非平面環状共役系の歪エネルギーと共鳴エネルギー —熱力学的安定性に対するそれらの寄与—*

清 林 哲†・山 本 景 祚‡

Resonance and Strain Energies in Non-planar Cyclic Conjugate Molecules —How they control the thermodynamic stability—*

Tetsu KIYOBAYASHI† and Kagetoshi YAMAMOTO‡

This paper deals with resonance and strain energies in non-planar cyclic conjugate molecules, such as C_{60} and corannulene 1, including quantitative discussions based on combustion calorimetry. Before the evaluation of those energies, energetics of planar aromatic molecules is reasoned in order to provide reference energies. The energetics is extended to the non-planar sp^2 carbon networks. The formation enthalpies of graphite fragments, hollow fullerenes and fullerene anions are predicted as functions of the number of carbon atoms. Fullerenes are predicted to be less stable than infinite size of graphite, but to be more stable than finite size of graphite fragments. Among aggregates of around 1000 carbon atoms, fullerene anions are found to be more stable than hollow fullerenes and graphite fragments.

Key words: Resonance energy, Strain energy, Graphite, Fullerene, Atomization enthalpy.

1. 序

フラレン類化学の発展を契機として炭素同族体(炭素クラスター)の物質に関する研究が活発化してきた。これらの化合物は新規物質材料としての期待があるのでこれから合成研究がますます盛んになると予想される。このような化合物がどのような環境下で存在可能なのか単純に推測できない。もちろん前駆体についてもそれ相応の予測をすることが必要であろう。長い歴史があるベンゼンで代表される芳香族化合物の研究は合成、反応と言った分野でも芳香族化合物の特異な熱的安定性を

理解するために産み出された共鳴エネルギーで代表される様々な理論的概念と関わりながら発展してきた。そうでなければ、たとえば新規な機能性を持つ化合物追求などは不可能であつたろう。従って、フラレン類やその部分構造に相当する bowl 型, saddle 型の非平面環状共役化合物(例えば, コラヌレン 1, [7]サーキュレン 2 や 3, 4(図 1))の合成, 反応を始めとするこれら化合物の特性を理解するために平面型環状化合物の場合と異なる, 有機化学者が理解し, 応用ができる簡明な指導理念が必要であろう。非平面構造をしている sp^2 炭素からなる共役化合物は当然歪エネルギーを有していると考えられる。平面型環状共役分子では特別な例(4 員環, 8 員環を含む化合物など)を除いては小さい寄与しかないが, これら新規物質類ではこの歪エネルギーの評価が重要になってくる。平面型共役化合物のエネルギー論はおおむね共鳴エネルギーの大小の議論で済ませることが可能な場合が多かったが, 非平面化合物では歪エネルギーの寄与がどの程度あるか予測しておかないと, それらの合成, 反応に関する研究のさらなる発展は望めないであろう。伝統的共役化合物に関してすら歪エネルギーを考慮した議論が必要であるにも関わらず, 「エネルギー的安

* Contribution No.126 from the Microcalorimetry Research Center

† 大阪大学理学部ミクロ熱研究センター ()

‡ 大阪大学大学院理学研究科 ()

† Microcalorimetry Research Center, Faculty of Science, Osaka University ()

‡ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University ()

定性」と言うとき共鳴エネルギーだけでの強引な議論を見かけるので、「共鳴による安定化」の意味するところを本論の準備として詳述する。このことを理解して始めて「共鳴による安定化」と「歪による不安定化」がともにこれから述べる化合物類の熱力学的安定性に寄与することが納得できる。本稿では、フラーレンの芳香族的共鳴エネルギーと歪エネルギーの定量関係を最近筆者らが行った C_{60} やコラヌレンなどの燃焼熱の測定結果に基づき明らかにする。そしてフラーレンを含む一般の非平面 sp^2 炭素ネットワークのエネルギー論を展開し、高次フラーレンやフラーレンオニオンそしてグラファイト片の生成エンタルピーを予測する。燃焼熱測定の詳細に関しては文献(1a, 2, 3)等を参照されたい。

