

Studies on Synthesis and Properties of Azulene Derivatives

成田, 昌弘

<https://hdl.handle.net/2324/4474930>

出版情報 : 九州大学, 2020, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



アズレン誘導体の合成と物性に関する研究

Studies on Synthesis and Properties of Azulene Derivatives

成田昌弘

2021

**Department of Chemistry, Graduate School of Science
Kyushu University**

目次

第1章 アズレンの総合的な研究背景

1-1	アズレンの合成法と特異な物性	1
1-2	参考文献.....	8

第2章 ハロゲン化銅を用いた 2-ボリルアズレンの新規イプソハロゲン化反応の開発

2-1	アズレンの置換反応に関する研究背景.....	11
2-2	ボリルアズレン類のイプソハロゲン化反応.....	17
2-3	結論.....	24
2-4	実験項	25
2-5	参考文献.....	46

第3章 アズレンで構成されるヘリセンとそのカチオンラジカルの合成と物性

3-1	ヘリセンのラジカル種に関する研究背景.....	49
3-2	中性ヘリセン(AIBTh)の合成と物性.....	64
3-3	ヘリセンカチオンラジカル (AIBTh⁺)の合成と物性	72
3-4	結論	85
3-5	実験項	86
3-6	参考文献	138

第4章 総括.....144

論文目録及び別刷.....	147
---------------	-----

謝辞

第1章 アズレンの総合的な研究背景

1-1 アズレンの合成法と特異な物性

アズレン **1-1** は非ベンゼノイド系芳香族化合物の一種であり、五員環と七員環が縮環した特徴的な構造を有する。その歴史は古く、起源は 15 世紀にまでさかのぼる。そのころよりキク科の一年草であるカモミールの花弁から水蒸気蒸留によって青い精油が得られることが知られており、1863 年にはイギリスの調香師である Piesse によって、スペイン語の「azul(青)」にちなんで「azulene」という名称が考案された^[1]。後の研究の成果で、青色の成分は五員環と七員環で構成される構造を有していることが明らかになり、最も単純なその骨格がアズレンと呼ばれることとなる。他にも自然界にはアズレン骨格を有する化合物が存

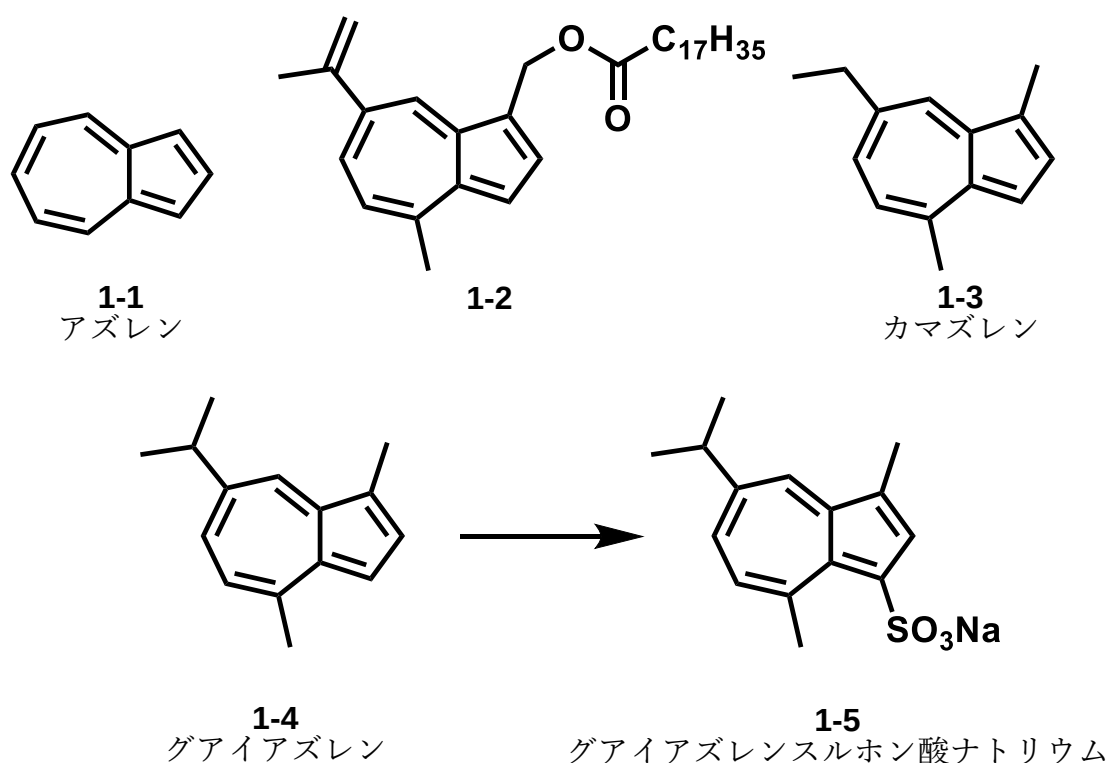
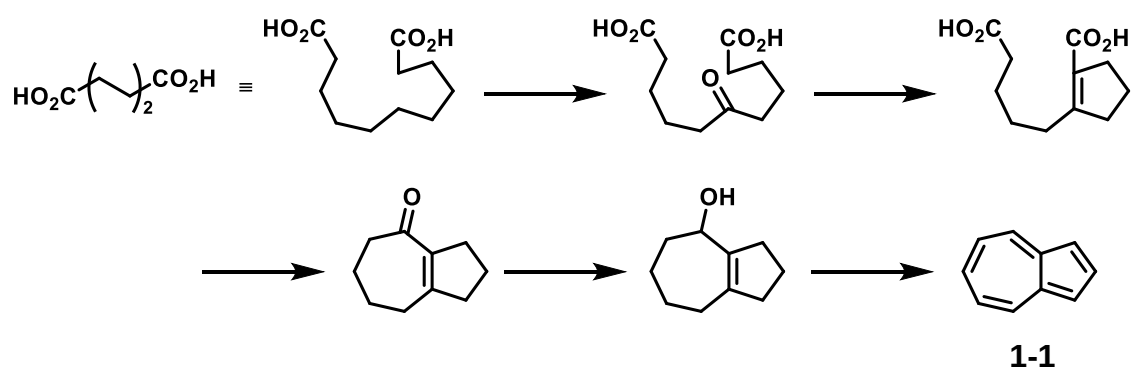


Figure 1-1. アズレン誘導体の構造

在しており，食用キノコとして知られるルリハツタケ(学名：*Lactarius indigo*)にはステアリン酸エステル基を有するアズレン誘導体 **1-2** が含まれている^[2]。

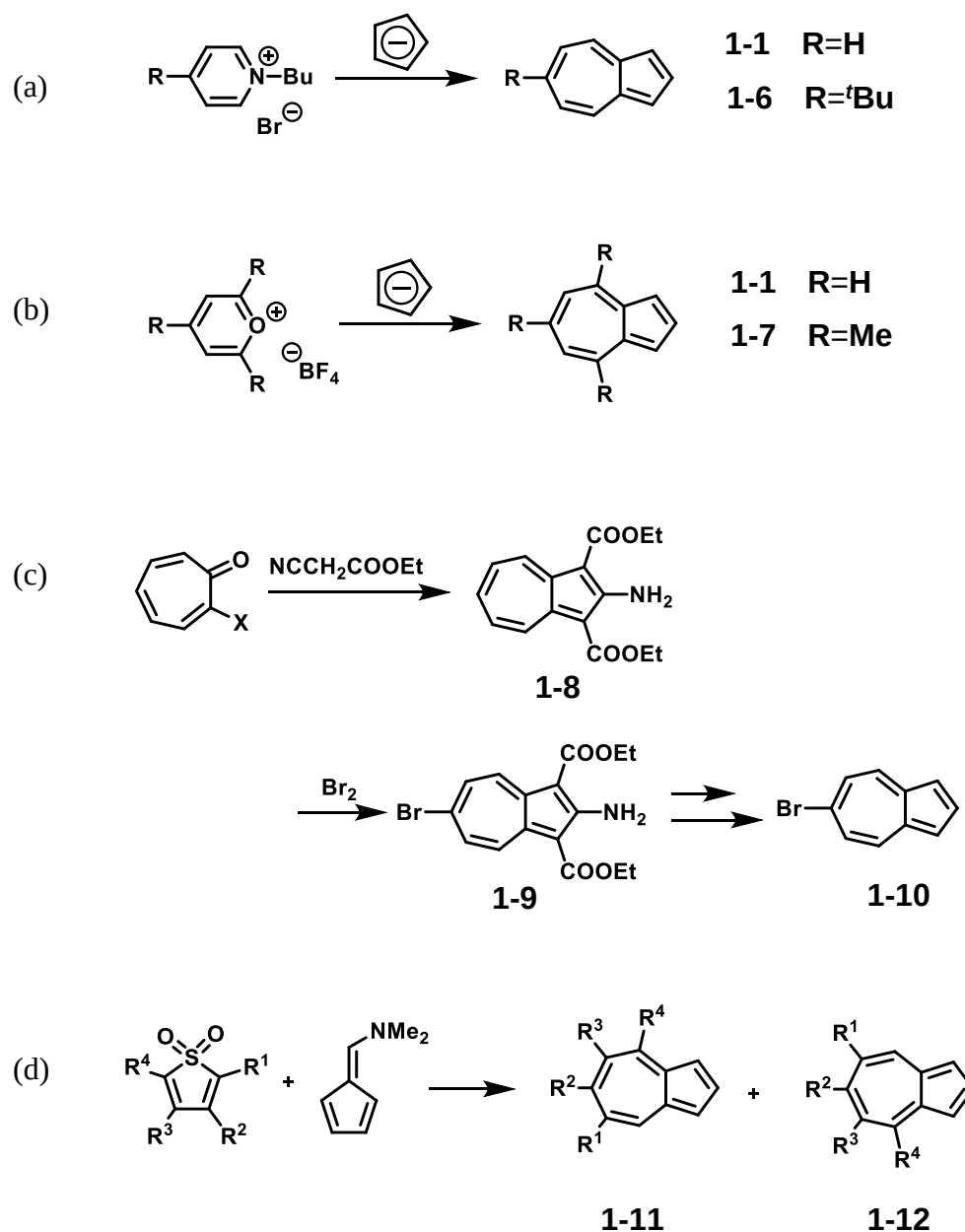
今日において様々なアズレン誘導体が知られているが，その中でもアルキルアズレン類には薬理活性を示すものが多い．先に示したカモミールから得られる青い精油にはアルキルアズレンの一種であるカマズレン **1-3** が含まれており，それには抗炎症作用があることが知られている^[3]．また，グアイアック(ユソウボク)樹脂より得られるグアイオールに脱水・脱水素処理を施すことで得られるグアイアズレン **1-4**^[4]にも抗炎症作用・抗菌作用が有り，スルホニル化することによって水溶性を付加したグアイアズレンスルホン酸ナトリウム **1-5** は現在でもうがい薬や目薬に利用されている^[5]。

構造が明らかになってからアズレンはその薬理活性や特異な性質に興味を持たれ，合成法が多く報告されている．Plattner らは 1937 年に初めて無置換アズレンの合成を報告した(Scheme 1-1)^[6]．今日では様々な手法によってアズレン骨格が構築可能であり，無置換のみならず，様々な置換基を導入したアズレンを合成可能である(Scheme 1-2)．Hafner らが発表したピリジニウムイオン^[7]やピリリウムイオン^[8]を用いる方法(a, b)はワンポットで **1-1** を得られるばかりでなく，アルキルピリジニウムやアルキルピリリウムを用いると七員環部にアルキル基を有するアズレン誘導体 **1-6**, **1-7** を合成可能である．Nozoe らによるトロポロン誘



