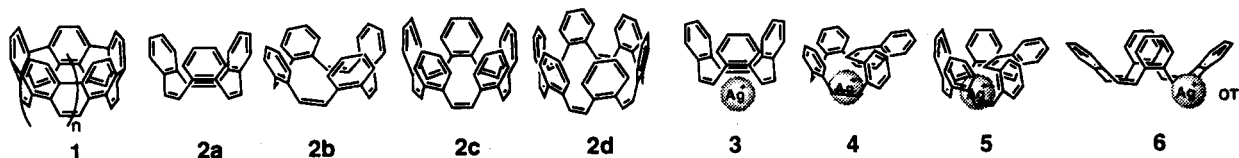


都立大○桑谷善之・吉田忠浩・五十嵐順一・伊与田正彦

環状フェナセン 1 はベルト状共役系化合物であり、フラレン類やカーボンナノチューブ類の部分構造に相当する共役系を含んでいる。従って非平面の共役系に由来する酸化還元系としての性質や、特異な分子構造に基づくホスト-ゲスト化学・分子間相互作用などに興味もたれる。特に空孔内に金属イオンを可逆的に取り込む可能性があり、金属内包フラレンのオープンケージとして興味深い。最近我々は 1 の合成前駆体として *all-Z*-[*n*]ベンゾ[4*n*]アヌレン 2 を設計し、その合成について検討した。2 は大環状共役系としての性質は期待できないが、 π 電子に囲まれた空孔を持つと予想されたので、その分子構造を調べるとともにソフトな重金属イオンとの相互作用についても検討した。その結果いくつかの金属錯体が得られ、その構造に関する知見を得たのでここに報告する。

ベンゾアヌレン類 2 のうち 2a は剛直な分子骨格を持つのにに対し、2b-2d が容易にコンホメーション変化を起こしていることが NMR の温度依存性から明らかとなった。低温での 2b の構造は C_{2v} 対称の構造を示しており、X 線結晶構造解析の結果と対応している。2d の場合まだ構造を決定できてはいないが、低温では C_3 対称の 1 種類のコンホマーとして存在している。2c は -90 °C の低温でも溶液状態では非常に早いコンホメーション変化を起こすかなりフレキシブルな分子骨格であると考えられる。

次にこれらベンゾアヌレン類 2a-2c とソフトな重金属イオンとの相互作用について検討したところ、AgOTf との反応によりオレフィン部分で銀イオンに配位した錯体の形成が示唆された。X 線結晶構造解析の結果は、2a と 2c の錯体では分子空孔内に銀イオンが入った 3 および 5 の構造であったが、2b と AgOTf との錯体では、¹H-NMR スペクトルから予想される 4 ではなく、2b のオレフィン部分の環の外側で銀カチオンに配位した 6 の構造であることがわかった。AgOTf の代わりに AgClO₄ を用いた場合には、溶液状態でも結晶状態でも銀イオンが環の中に入った C_3 対称型の構造 4 であることが明らかとなった。



京都大学○若林知成

炭素の同素体として古くからダイヤモンドとグラファイトが知られており、近年にはフラレンやナノチューブなどの sp^2 混成による多様な形態が発見され、応用に向けた基礎研究が盛んである。本研究では、 sp 炭素および sp^2 炭素から構成される新しい複合同素体の生成を目的とする研究を行っている。その手法は、従来の溶液反応や気相反応とは異なり、低温の固体表面を分子反応場として利用する新しいものである。

炭素棒を通電加熱によって蒸発させることにより炭素蒸気を生成し、過剰のアルゴンガスとともに 4~6K に冷却したサファイア基板に凝縮させる。これにより、炭素原子や、原子数 n が 2~30 程度の炭素分子 C_n (おもに sp 混成の直鎖構造分子) が分散したアルゴン固体を生成する。その後、マトリックス試料の温度をゆっくり上昇させると、40K 付近でマトリックスの昇華が始まり、内包されていた炭素分子はアルゴン固体表面に残留、堆積する。マトリックスの蒸発が進み、炭素分子の密度が高くなると、分子同士の接触から融合反応が始まり、微粒子あるいはポリマーを形成する。さらに凝集が進むと、結合生成 (発熱反応) によるか、または、何らかの構造相転移によるエネルギーが内部エネルギーとして蓄積され、微粒子自身の温度が急激に上昇し、閃光を放つ。今回は、そのスペクトルについて報告する。

可視分光器による測定の結果、微粒子の発光は連続スペクトルであり、約 2500K の黒体放射スペクトルで近似できることがわかった。また放射温度は、窒素マトリックスを用いた場合でも同じであった。生成物が黒体で近似できるならば放射強度は絶対温度の 4 乗に比例するはずであり (シュテファン・ボルツマン則)、観測した温度は微粒子が到達し得る最高温度と解釈できる。このことは、炭素微粒子が 2500K 付近で別の準安定相に移行し、再び熱分解を始めることを示唆する。またこの温度は、従来バルクのグラファイトで測定されている昇華温度 3800~4300K に比べて千度以上低い。この発光現象の前後における、安定相および準安定相の構造化学的研究が今後の課題である。