Fig. 1

2. 「共鳴による安定化」の意味するところ

芳香族化合物の「安定性」と言った際にまず引き合いに出されるのは Hückel 理論であろう。これによって共鳴エネルギーの内容が明らかにされ安定性も定性的には説明されたことになっている。ところで「エネルギー」とは運動の恒量、すなわち一種の積分定数であるので、何かと比較したうえでなければ、つまり何かとの「エネルギー差」でなければ意味がない。そこで Hückel 理論の前提を改めて想起してみると、

分子面に平行な p 軌道(いわゆる p_z 軌道)は他の s や p 軌道(いわゆる sp^2 軌道)との重なりが少なく、それらはそれぞれ独立な分子軌道を成す(π 軌道と σ 軌道)。 σ 結合は π 軌道に比して結合エネルギーが大きいので分子の骨格を形成し、この定まっ

た骨格の上で結合エネルギーの小さい π 軌道を考える。

ということが仮定されている。そしてここから、 π 電子が $4n+2$ 個の場合、核に緩く束縛された π 電子の環状共役による非局在化が共鳴エネルギーをもたらす安定化する、という結論が導かれる。従ってここで「安定化」と称する際の比較対象は σ 結合が比較の前後でそれと同じ骨格を有する仮想的な分子(参照局在構造などと呼ばれる)である。いまさらこのことをここで述べるのは、具体的には以下のような誤解を招く説明が少なからぬ化学教科書や総説などに散見されるからである。

Hückel 則によるとシクロオクタテトラエン(COT)は 8π 電子系であるから平面構造であっても共鳴エネルギーが負で芳香族化合物ではなく、不安定な反芳香族分子と予測できる。従って実際には COT は非平面構造になっている。

この説明の強調部分は Hückel 則からの演繹である、とするのは誤謬である。というのは、ここで共鳴エネルギーが負であるから云々という際に比較の対象になっているのは、平面型の(八角形の) σ 骨格であって、故に Hückel 則のみによって COT が非平面であることを結論づけんとするならば次のような言い方にしなければならない。すなわち、「平面八角形の σ 骨格だけを取り出してみれば安定であると思われるのに実際には非平面である。これはどうやら π 電子が安定な平面八角形の σ 骨格を不安定化していることによっているらしい」と。いいかえれば、Hückel 則のみで COT の非平面性を説明するには平面八角形の σ 骨格が非平面の時より安定または同程度であることを前提にしなければならない。明らかにこの前提は根拠がなく、COT は Allinger らの計算⁴⁾によれば、平面八角形の σ 骨格はそもそも不安定であるとされている。さらに面白いことに、Hückel 則によれば 8π 電子の共鳴エネルギーが平面型のとき負であってそのことによって COT が非平面ならば、非平面 8π 電子の共鳴エネルギーは平面時のそれに比べて不安定化を緩和する方向(絶対値としてより小さい負の値か若しくは正の値)でなければならないはずであるが、同じく Allinger の計算では逆である(共鳴エネルギー: 平面時 $-11.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 非平面時 $-89.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。非平面になると負の共鳴エネルギーによる不安定化がさらに大きくなる(図 2))。

また幾つかの COT 誘導体の反転障壁の実験的検討から、非平面 COT の間のエネルギー差はその 85% が結合角の歪や van der Waals 反発などに帰せられることが示されている⁵⁾。これらのことを考えあわせると、COT

が非平面であるのは σ 骨格が非平面の時の方が安定であるからで、この非平面のとき σ 結合間の角度はいわゆる sp^2 の理想角、 120° に近い。ただしCOTの場合の歪エネルギーと共鳴エネルギーの大小関係は微妙で拮抗することが³、 COT^{2-} (10π 系)や COT^{2+} (6π 系)は平面であるという報告⁶⁾で示唆される。しかし繰り返すが、COTの非平面性がHückel則のみで説明されると考えるのは間違いである。

Fig.2 Resonance (a) and strain (b) energies of COT.

