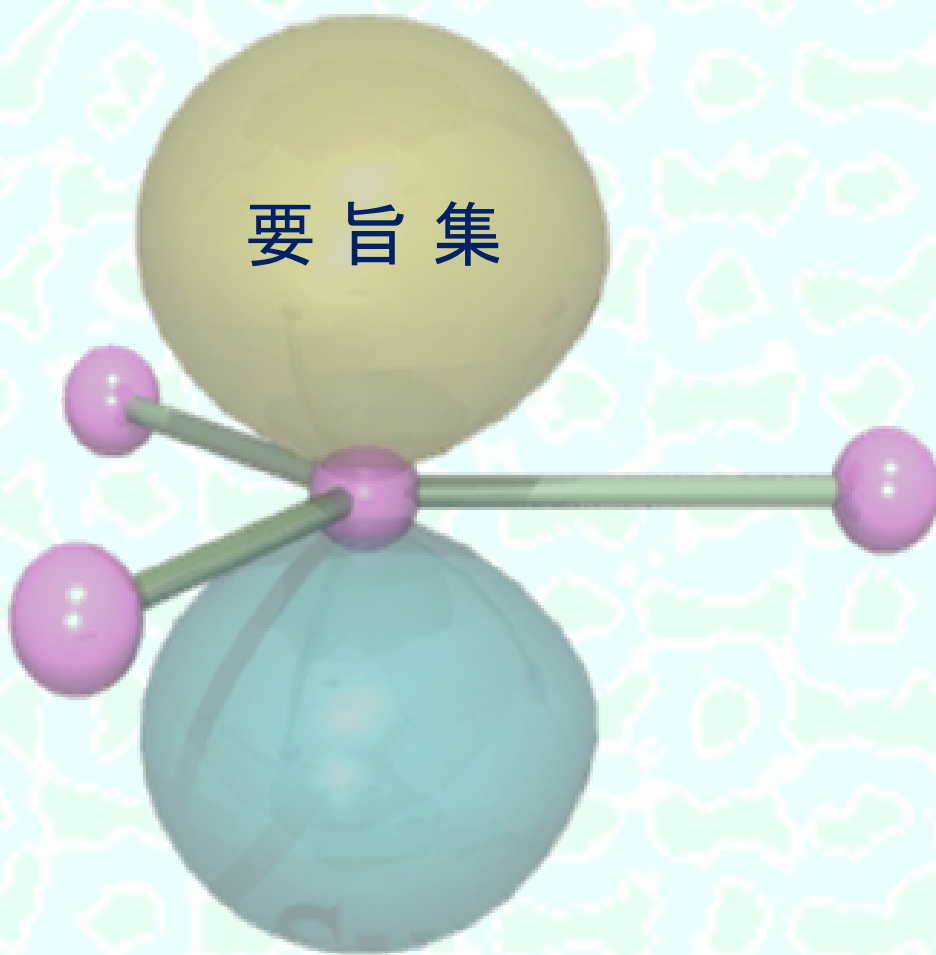


21世紀COE
「京都大学化学連携研究教育拠点」

化学研究所 構造有機化学シンポジウム — π 共役系化学の新展開 —



2003 年 12 月 1 日(月), 2 日(火)
京都大学化学研究所 共同研究棟大セミナー室

21 世紀 COE
「京都大学化学連携研究教育拠点」

化学研究所 構造有機化学シンポジウム
— π 共役系化学の新展開 —

2003 年 12 月 1 日 (月)、2 日 (火)
京都大学化学研究所共同研究棟大セミナー室

企画者 北川敏一

化学研究所構造有機化学シンポジウム プログラム

1 2 月 1 日 (月)

13:00～13:10 開会挨拶 化学研究所 所長 高野幹夫

座長 北川敏一

13:10～13:40 アントリレンーエチニレンオリゴマーの合成と構造 1
豊田真司 (岡山理科大学)

13:40～14:10 テトラチアペンタレン系導体における分子配列制御 2
御崎洋二 (京都大学)

座長 御崎洋二

14:10～14:40 新しい分子設計による有機超伝導体の開発 3
西川浩之 (東京都立大学)

14:40～15:10 ケクレ構造をもつ基底三重項分子の設計と発生 4
石黒勝也 (山口大学)

15:10～16:10 ポスターセッション

座長 石黒勝也

16:10～16:40 トロポンとベンザインの反応 5
長谷川登志夫 (埼玉大学)

16:40～17:10 超強酸中における多環式芳香族炭化水素から発生するカルボカ
チオンの直接NMR観測と理論計算 6
岡崎隆男 (京都大学)

座長 長谷川登志夫

17:10～17:40 含カルコゲン複素 5 員環平面分子群に形成される π 電子系を用
いた可逆酸化還元システムの構築 7
小川 智 (岩手大学)

17:40～18:10 アズレン環の特性を活かした有機機能性物質の創出 8
伊東俊司 (弘前大学)

18:20～20:00 懇親会

12月2日(火)

座長 伊東俊司

- | | | |
|-------------|--|----|
| 9:00～ 9:30 | 小員環を有する含ケイ素 π 電子系化合物の化学
坂本健吉 (東北大学) | 9 |
| 9:30～10:00 | 速度論的安定化を利用した含高周期 14 族元素芳香族化合物の合成
とその性質
武田亘弘 (京都大学) | 10 |
| 10:00～10:30 | 三重項カルベンの安定化
平井克幸 (三重大学) | 11 |

座長 坂本健吉

- | | | |
|-------------|--|----|
| 10:30～11:00 | キラルなテトラシアノアントラキノジメタン：多重出力型応答系
から光不斉反応への展開
鈴木孝紀 (北海道大学) | 12 |
| 11:00～11:30 | 分子スイッチング機能を指向した非平面性拡張キノン系分子の合成
と物性
蔵田浩之 (大阪大学) | 13 |
| 11:30～12:00 | フォトクロミックジアリールエテンを用いた磁性光スイッチングの
新展開
松田建児 (九州大学) | 14 |

12:00～13:00 昼食

座長 鈴木孝紀

- | | | |
|-------------|---|----|
| 13:00～13:30 | シスチルベン骨格を含んだ大環状共役系化合物の合成と性質
桑谷善之 (東京都立大学) | 15 |
| 13:30～14:00 | フラーレンの化学修飾による π 電子系の構築と超分子への応用
中村洋介 (群馬大学) | 16 |
| 14:00～14:30 | フラーレン・金属ポルフィリンの超分子化学
田代健太郎 (東京大学) | 17 |

座長 桑谷善之

- | | | |
|-------------|---|----|
| 14:30～15:00 | 新規ポルフィリノイドの合成と機能化
古田弘幸 (九州大学) | 18 |
| 15:00～15:30 | 核酸塩基およびイミダゾール類を基盤にした新しい水素結合型
π 共役電子系物質の開発
森田 靖 (大阪大学) | 19 |
| 15:30～16:00 | プレーナー型機能分子集積系の構築
田中彰治 (分子科学研究所) | 20 |
| 16:00～16:10 | 閉会挨拶 | |

ポスターセッション 12月1日(月) 15:10~16:10

- P-1 アルキル C_{60} クロリドの電子移動促進置換反応による新規 C_{60} -芳香族アミン付加体の合成
(京大化研・CREST) ○李 洋洙・北川敏一・小松紘一
- P-2 DT-TTF- C_{60} 複合分子システム
(京大院工) ○林 正史・渡辺俊介・笛野博之・御崎洋二・田中一義
- P-3 プロピレンジオキシ置換ターチオフェン-フラーレン連結化合物の合成と重合
(京大化研) ○山崎鉄也・韓 愛鴻・林 静容・村田靖次郎・小松紘一
- P-4 常磁性金属内包フラーレンの高選択的付加反応: $La@C_{82}$ とアダマンタンジアジリンの光反応
(東京学芸大¹・筑波大 TARA セ²・Univ. of Prince Edward³・分子研⁴・立教大⁵)
○前田 優¹・長谷川 正¹・松永洋一郎²・若原孝次²・赤阪 健²・Michael T. H. Liu³・小林 郁⁴・永瀬 茂⁴・加藤立久⁴・Ernst Horn⁵
- P-5 フラーレン内包金属ポルフィリン超分子カプセルの構築
(東大院工¹・千葉大分析セ²) ○尾内絢子¹・田代健太郎¹・相田卓三¹・山口健太郎²
- P-6 金属ポルフィリン環状二量体を用いた高次フラーレンの抽出
(東大院工) ○庄子良晃・田代健太郎・相田卓三
- P-7 完全縮環ポルフィリン・フラーレン超分子複合体の構築
(東大院工¹・京大院理²・京大化研³) ○佐藤弘志¹・田代健太郎¹・相田卓三¹・新森英之²・大須賀篤弘²・小松紘一³
- P-8 ポルフィリン-オリゴシラン-フラーレン連結分子の合成
(京大化研) ○辻 勇人・戸叶基樹・柴野佑紀・玉尾皓平
- P-9 常磁性金属内包フラーレンの構造解析
(筑波大学 TARA セ¹・分子研²・東学大教育³・ヒューストン大⁴) ○若原孝次¹・土屋敬広¹・赤阪 健¹・小林 郁²・永瀬 茂²・加藤立久²・前田 優³・K. M. Kadish⁴
- P-10 金属内包フラーレンの還元
(筑波大学 TARA セ¹・分子研²・ヒューストン大³) ○土屋敬広¹・若原孝次¹・赤阪 健¹・加藤立久²・小林 郁²・永瀬 茂²・Karl M. Kadish³
- P-11 開口フラーレン誘導体の合成と水素分子の100%内包
(京大化研) ○村田理尚・村田靖次郎・小松紘一
- P-12 デンドリマー型置換基を持つアントラセンの自己組織化と光反応性
(岡山大院自然・信州大繊維) ○高口 豊・田嶋智之・柳本 泰・坪井貞夫・大田和親・本吉谷二郎・青山 弘
- P-13 ビトロポンをコアに有する液晶分子並びにオイルゲル化剤の合成
(九大先導研¹・島根大総理工²・Martin Luther Univ.³) ○久保勘二¹・森 章¹・氏家誠司²・Carsten Tschierske³

- P-14 フェロセニルトロポン類の合成とその金属錯体の構造
(都立大院理・横国大教育人間科学) ○青野智史・藤平大輝・三宅由寛・
桑谷善之・吉田正人・伊与田正彦・大谷裕之
- P-15 ビフェニル骨格を有する環状 π 共役系の構築および不斉の導入
(阪大院理) ○内海圭一郎・川瀬 毅・小田雅司
- P-16 1,2-ジアリールジシラン σ - π 共役系の光物性-立体配座相関
(京大化研) 辻 勇人・○柴野佑紀・玉尾皓平
- P-17 速度論的に安定化された高周期15族元素間二重結合化合物の合成
(京大化研) ○笹森貴裕・山崎貴之・武田亘弘・時任宣博
- P-18 速度論的に安定化された含ケイ素芳香族化合物の反応性
(京大化研) ○篠原朗大・武田亘弘・笹森貴裕・時任宣博
- P-19 メタラシクロプロパベンゼン類の合成と構造
(京大化研) ○田嶋智之・武田亘弘・笹森貴裕・時任宣博
- P-20 ホウ素置換シリルアニオンの合成研究
(京大化研) ○梶原隆史・武田亘弘・笹森貴裕・時任宣博
- P-21 2-シライミダゾリウムカチオンの性質
(京大化研) ○石田真太郎・西長 亨・小松紘一
- P-22 オクタフィリン金属複核錯体の合成
(京大院理) ○養父克行・星野 渉・田中泰央・大須賀篤弘
- P-23 メゾアリール置換型[26]ヘキサフィリンの新規構造
(京大院理・CREST) ○鈴木優章・大須賀篤弘
- P-24 メゾアリール環拡張ポルフィリン銅錯体の合成と物性
(京大院理・CREST・分子研*) ○清水宗治・V. G. Anand・古川 貢*・加藤立久*・
大須賀篤弘
- P-25 新規マクロサイクルを構成単位に用いた分子ナノチューブの構築研究
(九大先導研¹・九大院理²・分子研³) ○岩永哲夫^{1,2}・中元竜馬^{1,2}・野中康弘^{1,2}・
秋田素子³・武村裕之²・新名主輝男¹
- P-26 大きな空孔を有するホスト化合物としての環状ポルフィリンの合成
(分子研) ○秋田素子・井上克也
- P-27 ビシクロ[2.2.2]オクタジエン縮環トリピランを用いた共役拡張ヘテロポルフィリ
ン類の合成法の開発
(愛媛大理¹・愛媛大総合科学研究支援センター²) ○奥島鉄雄¹・菰渕直樹¹・
宇野英満²・小野 昇¹

- P-28 メゾ無置換型 N-混乱ポルフィリンおよびその金属錯体の合成と構造
(九大院工・京大院理) 古田弘幸 ○森本 樹・大須賀篤弘
- P-29 多重 N-混乱ポルフィリン超分子ネットワーク
(京大院理¹・九大院工²) ○前田大光^{1,2}・大須賀篤弘¹・古田弘幸²
- P-30 環状ポルフィリン多量体の合成
(京大院理・CREST・Yonsei University) 荒谷直樹 ○中村泰之・Dongho Kim[†]・大須賀篤弘
- P-31 ビシクロ[2.1.1]ヘキセンの縮環したベンゼン及び COT の反応性
(京大化研) ○宇都孝行・西長 亨・小松紘一
- P-32 アゾビスマラカイトグリーンジカチオンの合成と性質
(京大化研) ○小川紘平・北川敏一・小松紘一
- P-33 チアゾリウム塩が触媒する酸化的チオールエステル生成反応とその機構
(東大院総合) ○景山義之・村田 滋
- P-34 多環式炭化水素で保護された 2 重結合の反応—Sesquibicyclo[2.2.2]octene の反応
(京大院工) 岡崎隆男 ○吉田文平・木下知己
- P-35 [3_n]シクロファン類の化学における新展開 ～光化学反応と包接化合物～
(九大先導研¹・九大院理²) ○山代智子¹・日高 陽^{1,2}・新名主輝男¹
- P-36 ニトロニルニトロキシドを置換したパラフェニレンジアミン分子の合成と物性
(京大院工) ○河野陽介・浦部匡史・伊藤彰浩・田中一義
- P-37 ニトロキシドを置換基とするテトラフェニルエチレンの酸化還元反応による分子内スピン変換
(京大院工) ○中野義明・伊藤彰浩・田中一義
- P-38 ジシアノピラジノキノキサリン誘導体の合成と FET 特性
(東工大院総理工・分子研) ○西田純一・那日蘇・村井 潮・藤原栄一・多田博一・戸村正章・山下敬郎
- P-39 TTF ジチオレート類縁体を配位子とする金錯体の合成と性質
(京大院工) ○西田元哉・御崎洋二・田中一義
- P-40 高次拡張型 TTP 分子系の合成
(京大院工) ○久保亜依子・御崎洋二・田中一義
- P-41 TTF と BDT-TTP から成る二量化ドナーの合成と性質
(京大院工・JST-CREST) ○村上康浩・山中 透・笛野博之・御崎洋二・田中一義

アントリレンーエチニレンオリゴマーの合成と構造

岡山理科大学理学部 豊田 真司

芳香環をアセチレンで連続的に架橋した共役系化合物は、構造的に興味深いだけでなく、超分子化学や機能性の観点からも精力的に研究されている。我々は、芳香環ユニットとしてアントラセンに注目し、このようなオリゴマーの合成を目指してここ数年間研究を行っている。とくに、1,8-位でアントラセンを連結した鎖状 **1** および環状オリゴマー **2** を中心に、最近の成果について述べる。

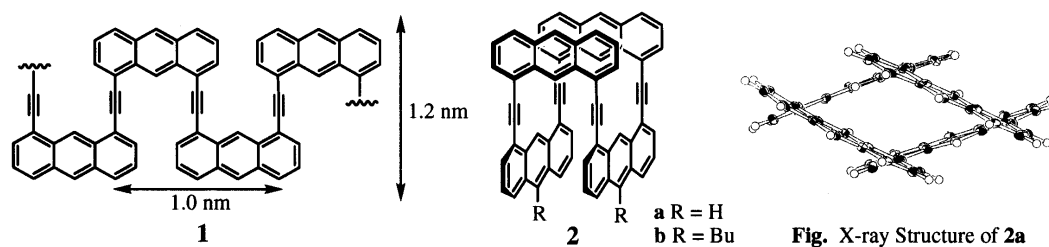
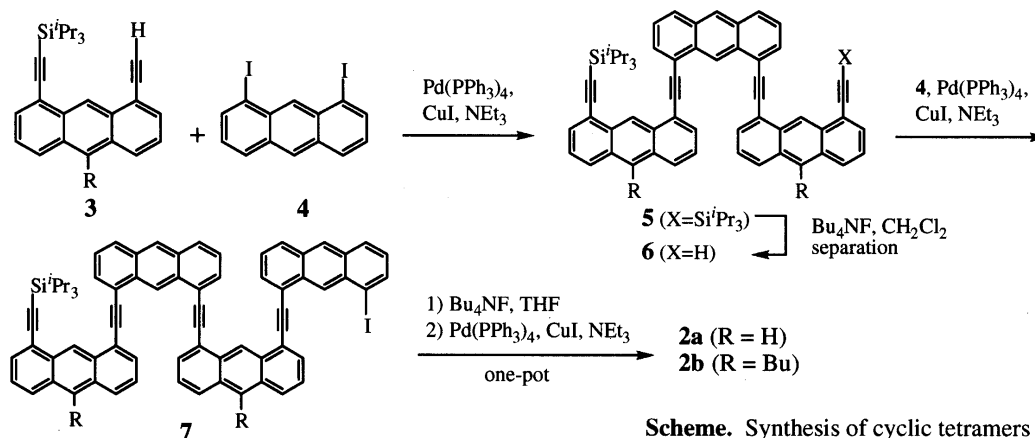


Fig. X-ray Structure of **2a**

環状四量体 **2** ($R = H$ or Bu) は、Scheme に示すように、Sonogashira 反応により鎖を順次伸長し、最後に分子内で環化する経路により合成した。1,8-ジクロロアントラセンから調製した **3** と **4** から、3 段階で前駆体 **7** を合成した。これを脱シリル化してカップリングすると、環状四量体がオレンジ色の結晶として 20-30% の収率で得られた。これらの生成物は、 1H NMR および Mass スペクトル (MALDI-TOF **2a**: M^+ 800.3, **2b**: M^+ 912.5) によって構造を確認した。

化合物 **2a** の X 線構造を Fig に示す。骨格全体は菱形柱の構造をとり、菱形の内角は 46° と 134° である。向かい合うアントラセン環の間の距離は $3.4 \text{ \AA}$ であり、これはグラファイトにおける層間距離とほぼ同じである。このキラルな菱形柱構造は、正方柱構造を経由してエナンチオマーの関係にあるもう一つの菱形柱に変換することができる。この動的過程は VT 1H NMR で観測可能で、その障壁は 12-13 kcal/mol と見積もられた。

鎖状オリゴマーも含めて、UV と蛍光スペクトルの特徴、光反応性についても報告する予定である。

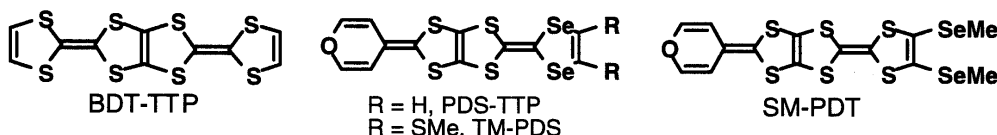


Scheme. Synthesis of cyclic tetramers **2**

テトラチアペンタレン系導体における分子配列制御

(京大院工) 御崎洋二

二分子の TTF が融合した BDT-TTP のラジカルカチオン塩は、対イオンの形状や大きさに関係なく、均一な積層構造を有する β 類似型ドナー配列をとり、次元性の向上と広いバンド幅のため、ほとんどの塩が低温まで金属的な伝導性を示すことが明らかとなっている。本講演では、ピラン環を含む TTP 系ドナー、PDS-TTP, TM-PDS, SM-PDT を用いた陽イオンラジカル塩を中心に分子構造-分子配列-伝導性相関について述べる。



(PDS-TTP)₂AsF₆: 非対称な PDS-TTP 分子骨格が a 軸方向に head-to-tail 型に積層すると共に、 b 軸方向に分子骨格中の硫黄原子同士を介した π - π 相互作用 (side-by-side 相互作用) が存在している (図 1)。このように、PDS-TTP では立体障害の源となる置換基がないため、 π - π stacking + side-by-side 相互作用により、(BDT-TTP)₂AsF₆ と同様、 β 型と呼ばれるドナー配列をとると考えられる。この塩はクラックの形成に伴う低温部での抵抗増大が見られるものの、本質的に 4.2K まで金属的である。また、結晶構造が明らかになっていないものの、PF₆ 塩は低温まで金属、SbF₆ 塩は室温から半導体であった。

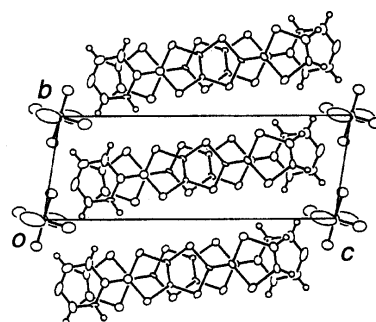


図1. (PDS-TTP)₂AsF₆ の結晶構造

(TM-PDS)₂X (X = PF₆, SbF₆, ClO₄, ReO₄): head-to-tail 型に積層したドナーカラムが互いに直交した「風車型」構造をとり、アニオンは風車の中心に位置する (図 2)。TM-PDS 塩では、ドナーのメチルチオ基が分子短軸方向に張り出しているため、有効な side-by-side 相互作用が阻害されている。その代わりに、分子中央のテトラチアペンタレン部分の硫黄原子とピラン環あるいはメチルチオ基のカルコゲン原子との間の "side-to-edge" 相互作用により擬三次元的な分子配列をとると考えられる。これらの塩は高伝導性の半導体もしくは低温部で絶縁化する金属である。

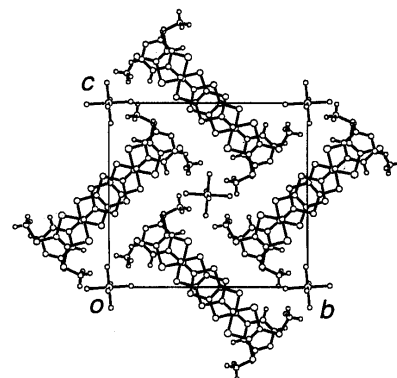


図2. (TM-PDS)₂SbF₆ の結晶構造

(SM-PDT)X(PhCl)_m (X = PF₆, AsF₆): これらの塩は、ドナーカラムがセレンメチル基同士の Se-Se 接触を介した "edge-to-edge" 相互作用により、擬一次元的な分子配列をとる (図 3)。side-by-side 方向にはアニオンと結晶溶媒が存在するため、ドナー同士の相互作用はない。SM-PDT 塩が、風車型構造をとらない理由としては、硫黄より原子半径の大きなセレン原子同士の相互作用が "side-to-edge" 相互作用により優先するためと考えている。これらの塩は、1:1 塩としては比較的高伝導性の半導体 ($\sigma_{300} = 10^0 \text{ S cm}^{-1}$, $E_a = \text{ca. } 0.05 \text{ eV}$) である。

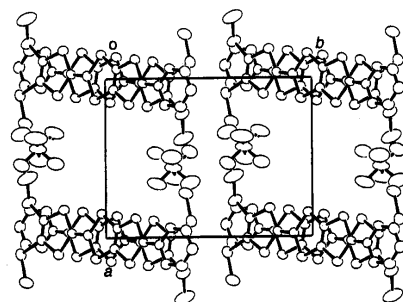


図3. (SM-PDT)PF₆(PhCl)_m の結晶構造

以上のことから、PDS-TTP 系導体においては、ドナー分子の形状から side-by-side, side-to-edge, edge-to-edge の相互作用を考慮することにより、分子配列および伝導性の制御が可能となることが期待される。

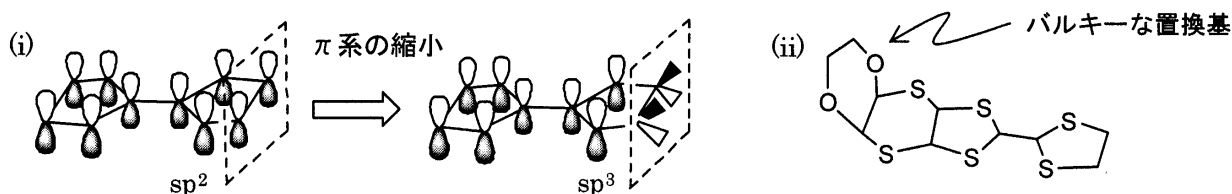
新しい分子設計による有機超伝導体の開発

東京都立大学理学研究科 西川浩之

これまでの有機伝導体における新物質の開発研究では、いかにして低温まで金属的な電気伝導を維持し、絶縁体への転移を抑えるかという点に力点が置かれ、テトラチアフルバレン(TTF)を中心に分子設計が行なわれてきた。低温まで金属的な物質を得るための指針としては、 π 電子系の拡張による分子内クーロン反発エネルギーの軽減が有効な手段であることが、拡張 π 系TTFであるテトラチアペンタレン(TTP)系錯体の研究から明らかになっている。これに対し、超伝導のための分子設計指針はいまだ明確なものがない。有機物質に限らず、一般に超伝導相は、反強磁性絶縁体など絶縁相に隣接していることが既に知られており、Mott 絶縁体である有機物に 8 GPa もの超高压をかけることにより超伝導を見出したり、また一軸歪圧縮により超伝導状態を発現させたりしている。我々の研究グループは、このような物理的な手法を用いるのではなく、ドナー分子の π 電子系や置換基を修飾するという化学的な方法で新しい超伝導体を探索している。

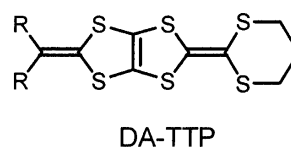
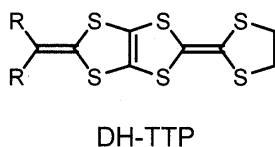
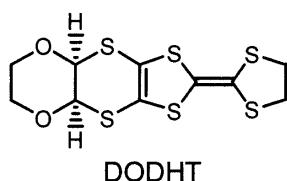
超伝導状態の発現には、安定な金属状態を逆に不安定化し、絶縁相に近づける必要があると考えられる。そこで我々は金属的な錯体を得るため従来行なわれてきた分子設計に反し、以下に示す2つの指針を中心に新規ドナーの合成と伝導性錯体の開発を行なっている。

- (i) 従来の拡張 π 系ドナーの π 電子系を縮小し、分子内クーロン反発を増大させる。
- (ii) 分子間相互作用を弱めるため、分子内に嵩高い(バルキーな)置換基を導入する。



上記(i)および(ii)の両条件を同時に満たすドナー分子である DODHT から既に3種類の超伝導体[(DODHT)₂X, X = PF₆, AsF₆, BF₄ · H₂O]を見出している。(DODHT)₂X は常圧では半導体から絶縁体へと転移するが、加圧するに伴って絶縁化の温度が抑えられ、約 10 kbar で金属状態が出現し、16 kbar の静水圧下約 3 K で超伝導転移する。

また、拡張 π 系ドナーである TTP 系の π 系を縮小させた分子である DH-TTP の塩では、金属的な振る舞いが抑制され、電気抵抗の温度依存性が非常に小さく、極低温で反強磁性絶縁相に転移するものも見つかっている。これらの塩では、TTF ないしは TTP 骨格の π 系を縮小させることによって、分子内クーロン反発エネルギーが増大し、電子相関が強くなった効果が現れているものと考えられる。また、DA-TTP は超伝導体を与えることが既に報告されている BDA-TTP の非対称ドナーであり、現在これらの系についても研究を行なっている。



ケクレ構造をもつ基底三重項分子の設計と発生

(山口大理) ○石黒勝也

開殻有機分子を用いた分子性磁性体の構築において、ラジカル種のクリーンで定量的な発生方法が常に大きな問題となる。分子の集合化に用いられる配位結合・水素結合や、分子を配列させるためのイオン性界面との静電相互作用などの弱い摂動により、安定な閉殻分子が開殻構造に変わるような分子系が設計できれば、新規機能性磁性体・伝導性物質等の構成単位として幅広い利用が期待される。ケクレ構造をもつ安定分子のイオン反応や解離により発生するイオン種は、当然ケクレ構造が書け、通常は閉殻構造となる。しかし、電子供与性部位とカチオン中心、もしくは、電子受容性部位とアニオン中心を組み合わせることにより、HOMO-LUMO の軌道エネルギーが接近し、それぞれに一電子が入った π - π^* 型三重項状態が基底状態となったイオン種が設計可能であると考えられる。

カチオン中心の低い LUMO と電子供与性部位の高い HOMO を組み合わせて縮重させるには、両軌道が混合しないように、HOMO-LUMO の対称性が異なる必要がある。我々は、図 1 に示す環状構造を分子設計の指針としている。例えばカチオン種では、2つの電子供与性部位を強く相互作用する位置で結合させる。その HOMO は中央に節面をもち、この面上にカチオン中心導入すれば、その LUMO とは相互作用しない (図 1 a)。また、アニオンについては、電子受容性ラジカルを結合させた (二重結合でつながった) 構造とすれば、中央に節面をもつ LUMO を有するため、ここにアニオン中心を置けばよい (図 1 b)。軌道エネルギーのギャップは、電気陰性度の異なる原子の置換・電子供与基/求引基の導入・ベンゾ縮環等による共役系の拡大などにより、ある程度チューニングできる。

しかしながら、軌道エネルギーが近接しても、励起状態とは異なり、基底状態では、必ず三重項の方が安定になるとは限らない。その原因として、Jahn-Teller 効果による対称性低下/一重項安定化、また、 α -SOMO と β -SOMO が同じ空間を共有しない、いわゆる disjoint の効果がある。多くのモデル分子について DFT 計算を行ったところ、図に示したいくつかの組み合わせの分子が non-disjoint の条件を満たし、基底三重項種となることが予測された。

本発表では、こうした「ケクレ構造が書ける」基底三重項分子に関する計算結果から得られた知見と、モデル化合物についての検討結果について述べる。

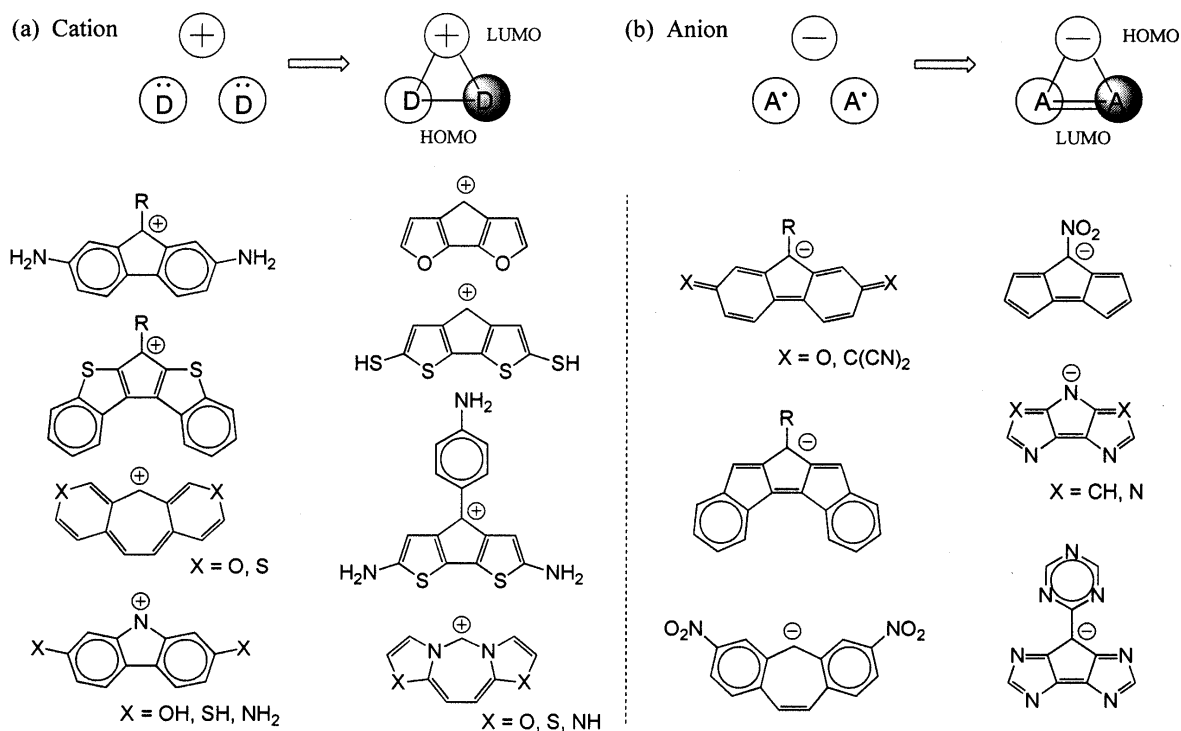


図 1 HOMO-LUMO エネルギーが近接したイオン設計のための 3 成分環状連結モデル および UB3LYP/6-31G* 計算により基底三重項と予測されたイオン種の

