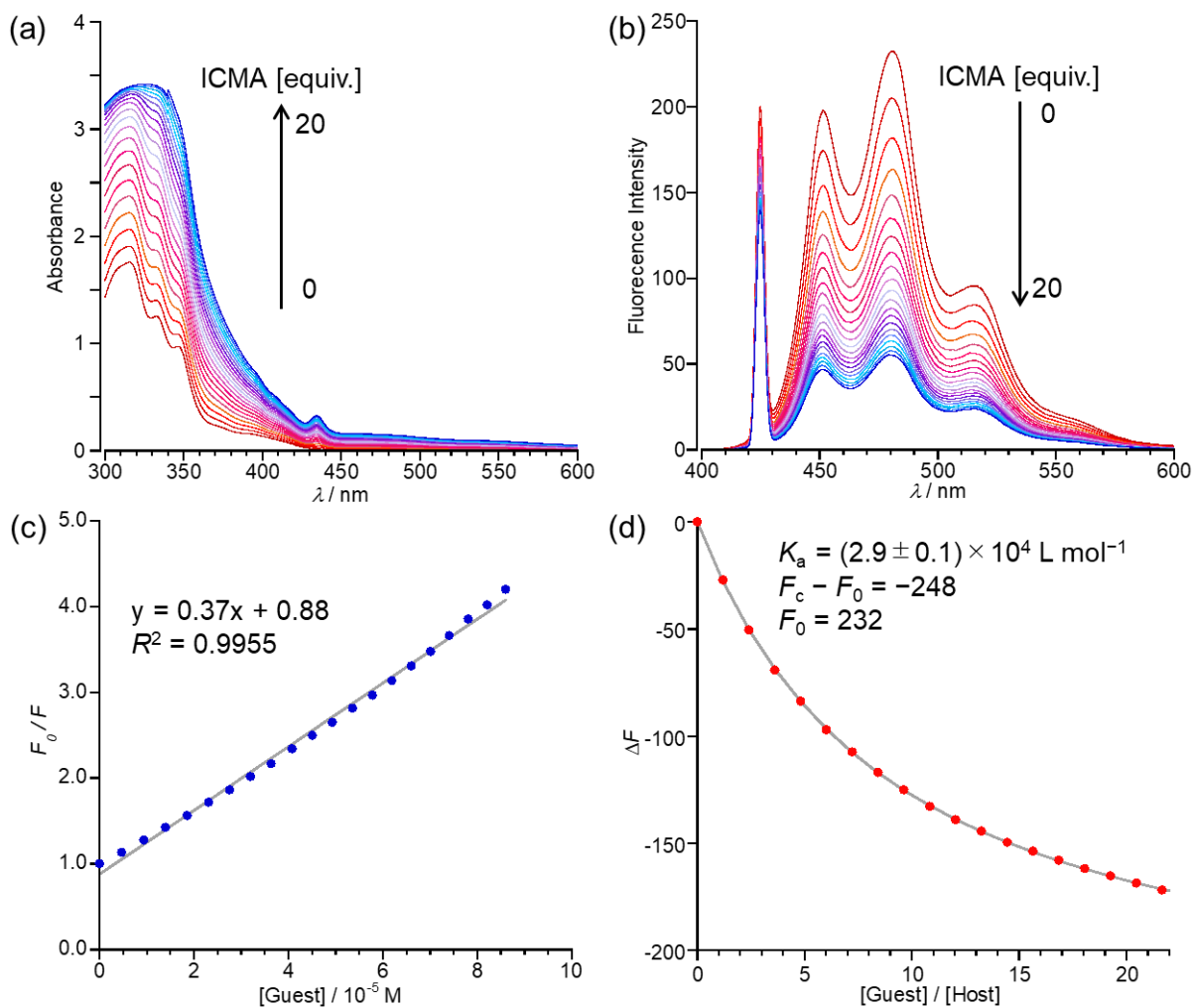


Figure 3-17. Titration measurements and analysis for complexation of **3a** with ICMA. (a) UV-vis absorption spectra (initial concentration  $4.95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) and (b) fluorescence emission spectra (initial concentration  $5.20 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) in toluene at 298 K. (c) Stern–Volmer plot and (d) nonlinear least square fitting of fluorescence titration measurements.

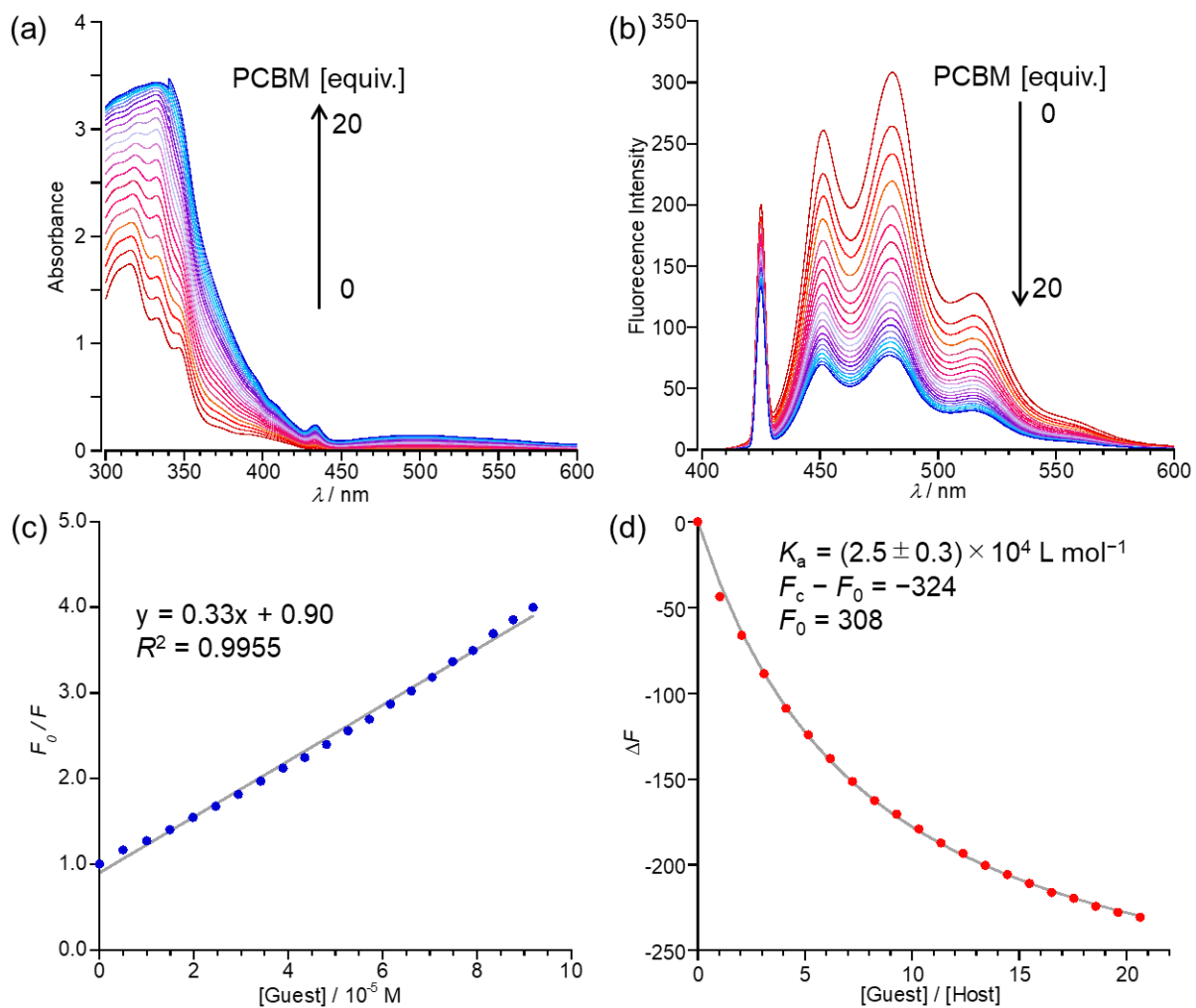


Figure 3-18. Titration measurements and analysis for complexation of **3a** with PCBM. (a) UV-vis absorption spectra and (b) fluorescence emission spectra in toluene at 298 K (initial concentration  $4.90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). (c) Stern–Volmer plot and (d) nonlinear least square fitting of fluorescence titration measurements.

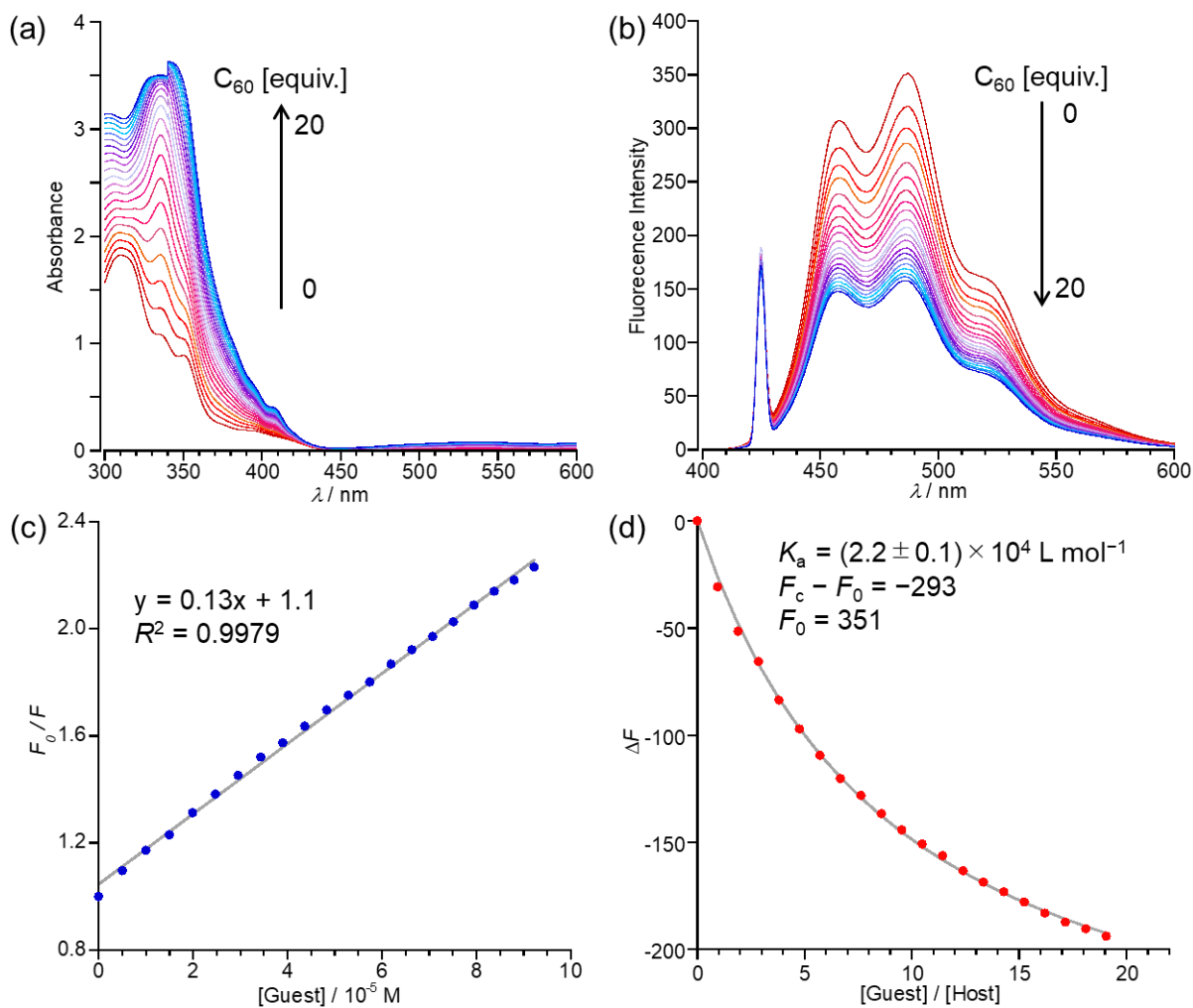


Figure 3-19. Titration measurements and analysis for complexation of **3b** with  $C_{60}$ . (a) UV-vis absorption spectra and (b) fluorescence emission spectra in toluene at 298 K (initial concentration  $5.32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). (c) Stern–Volmer plot and (d) nonlinear least square fitting of fluorescence titration measurements.

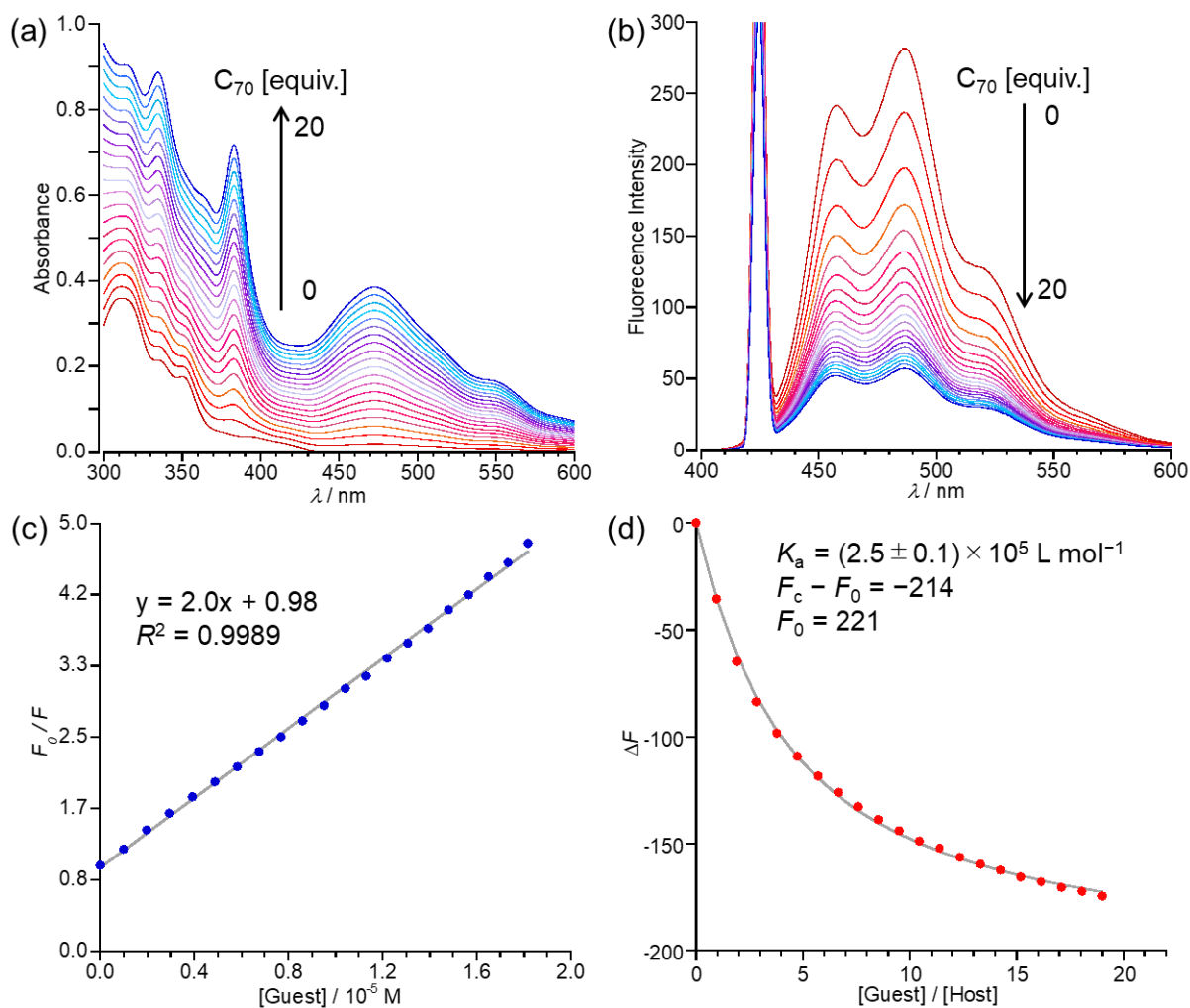


Figure 3-20. Titration measurements and analysis for complexation of **3b** with  $C_{70}$ . (a) UV-vis absorption spectra and (b) fluorescence emission spectra in toluene at 298 K (initial concentration  $1.05 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ ). (c) Stern–Volmer plot and (d) nonlinear least square fitting of fluorescence titration measurements.

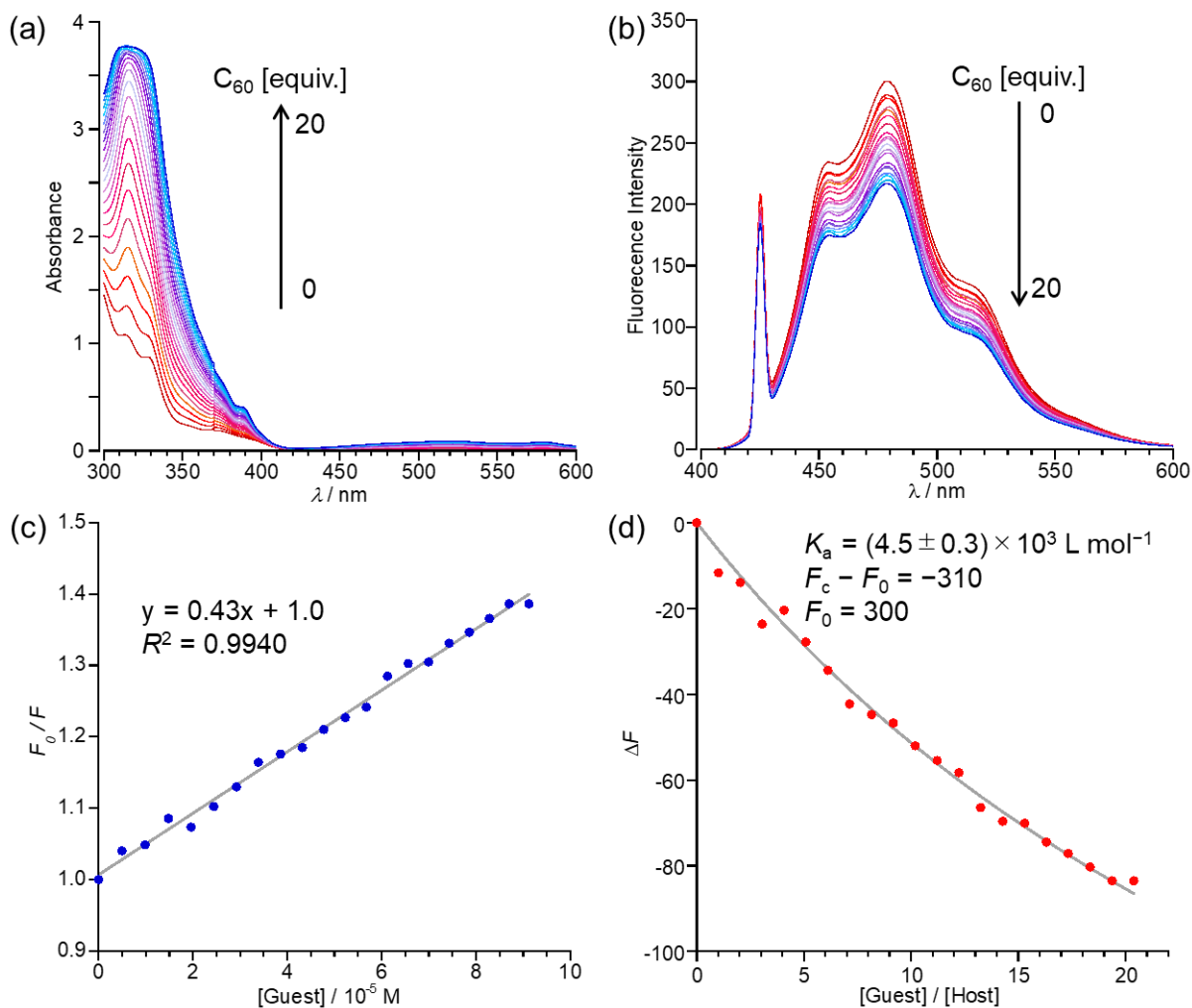


Figure 3-21. Titration measurements and analysis for complexation of **3c** with  $C_{60}$ . (a) UV-vis absorption spectra and (b) fluorescence emission spectra in toluene at 298 K (initial concentration  $4.92 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). (c) Stern–Volmer plot and (d) nonlinear least square fitting of fluorescence titration measurements.

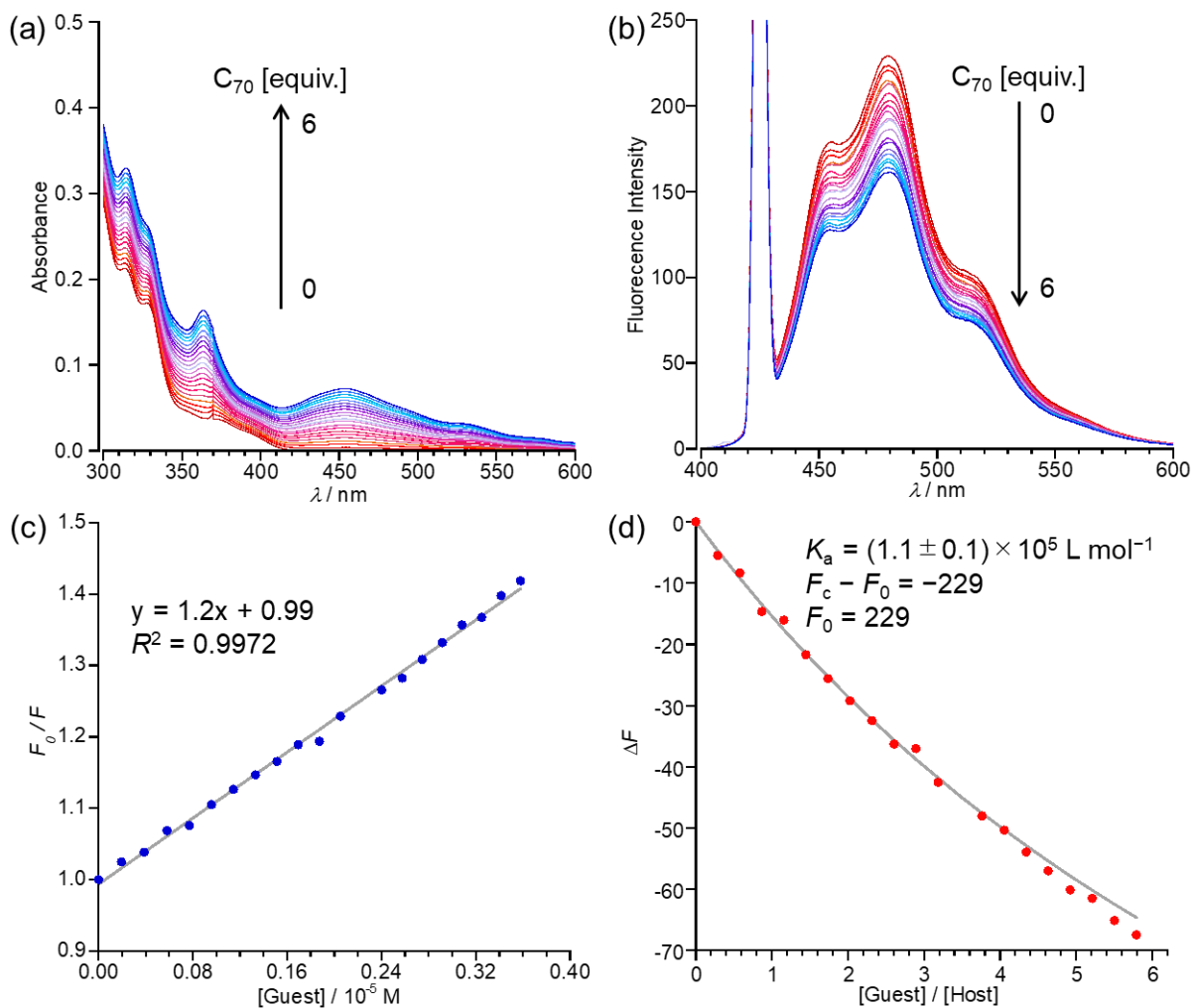


Figure 3-22. Titration measurements and analysis for complexation of **3c** with  $C_{70}$ . (a) UV-vis absorption spectra and (b) fluorescence emission spectra in toluene at 298 K (initial concentration  $6.80 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ ). (c) Stern–Volmer plot and (d) nonlinear least square fitting of fluorescence titration measurements.