共鳴エネルギーに関連してもう1つ触れておきたいことは、Hibertyらが提起して今も続いている論争—ベンゼンが D_{6h} 対称なのは果して π 電子の非局在化のせい か?—である⁷⁾。Hibertyらの議論をここで詳しく紹介するのは本稿の主旨を逸脱するので行わないが、ベンゼンを例として要約すると、

(1)ベンゼンの 6π 電子は確かに非局在化による正の共鳴エネルギーを有しているが、この時比較の対象になっているのは D_{6h} 対称の 6π 電子である。つまり形を D_{6h} に固定すれば、 π 電子は局在化したときより非局在化した方が安定である。この意味で「ベンゼンは正の共鳴エネルギーを有する」という表現に間違いはない。(2)ところがこの D_{6h} の非局在化 6π 電子エネルギーを D_{3h} の局在化 6π 電子エネルギーと比較すると後者の方が低い。つまり 6π 電子系は D_{3h} に(D_{6h} にではない)局在化した方が安定である。(3)にもかかわらずベンゼンが D_{6h} であるのは σ 骨格がそもそも D_{6h} である方が安定であるからである。つまり D_{6h} 対称の σ 骨格には歪がないと称するなら、 D_{3h} 対称のそれは歪エネルギーを有する。(4)結局ベンゼンが D_{6h} 対称なのは、 π 電子エネルギーを損してでも σ 骨格が D_{6h} になろうとするからであり、共鳴エネルギーはこの時損した π 電子エネルギーを部分的に取り返しているにすぎない。(5)さらに仮にHückel則によってのみベンゼンの安定性が理解されとしても、ではなぜ N_6 といった化学種が安定に存在しないかを説明できない。(図3を参照)

ということになる。Hibertyらの議論も全面的に計算によるものなので実験的検証は未だ十分なされておらず、また本稿もこれを検証せんとするものではないが、「共

鳴による(不)安定化」とは固定された骨格構造の上に定義された量であることを改めて思い起こさせる。

Fig.3 Benzene and related structures.

3. sp^2 共役系のエネルギー論

誌面の都合上、この3.節および次の4.節では結果のみを示す。式の導出等の詳細については文献(1a, 1c)を参照されたい。

3.1. 平面共役系の場合

非平面分子を考える前に、まず平面型の多環ベンゼノイド芳香族炭化水素(Polycyclic Benzenoid Aromatic Hydrocarbon; PBAH)を考える。

平面PBAHの原子化エンタルピーを、加成的な結合エネルギーの成分と共鳴エネルギーに寄与に分割することを試みる。すなわち平面PBAHの原子化エンタルピー $\Delta_a H^\circ$ を以下の式で表す。

$$\Delta_a H^\circ = n_{CC}E_{CC} + n_{CH}E_{CH} + E_{TR} \quad (1)$$

ここで n_{CC} 、 n_{CH} は各PBAHの炭素炭素および炭素水素結合の数、 E_{CC} 、 E_{CH} は上述の加成的炭素炭素および炭素水素結合エネルギーである。また E_{TR} は相原⁸⁾によって提唱された位相幾何的共鳴エネルギー(TRE)である。TREは分子の非平面、平面に関わらず唯一のパラメータ β をもって共鳴エネルギーを統一的に表せるので、この β をいったん実験値との照合で決定したならば後述の非平面PBAHにも無理なく適用できる。具体的には燃焼熱の実験値が既に存在する幾つかの平面PBAHの原子化エンタルピー $\Delta_a H^\circ$ を E_{CC} 、 E_{CH} 、 β を変数として重回帰分析によって最適化した。その結果は $E_{CC}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=462.6$ 、 $E_{CH}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=441.6$ 、 $\beta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=362.2$ 、標準誤差/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=1.8$ となった。これらの値と(1)式から平面PBAHの原子化エンタルピーを逆算し

たとき、実験値からのずれは $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下であり元々の実験値の誤差以下である。たとえばベンゼンの場合について、原子化エンタルピーの実測値は $5525.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であるのに対し、(1)式から予測される値は $5524.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。すなわち平面 PBAH の原子化エンタルピーは(1)式のように加成的結合エネルギーの成分と共鳴エネルギーの成分で十分表されることがわかる*1。