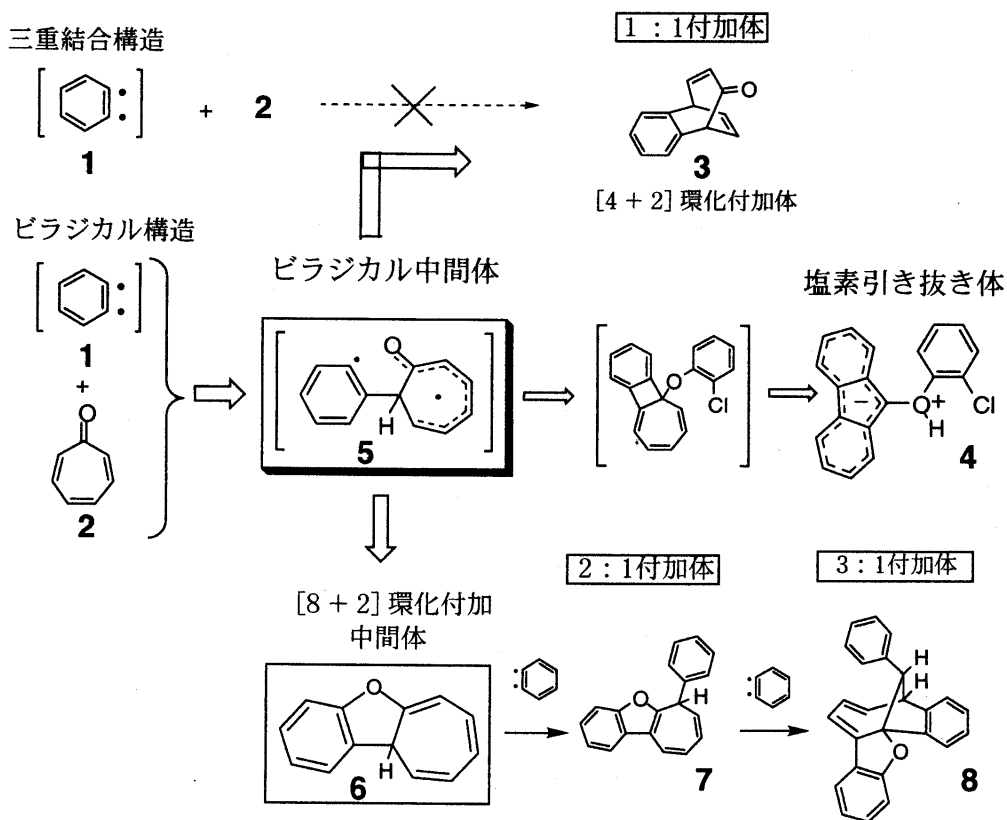
トロポンとベンザインの反応

(埼玉大理) 長谷川登志夫

不安定中間体のベンザイン (1) は合成反応に幅広く使われている。しかし、高い反応性を有するため単離できず、その構造は明らかになっていない。ベンザイン 1 は、種々の反応の検討から閉殻の三重結合構造が定説になっている。

ベンザイン (1) とトロポン (2) の反応の再検討を行った。従来報告されていた Diels-Alder 型の付加体は、多様な反応生成物の一つにすぎないことがわかった。さらに、以下の述べる生成物が得られた。(1) **反応溶媒からのハロゲン引き抜き体** 本反応をジクロロメタン中おこなった。反応溶媒のジクロロメタンからの塩素原子引き抜きにより生成した化合物 4 が得られた。反応溶媒としてしか考えていなかったジクロロメタンが反応体として 1 と反応している。このハロゲン引き抜き反応は、1 のラジカル反応性を示すものである。(2) **ベンザインの逐次的 2 分子および 3 分子付加体** 生成量が比較的多い化合物は 1 がさらにラジカル的にもう 1 分子もしくは 2 分子付加した 2 : 1 付加体と 3 : 1 付加体であった。これらの生成物の生成過程を分子軌道法により検討した。1 が 2 の C-2 を攻撃した結果生成するピラジカル体 5 が最も優先することが判明した。このピラジカル体 5 から生成することが予想される [8 + 2] 付加体 6 を鍵中間体として、さらにベンザインがもう 1 分子付加して 2 : 1 付加体、3 : 1 付加体を生成するものと解釈できる。

以上の結果は、ベンザイン (1) のラジカル性を示している。



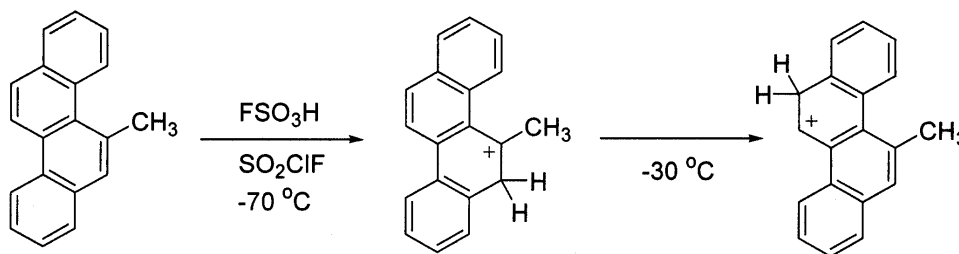
超強酸中における多環式芳香族炭化水素から発生する カルボカチオンの直接NMR観測と理論計算

(京大院工) 岡崎隆男

1. 背景 1960年代の Olah らの超強酸を使ったイオン安定条件下での直接NMR観測が開発されてから、様々なカルボカチオンが調べられてきた。最近では有機合成法の発達により複雑な化合物が合成でき、特定の位置に種々の置換基を導入することも可能になった。さらに、NMR装置と観測技術の発達により、個々のシグナルと完全に帰属することも出来るようになった。本講演では、最近の超強酸中における多環式芳香族炭化水素を用いたアレニウムイオンとジカチオンの低温NMR観測と理論計算の研究結果を口述する¹⁾。

2. 低温NMR観測における超強酸溶媒 低温NMR観測には、低求核性溶媒が超強酸の粘度を下げるために使われる。一般に使われている溶媒は、求核性の低い順番に $\text{SO}_2\text{F}_2 < \text{SO}_2\text{ClF} < \text{SO}_2$ である。超強酸には、酸性度が高い順番に $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5 > \text{FSO}_3\text{H}$ がよく使用される。これらは、測定したいカルボカチオンの応じて組み合わせて使われる。

3. アレニウムイオンの観測 超強酸中で多環式芳香族炭化水素は、プロトン化反応によってアレニウムイオンを与える。このカルボカチオンを低温NMRで観測することによって、プロトン化位置とすべてのシグナルを同定することができる。さらに、中性分子とカチオンとの ^{13}C NMR ケミカルシフト差から陽電荷分布を作成できる。さらに、理論化学計算によって、発生の可能性のあるアレニウムイオンのエネルギーを計算すると熱力学的に最安定なカチオンのプロトン化位置が実験結果と一致する。また、GIAO (Gauge Independent Atomic Orbitals) NMR 計算によって求めたカチオンと中性分子との ^{13}C NMR ケミカルシフト差は、実測値とよく一致する。

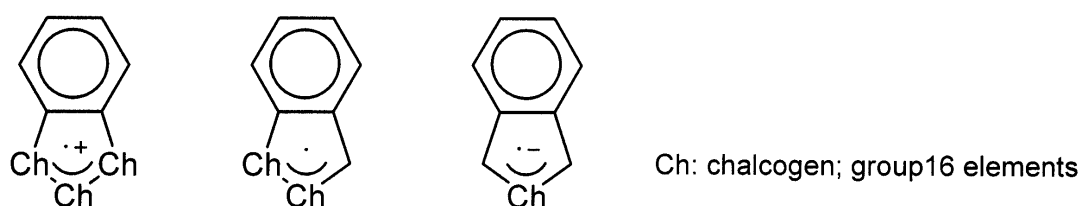


Reference. 1) Kenneth K. Laali and Takao Okazaki, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **47**, 150-214 (2002).

含カルコゲン複素 5 員環平面分子群に形成される π 電子系を用いた 可逆酸化還元システムの構築

岩手大学工学部 小川 智

第 3 周期以降の 16 族典型元素（カルコゲン元素）から構成される複素 5 員環骨格内に形成可能な新規な π 電子系の創製とその酸化還元特性に興味を持ち研究を進めてきた。 π 電子系の構築は、三つの 16 族元素を含むものについては、中性分子からの一電子酸化、二つの 16 族元素を含むものについては、相当する 6 π カチオン塩からの一電子還元、一つの 16 族元素を含むものについては、中性分子からの一電子還元を採用することとした。

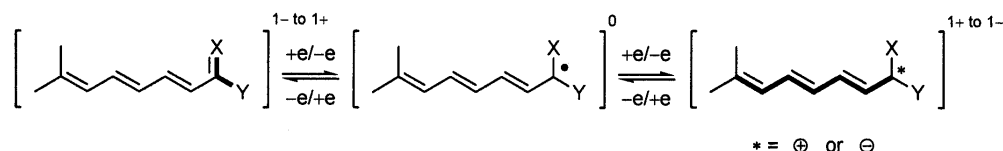


トリカルコゲノール類は、スタナサイクルあるいはチタナサイクルを合成中間体として経由し、カルコゲン源を含む親電子試剤を作用させることにより、ほぼ定量的に合成することができた。ジカルコゲノリウム塩類については、チオフェノールのオルト位へアリールアルデヒドを作用させた後、カルコゲン化環化させ、脱ヒドリド化により合成することができた。カルコゲンノフェン類は、フタル酸ジクロリドを 2-メルカプトピリジンで保護し、アリールリチウムにより、選択的にケトン体で反応を停止し、カルコゲン化環化により、ほぼ満足できる収率で合成することができた。いずれも、その分子構造は、X線結晶構造解析により確定した。隣接位に置換基を持つベンゼン環、あるいは多環芳香族環は、トリカルコゲノール類の効率的な安定化に寄与した。一方、ジカルコゲノリウム塩類、カルコゲンノフェン類は、それ自身としては安定な π 電子系であるため問題はないが、相当する 7 π 電子系となる中性ラジカル種、アニオンラジカル種の安定性を確保するため、 π 平面を構成する縮合環系に対し、かさ高い芳香族官能基や電子吸引基を導入すべきであるとの結論を得た。

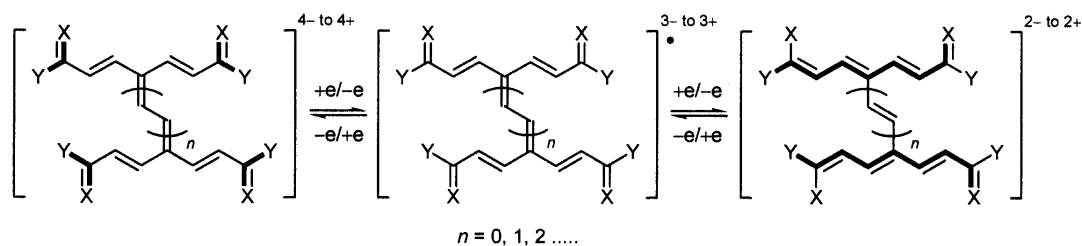
可逆な一電子酸化還元システムの構築が可能であることをサイクリックボルタンメトリーを用いて評価したところ、いずれもが全て可逆な酸化還元過程を示した。その酸化還元電位は、複素 5 員環を構成するカルコゲン種に強く影響された。さらに有機金属部位としてフェロセンを選定し、芳香族官能基の変わりに配置することにより、多電子酸化還元特性の発現も実現できた。7 π 電子系化学種の単離は、一電子酸化剤あるいは還元剤をそれぞれ 1 当量作用させ、7 π ラジカルカチオン種、あるいは 7 π 中性ラジカル種の単離し、ESR スペクトルにより確認した。一方、単離した 7 π ラジカル種にそれぞれ、一電子酸化剤あるいは還元剤を 1 当量作用させることにより、中性分子あるいはカチオン塩へ定量的に再変換することが可能であることも明らかとなり、可逆一電子酸化還元システムの構築が達成された。現在、カルコゲンノフェン類を一電子還元し、相当する 7 π アニオンラジカル種の単離を検討している。

代表的な有機エレクトロクロミズム系としてビオレン類が挙げられる。一般に、ビオレン類に代表されるラジカルイオン状態は閉核構造に比べ高い安定性は期待できず、繰り返しの耐久性が求められる有機機能性材料の構築にはその利用は不利と考えられる。近年、このような酸化還元系の不安定性の問題の解消に、2 電子 1 段階の電子移動を伴う閉殻系の適応が試みられ始めた。Hünig らは、そのような酸化還元系としてビオレンの両末端をシアニン構造で置き換えたビオレン-シアニンハイブリッド構造を提案している^(a)。

我々は、2 電子の電子移動により 2 つ以上の色調の変化を示す安定化されたエレクトロクロミズム系の達成に、シアニン構造の末端部分を新たなシアニン構造で置き換えた分子設計を行い、電子の授受によりシアニン構造より、新たなシアニン構造へと変換するシアニン-シアニンハイブリッド構造構築の可能性について検討を行っている。シアニン構造の末端部分を新たなシアニン構造で置き換える設計指針に基づき、シアニンの片末端をシアニン構造で置き換えた分子設計を Scheme 1 に示した。また、両末端をシアニン構造で置き換えたシステムを考える場合、シアニン構造におけるポリメチン鎖が奇数の炭素骨格であることから生じる欠損を共役系で結合することにより解消した分子設計を Scheme 2 に示した。また、このような指針に基づく我々の分子設計の特徴は、イオン状態の安定化に他に類を見ない高い効果を示すアズレン環を含むシアニン構造を用いた点にある。アズレン環をこのようなシステムの構築に用いる利点は、酸化還元反応で生成する多価のイオン状態の高い安定化とシアニン構造における強い発色を期待できることにある。今回、Hünig らにより提案されたビオレン-シアニンハイブリッド構造および新たなシアニン-シアニンハイブリッド構造の考え方に則り、アズレン環を酸化還元的に活性なクロモファとして用いた我々の多色間の変換を目指した研究についてこれまでの進展を紹介する。



Scheme 1. General structure of cyanine-cyanine hybrid with one cyanine as an end group



Scheme 2. General structure of cyanine-cyanine hybrid with two cyanines as both end groups

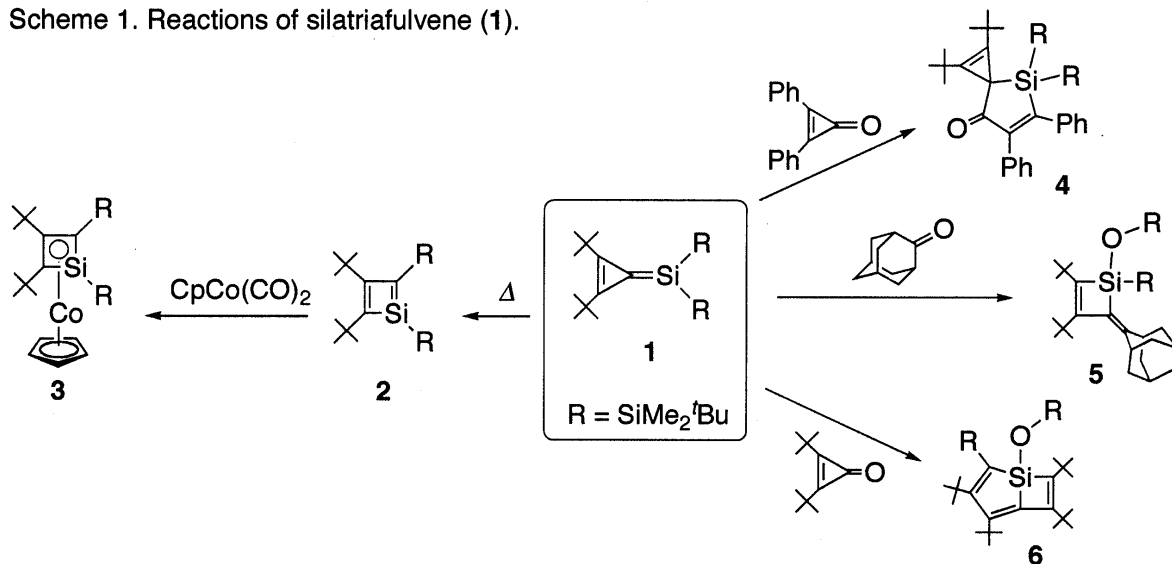
(a) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, G. Gescheid, *Chem. Eur. J.* **5**, 1969-1973 (1999).

不飽和ケイ素化合物は反応性が高く、対応する不飽和有機化合物には見られない反応性を示す。これは、主として、(1) 不飽和ケイ素結合化学種が不飽和炭素結合化学種に比べて高い HOMO 準位と低い LUMO 準位を持ち、また(2) 他元素と組み合わせられた際には、電気陰性度の差による大きな分極構造を持つためとして理解することが出来る。この不飽和ケイ素化学種に小員環のような歪んだ炭素骨格を組み込むと、それらの間の相互作用により、新しい物性を示す π 電子系化合物を構築することが可能である。ここでは、ケイ素 π 電子系と炭素 π 電子系の交差共役系分子であるシラトリアフルベンと、その熱反応により容易に得られるシラシクロブタジエンの化学について述べる。

シラトリアフルベンはケイ素炭素二重結合本来の電気陰性度の差に由来する分極と三員環部の 2π 芳香族安定化に起因する分極が逆方向に拮抗するため、特異な構造・物性・反応性を示す。最近、我々は、安定なシラトリアフルベン誘導体 **1** を初めて単離し、その結晶構造や電子状態を検討した。また、**1** は 70°C 程度に加熱すると定量的にシラシクロブタジエン **2** に異性化した。**2** は各種のアルコールによる捕捉反応の他、コバルト錯体 **3** として単離することが出来た。**1** は各種のケトン類とも容易に反応し、穏和な条件下で定量的に付加生成物 (**4**~**6**) を与えた。しかし、生成物の構造は基質となるケトンに大きく依存しており、スキーム 1 に示したように多様であった。特に **6** は高度に歪んだビシクロ[3.2.0]ヘプタトリエン骨格を有しており興味深い。

この他、講演ではシラシクロブタジエンを経由する多環式高歪み化合物の合成についても述べる。

Scheme 1. Reactions of silatriafulvene (**1**).



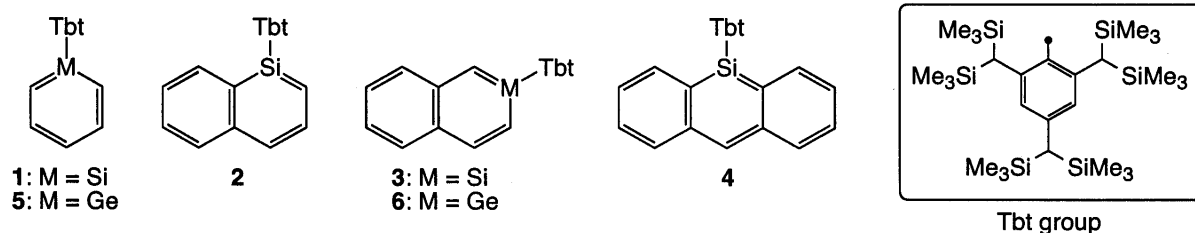
References: K. Sakamoto, J. Ogasawara, H. Sakurai, and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3405 (1997). T. Veszprémi, M. Takahashi, J. Ogasawara, K. Sakamoto, and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2408 (1998). T. Veszprémi, M. Takahashi, B. Hajgató, J. Ogasawara, K. Sakamoto, and M. Kira, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10530 (1998). M. Takahashi, K. Sakamoto, and M. Kira, *Int. J. Quant. Chem.*, **84**, 198 (2001). K. Sakamoto, J. Ogasawara, Y. Kon, T. Sunagawa, C. Kabuto, and M. Kira, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **41**, 1402 (2002). Y. Kon, K. Sakamoto, C. Kabuto, and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9310 (2003).

速度論的安定化を利用した 含高周期 14 族元素芳香族化合物の合成とその性質

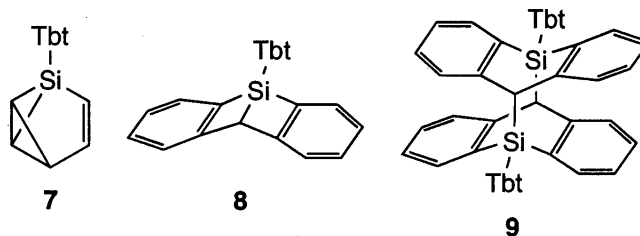
京都大学化学研究所 武田亘弘

芳香族化合物は有機化学において非常に重要な位置を占めている化合物群であり、その合成・構造・物性・反応性について数多くの研究が行われている。一方、その構成元素を炭素と同じ 14 族の高周期元素 (Si, Ge, Sn, Pb) で置き換えた含高周期 14 族元素芳香族化合物は非常に高反応性であり、安定な化合物として合成・単離された例はほとんどなく、その基本的な性質は未だ十分に解明されていない。特に中性の含高周期 14 族元素芳香族化合物の単離例は我々が研究を開始するまで全く報告されておらず、その性質は未知であった。

我々は、独自に開発した立体保護基である 2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル (Tbt) 基を用いることにより、シラベンゼン **1**^{1,2}、1-シラナフタレン **2**³、2-シラナフタレン **3**⁴、9-シラアントラセン **4**⁵、ゲルマベンゼン **5**⁶ および 2-ゲルマナフタレン **6**⁷ を初めて安定な化合物として合成・単離することに成功した。そしてこれらの分子構造に関して ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR、UV-vis、Raman スペクトル、X線結晶構造解析、および理論計算を用いて詳細な検討を行い、**1-6** が対応する炭素類縁体であるベンゼン、ナフタレン、アントラセンと同様に π 電子の非局在化した $[4n+2]\pi$ 系の環状共役構造を有しており、これらの化合物が芳香族化合物であることを明らかにした。



さらに **1-6** の反応性についても検討を行い、**1-6** が芳香族性を有しているにも関わらず、高周期 14 族元素-炭素二重結合の極めて高い反応性を反映して、メタノール、ニトリルオキシド、ベンゾフェノン、スチレンなどとの付加反応が進行することを明らかにした。また、シラベンゼンの光反応においては、従来報告例のなかったシラベンズバレン **7** への原子価異性化反応を見出した²。そして、9-シラアントラセンが光反応により 9,10-デュワー-9-シラアントラセン **8** を与え、熱反応によっては $[4+4]$ 二量体 **9** を与えることを明らかにした⁸。さらに、シラベンゼン **1** およびゲルマベンゼン **5** と 6 族金属錯体 $[M(CH_3CN)_3(CO)_3]$ ($M = Cr, Mo, W$) との反応を検討し、いずれの場合にもメタラベンゼン環が η^6 -型で 6 族金属に配位した錯体が得られることを明らかにした⁹。この反応は含高周期 14 族元素芳香族化合物の芳香族化合物としての反応性を初めて実験的に示した例として極めて重要である。



References

- 1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 636 (2000).
- 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5648 (2000).
- 3) *Organometallics*, **21**, 4024 (2002).
- 4) *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6951 (1997); *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11336 (1999); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2157 (2000).
- 5) *Organometallics*, **21**, 256 (2002).
- 6) *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6914 (2002).
- 7) *Organometallics*, **20**, 5507 (2001); *Organometallics*, **22**, 481 (2003).
- 8) *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10804 (2003).
- 9) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 115 (2003).

三重項カルベンの安定化

(三重大学生命科学研究支援センター) 平井克幸

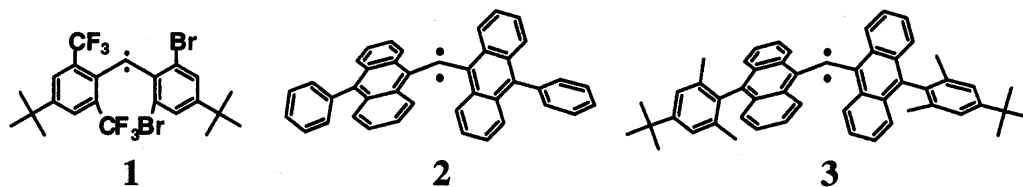
中性二価の炭素活性種であるカルベンは、2つの電子構造（一重項と三重項）を有し、それぞれの電子構造において非常に速く特徴的な反応を行うため、不活性化の最も困難な化学種の一つであった。この2つの電子構造のうち基底一重項カルベンに関しては、10年程前に2つの研究グループが単離に成功している。^{1,2} その後これら一重項カルベンは立体効果以上に共鳴構造（イリド構造）の寄与が安定化の主な要因であることが示された。一重項カルベンとは対照的に三重項カルベンの安定化に関する研究はこれまで殆ど報告されていない。三重項カルベンも一重項との対比において電子的効果によって熱力学的安定化をうけるが、一重項でみられたような共鳴による不活性化は期待できない。従って、三重項カルベンの安定化には立体保護基による動力学的安定化が有効であると考えられる。カルベン中心に対して立体的に嵩高い保護基を導入することは、同時にカルベン中心角を増加させる効果もあり、三重項の熱力学的安定化も誘起するものと期待される。そこで我々は三重項カルベンの立体保護基を用いた動力学的安定化を検討した。

ジフェニルカルベンの安定化

基底三重項カルベンであるジフェニルカルベンは室温脱気ベンゼン中では $2\mu\text{s}$ の短寿命種であるが、その4つのオルト位に様々な立体保護基を導入し、カルベンの分子間反応を抑制することによって、劇的に長寿命化することを見出した。特にカルベンに対して不活性な置換基であるブロモ基とトリフルオロメチル基をオルト位に2つずつ導入したカルベン(1)は溶液中約9分の長寿命三重項カルベンであった。³

ジアントリルカルベンの安定化

ジアントリルカルベンは2枚のアントラセン環が直交し、カルベン中心角は 180° であるので、一重項—三重項エネルギーギャップは極めて大きく、不対電子のアントラセン環への非局在化による熱力学的安定化とカルベン炭素の周囲の4つのペリ位水素による動力学的安定化が考えられ、非常に安定な三重項カルベンであると予想された。しかし、実際溶液中での寿命は $0.5\mu\text{s}$ と非常に短く、スピンの非局在化した10,10'位から反応して、環状三量体を主生成物として与えた。我々はこの10位からの反応を抑制するために、10,10'位にフェニル基を導入したジアントリルカルベン(2)を発生させ、飛躍的な長寿命化（半減期： $t_{1/2} = 40\text{ min}$ ）に成功した。⁴ そして最近、10位からの反応を更に抑制するための保護基として2,6-ジメチル-4-tert-ブチルフェニル基を導入したカルベン(3)が室温溶液中では2週間以上も観測できることを見出した。



1 A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, and G. Bartrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6463(1988).

2 A. J. Arduengo, III, and R. L. Halow, and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361(1991).

3 K. Hirai and H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10213(1999).

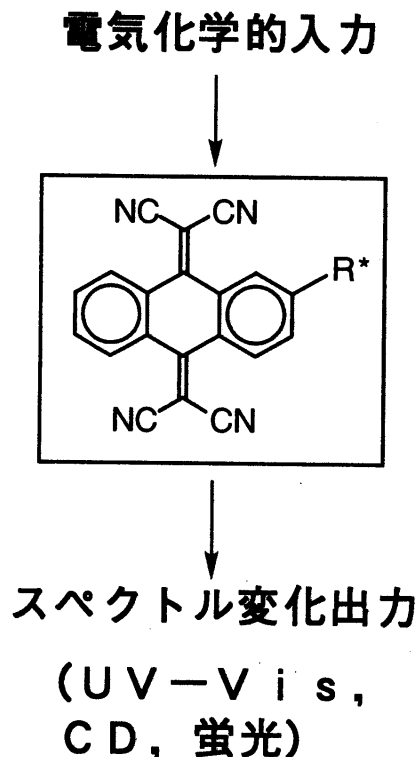
4 H. Tomioka, E. Iwamoto, H. Itakura and K. Hirai, *Nature*, **412**, 626(2001).

