

ヘキサキス(アルコキシメチル)スマネンの溶液中の挙動におけるアルキル鎖長依存性

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²・JST さきがけ³) ○飯田誠吾¹・阿部剛士¹・中澤廣宣¹・植竹裕太^{1,2}・焼山佑美^{1,2,3}・櫻井英博^{1,2}

Chain length effect on the solution-state behaviors of hexakis(alkoxymethyl)sumanenes (¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ., ²ICS-OTRI, Osaka Univ., ³JST-PRESTO) ○Seigo Iida,¹ Tsuyoshi Abe,¹ Hironobu Nakazawa,¹ Yuta Uetake,^{1,2} Yumi Yakiyama,^{1,2,3} Hidehiro Sakurai^{1,2}

The bowl-shaped π -conjugated molecule, sumanene, possesses a partial structure of fullerene C₆₀. It exhibits bowl inversion behavior in solution and forms one-dimensional columnar structures in an aggregated state.¹⁾ Recent studies further revealed its properties as a mesogen for discotic liquid crystals.²⁾ In this study, hexakis(alkoxymethyl)sumanenes C₁-C₁₂ with various carbon chain lengths ($n = 1\sim 12$) were synthesized, and the dependence of their self-assembling behavior and the bowl inversion energy on alkyl chain length was investigated. UV spectroscopy with variable concentration revealed the odd-even effect in the assembling behavior, showing a large association constant in the molecules with even-numbered alkyl chains but not odd-numbered ones. The smallest bowl inversion energy was confirmed in C₄, hanging carbon chains with four carbons.

Keywords : sumanene; molecular assembly; bowl-inversion behavior; chain-length effect

スマネンはフラーレン C₆₀ の部分構造を有するお椀型 π 共役分子であり、溶液中におけるボウル反転挙動や¹⁾、一次元カラム形成能は²⁾、曲面構造に由来する特異な性質として注目されている。最近、当研究室では、スマネンの6つの骨格周縁芳香族位にブロモメチル基を導入したヘキサキス(ブロモメチル)

スマネンの合成を報告している³⁾。この分子を出発物質として本研究では、種々のアルキル鎖長を有するヘキサキス(アルコキシメチル)スマネン類 C₁-C₁₂ を合成し(図 1a)、溶液中における会合挙動やボウル反転エネルギー(BIE)に対するアルキル鎖長依存性を調査した。濃度可変 UV 測定の結果、アルキル鎖長の偶奇に応じて、溶液内の分子会合に由来する吸収強度の明確な変化が観測された。一方 BIE は、アルキル側鎖部分同士での分子内相互作用に基づく配座平衡に影響を受けることが予想された(図 1b)。種々のアルキル鎖長を有する誘導体を比較した結果、C₄ で最少となることが分かった。

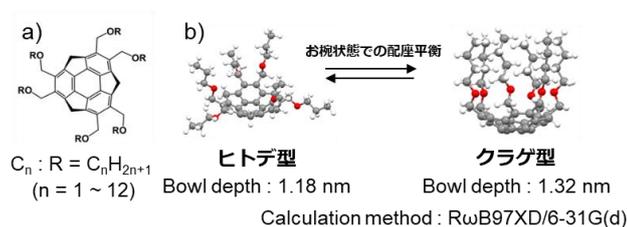


図 1. a) ヘキサキス(アルコキシメチル)スマネン C₁-C₁₂ の合成。b) C₁-C₁₂ の最適構造と配座平衡。

1) T. Amaya, H. Sakane, T. Muneishi, T. Hirao, *Chem. Commun.*, **2008**, 765.

2) a) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11580. b) H. Mizuno, H. Nakazawa, M. Harada, Y. Yakiyama, H. Sakurai, G. Fukuhara, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 9595.

3) H. Nakazawa, Y. Uetake, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *12*, e202200585.