なお、上例のベンゼンについてその共鳴エネルギーは $98.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。この値はもちろんベンゼンの安定性に重要な寄与をしているものの、その原子化エンタルピーに占める割合は2%以下でしかなく、また他の PBAH でも同程度である。従って以下に述べるように非平面共役系の場合、歪エネルギーが共鳴エネルギーと同様にまたはそれ以上に分子の熱力学的安定性を決することがあり得る。

3.2. 非平面共役系への拡張—歪エネルギーの導入

前節で決められた平面 PBAH に対するパラメータを参照として以下で非平面の場合を考察する。

非平面分子に対して前節の(1)式およびそこで決められた値をそのまま適用して仮の原子化エンタルピーを求めたとすると、これは非平面性によって真の値からずれるはずである。このずれを歪エネルギー $E(\text{strain})$ と定義する。すなわち、

$$\Delta_a H^\circ(\text{obs}) \equiv n_{\text{CC}} E_{\text{CC}} + n_{\text{CH}} E_{\text{H}} + E_{\text{TR}} - E(\text{strain}) \quad (2)$$

ここで $\Delta_a H^\circ(\text{obs})$ は実測の原子化エンタルピーである。 C_{60} 、 C_{70} およびコラヌレンの原子化エンタルピーは燃焼熱による実測値があり、これら E_{TR} も β を単位として相原らによる計算値が存在する。従って前節で得たパラメータ (E_{CC} , E_{CH} , β) と併せると(2)式によって $E(\text{strain})$ を得る。結果を表1に掲げる。

表1によれば炭素原子あたりの共鳴エネルギー、 $E_{\text{TR}}/n(\text{C})$ は C_{60} でも C_{70} でも $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度で、これはナフタセン程度である。すなわち、共鳴エネルギーの観点のみからすれば C_{60} も C_{70} も共に炭素原子当たりナフタセンの程度は芳香族的である。しかしながら、フラレーンでは $E(\text{strain})$ が E_{TR} を大きく上回っており、結果としてフラレーンに歪も π 電子の非局在化もなかったとした場合のエネルギーと比較した際の安定化エネルギーが負に(つまり不安定に)なっている。また大きさ無限大

*1 ただしここで得られた加成的炭素炭素結合エネルギー $E_{\text{CC}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 462.6$ は σ 結合のエネルギーのみならず、PBAH の仮想的局在 π 結合のエネルギーも含むので、アルケンの炭素炭素結合エネルギーと単純に結びつくものではない。

Table 1 Resonance and strain energies, and other related quantities of corannulene, C_{60} and C_{70}

	Corannulene	C_{60}	C_{70}
$\Delta_a H^\circ(\text{g, obs})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	16049.7 ^a	40498 ^b	47531 ^b
$E_{\text{TR}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	264.5	571	712
$\frac{E_{\text{TR}}}{n(\text{C})}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	13.22	9.52	10.17
$E(\text{strain})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	195.7	1707	1754
$\frac{E(\text{strain})}{n(\text{C})}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	9.79	28.45	25.06

$n(\text{C})$: Number of carbon atoms. ^aRef. 1a, 10. ^bRef. 1a, 11.

のグラファイト層に比べてフラレーンが不安定であることの原因はほとんど歪のせいであることもわかる。たとえば C_{60} と大きさ無限大のグラファイト層の場合、炭素原子当たりの生成エンタルピーは $41.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と $5.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (e, 1a)であるが、この差 $35.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ は歪の寄与が $28.45 - 0 = 28.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であるのに対し、共鳴エネルギーが C_{60} においてグラファイトより小さいことによる寄与は $|9.52 - 16.9| = 7.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。ただしフラレーンと有限の大きさを持ったグラファイト片の比較では事情は全く異なる(後述4.節)。

