

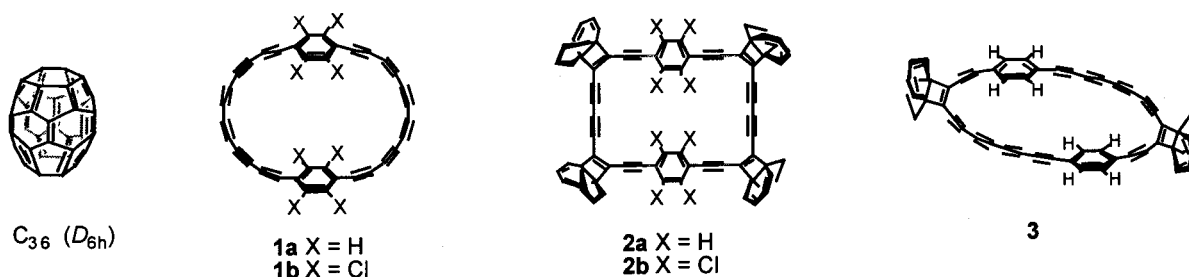
1201 [12.12]パラシクロファンデカイン類 $C_{36}H_8$ および $C_{36}Cl_8$ の生成と炭素クラスター C_{36} への変換

阪大院基礎工○戸部義人・古川龍太郎・園田素啓、京大院理 若林知成

C_{20} や C_{36} のようなフラレーン構造を有する特定の炭素数のクラスター（低級フラレーン）は、炭素材料を特殊な条件下で蒸発させることにより生成することが報告されており、それらの生成機構や新規炭素材料開発の観点から注目されている。また C_{20} についてはドデカヘドラン誘導体からの選択的生成が報告されているが、 C_{36} については有機化合物前駆体からの合成に関する研究はなされていない。我々は、三次元構造を有する高反応性ポリインの生成とその分子内環化によるフラレーンの生成について先に報告した。今回は、同様の手法を用いることにより $C_{36}H_8$ (1a) およびその塩素誘導体 $C_{36}Cl_8$ (1b) の生成と炭素クラスター C_{36} への変換について検討した。

1a, 1b の前駆体として、[4.3.2]プロペランユニットが縮環したシクロファン 2a, 2b を合成した。2a の溶液中における照射では、二つの4員環が[2+2]開裂した 3 が単離されたが、三つ以上のインダゲンが脱離した生成物は確認できなかった。一方、2a の剛体溶液中、77 K における照射では、408, 379, 367 nm に吸収極大をもつ不安定な活性種の生成が確認された。このものは、アセチレン結合だけで架橋された最も短い炭素鎖を有するパラシクロファンである 1a に帰属することができる。

また、2a, 2b の負イオンモードのレーザーデソープションマスペクトルを測定したところ、すべてのインダゲンが脱離し 1a, 1b のアニオン種 ($C_{36}H_8^-$, $C_{36}Cl_8^-$) が明確に観測された。 $C_{36}H_8^-$ (1a⁻) からはさらに脱水素することによる C_{36} の生成はまったく見られなかったが、 $C_{36}Cl_8^-$ (1b⁻) からは段階的な塩素の脱離が起こり、 C_{36} が生成することがわかった。



1202 平面大環状分子ジエチルベンゼンマクロサイクルの溶液中における自己会合挙動

阪大院基礎工○戸部義人・荒木俊二・足立清美・園田素啓・廣瀬敬治

近年、多くの環状化合物の非共有結合による自己会合体の形成とその機能化について精力的な研究が行われている。溶液中の自己会合に関しては 1H NMR および吸収スペクトルの濃度依存性を用いて調べられることが多いが、これらの方法は単一の変化量に基づいているため解析モデルが単純であり、必ずしも十分な情報を与えるとはいえない。一方、束一的(colligative)な濃度を測定すれば、より正確で詳細な情報を得ることができるが、実験的には煩雑になる。我々は、大きな空洞をもつ平面大環状分子であるジエチルベンゼンマクロサイクルの、パイパイ相互作用ならびに solvophobic 相互作用による溶液中での会合挙動について研究を行っているが、今回 VPO (蒸気圧浸透圧) 法を用いて束一的な分子量測定を行ったところ、 1H NMR から導かれる結果とかなり異なる場合があることを見いだした。

実験はオクチルエステル鎖を有する 1a, 2a およびポリエーテルエステル鎖をもつ 2a, 2b について、非極性溶媒 (クロロホルム)、芳香族溶媒 (トルエン)、極性溶媒 (アセトン、アセトニトリル、メタノール) を用いて行った。 1H NMR の濃度依存性はすべて二量化を仮定して解析でき、非極性溶媒中では会合定数が 10 のオーダーであるのに対し、極性溶媒中では 10^5 のオーダーにも達するという結果になった。一方、VPO 法を用いた場合、クロロホルム中では 1H NMR 測定の場合と同様に主に二量化が起こっていることが確かめられたが、トルエン中ではより大きな会合体 (オリゴマー程度) が形成され、その会合定数は二量化の会合定数と同程度 ($10^2 - 10^3$) であることがわかった。極性溶媒 (アセトン) 中ではさらに大きな会合体が形成され、その会合定数 (10^3) も二量化 (10^2) より一桁大きいことが明らかとなった。