Scheme 1-1. アジピン酸からのアズレン合成

導体から合成する方法(c)^[9]では、五員環部にエステルとアミノ基を有する **1-8**, **1-9** を経由し、最終的には 6 位にハロゲンを導入したアズレン **1-10** を得ることができる。アルキルジオキサチオフェンを用いた反応(d)では[6+4]付加環化を経て七員環部にアルキル基を有するアズレン誘導体 **1-11**, **1-12** の混合物を合成可能である^[10]。



Scheme 1-2. アズレン誘導体の合成法

アズレンはその特徴的な電子構造に由来する、特異な物性を有している。まず分子軌道に関しては、最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位は構造異性体であるナフタレンと比較して著しく低く、逆に最高被占軌道(HOMO)のエネルギー準位は高い(Figure 1-2)。そのため、無色透明のナフタレンとは対照的に可視領域に吸収帯を示し、固体、溶液状態でアズレンは鮮やかな青色を呈する(Figure 1-3)。また、分子軌道の分布に着目すると、HOMO の係数は主に 1, 3, 5, 7 位, LUMO の係数は 2, 4, 6, 8 位で高くなっており、置換基効果によるアズレンの呈色の

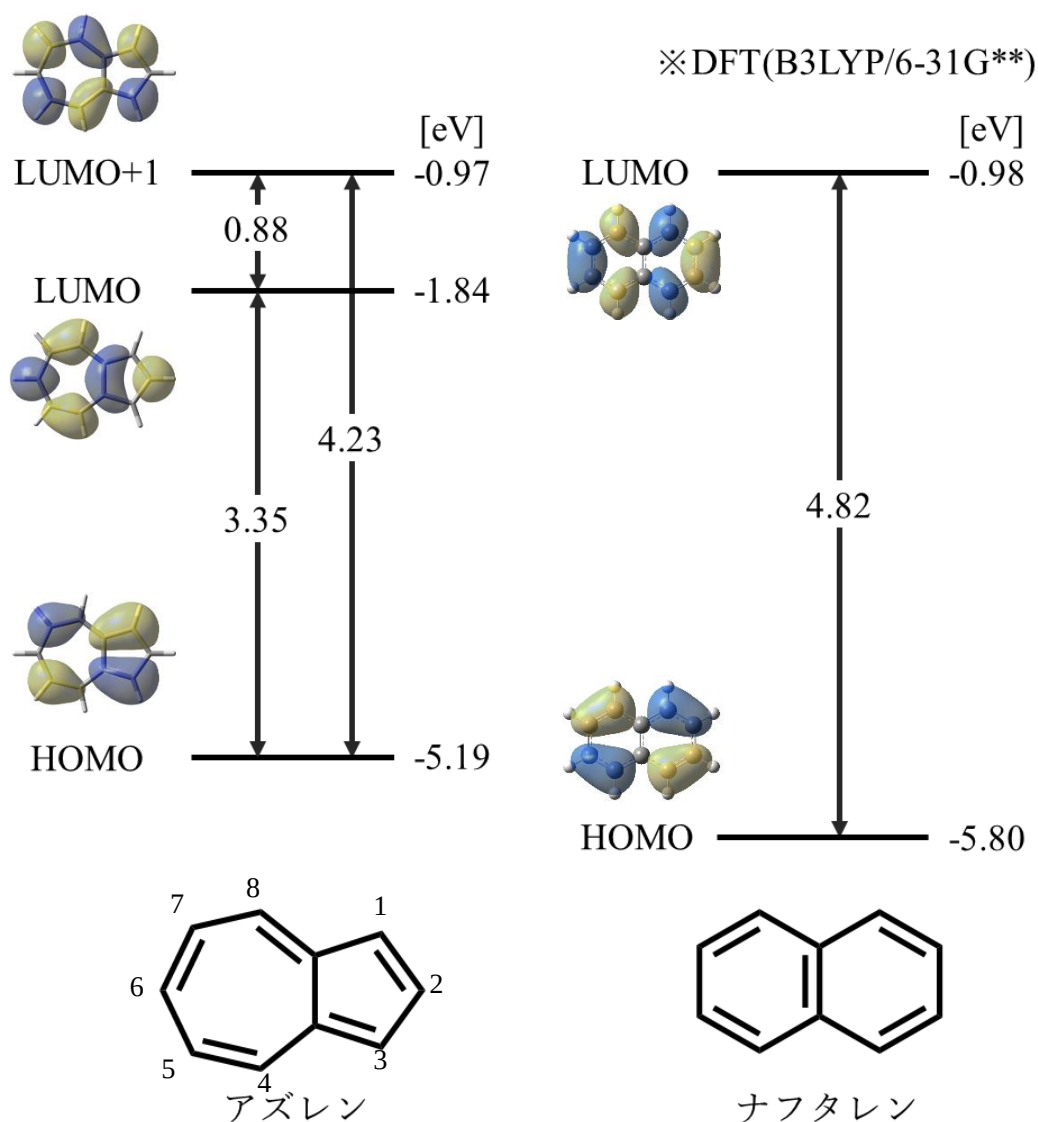


Figure 1-2. アズレンとナフタレンの分子軌道

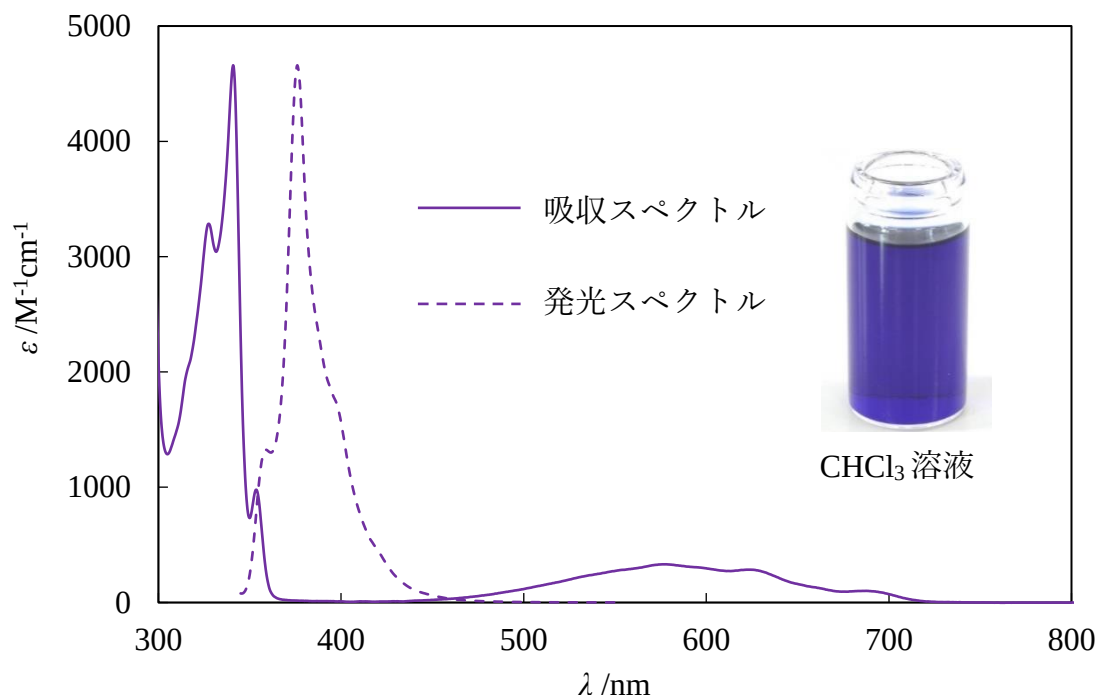


Figure 1-3. アズレンの吸収-蛍光スペクトル

変化はこの特徴的な形のフロンティア軌道に支配されている。例えば 1 位に電子求引性基を導入した場合は HOMO のエネルギー準位が降下して可視部の吸収帯が浅色シフトし、逆に電子供与性基を導入すると深色シフトする。このような吸収帯の波長変化に関する傾向は古くから知られており、アズレン骨格に結合したアルキル基の置換位置が吸収帯に及ぼす効果に関する経験則が Plattner らによって明らかにされている^[11]。以上のような置換基とその置換位置が吸収帯に与える効果は、アズレン誘導体の吸収波長を決めるための極めて重要な要素である。

残念ながらアズレンの可視部の吸収帯は $500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の弱い吸収であるが、 400 nm よりも短波長の領域には $4500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の強く鋭い吸収を有している (Figure 1-3, 実線)。この吸収は HOMO から LUMO+1 への電子励起に帰属される遷移($S_0 \rightarrow S_2$)に起因する。基底状態(S_0)と第二励起一重項状態(S_2)のエネルギー差はナフタレンの HOMO-LUMO 遷移と同等であり、これによる吸収波長自体は特

段珍しいものではない。しかし、アズレンは S_1 - S_2 間のエネルギー差が大きいため、 S_2 に励起された分子は S_1 を経由する熱失活を起こしづらく、 $S_2 \rightarrow S_0$ の蛍光を示す (Figure 1-3, 破線)^[12]。この蛍光性は Kasha 則に従わない極めて珍しいものであり、広く知られているアズレンの特異な性質の一つである。無置換のアズレンの蛍光量子収率は 1% 未満と小さいが、近年ではヘテロ原子の効果や酸性条件下におけるプロトン化反応を利用することで、アズレン骨格の蛍光を増強することに成功した例が報告されてきている^[13]。

また、シクロペンタジエニルイオンとトロピリウムイオンの構造的寄与の存在により、アズレンの五員環部は負に、七員環部は正に分極している。そのため、ヘテロ原子を含まない単純な炭化水素骨格でありながら、分子の C_2 対称軸に沿って $1.0(\pm 0.05)$ D の双極子モーメントを有している (Figure 1-4)^[14]。

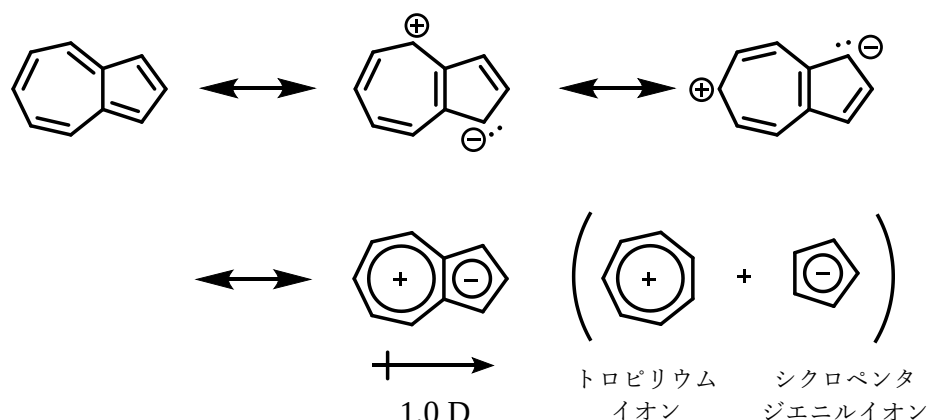


Figure 1-4. アズレンの共鳴構造

以上に示す通りアズレンはベンゼノイド系芳香族化合物には無い特異な性質を色々と有している。そのため近年では、抗腫瘍薬^[15]、非天然型アミノ酸^[16]、非線形光学材料^[17]、近赤外吸収・発光色素^[18]、有機半導体^[19]、ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料^[20]などに応用されている (Figure 1-5)。アズレン骨格を有する機能性分子は他にも多数報告されており、その分野は多岐に渡る^[21]。