### 3.6. 参考文献

---

- [1] K. Kajiyama, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, G. Fukuhara, S. Toyota, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 716–722.
- [2] P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305–1323.
- [3] a) S. Mukherjee, S. Banerjee, A. K. Bauri, S. Bhattacharya, *J. Mol. Struct.* **2011**, *1004*, 13–25; b) K. Datta, A. K. Mukherjee, *Spectrochim. Acta A* **2006**, *65*, 261–264.
- [4] a) B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, chap. 6.2; b) L. K. Fraiji, D. M. Hayes, T. C. Werner, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 424–428; c) S.-Z. Hu, C.-F. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4199–4201.
- [5] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, chap. 14.
- [6] a) E. Ubasart, O. Borodin, C. Fuertes-Espinosa, Y. Xu, C. García-Simón, L. Gómez, J. Juanhuix, F. Gándara, I. Imaz, D. MasPOCH, M. von Delius, X. Ribas, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 420–427; b) Y. Xu, B. Wang, R. Kaur, M. B. Minameyer, M. Bothe, T. Drewello, D. M. Guldi, M. von Delius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11549–11553; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11723–11727; c) T. Iwamoto, Y. Watanabe, H. Takaya, T. Haino, N. Yasuda, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14061–14068.
- [7] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656–10668.

# 第4章

## ケージ化合物と フラレン錯体の構造

## 4.1. 緒言

Kajiyama らによって合成されたケージ **2** は、 $^1\text{H NMR}$  スペクトルや蛍光スペクトルの測定によってフラーレンと錯形成することが確認された<sup>[1]</sup>。しかし、X 線結晶構造解析に適した錯体の単結晶が得られておらず、ゲストがケージの内部に包接されていることの直接的な証拠は得られていない。ケージおよび錯体の構造は、M05-2X/6-31G(d)レベルで DFT 計算を行うことによって調べられた。Mes 基を水素原子に置き換えたケージと、その  $\text{C}_{60}$  錯体、 $\text{C}_{70}$  錯体の最適化構造を Figure 4-1 に示す。ケージは  $\text{C}_{60}$  の直径に相当する約 1 nm の空孔を持ち、包接された  $\text{C}_{60}$  はケージの中央に位置する構造が得られた (Figure 4-1b, c)。一方、 $\text{C}_{70}$  錯体では、楕円体形の  $\text{C}_{70}$  の長軸が横向きまたは縦向きに包接される 2 種類の配向の構造が得られ、そのうち前者がより安定であることが報告された (Figure 4-1d)。

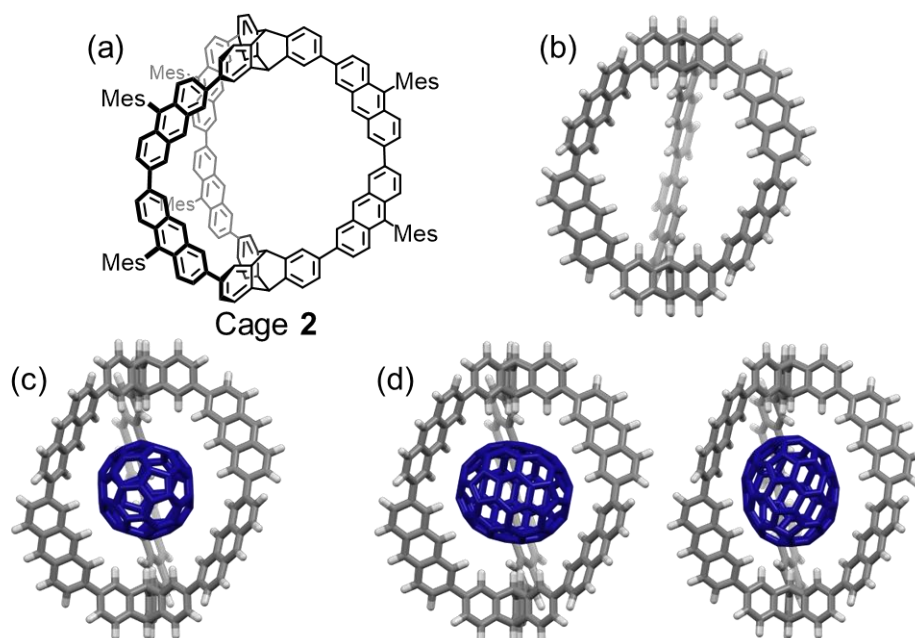


Figure 4-1. (a) Structure of cage **2**. Optimized structures of (b) cage, (c) cage $\supset$  $\text{C}_{60}$  and (d) cage $\supset$  $\text{C}_{70}$  at the M05-2X/6-31G(d) level. Mes groups were replaced by H atoms. Two energy minimum structures of cage $\supset$  $\text{C}_{70}$  were obtained. <sup>[1]</sup>

### 4.1.1. 本章の目的

本章では、第2章で合成したケージ **3a** を用いることにより  $\text{C}_{60}$  錯体の単結晶が得られ、X線結晶構造解析に成功したので、その結果から錯体の詳細な構造を報告する。また、結晶構造をもとに、ケージ誘導体 **3a-c** とそれらの  $\text{C}_{60}$  錯体の DFT 法による構造最適化を行い、結晶構造との比較やケージの構造、電子状態に及ぼす置換基効果を検討した。最後に、錯形成に伴う安定化エネルギーを、第3章で得られた会合定数と比較し、置換基効果について考察した。

## 4.2. 結果と考察

### 4.2.1. ケージ **3a**-C<sub>60</sub> 錯体の X 線結晶構造解析

#### (a) X 線結晶構造解析

ケージ **3a** と過剰量 (約 10 当量) の C<sub>60</sub> の混合物の *p*-キシレン溶液から、X 線結晶構造解析に適した紫色の柱状の単結晶を得ることができた。-150 °C で、この単結晶の X 線回折データを測定して構造を精密化した。構造解析の結果を Figure 4-2 に示す。

得られた構造は **3a**-C<sub>60</sub> の 1:7 共結晶であり、ケージ 1 分子に対して C<sub>60</sub> 1 分子 (黄色) が内部空孔に、6 分子 (水色) がケージ外部に配置されていた (Figure 4-2a)。この錯体は結晶学的に *D*<sub>3</sub> 対称のラセミ化合物であり、非対称単位には **3a**-C<sub>60</sub> 錯体の 1/6 と C<sub>60</sub> 1 分子含まれている。この結果は、本系のケージとの C<sub>60</sub> 錯体の X 線結晶構造としては初であり、C<sub>60</sub> がケージに包接されていることの直接的な証拠として意義がある。この結晶のパッキング構造では、**3a**·(C<sub>60</sub>)<sub>7</sub> が規則正しく配列している様子が確認できる (Figure 4-2b)。ケージの外部に配置された C<sub>60</sub> はそれぞれトリプチセンの π 面に接するように配置され、Mes 基との CH···π 接触も確認された (4.2.2(d)参照)。また、外部に配置された C<sub>60</sub> 同士の弱い接触も確認された。

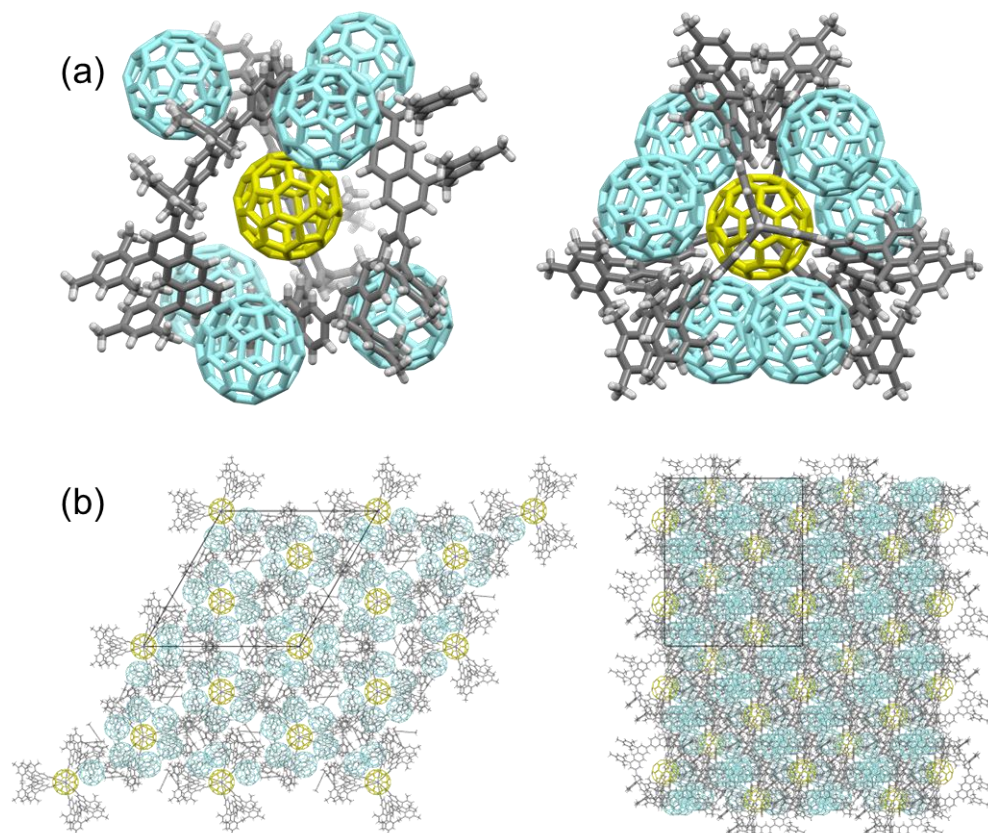


Figure 4-2. (a) Side and top views of X-ray structures of **3a**-C<sub>60</sub> 1:7 cocrystal at -150 °C. Solvent molecules are omitted. (b) Packing structure. A minor part of disordered C<sub>60</sub> molecules is omitted.

X線結晶構造解析で得られた構造を詳しく解析する。ケージの構造は  $D_3$  対称であり、トリプチセンの橋頭位の炭素原子 (9-C, 10-C) を通る  $C_3$  軸を主軸として持つ。ケージはこの軸に沿ってねじれており、らせん形のキラルな構造を持つ。結晶中ではエナンチオマーが 1:1 で存在し、そのうち一方のエナンチオマーについて、アントラセン-トリプチセン骨格の構造を Figure 4-3 に示す。芳香族ユニット間の二面角は  $+43.8^\circ$  (Ant-Ant) と  $-24.4^\circ$  (Ant-Trip) であった (Figure 4-3a)。この **3a** の Ant-Ant の二面角は、リング 1-C<sub>60</sub> 錯体の X線構造で観測された Ant-Ant の二面角 (約  $\pm 35^\circ$ ) より少し大きい。

次に、ケージ **3a** の内部空孔の大きさを確認するため、トリプチセンの橋頭位の炭素である 2 つの 9-C の中点をケージの中心 M と定義し、そこから各ユニットの内側の炭素原子までの距離を比較した。なお、X線構造では、ライディングモデルで置いた水素原子の位置はあまり正確ではないため、炭素原子の位置に基づいて評価した。ケージ中心からトリプチセンの橋頭位の 9-C までの距離は 0.682 nm、アントラセンの炭素原子 (1'-C, 8'-C, 9'-C) までの距離は 0.736~0.796 nm であった。前者の距離がやや短いので、このケージは  $C_3$  軸の方向に少し扁平した楕円体形の空孔を有している。ここで、C-H 結合距離 (0.10 nm) と水素原子のファンデルワールス (vdW) 半径 (0.12 nm) を考慮すると、内部空孔の短径は約 0.92 nm、長径は約 1.08 nm である (Figure 4-3b)。

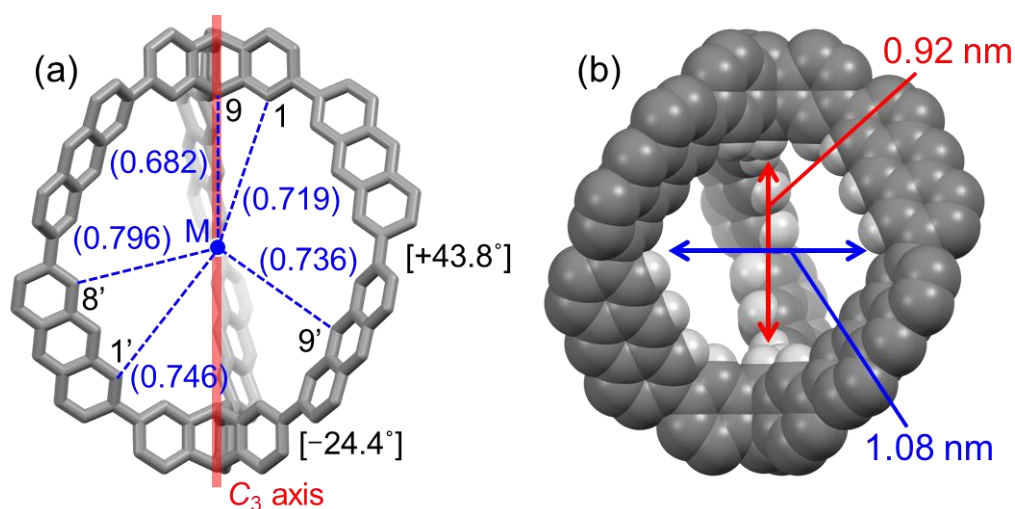


Figure 4-3. X-ray structures of cage moiety in crystal structure of **3a**-C<sub>60</sub>. Mes groups, outer H atoms, and solvents molecules are omitted. (a) Stick model. Inner H atoms are omitted. Values in parentheses are the distances between the cage centroid (blue circle) and the inner carbon atoms in nm. Values in brackets are dihedral angles between aromatic units. (b) CPK model. The red and blue double arrows show short and long diameters of the ellipsoidal space in nm, respectively.

X線構造の精密化の過程で、ケージの空孔に単一の位置に  $C_{60}$  分子を置いて解析すると、十分に精密化できないことが問題となった。しかし、ディスオーダーした2つの位置に  $C_{60}$  を置くことで精密化することができた (Figure 4-4)。以降、錯体の構造的な表現を容易にするために、包接された  $C_{60}$  の側面を「赤道」、トリプチセンの 9-H の方向を「極」など、 $C_{60}$  を地球に例えて説明する (Figure 4-5)。この2つのディスオーダーした  $C_{60}$  は、極の方向に6員環の中心が位置する配向を持ち、 $C_3$  軸の周りで  $60^\circ$  回転すると互いに交換可能である。 $-150^\circ\text{C}$  における、この2つの配向の占有率の比は 67:33 であった。Figure 4-4 では、占有率の高いメジャーな  $C_{60}$  の配向を黄色で、占有率の低いマイナーな  $C_{60}$  の配向を緑色で示した。右の図が示すように、2つの  $C_{60}$  分子について、極に向かう6員環の位置は一致し、その周辺の6員環と5員環の向きが異なる。

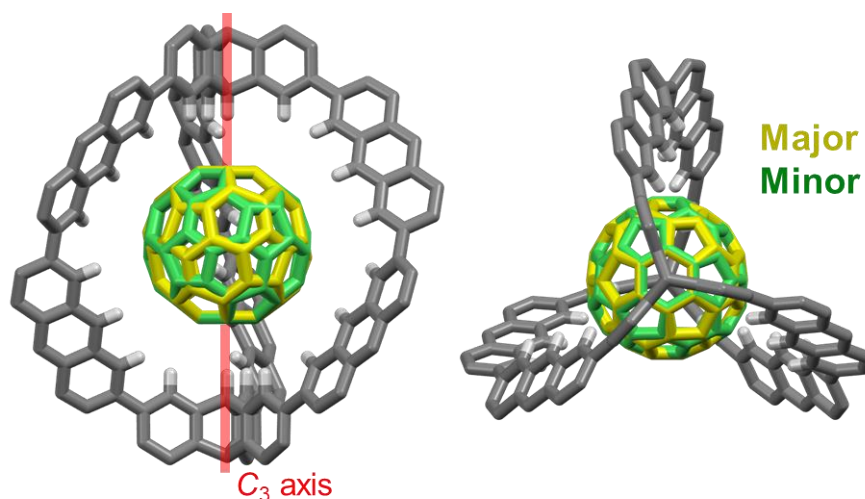


Figure 4-4. Side and top views of structure of  $3a \supset C_{60}$  with major- and minor-oriented  $C_{60}$  molecules, which overlap when rotated  $60^\circ$  about the  $C_3$  axis (red line). Mes groups, outer H atoms, and solvent molecules are omitted.

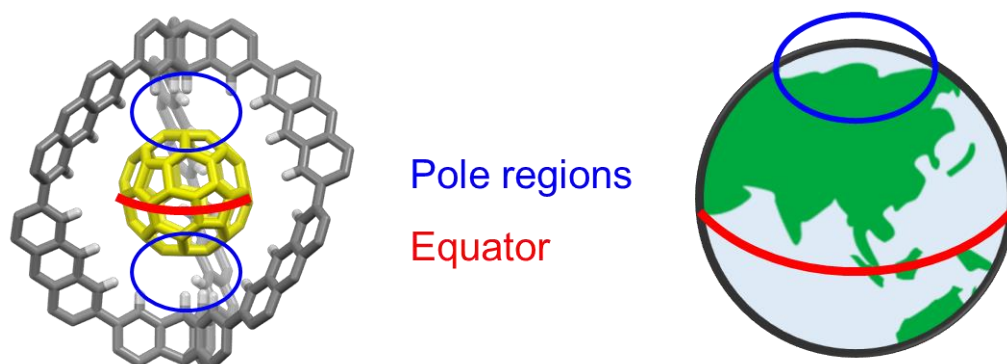


Figure 4-5. Schematic structures of  $3a \supset C_{60}$  and a globe.

ケージ **3a**⊃C<sub>60</sub> 錯体の X 線構造の ORTEP 図を Figure 4-6 に示す。この図では、ディスオーダーした C<sub>60</sub> 分子のうちメジャーな配向の分子だけを示し、Mes 基およびケージ外側の水素原子は省略した。包接された C<sub>60</sub> の炭素原子の異方性温度因子は楕円体形であり、各楕円体は C<sub>3</sub> 軸に垂直な赤道方向に沿って長軸が伸びる特徴的な形状を持っていた。また、この異方性温度因子は、C<sub>3</sub> 軸の上下の極部分から赤道部分に向かうにつれて、長軸がより伸び、広がりが大きくなった。これは、包接された C<sub>60</sub> の炭素原子の配向の自由度が C<sub>3</sub> 軸周りの方向に高いことを示している。つまり、結晶中において、包接された C<sub>60</sub> 分子が特定の方向に回転または振動していることが示唆された。地球の自転（地軸の周りで地球が回転する運動）のような C<sub>60</sub> の一軸回転運動は、後述する 9-H (Trip) の強い CH⋯π 接触に起因すると考えられる。この特徴的な動的挙動については第 5 章で詳しく述べる。

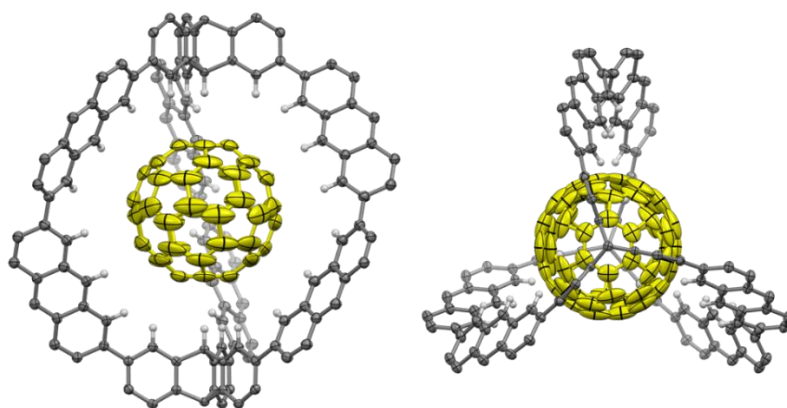


Figure 4-6. Side and top views of ORTEP diagram of **3a**⊃C<sub>60</sub> with a major-oriented C<sub>60</sub> molecule with thermal ellipsoids at the 50% probability level. Mes groups, outer H atoms, and solvent molecules are omitted.

2つのディスオーダーしたC<sub>60</sub>のうち、メジャーな配向のC<sub>60</sub>を考慮した空間充填モデルをFigure 4-7aに示す。包接されたC<sub>60</sub>のπ電子とケージ内側のCHの間に接触が見られた。また、ケージ構造の2つのトリプチセンと1つのジアントリレンアームのみを切り出した空間充填モデルをFigure 4-7bに示す。C<sub>60</sub>とトリプチセンとの間にはあまり隙間がないのに対し、C<sub>60</sub>とアントラセンとの間には少し隙間がある。C-H結合距離を0.10 nmと仮定すると、トリプチセンの水素原子1-H, 9-Hと最も近いC<sub>60</sub>の炭素原子の距離はそれぞれ0.29, 0.30 nmであった。一方、アントラセンの水素原子1'-H, 8'-H, 9'-Hと最も近いC<sub>60</sub>の炭素原子の距離はそれぞれ0.32, 0.39, 0.33 nmであった。これらの値は水素原子と炭素原子のvdW半径の和(0.29 nm)と同程度か、やや大きく、多点でCH⋯π相互作用していることが示唆された。Figure 4-7cに空間充填モデルの断面図を示す。ここで、C-H結合距離とvdW半径をもとに、各原子の位置関係を表した。青色の矢印で示した、ケージの中心から

9-H (Trip)までの距離と水素原子の vdW 半径 (0.12 nm) の差によって定義される, ケージの中心からケージの表面までの距離は 0.46 nm であった. この距離は, C<sub>60</sub> の中心から炭素原子までの距離 (0.352 nm) と, 炭素原子の vdW 半径 (0.170 nm) から算出した C<sub>60</sub> の半径 0.52 nm より短い. これは, 9-H (Trip)が C<sub>60</sub> の 6 員環の 6 つの炭素原子と同時に接触し, 水素原子が C<sub>60</sub> 表面の窪みに入り込むような構造を取ることを示している. ここで, 6 員環の中心から炭素原子 9-C (Trip)までの距離は 0.360 nm と非常に近い (Figure 4-7d). これは, Tsuzuki らの理論計算によって示された, CH $\cdots$  $\pi$  相互作用が働くメタン-ベンゼン錯体における理想的なメタン炭素原子-ベンゼンの距離 0.38 nm に近い値であり<sup>[2]</sup>, トリプチセンと C<sub>60</sub> の間に強い CH $\cdots$  $\pi$  相互作用が働いていることを示している.