キラルなテトラシアノアントラキノジメタン： 多重出力型応答系から光不斉反応への展開

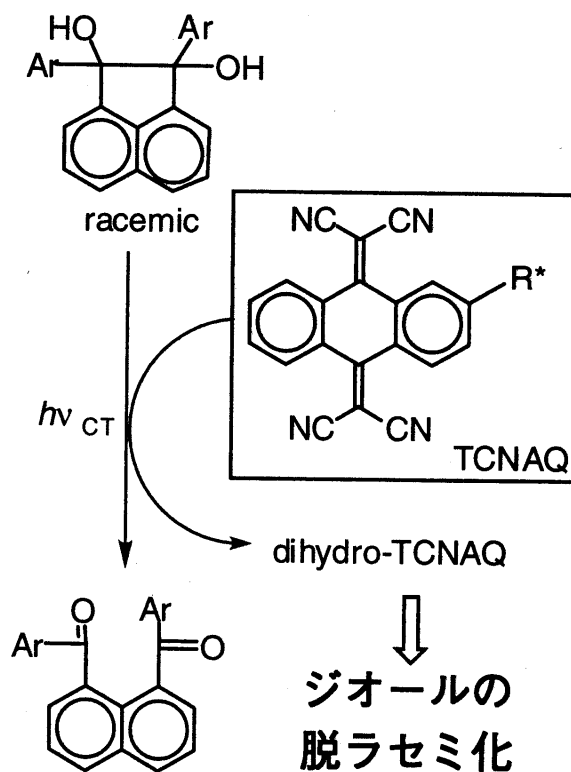
(北大院理) 鈴木 孝紀、樋口 博紀、市岡 浩司、河合 英敏、藤原 憲秀

表題化合物は、代表的な電子受容体であるTCNQのジベンゾ誘導体であり、Y字型のジシアノメチレン基とペリ位水素との立体反発により大きくバタフライ型に変形した構造を有する。一方、還元状態ではアントラセン骨格に対してジシアノメチリドがねじれて置換した構造を好むため、電子移動前後で大きな構造変化が生じ、結果としてほぼ同時に2電子還元が進行する。演者らは、表題の骨格にキラルな置換基が導入された誘導体を合成し、(1) 多重出力型分子応答系としての性質を引き出すとともに、(2) 光誘起電子移動条件下でのジアステレオ選択的な光反応系の構築を目指した検討を行った。2電子をほぼ同時に受容するという特徴は、開殻種の関与した副反応が抑えられるという点で応答系の構築に有利であり、前例のない3つのスペクトル出力を与える応答系の構築に成功した(スキーム1)。また、スキーム2に示すように、vic-ジオールのC-C結合解裂を伴うジケトンへの酸化にも2電子移動が関与していることを考えると、表題骨格はこの光誘起電子移動反応に適した受容体であると言える。本シンポジウムではこれらの詳細を紹介する。

Scheme 1



Scheme 2

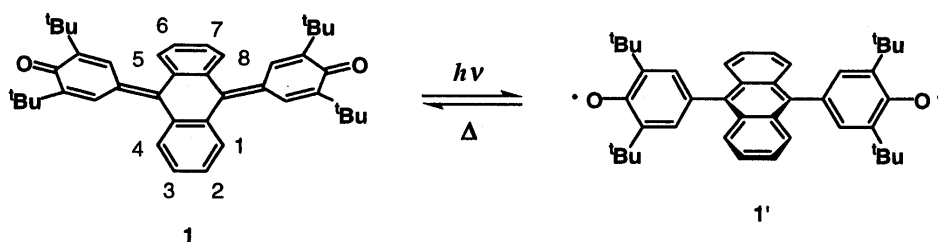


分子スイッチング機能を指向した非平面性拡張キノン系分子の合成と物性

大阪大学大学院理学研究科

蔵田浩之

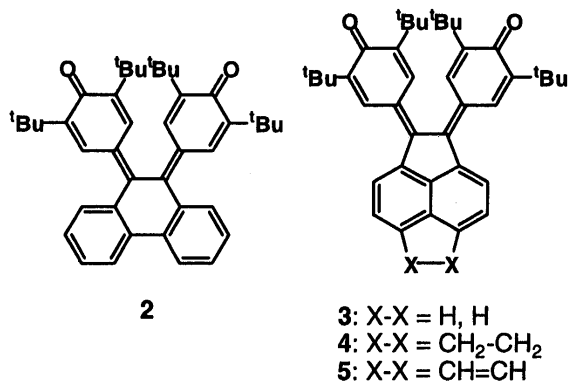
拡張キノン類とは、二つのカルボニル基が異なる環に付いたキノン類の総称であるが、狭義には、*p*-キノジメタン骨格がスペーサーとして挿入されたターフェノキノン、クオーターフェノキノンなどを指す。拡張キノン類にはキノン構造とジラジカル構造の二つの構造の寄与があり、スペーサーの数が増えるに従いジラジカル構造の寄与が増大する。我々はこの拡張キノン類の持つ二面性に着目し、それぞれの構造を安定に単離すると共に、両者の間を外部刺激によって切り替えられないか — すなわち分子スイッチにおける一つのモジュールとしての可能性を研究している。その過程で、ジベンゾ縮環 *p*-ターフェノキノンにおけるキノン構造 (**1a**) とジラジカル構造 (**1'a**) の可逆的光異性化反応を見いだした。これはこれまでの拡張キノンに見られない新しい機能であり、分子の非平面性が重要な役割を果たしている。現在、「ベンゾ縮環による分子の非平面性の導入」というアプローチの有効性を明らかにすべく、種々の非平面性拡張キノン類を合成し、その物性、機能について検討を行っている。本講演では、我々のコンセプトを述べると共に、これまでに得られている成果を紹介する。



a: no substituent, b: 1-CH₃, c: 1,4-diCH₃, d: 1,2-diOCH₃, e: 1,4-diOCH₃, f: 1,5-diOCH₃, g: 1,8-diOCH₃, h: 2,6-diOCH₃, i: 1,2-benzo, j: 2,3-benzo

ジベンゾ縮環 *p*-ターフェノキノン類において、様々な位置に置換基を導入して非平面性の程度を変えた分子 **1b-j** を合成し、分子の非平面性と物性の相関を調べた。無置換体 **1a** と非平面性がほとんど変わらない 2,6-ジメトキシ置換体 **1h** および 2,3-ベンゾ縮環体 **1i** は **1a** と同様に光照射によるジラジカル **1'** への異性化反応が観察されたが、ペリ位に置換基を有する **1b**, **1c**, **1e** においては **1'** の生成が認められなかった。しかしながら 1,8-ジメトキシ置換体 **1g** はペリ位に置換基を有するにもかかわらず、光照射によりジラジカルが生成し、しかもそのジラジカルは光照射を止めても数時間以上安定に存在することを見いだした。またこのジラジカルは加熱により直ちに消失した。このジラジカル種の長寿命化ならびに加熱による消失は、分子メモリーにおける「書き込み - 消去」ができることに相当する。

最近、拡張ユニットとして *o*-キノノイド構造を有するキノン類 **2-5** を合成した。**2** はかなりフレキシブルな分子であり、定常状態でも若干のジラジカル構造の寄与が認められるが、光照射によりその寄与は増大する。また **5** はいわゆるピラシロキノンの拡張体であり、周辺 12 π 電子系としての性質の発現の有無に興味を持たれる。



フォトクロミックジアリールエテンを用いた磁性光スイッチングの新展開

(九大院工・さがけ) 松田建児

光照射により可逆に色の変化を起こす現象は一般にフォトクロミズムと呼ばれる。フォトクロミック化合物は、光照射によって生じた2つの異性体間で、色だけでなく分子の幾何構造、電子構造が変化する。共役系にフォトクロミック分子を用いると、パイ共役系の両端に置かれた有機ラジカルの電子スピン間の磁性の光スイッチングが出来るのではないかというのが出発点である。

ジアリールエテンに2個のラジカルを結合させた分子を考える。開環体 **1** では、閉殻の共鳴構造式がなく、disjoint 型の共役系をもっているのに対して、閉環体 **2** では、閉殻の共鳴構造式 **2'** を持っている (図1)。そのことにより、開環体ではラジカル間の磁氣的相互作用が小さいことが予測され、閉環体ではラジカル間の磁氣的相互作用が大きいことが予測される。

我々はこの原理を用いて、ジアリールエテンを用いた2個のニトロニルニトロキシド間の磁氣的相互作用の光スイッチングを磁化率の温度依存、低温固体マトリクス中の ESR、および室温溶液中の ESR スペクトルにより詳細に検討してきた。その結果スイッチング効率は 150 倍以上であること、チオフェンスペーサーは相互作用伝達の効率が高いことなどを明らかにしてきた。

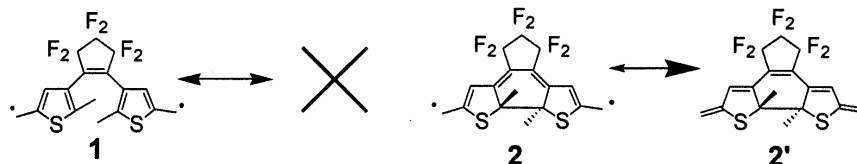


図1 ジアリールエテンビラジカル開環体 **1** と閉環体 **2** における閉殻共鳴構造式の有無

スイッチが単独で作用することが以上の研究により明らかとなったので、次にこのスイッチを直列に2個連結した系でのスイッチングを試みた。直列であるから、2つのスイッチが“ON”にならないと全体として“ON”にはならないはずである。合成した分子は **5(OO)** である。**5(OO)** に紫外光を照射すると、いったん1個閉環体 **5(CO)** が生成しその割合は 78% に達した。その後2段階目の反応が進行し、光定常状態では **5(OO) : 5(CO) : 5(CC)** は 0:23:77 となった。ESR スペクトルは **5(OO)**、**5(CO)** がどちらも5本線を示したのに対して、**5(CC)** は9本線となり、スイッチが2個閉環してはじめて強い相互作用を持つことが明らかとなった (図2)。このことはジアリールエテンの磁性光スイッチングの系が電気回路と同じ様な挙動を示すことを意味しており、論理演算回路への拡張が可能であることを示している。

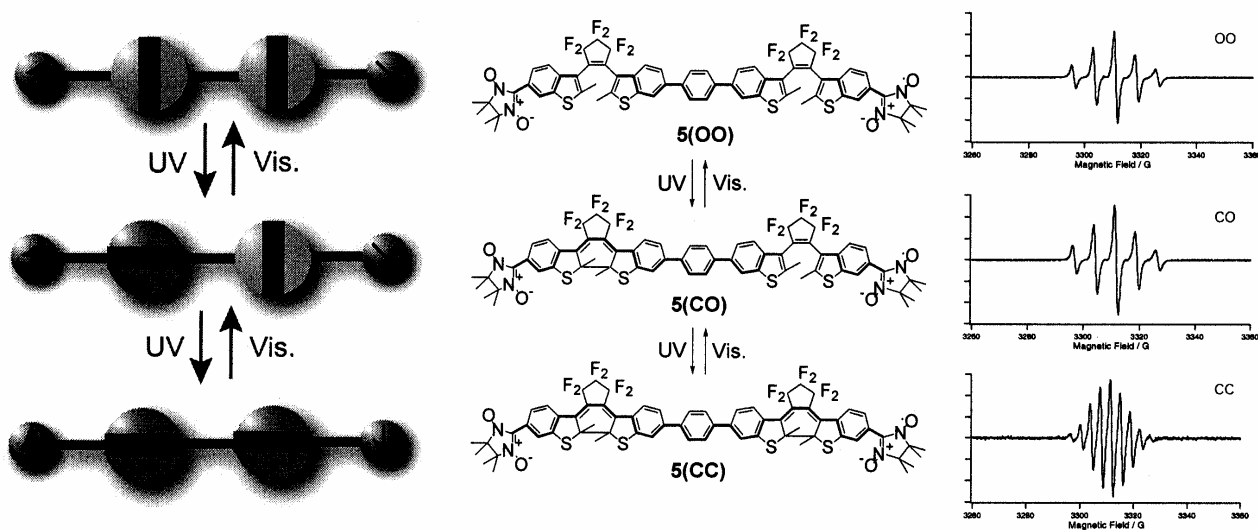


図2 ジアリールエテンを2個つないだ分子 **5** における光スイッチング

シススチルベン骨格を含んだ大環状共役系化合物の合成と性質

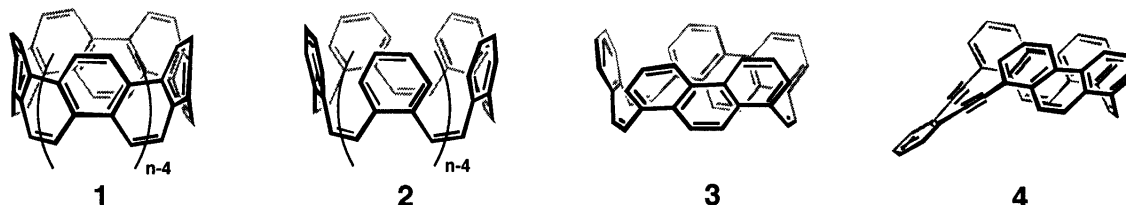
(都立大院理) 桑谷善之

シクロ[n]フェナセン **1** はフラレン類やアームチェア型カーボンナノチューブの中央のベルト部分に相当する円筒状の共役系化合物であり、その曲面状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非常に興味もたれる化合物である。また **1** は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。

我々はこれまで **1** の合成前駆体として *all-Z*-[n]ベンゾ[4n]アヌレン類 **2** を設計、合成してその性質を調べた。合成はいずれもシススチルベンオリゴマーのジアルデヒド型化合物の分子内ピナコールカップリングと、それに続く Corey-Winter 反応による二重結合への変換により行い、**2a-d** を収率良く合成することができた。これらの大環状化合物は、**2a** を除いて柔軟な分子骨格をしており、溶液中では分子運動に由来する NMR の温度変化が観測される。これらの安定配座中には、分子内のベンゼン環やオレフィン骨格間に働く非共有結合性相互作用が観測され、X 線構造解析によって明らかになった分子構造中では、いずれの場合にも分子空孔が押しつぶされていた。しかしながら、銀イオン(I)の存在下には誘起適合型に錯形成を行うことが観測された。

この化合物の脱水素による **1** への変換については、光反応を用いて検討したが、渡環反応による生成物を確認するにとどまった。この結果は、**2** の柔軟なコンフォメーションに由来するのではないかと考えられたため、**1** の新たな前駆体としてフェナントレン骨格を含んだ不飽和シクロファン類 **3** を設計して合成を行った。化合物の溶解度の問題から **2** の場合とは合成経路を若干変更し、アセチレンを含んだ環状骨格 **4** を構築した後、低原子価チタンを用いて三重結合をシス二重結合に還元することにより目的化合物を合成した。

不飽和シクロファン **3** は安定な無色の結晶として得られ、予想どおり剛直なキャビティーを持った分子であると考えられた。結晶構造解析によると分子中にかなり大きなキャビティーが存在し、結晶中ではお互いがキャビティーをうめる形で積層していた。このキャビティーを利用した溶液中でのホスト-ゲスト化学などにも興味を持たれる。興味深いことに、**3** の LD-TOFMS では分子イオンピーク (m/z 506) の他に脱水素したイオンのピーク (m/z 500, $-6H$) が観測され、このピークはレーザー強度を上げると増大した。この結果は、レーザー照射により **3** から **1** への変換が起こったことを示唆するものであると考えている。現在この点をさらに調べるとともに、**3** から **1** への化学的な変換についても検討しているところである。

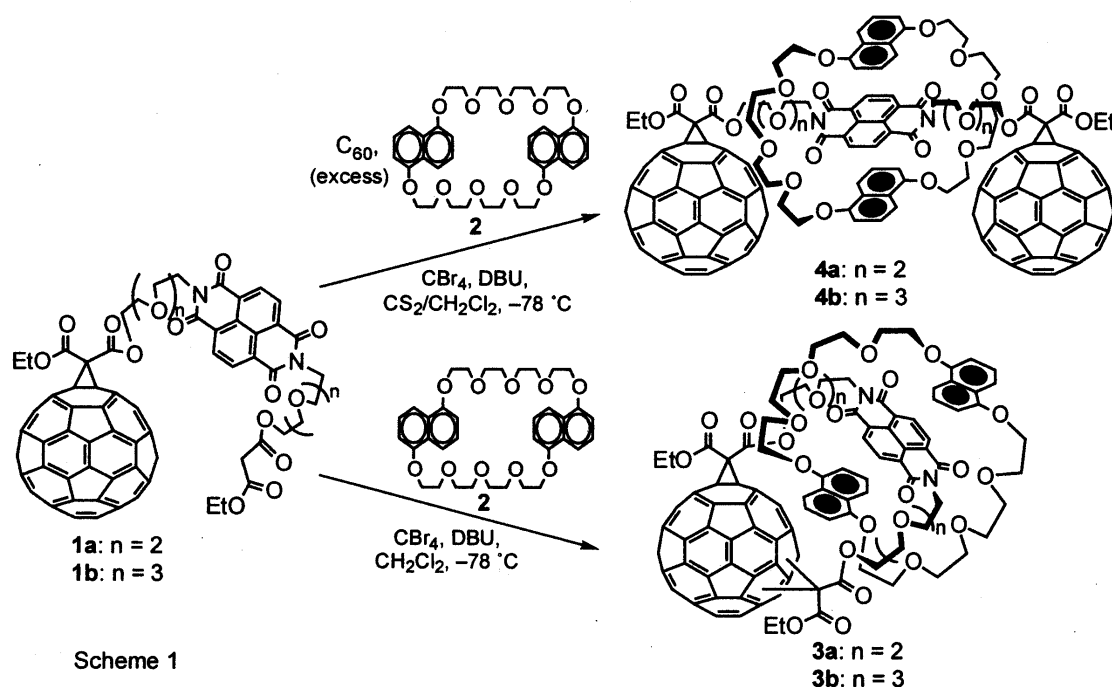


References: 1) a) Kuwatani, Y.; Yoshida, T.; Kusaka, A.; Oda, M.; Hara, K.; Yoshida, M.; Matsuyama, H.; Iyoda, M. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 3567-3576; b) Kuwatani, Y.; Yoshida, T.; Kusaka, A.; Iyoda, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 359-363; Kuwatani, Y.; Igarashi, J.; Iyoda, M. *Tetrahedron Lett.* *in press.* 2) a) Kuwatani, Y.; Yoshida, T.; Hara, K.; Yoshida, M.; Matsuyama, H.; Iyoda, M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4017-4020; b) Yoshida, T.; Kuwatani, Y.; Hara, K.; Yoshida, M.; Matsuyama, H.; Iyoda, M.; Nagase, S. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 53-56.

フラーレンの化学修飾による π 電子系の構築と超分子への応用

(群馬大院工) 中村 洋介

我々はここ数年来、フラーレンの新たな化学修飾法の開発ならびに化学修飾により得られる付加体の物性の解明を精力的に行ってきた。中でも、電子的、光物理的、電気化学的性質あるいはキラリティの観点から興味を持たれる[60]フラーレン二付加体については、その単離・同定・光学分割、ならびに特定の位置異性体の選択的合成を世界に先駆けて行い、種々の物性の付加位置依存性についても明らかにした。また最近、機能物質へのさらなる展開を目指して、フラーレンを組み込んだカテナンやロタキサン等のインターロック化合物の合成にも成功した。本講演では、これらの成果の一部を報告する。



本研究では、フラーレン自身のアクセプター性に着目し、ドナー-アクセプター相互作用を利用した新規カテナン及びロタキサンの合成法の開発を目指した。

カテナン、ロタキサン共通の構成成分となる前駆体として、フラーレンと同程度のアクセプター性を有するナフタレンテトラカルボン酸ジイミド部位及びマロン酸エステル残基を連結した一付加体 **1a,b** を調製した。ドナー性を有するナフトクラウンエーテル **2** の存在下で、**1a,b** の分子内 Bingel 反応及び **1a,b** と C₆₀ との分子間 Bingel 反応を、-78 °C で行ったところ、カテナン **3a,b** 及びロタキサン **4a,b** が生成し、その単離にも成功した (Scheme 1)。その構造は、¹H NMR 及び MALDI-TOF MS により決定した。いずれについても、室温の反応では生成が確認されなかったことから、低温における **1a,b** と **2** の会合定数の増大や分子運動の抑制が重要であることが示唆された。**3a,b** は、A-D-A-D の積層構造を有し、フラーレンのアクセプター性がカテナン形成に直接関与している初めての例である。

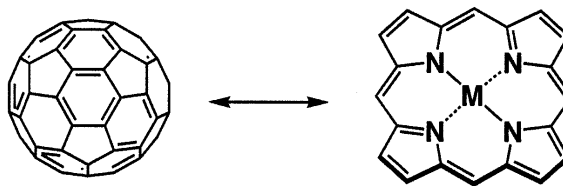
今回の手法は、同一の前駆体からカテナン、ロタキサンの両者を生成可能とした点で注目に価する。現在、収率の向上とともに、得られたカテナン、ロタキサンの電気化学的性質や光物理的性質について検討しているが、さらに分子マシンや分子スイッチ等への展開を目指している。

フラーレン・金属ポルフィリンの超分子化学

東京大学 田代健太郎

「背景」

フラーレンと金属ポルフィリンは、共に大きく広がった π 電子系を有し、前者はアクセプター、後者はドナーとして働きやすい性質を持っている。サイズもほぼ同じであることから、両者間には強い相互作用が期待され、実際、結晶状態などでは実例が報告されていた。我々は、ある種の金属ポルフィリン環状二量体がフラーレンを極めて強く包接することを見だし、両者を用いた溶液系の超分子化学を世界に先駆けて開拓してきた¹。本講演では、現在の研究の方向性と最新の成果について簡単に紹介する。



「概要」

① 金属ポルフィリン環状二量体によるフラーレン混合物からの高次フラーレンの抽出

燃焼法によって得られたフラーレン混合物（高次フラーレンは1割存在）に亜鉛ポルフィリン環状二量体を添加し、抽出したフラーレン中には、高次フラーレンが97%にまで濃縮されていた（ポスター発表あり）。

② 多層ナノ炭素物質（フラーレンピーポッドやバッキーオニオン）アナログの構築

フラーレンがカーボンナノチューブや高次フラーレンの内部に入った多層ナノ炭素物質が興味を集めている。我々は、有機合成の立場から、サイズや形状を厳密に制御したこれらのアナログ物質構築に取り組んでいる。

1 ポルフィリン・フラーレンピーポッドの構築

三方向にカルボン酸を有する亜鉛ポルフィリンの二量体は、フラーレンを挟み込んでU字型のコンフォーメーションをとり、水素結合によりチューブ構造を形成した²。これとは別に、完全縮環ポルフィリンの環状二量体はフラーレンジマー C_{120} を極めて強く取り込んだ（後者はポスター発表あり）。

2 ポルフィリン・フラーレンオニオンの構築

ポルフィリン環状二量体にフラーレンを取り込んだ後、出入り口に鍵をかけることで、フラーレンの外部との交換を押さえることに成功した。また、ポルフィリン環状二量体の空孔サイズをフラーレンより小さくすることにより、二分子のポルフィリン環状二量体（ポルフィリン分子4枚）がフラーレンを包み込んだ複合体を構築した（後者はポスター発表あり）。

1 JACS 1999, 2002, Angew. Chem. 2001. 2 JACS in press.

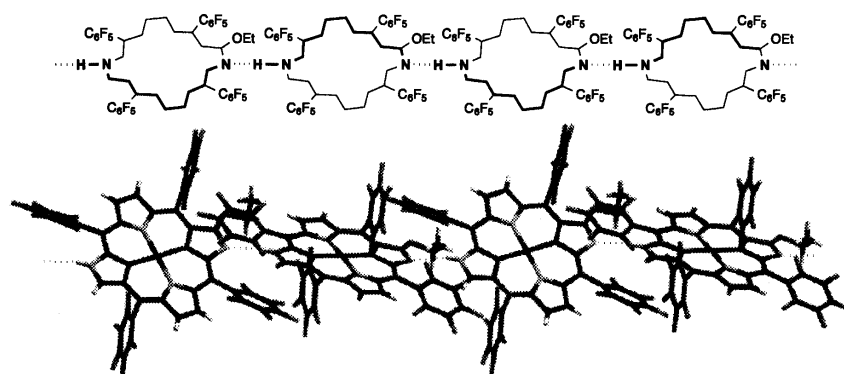
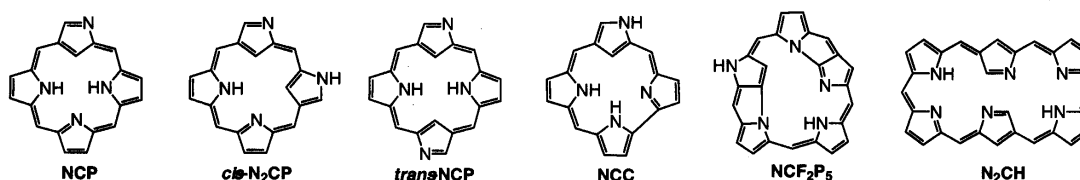
新規ポルフィリノイドの合成と機能化

九州大学大学院工学研究院応用化学部門（機能）

古田 弘幸

(hfuruta@cstf.kyushu-u.ac.jp)

ポルフィリン、及び、ポルフィリン類似体は、分子を特徴づける環状パイ共役系とその多彩な金属配位能から、機能性色素化合物として、近年、幅広い分野で関心を集めている。われわれは1994年にポルフィリン異性体の一種であるN-混乱ポルフィリン(N-Confused Porphyrin: NCP)を世界に先駆け合成し、以来、一貫して、この物質の基本物性、反応性、金属錯体能を追求してきた。¹⁾ NCPはポルフィリン環内部に炭素、および、窒素、外周部に混乱ピロール由来の窒素を配置する独特の分子構造を保有するため、通常ポルフィリンとは全く異なる化学特性を示すことが次第に明らかになりつつある。このNCPの発見を端緒に創始されたN-混乱ポルフィリノイドの化学は、現在、*cis*-, *trans*-二重N-混乱ポルフィリン(N_2 CP)、N-混乱コロール(NCC)、N-混乱フューズペンタフィリン(NCF_2P_5)、二重N-混乱ヘキサフィリン(N_2CH)と、その対象化合物の数、種類を徐々に拡大してきている。また、それらの金属錯体も価数や配位形式において、通常ポルフィリンに劣らず多種多彩であることが判明しつつある。これらN-混乱ポルフィリノイドを研究することは、単にポルフィリン化学の開拓と言った理学的側面に留まらず、光・電気・磁気などの機能性材料や反応触媒など、工学的応用の観点からも大いなる展開が期待されることから、今後ますます重要になっていくものと考えている。本講演では、N-混乱ポルフィリン金属錯体の外周部窒素部位でのアニオン捕捉や水素結合を中心に、最近明らかになった二重N-混乱ポルフィリンの水素結合ネットワークを交え、混乱ポルフィリノイドのもつ可能性について言及する。



trans- N_2 CP が形成する一次元水素結合ネットワーク

1) H. Furuta *et al.* *Chem. Commun.* **2002**, 1795-1804.

核酸塩基およびイミダゾール類を基盤にした新しい水素結合型 π 共役電子系物質の開発

大阪大学大学院理学研究科 森田 靖

遺伝情報の担い手であるDNAの二重らせん構造は、核酸塩基間の相補的な多重水素結合とらせん軸に沿った π -スタッキング相互作用により安定化されており、分子導線としての機能について近年活発に研究・議論が行われている。また、イミダゾール類縁体は、ヘム蛋白質におけるヒスチジンに代表されるように、生体内における酸化還元反応やプロトン輸送に重要な役割をはたしている物質群である。このような生体分子が形成する超分子構造は、我々が従来より研究してきたプロトンと電子が連動的に相互作用する分子システム、プロトン-電子連動系 [1]、を実現するための第一ステップである水素結合型電荷移動 (CT) 錯体のモデル系として興味深い。

そこで最近我々は、オリゴイミダゾール、核酸塩基やイミダゾール修飾型テトラチアフルバレン (TTF) 誘導体の設計と合成研究をスタートさせた。その結果、新規化合物である下図に示した各種誘導体の合成にこれまでに成功し、レドックス挙動や水素結合と π - π 相互作用に基づく特異な結晶構造等を明らかにしてきた [2]。また、これらの分子を電子供与体として用いた各種の純有機物CT錯体の合成も検討した。一般に、大部分の水素結合型CT錯体は、伝導度のかなり低い半導体を与えることが知られているが、我々の系においては 10^{-1} Scm^{-1} 程度の比較的高い伝導性を示した [2]。また、低温領域まで金属的伝導性を示す水素結合型純有機物CT錯体の開発にも世界で初めて成功した [3]。シンポジウムでは、最近の我々の成果と今後の方向について簡潔に報告する。

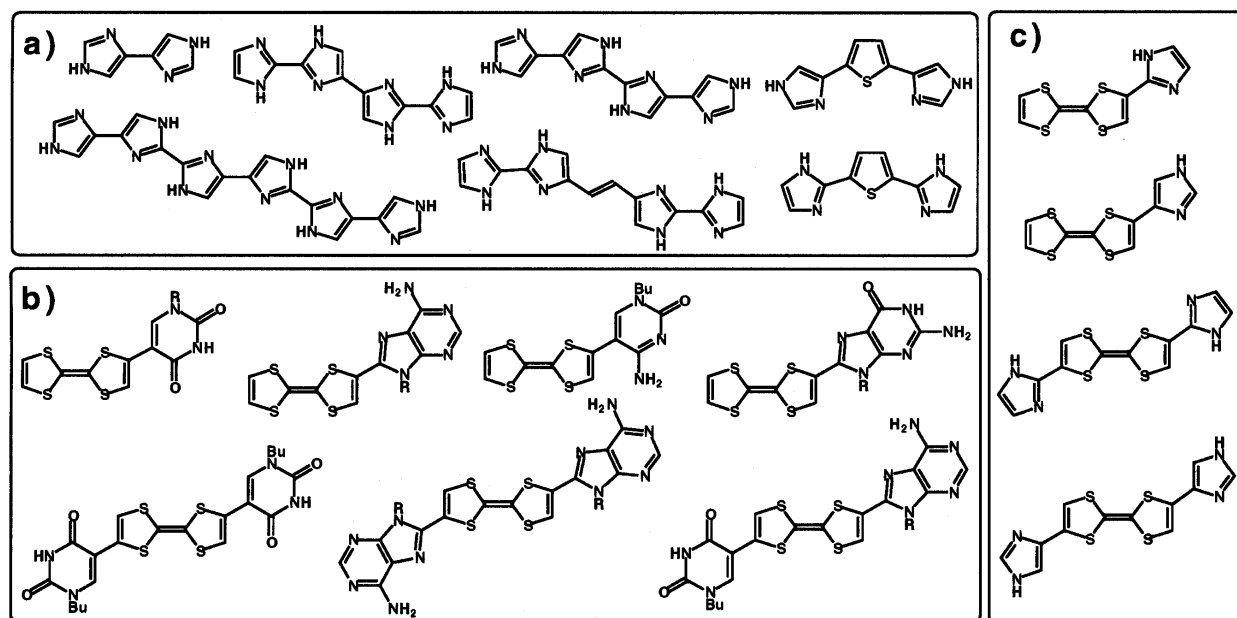


図. 新規なオリゴイミダゾール類 (a)、核酸塩基修飾型 (b) およびイミダゾール修飾型TTF類 (c)

参考文献： [1] *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1862–1864. [2] (a) *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2211–2215; (b) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *379*, 83–88; (c) *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2185–2188. (d) *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2598–2600; *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 579–580. [3] The Fifth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, (ISCOM 2003)において口頭発表した(2003年9月25日)。

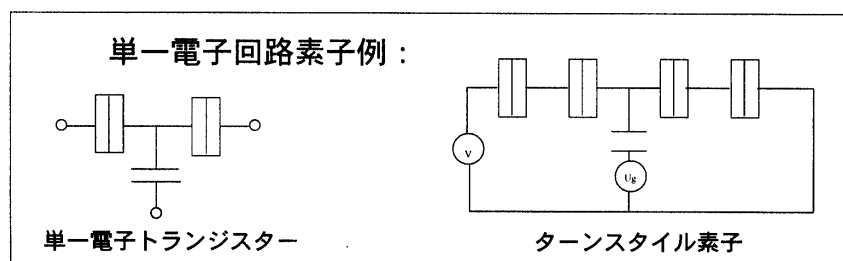
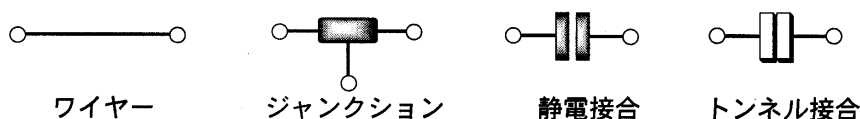
プレーナー型機能分子集積系の構築

分子研・分子スケールナノサイエンスセンター

田中 彰治

分子スケールエレクトロニクスにおけるデバイスアーキテクチャについては幾多の提案がこれまでに成されているが、その中でもパイ共役系化学の寄与が大いに期待できるデバイスシステムとして「多重トンネル接合から構成される単一電子回路素子」に注目し、その具現化のための分子開発を進めてきた。今回、その結果と現状について概略を述べる。

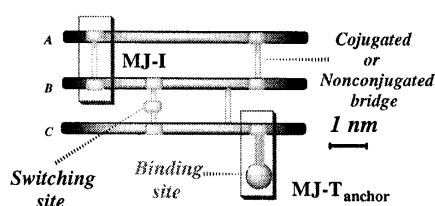
 単一電子回路素子の基本モジュール類：



分子からなる単一電子回路素子の具体的設計法を確立するうえでの必須課題として、回路を構成する個々の分子機能サイトや情報キャリアに直接アクセスし「その場での構造/物性」を系統的に解明することがあげられる。そのために最適な計測技術は各種SPM法であるが、本法は本質的に表面観測法であることから所謂プレーナー型素子をターゲットとして研究を進めている。具体的なトピックスは以下に示すとおりである。

プレーナー型機能集積化分子の骨格構築法の開発

Planar Macromolecules [~10 nm x ~10 nm]



テストピース分子による「基板上での機能発現法」の探索

-  基板上での分子構造変化
-  基板上での分子間相互作用と自己組織化
-  基板上での 多段階酸化還元系の活用(電子・プロトン輸送の動的制御)
-  基板上での MO-MO 間, MO-Band 間の接合状態の制御

アルキル C₆₀ クロリドの電子移動促進置換反応による 新規 C₆₀–芳香族アミン付加体の合成

(京大化研・JST, CREST) ○李 洋洙・北川敏一・小松紘一

最近我々は、C₆₀ のクロロアルカン付加体 **1** が求核性溶媒中でアルキル C₆₀ カチオン中間体 (RC₆₀⁺) を経由する S_N1 型求核置換反応を受け、溶媒置換生成物 (RC₆₀Nu) を与えることを見出した¹⁾。一方、C₆₀ およびその誘導体は一般に高い電子受容能をもち、容易に還元を受けてアニオン種を与えることが知られている。このため、電子供与性の高い求核種と C₆₀ 付加体 **1** との反応では、電子移動を伴う反応が S_N1 反応に優先して起こることが期待される。本研究では、**1** と強い電子供与体であるプロトンスポンジ **2** が電子移動により開始されるラジカル機構 (S_{RN}1) で反応し、ドナー・アクセプター結合構造を持つ新規 C₆₀ 付加体 **3** を与えることを見出したので報告する。

C₆₀ 付加体 **1** を CS₂ 中、室温で過剰のプロトンスポンジ **2** で処理した結果、迅速 (< 3 min) に C₆₀ 骨格上での置換反応が起こり 1,4 付加体 **3** が 80%以上の収率で生成した。–40 °C で **1** (R = CHCl₂) と **2** (70 eq) との反応を NMR で追跡することにより、擬一次反応速度定数が 2.1 × 10^{–4} s^{–1} と決定された。この反応は、CF₃CH₂OH–アニソール (1:9 v/v) 溶媒中におけるソルポリシス (1.5 × 10^{–5} s^{–1} at 25 °C) と比較して著しく加速されていること、および **2** が容易に電極酸化を受ける (E_p^{ox} = –0.01 V vs Fc/Fc⁺) ことから、S_N1 機構ではなく **2** から **1** への電子移動により開始される式 1, 2 の機構で進むものと推測される。副生成物として少量の 2 量体 RC₆₀–C₆₀R が生成したことより、ラジカル **4**[•] が反応に関与していることが支持された。

付加体 **3** は、C₆₀ 骨格とプロトンスポンジ構造が C–C 結合で直接結ばれた構造的特徴を持つ。DFT 計算により、**3b** の HOMO および HOMO–1 はプロトンスポンジの部位に、LUMO および LUMO+1 は C₆₀ 骨格にほぼ局在していることが示された (Fig. 1)。これに対応してサイクリックボルタメトリーでは、C₆₀ 骨格による可逆的還元波 (E_{1/2}^{red} = –0.93

V vs Fc/Fc⁺) とプロトンスポンジ部位による非可逆的酸化波 (E_p^{ox} = +0.10 V vs Fc/Fc⁺) が共に観測された。**3b** の溶液は 610 nm に分子内電荷移動に起因する吸収極大を示し、緑黄色を呈した。DFT 計算により、ドナー部とアクセプター部の軌道相互作用により HOMO と LUMO のエネルギーギャップが小さくなっていること (2.0 eV) が確認された。

1) Kitagawa, T.; Lee, Y.; Hanamura, M.; Sakamoto, H.; Konno, H.; Takeuchi, K.; Koichi, K. *Chem. Commun.* **2002**, 3062.