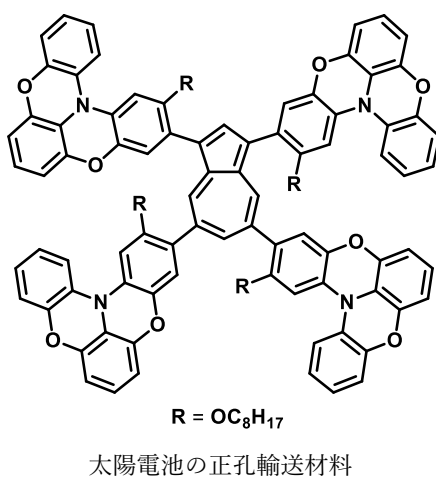
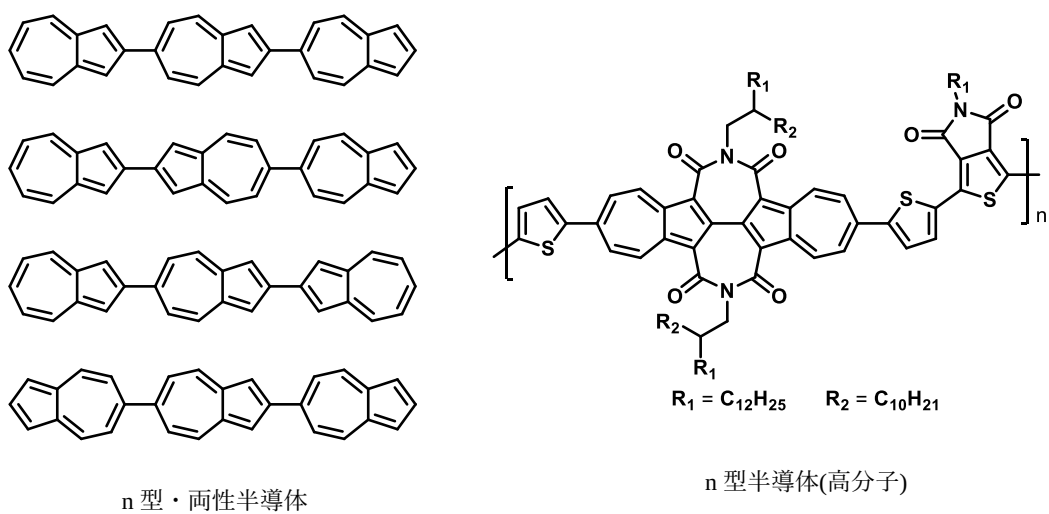
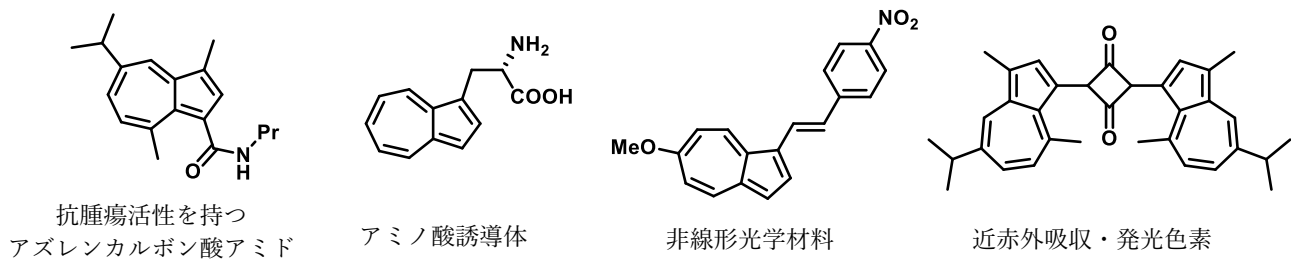


Figure 1-5. アズレン骨格を含む機能性分子

1-2 参考文献

- [1] S. Carret, A. Blanc, Y. Coquerel, M. Berthod, A. E. Greene, J.-P. Deprés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5130.
- [2] A. D. Harmon, K. H. Weisgraber, U. Weiss, *Experientia* **1980**, *36*, 54.
- [3] (a) S. T. Deyrup, D. C. Swenson, J. B. Gloer, D. T. Wicklow, *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 608. (b) S. Irmisch, S. T. Krause, G. Kunert, J. Gershenzon, J. Degenhardt, T. G. Köllner, *BMC Plant Biol.* **2012**, *12*, 84.
- [4] (a) L. Dolejs, A. Mironov, F. Sorm, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *18*. (b) S. L. Steelman, F. J. Lindseth, Patent **1956**, US2734931. (c) W. T. House, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 639.
- [5] (a) S. Okabe, K. Takeuchi, K. Honda, M. Ishikawa, K. Takagi, *Oyo Yakuri* **1975**, *9*, 31. (b) T. Yanagisawa, K. Kosakai, T. Tomiyama, M. Yasunami, K. Takase, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 3355.
- [6] P. A. Plattner, A. S. Pfau, *Helv. Chim. Acta.* **1937**, *20*, 224.
- [7] K. Hafner, K. Kaiser, *Org. Synth. Coll. Vol. 5*, **1973**, 1088.
- [8] K. Hafner, K.-P. Meinhardt, *Org. Synth. Coll. Vol. 7*, **1990**, 15.
- [9] (a) T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, Y. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1179. (b) T. Nozoe, K. Takase, M. Kato, T. Nogi, *Tetrahedron.* **1971**, *27*, 6023.
- [10] D. Mukherjee, L. C. Dunn, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 251.
- [11] P. L. Plattner, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 910.
- [12] (a) H. J. Griesser, U. P. Wild, *Chem. Phys.* **1980**, *52*, 117. (b) K. Veys, D. Escudero, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 7228.
- [13] (a) T. Shoji, S. Sugiyama, Y. Kobayashi, A. Yamazaki, Y. Ariga, R. Katoh, H. Wakui, M. Yasunami, S. Ito, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1485. (b) H. Xin, J. Li, X. Yang, X. Gao, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 70. (c) L. C. Murfin, M. Weber, S. J. Park,

- W. T. Kim, C. M. Lopez-Alled, C. L. McMullin, F. Pradaux- Caggiano, C. L. Lyall, G. Kociok-Köhn, J. Wenk, S. D. Bull, J. Yoon, H. M. Kim, T. D. James, S. E. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19389.
- [14] (a) G. W. Wheland, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **1964**, *17*, 264. (b) A. G. Anderson Jr., B. M. Steckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4941.
- [15] (a) T. Wada, R. Maruyama, Y. Irie, M. Hashimoto, H. Wakabayashi, N. Okudaira, Y. Uesawa, H. Kagaya, H. Sakagami, *in vivo* **2018**, *32*, 479. (b) M. Uehara, H. Minemura, T. Ohno, M. Hashimoto, H. Wakabayashi, N. Okudaira, H. Sakagami, *in vivo* **2018**, *32*, 541.
- [16] (a) T. Murafuji, Y. Tasaki, M. Fujinaga, K. Tao, S. Kamijo, K. Ishiguro, *Synthesis* **2017**, *49*, 1037. (b) E. J. Watkins, P. J. Almhjell, F. H. Arnold, *ChemBioChem* **2020**, *21*, 80.
- [17] (a) M. Mgalska-Zalas, Y. El kouari, S. Touhtouh, *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1639. (b) G. Iftime, P. G. Lacroix, K. Nakatani, A. C. Razus, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6853. (c) A. E. Asato, R. S. H. Lie, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *37*, 419.
- [18] (a) Y. Zhou, Y. Zhuang, X. Li, H. Ågren, L. Yu, J. Ding, L. Zhu, *Chem.–Eur. J.*, **2017**, *23*, 7642. (b) E. C. P. Smits, S. Setayesh, T. D. Anthopoulos, M. Buechel, W. Nijssen, R. Coehoorn, P. W. M. Blom, B. de Boer, D. M. de Leeuw, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 734. (c) P. H. Wöbkenberg, J. G. Labram, J.-M. Swiecicki, K. Parkhomenko, D. Sredojevic, J.-P. Gisselbrecht, D. M. de Leeuw, D. D. C. Bradley, J.-P. Djukic, T. D. Anthopoulos, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3673.
- [19] (a) Y. Yamaguchi, M. Takubo, K. Ogawa, K. Nakayama, T. Koganezawa, H. Katagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11335. (b) H. Xin, J. Li, C. Ge, X. Yang, T. Xue, X. Gao, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 975. (c) H. Xin, C. Ge, X. Jiao, X. Yang, K. Rundel, C. R. McNeill, X. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1322.
- [20] H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y.

Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656.

- [21] (a) H. N. Zeng, Z. M. Png, J. Xu, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1904. (b) H. Xin, X. Gao, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945. (c) J.-X. Dong, H.-L. Zhang, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1097. (d) S. J. Webster, C. M. López-Alled, X. Liang, C. L. McMullin, G. Kociok-Köhn, C. L. Lyall, T. D. James, J. Wenk, P. J. Cameron, S. E. Lewis, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 992. (e) T. Koide, M. Takesue, T. Murafuji, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, K. Terai, M. Suzuki, H. Yamada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, F. Tani, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1010. (f) Y. Sasaki, M. Takase, T. Okujima, S. Mori, H. Uno, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1900. (g) C. Yang, K. S. Schellhammer, F. Ortmann, S. Sun, R. Dong, M. Karakus, Z. Mics, M. Löffler, F. Zhang, X. Zhuang, E. Cánovas, G. Cuniberti, M. Bonn, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3920. (h) T. Tang, T. Lin, F. Wang, C. He, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 8716.

第2章 ハロゲン化銅を用いた 2-ボリルアズレンの新規イプソハロゲン化反応の開発

2-1 アズレンの置換反応に関する研究背景

2, 6 位に置換基を有するアズレン誘導体は, 第1章で挙げたアズレン骨格の C_2 対称軸に平行に存在する双極子モーメントを最大限に活かす分子として極めて重要であり (Figure 2-1), 2 位及び 6 位において高反応性の置換基を有するアズレン誘導体は, そのような分子の反応前駆体として利用可能である. しかし, 置換位置により HOMO, LUMO の係数が著しく異なる点や, 特有の分極構造が影響することで, アズレンは一般のベンゼノイドとは異なる反応性を有しており, その骨格の任意の位置へ置換基を導入することは非常に困難である.