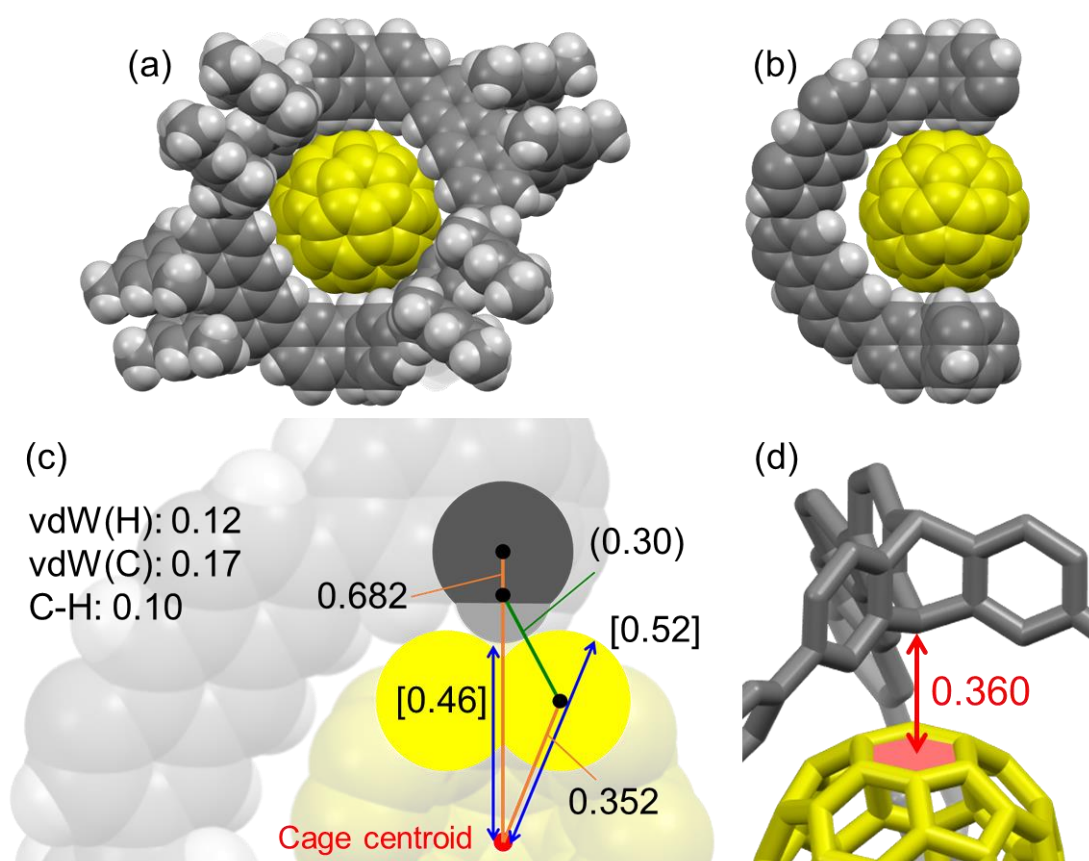


Figure 4-7. (a) CPK model of X-ray structure of **3a**⊃C<sub>60</sub> moiety of **3a**-C<sub>60</sub> cocrystal. Solvents, C<sub>60</sub> outside the cage, and a minor part of disordered C<sub>60</sub> inside the cage are omitted. (b) A partial CPK model. Two of the three dianthrylene arms and peripheral mesityl groups of the cage are omitted. (c) Schematic diagram of crystal structure. Orange line: distances between the cage centroid defined by the midpoint of two 9-C (Trip) atoms (red circle) and 9-C (Trip), or radius of C<sub>60</sub> in nm. Blue line: distances between 9-H (Trip) and the cage centroid, or the radius of C<sub>60</sub> in nm, taking into account the van der Waals radius, in brackets. Green line: distance between 9-H and C atoms of C<sub>60</sub> in nm, in parentheses. (d) The distance between 9-C (Trip) atom and the six-membered ring in nm. H atoms are omitted.

## (b) Hirshfeld 表面解析

続いて、包接された  $C_{60}$  とケージ分子の間の接触を詳細に確認するため、Crystal Explorer を用いて Hirshfeld 表面解析を行った<sup>[3]</sup>。この手法では、各原子が球状の電子密度分布を持つというモデルのもと、構造全体の全電子密度が各原子にそれぞれの程度帰属されるか計算することで、重み付けされた各原子の電子密度分布を得る。これを用いて、空間の各点の電子密度に対する各原子の寄与率を決定する。Hirshfeld 表面解析では、任意に選択した分子に属する全ての原子の寄与率の総和が 0.5 となる点を、その分子が占有する空間の境界と定義し、その境界をつないで作られる等値面を Hirshfeld 面として可視化する。

包接された  $C_{60}$  分子とケージ **3a** の部分構造の Hirshfeld 面を Figure 4-8 に示す。Figure 4-8a, c の curvedness は Hirshfeld 面の曲率の大きさを表し、赤色は平らな面、緑色は球状に湾曲した面、青色は非常に大きな曲率を持つ面を示している。包接された  $C_{60}$  の Hirshfeld 面では、ケージ内側の水素原子と接した部分が球状に窪み、その境界部分が青色になっている。中でも、9-H (Trip) と接触する極の部分では中心が青色であり、鋭い窪みが存在することがわかる。それに対応するように、ケージ **3a** の Hirshfeld 面においても 9-H (Trip) の部分が青く、鋭い凸が存在する。つまり、9-H (Trip) が  $C_{60}$  表面の窪みに入り込むような構造をとることが確認できる。

Figure 4-8b の  $d_i$  と Figure 4-8d の  $d_e$  は、それぞれ Hirshfeld 面に最も近い内部もしくは外部の原子までの距離を表す。ここでは、どちらも  $C_{60}$  の炭素原子との距離を示している。 $C_{60}$  の Hirshfeld 面では、極の部分が大きく凹み、 $C_{60}$  の 6 員環の炭素原子との距離が短いことが確認できる。そして、ケージ **3a** の Hirshfeld 面では、9-H (Trip) の部分が強く  $C_{60}$  と接触していた。したがって、9-H (Trip) と  $C_{60}$  の 6 員環の間に特に強い  $CH \cdots \pi$  接触が存在することが示され、以上の結果から、9-H (Trip) が  $C_{60}$  の極の部分に対してアンカーのように強く接触していることが明らかになった。

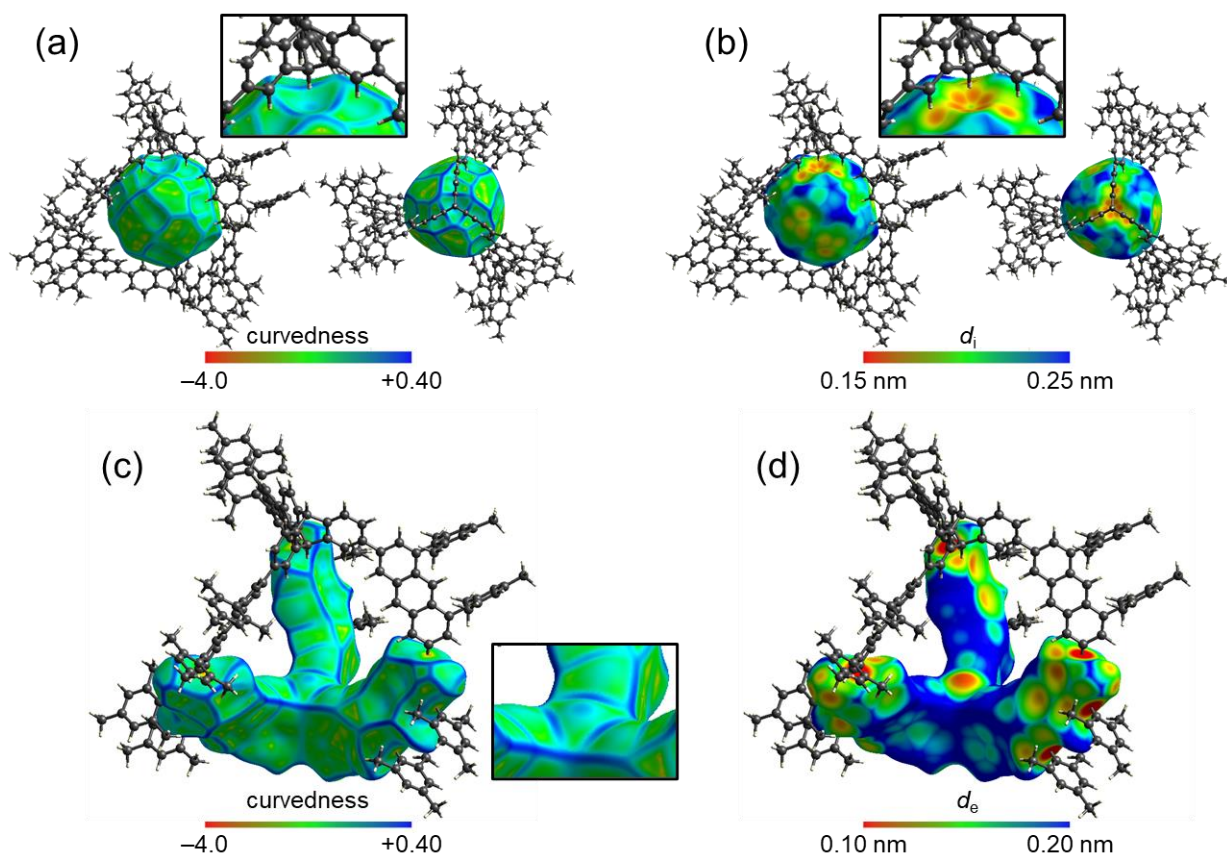


Figure 4-8. Side and top views of Hirshfeld surface for included  $C_{60}$  of  $3a \supset C_{60}$ , mapped with (a) curvedness and (b)  $d_i$ .  $C_{60}$  molecules outside the cage and solvent molecules are omitted. Hirshfeld surface for a moiety of cage  $3a$  of  $3a \supset C_{60}$ , mapped with (c) curvedness and (d)  $d_e$ .  $C_{60}$  molecules and solvent molecules are omitted.

次に、包接された  $C_{60}$  分子の Hirshfeld 面について、フィンガープリントプロットと  $d_e$  を Figure 4-9 に示す。Figure 4-9a に示したフィンガープリントプロットでは、 $C_{60}$  に対する接触を  $C \cdots H$  接触と  $C \cdots C$  接触の 2 つに分類している。 $C \cdots H$  接触はケージ内側の水素原子や溶媒分子と、包接された  $C_{60}$  の間の  $CH \cdots \pi$  接触を示しており、全体の 81.4% を占める。一方、 $C \cdots C$  接触は溶媒分子やケージ外部の  $C_{60}$  と、包接された  $C_{60}$  の間の  $\pi \cdots \pi$  接触を示しており、全体の 18.6% である。Figure 4-9b に示す 3 つの Hirshfeld 面は全体の  $d_e$  と、 $C \cdots H$  接触または  $C \cdots C$  接触のみをハイライトした  $d_e$  を示している。 $C \cdots H$  接触の領域が  $C \cdots C$  接触の領域に比べて明らかに広く、赤色でハイライトされた原子との距離が短い領域が多いことから、ケージ内側の水素原子と包接された  $C_{60}$  の距離が近く、多点での  $CH \cdots \pi$  接触があることが確認できる。一方、 $C \cdots C$  接触では比較的距離が遠く、 $\pi \cdots \pi$  接触が有効に働いていない様子が確認できた。

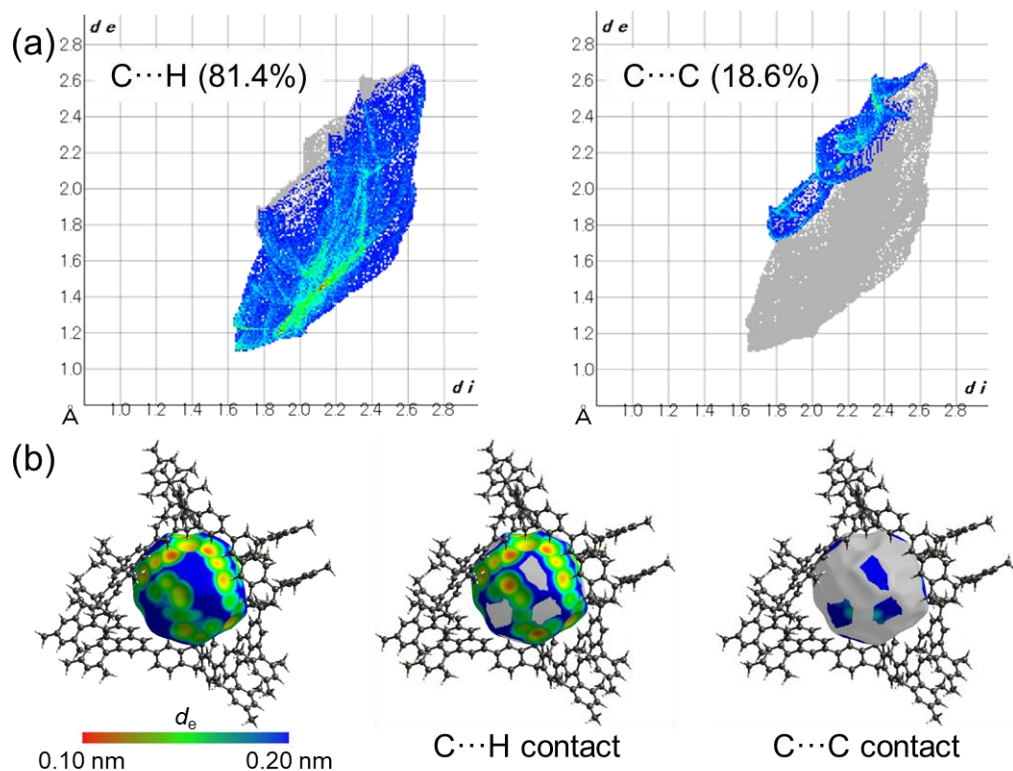


Figure 4-9. (a) Fingerprint plots for included  $C_{60}$ , broken down into contributions from specific pairs of atom-types. (b) Hirshfeld surface for included  $C_{60}$  of  $3a \supset C_{60}$ , mapped with  $d_e$ .  $C_{60}$  molecules outside the cage, and solvent molecules are omitted.

## 4.2.2. DFT 計算

### (a) ケージ化合物と C<sub>60</sub> 錯体の構造最適化

ケージ化合物の構造について更なる知見を得るため、結晶構造のケージ **3a**⊃C<sub>60</sub> をもとに、空のケージと C<sub>60</sub> 錯体について DFT 計算を行った。構造最適化は M05-2X/6-31G(d,p) レベルで行った。この密度汎関数と基底関数を用いた計算は、類似の大きい超分子系に対して妥当なデータを与えることが知られている<sup>[1,4,5]</sup>。なお、計算時間の短縮のため、ケージの電子状態に大きな差が生じない範囲で置換基を簡略化した。Mes 基はパラ位のメチル基を水素原子に置き換えた (ケージ **3a'**, **2'**)。TBP 基は全てのブトキシ基をメトキシ基に置き換えた (ケージ **3b'**)。ケージ **3a'** と **3a'**⊃C<sub>60</sub> 錯体の最適化構造を Figure 4-10, ケージ誘導体 **3b'**, **3c**, **2'** と置換基を持たないケージ **3d** の空のケージと C<sub>60</sub> 錯体の構造を Figure 4-11 に示す。また、ケージの中心から各ユニットの内側の炭素原子までの距離を Table 4-1 に、2つの 9-H (Trip) の間の距離とケージ構造における様々な場所の二面角などの構造パラメータを Table 4-2 に示す。これらの Table には比較として、X線結晶構造解析によって得られた **3a**⊃C<sub>60</sub> 錯体のデータも加えた。

はじめに、空のケージ **3a'** と **3a'**⊃C<sub>60</sub> 錯体の最適化構造について述べる。どちらもケージの構造は D<sub>3</sub> 対称を持つ。ケージ **3a'** の内部空孔の大きさを確認するため、ケージの中心から各ユニットの内側の炭素原子までの距離 (Figure 4-10c, d), 水素原子の vdW 半径を考慮した内部空孔の大きさ (Figure 4-10e, f) を比較した。空のケージでは、ケージの中心からトリプチセンの橋頭位の 9-C までの距離は 0.722 nm, アントラセンの炭素原子 1'-C, 8'-C, 9'-C までの距離は 0.738~0.774 nm であった (Figure 4-10c)。ここから算出した内部空孔の短径は約 0.99 nm, 長径は約 1.11 nm であり (Figure 4-10e), 内部空孔はわずかに楕円体形であった。芳香族ユニット間の二面角は -28.2° ( $\phi_1$ : Ant-Trip) と +44.1° ( $\phi_2$ : Ant-Ant) であり, C<sub>3</sub> 軸に沿ったケージ全体のねじれ  $\phi_4$  は +14.9° であった (Table 4-2)。

一方、ケージ **3a'**⊃C<sub>60</sub> 錯体におけるケージでは、ケージの中心から 9-C までの距離は 0.720 nm, 1'-C, 8'-C, 9'-C までの距離は 0.735~0.772 nm であった (Figure 4-10d)。C<sub>60</sub> 錯体のケージの内部空孔の短径は約 0.98 nm, 長径は約 1.10 nm であった (Figure 4-10f)。これらの値は空のケージの値とほぼ同じであった。さらに、芳香族ユニット間の二面角は -27.5° ( $\phi_1$ : Ant-Trip) と +42.9° ( $\phi_2$ : Ant-Ant) であり (Figure 4-10d), C<sub>3</sub> 軸に沿ったケージ全体のねじれ  $\phi_4$  は +18.6° であった (Table 4-2)。これらの結果から、C<sub>60</sub> の包接によるケージ構造変化はあまり大きくないことが確認された。

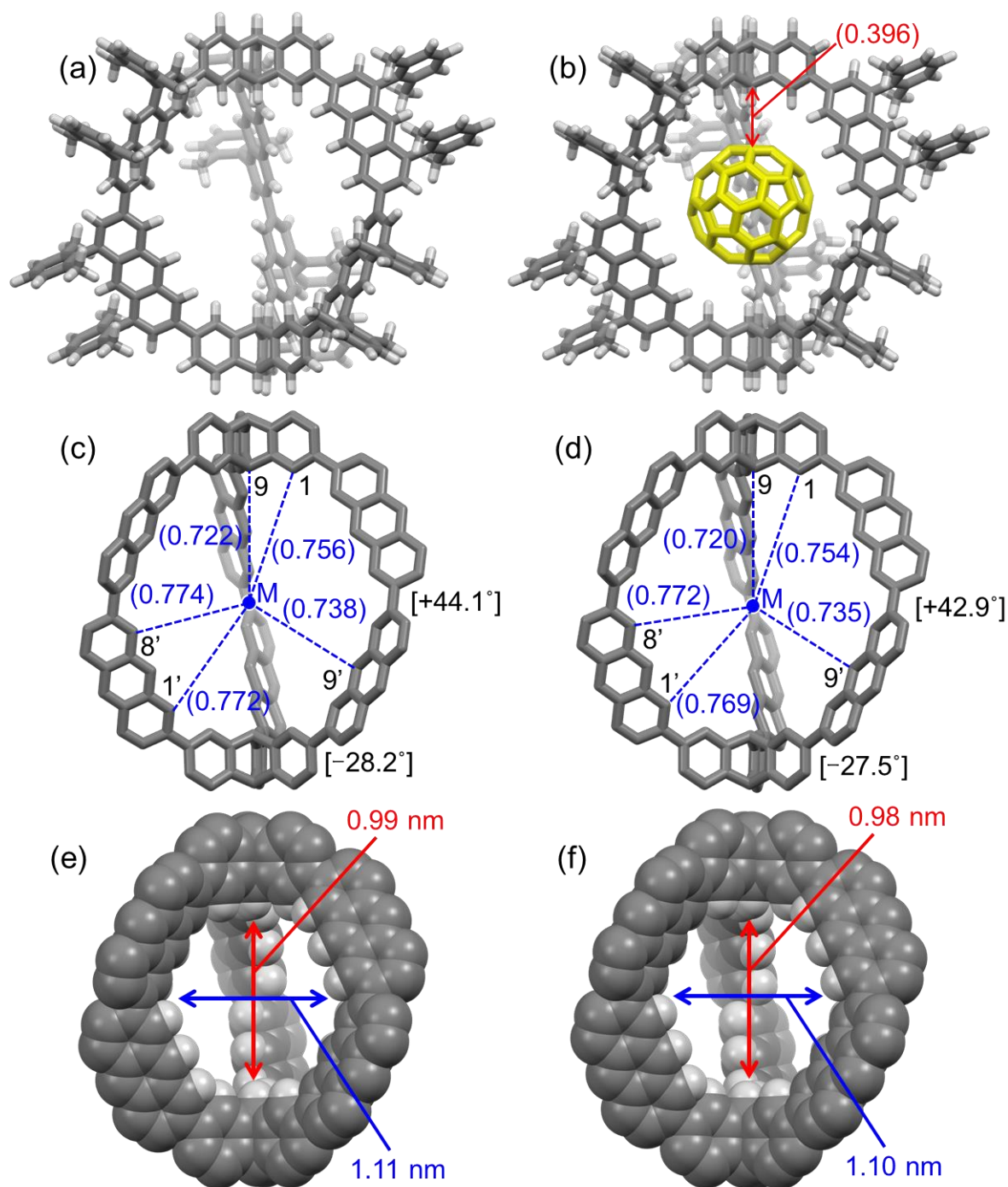


Figure 4-10. Optimized structures of (a) cage **3a'** and (b) **3a'**⊃C<sub>60</sub> at the M05-2X/6-31G(d,p) level. The distance between 9-C (Trip) atom and the six-membered ring in nm, in parentheses. (c-f) Structures of cage moiety in **3a'** and **3a'**⊃C<sub>60</sub>. Mes groups and outer H atoms are omitted. Stick model of (c) **3a'** and (d) **3a'**⊃C<sub>60</sub>. Inner H atoms are omitted. Values in parentheses are the distances between the cage centroid (blue circle) and the inner carbon atoms in nm. Values in brackets are dihedral angles between aromatic units. CPK model of (e) **3a'** and (f) **3a'**⊃C<sub>60</sub>. The red and blue double arrows show short and long diameters of the ellipsoidal space in nm, respectively.

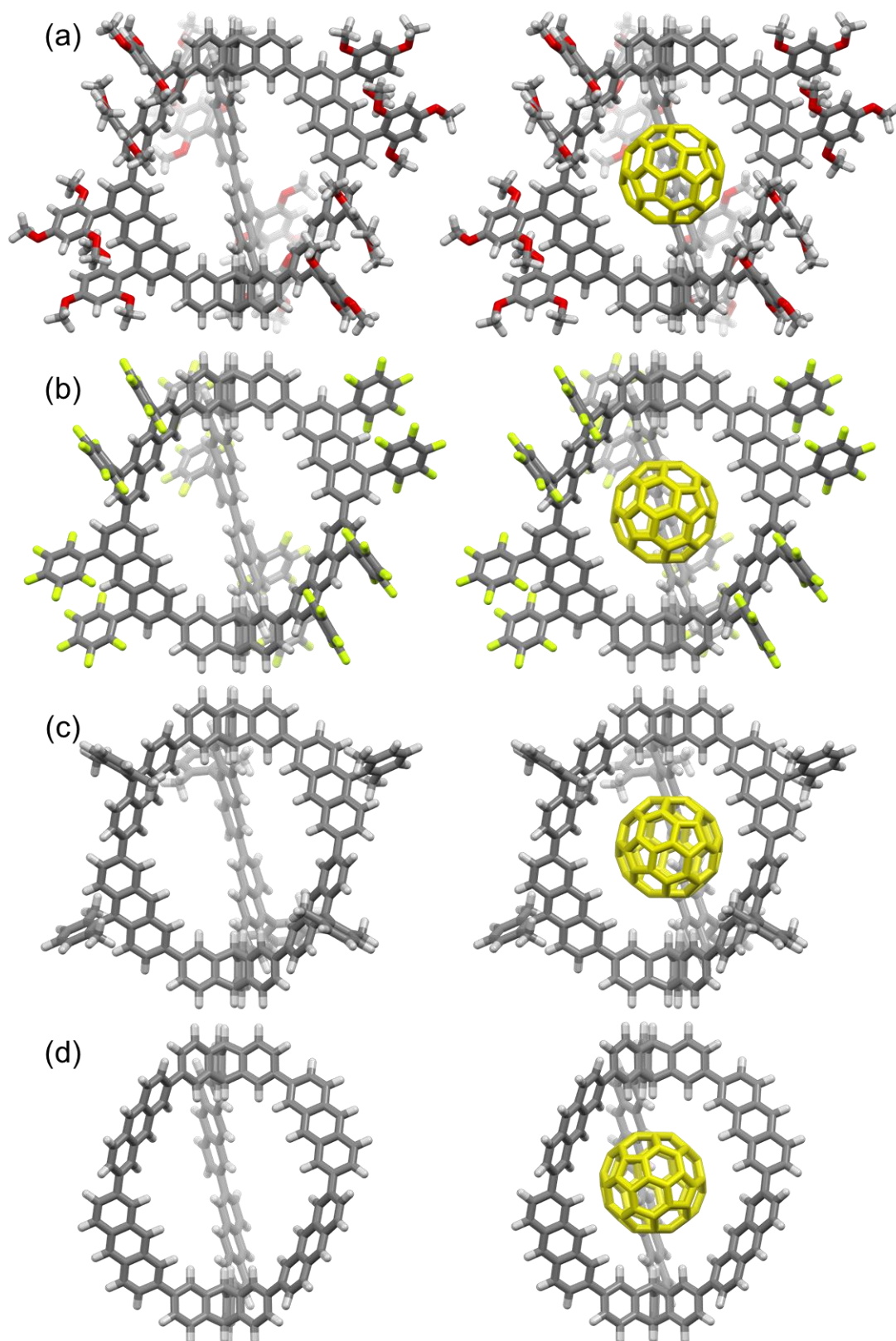
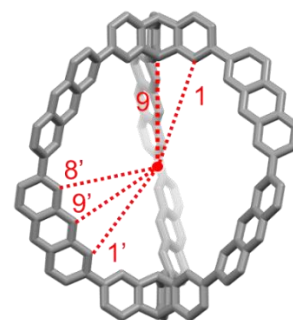


Figure 4-11. Optimized structures of cage and cage $\supset$ C<sub>60</sub> complexes at the M05-2X/6-31G(d,p) level. (a) Cage **3b'**. (b) Cage **3c**. (c) Cage **2'**. (d) Cage **3d**.