また表1によれば C_{60} と C_{70} の歪エネルギーはそれぞれ 1707 と $1754 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ではほぼ等しい。このことは Schmalz らの報文⁹⁾にある「フラレーンにおける曲率保存則」からの帰結としての「フラレーンにおける歪エネルギーの保存則—フラレーン—分子当たりの歪エネルギーは分子の大きさによらず一定」が実験値に基づき確認されたことを意味する。

以上のように原子化エンタルピーの実測値と理論的共鳴エネルギーの照合により初めて非平面 sp^2 共役系の歪エネルギーと共鳴エネルギーの定量が可能になった。

4. sp^2 炭素共役系の熱力学的安定性

序で述べたように炭素同族体の研究は多岐に渉るのは確実であり、有機化学者、特に合成化学者の寄与なくしてはその発展は望めないであろう。 C_{60} の「古典的」多段階合成で登場してくるであろう非平面環状共役化合物中間体はそれ自身の性質だけではなく、それからの最終段階へ至る合成戦略も課題となるのは必至である。非平面共役化合物、コラヌレン1と[7]サーキュレンは古典的多段階合成で得られている。1の短段階合成は通常の有機化学反応で使用されるより、異常とも言える高温

(1000~1300 °C)で環形成が達成されている。3, 4 も同様の反応条件で得られている(図4)。これら化合物と類似化合物を古典的反応で合成達成可能かも課題である。フラーレン自身も同程度の温度で合成されている。その生成過程は謎に包まれているものの常識的な反応ではないことだけは確かで、その有力プロセスの1つであるピラシレン転位は有機化学者が実験的に追求すべき課題であり、ピラシレン構造が非平面になって始めてこの転位が起こるのか否か等が問われている。(ピラシレン自身ではこのような骨格転位が起こらないことが最近確認された¹²⁾。(図5))この分野の研究では例示した課題やその他の解決すべき課題が多々ある。これら課題解決のアプローチには理論面、例えば理論計算も重要であるが物理量測定からの解析と議論も大切である。我々はその試みの一環として、これまでの議論に基づきフラーレン、フラーレンオニオン、グラファイト片の生成エンタルピーを炭素数の関数として予測した。各式において炭素数の範囲は $60 \leq n < \infty$ であり特に $n \rightarrow \infty$ の極限でグラファイトに一致するようになっている。しかし、そのかわりに

Fig. 4

Fig. 5

たとえば $n=100$ と $n=101$ を区別するような議論には使えないことを断っておく。

4.1. グラファイト片

すべて6員環からなる有限の大きさのグラファイト片は必然的にダングリングボンド(dangling bond)を周辺に持つ。そこでここでは D_{6h} 対称のグラファイト片に話を限ると、炭素数 n のそのようなグラファイト片の生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(\text{grpt frgm}, n)$ は

$$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{grpt frgm}, n)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{n} = 5.84 + \frac{566.56}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

と予想される。

さらにグラファイト片が N 層重なった分子 C_n (つまり一層あたり n/N 個の炭素原子) に対しては、以下のような予測がなされる。

$$\frac{\Delta_f H^\circ(N\text{-layer}, n)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{n} = 5.84 \frac{1}{N} + 566.56 \sqrt{\frac{N}{n}} \quad (4)$$

4.2. 単殻フラーレン

先にも触れた「フラーレンにおける歪エネルギーの保存則」が幸いして単殻フラーレンの生成エンタルピーも楽に予想できてその結果はフラーレン C_n の生成エンタルピー $\Delta_g H^\circ(\text{fuller}, n)$ として

$$\Delta_g H^\circ(\text{fuller}, n)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 5.84n + 2209 \quad (5)$$

となる。

4.3. フラーレンオニオン(多殻フラーレン)

C_{60} の上に M 枚の殻を重ねたもの(つまり全部で $M+1$ 殻)を M -オニオンとする。STM などによるフラーレンオニオンの観察などから殻間距離を $3.4 \text{ \AA}$ とすると、簡単な考察により i 番目の殻の炭素原子数は $60(i+1)^2$ と表される。具体的には 1-, 2-, 3-オニオンはそれぞれ C_{60+240} , $C_{60+240+540}$, $C_{60+240+540+960}$ などとなる。各殻の生成エンタルピーに上述の単殻フラーレンの生成エンタルピー((5)式)を適用し、殻間距離がグラファイトに近いことを利用して殻間相互作用をグラファイトのそれで近似して、

$$\frac{\Delta_f H^\circ(M\text{-onion})}{n} = 5.84 \frac{3(M^2 + 2M + 2)}{(M+1)(M+2)(2M+3)} + \frac{2209}{10(M+2)(2M+3)} \quad (6)$$