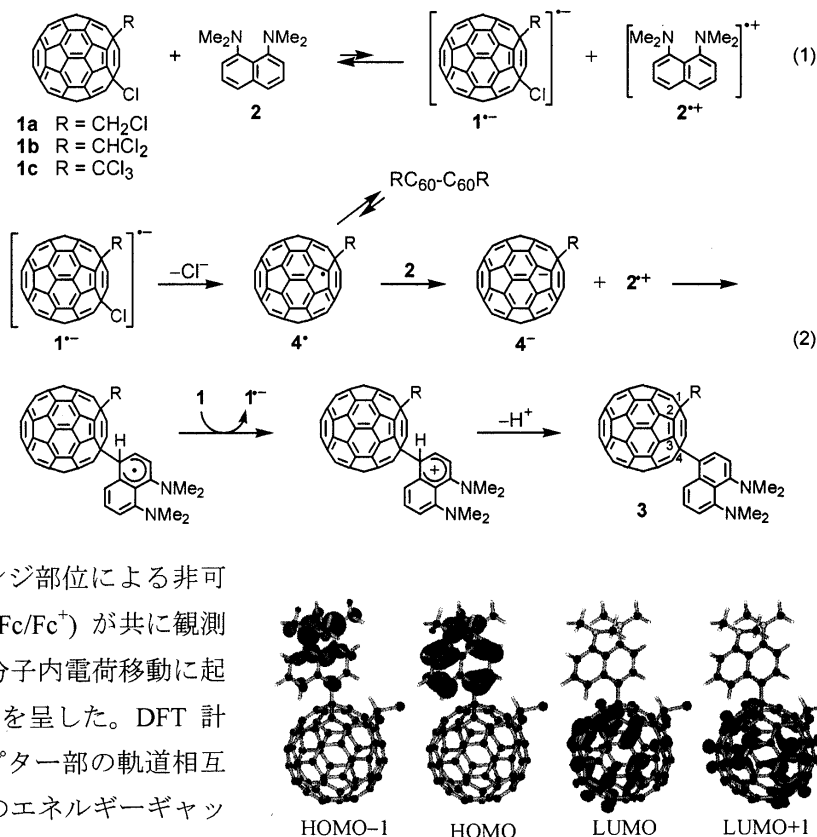


Fig. 1. Optimized structure and molecular orbitals of **3b** calculated at the B3LYP/6-31G(d) level

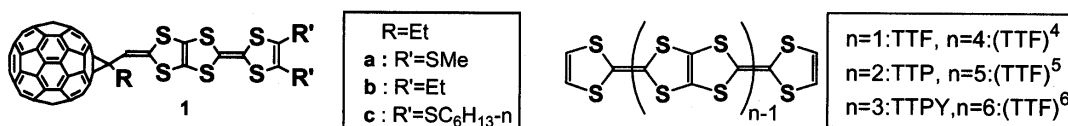
DT-TTF-C₆₀ 複合分子システム

京大院工

○ 林 正史、渡辺 俊介、笛野 博之、御崎 洋二、田中 一義

緒言

TTF は結晶状態における π - π 型の積層により幅広いバンドを形成するため有機導体のドナー分子として有用である。この TTF に TTF、あるいは 1,3-ジチオール-2-イリデンを融合した拡張型 TTF 系ドナーである TTP、DT-TTF は π 電子系の拡張と多カルコゲン原子の導入により良いドナー性を持つことが知られている。そこで、本研究では特異な電子物性を示す拡張型 TTF 類の設計を目的として、(i)DT-TTF-C₆₀ 複合分子システム、(ii)高次融合型 TTF 系の電子物性を分子軌道計算により検討した。



結果と考察

1.DT-TTF-C₆₀ システムの設計と合成

無置換の **1** について、その電子状態を分子軌道法(DFT 法; 3-21G* basis set)を用いて理論解析を行った。HOMO はドナーである TTF 部位に、LUMO はアクセプターである C₆₀ 部位に局在化しているおり、その LUMO は C₆₀ の三つの安定構造のうちの D_{2h} 対称構造における SOMO に似ていた(図 1)。また、分子内にドナー及びアクセプター部位の両方が存在するため、TTF 部位は正、C₆₀ 部位は負に荷電しており、分子内電荷移動相互作用が期待される。

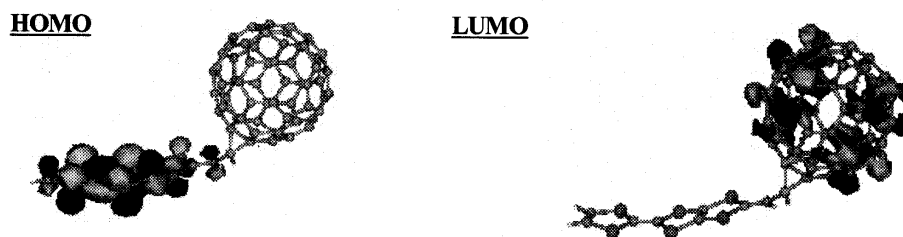


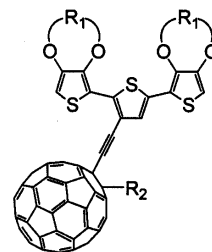
図 1. 無置換の **1** の HOMO と LUMO

さらに、HOMO-LUMO gap は C₆₀、TTF 誘導体個々の値よりも小さくなっており、結晶状態においてバンドギャップが小さくなることが期待できる。無置換の **1** の π 系を拡張するために sp² 炭素を導入した **2**、あるいはチオフエン環を導入した **3**、および他数種についても計算した結果、同様の傾向が見られた。さらに、合成によって得られた **1**~**3** の置換したものについて電気伝導度を二端子法で測定した結果、 $3.5\sim 8.3 \times 10^{-8} \text{Scm}^{-1}$ 程度であった。

プロピレンジオキシ置換ターチオフェン-フラーレン 連結化合物の合成と重合

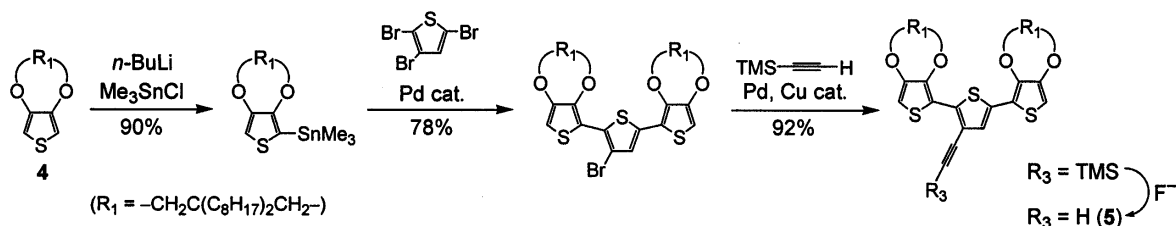
(京大化研) ○山崎鉄也・韓愛鴻・林静容・村田靖次郎・小松紘一

〈結言〉 官能基としてフラーレン C₆₀ を有するポリチオフェンは、電気化学および光電気化学的な面から興味を持たれている^[1,2]。また、酸素置換されたポリチオフェン（ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリプロピレンジオキシチオフェン等）は無置換のポリチオフェンと比べて、高いπドナー性をもつなど、導電性ポリマーとして優れている点が多い^[3]。本研究では、C₆₀ を側鎖にもつポリチオフェンを得ることを目的として、ポリマーの構成ユニットとなるターチオフェン-C₆₀ 連結化合物 **1** および **2** を新たに合成し、その電気化学的性質について検討を行なった。



- 1: R₁ = -CH₂C(C₆H₁₇)₂CH₂-, R₂ = Me
2: R₁ = -CH₂C(C₆H₁₇)₂CH₂-, R₂ = CN
3: R₁ = -CH₂CH₂-, R₂ = Me

〈結果と考察〉 以下に示すように、**4**^[4]のトリメチルスズ体より Stille coupling 反応と Sonogashira coupling 反応を用いてエチニルターチオフェン **5** を合成した。次いでオルトジクロロベンゼン (ODCB) 中に溶解させた C₆₀ に対し、**5** と *n*-BuLi から発生させたりチウムアセチリドを求核付加させた後、求電子剤としてヨードメタンあるいはトシルシアニドを作用させることにより、**1**、**2** をそれぞれ収率 46%、10% で黒褐色粉末として合成した。**1**、**2** の構造は、¹H および ¹³C NMR、UV-vis、MS の各種スペクトルにより、上記のようにエチニル基とメチル基あるいはシアノ基が 1,2-付加した構造であると決定した。



ODCB 中で **1**、**2** のサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定したところ、Table 1 に示すように、三段階の可逆な還元波と非可逆な酸化波が観測された。特に **2** はシアノ基の電子求引効果により、C₆₀ とほぼ同程度の高い電子親和力をもつことが判った。**3** について我々は、CV で掃引を繰り返した場合、酸化側および C₆₀ 部分の還元波ともに電流量が増加し、電極上で電解重合が起こることを報告している^[5]。今回 **1** および **2** についても電解重合を試みるために、CV で掃引を繰り返したが、電流量の増加は認められなかった。すなわち電極上で電解重合は起こるものの、生成したポリマーは高い溶解度のために電極上に析出することなく、溶解しているものと考えられる。そこで、**1** および **2** の化学酸化および遷移金属触媒を用いたクロスカップリング法などによって、対応する長鎖ポリチオフェンを合成・単離することを検討している。

Table 1. Redox Potentials of **1**, **2**, and C₆₀
(V vs Fc/Fc⁺, in ODCB, 0.1 M TBABF₄, scan rate 0.1 V s⁻¹)

	E _{ox}	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E ³ _{red}
1	+0.54 ^a	-1.20	-1.60	-2.14
2	+0.54 ^a	-1.08	-1.49	-2.00
C ₆₀	—	-1.09	-1.50	-1.98

^a irreversible peak.

References: (1) Sannicolò, F. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 648. (2) Ferraris, J. P. *et al.*, *Opt. Materials* **1998**, *9*, 34. (3) Janssen, R. A. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2384. (4) Reynolds, J. R. *et al.*, *Polym. Prep.* **1999**, *40*, 792. (5) 山崎、村田、小松 2003 年日化春季年会 2C8 51.

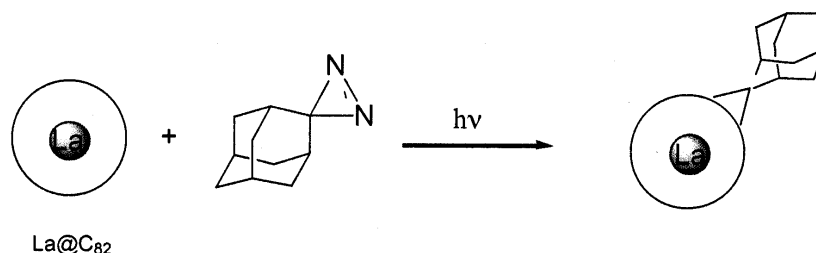
常磁性金属内包フラーレンの高選択的付加反応： La@C₈₂とアダマンタンジアジリンの光反応

(東京学芸大) 前田 優、長谷川 正
(筑波大 TARA セ) 松永洋一郎、若原孝次、赤坂 健
(Univ. of Prince Edward) Michael T. H. Liu
(分子研) 小林 郁、永瀬 茂、加藤立久
(立教大) Ernst Horn

金属内包フラーレン類はフラーレンケージと内包金属の間での電子移動に由来する特異な電子構造を有し、内包する金属の種類や数によって常磁性分子あるいは反磁性分子となる特異なフラーレン群である。金属内包フラーレンのプロトタイプである La@C₈₂ は、電子移動により La(3+)C₈₂(3-)の電子構造を有しており、C₈₂ 炭素ケージ上にスピンを持つ常磁性分子である。三次元球状 π 共役系の常磁性金属内包フラーレン類は、通常のラジカル分子に比べて非常に安定であり、有機磁性材料のビルディングブロックとしても大変興味深い。

既に我々は、金属内包フラーレン類の合成と単離を行い金属内包フラーレンの特徴ある酸化還元特性等を明らかにしている。また金属内包フラーレン類の化学反応性について検討を行ない、金属内包フラーレンが空のフラーレンには見られない興味深い反応性を示すことを見い出している。

今回我々は、金属内包フラーレンの高選択的分子変換法の開発を目的とし、種々の化学反応を検討したところ、含窒素三員環化合物であるジアジリンとの光反応により高選択的付加反応が進行することを明らかにしたので報告する。



Reference

Nagase, S.; Kobayashi, K.; Akasaka, T.; Wakahara, T. In *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*, Kadish, K.; Ruoff, R. S. Eds. John Wiley & Sons. New York. 2000, pp395-436.

フラーレン内包金属ポルフィリン超分子カプセルの構築

(東大院工¹・千葉大分析セ²)○尾内 絢子¹・田代 健太郎¹・

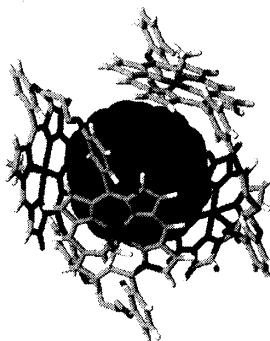
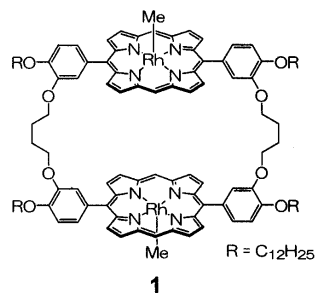
相田 卓三¹・山口 健太郎²

[緒言]

フラーレンを π 共役系に内包した複合体の構築は、フラーレンの π 電子系の三次元的な拡張や多層フラーレン(バッキーオニオン)アナログへの合成化学的アプローチとして興味深い。我々は、広い共役系を有する金属ポルフィリンの環状二量体がフラーレンを包接して 1:1 複合体を形成することを見出している。¹ 本研究では、二分子の金属ポルフィリン環状二量体が四方から完全にフラーレンを包み込んだ、フラーレン内包金属ポルフィリン超分子カプセルの構築を目指した。

[実験・結果]

フラーレンと比べ空孔サイズの小さなメチルロジウムポルフィリン環状二量体(**1**)を新たに設計し、そのトルエン溶液に C_{60} または C_{70} を添加したところ、**1**の吸収スペクトル変化が観測され、複合体の形成が明らかになった。Job's plot および ESI-MS による解析から、二分子の**1**が C_{60} 、 C_{70} と2:1複合体を形成することが確認できた。重トルエン中**1**: C_{60} =2:1の条件で ^{13}C NMRの測定を行ったところ、 $-20^{\circ}C$ において**1**と複合化した C_{60} 由来のシグナルが2種類観測された。 C_{60} 過剰条件で得られたスペクトルとの比較から、高磁場側、低磁場側のシグナルがそれぞれ 2:1 および1:1複合体の C_{60} 由来であることが分かった。2:1複合体における C_{60} シグナルのきわめて大きな高磁場シフト(-6.9 ppm)から、4枚のロジウムポルフィリンが C_{60} をカプセル状に包み込んでいることが示唆される(右図)。



[結論]

フラーレン内包金属ポルフィリン超分子カプセルの構築に成功した。

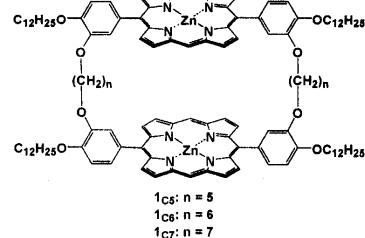
1 K. Tashiro, T. Aida, J. -Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9477; J. -Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo, T. Aida, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1857; K. Tashiro, Y. Hirabayashi, T. Aida, K. Saigo, K. Fujiwara, K. Komatsu, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12086.

金属ポルフィリン環状二量体を用いた高次フラーレンの抽出

(東大院工) ○庄子 良晃・田代 健太郎・相田 卓三

【緒言】

炭素数が 70 より多い高次フラーレンは絶対的な生成量が極めて少なく、また複数の異性体が存在するため、効率的な分離・生成法の確立が重要な課題となっている。当研究室では、ある種の金属ポルフィリン環状ダイマーが C_{60} 及び C_{70} を非常に強く包接すること、また、ホストに対する C_{60} と C_{70} の親和性の差を利用して、 C_{60} と C_{70} のミクスチャーから C_{70} を選択的に抽出できることを報告



している[1, 2]。本研究では、高次フラーレンを選択的に包接する金属ポルフィリン環状ダイマーを創成し、新しい高次フラーレンの分離プロセスを構築することを目的とした[3]。

【実験・結果】

ホストとして、異なる空孔サイズを持つ亜鉛ポルフィリン環状ダイマー $1C_5$ – $1C_7$ を合成した。フラーレンの抽出プロセスは、①ホストと過剰量のフラーレンミクスチャーを混合し包接錯体を形成させる、②包接錯体を過剰なフラーレンから分離する、③包接されたフラーレンをホストから取り出す、という手順で行った。抽出されたフラーレンの HPLC による分析の結果 (Figure 1)、抽出物中では高次フラーレンが大幅に濃縮されていることが明らかになった。抽出前のフラーレンミクスチャー中に約 10% の割合で含まれていた高次フラーレンが、 $1C_5$ 、 $1C_6$ 、 $1C_7$ による抽出物中ではそれぞれ 74、93、97% にまで濃縮されており、ホストの空孔サイズを大きくすることにより、高次フラーレンの効率的な濃縮が実現された。本発表ではさらに、多段階の抽出の効果及び高次フラーレンとホストの相互作用の詳細について報告する。

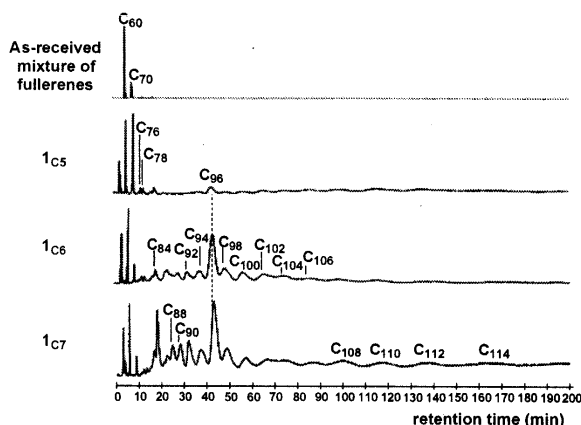


Figure 1. HPLC profiles of as-received and extracted fullerenes as observed an absorbance at 356 nm. (4 x 25 mm, 5-PBB column, 1 mL / min., chlorobenzene)

【結論】

金属ポルフィリン環状二量体を用いて、フラーレンミクスチャーから高次フラーレンを抽出、濃縮することに成功した。ホスト–ゲスト相互作用を利用した高次フラーレンの抽出は、これが初めての例である。フラーレンミクスチャーを提供していただいたフロンティアカーボン社に厚く御礼申し上げます。

[1] K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9477.

[2] J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo, T. Aida, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1857.

[3] Y. Shoji, K. Tashiro, T. Aida, submitted.

完全縮環ポルフィリン・フラーレン超分子複合体の構築

(東大院工¹・京大院理²・京大化研³) ○佐藤 弘志¹・田代 健太郎¹・相田 卓三¹・

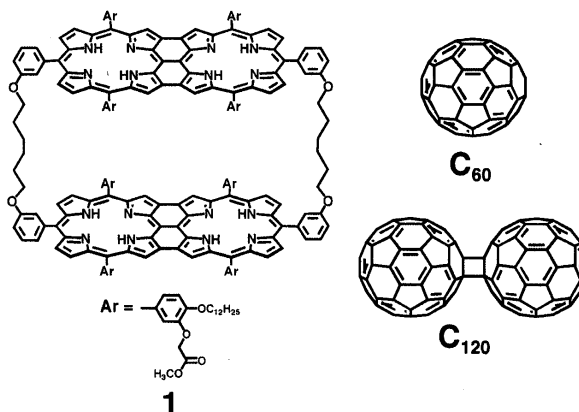
新森 英之²・大須賀 篤弘²・小松 紘一³

【緒言】

バッキーオニオンやフラーレンピーポッドに代表される、大きく広がった π 共役系分子によりフラーレン類を包接した物質は、積層した π 共役系に由来する特異な物性に興味を持たれている。我々はこれまでに種々の金属ポルフィリン/フラーレン超分子複合体を構築してきた[1]。本研究では、完全縮環ポルフィリン[2]を用いたフラーレンホストを設計、合成し、フラーレンとの複合化を行った。

【実験・結果】

完全縮環ポルフィリンの環状二量体(1)を合成し、トルエン溶液中の吸収スペクトル変化から1が C_{60} 、 C_{120} [3]と相互作用することを確認した。複合体の量論比を Job's plot、会合定数 K_{assoc} を UV-Vis 滴定により算出したところ、1と C_{120} はきわめて安定な 1:1 複合体を形成する($K_{\text{assoc}} > 10^8 \text{ M}^{-1}$)ことが明らかになった。これは、 C_{120} の二つの C_{60} 部位が完全縮環ポルフィリンの二つのポルフィリン部位とそれぞれ相互作用可能であることを示唆している。これとは対照的に、 C_{60} は一分子のみ1に取り込まれ、複合体の安定性も著しく低い($K_{\text{assoc}} = 5.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$)ことが分かった。



【結論】

完全縮環ポルフィリンを用いた新規なフラーレンホストとフラーレンとの複合化を検討し、 C_{120} では二つの C_{60} 部位がホストと相互作用するのに対し、 C_{60} は一分子のみ取り込まれるという興味深い知見が得られた。

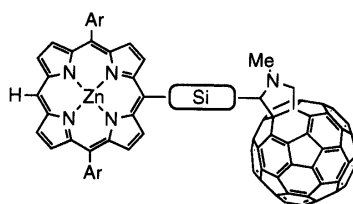
- [1] K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *JACS* **1999**, *121*, 9477; J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo, T. Aida, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1857; K. Tashiro, Y. Hirabayashi, T. Aida, K. Saigo, K. Fujiwara, K. Komatsu, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *JACS* **2002**, *124*, 12086; T. Yamaguchi, N. Ishii, K. Tashiro, T. Aida, *JACS* **2003**, *125*, 13934
- [2] A. Tsuda *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2549; A. Tsuda *et al.*, *JACS* **2001**, *123*, 10304; A. Tsuda *et al.*, *Science* **2001**, *293*, 79.
- [3] G.-W. Wang *et al.*, *Nature* **1997**, *387*, 583; K. Komatsu *et al.*, *JOC* **1998**, *63*, 9358.

ポルフィリン-オリゴシラン-フラレン連結分子の合成

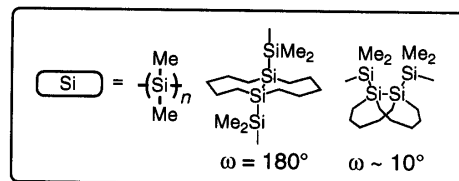
(京大化研) 辻 勇人・戸叶基樹・柴野佑紀・玉尾皓平

ポリシラン・オリゴシランは、ケイ素—ケイ素 σ 結合電子の非局在化 (σ 共役) に由来する UV 吸収や発光などの光物性を示すことが知られている。これらはケイ素鎖の鎖長やコンフォメーションなどの立体構造に大きく依存する。近年当研究室で開発したビスクロ骨格を有するジシランユニットを利用したケイ素鎖のコンフォメーション制御法を用いて、これまでにテトラシラン、ヘキサシランのモデル化合物を合成し、コンフォメーションと光物性の関係を解明してきた^{1,2}。

今回我々は、オリゴシラン鎖の電子移動能および立体構造の変化に伴う電子移動速度、電荷分離状態寿命の変化等について評価するため、ドナーとアクセプター

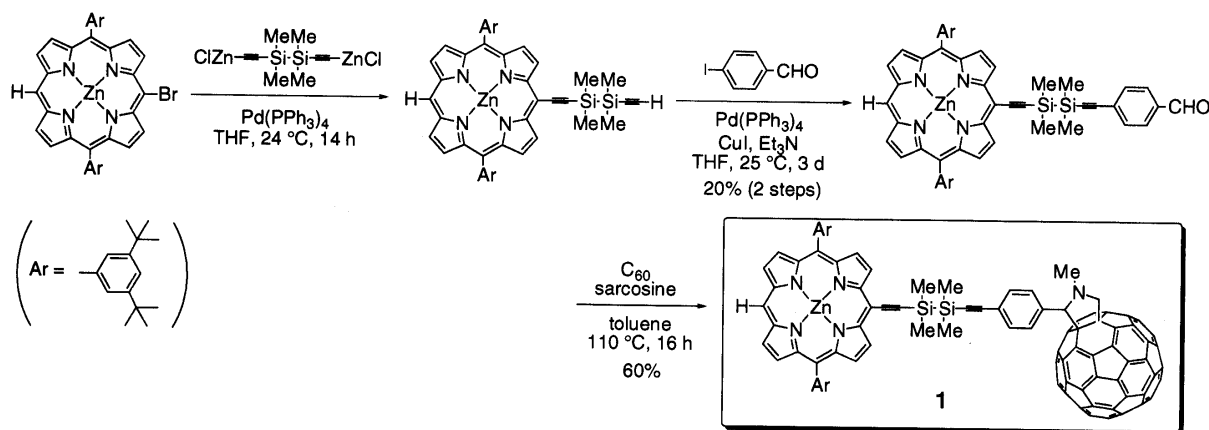


Chart



が両末端に導入された、様々な鎖長・コンフォメーションを有するオリゴシランを設計した (Chart)³。ドナーとしては亜鉛ポルフィリン、アクセプターとしてはフラレン C₆₀ を用いた⁴。実際の合成例を Scheme 1 に示す。まず 1,ω-ジアルケニルオリゴシランの両末端に、パラジウム触媒を用いたカップリング反応により亜鉛ポルフィリン、*p*-ヨードベンズアルデヒドを順次導入し、最後に Prato の方法でフラレン C₆₀ を導入し⁵、ポルフィリン-オリゴシラン-フラレン連結分子 1 を合成した。1 の光物性についても検討をおこなったので、併せて報告する。

Scheme 1



References

1. Review and account: (a) Tsuji, H.; Michl, J.; Tamao, K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 9. (b) Tsuji, H.; Michl, J.; Toshimitsu, A.; Tamao, K. *有機合成化学協会誌* **2002**, 60, 762.
2. (a) Tsuji, H.; Terada, M.; Toshimitsu, A.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7486. (b) Tamao, K.; Tsuji, H.; Terada, M.; Asahara, M.; Yamaguchi, S.; Toshimitsu, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3287.
3. There has been only one report on a polysilane-porphyrin covalently-linked compound: Matsui, Y.; Nishida, K.; Seki, S.; Yoshida, Y.; Tagawa, S.; Yamada, K.; Imahori, H.; Sakata, Y. *Organometallics* **2002**, 21, 5144. This report demonstrates the electron transfer from a polysilane to a free-base porphyrin.
4. For a review: Imahori, H.; Sakata, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445.
5. Prato, M.; Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 519.

常磁性金属内包フラーレンの構造解析

(筑波大学 TARA セ) 若原孝次、土屋敬広、赤阪 健
(分子研) 小林 郁、永瀬 茂、加藤立久
(東学大教育) 前田 優
(ヒューストン大) K. M. Kadish

炭素原子 60 個からなる C_{60} が発見され、サッカーボール型の中空構造をもつことが見いだされて以来、その内側の空間に原子を入れるという試みが活発に行われてきた。現在では、金属原子、希ガス、窒素原子などを内包したフラーレンが合成・単離されている。これらの内包フラーレンの中でも金属内包フラーレンは金属原子からフラーレンへ大きな電子移動が起こり、他の内包フラーレンや空フラーレンなどと異なった物性を有する。この電子移動は、内包される金属原子のイオン化エネルギーが小さいほど、また内包するフラーレンの電子親和力が大きいほど、増大する。この電子移動のため、金属内包フラーレンは、形式的に $M^{2+}C_n^{2-}$ や $M^{3+}C_n^{3-}$ と記述できる電子構造をとり、炭素ケージはアニオンあるいはアニオンラジカルとしての性質をもつ。このように興味深い電子構造をもつので、数多くの金属内包フラーレンが合成・単離されているが、その炭素ケージ構造が明かになっている例は非常に少ない。それは、多くの金属内包フラーレンが常磁性であることに起因している。

今回我々は、 $M@C_{82}$ ($M=La,^{1,2} Ce, Pr^{3+}$) などの常磁性金属内包フラーレンをイオン化することにより反磁性化を行い、 ^{13}C -MMR によりケージの構造解析を行ったので報告する。

- 1) T. Akasaka, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9316-9317 (2000).
- 2) T. Akasaka, et al., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2971-2974 (2001).
- 3) T. Wakahara, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 235-239 (2002).