ケージ **3a'**⊃C<sub>60</sub> 錯体の最適化構造を、**3a**⊃C<sub>60</sub> の結晶構造と比べると、ケージの中心から 9-C (Trip) までの距離は 0.022 nm 短くなり、8'-C (Ant) までの距離は 0.040 nm 長くなった (Table 4-1). つまり、最適化構造のケージの内部空孔は結晶構造と比べて球に近い. この違いの原因として、結晶構造におけるパッキングや汎関数<sup>[6]</sup>による影響が考えられる. ケージ外部に位置する C<sub>60</sub> と CH⋯π 接触する 2 つのメチル基について、メチル基の炭素原子間の距離を比較すると、結晶構造では 1.32 nm, 最適化構造では 1.29 nm であった (Figure 4-12). さらに、9-C (Trip) と C<sub>60</sub> の 6 員環の中心の距離 *x* は 0.396 nm と、**3a**⊃C<sub>60</sub> 錯体の結晶構造における距離 (0.360 nm) や理想的な CH⋯π 相互作用の距離 (0.38 nm<sup>[2]</sup>) より長い (Table 4-2). ただし、結晶構造と同じように、9-H (Trip) が最も C<sub>60</sub> に接近しており、トリプチセンとの間に CH⋯π 相互作用が働くと考えられる.

Table 4-1. Distances between the molecular centroid and the inner carbon atoms of cages and their C<sub>60</sub> complexes in the crystal structure and the optimized structures in nm. <sup>[a]</sup>

	1-C	9-C	1'-C	8'-C	9'-C
<b>3a</b> ⊃C <sub>60</sub> (X-ray)	0.719	0.682	0.746	0.796	0.736
<b>3a'</b>	0.756	0.722	0.772	0.774	0.738
<b>3a'</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.754	0.720	0.769	0.772	0.735
<b>3b'</b>	0.757	0.723	0.771	0.775	0.738
<b>3b'</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.754	0.721	0.768	0.773	0.735
<b>3c</b>	0.751	0.716	0.770	0.780	0.741
<b>3c</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.750	0.716	0.767	0.775	0.736
<b>2'</b>	0.755	0.721	0.772	0.776	0.738
<b>2'</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.753	0.719	0.769	0.771	0.734
<b>3d</b>	0.757	0.723	0.773	0.775	0.737
<b>3d</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.757	0.723	0.771	0.771	0.734



[a] The molecular centroid (red circle) was defined by the midpoint of two 9-C (Trip) atoms.

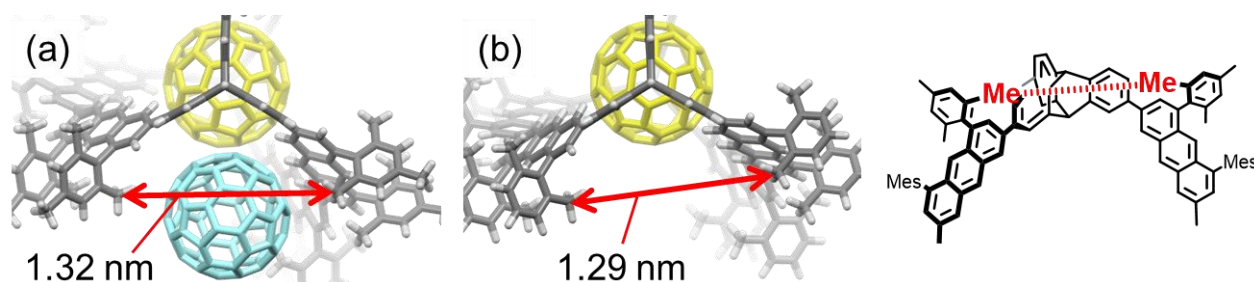


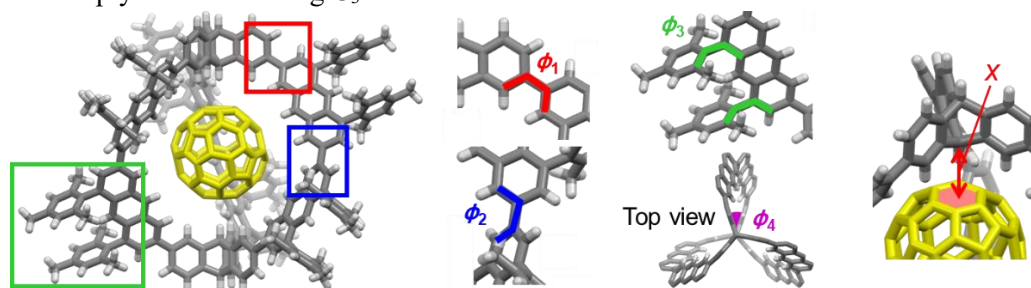
Figure 4-12. Top views of (a) X-ray structures and (b) Optimized structures, and the distances between two C atoms of methyl groups.

包接された  $C_{60}$  の配向は、ケージ  $3a' \supset C_{60}$  をはじめとしたすべての  $C_{60}$  錯体の最適化構造において、 $3a \supset C_{60}$  の結晶構造と同じように、極の方向に6員環の中心が位置する配向であった。これは、Kajiyama らの報告における最適化構造 (Figure 4-1c<sup>[1]</sup>) とは異なる結果であったが、計算の初期構造による違いであると考えられる。置換基の異なるケージについて比較すると、ケージ  $3a'$ ,  $3b'$ ,  $2'$  については、パラメータに大きな差は見られなかった。一方、 $3c$  はわずかに差が見られた。例えば、 $C_3$  軸に沿ったケージ全体のねじれ  $\phi_4$  は  $+21.0^\circ$  と比較的大きく、2つの 9-H (Trip) の距離  $d$  は  $1.214 \text{ nm}$  とわずかに小さい。ケージ  $3c$  は他と比べて、内部空孔が  $C_3$  軸方向に扁平していた。それぞれのケージの置換基とアントラセンの二面角  $\phi_3$  は Mes 基を持つ  $3a'$ ,  $2'$  は約  $90^\circ$  であり、 $3b'$  と  $3c$  の  $\phi_3$  は約  $60^\circ$  であった。

Table 4-2. Selected structural parameters of cages and their  $C_{60}$  complexes in the crystal structure and the optimized structures.

	$d / \text{nm}^{[a]}$	$x / \text{nm}^{[b]}$	$\phi_1 / ^\circ [c]$	$\phi_2 / ^\circ [c]$	$\phi_3 / ^\circ [c]$	$\phi_4 / ^\circ [c]$
$3a \supset C_{60}$ (X-ray)	1.16	0.360	-24.4	+43.8	+90.3, +82.4	+39.6
$3a'$	1.226	—	-28.2	+44.1	+91.0, +89.6	+14.9
$3a' \supset C_{60}$	1.223	0.396	-27.5	+42.9	+90.8, +89.7	+18.6
$3b'$	1.223	—	-27.0	+44.6	+61.5, +59.5	+15.6
$3b' \supset C_{60}$	1.223	0.396	-26.6	+43.6	+61.1, +59.7	+19.3
$3c$	1.214	—	-29.6	+45.0	+59.3, +58.8	+17.3
$3c \supset C_{60}$	1.215	0.392	-28.6	+43.6	+59.1, +59.1	+21.0
$2'$	1.224	—	-28.4	+44.4	+89.0	+15.9
$2' \supset C_{60}$	1.221	0.395	-27.8	+43.2	+89.0	+19.6
$3d$	1.228	—	-28.5	+44.8	—	+15.1
$3d \supset C_{60}$	1.229	0.399	-28.0	+44.0	—	+17.0

[a] Distances between two 9-H (Trip) atoms. [b] Distances between 9-C (Trip) atom and the six-membered ring of  $C_{60}$ . [c] Averaged values of the dihedral angles defined below. The optimized structures were almost  $C_3$  symmetric.  $\phi_1$ : dihedral angles between anthracene and triptycene units.  $\phi_2$ : dihedral angles between anthracene units.  $\phi_3$ : dihedral angles between substituted phenyl groups and anthracene units.  $\phi_4$ : dihedral angles between triptycene units along  $C_3$  axis.

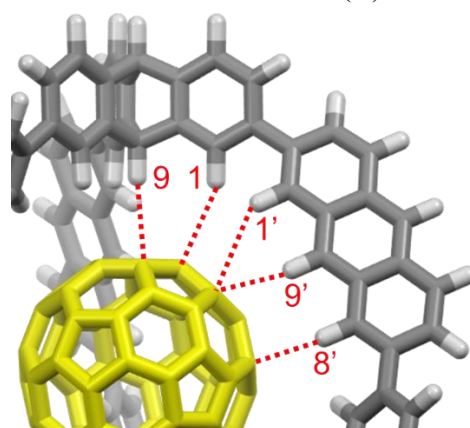


それぞれの C<sub>60</sub> 錯体の構造について、ケージ内側の水素原子と C<sub>60</sub> の炭素原子の間の距離を Table 4-3 にまとめた。それぞれの距離は水素原子の vdW 半径 (0.120 nm) と sp<sup>2</sup> 炭素原子の vdW 半径 (0.170 nm) の和 0.290 nm に近い値であり、多点での CH···π 接触が支持される。

Table 4-3. Interatomic distances between inner H atoms in cage and C atoms in C<sub>60</sub> in the crystal structure and the optimized structures in nm. <sup>[a]</sup>

Complex	1-H···C <sub>60</sub>	9-H···C <sub>60</sub>	1'-H···C <sub>60</sub>	8'-H···C <sub>60</sub>	9'-H···C <sub>60</sub>
<b>3a</b> ⊃C <sub>60</sub> (X-ray)	0.29	0.30	0.32	0.39	0.33
<b>3a'</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.302	0.321	0.339	0.336	0.303
<b>3b'</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.302	0.321	0.336	0.336	0.304
<b>3c</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.299	0.317	0.337	0.339	0.305
<b>2'</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.301	0.320	0.339	0.337	0.303
<b>3d</b> ⊃C <sub>60</sub>	0.304	0.315	0.340	0.350	0.308

[a] The shortest H···C distances defined below are listed. vdW(H) = 0.120 nm and vdW(Csp<sup>2</sup>) = 0.170 nm.



#### (b) ケージ内側の水素原子の電子密度の比較

ゲストとの間に働く CH···π 相互作用に用いられるケージ内側の水素原子の電子状態を調べるため、それぞれのケージ誘導体について、静電ポテンシャル (ESP) マップを比較した (Figure 4-13). ESP マップでは、電子豊富な部分が赤色、電子不足な部分が青色で示される。ケージ **3a'**, **2'**, **3d** を比較すると、どのケージにおいても内側の水素原子は水色であった (Figure 4-13a, d, e). これより、電子密度に大きな違いはなく、Mes 基による置換基効果は小さいことがわかった。電子供与基を導入した **3b'** では内側の水素原子が緑色になり、**3a'** と比べてわずかに電子豊富であった (Figure 4-13b). 一方、電子求引基を持つ **3c** では内側の水素原子が青色になり、**3a'** と比べて内側の水素原子がわずかに電子不足であった (Figure 4-13c).

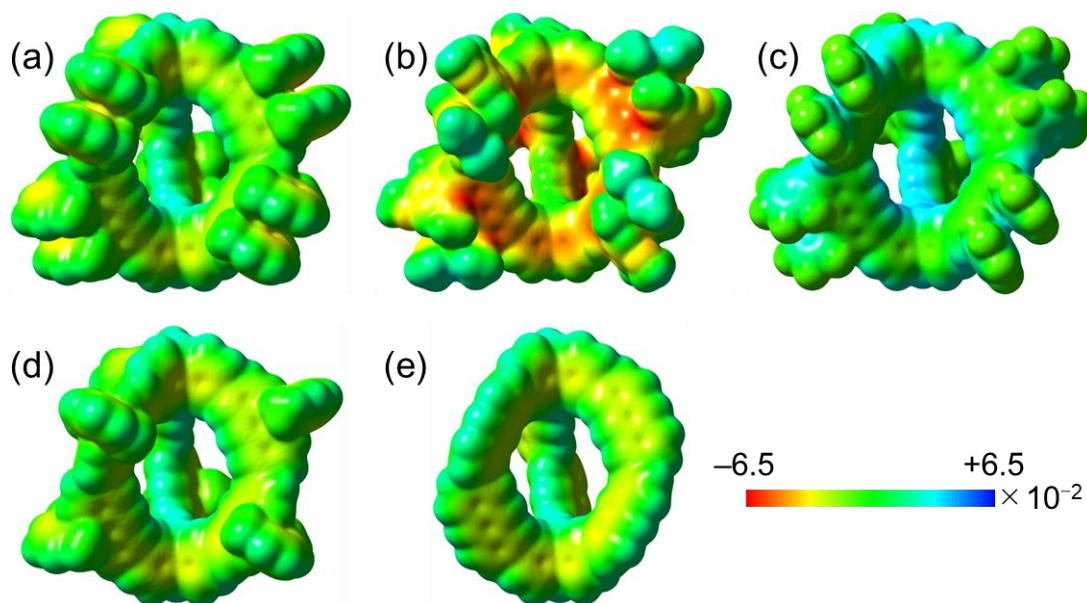


Figure 4-13. Electrostatic potential maps of cages with a scale of  $-0.065$  (red) to  $+0.065$  (blue) a.u. at the M05-2X/6-31G(d,p) level.

ケージ内側の水素原子について、計算で得られた Mulliken 電荷の値、ケージ **3a-c** の  $^1\text{H}$  NMR 化学シフトの実測値を Table 4-4 に示す。ケージ **3a-c** についてケージ内側の水素原子の電荷を比較すると、トリプチセンの水素原子 1-H, 9-H は置換基による変化は小さい。一方、アントラセンの水素原子 1'-H, 8'-H, 9'-H には差が見られ、**3a** と比べて、電子供与基を持つ **3b** では値が減少し、電子求引基を持つ **3c** では値が増加した。水素原子の電子密度は  $^1\text{H}$  NMR の化学シフトにも反映される。水素原子の電子密度が増加すると遮蔽効果が強くなるためシグナルは高磁場シフトし、水素原子の電子密度が低下すると遮蔽効果が弱くなるため、シグナルは低磁場シフトする。それぞれの水素原子の化学シフトを見ると、1'-H, 8'-H, 9'-H (Ant) のシグナルは電子供与基の導入により高磁場シフトし、電子供与基の導入により低磁場シフトした。この結果は、Mulliken 電荷の傾向と一致する。以上の結果から、置換基によってケージの電子状態が変化することが確認された。

Table 4-4. Observed  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 298 K) and calculated Mulliken charge at M05-2X/6-31G(d,p) level of inner H atoms in cages.

Cage	Chemical shift / ppm (Mulliken charge <sup>[a]</sup> )				
	1-H	9-H	1'-H	8'-H	9'-H
<b>3a</b>	8.45 (+0.109)	6.06 (+0.115)	8.64 (+0.117)	8.54 (+0.120)	8.83 (+0.116)
<b>3b</b>	8.46 (+0.110)	6.04 (+0.116)	8.59 (+0.114)	8.49 (+0.114)	8.73 (+0.110)
<b>3c</b>	8.40 (+0.109)	6.04 (+0.116)	8.75 (+0.124)	8.66 (+0.128)	8.92 (+0.123)

[a] Calculated for cages **3a'** and **3b'**.

(c) 錯形成エネルギーの比較

DFT 計算によって得たケージ, C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub> 錯体のエネルギーから錯形成に伴うエネルギーを計算した (Table 4-5). 式(15)に従い, ケージの C<sub>60</sub> 錯体のエネルギー  $E(\text{cage}\supset\text{C}_{60})$  から, エネルギー  $E(\text{cage})$  と C<sub>60</sub> のエネルギー  $E(\text{C}_{60})$  の和を引いた値を錯形成エネルギー  $\Delta E_c$  として計算した.

$$\Delta E_c = E(\text{cage}\supset\text{C}_{60}) - [E(\text{cage}) + E(\text{C}_{60})] \quad (15)$$

5 種類のケージ $\supset$ C<sub>60</sub> 錯体の錯形成エネルギー  $\Delta E_c$  は -71.8~74.0 kJ mol<sup>-1</sup> の範囲にあり, 負の値は錯体が安定であることを示す. ケージ **3a'** と **3b'** の C<sub>60</sub> 錯体の計算値はほぼ等しく, **3a** と **3b** の C<sub>60</sub> 錯体の実測の会合定数がほぼ等しいという実験結果と矛盾しない. 一方, **3c** $\supset$ C<sub>60</sub> 錯体の錯形成エネルギーは -73.6 kJ mol<sup>-1</sup> であり, 他の錯体の値よりやや安定であった. この計算結果は, **3c** $\supset$ C<sub>60</sub> の会合定数が **3a**, **3b** の C<sub>60</sub> 錯体の会合定数より低いという実験結果とは異なる. 現時点でこの結果を詳細に議論することは難しいが, 溶媒効果やエントロピーの寄与などの要因が考慮されていないためであると考えられる. この点については, 4.2.3 で詳しく考察する.

Table 4-5. Calculated complexation energies of cages and C<sub>60</sub> guest at M05-2X/6-31G(d,p) level.

Cage	$E(\text{cage}) / \text{a.u.}$	$E(\text{C}_{60}) / \text{a.u.}$	$E(\text{cage}\supset\text{C}_{60}) / \text{a.u.}$	$\Delta E_c / \text{a.u. (kJ mol}^{-1}\text{)}^{[\text{a}, \text{b}]}$
<b>3a'</b>	-8483.476683	-2286.207852	-10769.711897	-0.0274 (-71.8)
<b>3b'</b>	-11662.290626	-2286.207852	-13948.525793	-0.0273 (-71.7)
<b>3c</b>	-13493.104301	-2286.207852	-15779.340183	-0.0280 (-73.6)
<b>2'</b>	-6625.454781	-2286.207852	-8911.690059	-0.0274 (-72.0)
<b>3d</b>	-4767.416991	-2286.207852	-7053.653020	-0.0282 (-74.0)

[a] 1 a.u. = 2625.5 kJ mol<sup>-1</sup>. [b] Complexation energies.

続いて, Counterpoise 法を用いて各錯体の基底関数重なり誤差 (BSSE) を計算した (Table 4-6). 計算構造には各ケージの C<sub>60</sub> 錯体の最適化構造を用い, M05-2X/6-31G(d,p) レベルで一点計算を行った. 各錯体の BSSE は +28.9~29.3 kJ mol<sup>-1</sup> であり, ホストの置換基による差はほとんど見られなかった. そして, BSSE を考慮した錯形成エネルギー  $\Delta E_{\text{corrected}}$  は -42.6~44.7 kJ mol<sup>-1</sup> であった.

Table 4-6. Calculated complexation energies ( $\Delta E_c$ ) and BSSE of cages and C<sub>60</sub> guest at M05-2X/6-31G(d,p) level.

Cage	$\Delta E_c / \text{kJ mol}^{-1}$	BSSE / $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{corrected}} / \text{kJ mol}^{-1}$ [a]
<b>3a'</b>	-71.8	+28.9	-42.9
<b>3b'</b>	-71.7	+29.1	-42.6
<b>3c</b>	-73.6	+28.9	-44.7
<b>2'</b>	-72.0	+29.0	-43.0
<b>3d</b>	-74.0	+29.3	-44.7

[a]  $\Delta E_{\text{corrected}} = \Delta E_c + \text{BSSE}$

#### (d) Noncovalent interaction (NCI) 解析

ケージ C<sub>60</sub> 錯体や C<sub>70</sub> 錯体に働く相互作用を視覚的に図示するため、非共有結合相互作用 (NCI) プロットを作成した<sup>[7,8]</sup>。NCI プロットは分子間に働く相互作用を可視化することができる。赤色の等値面は斥力、青色の等値面は引力、緑色の等値面は弱い相互作用を表す。置換基のないケージ **3d** の錯体の最適化構造を M05-2X/6-31G(d,p) レベルで、NCI PLOT4 プログラムを用いて計算した。C<sub>60</sub> 錯体と C<sub>70</sub> 錯体の結果を Figure 4-14 に示す。

ケージ **3d** ⊃ C<sub>60</sub> のプロットでは、C<sub>60</sub> を取り囲むように弱い引力的相互作用を示す緑色の等値面が広がっていた (Figure 4-14a)。この結果から、ケージ内側の水素原子が C<sub>60</sub> の  $\pi$  電子と弱く相互作用していることが確認できる。緑色の等値面の広がり注目すると、9-H (Trip) と C<sub>60</sub> の間に働く相互作用は他の水素原子のものと比べて大きい。この結果は、ケージ内側の水素原子のうち、9-H (Trip) が C<sub>60</sub> と相互作用するとき最も重要であることを意味している。これは、X線結晶構造解析や DFT 計算で示された結果と一致する。さらに、アントラセンの水素原子との相互作用が比較的弱いことは、C<sub>60</sub> 錯体の会合に対する置換基効果の影響が小さいことを示唆している。

同様の方法で **3d** ⊃ C<sub>70</sub> 錯体についても NCI プロットを行った (Figure 4-14b)。計算には、以前 Kajiya らが報告した C<sub>70</sub> 錯体の 2 種類の最適化構造のうち、より安定な構造を用いた<sup>[1]</sup>。C<sub>60</sub> 錯体の場合と同様に、C<sub>70</sub> の周辺に緑色の等値面が広がり、多数の水素原子が C<sub>70</sub> と相互作用していることが確認できた。C<sub>60</sub> 錯体の場合と比較すると、全体として相互作用が強くなり、特にアントラセンの水素原子との相互作用を示す等値面が広がった。この結果は、第 3 章 3.3.2 で報告した、C<sub>60</sub> 錯体より C<sub>70</sub> 錯体の会合定数が大きい実験結果と一致する。ここで計算した錯体の構造では、楕円体形のゲスト C<sub>70</sub> の長軸がケージの C<sub>3</sub> 軸に対してほぼ垂直になった配向で、ゲストが包接されている。ケージの内部空孔も C<sub>3</sub> 軸に対して垂直な方向に長軸を持つ楕円体形であることから、この配向でゲストが包接されることにより、CH $\cdots\pi$  接触が強くなったと考える。

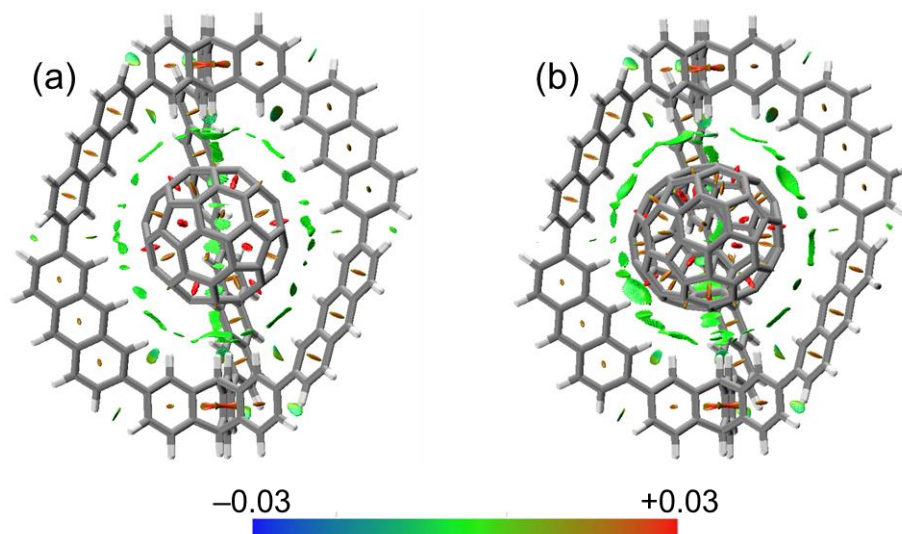


Figure 4-14. NCI plots of optimized structures of (a)  $3d \supset C_{60}$  and (b)  $3d \supset C_{70}$  at the M05-2X/6-31G(d,p) level with a scale of  $-0.03$  (blue) to  $+0.03$  (red) a.u. (isosurface: 0.500 a.u.).