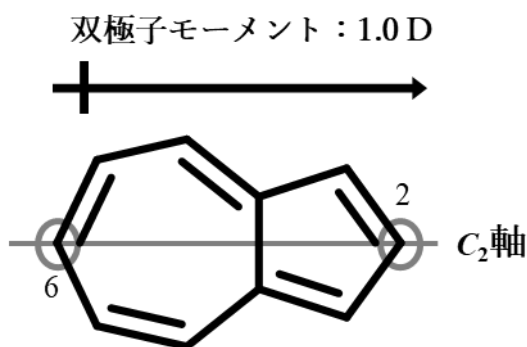
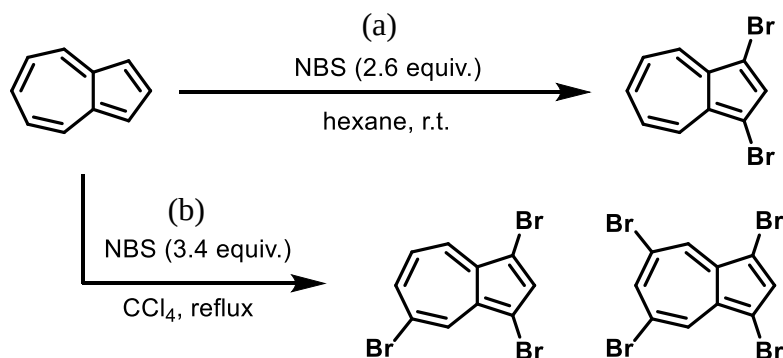


Figure 2-1. アズレンの双極子モーメントと C_2 対称軸

そもそも, アズレン骨格の中で最も電子密度が高い炭素原子は HOMO の係数が大きい 1, 3 位であり, N-ブロモスクシンイミド (NBS) などの一般的な臭素化剤を室温で用いると, 芳香族求電子置換反応を経て選択的に 1,3-ジブロモアズレンを得ることができる (Scheme 2-1, a)^[1]. また, 無置換のアズレンに対して高温の条件で臭素化剤を作用させると, 1 位と 3 位の臭素化に続いて同じく HOMO の係数が大きい 5, 7 位が臭素化された 1,3,5-トリブロモアズレンや 1,3,5,7-テトラブロモアズレンを得ることができるが^[2], この手法の都合上 1, 3 位を先に反応させ

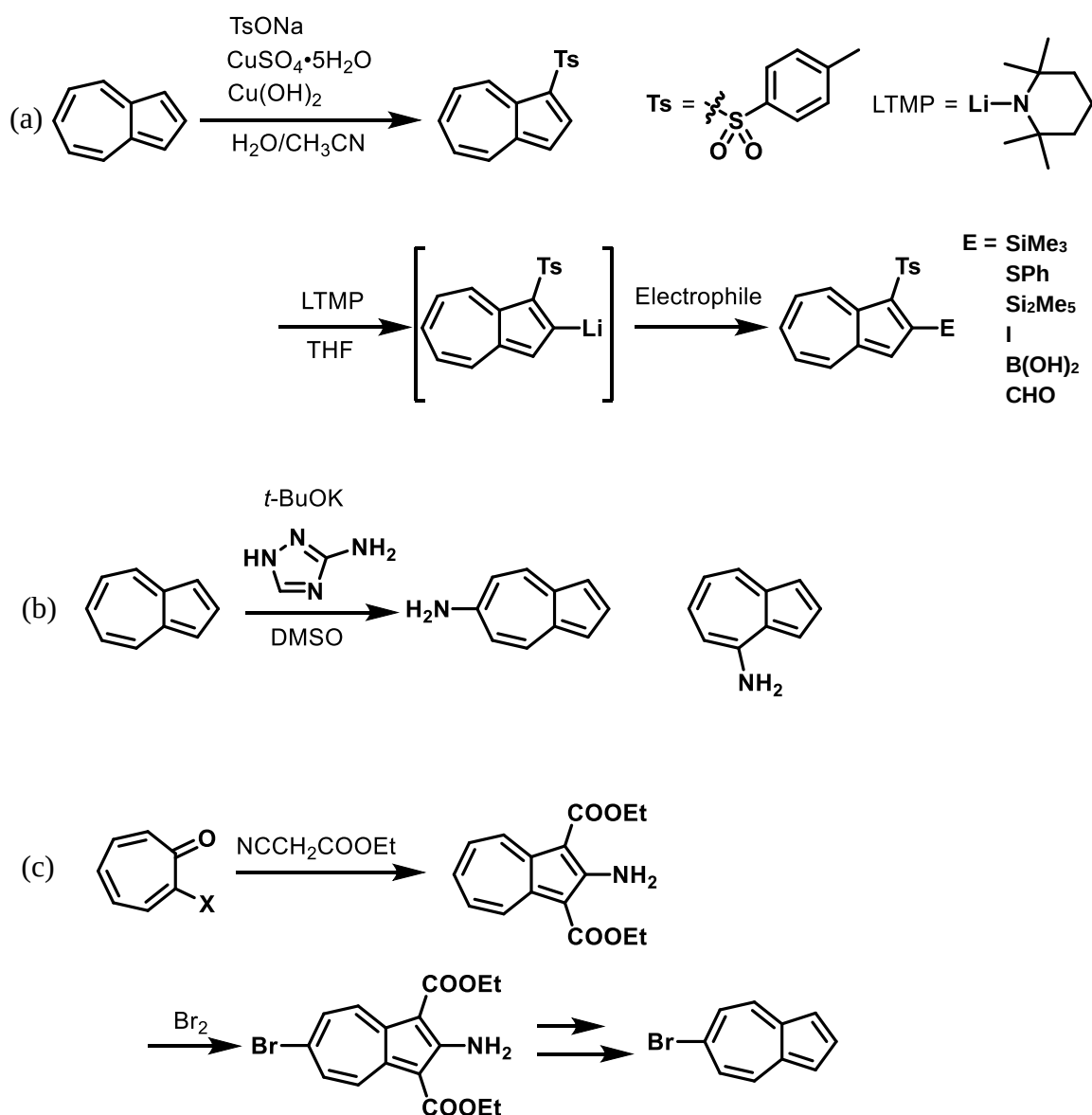


Scheme 2-1. NBS によるアズレンの臭素化反応

ておく必要があるため、5, 7 位のみを選択的に修飾することは不可能である (Scheme 2-1, b).

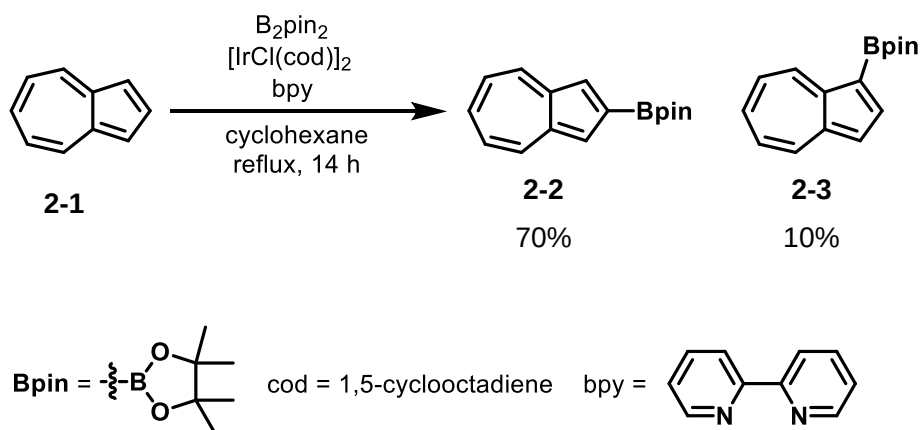
一方で偶数位は LUMO の係数が大きく、比較的電子密度の低い置換位置である。そのため、単純な芳香族求電子置換反応を進行させるのは難しく、別の手法を用いて修飾する必要がある。2 位はアズレン骨格の中でも求電子性、求核性共に乏しいが、1 位にあらかじめ導入したトシル基(**Ts**)による隣接基効果を利用してリチウムテトラメチルピペリジド(LTMP)を 2 位へ選択的に作用させ、その後求電子剤を作用させるといった複数の反応を経ることで修飾が可能となる (Scheme 2-2, a)^[3]。4, 6, 8 位もまた電子密度の低い置換位置であり、置換基の導入には求核剤が用いられる。無置換のアズレンに 3-アミノ-1,2,4-トリアゾールと *tert*-ブトキシカリウムを作用させると、Chichibabin 反応類似型の反応が進行して 6-アミノアズレン及び 4-アミノアズレンが得られる (Scheme 2-2, b)^[4]。アズレンの 4, 6, 8 位は特に修飾が困難な置換位置であるため一見この反応は有用であると思われるが、生成物のアミノアズレンは空気下で徐々に分解する上、酸性条件下では即座に分解するため、Sandmeyer 反応等の変換反応を適用することができない。しかし、無置換のアズレンの 4, 6, 8 位に対して一段階で置換基を導入する方法は、調べる限りこのアミノ化のみである。多くの場合で 6 位置換アズレンを得るためには、第 1 章でも述べた Nozoe らの 1, 3 位に電子求引性基、2 位に電

子供与性基を有する基質に対する，単体臭素を用いた 6 位の選択的臭素化が用いられるが，6-ブロモアズレンまでの合成にはトロポロンから五段階もの反応を要する(Scheme 2-2, c)^[5]．なお，4, 8 位にその後の変換反応に有用なハロゲン基などの置換基を無置換のアズレンに直接導入する方法は，現在のところ確立されていない．



Scheme 2-2. アズレンの偶数位の置換反応

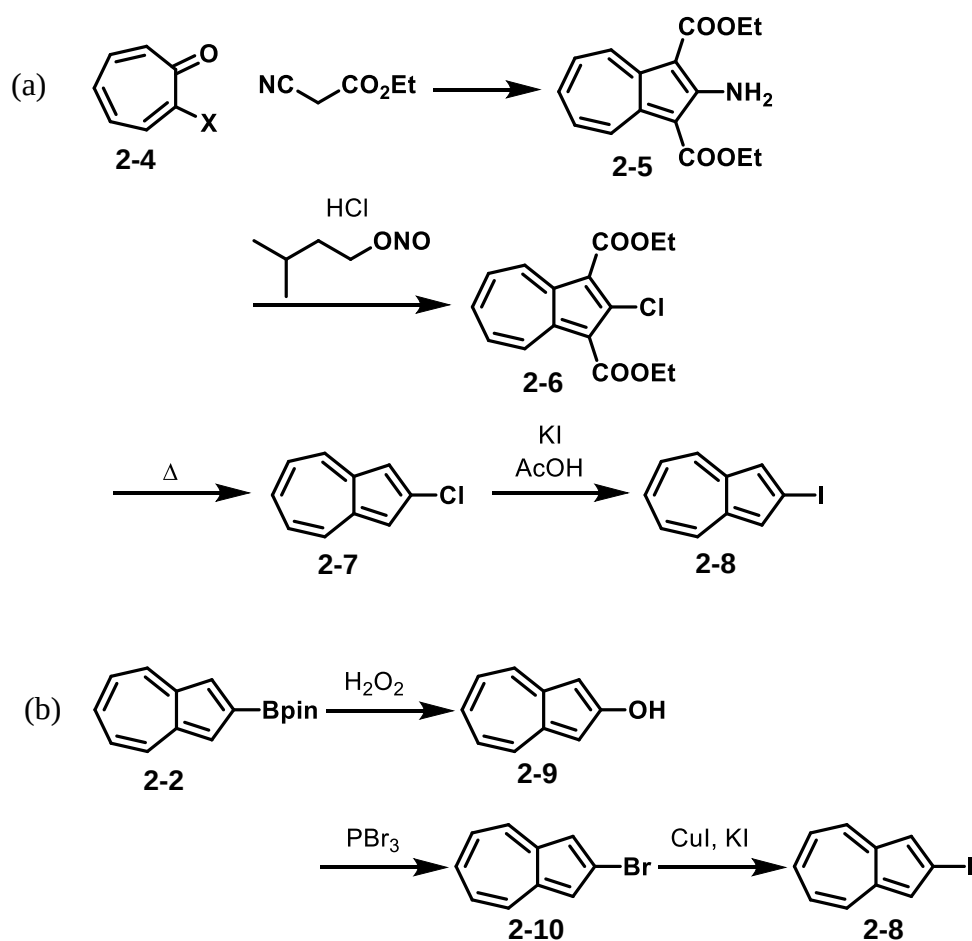
以上のように、アズレンの偶数位は化学修飾の難しい位置であるとみなされていたが、2003年に Kurotobi らが報告したアズレンの炭素-水素結合活性化を用いた位置選択的なボリル化反応(Scheme 2-3)^[6]によって転機を迎えることとなる。この反応はクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)を触媒として進行するが、反応時にイリジウムが電子密度の高い五員環部で π 錯体を形成した後に近傍の炭素-水素結合に挿入するため、五員環部がホウ素化された生成物 2-ボリル体 **2-2** 及び 1-ボリル体 **2-3** を得ることができる。また、4, 8 位に存在する水素原子の立体障害の影響を受けることで **2-3** よりも **2-2** が優先して生成し、両者はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで容易に分離が可能であるため、このホウ素化反応によりアズレンから一段階の反応で 2 位置換アズレンを効率よく得ることができるようになった。**2-2** はそのボリル基を足掛かりに様々な 2 位置換アズレンへと変換が可能であり^[7]、鈴木・宮浦クロスカップリング反応を用いて他の π 電子系へアズレン骨格を導入した例も多く報告されている^[8]。