金属内包フラーレンの還元

(筑波大学 TARA セ[†]・分子研[‡]・ヒューストン大[§]) ○土屋 敬広[†]・若原 孝次[†]・赤阪 健[†]・
加藤 立久[‡]・小林 郁[‡]・永瀬 茂[‡]・Karl M. Kadish[§]

金属内包フラーレンは、新炭素素材として近年大変興味を持たれている。¹ しかしながら、その生成段階において、大量の空フラーレンと共に得られることから、多段階 HPLC による精製が必要となり、非常に手間と時間のかかる困難なものであった。従って、金属内包フラーレンの簡易な大量分離法を開発する事は、材料科学の発展に対する重要な足掛かりになると考えられる。一方、我々は、これまでに金属内包フラーレンの酸化還元特性について検討を行い、金属内包フラーレンは空フラーレンに比べ低い酸化還元電位を有することを明らかにしてきた。また、常磁性の La@C₈₂-A および La@C₈₂-B を電気化学的に還元する事によって、反磁性の非常に安定なアニオン体を得る事にも成功している。² これらアニオン体は、極性溶媒に可溶で、非極性溶媒に不溶である事を明らかにした。これは、中性のものとは異なる、大変興味深い特異な溶解性であると言える。

今回、我々は金属内包フラーレンの酸化還元特性について得られたこれらの知見をもとに、電解還元法を用いた、金属内包フラーレンの簡便分離法の開発を行った (Figure)。この方法を用いることで、有機合成に応用できるだけの金属内包フラーレンを得ることが可能となった。また、この方法から、常磁性の La@C₈₂-A および La@C₈₂-B の他に、反磁性の La₂@C₈₀ も得られた。これは、La₂@C₈₀ のアニオン体は、常磁性であるにも関わらず、空气中で安定であることを示している。実際に、今回の分離法によって得た、La₂@C₈₀ の還元反応について検討を行ったところ、大変興味深い結果が得られたので、併せて報告する。

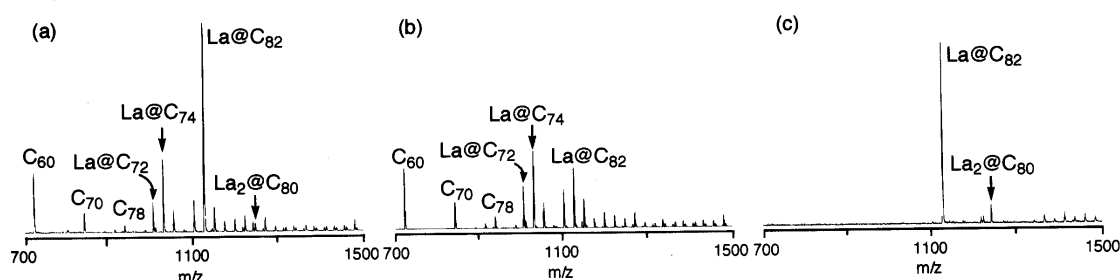


Figure. Positive ion laser desorption mass spectra of (a) extracts of raw soot, (b) CS₂ soluble portion of the sample after bulk electrolysis of the extracts, and (c) CS₂ insoluble portion of the sample after bulk electrolysis of the extracts.

1. *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*; Akasaka, T.; Nagase, S., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002.
2. (a) Akasaka, T.; Wakahara, T.; Nagase, S.; Kobayashi, K.; Waelchli, M.; Yamamoto, K.; Kondo, M.; Shirakura, S.; Maeda, Y.; Kato, T.; Kako, M.; Nakadaira, Y.; Gao, X.; Van Caemelbecke, E.; Kadish, K. M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2971. (b) Akasaka, T.; Wakahara, T.; Nagase, S.; Kobayashi, K.; Waelchli, M.; Yamamoto, K.; Kondo, M.; Shirakura, S.; Okubo, S.; Maeda, Y.; Kato, T.; Kako, M.; Nakadaira, Y.; Nagahata, R.; Gao, X.; Van Caemelbecke, E.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9316.

開口フラーレン誘導体の合成と水素分子の100%内包

(京大化研) ○村田理尚、村田靖次郎、小松紘一

内包フラーレンは中空のフラーレン骨格の内部に原子やイオンまたは小分子が導入された化合物群であり、空のものとは異なるフラーレン骨格の性質が期待されるのみならず、内包された元素から発現される興味深い性質に近年大きな注目が集まっている。しかし従来の生成法では収率が極めて低く、フラーレン骨格と内包される元素の組み合わせが限られている問題点があり、物性探索はほとんど未開拓である。そのため内包フラーレンの一般的な合成法の開発が必要である。

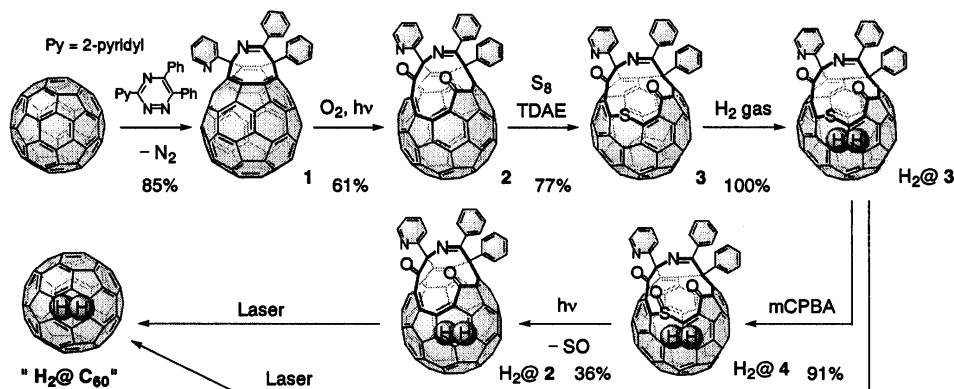
当研究室では大量に入手が可能なフラーレン C_{60} と含窒素芳香族化合物との反応を用いて開口部をもつフラーレン誘導体を合成し、そこから小分子を導入し、開口部を閉じることによって内包フラーレンの有機合成経路の開発を行っている。

C_{60} と 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine を *o*-dichlorobenzene 中加熱することによって8員環開口部をもつ1:1付加体 **1** を85% 収率（消費された C_{60} 基準）で合成した。**1** は酸素存在下 CCl_4 溶液に可視光を照射することによって、8員環開口部の一部が酸化的に切断された **2** を60% 収率で与えた。さらに、**2** は典型的な π ドナーであるTDAE存在下单体硫黄と反応させることによって、13員環の開口部をもつ誘導体 **3** を77% 収率で与えることが明らかとなった。**3** の構造はスペクトルならびにX線結晶構造解析により決定した¹⁾。

3 に関して希ガスならびに水素分子の導入過程についてDFT計算によって検討したところ、ガス導入の活性化エネルギーは18.95 kcal/mol (He), 26.21 kcal/mol (Ne), 30.14 kcal/mol (H_2), 97.75 kcal/mol (Ar) と見積もられた。実際に粉末状の **3** を水素ガス下加熱すると(800 atm, 200 $^{\circ}C$)、100% 収率で水素分子1個が **3** の内部へ導入されることが明らかとなった。内包された水素分子はフラーレン骨格の強い遮へい効果を反映して-7.25 ppm という極めて高磁場にシグナルを示した。

この $H_2@3$ のMALDI-TOF MSを測定したところ、確かに $H_2@3$ の分子イオンピークが観測された。さらにレーザー強度を上げて測定を行うと、有機基が脱離した空の C_{60} に加えて $H_2@C_{60}$ のピークが観測された。これは複雑な構造をもつ **3** のような化合物からも C_{60} 骨格の再生が可能であり、本手法の有効性を強く示唆する結果である²⁾。

また、バルク量での内包フラーレンの合成を目指して、有機化学反応による開口部の修復にも取り組んでいる。すなわち、 $H_2@3$ をmCPBAで酸化して $H_2@4$ へ高収率で変換し、 $H_2@4$ へ可視光を照射することによって $H_2@2$ を合成した。 $H_2@2$ では開口部が充分小さく、内包された水素分子は放出され難いために苛酷な反応条件の適用も可能であると考えられ、検討を加える予定である。

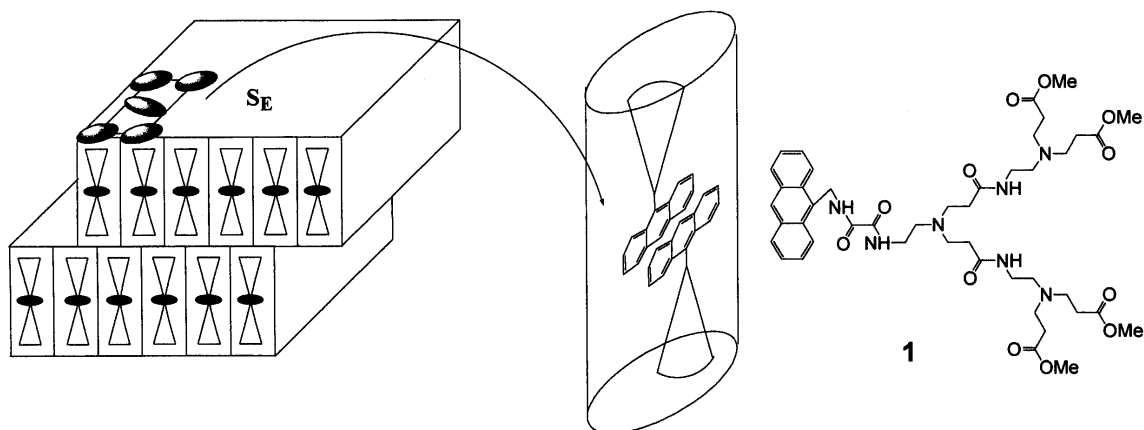


- (1) Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1600-1609.
- (2) Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7152-7153.

デンドリマー型置換基を持つアントラセンの自己組織化と光反応性

(岡山大院自然・信州大繊維) ○高口 豊・田嶋智之・柳本 泰・坪井貞夫・大田和親・
本吉谷二郎・青山 弘

規則正しい枝分かれ構造を持つ樹木状多分岐高分子であるデンドリマーはその特異な物性から多くの研究者の関心を集めている。我々は、これまでにデンドリマーの中心部にアントラセン骨格を導入した、新規なアントラセンデンドリマーの光化学反応性について詳細に検討し、デンドリマーにおいて初めて分子間光二量化反応を実現した¹⁾。更に、このアントラセンデンドリマーは非常にかさ高い置換基を持つにもかかわらず、高い光反応性を維持していることを明らかとした²⁾。こうした高い反応性の理由として、デンドリマーの自己組織化によるアントラセンの集積効果が予想される。そこで、今回我々は、アントラセンの9位にポリ(アミドアミン)デンドロン部位を有するアントラセンデンドロン(**1**)の自己組織化、及び、光反応性について検討した³⁾。



偏光顕微鏡観察、及び、DSC 測定により、デンドロン(**1**)は室温で液晶であることが分かった。さらに、XRD により液晶構造を調べた結果、液晶相はスメクチック E 相であり、(**1**)はアントラセンの π - π 相互作用とデンドリマーの van der Waals 相互作用、及び水素結合により自己組織化し、アントラセンが1次的に配列した特異な液晶構造を形成する新しいタイプの

興味深いことに、デンドロン(**1**)の液晶は、高い光反応性を示すばかりか、アントラセンの光二量化反応において液晶構造に由来する高い位置選択性が観測された。即ち、メタノール溶液中では *anti* : *syn* = 70 : 30 であったのに対し、液晶中では *anti* 型のみが 100% の収率で得られた。以上の結果は、アントラセン骨格を中心に持つデンドリマー型液晶性分子が光メモリや半導体デバイス等の材料系への応用の可能性を秘めていることを示しているばかりか、光反応の新たな反応場として利用できることを示している。

- 1) Y. Takaguchi, T. Tajima, K. Ohta, J. Motoyoshiya, H. Aoyama, *Chem. Lett.*, 1388 (2000).
- 2) M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Takaguchi, T. Tajima, K. Ohta, J. Motoyoshiya, H. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 743 (2003).
- 3) Y. Takaguchi, T. Tajima, Y. Yanagimoto, S. Tsuboi, K. Ohta, J. Motoyoshiya, H. Aoyama, *Org. Lett.*, **5**, 1677 (2003).

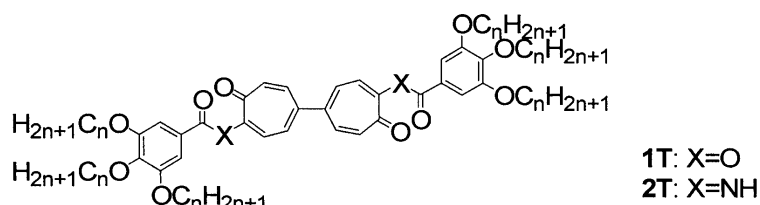
ビトロポンをコアに有する液晶分子並びにオイルゲル化剤の合成

(九大先導研) ○久保勘二・森 章

(島根大総理工) 氏家誠司

(Martin Luther Univ.) Carsten Tschierske

現在、液晶、ゲル化及び超分子などに代表されるように分子をナノオーダーで集積・制御できるナノテクノロジーの研究分野が重要視されている。これまでに、我々は不飽和 7 員環化合物であるトロポノイドの構造特徴を活かした様々な機能性分子として、様々な液晶分子（ネマティック液晶、スメクティック液晶、カラムナー液晶、キュービック液晶など）を合成した。本研究では、新しいタイプの機能性ナノマテリアルの開発を目的として、ビトロポンを構造要素に有する化合物(**1T**, **2T**)¹⁾を合成し、その液晶性並びに各種有機液体に対するゲル化能について評価した。



ビトロポン誘導体(**1T**, **2T**)はエナンチオトロピックに Col 相を発現した。さらに、**2T12** (n=12)は石油類、動植物油脂、エステル、アルコール、炭化水素並びにテルペン類などに対してゲル化能を有することがわかった。これらの結果について報告する。



Fig. 1. Texture of **2T12** by microscope at 90°C.

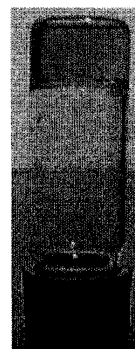


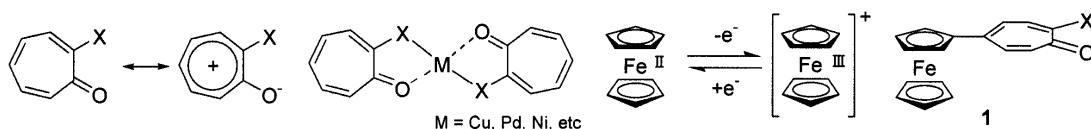
Fig. 2. Photograph of **2T12**·1-decanol gel (1 wt%).

本研究は文部科学省科学技術振興調整費若手任期付研究者支援ならびに有機合成化学学会富士写真フィルム研究企画賞奨学研究費によって行われた研究である。

1) 久保勘二, 森 章, 科学技術振興事業団、出特願 2003-7036 号.

フェロセニルトロポン類の合成とその金属錯体の構造
(都立大院理・横国大教育人間科学) ○青野智史・藤平大輝・三宅由寛・桑谷善之
吉田正人・伊与田正彦・大谷裕之

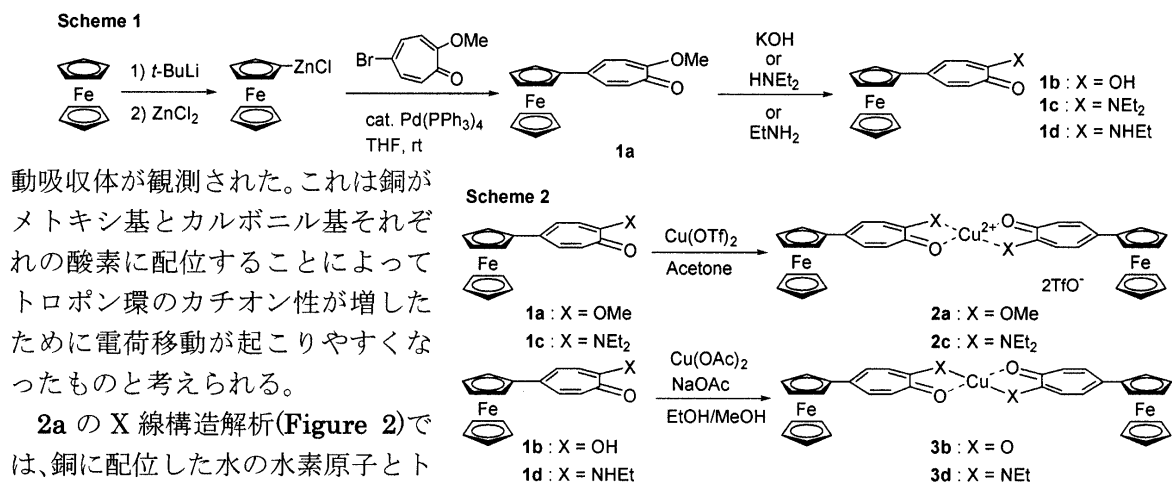
トロポンは、下のように高い双極子モーメントと強い塩基性を持っており、遷移金属と容易に錯体を作って二量化することが知られている。一方、フェロセンは電子ドナー性を持つ安定な金属錯体であり、電荷移動などによって鉄が三価となることにより常磁性を持つことが知られている。このフェロセンとトロポンを直接結合させた化合物 **1** およびその金属錯体 **2,3** は、様々な性質を併せ持つ多機能性化合物であると考えられるため、それらの合成を行なって構造や性質を調べた。



べた。

フェロセニルトロポン **1** の合成は **Scheme 1** のように行った。まず 5-ブロモメトキシトロポンとフェロセンの有機亜鉛誘導体の Pd 触媒クロスカップリング反応によってフェロセン-メトキシトロポン置換体 **1a** を合成し、さらに官能基変換を行なうことによって **1b-d** を合成した。また **Scheme 2** のように、 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ や $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ を **1** に作用させることにより金属錯体 **2,3** を合成した。

1a および **2a** の電子スペクトル(**Figure 1**)では、**2a** において長波長部(870nm)に分子内電荷移



動吸収体が観測された。これは銅がメトキシ基とカルボニル基それぞれの酸素に配位することによってトロポン環のカチオン性が増したために電荷移動が起こりやすくなったものと考えられる。

2a の X 線構造解析(**Figure 2**)では、銅に配位した水の水素原子とトリフラートの酸素原子との間の水素結合によって銅が一次元に並んでいる構造をしていることが分かった。このため、磁性などにも興味をもたれたため ESR や SQUID 測定を行い、それらの結果を、他の金属錯体(**2c,3b,3d**)の構造や性質とともに発表する。

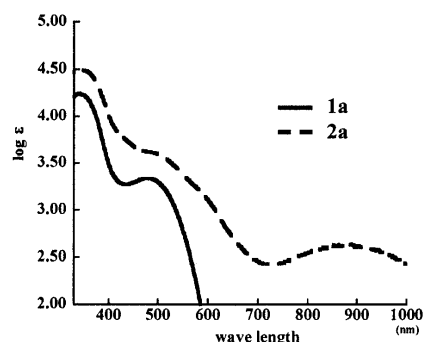


Figure 1. Electronic Spectra of **2a**

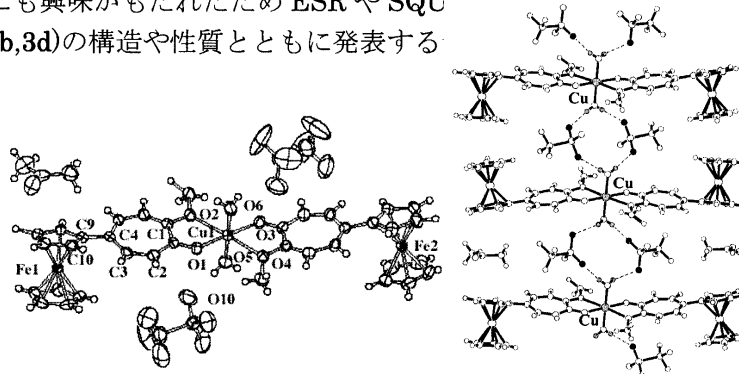


Figure 2. X-ray structure of **2a**

ビフェニル骨格を有する環状 π 共役系の構築および不斉の導入

(阪大院理) ○内海 圭一郎・川瀬 毅・小田 雅司

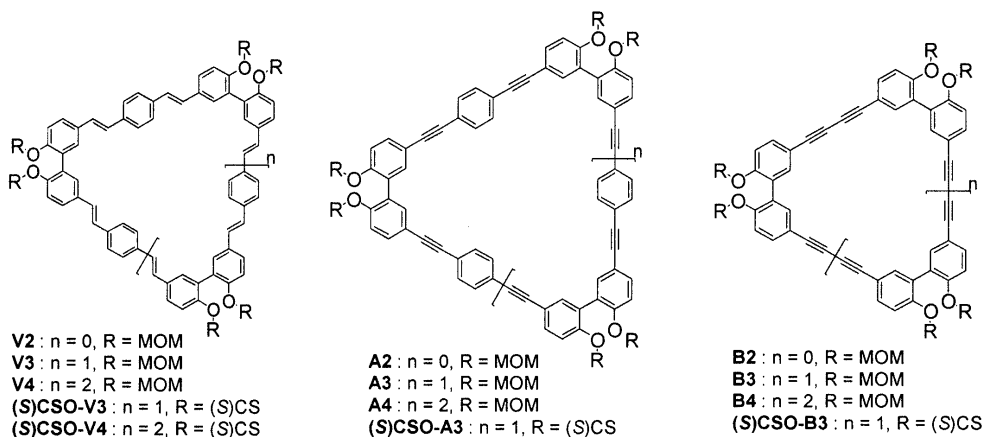
近年、キラリティーを有する π 共役系大環状化合物が注目を集めている。これらの化合物は、いずれも剛直ならせん構造を持ち、エナンチオ選択的な錯形成能や大きな旋光度を示すために、キラルな分子センサーおよび分子メモリーとしての応用が期待されている。我々はその、らせん構造のキラリティーが動的に変化する系に興味を持ち、最近、光学活性部位としてビフェニル構造を導入したトラノファン **1b** ($X = -OMe$) が、溶液状態において適度なエネルギー障壁 ($\Delta G^\ddagger = 12 \text{ kcal/mol}$, $T_c = -50^\circ\text{C}$) でキラリティーの反転がおこる異性体混合物であることを報告した。今回、メキシメチル (MOM) 基を有する **V2-V4**、**A2-A4**、**B2-B4** の合成およびその誘導体化による不斉の導入について、以下に報告する。

ビフェニルジカルバルデヒドと

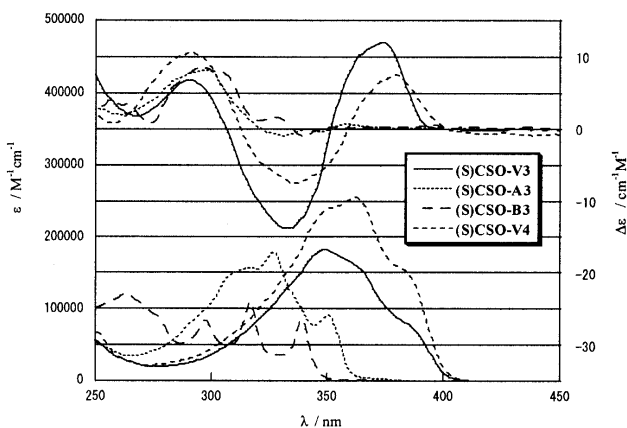
-フェニレンビスホスホン酸エステルの Horner-Emmons 反応により、トランス選択的にビニレン体 **V3** および **V4** が得られた。また、[2+2]体 **V2** が *cis/trans* 混合物として生成した。これらを臭素化・脱臭化水素化することで、アセチレン体 **A2-A4** に誘導した。一方で、ジエチニルビフェニルの Eglinton カップリングにより、ブタジイン体 **B2-B4** を得た。

ビフェニルジカルバルデヒドと

-フェニレンビスホスホン酸エステルの Horner-Emmons 反応により、トランス選択的にビニレン体 **V3** および **V4** が得られた。また、[2+2]体 **V2** が *cis/trans* 混合物として生成した。これらを臭素化・脱臭化水素化することで、アセチレン体 **A2-A4** に誘導した。一方で、ジエチニルビフェニルの Eglinton カップリングにより、ブタジイン体 **B2-B4** を得た。



これらの MOM 基は、酸性条件下で容易に脱保護でき、キラルな置換基である (S)-カンファースルホニル (CS) 基を導入することができた。(S)CS 基を導入した環状化合物の CD スペクトルを測定したところ、特にビニレン体 (S)CSO-V3 において Cotton 効果が観測された。これはビフェニル部位へのキラルな置換基の導入により、骨格がキラルならせん構造をとったためであると考えられる。



1,2-ジアリールジシランσ-π共役系の光物性－立体配座相関

(京大化研) 辻 勇人・柴野佑紀・玉尾皓平

ケイ素－ケイ素σ結合は、π電子系と共役し、UV 領域に強い吸収を示すことが知られている¹⁾。立体配座が制御されていない、1,2-ビス(*p*-置換フェニル)テトラメチルジシラン **1** の UV 吸収スペクトルはすでに報告されている^{2), 3)}。本研究では、ジシランの立体配座を、環構造を利用して *cis* および *trans* に固定し⁴⁾、その UV 吸収スペクトルについて考察した。

Scheme 1 に示すように、**2** を出発原料として、1,2-ジメチル-1,2-ジフェニル-1,2-ジシラシクロヘキサン **3-H** および、1,2-ジメチル-1,2-ビス(*p*-置換フェニル)-1,2-ジシラシクロヘキサン **3-Y** を *cis* 体と *trans* 体の異性体混合物として得た。これらの異性体は HPLC, GC などを用いて分離した。

cis-および *trans*-1,2-ジメチル-1,2-ビス(*p*-置換フェニル)-1,2-ジシラシクロヘキサン **3** と 1,2-ビス(*p*-置換フェニル)テトラメチルジシラン **1** の 3-メチルペンタン中、室温における UV 極大吸収波長を Table 1 に示す。

環構造により立体配座が制御された**3**では、*cis* 体よりも *trans* 体の方が長波長側に吸収極大をもち、**1** の吸収極大は概ね **3** の *cis* 体と *trans* 体の間に現れることがわかった。

そこで、*cis*-および *trans*-1,2-ジメチル-1,2-ジフェニル-1,2-ジシラシクロヘキサン **3** について軌道計算をおこなった。UV 吸収スペクトルを TD DFT 計算によってシミュレーションしたところ、*cis* 体では吸収極大に対応する領域に、HOMO→LUMO、HOMO→LUMO+1、HOMO→LUMO+2 および HOMO-1→LUMO の励起による4つの弱い遷移がみられたのに対し、*trans* 体では吸収極大に対応する領域に HOMO→LUMO の励起による遷移が最も大きくみられ、他の励起はほとんどみられないことが明らかとなった。また、*cis* 体にみられた遷移のうちで最も強度の強い遷移は、

trans 体の遷移よりも短波長側にあらわれ、実験結果とよく一致した。

計算で求めた構造において、ケイ素－ケイ素結合とベンゼン環のなす二面角は、*cis* 体の方が *trans* 体よりも大きくなっており、*cis* 体の方がσ-π共役に有利なコンフォメーションとなっている。そのため、*cis* 体の HOMO のエネルギー準位は *trans* 体のエネルギー準位より高いと考えられる。

以上のように、立体配座が制御された 1,2-ジメチル-1,2-ビス(*p*-置換フェニル)-1,2-ジシラシクロヘキサンを合成し、その UV 吸収スペクトルを測定したところ、*trans* 体の方が *cis* 体よりも長波長側に吸収極大が観測された。また、軌道計算により、σ-π共役に関わる軌道とコンフォメーションの関係について明らかにした。

Scheme 1

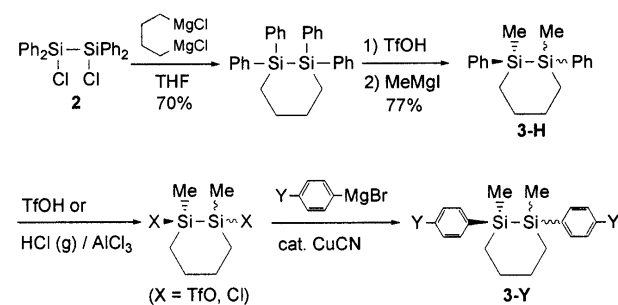


Table 1. UV absorption of 1,2-diaryldisilanes.

Y	<i>cis</i> λ _{max} [nm]	<i>trans</i> λ _{max} [nm]	1 λ _{max} [nm]
CF ₃	241.1	246.7	243.3
H	233.4	237.5	236.4
Me	232.0	238.6	237.9
MeO	237.4	240.0	238.6
Et ₂ N	266.1	271.4	272.5

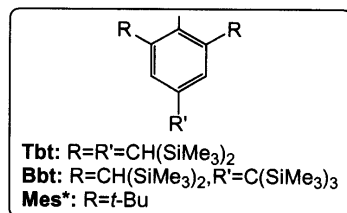
References

- (a) Gilman, H.; Atwell, W. H.; Schwebke, G. L. *Chem. Ind. (London)* **1964**, 1063. (b) Kira, M.; Miyazawa, T.; Mikami, N.; Sakurai, H. *Organometallics* **1991**, 10, 3793.
- Sakurai, H.; Yamamori, H.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 2024.
- Gilman, H.; Morris, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 102.
- Tamao, K.; Kumada, M.; Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 31, 17.