結晶中における、ケージ **3a** とケージ外部の結晶の隙間にとりこまれた (clathrated)  $C_{60}$  分子の間に働く相互作用を明らかにするため、当該部分の NCI プロットを計算した (Figure 4-15). 計算には、結晶構造からケージ **3a**, 包接された  $C_{60}$  および外部に位置する 1 つの  $C_{60}$  を取り出した  $3a \supset C_{60} + C_{60}$  の部分構造を用いた. 外部の  $C_{60}$  と **3a** のトリプチセン  $\pi$  面の間には緑色の等値面が見られ、 $\pi \cdots \pi$  相互作用が働いていることが確認できた. また、外部の  $C_{60}$  は **3a** の Mes 基の 2 つのメチル基とも  $CH \cdots \pi$  相互作用していた. さらに、包接された  $C_{60}$  と外部の  $C_{60}$  の間には非常に弱い相互作用が確認された.

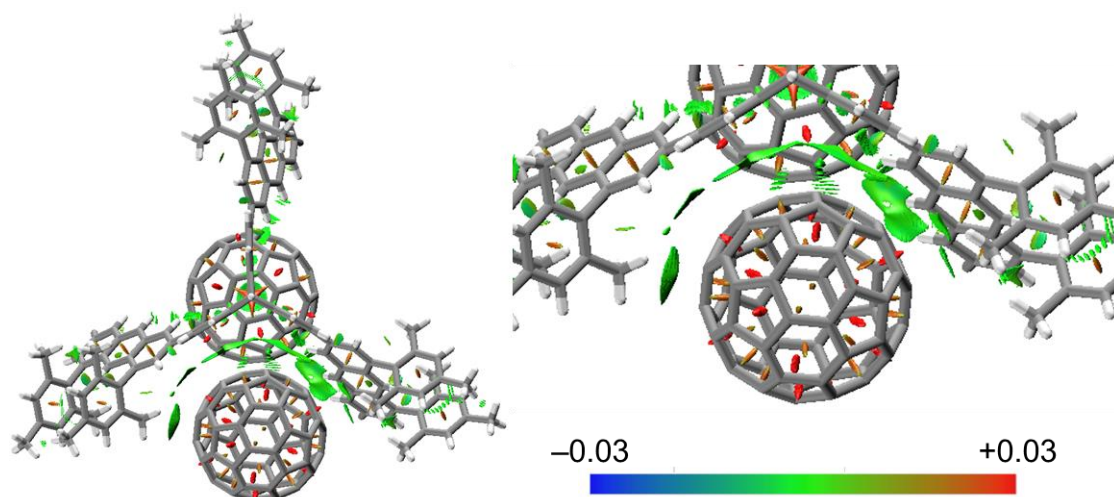


Figure 4-15. NCI plots of crystal structures of  $3a \supset C_{60}$ . Plot of cage with included  $C_{60}$  molecule and one clathrated  $C_{60}$  molecule (left) expanded view around clathrated  $C_{60}$  molecule (right) with a scale of  $-0.03$  (blue, attractive) to  $+0.03$  (red, repulsive) a.u. (isosurface: 0.500 a.u.).

### 4.2.3. 置換基効果に対する考察

第3章 3.3.3 で得られたケージ誘導体 **3a-c** と C<sub>60</sub> または C<sub>70</sub> の会合定数について、DFT 計算の結果をもとに考察する。

電子求引性である C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 基が多数置換したケージ **3c** では、C<sub>60</sub> 錯体と C<sub>70</sub> 錯体の実測の会合定数は、**3a** と **3b** の相当する錯体の会合定数より小さい、すなわち **3c** の会合が弱いことを第3章 3.3.3 で述べた。一方、DFT 計算で錯形成エネルギーを求めると、**3c** の錯体の値は **3a** および **3b** の錯体の値よりやや大きくなり、実験結果とは逆の傾向を示した。Sherrill らの行った理論計算によると、T-shaped 形のベンゼンダイマーでは、CH ドナー側のベンゼン環に電子求引基を導入すると、CH⋯π 相互作用が強くなると予想されている<sup>[9]</sup>。また、Hammett 則において C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 基の置換基定数  $\sigma_p$  は +0.27 であり、弱い電子求引基であることが報告されている (cf. CF<sub>3</sub>: +0.54, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: -0.01. 正の値は電子求引基)<sup>[10]</sup>。このことから、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 基が置換すると、そのパラ位およびそれに相当する位置の水素原子の電子密度が低下することは確かである。

本研究では、ケージ **3** とフラレンゲストの会合定数はトルエン溶媒中で測定されているので、溶媒和は会合の過程に影響を及ぼすはずである。空のケージとフラレンは溶液中で溶媒和されているので、これらが会合するためには脱溶媒和の必要があり、この過程はエネルギーを必要とする。もし、ケージに対するトルエンの溶媒和が重要であれば、その脱溶媒和エネルギーが全体の会合に影響を与える可能性が十分ある。そこで、アントラセン (CH ドナー) とベンゼン (π ドナー) をモデル系として、溶媒和エネルギーを DFT 計算により見積もることにした。種々の置換基を持つ 1,8-ジアリールアントラセンとベンゼンの間に働く CH⋯π 相互作用のエネルギーを M05-2X/6-31G(d,p) レベルで計算した。3種類の 1,8-ジアリールアントラセンを構造最適化した後、アントラセンの 10 位の水素原子がベンゼンの 6 員環の中央に向かうように垂直に配置し、錯体のエネルギーを計算した。このとき、アントラセンの 10 位の炭素原子からベンゼンの中心までの距離を 0.38 nm に固定した<sup>[2]</sup>。別にアントラセン誘導体とベンゼンのエネルギーを個別に計算し、これらのエネルギーの和から錯体のエネルギーを差し引いた値を、安定化エネルギー  $\Delta E_c$  として計算した。

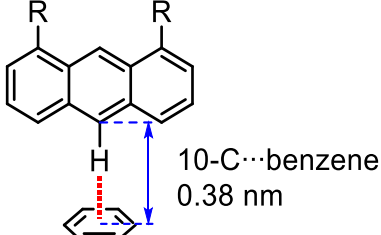
$$\Delta E_c = E(\text{Ant} \cdot \text{benzene}) - [E(\text{Ant}) + E(\text{benzene})] \quad (16)$$

計算結果を Table 4-7 に示す。3種類のアントラセン誘導体のうち、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 基を持つ誘導体が最も安定化した。これは、上述した Sherrill らによるベンゼンダイマーの計算結果の傾向と一致する<sup>[9]</sup>。したがって、溶媒であるトルエンも電子求引基の置換したアントラセンと相互作用しやすく、脱溶媒和に大きなエネルギーが必要であると予想される。ケージに対する溶媒分子の溶媒和/脱溶媒和の過程が、より大きな置換基効果を受けるのであれば、ゲストに対する会合の強さがケージの

CH ドナー性の傾向と一致しないこともありうる。このような会合では、エントロピーの寄与や上記以外の溶媒効果（例えば、バルクの比誘電率）も考慮する必要がある。しかし、本研究の対象としているケージ錯体は分子系が大きく、このような効果を考慮した理論的評価は困難であり、詳細な解析には至っていない。

Table 4-7. Interaction energies ( $\Delta E_c$ ) between 1,8-diarylanthracenes and benzene in T-shaped form at M05-2X/6-31G(d,p) level.

R	$\Delta E_c / \text{kJ mol}^{-1}$
Mes	-15.5
(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	-14.0
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	-17.8



ケージ C<sub>60</sub> 錯体と C<sub>70</sub> 錯体の会合定数の比から求められる C<sub>70</sub>/C<sub>60</sub> 選択性について、電子供与性の TBP 基が多数置換したケージ **3b** は、**3a** と比べて選択性が低いことを第 3 章 3.3.3 で述べた。C<sub>60</sub> 錯体では **3a** と **3b** の会合定数に差が見られなかったのに対して、C<sub>70</sub> 錯体では **3b** の会合定数は **3a** の約 1/2 と低下しており、差が見られた。したがって、ケージ **3b** の C<sub>70</sub>/C<sub>60</sub> 選択性は **3a** と比べて低い。この結果について、DFT 計算により得られた Mulliken 電荷と NCI プロットから考察する。ゲストと相互作用するケージ内側の水素原子について、TBP 基を持つ **3b** は **3a** と比べて、アントラセンの 1'-H, 8'-H, 9'-H の Mulliken 電荷は低下した (Table 4-4)。一方、トリプチセンの 1-H, 9-H にはほとんど差は見られなかった。したがって、置換基効果は主にアントラセンの水素原子の電子状態に影響を与えられとされる。ここで、NCI プロットより、C<sub>60</sub> 錯体ではトリプチセンの水素原子が特に強く相互作用していた (Figure 4-16a)。つまり、会合に及ぼすアントラセン部の置換基効果は小さいと考えられる。これは、**3a** と **3b** の C<sub>60</sub> 錯体の会合定数に差がないことと一致する。一方、C<sub>70</sub> 錯体の NCI プロットでは、アントラセンの水素原子が特に強く相互作用していた (Figure 4-16b)。つまり、会合に及ぼす置換基効果が大きくなると考えられる。上述したように、CH ドナー側への電子供与基の導入は CH $\cdots\pi$  相互作用を弱めるため<sup>[9]</sup>、**3b** の C<sub>70</sub> 錯体の会合定数が **3a** と比べて低いことと一致する。以上の結果から、ゲストの形状に依存して置換基効果による影響の大きさが変化し、C<sub>70</sub>/C<sub>60</sub> 選択性に差が生じたと考えられる。

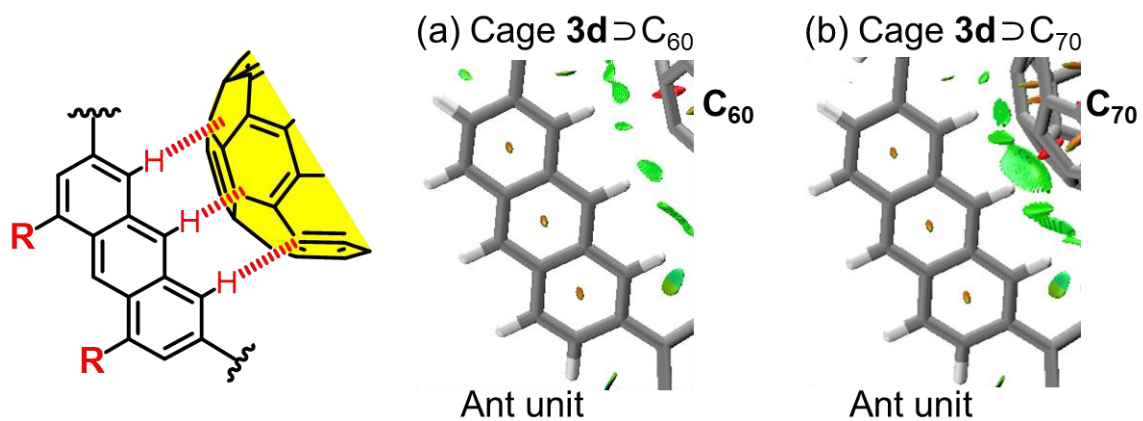


Figure 4-16. NCI plots of (a) **3d**⊃C<sub>60</sub> and (b) **3d**⊃C<sub>70</sub> at the M05-2X/6-31G(d,p) level with a scale of  $-0.03$  (blue) to  $+0.03$  (red) a.u. (isosurface: 0.500 a.u.).

### 4.3. まとめ

---

本章では、X線結晶構造解析とDFT計算によって、ケージ**3**とC<sub>60</sub>錯体の構造を明らかにした。

ケージ**3a**とC<sub>60</sub>の*p*-キシレン溶液から**3a**-C<sub>60</sub>の1:7共結晶を得た。そして、X線結晶構造解析から錯体の構造を明らかにした。ケージ**3a**はC<sub>3</sub>軸に沿ってねじれた、らせん形のキラルな構造を持つ。また、内部空孔はC<sub>3</sub>軸の方向に少し扁平した楕円体形であった。包接されたC<sub>60</sub>は、極の方向に6員環の中心が位置する配向をとり、多点でのCH $\cdots$  $\pi$ 相互作用が確認された。中でも、トリプチセンの9-HとのCH $\cdots$  $\pi$ 接触が特に強いことが明らかになった。

DFT計算によって、ケージ**3a, 3b, 3c, 3d, 2**の空のケージとケージ $\rightarrow$ C<sub>60</sub>錯体の構造を最適化した。ケージ**3a'**の最適化構造の内部空孔は、結晶構造と比べて球に近い形状であった。また、空のケージ**3a'**と比べて、C<sub>60</sub>錯体におけるケージの内部空孔は小さく、ゲストの包接によって、ケージ構造がわずかに変化した。C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>基を持つケージ**3c**は、他のケージと比べて内部空孔がC<sub>3</sub>軸方向に扁平しており、置換基効果によるわずかな変化が見られた。計算によって得たESPマップとMulliken電荷より、アントラセンの水素原子は置換基効果の影響を受けることが明らかになった。電子供与基を持つ**3b'**では電子密度が増加し、電子求引基を持つ**3c**では電子密度が減少した。さらに、空のケージとC<sub>60</sub>錯体のエネルギーを比較することで錯形成エネルギーを計算した。最後に、錯体のNCIプロットにより、ケージとゲストの間にCH $\cdots$  $\pi$ 相互作用が働くことを確認した。

## 4.4. 実験の部

### 4.4.1. X-ray crystallographic analysis

Diffraction data were collected at  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  on a Rigaku XtaLAB Synergy R/DW HyPix diffractometer with multi-layer mirror monochromated Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54184\text{ \AA}$ ) and processed on a CrysAlisPro 1.171 (Rigaku Oxford Diffraction, 2018). The structure was solved by the direct method (SHELXS 2008)<sup>[11]</sup> and refined by the full-matrix least squares method (SHELXL 2015)<sup>[12]</sup> using Olex2.1.2 (2009) as a graphical user interface. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were refined by using the riding model.

**3a**⊃C<sub>60</sub>·(C<sub>60</sub>)<sub>6</sub>: Dark violet single crystals ( $0.748 \times 0.263 \times 0.228\text{ mm}$ ) were obtained by recrystallization from a solution of a mixture of **3a** and C<sub>60</sub> (ca. 1:10 molar ratio) in *p*-xylene. Crystallographic data: formula C<sub>232</sub>H<sub>190</sub>·7C<sub>60</sub>·18(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>), FW 9932.90, trigonal,  $R\bar{3}c$ ,  $a = 43.0595(2)$ ,  $c = 45.4119(2)\text{ \AA}$ ,  $V = 72918.6(8)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $D_c = 1.357\text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 151.430^{\circ}$ , unique reflections used for refinement 48187,  $R_1 = 0.0566$  [ $I > 2.0\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.1564$  (all data), GOF = 1.133, CCDC2215455.

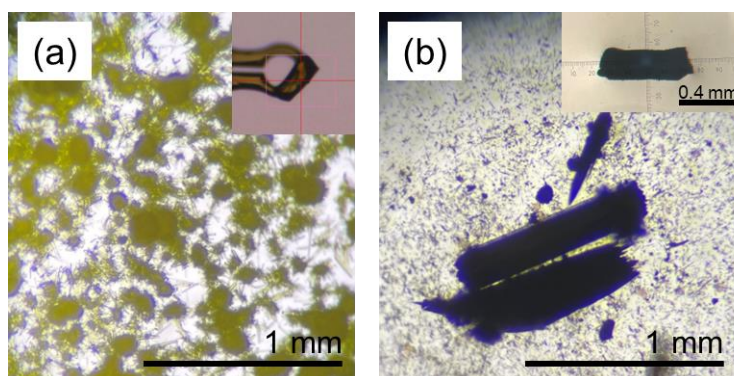


Figure 4-17. Pictures of (a) cage **3a** crystals prepared from a CCl<sub>4</sub>/hexane solution and (b) **3a**-C<sub>60</sub> cococrystals prepared from a *p*-xylene solution of **3a** and a large excess of C<sub>60</sub>.

### 4.4.2. DFT calculation

Calculations were carried out with Gaussian 16 program.<sup>[13]</sup> The structures of the cage compounds, C<sub>60</sub>, and their complex were optimized by the hybrid DFT method at the M05-2X/6-31G(d,p) level of theory. The input structures of the cages and complexes were prepared with reference to the X-ray structure of **3a**⊃C<sub>60</sub>.

### 4.4.3. NCI plot

The input files (.wfx format) for the crystal structures of cage complexes were prepared by the Gaussian program at the M05-2X/6-31G(d,p) level. The calculations for the NCI analysis were carried out with NCIPLOT 4.0 program.<sup>[7]</sup> The 3D RDG isosurface was visualized by using other output files (grad.cube, dens.cube, and .vmd formats) with VMD program.<sup>[14]</sup>

## 4.5. 参考文献

- 
- [1] K. Kajiyama, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, G. Fukuhara, S. Toyota, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 716–722.
- [2] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3746–3753.
- [3] a) P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Cryst.* **2021**, *54*, 1006–1011. b) M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.
- [4] a) Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8199–8202; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8331–8334; b) S. Toyota, Y. Yamamoto, K. Wakamatsu, E. Tsurumaki, A. Muñoz-Castro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1721–1728.
- [5] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *502*, 1–13.
- [6] J. Witte, M. Goldey, J. B. Neaton, M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1481–1492.
- [7] NCIPLLOT4: a) R. A. Boto, F. Peccati, R. Laplaza, C. Quan, A. Carbone, J.-P. Piquemal, Y. Maday, J. Contreras-García, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 4150–4158; b) J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625–632; c) E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- [8] M. Alonso, T. Woller, F. J. Martín-Martínez, J. Contreras-García, P. Geerlings, F. D. Proft, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4931–4941.
- [9] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656–10668.
- [10] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5419–5422.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [12] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [13] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [14] VMD Version 1.9.3: W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Molec. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.

## 第5章

# ケージ化合物に包接された C<sub>60</sub> ゲスト分子の動的挙動

## 5.1. 緒言

第4章で示したケージ **3a** と  $C_{60}$  錯体の X 線構造解析のデータから、錯体中でゲスト分子が動的挙動を示す可能性が示唆された。特徴的な動的挙動を示す分子は、ベアリングやジャイロスコープなどの機械や機械部品に例えられることがあり、分子機械の分野で構成要素として注目されている。そのため、この分野において、特徴的な構造や挙動を示す有機分子の設計は重要なテーマである。本節では、本章に関連した固体中における分子の動的挙動について、基本的な事項および代表的な先行研究を述べる。

### 5.1.1. 動的ディスオーダー

固体状態において、構造の一部が動的挙動を示す結晶をアンフィダイナミック (amphidynamic) 結晶という<sup>[1]</sup>。例えば、Harada, Ogawa らは結晶内におけるアゾベンゼンの動的挙動について報告した (Figure 5-1)<sup>[2]</sup>。X 線回折データの解析により、アゾベンゼンは2つの配向をとることが明らかになった。室温における2つの配向の占有率は 82:18 であったが、82 K ではディスオーダーが消失し、メジャーな成分のみが観測された。このように、温度可変 X 線構造解析において、測定温度に依存して複数の配向の占有率に変化が見られる場合、そのディスオーダーは動的ディスオーダーと呼ばれる。一方、配向の占有率が測定温度に依存しない場合、静的ディスオーダーと呼ばれる。このアゾベンゼンの動的挙動は、ベンゼン環を自転車のペダル、N=N 結合をクランクアーム、N-Ph 結合をスピンドルと見立てたときにペダル運動に似ているため、「分子ペダル」と呼ばれている。同様の挙動はスチルベンなどにおいても観測された。このような固体状態での動的挙動は、温度可変 X 線構造解析の他に、固体 NMR スペクトルや DFT 計算によって調べることができる。

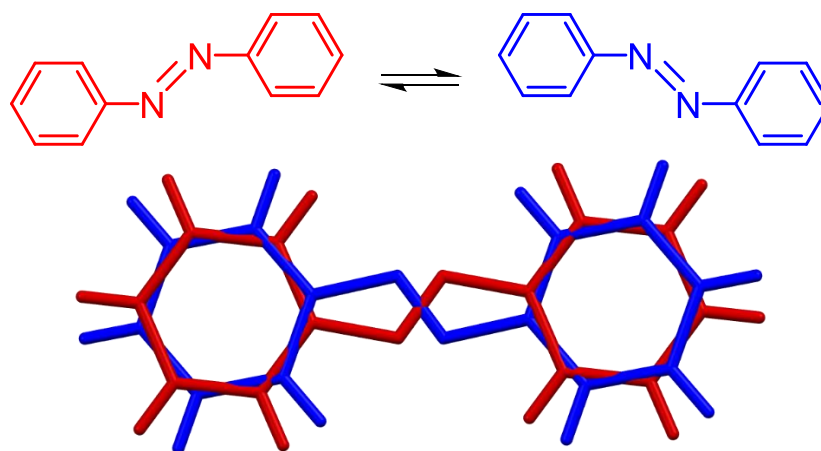


Figure 5-1. Pedal motion of azobenzene. <sup>[2b]</sup>

### 5.1.2. フラーレン錯体の動的挙動

フラーレン錯体においても構造の一部が動的挙動を示す系が報告されている。ここでは、 $\pi\cdots\pi$  相互作用を主な駆動力とした錯体中のゲストの動的挙動について具体的な例を示す。

Isobe らによって、 $\pi\cdots\pi$  相互作用により形成した(*P*)-(12,8)-[4]cyclo-2,8-chrysenylene ((*P*)-(12,8)-[4]CC) と  $C_{60}$  の錯体における包接ゲストの動的挙動が報告された (Figure 5-2) [31]。(*P*)-(12,8)-[4]CC $\supset$  $C_{60}$  の固体  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは、宿主由来の幅広いシグナルとともに、 $C_{60}$  の炭素原子由来のシャープなシグナルが観測された[3c]。この結果は、固体中においても包接された  $C_{60}$  の方向は区別できず、 $C_{60}$  が無秩序に回転していることを明らかにした。また、(*P*)-(12,8)-[4]CC $\supset$  $C_{60}$  の単結晶を用いた X 線構造解析によって、室温では包接された  $C_{60}$  の電子密度が球状に広がり、 $C_{60}$  が様々な配向をとることが明らかになった[3a]。  $C_{60}$  の回転障壁は固体  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルによって決定された。さらに、(*P*)-(12,8)-[4]CC の Hirshfeld 表面解析によって、ホストの  $\pi$  面がなめらかであることが  $C_{60}$  の回転を容易することを示した[3b]。この錯体は、 $C_{60}$  が滑らかに回転することから「分子ベアリング」と呼ばれている。他にも、Isobe らはゲストに置換  $C_{60}$  誘導体を用いることで、立体障害を利用して回転方向を制限した系についても報告している[3c]。

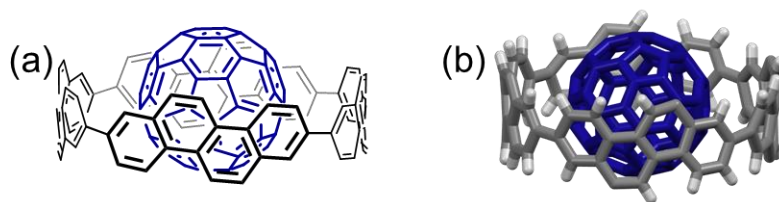


Figure 5-2. (a) Structure and (b) crystal structure of (*P*)-(12,8)-[4]cyclo-2,8-chrysenylene $\supset$  $C_{60}$  complex at 95 K. [3a] Hexyl groups are omitted.