Scheme 2-3. アズレンの直接ボリル化反応

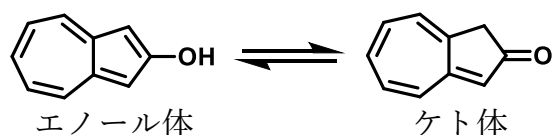
2位へボリル基を導入することが簡便になり，昨今ではアズレン骨格の利用が容易になってきている．一方で，ハロゲン基もまた有機合成には欠かすことのできない置換基であり，各種カップリング反応やハロゲン－メタル交換反応において極めて重要である．そのため，2-ボリルアズレンと同様に 2-ハロアズレンはアズレン骨格を含む化合物の合成に有用である．

現在知られている 2-ハロアズレンの合成経路は，トロポロン誘導体 **2-4** を出発物質にエステル基とアミノ基を有するアズレン骨格 **2-5** を構築し，Sandmeyer 反応を用いて塩素原子を導入した後に脱炭酸で不要なエステル置換基を除去する手法(Scheme 2-4, a)^[9]と，先に示したホウ素化で得られる **2-2** を過酸化水素で酸化することで2-ヒドロシアズレン **2-9** を合成し，さらに臭化リンを用いて臭素



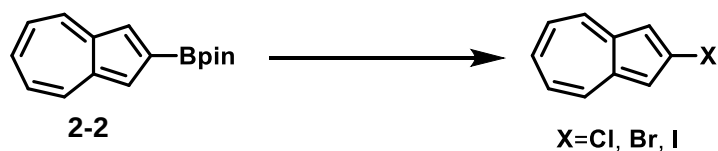
Scheme 2-4. 2-ハロアズレンの合成法

化する手法(Scheme 2-4, b)^[6,10]の2種類である. 得られる2-ハロアズレン **2-7** 及び **2-10** は必要に応じてハロゲン交換反応を行うことで2-ヨードアズレン **2-8** まで変換可能であるが, いずれの経路においても2-ハロアズレンを得るためには複数の反応を経由することが必要である. また, アズレンから容易に得られる **2-2** を用いた後者の反応においても, 合成中間体である **2-9** は室温下でケト-エノール互変異性を経て分解する不安定な化合物である(Scheme 2-5). したがって, いずれの反応にも欠点が存在し, より簡便かつ不安定な中間体を経由しない合成法が求められる.



Scheme 2-5. **2-9** の互変異性

本研究では **2-2** のボリル基を足掛かりに任意のハロゲノ基へ変換する反応(Scheme 2-6)の開発を目指して研究を行った. **2-2** から2-ハロアズレンの直接変換が可能になれば, これまでよりも2-ハロアズレンを短縮した工程で得ることができる上に, 不安定で扱いづらい中間体(**2-9**)を経ずに合成が可能となる. これにより, 2-ハロアズレンを用いたアズレン誘導体の合成への負担を軽減することにつながり, ひいてはアズレン化学の発展に大いに貢献できると考えられる. 以降ではボリル基を置換する反応を, ボリルアズレンのイプソ位で進行することからイプソ置換反応と称する.



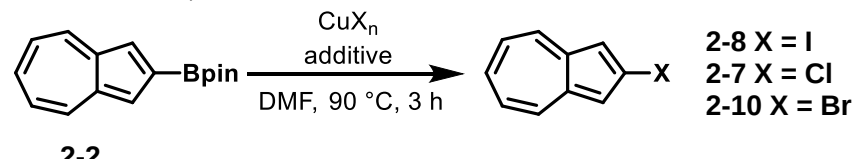
Scheme 2-6. ボリルアズレンのイプソハロゲン化反応

2-2 ボリルアズレン類のイプソハロゲン化反応

2-2 のイプソヨウ素化を検討するにあたり, N-ヨードスクシンイミド(NIS)はアズレン骨格の 1, 3 位をヨウ素化してしまうため反応試薬の選択肢からは除外した^[11]. 最初に Hartwig らが発展させてきた銅触媒によるヨウ素化反応^[12]に着目し, その反応を**2-2** に適用したが, 2-ヨードアズレン**2-8** は11%しか得られず, **2-2** の大部分は加水分解を受けてアズレニルホウ酸に変化した(Table 2-1, entry 1). また, CuI を 0.1 当量加えた条件で **2-8** の収率が 10%程度であったことから, 銅試薬は触媒として働くのではなく, 当量反応によってヨウ素化する試薬として反応していると予想した. そこで, 量論量の銅試薬を 1,10-フェナントロリン(phen)存在下で作用させると劇的に収率が向上した(entry 2). また, 興味深いことに 1,10-フェナントロリンを添加しない場合のほうが高収率で **2-8** が得られた(entry 3). この反応の初期における反応混合物は **2-2** が呈する青色の溶液に銅塩が分散した懸濁液であるが, 反応が進行するにつれて緑色かつ一様な溶液に変化した. 次に entry 3 の対照実験としてアルゴン雰囲気下で反応を行うと, entry 3 で見られた反応溶液の変化は見られず, 得られた **2-8** も極少量であった(entry 4). 従って, 銅塩が空気中の酸素により酸化される過程が反応に必須であることが示唆された. 過去の報告でも酸化剤がイプソ置換の進行に有用であることや^[12, 13], Cu(II)や Cu(III)が反応系中で生成することが示されているため^[13a-d,g,h], 本研究におけるヨウ素化反応も同様な機構で進行している可能性がある. さらに, 空気下で CuI と DMF の混合物を 90 °Cで 5 分間加熱すると懸濁液が褐色から黄褐色に変化し, そこへ **2-2** を加えると即座に **2-8** が生成することを TLC 分析によって確認した. 一方で, 同様な懸濁液をアルゴン雰囲気下で 5 分間加熱する条件では, 懸濁液は褐色のまま変化せず, **2-2** を加えても少量しか **2-8** は生成しなかった. 以上より, 懸濁液の色の変化が高酸化状態の銅活性種の生成を示していると考えられる. entry 5 ではラジカル種の関与を調べるために反応液中に TEMPO

を加えたが、収率が減少しただけで完全な阻害効果は発現しなかった。次に entry 3 におけるヨウ素化を **2-2** の塩素化と臭素化に適用した。Hartwig らは以前に二価の銅ハライドによるアリールボロン酸エステルのイプソクロロ化やブロモ化に成功しているが^[14], CuCl₂ や CuBr₂ はアズレンの 1, 3 位をハロゲン化することが知られているため^[15], 本研究におけるイプソハロゲン化反応には適さないことが予想された。そのため、一価の銅塩をこちらでも使うこととし, CuCl 及び CuBr による **2-2** のハロゲン化はそれぞれ満足のいく収率でハロゲン化体 **2-7**, **2-10** を与えた(entry 6, 7). なお, CuCl₂ を用いた反応(entry 8)では 2-クロロアズレン及び 1, 3 位がクロロ化された 2-ボリルアズレン得られず, アズレン-2-ボロン酸(90%), 無置換のアズレン(3%), 1-クロロアズレン(1%)がそれぞれ得られた。

Table 2-1. **2-2** のハロゲン化反応

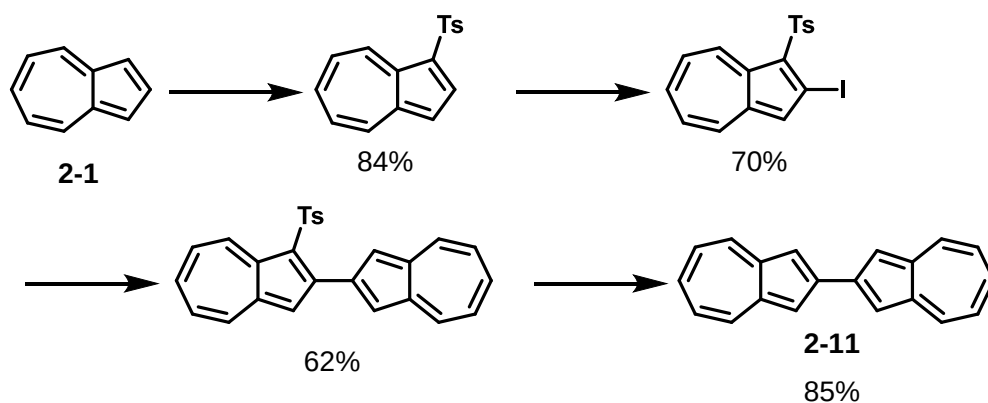


2-2

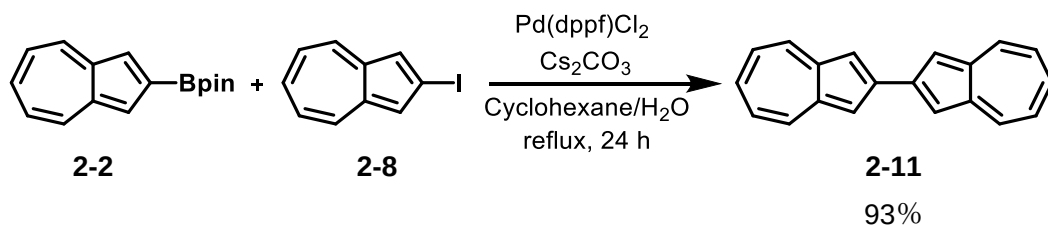
2-8 X = I
2-7 X = Cl
2-10 X = Br

entry	CuX _n (equiv.)	additive (equiv.)	atmosphere	product (%)
1	CuI (0.1)	phen (0.2), KI (1.5)	air	2-8 (11)
2	CuI (1.0)	phen (0.2)	air	2-8 (59)
3	CuI (1.0)	no	air	2-8 (79)
4	CuI (1.0)	no	argon	2-8 (2)
5	CuI (1.0)	TEMPO (1.0)	air	2-8 (50)
6	CuCl (1.0)	no	air	2-7 (57)
7	CuBr (1.0)	no	air	2-10 (70)
8	CuCl ₂ (1.0)	no	air	2-7 (0)