速度論的に安定化された高周期 15 族元素間二重結合化合物の合成

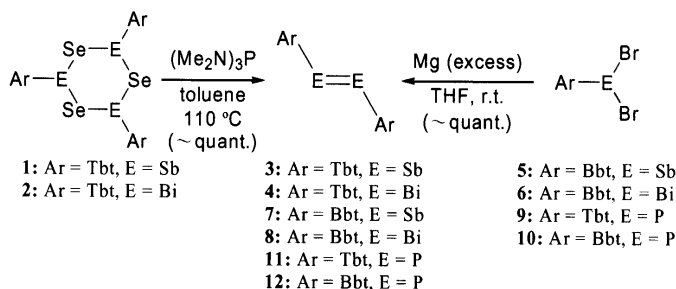
○笹森貴裕・山崎貴之・武田亘弘・時任宣博 (京大化研)

高周期典型元素間多重結合化合物は、それらの構造や物性等について興味を持たれ盛んに研究が行われているものの、これらは非常に反応活性な化学種であり通常の条件下では容易に多量化や酸化、加水分解等の副反応を起こしてしまう。アゾ化合物の類縁体である高周期 15 族元素間の二重結合化合物に関しては、1981 年以降、かさ高い置換基を用いた速度論的安定化の手法により種々のジホスフェン($R-P=P-R$)及びジアルセン($R-As=As-R$)が安定な化合物として合成・単離されている。ところが、さらに高周期に位置するアンチモン、ビスマスの系では従来の置換基では十分な安定化が得られず研究が進んでいなかった。そこで我々は、独自に開発した非常にかさ高い置換基である 2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Tbt)基および 2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]-4-[トリス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Bbt)基を利用して、新規な低配位有機アンチモン、及びビスマス化合物の合成を検討した。



【同周期元素間二重結合化合物】

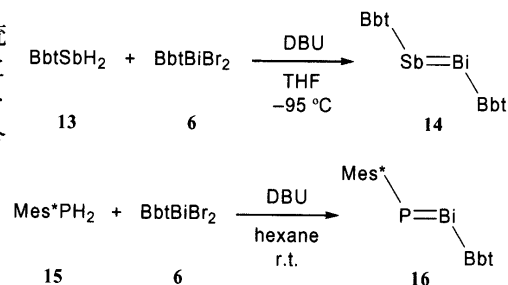
Tbt 基を有する含セレン六員環化合物 **1**, **2** に対してトルエン中 110 °C で $(Me_2N)_3P$ を用いた脱セレン化反応を行ったところ、ジスチベン **3** およびジビスムテン **4** がそれぞれ緑色、紫色結晶としてほぼ定量的に得られた。また Bbt 基を用いた系では、ジプロモ体 **5** および **6** の Mg



によるカップリング反応を用いることで、簡便かつ高収率でジスチベン **7** およびジビスムテン **8** を合成することに成功した。高周期 15 族元素間二重結合化合物の構造や性質を系統的に理解するために、Tbt 基や Bbt 基を有するジホスフェン **11,12** も合成した。各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析により、これらの二重結合化合物の構造・性質を解明した。

【異周期元素間二重結合化合物】

一連の高周期 15 族元素間二重結合化合物の性質を系統的に理解するためには、異周期元素間二重結合化合物についての研究も必要不可欠である。そこで、ビスマスを含む新規な高周期 15 族異周期元素間二重結合化合物を合成し、その構造および物性等を明らかにするとともに、関連する同周期元素間二重結合化合物との比較を行い、高周期 15 族元素間二重結合化合物の性質を系統的に解明する目的で、以下の検討を行った。

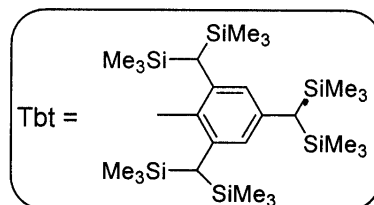


Bbt 基を有するジヒドロ体 **13** および **15** と **6** の混合物それぞれに対して塩基として DBU を作用させたと、スチバビスムテン **14** およびホスファビスムテン **16** が室温で安定な結晶として得られた。**14** および **16** の各種スペクトルの測定結果はすべてその構造を支持しており、特に紫外可視吸収スペクトルにおいては特徴的な $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が観測された。**16** に関しては X 線結晶構造解析にも成功し、**16** における P-Bi 結合距離は対応する P=P および Bi=Bi 二重結合長のちょうど中間の値であり、その二重結合性が支持された。すなわち、第三周期と第六周期という非常に離れた異周期元素間においても安定な二重結合を形成できることを初めて明らかにすることができた。さらに、これまでに例の無い二重結合化合物として、N=Sb および N=Bi 二重結合化合物の合成についても検討を行ったので併せて報告する。

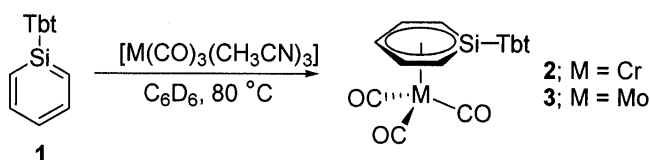
速度論的に安定化された含ケイ素芳香族化合物の反応性

(京大化研) 篠原朗大、武田亘弘、笹森貴裕、時任宣博

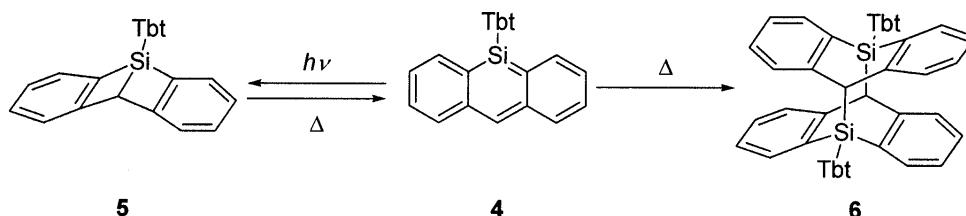
既に我々は、非常に優れた立体保護基である Tbt 基を用いた速度論的安定化の手法により、初めての安定な中性の含ケイ素芳香族化合物の合成・単離に成功している。今回、これらの化合物について、その反応性の解明を目的とし検討を行ったので報告する。



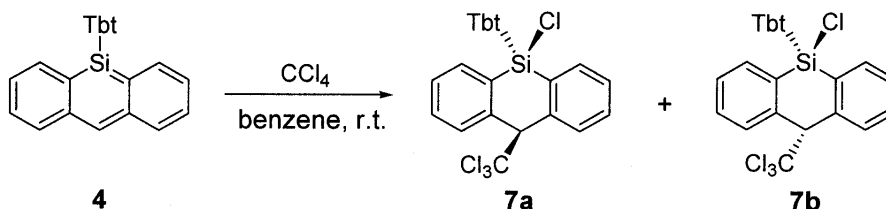
まず、シラベンゼン **1** と 6 族金属錯体 $[M(CO)_3(CH_3CN)_3]$ ($M = Cr, Mo$) との反応を行った結果、シラベンゼン環が η^6 配位子として配位したシラベンゼントリカルボニル金属錯体 **2** および **3** の合成に成功した¹⁾。これらの構造は、各種 NMR、UV/vis、IR スペクトルの測定により決定し、最終的な構造の決定は X 線構造解析により行った。



一方、9-シラアントラセン **4** に対し、300-500 nm の光を照射した結果、9,10 位で架橋した 9,10-Dewar-9-シラアントラセン **5** が定量的に得られた。**5** は熱的に不安定であり室温でも徐々に **4** へ異性化した。速度論解析により、**5** のヘキサシラン中 10 °C での半減期は約 5 分であることが明らかとなった。一方、9-シラアントラセン **4** の熱反応では、溶液中および固体状態のいずれにおいても、head-to-tail 構造を有する二量体 **6** を与えることが明らかとなった²⁾。



また、9-シラアントラセン **4** に四塩化炭素を作用させると、9,10 位での付加が進行し、二種類の立体異性体 **7a** および **7b** を与えることが半明した。比較のため、1-シラナフタレンと四塩化炭素との反応も行い、反応機構についても検討を行ったので合わせて報告する。



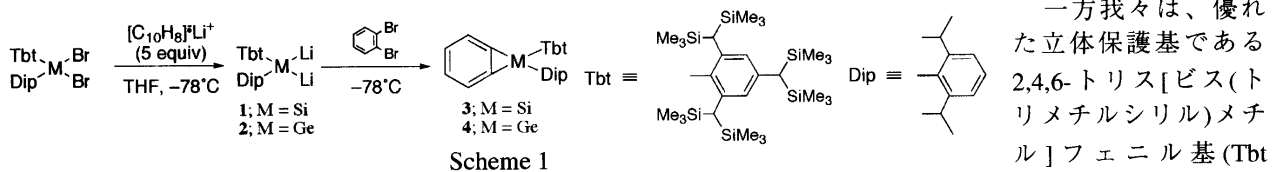
1) 篠原朗大、武田亘弘、時任宣博. 第 50 回有機金属化学討論会 A308.

2) Shinohara, A.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10804.

メタラシクロプロパベンゼン類の合成と構造

(京大化研) ○田嶋 智之、武田 亘弘、笹森 貴裕、時任 宣博

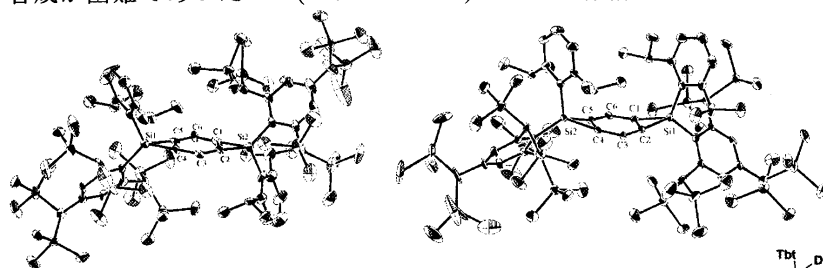
有機リチウム化合物は有機合成化学において非常に有用な化合物である。一方、近年高周期 14 族元素ジアニオン種であるジリチオメタランを用いて様々な新規化学種が合成され、注目されている。例えば、関口らはこれら高周期 14 族元素ジアニオン種を用い、非対称ジシレン ($R_2Si=SiR'_2$) やゲルマスタンネン ($R_2Sn=GeR'_2$) などの高周期二重結合化学種を合成・単離している。



シラ(1)、及びジリチオゲルマン(2)を発生させることに成功した。更に 1、2 を鍵試剤として用いることでシラ(3)及びゲルマシクロプロパベンゼン(4)を初めて合成・単離¹⁾²⁾、その X 線構造解析からシクロプロパベンゼンよりもベンゼン環の歪みが小さいことを明らかにしている (Scheme 1)。本発表では、これらジリチオメタランを用いたメタラシクロプロパベンゼン類の合成とそれらの構造及び性質について報告する。

ビス(シラシクロプロパ)ベンゼン³⁾

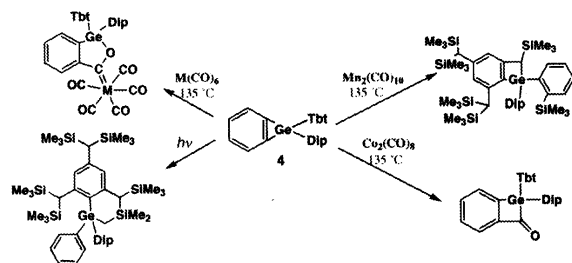
我々はシラシクロプロパベンゼンにおいて三員環が縮環したことによる sp_2 軌道のベンゼン環の歪みが、炭素骨格のシクロプロパベンゼンに比べほとんど見られないことを以前に明らかにした。そこで、これまで合成が困難であったビス(シクロプロパ)ベンゼン骨格の合成が歪みの小さなケイ素類縁体であれば、合成可能となると考え、1 と 1,2,4,5-テトラブロモベンゼンとの反応を検討したところ、ビス(シラシクロプロパ)ベンゼン(5)を初めて合成・単離するとともにその X 線構造解析にも成功した (Fig 1)。



anti-isomer syn-isomer
Fig 1 ORTEP drawing of Bis(silacyclopropa)benzenes(5)

4 の反応性

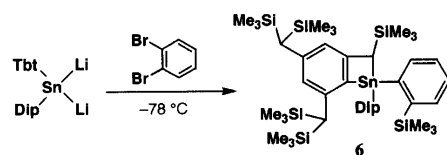
ゲルマシクロプロパベンゼン 4 は反応性に富み、金属カルボニル錯体との反応や光反応では、三員環の環拡大反応が起こった (Scheme 2)。



Scheme 2

スタンナシクロプロパベンゼン

更に高周期元素のスズにおいても、ジリチオスタンナンの発生させることに成功した。また α -ジブロモベンゼンとの反応により、スタンナシクロプロパベンゼンの合成を検討したところ、スタンナシクロプロパベンゼンの合成・単離には至らなかったが、Tbt 基の α 位から TMS 基が 1 つベンゼン環上に転位した環状化合物 6 を得た (Scheme 3)。



Scheme 3

- 1) K. Hatano, N. Tokitoh, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4829 (2000).
- 2) N. Tokitoh, K. Hatano, T. Sasaki, T. Sasamori, N. Takeda, N. Takagi, and S. Nagase, *Organometallics*, **21**, 4309 (2002).
- 3) T. Tajima, K. Hatano, T. Sasaki, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **32**, 220 (2003); T. Tajima, K. Hatano, T. Sasaki, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, N. Takagi, and S. Nagase, *J. Organomet. Chem.*, **686**, 118 (2003).

ホウ素置換シリルアニオンの合成研究

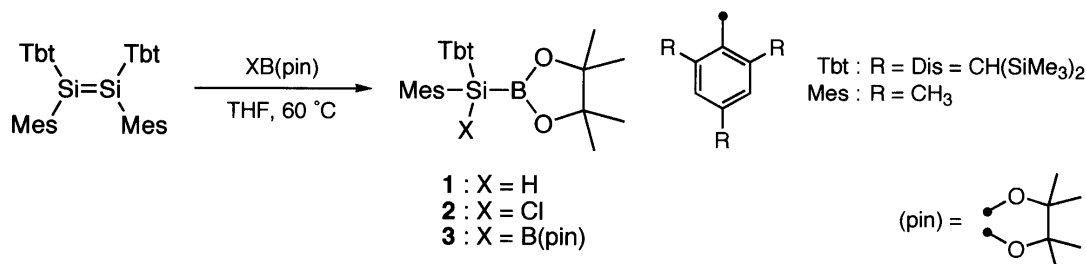
(京大化研) ○梶原隆史・武田亘弘・笹森貴裕・時任宣博

Synthetic Study on a Boron-Stabilized Silyl Anion

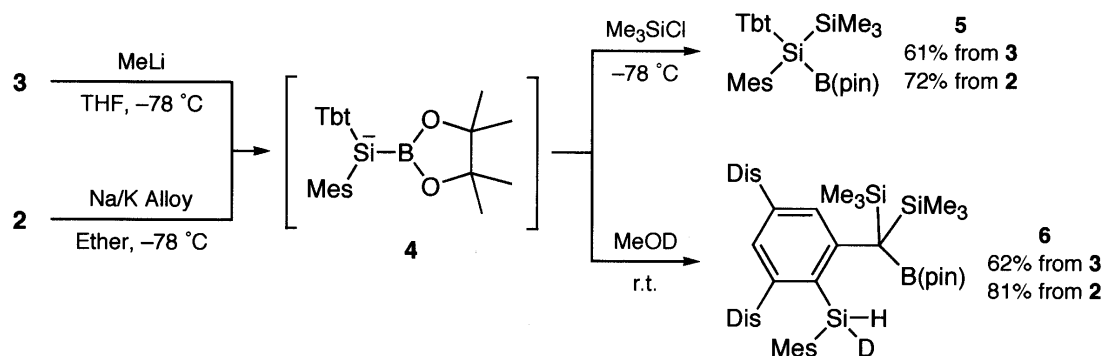
(Institute for Chemical Research, Kyoto University)

KAJIWARA, Takashi; TAKEDA, Nobuhiro; SASAMORI, Takahiro; TOKITOH, Norihiro

ホウ素原子により安定化されたカルボアニオンは、有機合成においてきわめて重要な中間体であり、古くから盛んに研究が行われているが、そのケイ素類縁体であるホウ素置換シリルアニオンについてはこれまで全く報告例がない。一方、最近我々は水素置換およびハロゲン置換のシリルボランの簡便な合成法を開発した¹⁾。今回、この合成法により(シリル)ピナコールボラン **1-3** を合成し、これらを前駆体に使ったホウ素置換シリルアニオン **4** の合成について検討を行ったので報告する。



ジボリルシラン **3** とメチルリチウムとを $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で反応させたところ、ホウ素-金属交換反応²⁾を経て目的のアニオン **4** が発生したことが、 Me_3SiCl による捕捉反応によって確認された。アニオン **4** は室温では不安定であり、室温まで昇温した後 MeOD で捕捉を行うと、ボリル基が Tbt 基の *o*-ベンジル位に転位したヒドロシラン **6** が得られた。また、(クロロシリル)ボラン **2** の還元的脱ハロゲン化反応によるホウ素置換シリルアニオン **4** の発生にも成功し、低温および室温での反応によりそれぞれ **3** とメチルリチウムの場合と同じ生成物 **5**, **6** を与えた。



1) (a) N. Takeda, T. Kajiwara, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **2001**, 1076.

(b) 梶原・武田・時任, 第 29 回ヘテロ原子化学討論会, O40 (2002).

2) A. Kawachi, T. Minamimoto, and K. Tamao, *Chem. Lett.*, **2001**, 1216.

2-シライミダゾリウムカチオンの性質

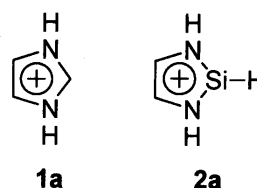
(京大化研) ○石田真太郎、西長亨、小松紘一

Properties of 2-Silaimidazolium Cation

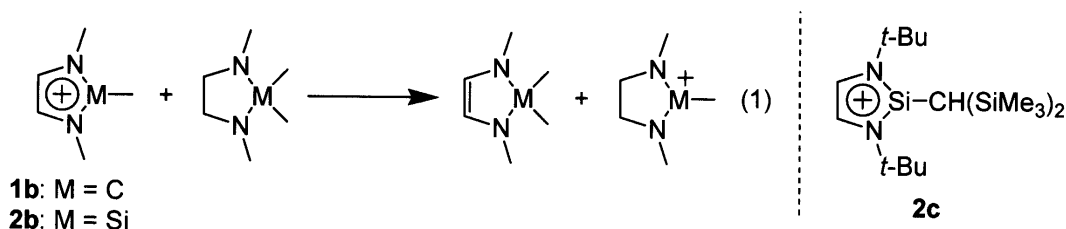
Shintaro Ishida, Tohru Nishinaga, and Kouichi Komatsu

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011

イミダゾリウムカチオン(**1a**)は 6π 芳香族安定化を受けたヘテロ環化合物であり、その性質は良く知られている。しかしその2位の炭素をケイ素に置き換えた 2-シライミダゾリウムカチオン(**2a**)は、ケイ素を含むカチオン性芳香族化合物と考えられその構造および性質は興味深いがこれまで報告例はなかった。今回我々は 2-シライミダゾリウムについてその性質の検討を行った。



モデル化合物として窒素およびケイ素上にメチル基を導入した **1b** および **2b** を選択し、式1に示した homodesmotic 反応(MP2/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p))から、イミダゾリウム **1b** および 2-シライミダゾリウム **2b** の芳香族安定化エネルギーはそれぞれ 17.3 kcal/mol および 5.6 kcal/mol と見積もられた。また **2b** の環の中心から垂直に 1.0 Å 離れた位置の NICS (Nucleus Independent Chemical Shift)値は-6.5 ppm であった(GIAO/B3LYP/6-311+G(2df,p))。これらの結果から 2-シライミダゾリウムは炭素の系より弱いながらも芳香族性を持つと考えられる。そこで実験的に 2-シライミダゾリウムの性質を調べるために、窒素およびケイ素上に嵩高い置換基を導入し速度論的に安定化されたカチオン **2c** の合成を検討したので合わせて報告する。



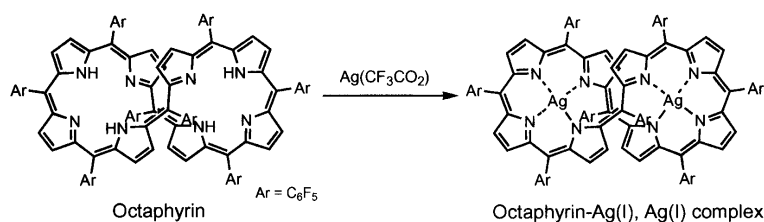
オクタフィリン金属複核錯体の合成

(京大院理) ○養父克行・星野渉・田中泰央・大須賀篤弘

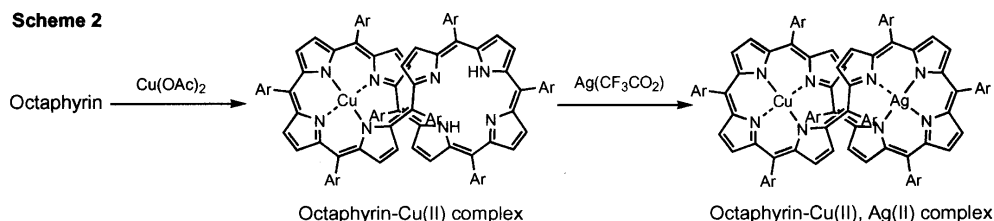
最近、我々のグループではペンタフルオロベンズアルデヒドを用いた Rothmund-Lindsey 型のポルフィリン合成法により、一連のメゾアリアル置換環拡張ポルフィリンが生成することを見いだした。¹⁾²⁾これらは通常のポルフィリンと比べて環内部に大きな空洞を持ち、かつ環全体が柔軟性を持つためにより大きな金属イオンとの錯体化や複核錯体の形成などが期待される。そこで我々は一連の環拡張ポルフィリンのうち比較的収率良く得られる、8つのピロールからなるオクタフィリンを配位子とした複核錯体の合成を試みた。

塩化メチレン中オクタフィリンに対し、メタノールに溶かした過剰量のトリフルオロ酢酸銀を加えたところ、ほぼ定量的にオクタフィリン-銀複核錯体が生成した(Scheme 1)。この錯体は X 線結晶構造解析により固体状態では、オクタフィリンのそれぞれ4つのピロールからなる2つの配位場に2つの銀イオンが配位していることが明らかとなった。結合長や結合角、また ^1H NMR において反常磁性シフトが観測されたことなどから、この銀イオンはどちらも +1 価であることが推定される。一方オクタフィリンに対し二価の酢酸銅を作用させた後、過剰量のトリフルオロ酢酸銀を加えたところ、オクタフィリン-銅、銀複核錯体が収率良く生成した(Scheme 2)。これは ^1H NMR において常磁性シフトが観測されたことから、オクタフィリンの構造から考えて銅 + 2 価、銀 + 2 価の錯体であると考えられる。

Scheme 1



Scheme 2



1) A. Osuka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7190.

2) A. Osuka *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 619.

メゾアリール置換型[26]ヘキサフィリンの新規構造

(京大院理,CREST) ○鈴木優章・大須賀篤弘

メゾアリール置換型[26]ヘキサフィリンは、環拡張ポルフィリンと呼ばれる、5つ以上のピロール環がメチン基を介して環状に結合した一連の化合物の一つである。これまで環拡張ポルフィリン合成では、ペンタフルオロベンズアルデヒド、2,6-ジクロロベンズアルデヒドや2,6-ジフルオロベンズアルデヒドなどの、ホルミル基の両オルト位に電子吸引性置換基を持つ基質に限定されていた。しかし、メゾペンタフルオロフェニルジピロメタンを用いることによって、2,6-ジメトキシフェニル基のような電子供与性置換基がメゾ位に導入された[26]ヘキサフィリンの合成、単離に成功した (Scheme1, Fig1)。これは、メゾアリール置換タイプの環拡張ポルフィリンでは電子供与性基の入った初めての例である。また、ベンズアルデヒドのような立体障害を持たない基質では、これまでは環拡張ポルフィリンはできないとされていたが、単離に成功した。これらの立体障害のない置換基を持つヘキサフィリンはDDQによりゆっくりと分解されることもわかった。さらに、9-アンスリルアルデヒドのように大きな立体障害を持つ置換基も、ペンタフルオロベンズアルデヒドの反応により、ヘキサフィリンに導入可能である (Fig2)。このように、ジピロメタン中間体を用いることにより、分子内に異なるメゾアリール置換基を持つヘキサフィリンの合成に成功した。今後、ヘキサフィリン環の電子状態の制御や、種々の反応性の開発に利用していきたい。一方、環拡張ポルフィリンの反応性に関しては未だ報告がほとんどされていないので、メゾペンタフルオロフェニル[26]ヘキサフィリンについて、いくつかの反応の検討を行った。

Scheme1

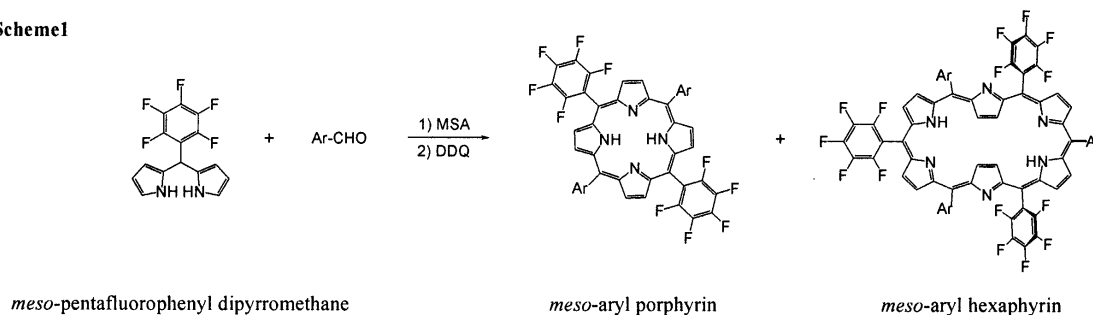


Figure1. Crystal structure of 5,15,25-tris(2',6'-dimethoxyphenyl)-10,20,30-tris(2',3',4',5',6'-pentafluorophenyl)-[26]hexaphyrin.

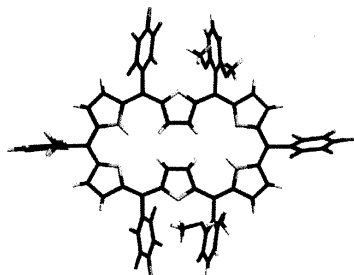
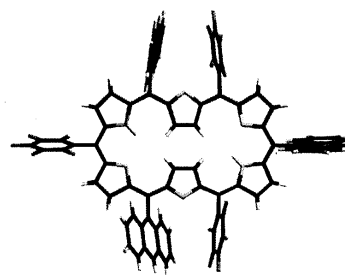


Figure2. Crystal structure of 5,15,25-tris(9'-anthryl)-10,20,30-tris(2',3',4',5',6'-pentafluorophenyl)-[26]hexaphyrin.

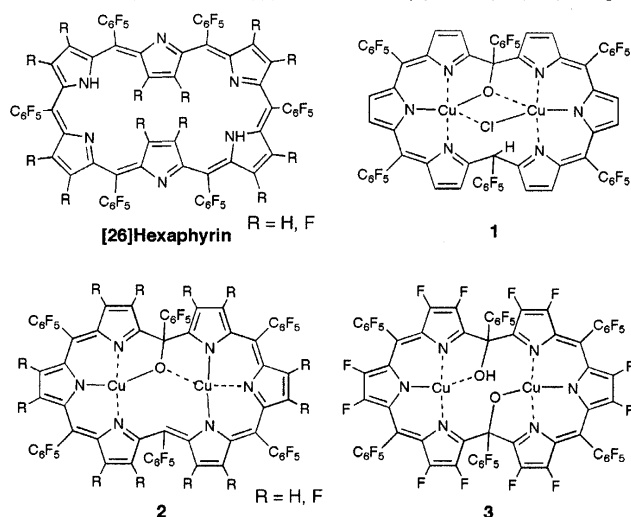


メゾアリアル環拡張ポルフィリン銅錯体の合成と物性

○清水 宗治・V. G. Anand・古川 貢*・加藤 立久*・大須賀 篤弘

(京大院理・CREST・分子研*)

ポルフィリン類縁体である環拡張ポルフィリンは、光化学・電気化学的特性・配位子としての有用性から近年多分野にわたって非常に関心を集めている機能性色素である。我々はその一種であるヘキサフィリンが、大きな構造変化を伴って2個の遷移金属を配位しうることをこれまでの研究から明らかにしている。今回配位子として置換基の異なる2種類のヘキサフィリンを用いて、2価の銅イオンとの錯化挙動を検討したところ4種類の銅複核錯体が得られた。X線結晶構造解析から銅周りの配位形式には3種類あることが分かった。(1, 2, 3)すべての錯体の磁性についての検討を行ったところ、1は架橋部分を介して反強磁性的に相互作用しており、励起状態では $S=1$ 基底状態では $S=0$ を取ることがわかった。2も1と同様に架橋部分を介した反強磁性相互作用が観測されたが、その大きさは非常に大きく室温近辺でもその影響が観測された。3では磁化率の値は $S=1/2$ の状態を示したことから、配位している銅が1価2価である混合原子価状態であることが明らかになった。本ポスターではこれらの銅錯体の構造と磁性を中心にメゾアリアル環拡張ポルフィリンの合成と構造も含めて発表する。



[1]Shin, J.-Y.; Furuta, H.; Yoza, K.; Igarashi, S.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190.

[2]Shin, J.-Y.; Furuta, H.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 619.

[3]Shimizu, S.; Shin, J.-Y.; Furuta, H.; Ismael, R.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 78.

新規マクロサイクルを構成単位に用いた分子ナノチューブの構築研究

(九大先導研¹・九大院理²・分子研³)

○岩永哲夫^{1,2}・中元竜馬^{1,2}・野中康弘^{1,2}・秋田素子³・武村裕之²・新名主輝男¹

<緒言> 我々は、ナノスケールでの機能発現を目指す研究として、大環状化合物を水素結合や配位結合等の超分子相互作用や共有結合で連結して、ナノサイズのチューブ状構造を構築し、それらのゲスト取り込み能を調べる研究を進めている。このようなチューブ状分子は長い空洞に特有なゲストの取り込みを示すと予想され、空洞内部の新しい性質に興味を持たれる。この研究の第一歩として、大環状化合物を構成単位とし、これらを共有結合で連結した分子量一定のチューブ状化合物を合成することにした(**Figure 1**)。

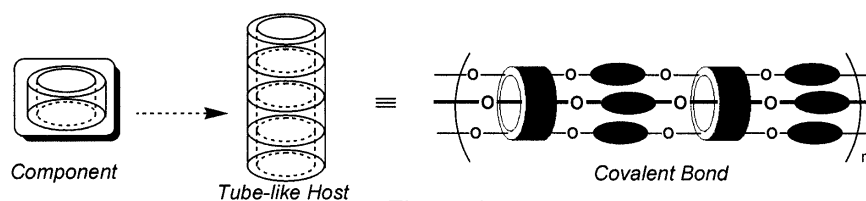


Figure 1

<構成単位の合成> 我々の研究室では、以前より大環状アザシクロファン類の宿主分子としての性質に着目して様々な研究を行ってきた。

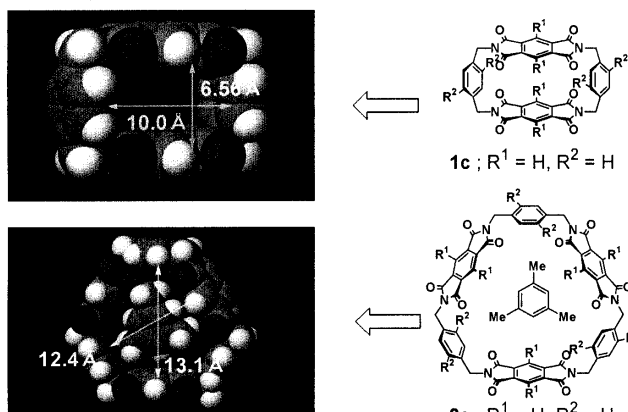
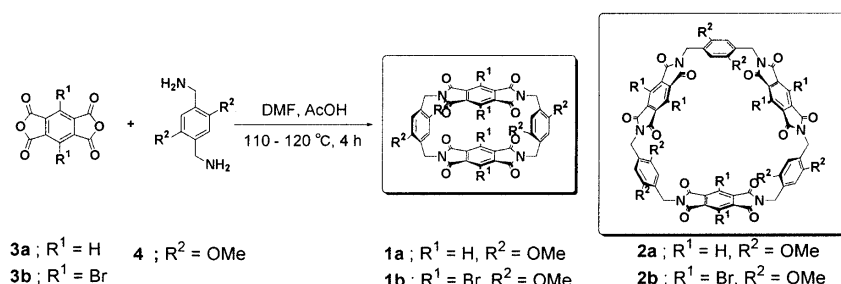


Figure 2. MM3 optimized structures of **1c** and **2c**

そこで我々は、pyromellitic diimide 骨格を有する新規大環状化合物 **1**, **2** を設計し、合成することにした。**Figure 2** に MM3 法で構造最適化した **1c**, **2c** の空洞の大きさを示している。これら大環状化合物の特徴として、①電子受容体として働き、電子の豊富な芳香族ゲスト分子を取り込むと期待され、また、②imide 基は還元により amino 基に変換できるので、逆に電子の豊富な空洞を有する宿主分子に変換可能であると予想される。

合成法としては、酸無水物 **3** と diamine **4** の縮合反応 (**Scheme 1**)を検討した。この合成法において、大環状化合物 **3**:**3** 生成物 **2a** が得られたが低収率であった。**2a** の分離は、カラムクロマトグラフィーで行った。現在、反応条件の最適化を行っている。

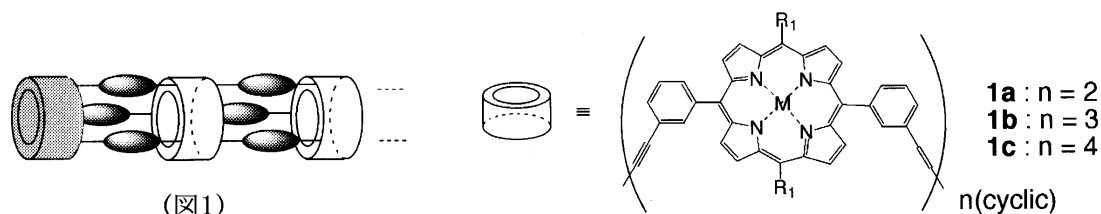


Scheme 1 Synthesis of cyclic compounds **1** and **2**

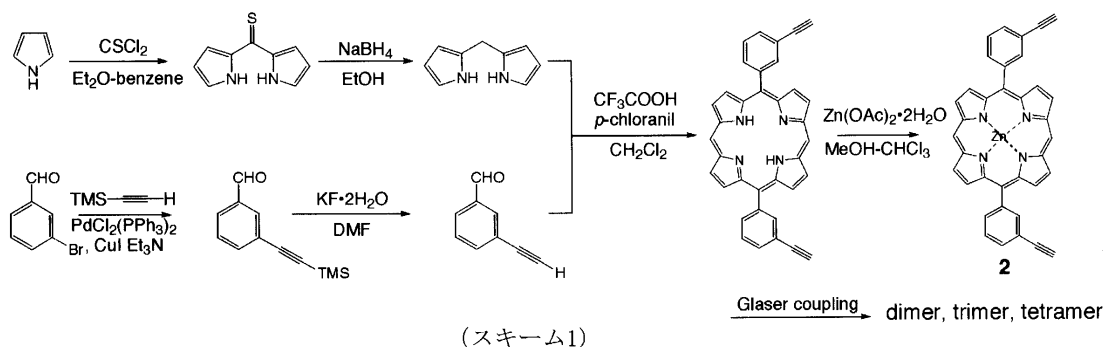
<連結法> 現在のところ、構成単位に連結部位として acetylene 基を導入し、acetylene の酸化的二量化により連結する予定である。また、分子量一定のチューブを構築するために、キャップとなる分子を用いて段階的に連結する方法も考えている。