### 5.1.3. 分子ジャイロスコープ

分子ペダルや分子ベアリングのような特徴的な動的挙動を示す分子は、分子機械の分野で注目されている。分子機械の分野において、様々な動的挙動を示す系の中でも、第4章 4.2.1 で示唆されたような、構造の一部がコマのように特定の軸の周りに回る「一軸回転」を起こす分子は、「分子ジャイロスコープ」(Figure 5-3) と呼ばれる[4]。分子ジャイロスコープは Gladysz らによって以下のように定義されている[4b]。

- (1) 一軸回転する「回転子 (rotator)」とそれを支える「固定子 (Stator)」によって構成される。分子の回転子は固定子から独立して、回転運動をする。
- (2) 回転子は外部から3次元的に遮蔽され、固定子の持つスポークによって囲まれている。
- (3) 実際のジャイロスコープの連結性、対称性を再現した形状を持つ。

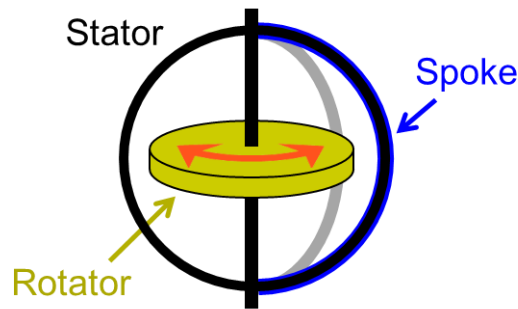


Figure 5-3. Schematic diagram of a molecular gyroscope.

分子ジャイロスコープの具体例を Figure 5-4 に示す。Setaka らが報告した分子は、回転子であるパラフェニレンが2つの C-Si 共有結合で固定され、Si 原子を含む外郭部分が固定子、二重結合を含むアルキル鎖がスポークとなるケージ構造を有している<sup>[5]</sup>。高温での固体 NMR スペクトルから、加熱による構造変化でケージ構造のひずみが緩和され、パラフェニレンユニットが回転できるようになることが観測された。Garcia-Garibay らは、トリフェニルメチル基や 9-トリプチシル基を固定子として用いることで、結晶中で固定子がパッキングにより固定され、回転子のみが一軸回転することを報告した<sup>[6a,b]</sup>。その他にも、回転子の固定に共有結合を用いないハロゲン結合型や水素結合型の共結晶を報告している<sup>[6c,d]</sup>。Gladysz らはジホスフィンケージを固定子とし、配位子が結合した遷移金属を回転子とした分子ジャイロスコープを報告した<sup>[7]</sup>。回転子の固定には配位結合を用いられている。また、この分子ジャイロスコープでは、配位子を変えることにより回転子の特性を調整することができる。

特に、回転子が非共有結合によって固定されたものを「超分子ジャイロスコープ」と呼ぶ。これまでに報告された超分子ジャイロスコープでは、非共有結合として水素結合などの比較的強い分子間相互作用が用いられていた。

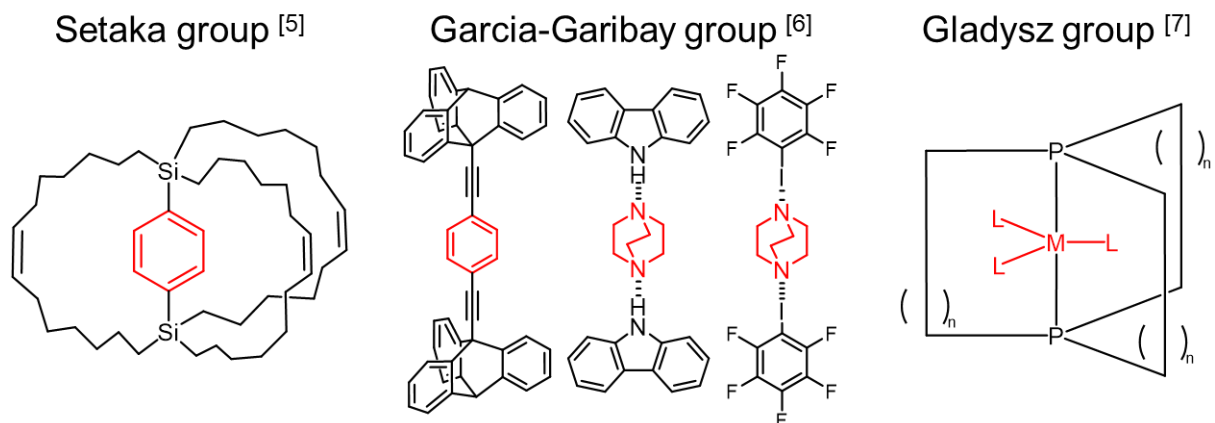


Figure 5-4. Molecular gyroscopes. Red: rotator. Black: Stator.

#### 5.1.4. 本章の目的

CH $\cdots\pi$  相互作用を主な駆動力としたフラーレン錯体については、ゲストの動的挙動に関する報告例はない。しかし、第4章で示した **3a**⊃C<sub>60</sub> 錯体の ORTEP 図 (Figure 5-5) において、包接された C<sub>60</sub> が C<sub>3</sub> 軸周りに回転もしくは振動するような特徴的な動的挙動を示す可能性が示唆された。そこで、本章では温度可変 X 線解析によって、**3a**⊃C<sub>60</sub> 錯体中の C<sub>60</sub> の動的挙動を詳しく調べることにした。さらに、DFT 計算によって、錯体中の C<sub>60</sub> の回転運動の異方性や障壁を調べた。

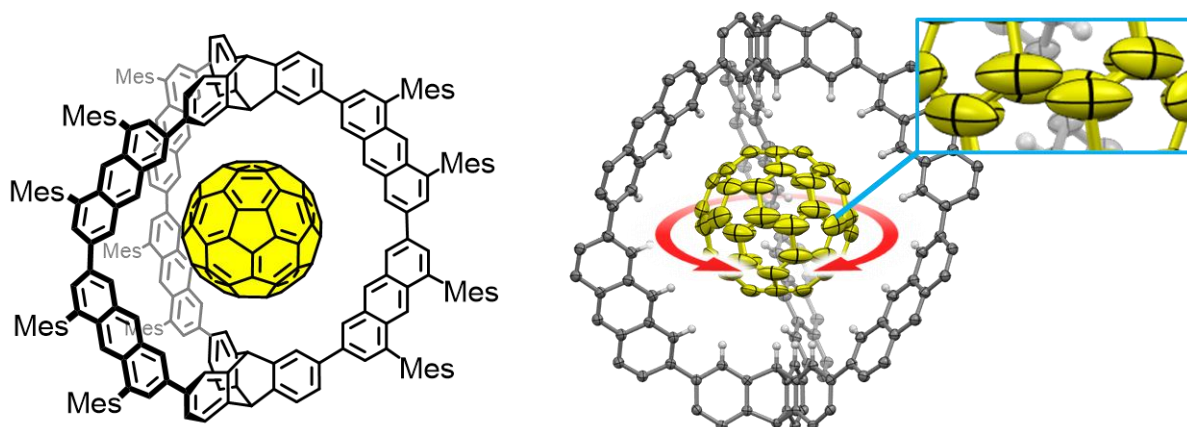


Figure 5-5. Structure (left) and ORTEP diagram (right) of **3a**⊃C<sub>60</sub> moiety with a major oriented C<sub>60</sub> molecule with thermal ellipsoids at 50% probability at -150 °C. Peripheral Mes groups, H atoms except for inner ones, and solvent molecules are omitted.

## 5.2. 結果と考察

### 5.2.1. ケージ $3a-C_{60}$ 共結晶の X 線解析

第4章 4.2.1 で示唆されたケージ  $3a-C_{60}$  の X 線構造における  $C_{60}$  の動的挙動について知見を得るため、 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  で測定した X 線回折のデータから電子密度分布を調べた (Figure 5-6). 包接された  $C_{60}$  の電子密度分布に注目すると、 $C_{60}$  周辺の電子密度が縞模様広がっていることが確認された. 第4章 4.2.1 における結晶構造解析は、この電子密度分布をもとに行った. そのため、電子密度分布は  $C_{60}$  のディスオーダーした2つの配向や、炭素原子の温度因子の特徴的な異方性を反映している. この結果は、結晶中でケージに包接された  $C_{60}$  が特定の方向に回転または振動する可能性を示唆しており、 $3a-C_{60}$  共結晶はアンフィダイナミック結晶<sup>[1]</sup>であることが示唆された. この構造において、一軸回転する  $C_{60}$  を回転子、運動しないケージを固定子とみなせば、この錯体は超分子ジャイロスコープであると考えられる. ここで、回転子  $C_{60}$  は、ケージのトリプチセンの内側橋頭位 (9位) の2つの C-H によって、非共有結合性の  $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用を通して固定されている.

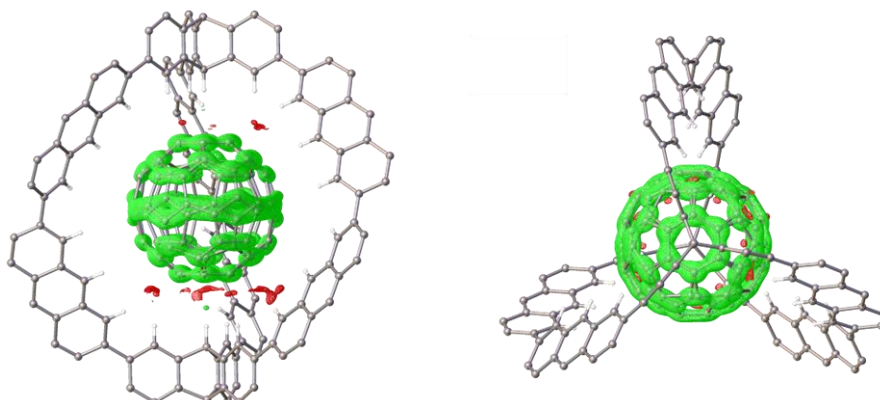


Figure 5-6. Side and top views of electron density mapping of inner  $C_{60}$  with  $2F_0 - F_c$  (RMSD:  $2\sigma$ ) measured at  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Peripheral mesityl groups, hydrogen atoms except for inner ones, and solvent molecules are omitted.

### 5.2.2. 温度可変 X 線解析

ケージ  $3a-C_{60}$  錯体がジャイロスコープに類似した挙動を示すかどうかを確かめるためには、 $C_{60}$  が結晶中で動く、つまり  $C_{60}$  のディスオーダーが動的であることを確認する必要がある. そこで、温度可変 X 線解析によって  $C_{60}$  の挙動を詳細に調べた. 同一の単結晶を用いて  $-180, -120, -60, 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  で連続的に温度可変 X 線測定を行った. 前述の  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  の測定データの解析と同様に、 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  の範囲で測定したデータは、ディスオーダーした2つの配向の  $C_{60}$  分子を置くことにより精密化することができた (Figure 5-7). この2つの配向の占有率を最小二乗法により精密化すると、

各温度の比は 71:29 (−180 °C), 62:38 (−120 °C), 56:44 (−60 °C)となった。一方, 0 °Cで測定したデータでは同様の方法で構造を精密化することができず, 単一の配向として精密化した。各温度における結晶学的パラメータには大きな差はなく, 温度変化による相転移などは見られなかった (Table 5-1)。

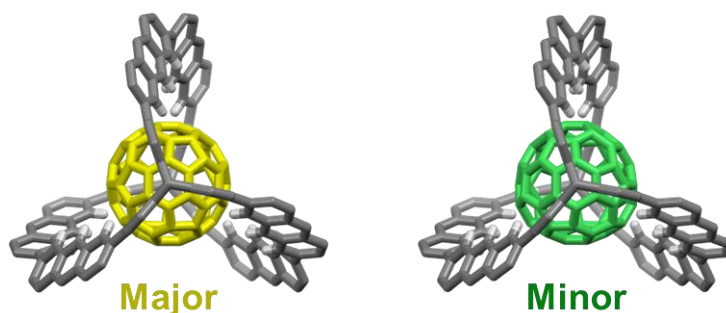


Figure 5-7. Structures of  $3a \supset C_{60}$  with major- and minor-oriented  $C_{60}$  molecules. Peripheral Mes groups, H atoms except for inner ones, and solvent molecules are omitted.

Table 5-1. Crystallographic data of  $3a \supset C_{60} \cdot (C_{60})_6$  complex measured at variable temperatures.

Temperature	−180 °C	−120 °C	−60 °C	0 °C
major : minor	71:29	62:38	56:44	–
crystal system	trigonal	trigonal	trigonal	trigonal
space group	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
$a / \text{Å}$	42.9775(2)	43.1115(2)	43.2399(2)	43.3822(2)
$c / \text{Å}$	45.3473(2)	45.4932(2)	45.6921(2)	45.8641(2)
$V / \text{Å}^3$	72537.7(8)	73225.6(8)	73984.5(8)	74752.6(9)
$Z$	6	6	6	6
$D_c / \text{g cm}^{-3}$	1.364	1.351	1.338	1.324
$2\theta_{\text{max}} / ^\circ$	151.866	152.130	134.152	134.160
unique reflections used for refinement	47161	47095	43294	49124
$R_1 [I > 2.0\sigma(I)]$	0.0547	0.0788	0.0783	0.0652
$wR_2$ (all data)	0.1650	0.1854	0.2373	0.2122
GOF	1.190	1.049	1.043	1.016
CCDC	2215453	2215455	2215457	2215462

それぞれの温度における ORTEP 図を Figure 5-8 に示す。-180, -120, -60 °C の図では、占有率が大きいメジャーな配向の C<sub>60</sub> 分子だけを示した。温度の上昇につれて、温度因子が赤道方向に伸びた形状を維持したまま大きくなる様子が確認できる。

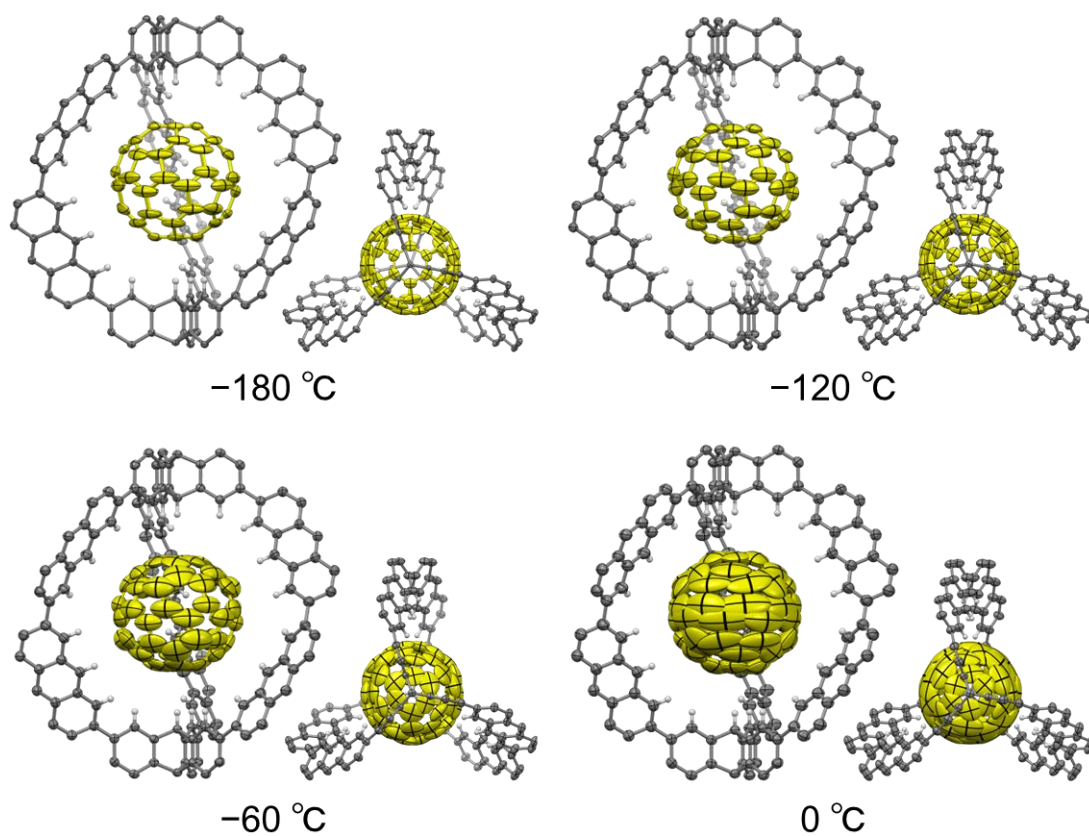


Figure 5-8. Side and top views of ORTEP diagrams of **3a**⊃C<sub>60</sub> with a major-oriented included C<sub>60</sub> molecule (a solely oriented included C<sub>60</sub> molecule at 0 °C) with thermal ellipsoids at 50% probability at variable temperatures. Peripheral mesityl groups, H atoms except for inner ones, and solvent molecules are omitted.

各温度で測定した回折データにおける、 $C_{60}$ の表示範囲  $2\sigma$  の  $2F_o - F_c$  電子密度分布 ( $F_o$ : 実測構造因子,  $F_c$ : 計算構造因子) を Figure 5-9 に示す。包接された  $C_{60}$  の炭素原子の位置は、この電子密度に基づいて精密化した。-180 °C から -60 °C の範囲では、Figure 5-6 の -150 °C と同じように、縞模様を広った分布が観測された。一方、0 °C においては、縞模様はほぼ消失し、電子密度が球状に広がる分布となった。したがって、0 °C では他の温度と比べ、 $C_{60}$  の回転方向があまり制約されていないと考えられる。

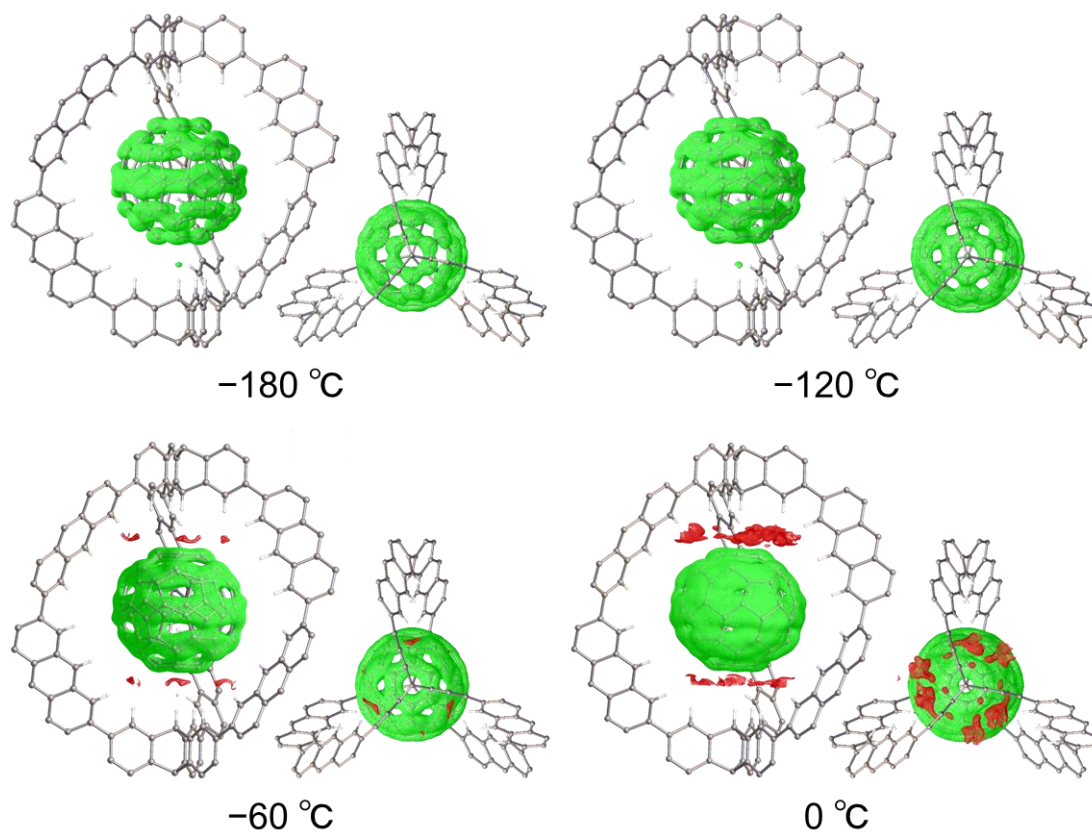


Figure 5-9. Side and top views of electron density mappings of included  $C_{60}$  molecule with  $2F_o - F_c$  (RMSD:  $2\sigma$ ) measured at variable temperatures. Peripheral Mes groups, H atoms except for inner ones, and solvent molecules are omitted.

ケージ **3a**→C<sub>60</sub> 錯体中の2つのディスオーダーした C<sub>60</sub> 分子の占有率が温度依存性を示したことから、これらの配向が動的に交換している可能性が示唆された。そこで、包接された C<sub>60</sub> の2つの配向の占有率の比  $K$  を用いて、van't Hoff プロットを行った (Figure 5-10a)。プロットが直線関係を示したことから、2つの配向はボルツマン分布に従った熱力学的に平衡状態であることが明らかになった (Figure 5-10b)。この結果は、C<sub>60</sub> が結晶中で動的な挙動を示し、この温度範囲ではメジャーな配向とマイナーな配向が、X 線回折のタイムスケールにおいて十分な速さで交換することを示している。

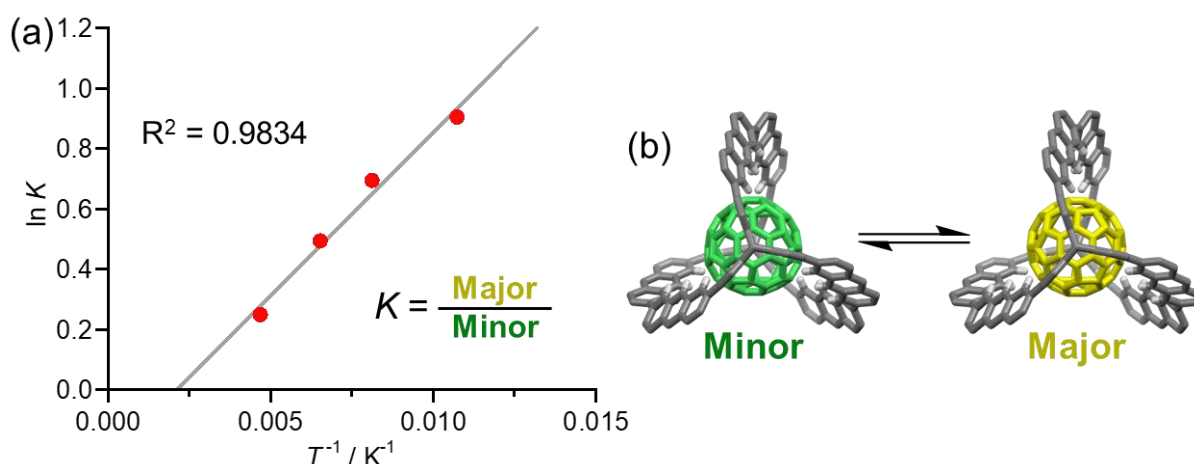


Figure 5-10. (a) van't Hoff plots for the two orientations of included C<sub>60</sub> molecule in the crystals of **3a**→C<sub>60</sub>.  $K$  is the ratio of the populations of the major and minor orientations. (b) Major and minor orientations of included C<sub>60</sub>.