次に **2-8** の合成用途を拡張するために、これまでに報告されていない **2-8** を用いた 2,2'-ビアズレン **2-11** の合成を検討した。既存の方法では **2-1** から 1-アズレニルスルホン酸エステルに誘導し、オルトリチオ化を経由して 2 位にヨウ素原子を導入した上でカップリング反応を行い、最後にスルホン酸エステルを除去する経路で合成されていた(Scheme 2-7)^[3]。一方で, **2-8** と **2-2** の鈴木・宮浦クロスカップリング反応を行ったところ **2-11** が高収率で得られたため(Scheme 2-8), 本研究のヨウ素化を経由するとアズレンから 3 段階の簡便な合成が可能になった。

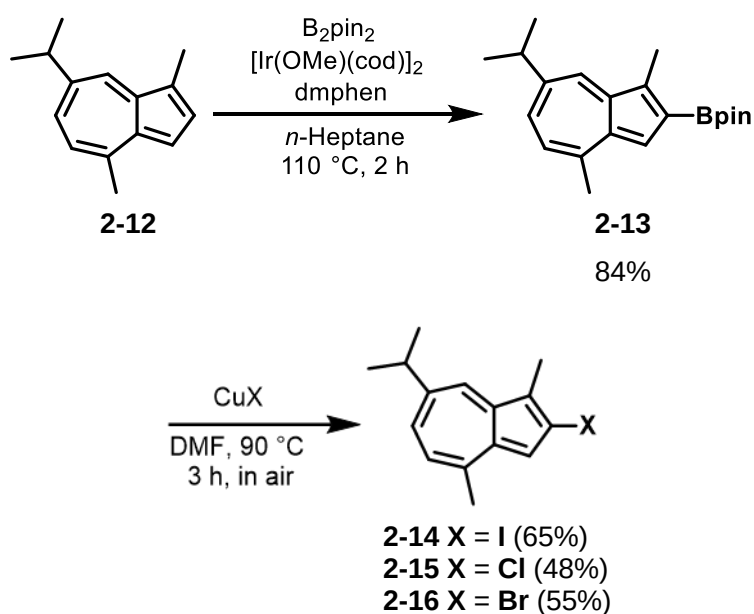


Scheme 2-7. 従来の 2,2'-ビアズレンの合成法



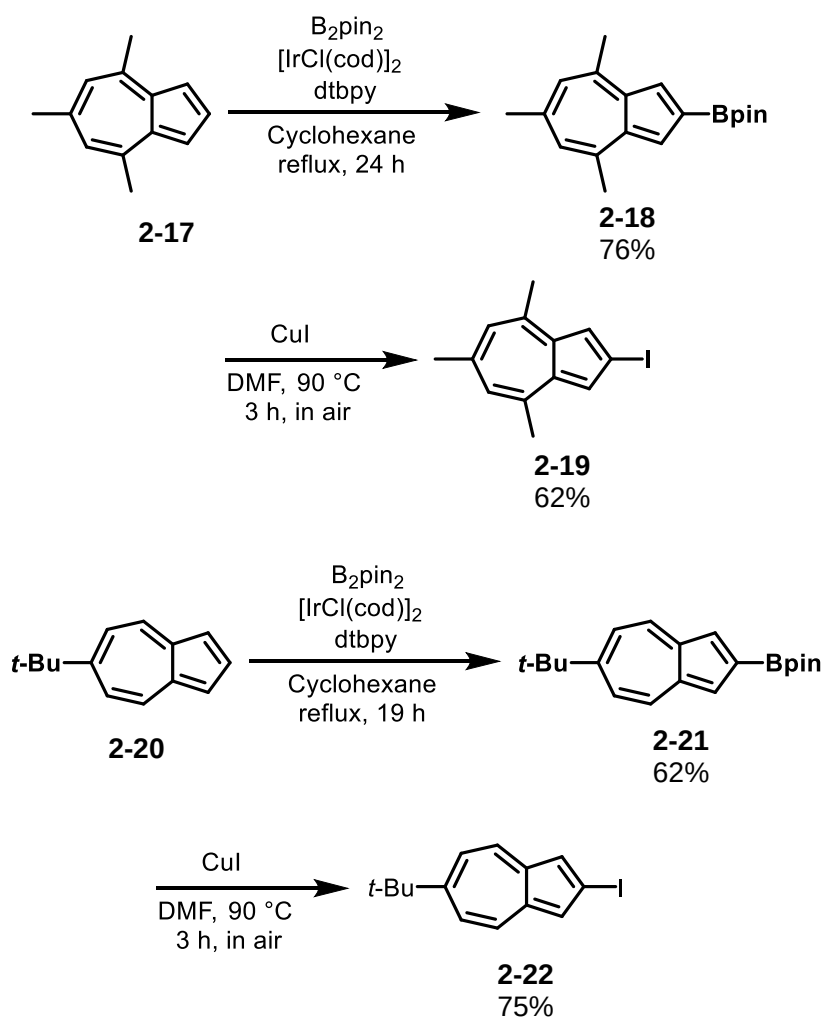
Scheme 2-8. カップリング反応による 2,2'-ビアズレンの合成

次にグアイアズレン **2-12** のホウ素化で得られるボリルグアイアズレン **2-13** のヨウ素化反応を検討した。第1章でも述べたが、**2-12** の誘導体は様々な生物活性を示すことが報告されているため、新たな合成法の探索は今後の薬理活性分子の創出に向けて極めて有意義であると考えられる^[16]。過去にイリジウム触媒を用いた **2-12** のボリル化が報告されているが、得られる **2-13** の収率は5%程度と非常に低い^[6]。そこで、まずボリル化反応の収率を向上させるため、より反応性の高いビス(1,5-シクロオクタジエン)ジ- μ -メトキシジイリジウム(I)^[17]とジメチルフェナントロリンをより高い温度で作用させた(Scheme 2-9)^[18]。その結果、望みの **2-13** が84%で得られたため、続いてヨウ素化を行うと2-ヨードグアイアズレン **2-14** が65%の収率で得られた。塩素化と臭素化も行ったが、生成物は中程度の収率で得られた(2-クロログアイアズレン **2-15** : 48%, 2-ブロモグアイアズレン **2-16** : 55%)。どの2-ハログアイアズレンも安定に単離可能であり、側鎖がブロモ化された誘導体や3,3'-ビグアイアズレンに変化しやすい不安定な3-ハログアイアズレンとは対照的な結果が得られた^[19]。



Scheme 2-9. グアイアズレンのボリル化とヨウ素化

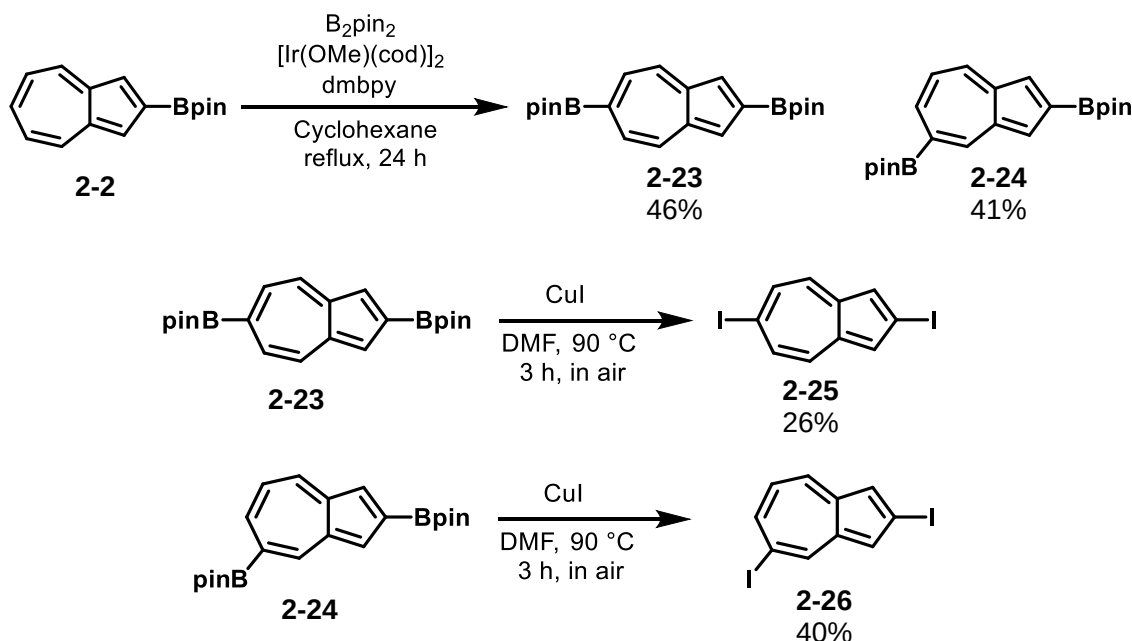
次に 4,6,8-トリメチルアズレン **2-17** と 6-*tert*-ブチルアズレン **2-20** のボロン酸ピナコールエステル **2-18**, **2-21** をそれぞれ合成し, これらにイプソヨウ素化の条件を適用した(Scheme 2-10). これまでに報告されている **2-17** のホウ素化は収率が 32%と低い^[6]. そのため, 反応に加える配位子をビピリジル(bpy)から 4,4'-ジ-*tert*-ブチルビピリジル(dtbpy)に変更することで収率の向上を図った結果, 76%まで増加した. また, このホウ素化反応は, よりかさ高い置換基を七員環部に有する **2-20** にも適用可能であった(収率 62%). 合成した各アズレニルボロン酸エステルに対してヨウ素化反応を行うと, 対応する 2-ヨードアズレン誘導体 **2-19**(収率 62%), **2-22**(収率 75%)を得ることができた. アルキルアズレン骨格を



Scheme 2-10. アルキルアズレンのボリル化とヨウ素化

有する **2-13**, **2-18**, **2-21** の CuI によるヨウ素化の収率は総じて **2-2** の場合より低かったが、その理由はアルキル基によって電子密度が上昇したアズレン骨格が有する高い反応性によって^[20]、反応系中で基質や生成物の一部が加熱によって分解してしまったからであると考えられる。

2-2 に対して再度ボリル化を行うと、ジボリルアズレン **2-23** 及び **2-24** と、少量の 2,5,7-トリボリルアズレンを含む混合物を与えることが以前より報告されており、**2-23** と **2-24** は再結晶によりそれぞれ分離可能である (Scheme 2-11)^[21]. **2-24** のボリル基はアズレン骨格の C_2 対称軸から逸れた位置に存在しており、**2-23** のボリル基は軸上に存在しているため、それぞれのヨウ素化で得られる生成物はアズレンを含む曲がった共役系や直線状の共役系のビルディングブロックとして利用可能である。近年では特に 2, 6 位の二置換アズレンが機能性材料の原料化合物として興味を集めている^[22]. **2-23** は CuI と反応して **2-25** が 26% だけ得られた。同様に **2-24** のヨウ素化では中程度の収率で **2-26** が得られた (収率 40%)。反応系中には基質及び生成物由来と思われる不溶の沈殿物が生成してお



Scheme 2-11. ジボリルアズレンの合成とヨウ素化

り、ヨウ素化の収率が低い理由としては、主にこの副生成物の生成によって原料や生成物が消費されていることが考えられる。なお、このような沈殿物は **2-2** のヨウ素化の際に見られなかった。