を最終的に M -オニオンの炭素原子あたり生成エンタルピーとして得る。

4.4. 炭素クラスターの安定状態

図6にグラファイト片((4)式), 単殻フラレン((5)式)およびフラレンオニオン((6)式)の生成エンタルピーを炭素数に対してプロットした。図から明らかなように最も不安定なものはグラファイト片であり, ダングリングボンドによる不安定化を積層による安定化を以て取り返すにはかなりの数の炭素数を要することがわかる。 $n \approx 10^3$ に単殻フラレンとフラレンオニオンの生成エンタルピーが交叉するところがある。すなわち, $n > 10^3$ においてフラレンオニオンの方が単殻フラレンより安定となる。

Fig.6 Formation enthalpies of fullerenes, onions and graphite fragments.

最近決定されたフラレン煤(アーク放電によるフラレン製造過程でできる C_{60} 等を取り出す前の煤そのもの)の燃焼熱測定から, フラレン煤は C_{60} や C_{70} と同程度の生成エンタルピーを持つこと, すなわちフラレン煤はグラファイトに比べて C_{60} や C_{70} と同程度に不安定であることが示された¹³⁾。このことと図6から, フラレン類と一緒に生成する煤も含めて, 炭素電極のアーク放電やグラファイトのレーザー気化の過程で炭素原子蒸気が高温で凝集した, 同程度の高エネルギー準安定状態にあることがわかる。また図6は以下の実験事実とも符号する。すなわち, フラレン煤やアモルファス炭素の電子照射¹⁴⁾, 煤の衝撃波処理¹⁵⁾, ベンゼンのレーザー分解による蒸着¹⁶⁾, 高圧セル中での炭素のレーザー融解¹⁷⁾, ダイヤモンドナノ粒子の熱処理¹⁸⁾によりこれらの物質からフラレンオニオンが生成すること, しかし一方でこれらの実験に比べればより穏和な条件で行われ

*2 最安定ではない。最安定は勿論 $\Delta H_f^0 = 0$ のグラファイト結晶である。

た煤の熱処理^{14a, 14b)}では不完全な形の角張ったフラレンオニオンが得られることなどである。言い換えれば, 高エネルギー状態にある炭素結合が大きな熱エネルギーを得ることによりアニール(anneal)されて, より安定な^{*2}フラレンオニオンになること。ただし結合の再編成に伴うエネルギー障壁は高く, そのためにフラレンやフラレン煤は一度できてしまえば常温常圧では高エネルギー状態を保ったまま存在することがわかる。

5. おわりに

本稿では非平面共役化合物の生成エンタルピー実測値に基づき, 幾つかの理論的手法と併せて, それらの共鳴エネルギーと歪エネルギーの定量化を行った。ここで展開されたエネルギー論を更に負の曲率を持った sp^2 炭素ネットワークへ拡張するために, 現在[7]サーキュレンの燃焼熱測定実験を手掛けつつある。

謝辞 本稿の基となった燃焼熱測定にあたって, 燃焼熱量計の製作段階から測定全般にわたってご指導いただいた崎山 稔先生, ならびに筆者らに本稿の執筆を薦め, 草稿の通読と批判をいただいた長野八久博士に心より感謝いたします。また筆者の一人(T.K.)に経済的援助を与えてくださった財団法人鈴木奨学会にも併せて謝意を表明いたします。

(平成8年11月19日受理)