### 5.2.3. DFT 計算による動的挙動の評価

前項では、温度可変 X 線解析の結果から、結晶中において、ケージに包接された C<sub>60</sub> 分子が動的挙動を示すことが確認された。この挙動がジャイロスコープ的な動的挙動、すなわち C<sub>60</sub> 分子がケージの C<sub>3</sub> 軸の周りに一軸回転する運動であることを支持する証拠を得るために、DFT 計算を行った。先行研究として、DFT 計算によって、錯体におけるゲストの配向を変化させた場合のエネルギー変化からゲストの回転挙動を評価した例がいくつかある<sup>[8]</sup>。例えば、Rodríguez-Otero らは [10]CPP→C<sub>60</sub> 錯体について、ゲストの回転に伴うエネルギー変化を報告した。包接された C<sub>60</sub> の C<sub>5</sub> 軸もしくは C<sub>3</sub> 軸が、[10]CPP のベンゼン環の中心を通過するようにゲストを配置し、C<sub>60</sub> を回転軸の周りに回転させ、それぞれの構造でエネルギーを一点計算することで相対エネルギーを算出した (Figure 5-11)<sup>[8b]</sup>。本研究の錯体において、2つの配向にディスオーダーした C<sub>60</sub> がどのよう

な経路で相互変換するかを調べるため、この報告に従って、固定したケージ中で  $C_{60}$  の配向を変化させた場合のエネルギー変化を DFT 法により計算した。

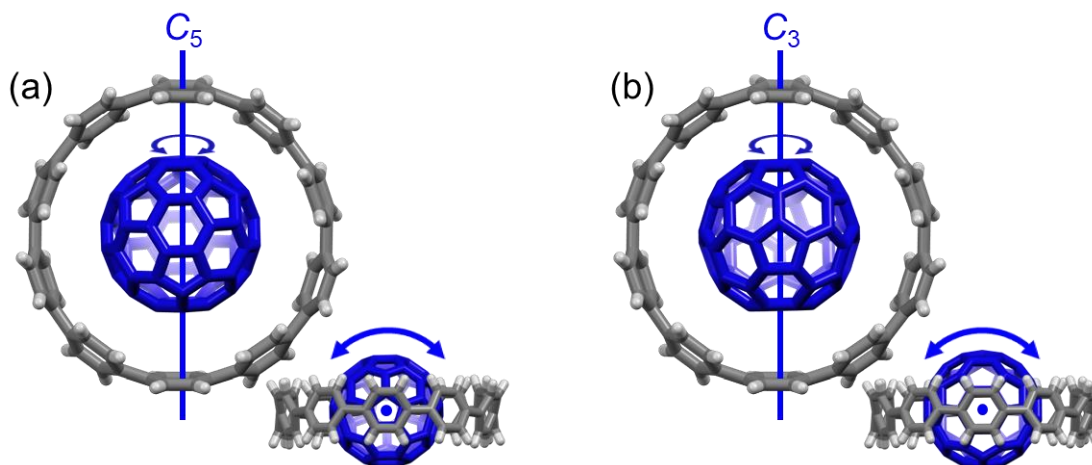


Figure 5-11. Side and top views of rotation of included  $C_{60}$  of  $[10]CPP\supset C_{60}$  around (a)  $C_5$  or (b)  $C_3$  axis of  $C_{60}$ .<sup>[8b]</sup>

#### (a) 計算方法

計算は、以下の手順に従い M05-2X/6-31G(d,p) レベルで行なった。

- (1) 計算に用いるケージの構造として、すべての Mes 基を H に置き換えたケージ **3d** を用いた。5.2.3(b)では、X 線構造中の **3a**⊃ $C_{60}$  のケージの構造を用いた。結晶構造の解析では、Riding model で置いた水素原子の位置は必ずしも正確ではないので、炭素骨格を固定し、水素原子の位置のみを最適化した (ケージ **3d'**)。5.2.3(c)では、DFT 計算で最適化した **3d**⊃ $C_{60}$  錯体の構造におけるケージ **3d** 部分の構造をそのまま用いた。
- (2)  $C_{60}$  分子については、単独の  $C_{60}$  を最適化した構造を用いた。
- (3) ケージの内部空孔の中心に  $C_{60}$  を様々な配向で配置した (Figure 5-12)。結晶構造と同じく、ケージの  $C_3$  軸上にある 2 つの 9-H (Trip) が  $C_{60}$  の 6 員環の中心に向かう構造を **A** とした。その他に、9-H (Trip) が  $C_{60}$  の 5 員環の中心 (**B**)、頂点 (**C**)、[5,6] C-C 結合の midpoint (**D**)、[6,6] C-C 結合の midpoint (**E**) に向かう 5 つの構造を用いた ([5,6] は 5 員環と 6 員環が縮合した結合、[6,6] は 2 つの 6 員環が縮合した結合を表す)。
- (4) それぞれの構造について、ケージの位置を固定し、 $C_{60}$  を任意の方向に回転させてエネルギーを一点計算した。

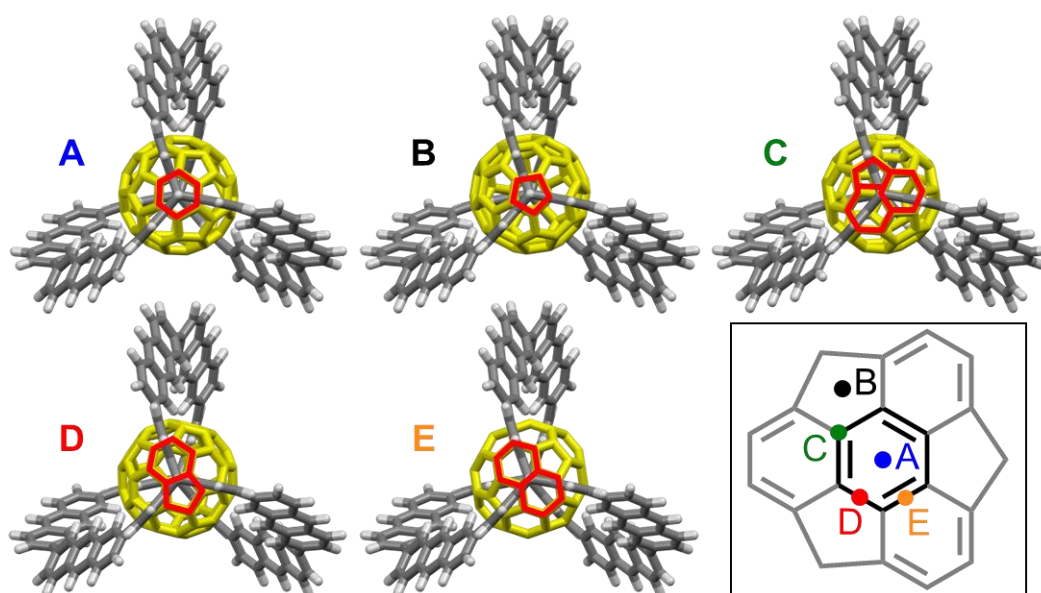


Figure 5-12. Calculated structures of A–E and orientation of  $C_{60}$  molecule for each uniaxial rotation around polar axis passing 9-H (trip) atoms. The closest point to 9-H (trip) in each structure is shown in the schematic structure in square.

(b) 結晶構造における  $C_{60}$  の配向によるエネルギー変化

まず、包接された  $C_{60}$  の配向が結晶中の  $3a \supset C_{60}$  と同じである構造 A について、 $C_{60}$  を様々な方向に回転した場合のエネルギー変化を調べた (Figure 5-13)。ケージの  $C_3$  軸を  $z$  軸、それに垂直な  $C_2$  軸を  $y$  軸と定義し、 $x, y, z$  軸の周りに  $0 \sim 180^\circ$  の範囲で  $5^\circ$  ずつ回転させ、エネルギーを一点計算した (Figure 5-13a)。ケージの構造は  $D_3$  対称であるため、回転軸の方向に従って周期的にエネルギーが変化する。 $x$  軸と  $y$  軸の周りでは  $180^\circ$ 、 $z$  軸の周りでは  $120^\circ$  回転すると  $\theta = 0^\circ$  の構造と一致する。 $x$  軸および  $y$  軸の周りの回転では、エネルギー変化が最大  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。一方、 $z$  軸の周りの回転では、エネルギー変化は約  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  と小さい値になった。Figure 5-13c に示すエネルギー極小の構造では、 $C_{60}$  は 9-H (Trip) の下に  $C_{60}$  の 6 員環や 5 員環が位置した配向をとっていた。一方、Figure 5-13d に示すエネルギー極大の構造では、 $C_{60}$  は 9-H (Trip) の下に炭素原子の頂点や [5,6], [6,6] C–C 結合が位置した配向であった。

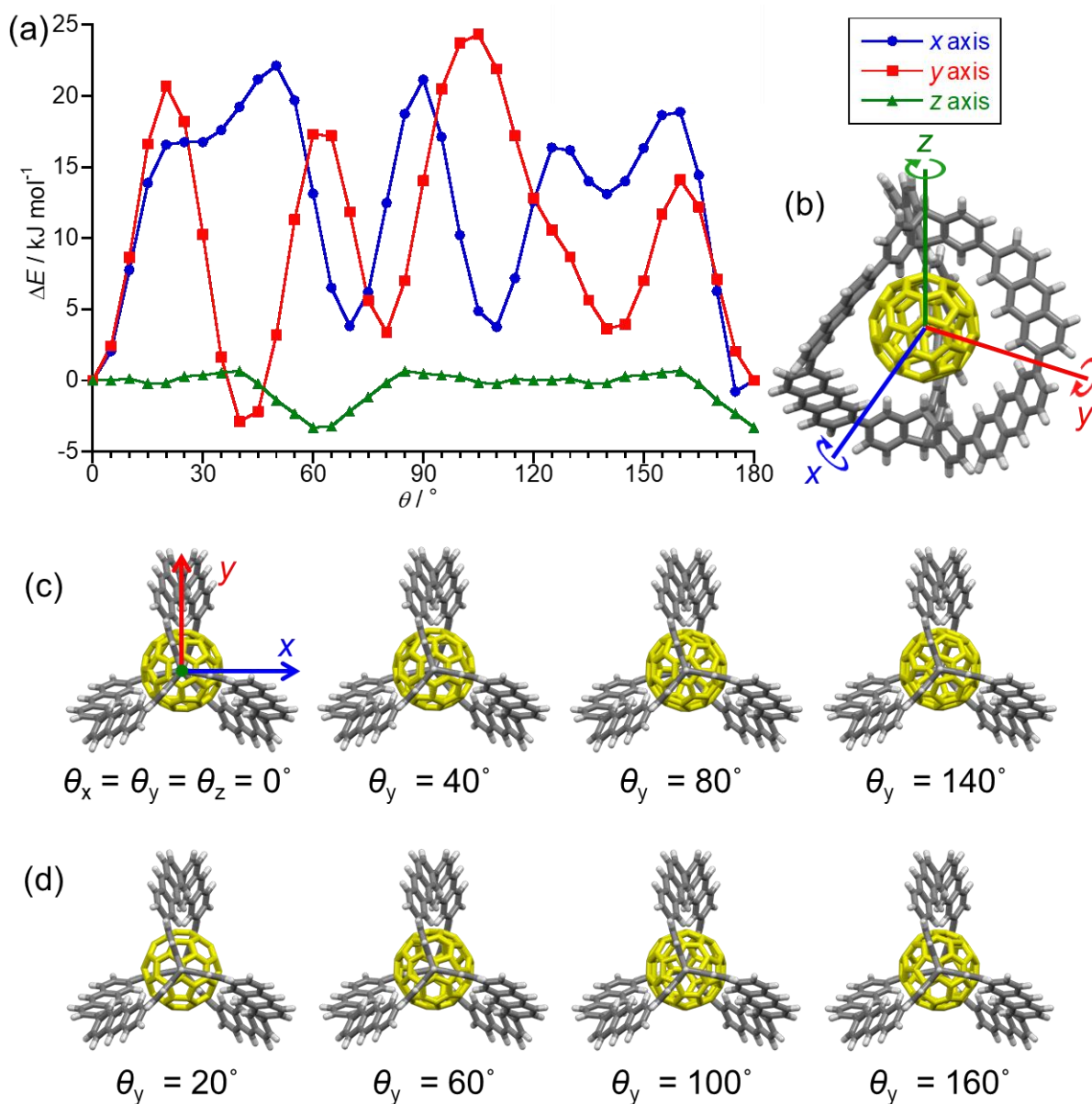


Figure 5-13. (a) Energy profiles for internal rotation of C<sub>60</sub> molecule included in substituent-free cage **3d** calculated at M05-2X/6-31G(d,p) level. (b) Definition of axes of rotation. (c) Energy minimum structures and (d) energy maximum structures during y axis rotation.

Figure 5-13 においてエネルギー極小または極大であった構造に注目し、様々な配向における相対エネルギーを調べた。A~E の 5 つの構造 (Figure 5-12) について、 $C_{60}$  を  $C_3$  軸の周りに  $10^\circ$  ずつ回転させたときのエネルギー変化を Figure 5-14 に示す。構造 A における  $C_3$  軸の周りの回転は、Figure 5-13 の  $z$  軸の周りの回転に相当し、回転に伴うエネルギー変化は非常に小さい ( $< 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。また、どの回転角においても構造 A は他の構造と比べて安定であった。9-H (Trip) が 5 員環に向く構造 B では、構造 A と比べて  $2\sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  不安定であり、回転に伴うエネルギー変化は小さかった ( $< 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。一方、炭素原子の頂点 (C) や [5,6], [6,6] C-C 結合の midpoint (D, E) に向いた構造は、構造 A や B と比べて常に不安定であり、構造 A とのエネルギー差は  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$  以上であった。これらの結果は、結晶中の構造と同様に、9-H (Trip) が  $C_{60}$  の 6 員環に向く構造 A が有利であり、構造 A における  $C_3$  軸周りの回転が起りやすいことを示した。これは温度可変 X 線構造解析による実験結果とも一致する。これにより、 $3a \supset C_{60}$  が結晶中で  $C_{60}$  を回転子、ケージを固定子とした超分子分子ジャイロスコープとして働くことが示された。

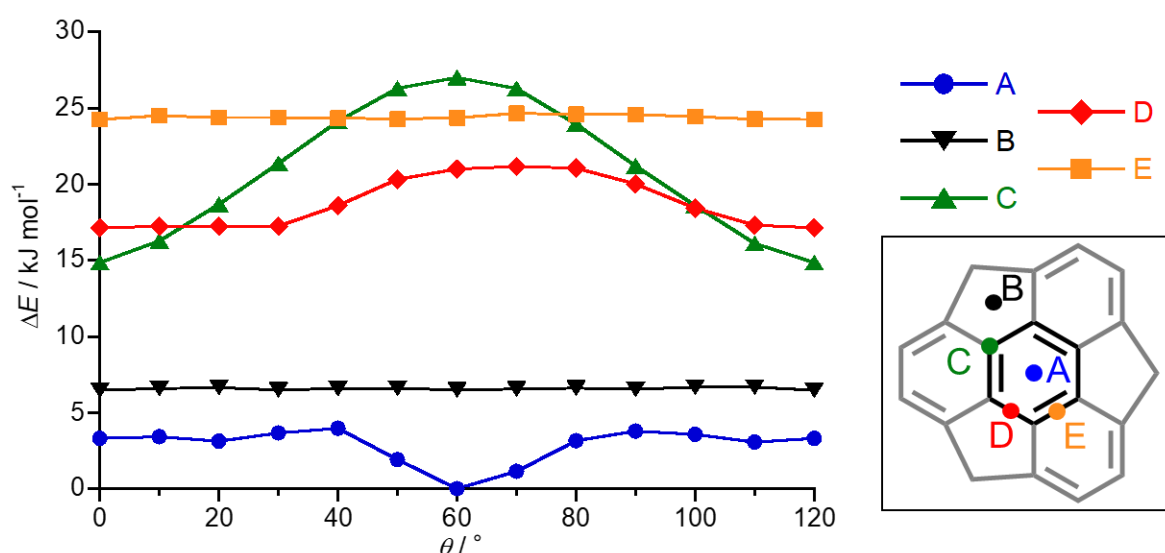


Figure 5-14. Energy profiles for internal rotation of  $C_{60}$  molecule included in substituent-free cage  $3d'$  calculated at M05-2X/6-31G(d,p) level. The closest point to 9-H (trip) in each structure is shown in the schematic structure in square. The most and least stable orientations for each structure are shown in Figure 5-19.

(c) 最適化構造における C<sub>60</sub> の配向によるエネルギー変化

最後に、ケージ構造の差による C<sub>60</sub> の動的挙動への影響について調べるため、DFT 計算により最適化した **3d** ⊃ C<sub>60</sub> 錯体のケージ構造を用いて、Figure 5-14 と同様の計算を行った (Figure 5-15). 前項と同じく、9-H (Trip) が C<sub>60</sub> の 6 員環の中心 (A'), 5 員環の中心 (B'), 頂点 (C'), [5,6] C-C 結合の midpoint (D'), [6,6] C-C 結合の midpoint (E') に向かう 5 つの構造について計算した. 前項の結果とは異なり、回転に伴うエネルギー変化は全ての構造において 3 kJ mol<sup>-1</sup> 以下と小さい. また、比較的安定である構造 A', B' と不安定な構造 C'~E' のエネルギー差は約 3 kJ mol<sup>-1</sup> と小さく、Figure 5-14 の計算におけるエネルギー差の約 1/5 であった. そのため、先ほどとは異なり、構造 C'~E' を経由した C<sub>60</sub> の無秩序な回転は容易に起こると考えられる. このような違いは、計算によるケージの最適化構造と比べて、結晶中ではパッキングによりケージ構造が変化して、9-H (Trip) と C<sub>60</sub> の接触が強くなり、9-H (Trip) が C<sub>60</sub> の表面の 6 員環の窪みに対してアンカーのように働くことに起因する.

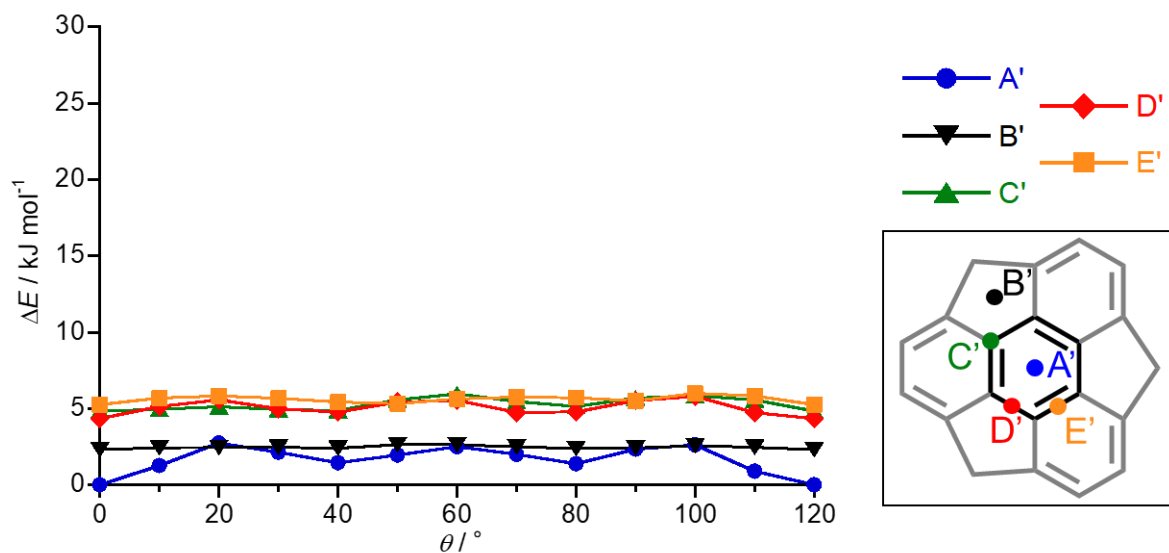


Figure 5-15. Energy profiles for internal rotation of C<sub>60</sub> molecule included in substituent-free cage **3d** calculated at M05-2X/6-31G(d,p) level. The closest point to 9-H (trip) in each structure is shown in the schematic structure in square. The most and least stable orientations for each structure are shown in Figure 5-20.

(d) ジャイロスコープ的挙動に対する CH $\cdots\pi$  接触の影響

ケージ **3a** $\supset$ C<sub>60</sub> 錯体の包接された C<sub>60</sub> の動的挙動について、C<sub>60</sub> が重心の座標を維持したまま C<sub>3</sub> 軸の周りの回転とは異なる方向にも回転する場合、必ず構造 **A** から、構造 **C~E** のように 9-H (Trip) が 6 員環の炭素原子や結合に向いた構造への転移を経由する。つまり、構造 **A** における C<sub>60</sub> の一軸回転は、**A** と **C~E** の構造の間のエネルギー差によって引き起こされる。このエネルギー差は、CH $\cdots\pi$  相互作用による安定化や、水素原子と C<sub>60</sub> の間の交換斥力による不安定化に起因すると考えられる。このとき、トリプチセン 9 位の水素原子が C<sub>60</sub> の表面の窪みに対してアンカーのように働くことを示すためには、C<sub>60</sub> の一軸回転の主な要因が、複数の水素原子による CH $\cdots\pi$  接触の平均ではなく、9-H (Trip) の CH $\cdots\pi$  接触であることを確認する必要がある。そこで、トリプチセンユニットに注目し、水素原子と C<sub>60</sub> の間の距離と、構造 **A**, **C~E** のエネルギー差の関係を調べた。

計算構造として、Figure 5-14 における構造 **A** の最も不安定な構造 ( $\theta = 40^\circ$ ) と、**C~E** の最も安定な構造 ( $\theta = 0^\circ$ ) を用いた (Figure 5-19)。そして、式(17)に従い、**C~E** におけるエネルギー極小の構造のエネルギー  $E_{\text{stable}}$  から、**A** におけるエネルギー極大の構造のエネルギー  $E_{\text{unstable}}(\mathbf{A})$  を引いた値をエネルギー差  $\Delta E$  と定義した。

$$\Delta E = E_{\text{stable}} - E_{\text{unstable}}(\mathbf{A}) \quad (17)$$

CH $\cdots\pi$  相互作用が働く水素原子と C<sub>60</sub> の間の距離を調整するため、トリプチセン 9 位もしくは 1 位の C-H 結合の距離  $d$  を変化させた (Figure 5-16; 9 位:  $d = 0.1090$  nm, 1 位:  $d = 0.1083$  nm)。このような処理を行った C<sub>60</sub> 錯体について、M05-2X/6-31G(d,p) レベルで一点計算を行い、エネルギー差  $\Delta E$  を計算した。

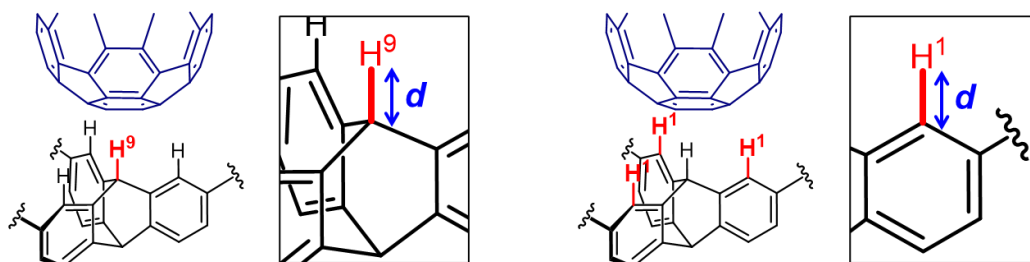


Figure 5-16. C-H bond distances  $d$  at 9- and 1-position of triptycene unit of **3** $\supset$ C<sub>60</sub> complex.

はじめに、2つの 9-H (Trip) について、横軸を C-H 結合距離の変化量 ( $-\Delta d$ ) として、 $\Delta E$  をプロットした (Figure 5-17a)。9 位の C-H 結合が短くなり、C<sub>60</sub> との接触が弱くなったとき、 $\Delta E$  は小さくなった。特に構造 **C** では、 $-\Delta d = 0.03$  nm において **A** とエネルギーが逆転し、大きく安定化した。この結果は、構造 **A** と **C~E** の間のエネルギー差の主な要因が、9 位の水素原子と C<sub>60</sub> の間の交換斥力による不安定化であることを示唆している。

次に、6つの1-H (Trip)について、横軸をC-H結合距離の変化量 ( $-\Delta d$ ) として、 $\Delta E$ をプロットした (Figure 5-17b). 1位のC-H結合が短くなり、 $C_{60}$ との接触が弱くなったとき、 $\Delta E$ はわずかに大きくなった. この結果は、1位の $CH\cdots\pi$ 接触が $C_{60}$ の一軸回転に対してあまり影響を及ぼさないことを示している.

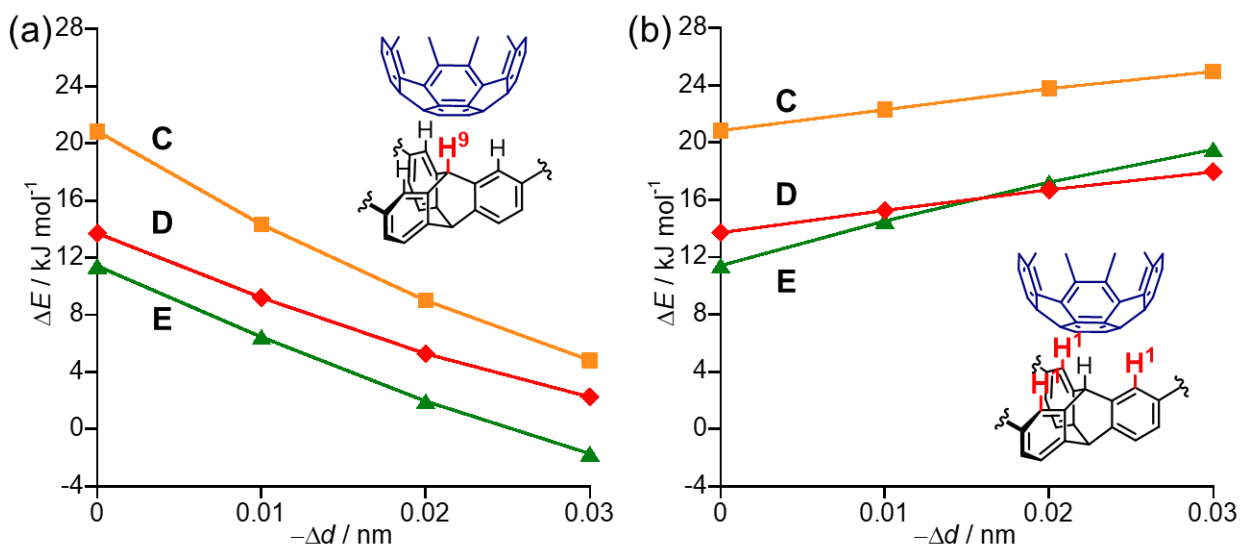


Figure 5-17. Dependence of relative energies ( $\Delta E$ ) on C-H bond distance at (a) 9- or (b) 1-positions of triptycene units at M05-2X/6-31G(d,p) level.