五員環部と七員環部の同時ヨウ素化の収率は芳しくなかったが、**2-25** と **2-26** がアズレンから三段階で合成できるようになった点は特筆に値する。**2-2**, **2-23**, **2-24** のヨウ素化の収率に基づくと、ヨウ素化の効率は2位が圧倒的に高く、七員環部では6位よりも5位が高いことが分かった(2位 $\gg$ 5位>6位)。このことはヨウ素化反応がアズレンの π 分極に支配されており、電子密度の高い置換位置ほど反応が効率的に進行することを示唆している。このことと関連して、過酸化水素による **2-23** の酸化もまた π 分極に支配される反応であり、こちらでは七員環のボリル基が優先して反応することが以前より明らかにされている^[21]。

2-3 結論

本研究では、アズレン及びアルキルアズレンから誘導可能なボリルアズレン類に対して、一価のハロゲン化銅を用いたシンプルな反応を適用することによって、新たな 2-ハロアズレン類の合成法を提示することができた。この手法を用いることで 2-ヨードアズレンはアズレンから 2 段階で得られるようになっただけでなく、既存のジボリルアズレンを原料に用いれば、極めて珍しい五員環と七員環にそれぞれハロゲノ基を有する 2,6-ジヨードアズレンと 2,5-ジヨードアズレンを合成可能である。簡便に合成可能となった本研究のヨードアズレン類は、今後のアズレンを含む機能性分子の合成に大いに貢献できるであろう。

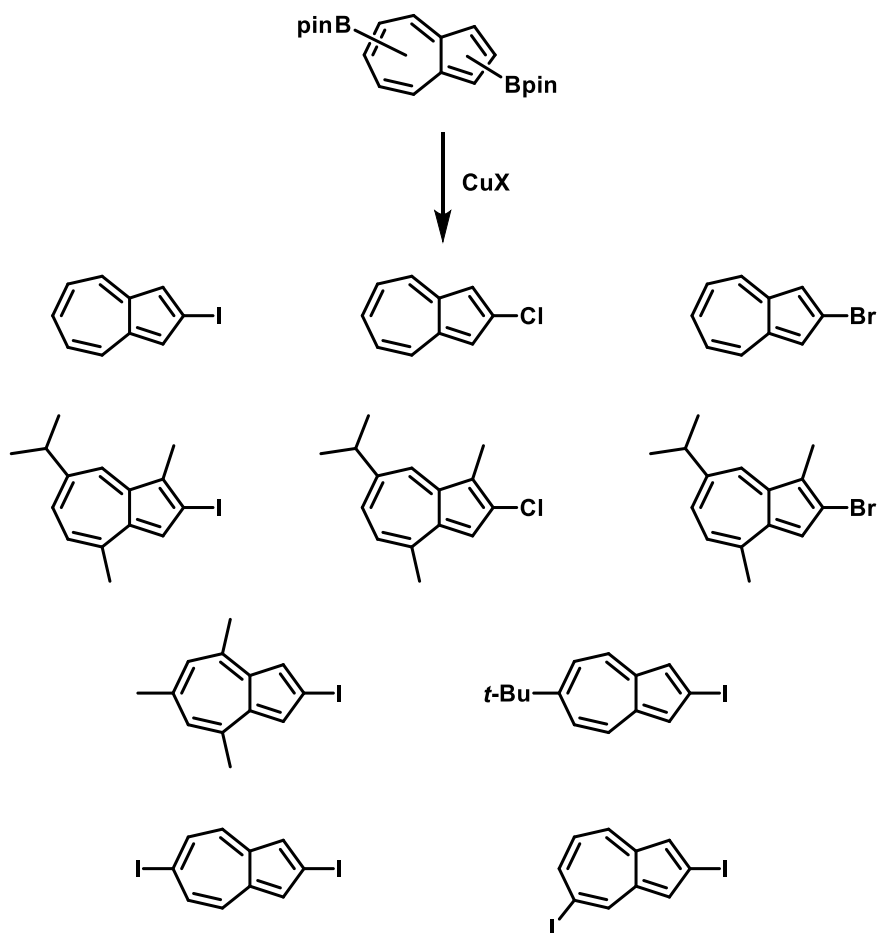


Figure 2-2. 本研究で合成した 2-ハロアズレン類

2-4 実験項

2-4-1 化合物の合成

反応試薬と溶媒は特別に断らない限り、市販のものを未精製のまま用いた。アズレン^[23], 4,6,8-トリメチルアズレン^[24], 6-*tert*-ブチルアズレン^[25]は報告されている手法を用いて合成し、4,6,8-トリメチルアズレンの原料には東京化成工業株式会社より市販されている 2,4,6-トリメチルピリリウムテトラフルオロボレートとその過塩素酸塩の代わりに使用した。ナトリウムシクロペンタジエニドは報告されている手法で調製した^[25]。グアイアズレンは富士フイルム和光純薬株式会社より購入したものをを用いた。アズレニルホウ酸エステル **2-2**, **2-23**, **2-24** は既に報告されている手法を用いて各種アズレン誘導体から合成した^[10,21]。TLC 分析には Merck silica gel 60 F254 を用いた。¹H, ¹³C NMR スペクトルは Bruker Avance III-400 (400 MHz)分光器で測定し、測定溶媒には CDCl₃ 及び DMSO-*d*₆ を用いた。化学シフトは溶媒中のクロロホルム (7.26 ppm, 77.0 ppm) 及び DMSO (2.50 ppm, 40.45 ppm) のピークで校正した。ホウ素原子のイプソ位に相当する炭素原子のシグナルは、ホウ素原子の核四重極緩和により観測できなかった。IR スペクトルは JASCO FT-IR-4100(ATR)分光器を用いて測定した。HRMS の測定は Bruker Daltonics micrOTOF II(APCI)を用いて測定した。

2-(1,4-ジメチル-7-イソプロピルアズレン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジ オキサボロラン **2-13**

反応はアルゴン雰囲気下で行った。攪拌子を入れた丸底フラスコ(50 mL)にビスピナコラトジボロン(pin₂B₂: 1.27 g, 5.0 mmol), 4,7-ジメチル-1,10-フェナントロリン(dmphen: 10 mg, 0.05 mmol), [Ir(OMe)(cod)]₂ (17 mg, 0.025 mmol), グアイアズレン(992 mg, 5.0 mmol)を加えた。さらに乾燥 *n*-ヘプタン(15 mL)をフラスコ内に

加え、100 °Cで2時間加熱した。室温において反応を水(5 mL)でクエンチし、ヘキサン(30 mL×3)で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した残渣をヘキサン-酢酸エチル(20:1)を展開溶媒としたシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。

収量: 1.36 g 収率: 84% 青色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.35 (d, J = 6.8 Hz, 6H), 1.40 (s, 12H), 2.82 (s, 3H), 2.83 (s, 3H), 3.06 (m, 1H), 6.94 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 7.38 (dd, J = 10.4, 1.6 Hz, 1H), 7.61 (br s, 1H), 8.23 (d, J = 1.6 Hz, 1H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.6, 24.2, 24.7, 25.0, 38.2, 83.2, 120.3, 124.8, 133.4, 135.0, 136.2, 136.9, 137.6, 139.8, 146.1 ppm (一つの炭素原子のシグナルが観測できなかった)

IR (ATR) ν 2953, 1497, 1355, 1258, 1141 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{BO}_2$ 325.2333, found 325.2329

2-(4,6,8-トリメチルアズレン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン 2-18

反応はアルゴン雰囲気下で行った。丸底フラスコ(50 mL)に攪拌子、ビスピナコラトジボロン(pin_2B_2 : 1.27 g, 5.0 mmol), 4,4'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビピリジン(dtbpy; 45 mg, 0.125 mmol), $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})]_2$ (42 mg, 0.0625 mmol), 4,6,8-トリメチルアズレン(851 mg, 5.0 mmol)を加えた。そこへ乾燥シクロヘキサン(15 mL)を加え、24時間還流した。反応を室温下で水(5 mL)を用いてクエンチし、反応溶液をヘキサン(30 mL×3)で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した残渣をヘキサン-酢酸エチル(20:1)を展開溶媒としたシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。

収量: 1.13 g 収率: 76% 青紫色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.42 (s, 12H), 2.62 (s, 3H), 2.89 (s, 6H), 7.02 (s, 2H),

7.76 (s, 2H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 24.9, 25.1, 28.9, 83.5, 123.2, 127.0, 136.6, 147.6, 148.1 ppm (一つの炭素原子のシグナルが観測できなかった)

IR (ATR) ν 2984, 1509, 1320, 1254, 1140 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{BO}_2$ 297.2020, found 297.2029

2-(*tert*-ブチルアズレン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン 2-21

反応はアルゴン雰囲気下で行った。丸底フラスコ(50 mL)に攪拌子、ビスピナコラトジボロン(pin_2B_2 ; 1.27 g, 5.0 mmol), 4,4'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビピリジン(dtbpy; 45 mg, 0.125 mmol), $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})]_2$ (42 mg, 0.0625 mmol), 6-*tert*-ブチルアズレン(921 mg, 5.0 mmol)を加えた。そこへ乾燥シクロヘキサン(15 mL)を加え, 19時間還流した。室温下で反応を水(5 mL)でクエンチし, 反応溶液をヘキサン(30 mL $\times$ 3)で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し, 濃縮した残渣をヘキサン-酢酸エチル(20:1)を展開溶媒としたシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。

収量: 965 g 収率: 62% 青色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.40 (s, 12H), 1.45 (s, 9H), 7.29 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H), 7.68 (s, 2H), 8.29 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 24.9, 31.8, 38.7, 83.6, 120.9, 124.6, 137.2, 139.5, 162.8 ppm (一つの炭素原子のシグナルが観測できなかった)

IR (ATR) ν 2967, 1509, 1345, 1244, 1137 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{BO}_2$ 311.2177, found 311.2176

銅(I)塩を用いた反応

すべての反応は空気下で行った。以下には例として **2-8** の合成を示す。攪拌子

を入れた丸底フラスコに DMF(10 mL)とヨウ化銅(I)(1.0 mmol)を加え、その懸濁液を 5 分間 90 °Cで加熱した。懸濁液が褐色から黄褐色に変化した後、そこへ **2-2**(1.0 mmol)の DMF 溶液(10 mL)を加え、そのまま 3 時間加熱した。室温まで冷却した反応液に水(30 mL)を加え、ヘキサン(30 mL×3)で抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ヘキサンを展開溶媒としたシリカゲルクロマトグラフィで濃縮した残渣を精製した。

2-クロロアズレン **2-7**

収量: 46 mg 収率: 57% 紫青色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.26 (s, 2H), 7.26 (t, $J = 10.0$ Hz, 2H), 7.61 (t, $J = 10.0$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 9.6$ Hz, 2H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 115.9, 124.6, 135.4, 136.9, 139.5, 140.0 ppm

IR (ATR) ν 1570, 1530, 1446, 1392, 1295, 1214, 1080 cm^{-1}

HRMS (APCI) (Cl-35) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}$ 163.0309, found 163.0309.