大きな空孔を有するホスト化合物としての 環状ポルフィリンの合成 (分子研) ○秋田素子・井上克也

近年、超分子構造体における機能発現に多くの興味を持たれている。ホスト分子により外部と遮断された孤立空間にゲスト分子が取り込まれた包接化合物においては、特異的な空孔内部における新規物性・反応性の発現が期待できる。本研究ではホスト分子の内部空間を反応場としてとらえ、大環状化合物を構成単位とするナノスケールホスト化合物の構築を目指し、複数成分を包接可能な大きな空孔およびゲスト分子と相互作用する分子認識部位を有するホスト化合物として環状ポルフィリン **1** の合成を行った。化合物 **1** は **R1**, **R2** に連結部位を導入することにより、図 1 のようなさらに大きな孤立空間をもつ構造体への拡張が可能である。



Glaser カップリングを行うことにより合成し、分離・同定出来る生成物として環化二量体、三量体および四量体を得た (生成比 1 : 0.6 : 0.35)。生成物の同定は MALDI-TOF MS による分子イオンピークの確認および ^1H NMR により行った。**1** ($M=\text{Zn}$) はピリジル基を有する化合物と包接体あるいは錯体を形成することが期待される。現在までに **1a**(pyridine)₂ が赤色針状晶として得られ、X 線結晶構造解析の結果ピリジン二分子はいずれも環の内部に包接されておらず **1a** の亜鉛ポルフィリン部分に環の外側から配位した構造をとっていることが示された。現在、より環のサイズが大きく、多成分を包接することが期待される **1b**, **1c** についても結晶化を試みている。



ビシクロ[2.2.2]オクタジエン縮環トリピランを用いた

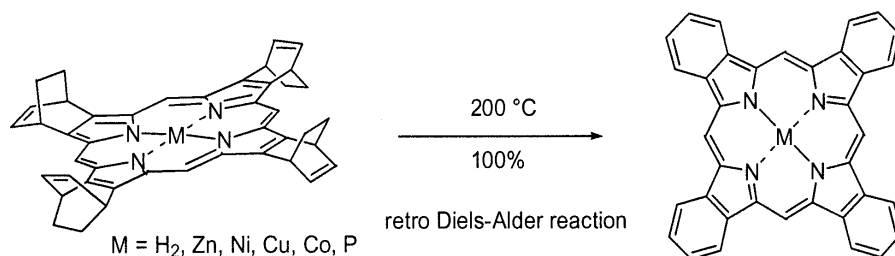
共役拡張ヘテロポルフィリン類の合成法の開発

奥島鉄雄¹・菰渕直樹¹・宇野英満²・小野 昇¹

(愛媛大理¹・愛媛大総合科学研究支援センター²)

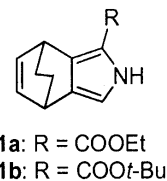
テトラベンゾポルフィリンに代表される共役拡張型のポルフィリン類は有機半導体として高い特性を有することが知られており、現在では触媒作用、光電子材料や分子デバイスとして注目され、さかんに研究されている。当研究室において、ビシクロ[2.2.2]オクタジエン骨格が縮環したピロールを用いた種々のポルフィリン類の合成と、それに続く逆 Diels-Alder 反応によるテトラベンゾポルフィリン類への効率的な変換に成功している。今回我々は、ポルフィリン環のピロールの一部をインデン骨格などで置換した共役

拡張型のヘテロポルフィリン類の効率的な合成法の開発を目指し、ビシクロ



[2.2.2]オクタジエン縮環トリピランの合成と、[3+1]型のポルフィリン合成法によるヘテロポルフィリン類の合成を行った。

Barton-Zard ピロール合成法を利用し、シクロヘキサジエンから 2 段階で 4,7-ジヒドロ-4,7-エタノイソインドール **1** を合成した。エタノイソインドール **1b** を Vilsmeier-Haack 反応によりホルミル化したのち、還元およびアセチル化し、アセトキシピロール **2** へと変換した。 **1a**



を脱エステル化して得られた

3 とアセトキシピロール **2** を、

モンモリロナイト存在下、1 :

2 で反応させることでビシクロ

[2.2.2]オクタジエン縮環トリ

ピラン **4** を合成することに

成功した。初めに、トリピラン

4 とジホルミルピロール **5** との [3+1]

型のポルフィリン合成を行い、得られ

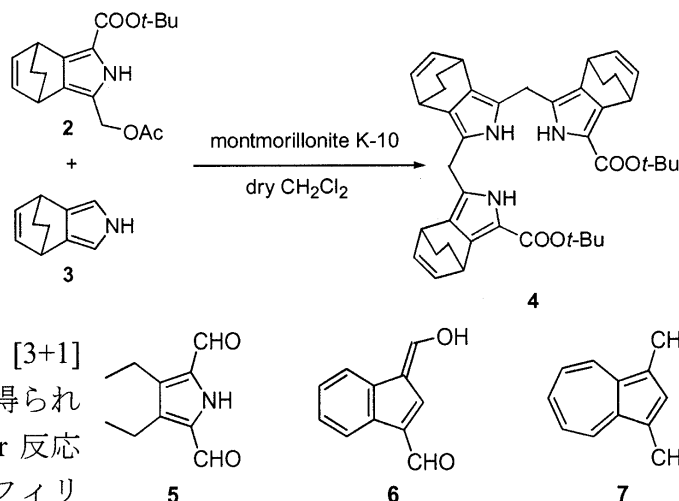
たポルフィリンを逆 Diels-Alder 反応

により定量的に共役拡張ポルフィリ

ンへと変換することができた。次に、1,3-ジホルミルインデン **6** と 1,3-ジホルミルア

ズレン **7** との反応を行い、それぞれカルバポルフィリンおよびアズリポルフィリンの

合成を行った。現在、逆 Diels-Alder 反応や物性等の検討を行っている。



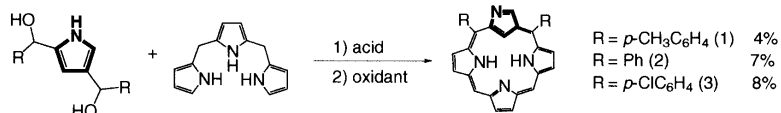
メゾ無置換型N-混乱ポルフィリンおよびその金属錯体の合成と構造

(九大院工・京大院理) 古田弘幸・○森本樹・大須賀篤弘

N-混乱ポルフィリン (N-Confused Porphyrin, NCP)¹⁾ は、メゾ位の炭素に α および β' 位で結合したピロール環を一つ有するポルフィリンの異性体である。メゾアリアル 4 置換型 NCP は、ワンポットもしくは多段階の反応²⁾ を用いて収率よく得られ、その金属錯体についても、特異な構造や諸物性が次第に明らかになってきている。最近、我々

は 2 つのメゾ位が置換されていない 5,20-diphenyl-NCP (2) を合成し (Scheme 1)、その銀 (III) 錯体が外周部の置換基を

Scheme 1



交互に配置した head-to-tail 型のパッキング構造をとることを報告した。³⁾

今回、2 置換型 NCP (2) の金属錯化様式について検討したところ、第 12 族金属と二量化錯体を生成することがわかった (Scheme 2)。例えば、亜鉛錯体では、環内部に亜鉛イオンを配し、互いの外周部窒素で配位結合した二量体構造を形成することが X 線構造解析によって明らかになった (Figure 1)。これは 4 置換型 NCP 亜鉛錯体で予想したものと同様の構造をしていた。⁴⁾ また、カドミウム錯体についても固体中で同様な二量体を形成することが明らかになり、さらに、その ¹H NMR

Scheme 2

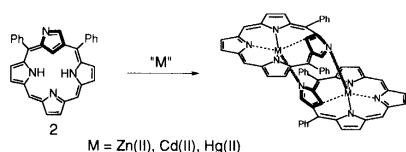
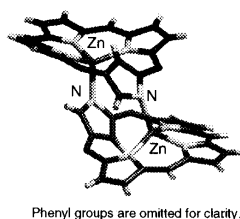


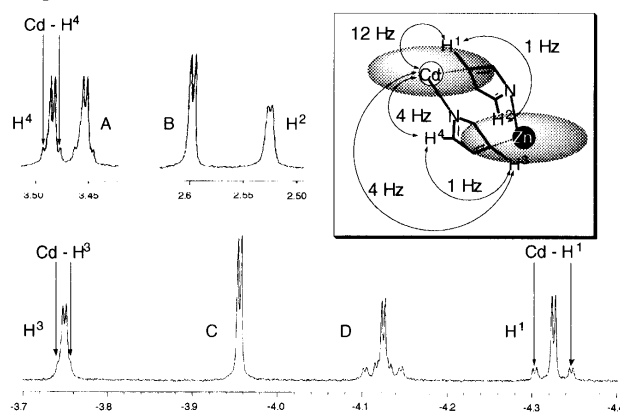
Figure 1



における環外周部 α -H の高磁場シフトや Cd-環内部 β -H 間のカップリングの検討により、溶液中においてもその二量体構造が維持されていることがわかった。

興味深いことに、亜鉛二量化錯体とカドミウム錯体とを溶液中で混合すると、その ¹H NMR において、それら 2 種のシグナル (A-D) だけでなく、右に示したような新たなシグナル (H^1 - H^4) が現れた (Figure 2)。シグナルの数、カドミウム-プロトン間のカップリングから、右上図に示したような、2 種のホモ二核錯体から亜鉛とカドミウムとを含むヘテロ複核二量化錯体が生成していることが示唆された。これは、NCP の環内部金属配位が強固なのに対して、環外部窒素の金属配位は比較的柔軟で、交換可能であることを示している。⁵⁾

Figure 2



References: 1) Furuta, H.; Maeda, H.; Osuka, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1795. 2) Maeda, H.; Osuka, A.; Ishikawa, Y.; Aritome, I.; Hiseada, Y.; Furuta, H. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1293. 3) Furuta, H.; Morimoto, T.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1427. 4) Furuta, H.; Ishizuka, T.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5622. 5) Furuta, H.; Morimoto, T.; Osuka, A. *Inorg. Chem.* Submitted.

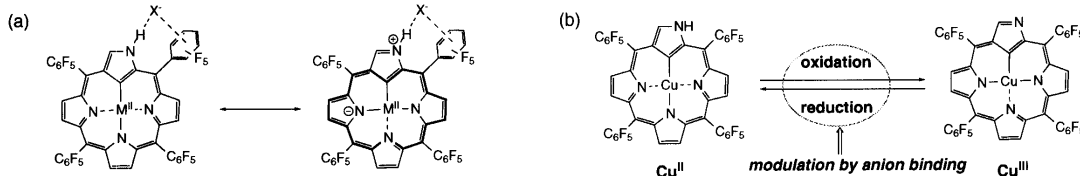
多重 N-混乱ポルフィリン超分子ネットワーク

(京大院理¹・九大院工²)

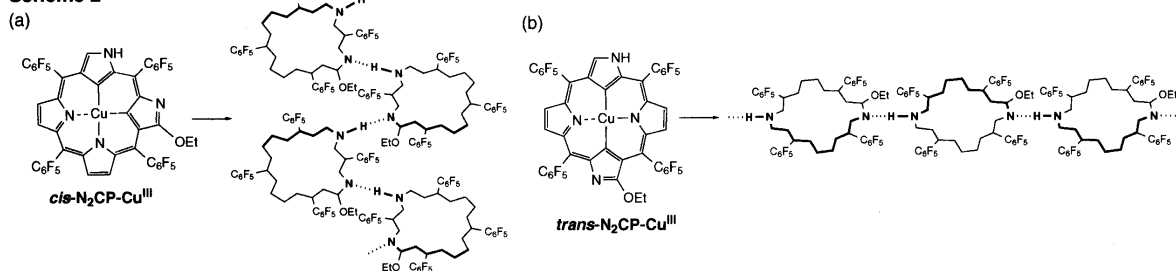
○前田大光^{1,2}・大須賀篤弘¹・古田弘幸²

N-混乱ポルフィリン(N-Confused Porphyrin, NCP)は、環外周部窒素部位での金属イオンやアニオン、中性分子に対する錯化や会合に基づいた超分子構造体構築の可能性を有している。^[1]例えば、NCP の+II 価金属錯体は環外周部に水素結合性 NH を有しており、双性イオン型共鳴構造の寄与や隣接する芳香環とのアニオン- π 相互作用の影響によって、非極性溶液中で非常に強いアニオンとの会合が観測される (Scheme 1a)。C₆F₅ 置換された NCP の Cu^{II} 錯体は各種支持電解質存在下、環外周部 NH に対して会合定数の高いアニオンによる Cu^{III}/Cu^{II} に対応する酸化電位の低下が観測された (Scheme 1b)。すなわち、NCP の環外周部での相互作用が「混乱」ピロール環を通じて環内部の中心金属イオンへと伝播し、価数(II/III)の制御が可能であることが示された。^[2]さらに、環外周部窒素部位での相互作用は多重 N-混乱ポルフィリンにも観測され、実際に 2 個の混乱ピロール環を有する二重 N-混乱型ポルフィリン(N₂CP)は、*cis* 型^[3]および *trans* 型^[4]それぞれの異性体において zigzag 状または rod-like 状の外周部 N-H...N 間水素結合による一次元超分子ネットワークが固体状態で構築された (Scheme 2)。隣接する二面角は、Cu^{III} 錯体の場合、*cis* 型では 67.71°であるのに対し、*trans* 型では 83.74°とほぼ直交する値をとることが示された。

Scheme 1



Scheme 2



[1] Furuta, H.; Maeda, H.; Osuka, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1795-1804.

[2] Maeda, H.; Ishikawa, Y.; Matsuda, T.; Osuka, A.; Furuta, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11822-11823.

[3] (a) Furuta, H.; Maeda, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 803-807. (b) Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H. *Supramol. Chem.* **2003**, *15*, 447-450.

[4] Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, in press.

環状ポルフィリン多量体の合成

荒谷直樹・○中村泰之・Dongho Kim[†]・大須賀篤弘

(京大院理・CREST・Yonsei University)

光化学系における光捕集アンテナは環状に配列されたポルフィリン類の集合体によって構成されており、これまでにモデル化合物として環状構造をもつポルフィリン多量体の合成が多数報告されてきた。しかし共有結合型の環状ポルフィリン多量体はいずれもポルフィリン間にスペーサーを介していたために、個々のポルフィリン間の相互作用が小さいものであった。

我々の研究室で発見された銀塩酸化によるメゾーメゾ結合ポルフィリン多量体¹は、メゾ位で二つのポルフィリン環が直接結合しておりポルフィリン間のクーロン相互作用が大きく、また最近接する構造にも関わらず、互いにほぼ直交して結合しているため π 共役は小さくなり、多量体においてもポルフィリン単体の性質を残している。

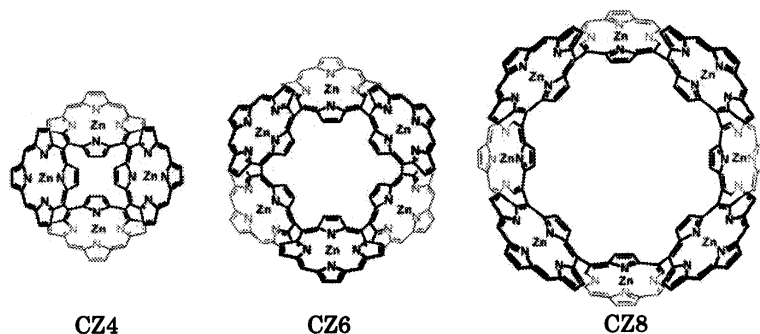


Figure 1

これまでに合成されたメゾーメゾ結合ポルフィリン多量体は主に 5,15 位置換ポルフィリンを出発原料とする直線状の多量体であった。今回、5,10 位置換ポルフィリンを用いることによって 4、6、8 個のポルフィリンが環状に直結したポルフィリン多量体(CZ4、CZ6、CZ8)の合成に成功した(Figure 1)。直線状に配列したメゾーメゾ結合ポルフィリン多量体の紫外可視吸収スペクトルは、Soret 帯が励起子結合によって大きく二つに分裂する(Figure 2a)。メゾーメゾ結合軸方向の遷移双極子モーメントに対応する吸収帯がポルフィリンの個数に応じた励起子分裂を示し、また、メゾーメゾ結合軸に直交する遷移双極子モーメントに対応する吸収帯が 413 nm に残る²。一方環状多量体では、構造的にはカップリングをしていない遷移双極子モーメントは存在しておらず、励起子分裂した長波長側の吸収帯のみの非常に特徴的なスペクトルが観測された(Figure 2b)。また環状多量体の蛍光スペクトルには各々の構造の相違が反映され、環状 4 量体においては π 共役系の拡大、8 量体においては構造の歪みを示唆する結果が観測された。

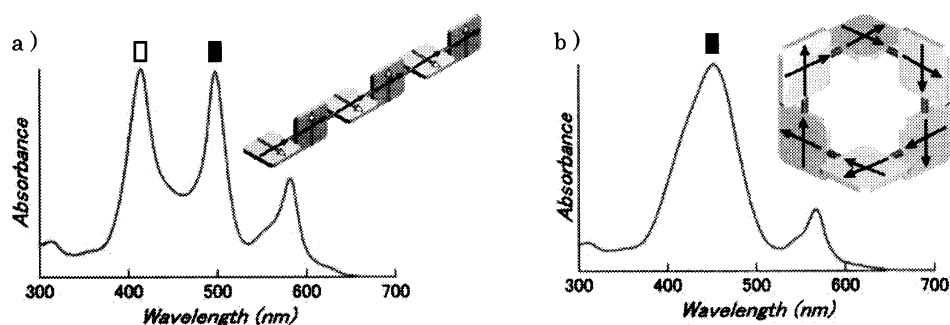


Figure 2

References

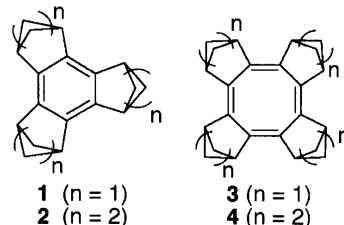
- 1) Shimidzu, H.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 135. 2) Aratani, N.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4213.

ビシクロ[2.1.1]ヘキセンの縮環したベンゼン 及び COT の反応性

(京大化研) ○宇都孝行・西長 亨・小松紘一

緒言

先に我々は、ビシクロ[2.2.2]オクテン(BCO)の縮環したベンゼン **2** および COT **4** のラジカルカチオンが、誘起効果や σ - π 共役などの電子効果に加え、立体保護効果や Bredt 則による保護といった速度論的な効果により著しく安定化することを明らかにしてきた^{1,2)}。また、BCO よりも歪みが大きく、より有効な σ - π 共役効果が期待されるビシクロ[2.1.1]ヘキセン(BCH)の縮環したベンゼン **1** および COT **3**³⁾を合成し、それらが顕著な結合交替をもつことを明らかにしてきた。本研究ではそれらの反応性を調べ、BCH 骨格の σ - π 共役と歪みの効果について検討した。



結果及び考察

ベンゼン **1** は芳香族性の指標となる NICS 値 -8.0 (cf. C_6H_6 -9.7) から、シクロヘキサトリエン型構造をもつにもかか

わらずかなりの芳香族性を保っていることが示唆される。しかし、上記スキームのように *m*-CPBA による酸化反応や Simmons-Smith タイプの反応のようなオレフィンに特徴的な反応は高収率で進行した。これは、BCH 骨格に基づく分子歪みの開放による安定化に起因するものと考えられる。

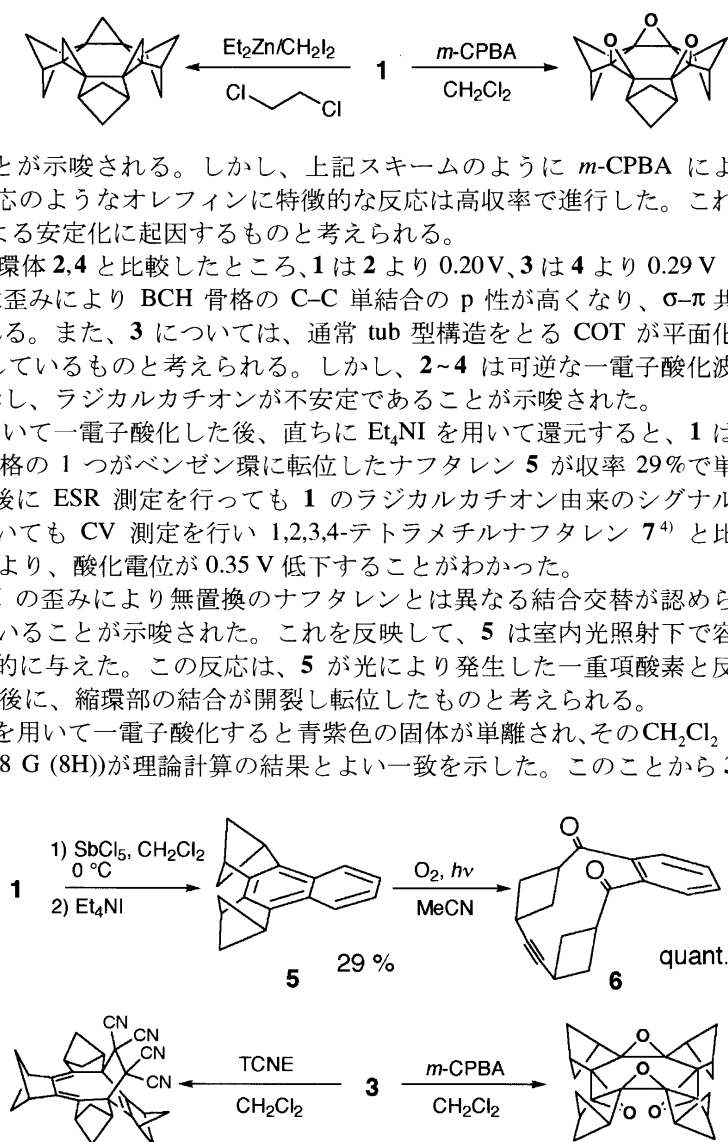
BCH 縮環体 **1, 3** の CV を測定し BCO 縮環体 **2, 4** と比較したところ、**1** は **2** より 0.20 V、**3** は **4** より 0.29 V 低い電位に一電子酸化波を示した。これは歪みにより BCH 骨格の C-C 単結合の p 性が高くなり、 σ - π 共役がより有効に働くためであると考えられる。また、**3** については、通常 tub 型構造をとる COT が平面化することによる電子的効果も大きく作用しているものと考えられる。しかし、**2~4** は可逆な一電子酸化波を示したのに対し **1** は非可逆な酸化波を示し、ラジカルカチオンが不安定であることが示唆された。

実際、**1** を $0^\circ C$ で CH_2Cl_2 中 $SbCl_5$ を用いて一電子酸化した後、直ちに Et_4NI を用いて還元すると、**1** は回収されず多くの分解物に加えて BCH 骨格の **1** つがベンゼン環に転位したナフタレン **5** が収率 29%で単離された。また、 $-73^\circ C$ において酸化直後に ESR 測定を行っても **1** のラジカルカチオン由来のシグナルは観測されなかった。ナフタレン **5** についても CV 測定を行い 1,2,3,4-テトラメチルナフタレン **7**⁴⁾ と比較すると、BCH 縮環の σ - π 共役の効果により、酸化電位が 0.35 V 低下することがわかった。

一方、**5** の X 線構造解析の結果、BCH の歪みにより無置換のナフタレンとは異なる結合交替が認められ、BCH 縮環部に大きな歪みがかかっていることが示唆された。これを反映して、**5** は室内光照射下で容易に酸素と反応し、ジケトン体 **6** を定量的に与えた。この反応は、**5** が光により発生した一重項酸素と反応して 1,4-エンドペルオキシドを生成した後に、縮環部の結合が開裂し転位したものと考えられる。

COT **3** については、 CS_2 中 $-78^\circ C$ で $SbCl_5$ を用いて一電子酸化すると青紫色の固体が単離され、その CH_2Cl_2 溶液の ESR シグナル($a_H = 0.54$ G (8H), 1.08 G (8H))が理論計算の結果とよい一致を示した。このことから **3** のラジカルカチオンの生成が確認されたが、 CH_2Cl_2 溶液中では室温で徐々に分解(半減期 84 分)していくため単結晶の単離には至っていない。

COT **3** は、TCNE と反応し [4+2]付加体を、*m*-CPBA と反応して tetraepoxide 体を生成した。これらの反応性は、**3** の高い HOMO のエネルギーとビシクロ骨格のもつ高い歪みエネルギーを反映しているものと考えられる。



References

- 1) Nishinaga, T.; Komatsu, K. *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11642.
- 2) Matsuura, A.; Nishinaga, T.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10007.
- 3) Matsuura, A.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1768.
- 4) Terahara, A. *et. al. J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1564.

アゾビスマラカイトグリーンジカチオンの合成と性質

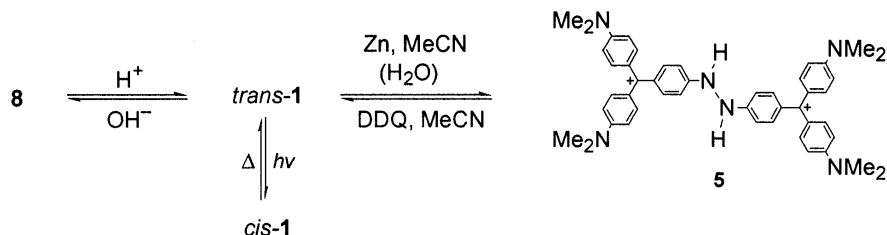
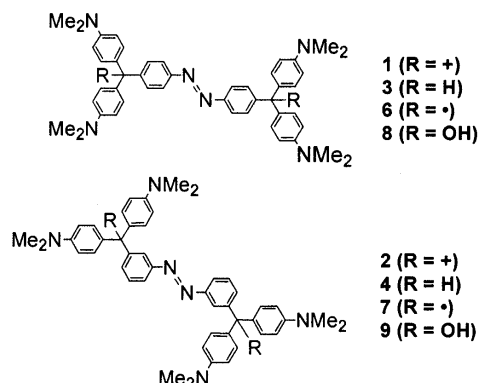
(京大化研) ○小川紘平・北川敏一・小松紘一

緒言 近年、外部刺激に応答して明確に状態を変化させる有機分子スイッチが盛んに研究されているが、光、酸化還元、pH など多種の刺激に対して可逆的に変化し、異なる構造および電子状態をとる分子の報告例は少ない¹⁾。そこで、我々はこのような刺激に対し独立に応答し、これを吸収スペクトルの変化として容易に検出できる可能性をもつ分子として、二つのマラカイトグリーンカチオンのパラ位およびメタ位同士をアゾ基で連結したジカチオン **1, 2** を新規に合成し、刺激に対するそれぞれの応答と、構造の違いによる挙動の変化を検討した。

結果と考察 CH₂Cl₂ 中、**3** および **4** を DDQ によりそれぞれジカチオン **1** および **2** へ酸化後 Ph₃C⁺PF₆⁻ でアニオン交換を行うことにより、**1**•2PF₆⁻ および **2**•2PF₆⁻ を濃緑色の結晶としてほぼ定量的に得た。その構造は、NMR、HRMS、X線結晶構造解析により決定した。

サイクリックボルタメトリーによる電気化学的挙動の検討により、パラ体ジカチオン **1** では $E_{1/2} = -0.64$ V (vs Fc/Fc⁺)、メタ体 **2** では $E_{1/2} = -0.95$ V に可逆的な1段階2電子還元波が観測された。構成ユニットであるマラカイトグリーンカチオン [(4-Me₂NC₆H₄)₂PhC⁺] の還元電位 ($E_{1/2} = -0.86$ V) と比較して、**2** は近接した電位を示したが、**1** は 0.22 V だけ還元され易くなっていることが分かった。DFT 計算 [B3LYP/6-31G(d)] の結果、**1** の場合には LUMO が N=N 二重結合に非局在化しているのに対し、**2** の LUMO は二つのトリチルカチオン部分に局在しており、**1** は **2** に比べて 0.26 eV だけ LUMO レベルが低下していることが示された。MeCN 中における **1** の亜鉛還元では、濃紫色のヒドラゾ型ジカチオン **5** が定量的に得られた。これは、**1** の2電子還元により生成したジラジカル **6** が系中の水により速やかにプロトン化を受けた結果と考えられる。ヒドラゾ体 **5** は、DDQ により再酸化すると **1** を定量的に再生した。一方、**2** は MeCN 中では亜鉛によって還元を受けないが、ピリジン中では還元されて褐色の溶液を与え、その ESR スペクトルにより三重項ジラジカル **7** の発生が確認された。

H₂O-MeCN (1:1) 中、OH⁻ により、**1** と **2** は1段階でジオール **8, 9** へと可逆的に変化した。濃度比 [dication]/[diol] の pH 依存性から、**1** および **2** の pK_R⁺ 値がそれぞれ 6.36, 6.23 と決定された。これらのジカチオンは、アゾ基の電子求引効果の影響で、マラカイトグリーン (pK_R⁺ = 6.90) より安定性が低下している。MeCN 中で、トランス体 **1** をパルスレーザー (YAG, 355 nm, 5 ns) により励起してシス体 (cis-**1**) を発生させ、トランス体 **1** への熱的な復帰を観測したところ、その半減期は 0.24 秒 (25 °C) であることがわかった。これは、**3** についてシス体からトランス体への熱異性化が半減期 80 時間で行進することと対照的であり、アゾベンゼンのパラ位をカルボカチオン構造で置換したことにより熱異性化が著しく促進された結果と考えられる。



Reference

1) Raymo, F. M.; Giordani, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2004.

チアゾリウム塩が触媒する酸化的チオールエステル生成反応とその機構

(東大院総合)○景山義之[†]・村田 滋

【序】

細胞呼吸における主要化合物, アセチル CoA 生成反応を触媒するピルビン酸酸化酵素の反応活性中心は, チアミンニリン酸である。この模倣反応系の一つとして, チアゾリウム塩を用いた酸化的縮合反応が知られている。生体内反応の性質の理解と応用を目指す研究の一環として, *p*-置換ベンズアルデヒドを出発物質とする酸化的縮合チオールエステル生成反応に関し, その機構を検討した。

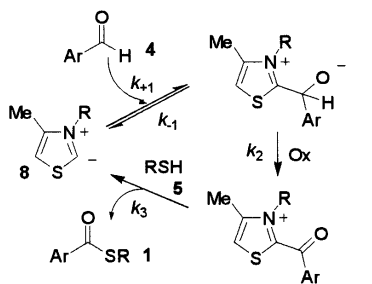
【実験と結果】

A. 12 mM の *p*-置換ベンズアルデヒド(4)を, 0.2 等量の 3-ブチル-4-メチル-チアゾリウムブロミド(8)を触媒, 2.5 等量の 4,4'-二置換アゾベンゼン(6)を酸化剤として, 2.5 等量の *n*-オクタンチオール(5), 1.7 等量のトリエチルアミン(7)存在下, 脱気した重クロロホルム中, 室温で反応させ, [4]の減少速度を ¹H NMR で計測した。結果として[4]は一次で減少し, 解析によって反応速度定数 k_{obs} を求めた。

非置換アゾベンゼン(6-H)を用いた各種 *p*-置換ベンズアルデヒドの反応に関するハメットプロットは Fig.1 に示すように曲線を描いた。Scheme 1 の機構に従うと, 反応速度定数は, $k_{\text{obs}} = k_{+1} k_2 [\text{cat}]_0 / (k_{-1} + k_2)$ と表されるので, ハメットプロットが曲線を描いたのは, ベンズアルデヒドの置換基によって, k_{-1} / k_2 の値が異なるためであると推測される。

また, Fig.2 に示すように, *p*-ブロモベンズアルデヒド(4-Br)と各種 4,4'-二置換アゾベンゼン(6)を用いた反応の反応定数は 0.07 と小さいのに対し, *p*-シアノベンズアルデヒド(4-CN)と 6 とを用いた反応では, 反応定数が 0.40 と大きくなった。このことから, ベンズアルデヒドに導入した置換基の電子求引性が高いほど酸化反応過程の速度定数 k_2 が k_{obs} に強く影響していることが実験的に証明され, ベンズアルデヒドの置換基によって反応の律速段階がシフトすることを裏付ける結果を得た。

B. チアゾリウム塩は水溶液中でヒドロキシドイオンの攻撃を受け触媒活性を失うことが知られている一方, チアゾリウム塩の周囲の環境を疎水的に保つことによって, 失活を防げることが知られている。両親媒性のチアゾリウム塩である 3-ドデシル-4-メチル-チアゾリウムブロミド(8')が構築するミセル反応場で, ベンズアルデヒド(4-H)と 5 とを反応させたところ, 相当するチオールエステルが得られた。このようなソフトマテリアルを利用した反応場の構築とチオールエステル生成反応に関して議論する。



Scheme 1. Oxidative thiol ester formation using thiazolium salt as a catalyst (Ox = azobenzene derivatives (6)).