以上の結果から、 $3a \supset C_{60}$  錯体のジャイロスコープ的挙動の主な要因が、トリプチセン 9 位の  $CH\cdots\pi$  接触であることが示唆された. 固体状態において、ケージが  $C_3$  軸の方向に少し扁平した構造をとることで、9-H (Trip) が  $C_{60}$  の表面の窪みに対してアンカーのように働き、 $3a \supset C_{60}$  錯体のジャイロスコープ的な挙動が実現したと考えられる (Figure 5-18).

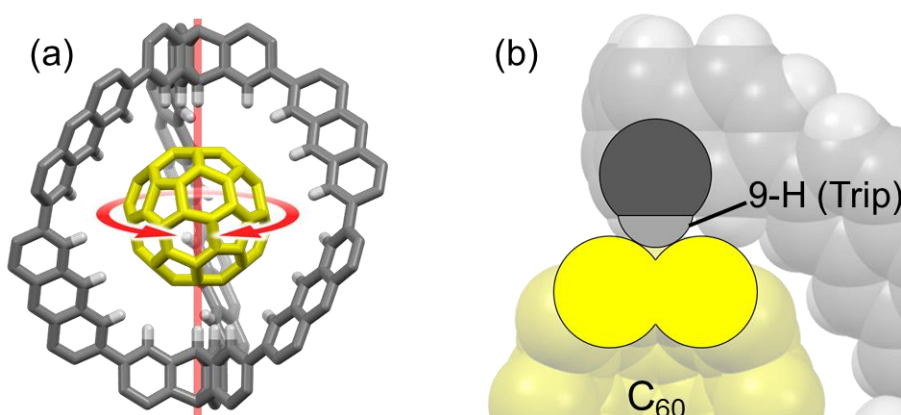


Figure 5-18. (a) Gyroscope-like motion of  $3a \supset C_{60}$ . (b) Schematic diagram of a part of CPK model of  $3a \supset C_{60}$ .

### 5.3. まとめ

---

本章では、ケージに包接された C<sub>60</sub> 分子の動的挙動を、温度可変 X 線構造解析と DFT 計算により調べた。

結晶中では、包接された C<sub>60</sub> 分子は 6 員環をケージの極方向に向けた 2 種類の配向を取り、それらは熱力学的に平衡状態であった。つまり、C<sub>60</sub> が結晶中で動的挙動を示すことが明らかになった。さらに、DFT 計算によって、C<sub>60</sub> はその 6 員環が 9-H (Trip) に向く配向が最も安定であり、C<sub>3</sub> 軸に沿って一軸回転しやすいことが示された。これらの結果は、結晶中で **3a**⊃C<sub>60</sub> 錯体が、C<sub>60</sub> を回転子、ケージを固定子とした超分子ジャイロスコープとしてふるまうことを示す。

本研究は無置換の C<sub>60</sub> 分子が回転子である超分子ジャイロスコープとして、我々の知る限り初めての例である。これまでに報告されてきた C<sub>60</sub> 錯体の多くは、face-to-face 型の π⋯π 相互作用を用いたものであり、C<sub>60</sub> の一軸回転は、C<sub>60</sub> への置換基導入によって生じる立体障害を利用したものだけであった。一方、この系では CH⋯π 相互作用が point-to-face で働くことによって、9-H (Trip) が C<sub>60</sub> の表面の窪みに対してアンカーのように働いて固定することで、一軸回転を有利にすると考えられる。

ジャイロスコープに類似した錯体の多くは、回転軸に沿った遷移金属との配位結合や水素結合など、比較的強い相互作用によって回転子を固定し、一軸運動を実現していた。しかし、この錯体において回転子を固定している CH⋯π 相互作用は前述の相互作用よりもはるかに弱い。この系での回転運動の制御はあまり強固ではないが、弱い相互作用を用いても超分子ジャイロスコープが構築できる可能性を示している。

## 5.4. 実験の部

### 5.4.1. VT X-ray crystallographic analysis

Dark violet single crystals ( $0.5 \times 0.2 \times 0.2$  mm) were obtained by recrystallization from a solution of a mixture of **3a** and  $C_{60}$  (ca. 1:10 molar ratio) in *p*-xylene. Diffraction data were collected at  $-180$ ,  $-120$ ,  $-60$ ,  $0$  °C.

### 5.4.2. Calculated structures of $C_{60}$ complex

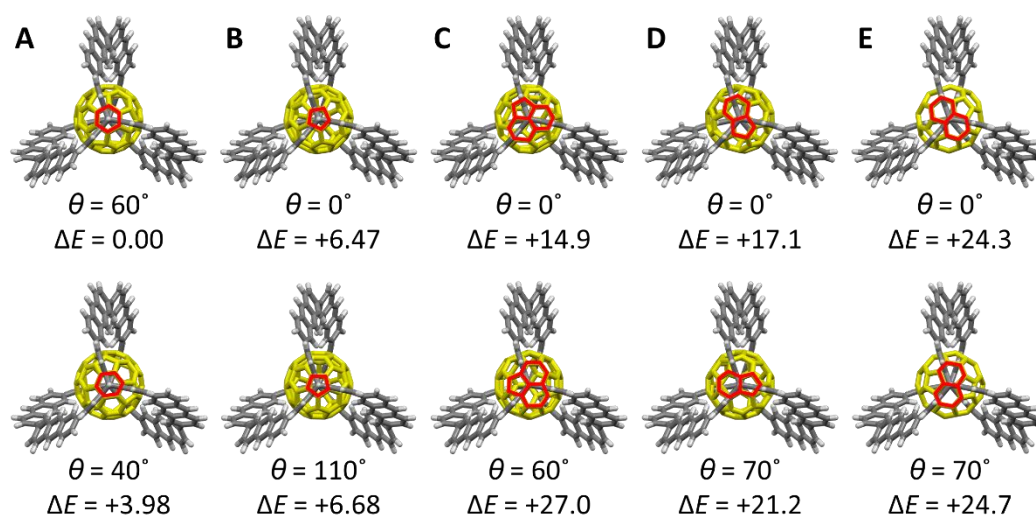


Figure 5-19. Most (top) and least (bottom) stable calculated structures during rotation of  $C_{60}$  guest in cage **3d'** along various axes with rotation angle  $\theta$  and relative energies  $\Delta E$  (kJ mol<sup>-1</sup>). Hexagons or pentagons around rotation axes are highlighted in red. See also, Figure 5-14.

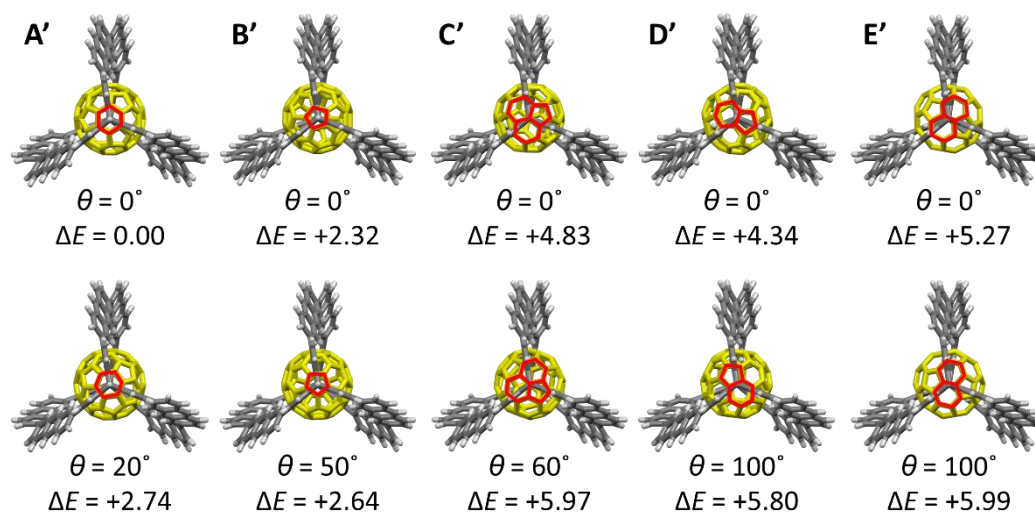


Figure 5-20. Most (top) and least (bottom) stable calculated structures during rotation of  $C_{60}$  guest in cage **3d** along various axes with rotation angle  $\theta$  and relative energies  $\Delta E$  (kJ mol<sup>-1</sup>). Hexagons or pentagons around rotation axes are highlighted in red. See also, Figure 5-15.

### 5.4.3. Dependence of complexation energies on C–H bond distance

The most and least stable structures of  $3\mathbf{d}\supset\text{C}_{60}$ , as shown in Figure 5-19, and the free cage  $3\mathbf{d}$  were used as the calculated structures. To adjust the distances between the inner H atoms of cage and  $\text{C}_{60}$ , the C–H bond distances at 1- or 9-positions of triptycene units were reduced (9-position:  $d = 0.1090$  nm, 1-position:  $d = 0.1083$  nm). The single-point calculations were performed for the cage and the  $\text{C}_{60}$  complexes at M05-2X/6-31G(d,p) level. The complexation energies ( $\Delta E_c$ ) were calculated from the energies of the free cages,  $\text{C}_{60}$ , and the  $\text{C}_{60}$  complexes.

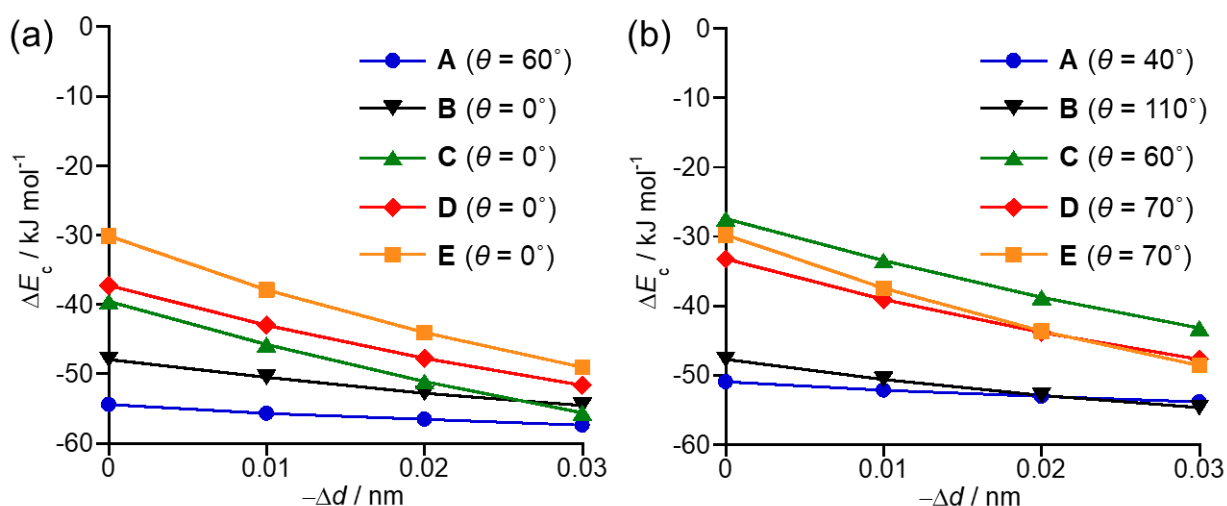


Figure 5-21. Dependence of complexation energies ( $\Delta E_c$ ) on C–H bond distance at 9-positions of cage of (a) most and (b) least stable structures of  $3\mathbf{d}\supset\text{C}_{60}$ , as shown in Figure 5-19, calculated at M05-2X/6-31G(d,p) level.

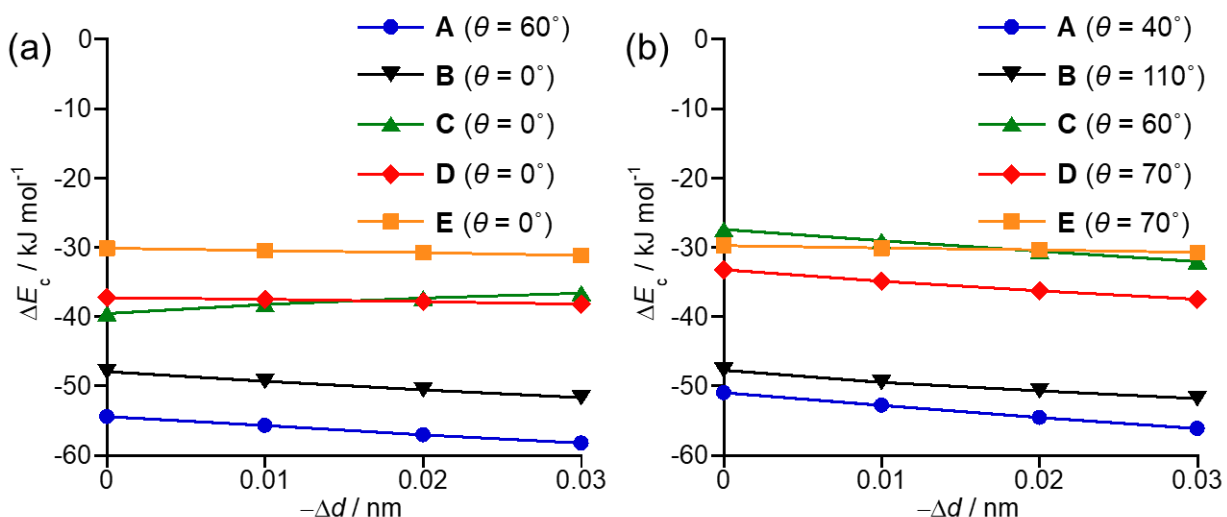


Figure 5-22. Dependence of complexation energies ( $\Delta E_c$ ) on C–H bond distance at 1-positions of cage of (a) most and (b) least stable structures of  $3\mathbf{d}\supset\text{C}_{60}$ , as shown in Figure 5-19, calculated at M05-2X/6-31G(d,p) level.

## 5.5. 参考文献

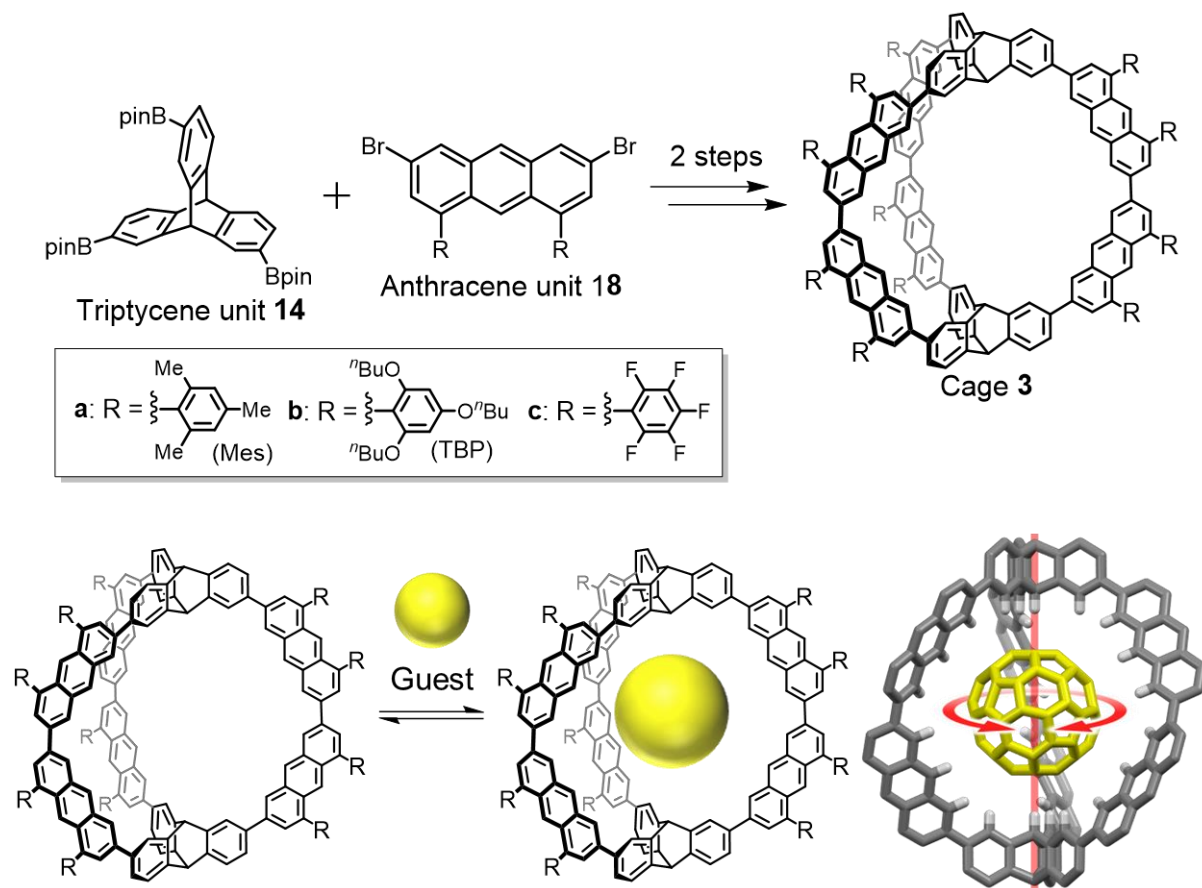
---

- [1] a) C. S. Vogelsberga, M. A. Garcia-Garibay, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1892–1910; b) J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss, C. J. Barrett, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7746–7768.
- [2] a) J. Harada, K. Ogawa, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2244–2252; b) J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *Acta Cryst.* **1997**, *B53*, 662–672.
- [3] a) T. Matsuno, Y. Nakai, S. Sato, Y. Maniwa, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1907; b) S. Sato, T. Yamasaki, H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 8374–8379; c) H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki, R. Iizuka, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1293–1297.
- [4] a) A. Ehnbohm, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3701–3750; b) K. Skopek, M. C. Hershberger, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1723–1733; c) T. Akutagawa, T. Nakamura, *Dalton Trans.* **2008**, *45*, 6335–6345.
- [5] W. Setaka, M. Kira, *J. Synth. Org. Chem.* **2010**, *68*, 930–938.
- [6] a) Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2398–2399; b) C. E. Godinez, G. Zepeda, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4701–4707; c) A. Colin-Molina, D. P. Karothu, M. J. Jellen, R. A. Toscano, M. A. Garcia-Garibay, P. Naumov, B. Rodríguez-Molina, *Matter* **2019**, *1*, 1033–1046; d) L. Catalano, S. Pérez-Estrada, G. Terraneo, T. Pilati, G. Resnati, P. Metrangolo, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15386–15389.
- [7] T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5537–5540; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5653–5656.
- [8] a) Y. Zou, B. Liu, L. Wang, D. Liu, S. Yu, P. Wang, T. Wang, M. Yao, Q. Li, B. Zou, T. Cuia, G. Zou, T. Wågberg, B. Sundqvist, H.-K. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 22135–22138; b) I. González-Veloso, J. Rodríguez-Otero, E. M. Cabaleiro-Lago, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31670–31679; c) Y. Jiang, E. J. Mattioli, M. Calvaresi, Z. Wang, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 11835–11838.
- [9] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [10] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.

## 第6章 まとめ

以上、本博士論文では、大環状ケージ形ホスト分子**3**とフラーレン類の錯形成と包接ゲストの動的挙動に関する研究を行った。

アントラセンユニットの合成について、位置選択的 Hartwig–Miyaura ホウ素化を経由したことで、大幅に効率化することに成功し、このユニットを組み込んだ新規アントラセン–トリプチセンケージ誘導体**3a–c**を合成した。ケージ**3a**がC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>60</sub>誘導体を包接し、超分子錯体を形成することを確認した。さらに、**3a–c**とゲストの錯体の会合定数を決定し、ホストの置換基効果を確認した。X線構造解析とDFT計算によって、ケージ**3**とC<sub>60</sub>錯体の構造を明らかにした。ケージ**3a**⊃C<sub>60</sub>錯体の結晶構造は、ケージ形分子がC<sub>60</sub>を内部に包接することを示す、初の直接的な証拠である。また、結晶中で**3a**⊃C<sub>60</sub>錯体がC<sub>60</sub>を回転子、ケージを固定子とした超分子ジャイロスコープとしてふるまうことを示した。本研究は無置換のC<sub>60</sub>が回転子である超分子ジャイロスコープとして我々の知る限り初めての例であり、point-to-face型の分子間相互作用を利用する超分子化学の新たな可能性を示すことができた。



# 業績一覧

## 学術論文

1) T. Mitani, E. Tsurumaki, S. Toyota, "Structures and Supramolecular Properties of Inclusion Complexes of Anthracene–Triptycene Nanocages with Fullerene Guests and Their Dynamic Motion as Molecular Gyroscopes." *Chem. Eur. J.* **2023**, e202203462.

## 学会発表

- (1) ○三谷拓示・鶴巻英治・豊田真司「アントラセンとトリプチセンで構築した大環状ナノケージによるフラレン類の錯形成と内包ゲストの動的挙動」第 32 回基礎有機化学討論会, 京都, 2022 年 9 月, 口頭. 「**若手口頭発表賞 Chemical Science Award**」
- (2) ○三谷拓示・鶴巻英治・豊田真司「アントラセンとトリプチセンで構築した大環状ケージ化合物とフラレン類の錯体形成」第 19 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 岡山, 2022 年 6 月, ポスター. 「**ポスター賞 Royal Society of Chemistry, Chemical Communications Prize**」
- (3) ○三谷拓示・鶴巻英治・豊田真司「アントラセンを基盤とした大環状ケージ化合物の合成とフラレンとの錯体形成」日本化学会第 102 春季年会, オンライン, 2022 年 3 月, 口頭.
- (4) ○三谷拓示・鶴巻英治・豊田真司「アントラセンを基盤とした大環状ケージ化合物の合成と性質」第 31 回基礎有機化学討論会, オンライン, 2021 年 9 月, ポスター.

## 謝辞

はじめに、本研究を行うにあたり、御指導、御鞭撻を賜りました、本学教授の豊田真司先生に深く御礼申し上げます。博士後期課程から新たな分野で研究活動を始めるという挑戦の場を提供していただいたことにつきまして、深謝の意を表します。

実験操作や結果の考察など、様々な場面においてご指導を頂きました、本学助教の鶴巻英治先生に深く御礼申し上げます。私が有機化学の素人であったにも関わらず、基礎的な内容から丁寧にご指導いただき、本研究を進めることができました。また、実験結果に対するディスカッションに対して非常に多くの時間を割いていただいたため、結果をまとめることができました。

日々の実験や実験室の作業環境の管理など、様々な場面において御助力いただきました、本学助教の山科雅裕先生に深く御礼申し上げます。特に、非常に整った作業環境を用意していただいたことで実験に打ち込むことができ、それが結果に繋がりました。

蛍光量子収率の測定につきまして、本学教授の石谷治先生と本学助教の玉置悠祐先生にご協力いただきました。また、結晶構造解析につきましては、植草秀裕先生に貴重なご意見をいただきました。深く御礼申し上げます。

最後に、有機化学に精通していなかった私が研究を進めることができたのは、先生方や豊田研究室の学生の皆様に、様々な形でご指導をいただきました結果です。ここに記しきれない多くの方々のご協力によって本研究が成立していることを銘記し、深く感謝いたします。