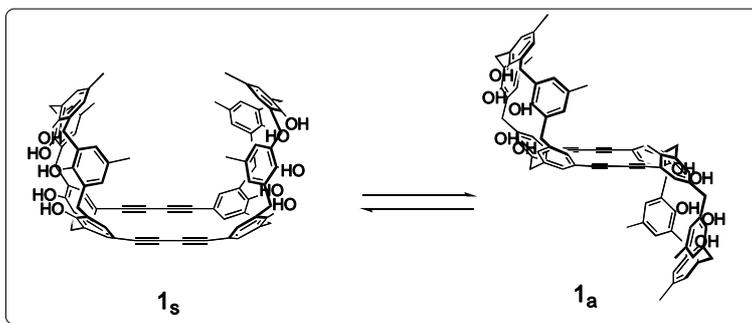


フラーレンの包接

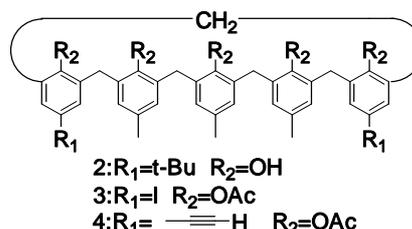
(広島大院理) 福永千種・灰野岳晴・深澤義正

カリックス[5]アレーンは、フェノールの水酸基の環状水素結合によりコーン構造と呼ばれる円錐型の空孔を有している。これまで我々はこの空孔に着目し、カリックス[5]アレーンを



官能基化することで多様なホスト分子を合成し、その機能について検討してきた。今回我々は、二分子のカリックス[5]アレーンのアッパーリムの二箇所を架橋した化合物1を設計した。この化合物1には上図に示すように配座の異なる二つの異性体 1_s , 1_a が考えられる。特に 1_s は、大きな空孔を持つことからそのゲスト包接能に興味を持たれる。

ホスト分子1は以下のように合成した。カリックス[5]アレーン2を常法にしたがい3へと導いた後、Sonogashira 反応によりアセチレンを導入した。得られた4をEglinton couplingにより結合させた後、脱保護することにより化合物1を得た。



合成したホスト分子1の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、構造のよく似た2種類の異性体が混合比7:3で混ざっていることがわかった。これらを130℃まで加熱したところ混合比が1:1に変化した。このことから2種類の異性体の間には平衡が存在し、それぞれの熱力学的安定性はほぼ等しいことが分かった。幸運にもこれらのうちの一つの異性体を単離することができた。単離された異性体と C_{60} のUV-visスペクトルを利用したJobプロットからこの異性体が C_{60} と1:1錯体を形成することが分かったので現在のところ単離された異性体は 1_s であると考えている。次に、この平衡の詳細な速度解析を行うため単離された 1_s の 1_a への可逆異性化一次反応速度定数を333Kから363Kの間で求めた後、アイリングプロットにより活性化エンタルピー($H^\ddagger=25.5\pm 0.2\text{Kcalmol}^{-1}$)と活性化エントロピー($S^\ddagger=-4.3\pm 0.7\text{calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)を求め、25℃での異性化の活性化自由エネルギーは 26.7kcalmol^{-1} と予想通り非常に高いことが分かった。これは、室温で一方の異性体が単離できたことに矛盾しない結果であった。さらに、ホスト分子 1_s のゲスト包接能を調べるため、テトラクロロエタン中でUV滴定を行うことにより 1_s とフラーレンの会合定数を求めた。すると、ホスト分子 1_s は C_{60} , C_{70} よりも高次フラーレン C_{76} , C_{78} , C_{84} を強く包接することが分かった。