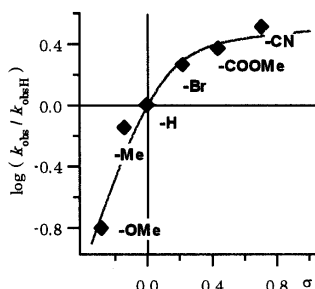


Fig 1. Hammett plot of substituent effect of benzaldehyde.

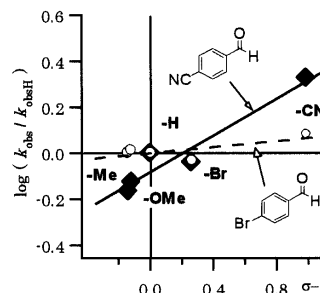


Fig 2. Hammett plots of substituent effect of azobenzene.

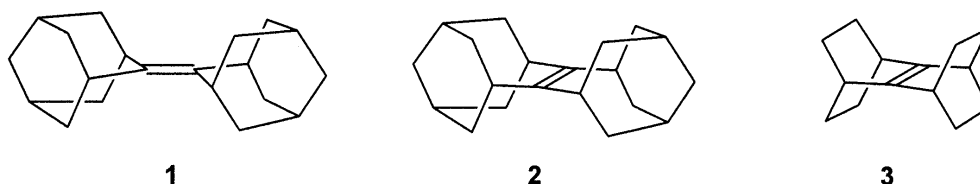
[†] cc37904@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

多環式炭化水素で保護された 2 重結合の反応

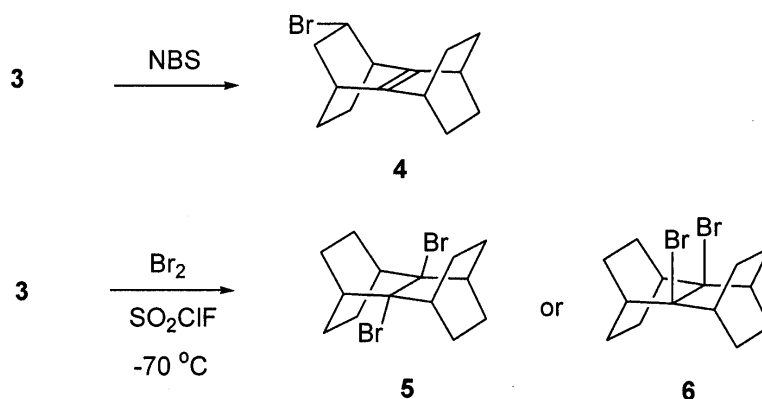
—Sesquibicyclo[2.2.2]octene の反応

(京大院工) 岡崎隆男○吉田文平・木下知己

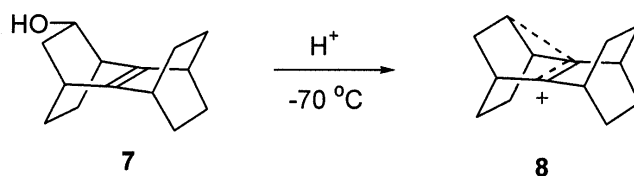
1. 2 重結合が多環式炭化水素で保護された化合物は、臭素化反応中間体解析のモデルとして使われてきた。Biadamantylidene (1)は、臭素との反応により架橋ブロモニウムイオンを与え、単離することが可能である。一方、1 の異性体である sesquihomoadamantene (2)では、臭素と反応しにくいことが知られている。しかし、種々の反応において 2 は 1 に異性化するため、立体障害の大きい sesqui タイプの反応性については、よくわかっていない。そこで、本研究では、異性化しにくい sesquibicyclo[2.2.2]octene (3)を用いて、その反応性を調べた。



2, 3. 臭素化反応: 3 は、NBS により定量的にホモアリル位が臭素化され、4 を与えた。さらに、低温中における臭素との反応では、架橋ブロモニウムイオンは観測できず、ジブロモ体 (5 or 6) が観測された。



π 架橋イオン: 超強酸中では、ホモアリルアルコール(7)のイオン化によって π 架橋カルボカチオン(8)を与え、低温 NMR によって観測できた。

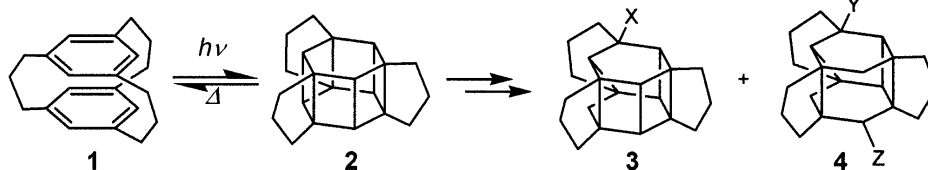


[3₃]シクロファン類の化学における新展開 ～光化学反応と包接化合物～

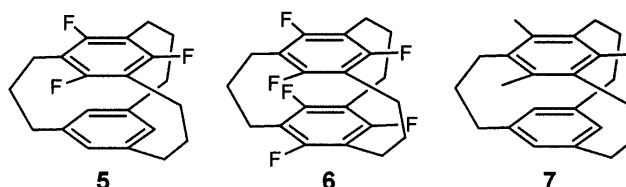
(九大先導研¹・九大院理²) ○山代智子¹・日高 陽^{1,2}・新名主輝男¹

構造有機化学的興味から、高歪み化合物であるプリズマン類の合成が試みられ、現在までにプリズマン、キューバン、ペンタプリズマンの合成が報告されている。しかしながら、それらにつづく高級プリズマン類の合成は、誘導体を含めて、未だに達成されていない。当研究室では、結合経路軌道相互作用理論に基づき、[3₃]シクロファン類の光異性化を用いたヘキサプリズマン誘導体の合成に挑戦している。

[3₃](1,3,5)シクロファン(**1**)の光化学反応では、ヘキサプリズマン誘導体を経由して生成したと考えられる2種の新規かご型化合物 **3,4** の単離に成功している。そこでペルフル

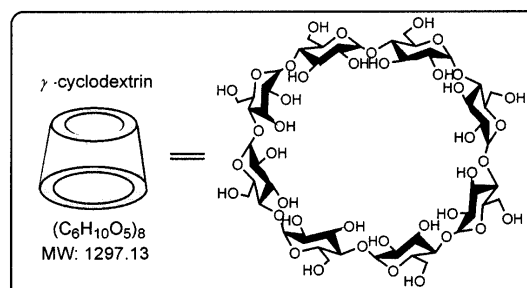
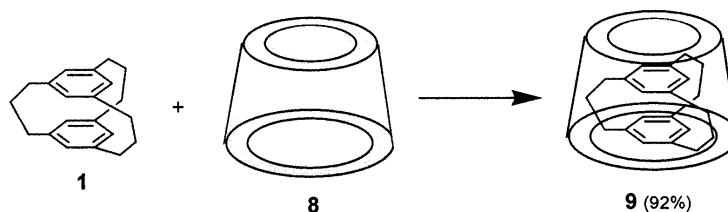


ルオロアルキル効果によるヘキサプリズマン誘導体の安定化を目指し、フッ素原子を導入したシクロファン類 **5,6** を合成を行った。現在、**5,6** の光反応生成物の単離を行っている。



トリメチル[3₃](1,3,5)シクロファン(**7**)の光反応も行われ、この光生成物の単離も同様に行われる中、トリメチル置換体における光反応では、反応溶液の色が無色から緑色に変化する現象が観測されたので、UV-Vis スペクトルによる反応追跡実験も同時に行っている。

一方、シクロデキストリンはホスト分子としてさまざまな有機化合物を内包することは昔からよく知られている。最近の研究では、メタロセン類の包接も報告されてきている。しかしながら、シクロファン類とシクロデキストリンの包接化合物の研究は現在のところ行われていない。そこで α -, β -, γ -シクロデキストリンにおける[3₃](1,3,5)シクロファン(**1**)の包接実験を行ったところ、 γ -シクロデキストリン(**8**)をもちいたとき非常に高い包接現象を示した。そのほかに[3₅]シクロファンと γ -シクロデキストリン(**8**)との包接化合物も得られてきている。



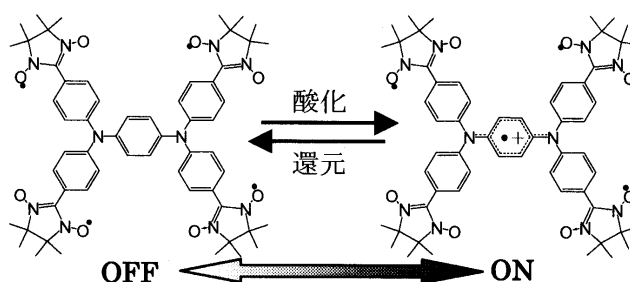
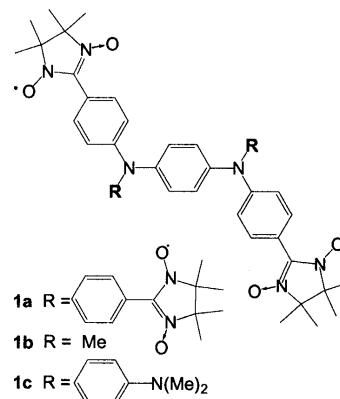
また[3₃]シクロファン(**1**)への固体状態における 254nm の光照射ではシクロファン **1** の変化が見られなかったのに対し、包接された[3₃]シクロファン **9** への固体光照射では、照射後の ¹H-NMR の観察においてシクロファン **1** のピークの消失が確認されている。

ニトロニルニトロキシドを置換したパラフェニレンジアミン分子の合成と物性

(京大院工) ○河野陽介、浦部匡史、伊藤彰浩、田中一義

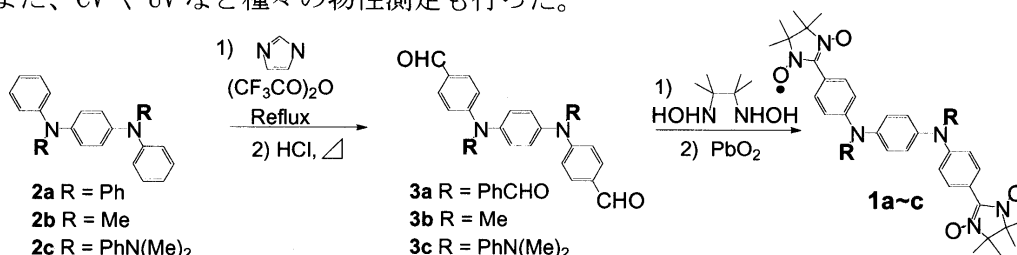
分子性磁性体の構成単位となる高スピン有機分子についてはこれまでに多くの研究が行われている。その中でも、近年、有機高スピン分子を用いて電子状態を制御することにより単分子素子を実現しようとする研究が注目されている。

本研究では、新規高スピン有機分子の開発において大きく二つのことを目的としている。一つは、混合原子価状態での有機ラジカル分子の高スピン化で、もう一つは酸化還元による分子内磁氣的相互作用の制御（スイッチング）であり、これらの目的に応じた有機分子の設計と開発を行っている。実際には、レドックス部位としてパラフェニレンジアミンを基本骨格とし、比較的安定なラジカルとして知られているニトロニルニトロキシドラジカルを置換した分子 **1a**~**c**（右上図）を設計した。これらの分子系は、トポロジー則によれば、基底状態において低スピンとなることが予想されるが、中心部位を酸化することによって生じるカチオンラジカルと周囲のニトロニルニトロキシドラジカルとの間に一種の二重交換相互作用が働き、強磁性的相互作用が発現すると期待される（下図）。



酸化還元による強磁性的相互作用のスイッチ

まず、類似モデル化合物について基底関数として B3LYP/3-21G* を用いて分子軌道計算を予め行い、電子状態を確認した結果、一電子酸化による二重交換相互作用が期待された。分子 **1a**~**c** は下の合成スキームに従って、合成した。得られた分子 **1a**~**c** 溶液 ESR 測定の結果、ニトロニルニトロキシド部位間に磁氣的相互作用が存在することを確認した。また、CV や UV など種々の物性測定も行った。



ニトロキシドを置換基とするテトラフェニルエチレンの

酸化還元反応による分子内スピントランス

(京大院工) ○中野義明・伊藤彰浩・田中一義

テトラフェニルエチレンは酸化還元反応により劇的に分子構造が変化することが知られており、この骨格にラジカル置換基を導入した際には酸化還元反応に伴うテトラフェニルエチレン骨格の構造変化によりラジカルスピンの磁氣的相互作用を変化させることができると考えられる。今回は、テトラフェニルエチレン骨格に *tert*-ブチルニトロキシドを導入したジラジカル **1** を合成し、その中性状態と酸化状態の電子状態を理論的・実験的に検討した。

1 の電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリー法により検討したところ、**1** は 0、0.25、0.49 V (vs Fc/Fc⁺) に可逆な酸化還元波を示した(Figure 1)。

次に、**1** の酸化前後の ESR スペクトル

を測定したところ、酸化前は三重項種の微細構造を持つスペクトルを与え(Figure 2 (a))、スピン間距離の異なるシス体とトランス体の混合物であることを示唆している。また、半磁場吸収も観測できた。一方、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートによる酸化後は三重項種の微細構造および半磁場吸収が消失した(Figure 2 (b))。また、UB3LYP 法をもちいた分子軌道計算の結果、中性状態とジカチオン状態でラジカル間の交換相互作用が大きく変化することが分かった。

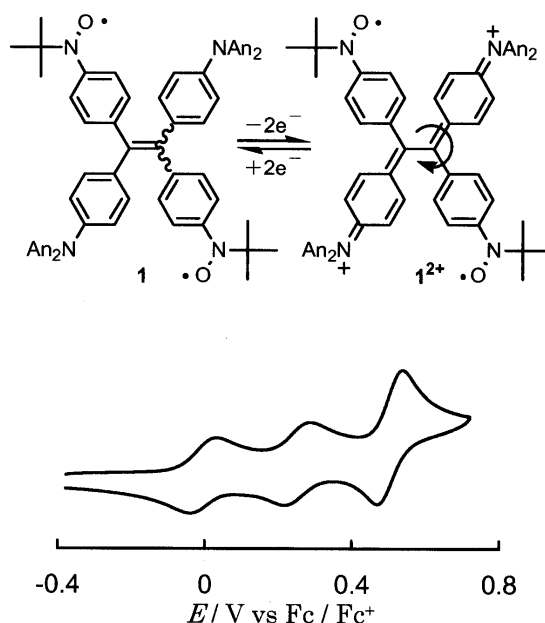


Figure 1. Cyclic voltammogram of 1 mM **1** in PhCN containing 0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ at 25 °C.

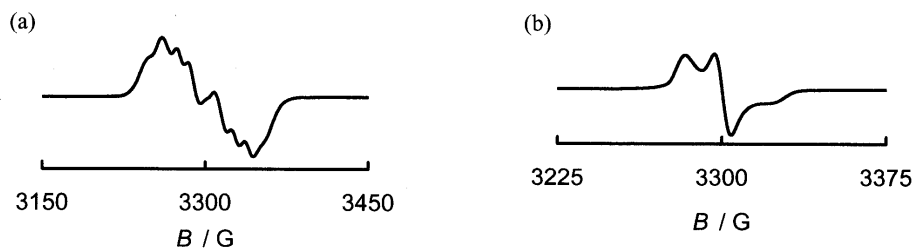


Figure 2. X-band ESR spectra of **1** at -150 °C (a) in toluene before oxidation and (b) in toluene / *n*-butyronitrile (1 : 1) after oxidation.

ジシアノピラジノキノキサリン誘導体の合成とFET特性

(東工大総理工・分子研)

○西田純一・那日蘇・村井 潮・藤原栄一・多田博一・

戸村正章・山下敬郎

電子輸送剤や *n*-型半導体材料として高い電子親和性を有する新規な電子受容体が重要である。現在までに開発されている有機電子受容体の材料となる化合物は、電子供与体の材料となる化合物に比べて種類が少なく、また有機電界効果トランジスタ(FET)に用いた場合に *n*-型を示す化合物は種類が少ないのが現状である。有機 FET 素子で *n*-型特性を示す化合物としては含フッ素アルキル置換基のついたチオフェンオリゴマーやナフタレンテトラカルボキシジイミド誘導体等の限られた例が報告されている。我々は、ジシアノピラジノキノキサリン誘導体が高い電子受容性と熱的安定性を有すること、また置換基の導入や縮合ベンゼン環の導入により電子状態や分子間相互作用を調整でき、これらが有機 FET 特性を示すことを報告する。

ジシアノピラジノキノキサリン誘導体 **1-2** は、 σ -ジアミノベンゼン類と 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノピラジンの縮合反応で得られるジアミノ体をジクロロジシアノキノン(DDQ)で酸化して得られた。化合物 **3** は 2,3-ジアミノ-5,6-ジシアノピラジンとフェナントレン-9,10-ジオンとの縮合反応で合成した。X線構造解析から分子の高い平面性と、主にヘリングボーン型のスタックが形成されることが明らかになった。酸化還元電位の測定から、二つの可逆な 1 電子還元波を示す強力な電子受容体であることが明らかになった。縮合ベンゼン環が伸びた **2** の還元電位は **1a** よりも約 0.13 V 上昇し、芳香環の拡張によって電子受容性が強くなることが明らかになった。紫外可視吸収スペクトルにおいて、**2** は分子内電荷移動に由来する弱い幅広の長波長の吸収を示した。メトキシ基は、置換する場所によって物性に大きな変化が現れた。真空蒸着法により FET を作成し (ボトム電極 Au, Al)、分子のキャリア移動度を求めた。移動度は 10^{-6} - 10^{-8} cm²V⁻¹s⁻¹ とそれ程高くはないが、これらの化合物のすべてがきれいな *n*-型の FET 特性を示し修飾を加えることでさらに特性が向上されることが期待された。

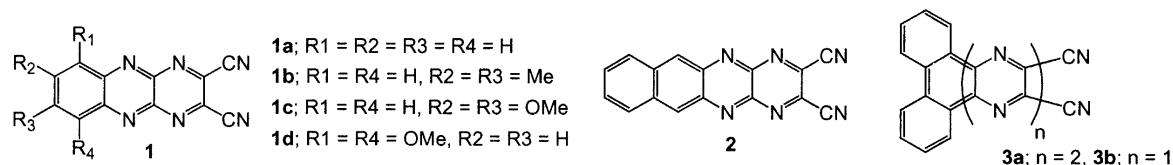


Table Physical properties^{a)} and mobilities^{b)}

	E_1^{red}	E_2^{red}	E_1^{ox}	$\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$	mobility, cm ² /Vs
1a	-0.03 V	-0.87 V		398(4.45)	3.6×10^{-6}
1b	-0.12 V	-0.88 V		411(4.45)	1.0×10^{-8}
1c	-0.27 V	-0.98 V		427(4.45)	2.1×10^{-7}
1d	-0.07 V	-0.93 V	+1.48 V	394(4.00), 567(2.92)	2.5×10^{-7}
2	+0.10 V	-0.66 V		451(4.14), 631(2.96)	2.2×10^{-6}
3a	-0.20 V	-0.98 V		435(4.43)	9.6×10^{-7} ^{b)}
3b	-1.01 V			388(3.94)	-

a) In CH₂Cl₂, b) This FET was fabricated on Al bottom electrode.

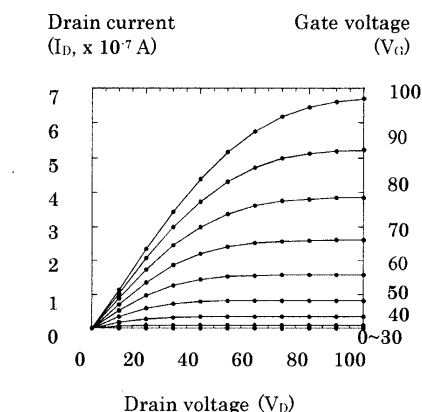
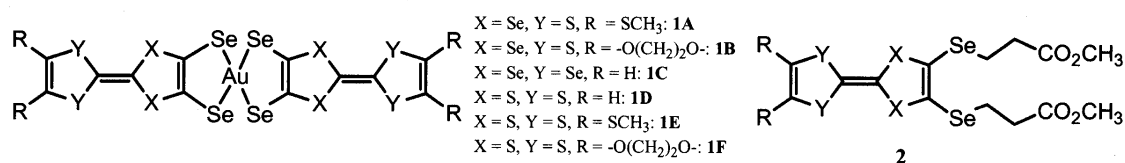


Fig. Source-drain current (I_D) versus drain voltage (V_D) for an OFET-based on **1a**.

TTF ジチオレート類縁体を配位子とする金錯体の合成と性質

(京大院工) ○西田元哉・御崎洋二・田中一義

TTF ジチオレート金属錯体($M(dt)_2$)は、単一成分分子性金属を形成する等、新しい分子性導体を開発する上で近年注目を集めている¹⁾。一方、当研究室では TTF ジチオレート配位子を有する金錯体($Au(dt)_2$)がドナーとして働き、TCNQ と高伝導性の電荷移動錯体を形成することを見出している²⁾。本研究では、バンド幅の増大のために TTF ジチオレートの一部、または全ての硫黄原子をセレン原子に置換した配位子を有する金錯体 **1A**–**1F** を合成し、その性質について検討したので報告する。



1A–**1F** は、**2** を THF-メタノール中、ナトリウムメトキシドで処理した後、テトラヘキシルアンモニウムブロミドおよびテトラクロロ金(III)酸ナトリウム二水和物と反応させることにより、テトラヘキシルアンモニウム塩($(THA)_n$ **1**: $n = 0.3 - 1$)として得られた。

サイクリックボルタンメトリー法を用いて(THA)_n**1A** – (THA)_n**1C** の電気化学的性質を調べたところ、(THA)_n**1A** は 2 対の可逆的な酸化還元波が -0.37 V、0.46 V (V vs. Fe^+/Fe , benzonitrile)に、1 対の不可逆な酸化還元波が 1.03 V に観測された。一方、(THA)_n**1B**、(THA)_n**1C** ではそれぞれ 1 対の可逆的な酸化還元波が -0.49 V、-0.41 V に観測された。また、**1A** – **1C** のテトラヘキシルアンモニウム塩を TCNQ と混合したところ、**1A** は 1 電子酸化により中性錯体となり、**1B**、**1C** では TCNQ との電荷移動錯体が得られた。これらの加圧成型試料における伝導度を測定したところ、**Table 1** のような値が得られた。**1B**、**1C** は TCNQ と電荷移動錯体を形成することにより、高伝導性を示し、半導体ではあるが、比較的小さな活性化エネルギーを示した。

Table 1. Electrical Conductivity of the TCNQ Complexes

Donor	D : A ^a	$\sigma_{\text{eff}} / \text{Scm}^{-1}$ ^b	E_3 ^a
1A	1 : 0	3.0×10^{-2}	0.093
1B	11 : 1	4.5	0.037
1C	14 : 1	6.6	0.042

^a Determined based on elemental analysis.

^b Measured on a compressed pellet by a four-probe technique.

¹⁾田中、小林ら, *Science*, **2001**, 291, 285. ²⁾御崎ら, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, 343, 59.

高次拡張型 TTP 分子系の合成

京大院工 ○久保亜依子 御崎洋二 田中一義

【序】

我々はこれまでに、二分子のテトラチアフルバレン (TTF) が融合した 2,5-ビス(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3,4,6-テトラチアペンタレン (BDT-TTP) とその誘導体が低温まで金属的なカチオンラジカル塩を数多く与えることを見出している¹。一方、三分子以上の TTF やその類縁体が融合した高次 TTP 系分子は、有機導体の構成成分分子としての興味に加え、将来的に分子エレクトロニクスに向けた分子パーツとしても興味を持たれる。本研究では、チオフェンを挿入した拡張型 TTF をユニットとした高次拡張型 TTP ($n=2, 4, 6$) の合成に成功したので報告する。

【結果と考察】

四量体 **2c** は、Scheme1 に従って合成された。まず、アルデヒド **5c** と 1,3-ジチオール-2-チオン **6** を toluene 中ホスファイトカップリングさせて **7c** を得る。これを THF 中、BuLi または LDA でチオフェンジアルデヒド **8** と反応させることにより合成された **9c** とした後、**6** と toluene 中ホスファイトカップリングさせることにより **10c** を得た。最後に **10c** と THF 中、**9c** を BuLi または LDA で処理することにより **2c** が 67% の収率で得られた。

一方、**1**, **3**, **4** の合成は Scheme 2 に従って行った。

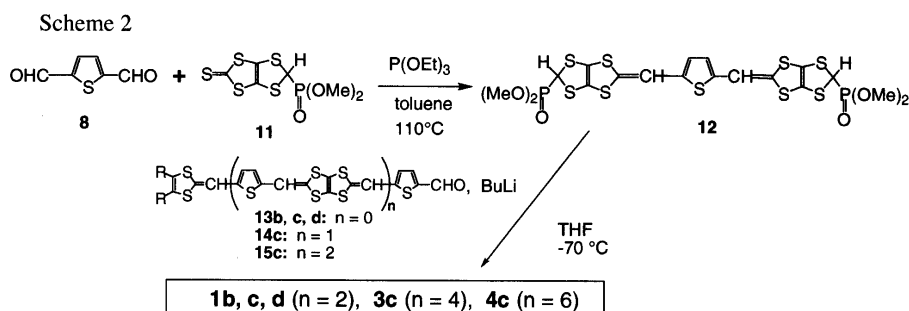
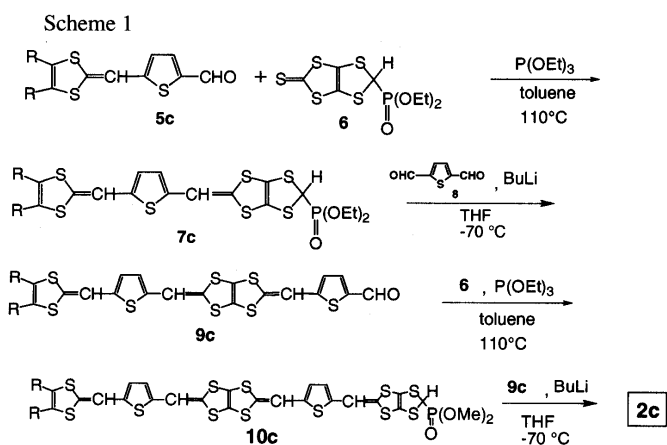
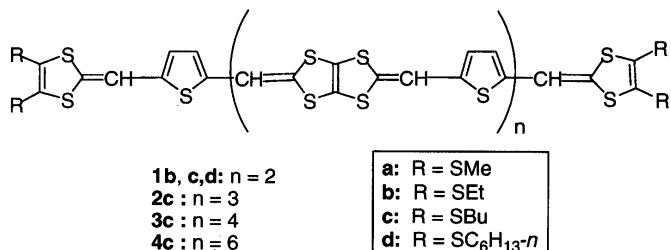
アルデヒド **8** と **11** を toluene 中 $P(OEt)_3$ でホスファイトカップリングさせることにより **12** が 36% の収率で得られた。次に、**13** とアルデヒド **16** を THF 中、BuLi で処理することにより、三量体 **1b**, **d** がそれぞれ 35%, 63% で得られた。同様にして **14** と **12** の反応により五量体 **3c** が 63% の収率で、**15** と **12** の反応により、七量体 **4c** が 29% の収率で得られた。

得られたドナーの **1d** の電気化学的性質を CV 法で検討した。二量体 ($n=1$) の時には 4 つの 1 電子酸化波が観測されるのに対し、**1d** では、0.03(2e), 0.22(2e),

0.53(1e), 0.66(1e)V (V vs. Ag/Ag^+ in PhCN 25°C) にブロードな 2 つの 2 電子酸化波と 2 つの 1 電子酸化波が観測される。これはジカチオン状態における陽電荷が広い共役系に非局在化していることを示唆している。五量体 **5c**, 七量体 **6c** でも観測される酸化波はブロードなものであった。UV-vis スペクトルでは、最長波長の極大が約 485nm あたりに見られ拡張 TTF の数の増大による、波長のシフトは見られなかった。

【参考文献】

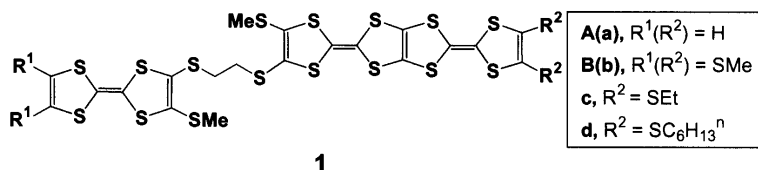
- 1) Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, S. Koyanagi, T. Yamabe and M. Shiro, *Chem. Lett.*, **1992**, 2321; Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori and S. Tanaka, *ibid.*, **1994**, 1653 2) Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori and S. Tanaka, *Angew. Chem., Int., Ed. Engl.*, **34**, 1222 (1995)



TTF と BDT-TTP から成る二量化ドナーの合成と性質
(京大院工・JST-CREST) ○村上康浩・山中透・笛野博之
・御崎洋二・田中一義

[序]

BDT-TTP やその類縁体は S-S 接触による二次元的な分子間相互作用により、低温まで金属的なカチオンラジカル塩を与えやすいことが明らかになっている。このような BDT-TTP のダイマーは、結晶構造を形成する際に平面構造のみならず様々な形をとり、スルースペース、スルーボンドといった分子内相互作用による新しい電子構造を持つ物質の発見が期待される。本研究では、TTF 骨格と BDT-TTP 骨格をエチレンジチオ鎖で架橋したダイマー **1** の合成を行い、それらの電気化学的性質について検討したので報告する。



[結果と考察]

合成した **1** とその比較物質について、CV 法により得られた酸化還元電位を Table 1 に示す。

1Ac, **1Ad** は 6 対の酸化還元波を示し、これらの波はいずれも一電子移動過程に対応すると思われる。これに対し、**1Aa** は E_1 と E_2 、**1Bd** は E_3 と E_4 の酸化還元波が各々重なり、二電子酸化還元波として観測された。**1Ac**, **1Ad** は **14** と E_1 がほぼ等しく、**1Bd** は **13**, **15** と同程度である。また **1Ad** と **1Bd** を比べると、TTF 部位に SMe 基を導入することにより、TTF の場合ほどではないが E_1 値が 0.05V 高くなっている。**1Ac** と **14** の E_1 値の一致と TTF 部位の置換基効果から考えて、生成したカチオンラジカル中における陽電荷は主に TTF 部位に分布していると思われる。 E_2 においては、TTF 部位の置換基依存性がないことより、TTP 部位が第二酸化還元過程に寄与しており、二つの電荷同士の反発により、分子全体は不安定化され、対応する **13** の E_1 に比べ高くなっていると考えられる。 $E_3 \sim E_6$ についても同様の解釈により、対応する比較物質の電位と比べ高くなっていると思われる。**1Aa** と **12**, **14** を比較すると、**12**, **14** の E_1 値が **1Aa** とほぼ等しいことから、溶液中では TTF 部位と TTP 部位の間の相互作用は弱いと言える。

1Aa : TCNQ = 4:5 錯体を作成し、加圧形成ペレットを用いた伝導度測定を行った。常温伝導度 0.18 Scm^{-1} の電気伝導性を示す半導体であった。

Table 1. Redox Potentials of **1** and Their Related Compounds (V vs. Fc/Fc^+ , in PhCN containing 0.1 M Bu_4NPF_6)

	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
1Aa	0.03		0.28	0.39	0.61	0.76
1Ac	0.00	0.09	0.30	0.39	0.60	0.76
1Ad	0.01	0.09	0.31	0.38	0.61	0.75
1Bd	0.06	0.10		0.35	0.60	0.75
12	0.02	0.26	0.58	0.73		
13	0.06	0.25	0.52	0.64		
14	-0.01	0.36				
15	0.05	0.36				