文 献

- 1) (a) T. Kiyobayashi, Doctoral Thesis, Osaka University (1995); (b) Submitted to *J. Chem. Thermodyn.*; (c) 清林 哲, 崎山 稔, 山本景祐, 熱測定, **24**, (1997), (印刷中)
- 2) IUPAC "Experimental Chemical Thermodynamics Vol.1: Combustion Calorimetry" Sunner, S.; Månsson, M. eds., Pergamon Press, Oxford, (1979)
- 3) Rossini, F.D. "Experimental Thermochemistry"; Interscience Publishers, New York, (1956)
- 4) (a) N.L. Allinger, Y.H. Yuh, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 191 (1983); (b) C.J. Finder, D. Chung, N.L. Allinger, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4677 (1972)
- 5) L.A. Paquette, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 987 (1982)
- 6) (a) W. Heinz, P. Langensee, K. Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 947; (b) G.A. Olah, J.S. Staral, G. Liang, L.A. Paquette, W.P. Melega, M.J. Carmody, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3349 (1977); (c) H. Dietrich, M. Soltwisch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*,

- 8, 765 (1969); (d) H. von Dierks, H. Dietrich, *Acta Cryst.*, **B24**, 58 (1968)
- 7) (a) P.C. Hiberty, G. Ohanessian, S.S. Shaik, J.P. Flament, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 35 (1993); (b) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1956 (1990); (c) G. Ohanessian, P.C. Hiberty, J.M. Lefour, J.P. Flament, S.S. Shaik, *Inorg. Chem.*, **27**, 2219 (1988); (d) S.S. Shaik, J.P. Hiberty, J.M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 363 (1987); (e) S. Kuwajima, Z.G. Soos, *ibid.*, **109**, 107 (1987); (f) N.C. Baird, *J. Org. Chem.*, **51**, 3907 (1986); (g) P.C. Hiberty, S.S. Shaik, G. Ohanessian, *ibid.*, **51**, 3908 (1986); (h) D.L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Nature*, **323**, 699 (1986); (i) P.C. Hiberty, S.S. Shaik, J.M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Org. Chem.*, **50**, 4657 (1985)
- 8) (a) J. Aihara, T. Yamabe, H. Hosoya, *Synth. Met.*, **64**, 309 (1994); (b) J. Aihara, H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **61**, 2657 (1988); (c) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2750 (1976); (d) 相原惇一, 熱測定, **12**, 61 (1985); (e) 相原惇一, 化学の領域, **30**, 269 (1976); (f) 相原惇一, *ibid.*, **30**, 379 (1976); (g) 相原惇一, *ibid.*, **30**, 812 (1976)
- 9) T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, G.E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1113 (1988)
- 10) T. Kiyobayashi, Y. Nagano, M. Sakiyama, K. Yamamoto, P.-C. Cheng, L.T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3270 (1995)
- 11) T. Kiyobayashi, M. Sakiyama, *Full. Sci. Technol.*, **1**, 269 (1993)
- 12) L.T. Scott, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 291 (1996)
- 13) N. Man, Y. Nagano, T. Kiyobayashi, M. Sakiyama, *J. Phys. Chem.*, **99**, 2254 (1995)
- 14) (a) W.A. de Heer, D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 480 (1993); (b) D. Ugarte, *Carbon*, **32**, 1245 (1994); (c) *idem*, *ibid.*, **33**, 989 (1995)
- 15) K. Yamada, H. Kunishige, A.B. Sawaoka, *Naturwissenschaften*, **78**, 450 (1991)
- 16) N. Hatta, K. Murata, *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 398 (1994)
- 17) M.S. Weathers, W.A. Basset, *Phys. Chem. Minerals*, **15**, 105 (1987)
- 18) (a) V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Yu.V. Butenko, I.Yu. Mal'kov, V.M. Titov, *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 343 (1994); (b) V.L. Kuznetsov, I.Yu. Mal'kov, A.L. Chuvilin, E.M. Moroz, V.N. Kolomiichuk, Sh.K. Shaichutdinov, Yu.V. Butenko, *Carbon*, **32**, 873 (1994); (c) I.Yu. Mal'kov, V.M. Titov, V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, *Fiz. Gorenia i Vzryva*, **30**, 130 (1994)