2-ヨードアズレン **2-8**

収量: 200 mg 収率: 79% 紫青色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.22 (t, $J = 10.0$ Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.65 (t, $J = 10.0$ Hz, 1H), 8.27 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 98.5, 124.3, 124.8, 134.7, 137.7, 140.5 ppm

IR (ATR) ν 1469, 1387, 1197 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{I}$ 254.9665, found 254.9669

2-ブロモアズレン **2-10**

収量: 72 mg 収率: 70% 紫青色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.25 (t, $J = 10.0$ Hz, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.64 (t, $J = 10.0$

Hz, 1H), 8.26 (d, $J = 9.6$ Hz, 2H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 118.8, 124.6, 127.5, 135.2, 137.3, 139.9 ppm

IR (ATR) ν 1568, 1526, 1436, 1392, 1197 cm^{-1}

HRMS (APCI) (Br-79) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}$ 206.9804, found 206.9804

2,2'-ビアズレン 2-11

反応はアルゴン雰囲気下で行った. 丸底フラスコ(10 mL)に攪拌子, **2-2**(29 mg, 0.11 mmol), **2-8**(29 mg, 0.11 mmol), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 mg, 0.07 mmol), 炭酸セシウム(115 mg, 0.35 mmol), シクロヘキサン(5 mL), 水(1 mL)を加えた. 反応混合物を 24 時間還流した後に室温下で反応を水(10 mL)でクエンチし, 酢酸エチル(10 mL)を加えた. 溶液を水(10 mL $\times$ 3)で抽出し, 有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した. 濃縮した残渣をヘキサンで再結晶することにより精製した.

収量: 27 mg 収率: 93% 緑色粉末

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.22 (t, $J = 9.6$ Hz, 4H), 7.59 (t, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.95 (s, 4H), 8.38 (d, $J = 9.6$ Hz, 4H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 117.1, 125.1, 137.6, 138.3, 142.1, 146.3 ppm

2-ヨードグアイアズレン 2-14

収量: 212 mg 収率: 65% 青色油状物質

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.37 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H), 2.63 (s, 3H), 2.77 (s, 3H), 3.10 (m, 1H), 7.07 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.47 (dd, $J = 10.4, 1.6$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.6, 24.1, 24.7, 38.3, 103.1, 120.1, 126.5, 127.5, 132.9, 134.8, 135.2, 137.3, 141.7, 142.9 ppm

IR (ATR) ν 2957, 2922, 1556, 1402, 1367 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{I}$ 325.0448, found 325.0444

2-クロログアイアズレン 2-15

収量: 56 mg 収率: 48% 青色油状物質

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.40 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 2.62 (s, 3H), 2.81 (s, 3H), 3.12 (m, 1H), 7.10 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.44 (dd, $J = 10.4, 2.0$ Hz, 1H), 8.16 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 10.1, 24.0, 24.7, 38.3, 111.5, 120.8, 126.7, 132.7, 134.5, 135.4, 135.6, 138.3, 141.8, 143.2 ppm

IR (ATR) ν 2959, 2925, 1557, 1528, 1415, 1386 cm^{-1}

HRMS (APCI) (Cl-35) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}$ 233.1092, found 233.1083

2-ブロモグアイアズレン 2-16

収量 :76 mg 収率: 55% 青色油状物質

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.37 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 2.60 (s, 3H), 2.78 (s, 3H), 3.10 (m, 1H), 7.09 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.46 (dd, $J = 10.8, 2.0$ Hz, 1H), 8.17 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 11.7, 24.1, 24.8, 38.3, 114.3, 123.1, 126.7, 128.1, 132.9, 134.8, 135.4, 136.2, 141.9, 143.2 ppm

IR (ATR) ν 2958, 2924, 1556, 1408, 1368 cm^{-1}

HRMS (APCI) (Br-79) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}$ 277.0586, found 277.0597

2-ヨード-4,6,8-トリメチルアズレン 2-19

収量: 55 mg 収率: 62% 赤紫色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.60 (s, 3H), 2.80 (s, 6H), 7.08 (s, 2H), 7.43 (s, 2H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 25.1, 28.8, 93.4, 123.1, 128.5, 136.8, 144.2, 146.9 ppm

IR (ATR) ν 2924, 1568, 1412, 1325, 1213 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{I}$ 297.0135, found 297.0123

6-tert-ブチル-2-ヨードアズレン 2-22

収量: 70 mg 収率: 75% 青色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.46 (s, 9H) 7.39 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H), 7.42 (s, 2H), 8.20 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 31.8, 38.8, 97.0, 122.5, 124.0, 133.8, 139.3, 161.7 ppm

IR (ATR) ν 2958, 1576, 1389 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{I}$ 311.0291, found 311.0289

2,6-ジヨードアズレン 2-25

収量 28 mg 収率: 26% 青色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49 (s, 2H), 7.74 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 99.8, 110.8, 126.5, 132.7, 134.4, 139.5 ppm

IR (ATR) ν 1557, 1509, 1381, 957 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{I}_2$ 380.8632, found 380.8625

2,5-ジヨードアズレン 2-26

収量: 15 mg 収率: 40% 青色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.79 (t, $J = 10.4$ Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 8.13 (dd, $J = 10.4, 1.2$ Hz, 1H), 8.38 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 8.69 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H) ppm

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 92.1, 100.7, 124.3, 125.3, 125.8, 133.9, 139.3, 140.6, 143.5, 146.6 ppm

IR (ATR) ν 1434, 1389 cm^{-1}

HRMS (APCI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{I}_2$ 380.8632, found 380.8632

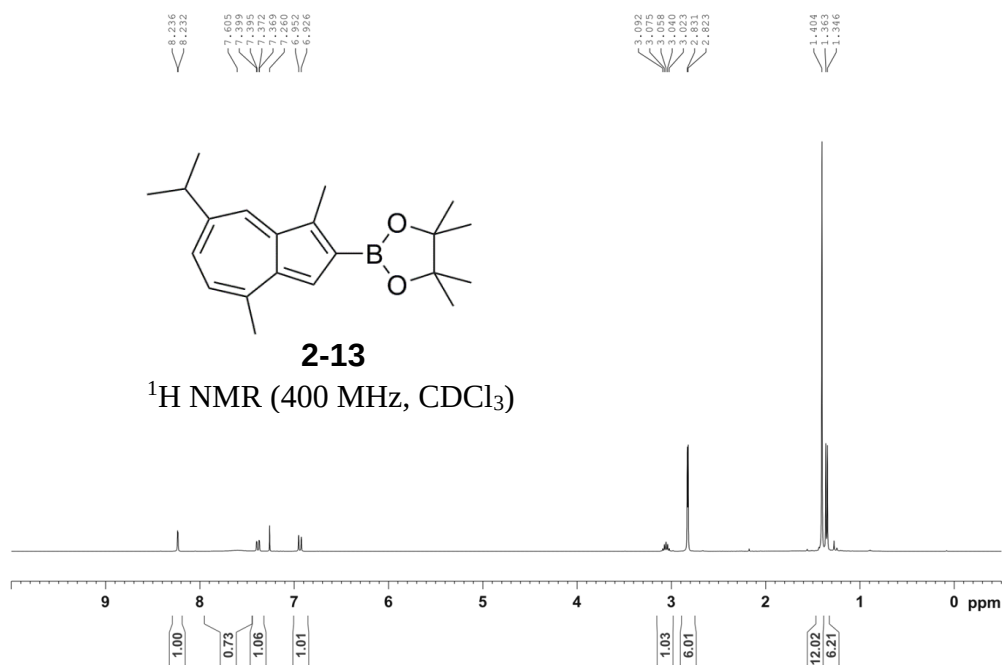


Figure 2-3. **2-13** の ^1H NMR スペクトル

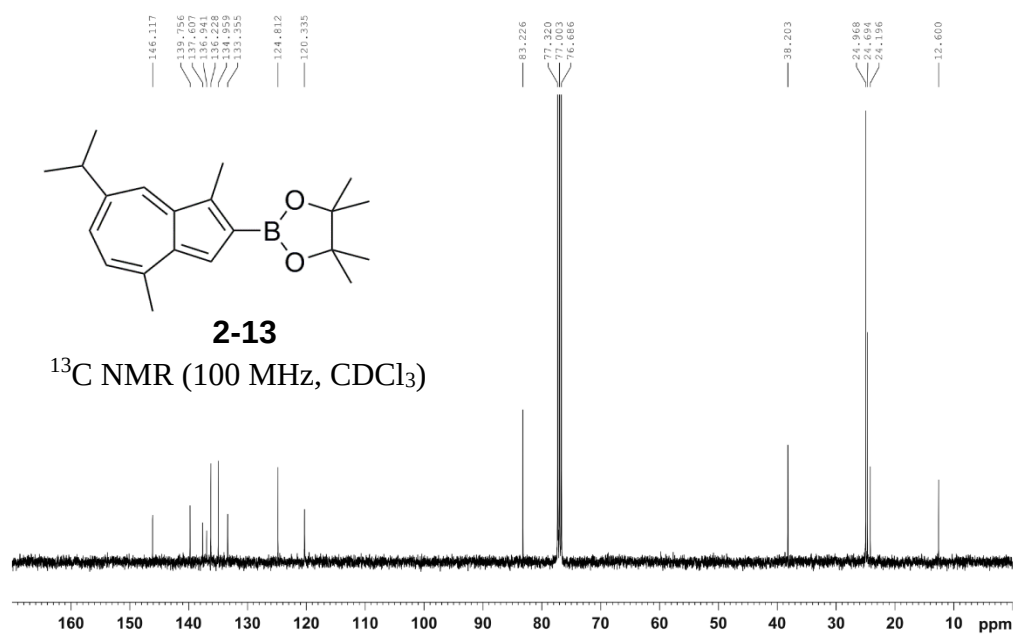


Figure 2-4. **2-13** の ^{13}C NMR スペクトル

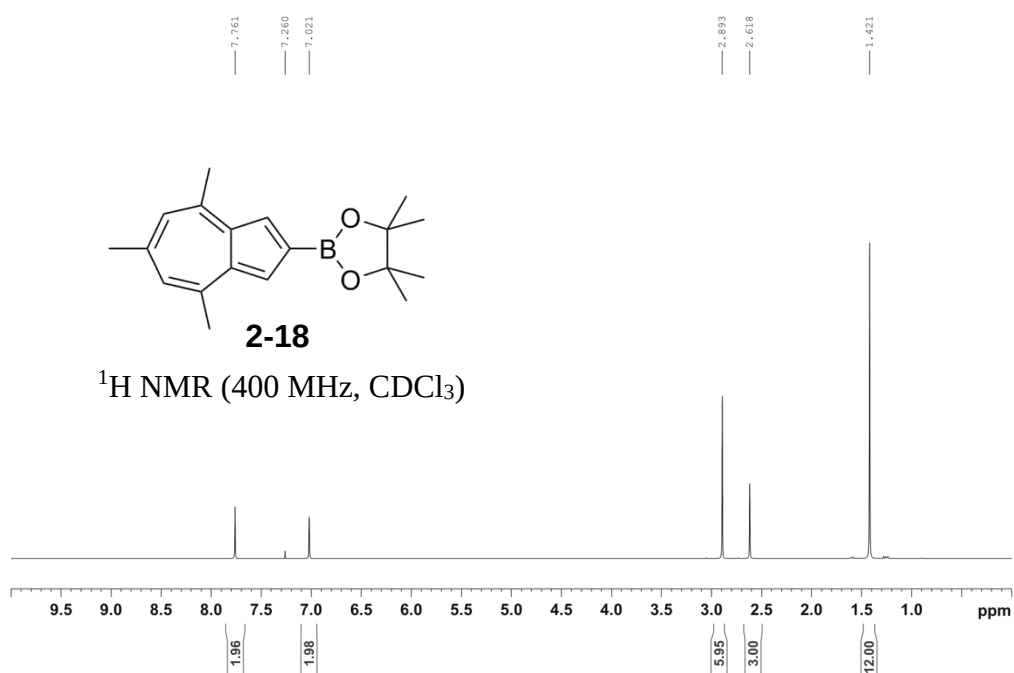


Figure 2-5. **2-18** の ^1H NMR スペクトル

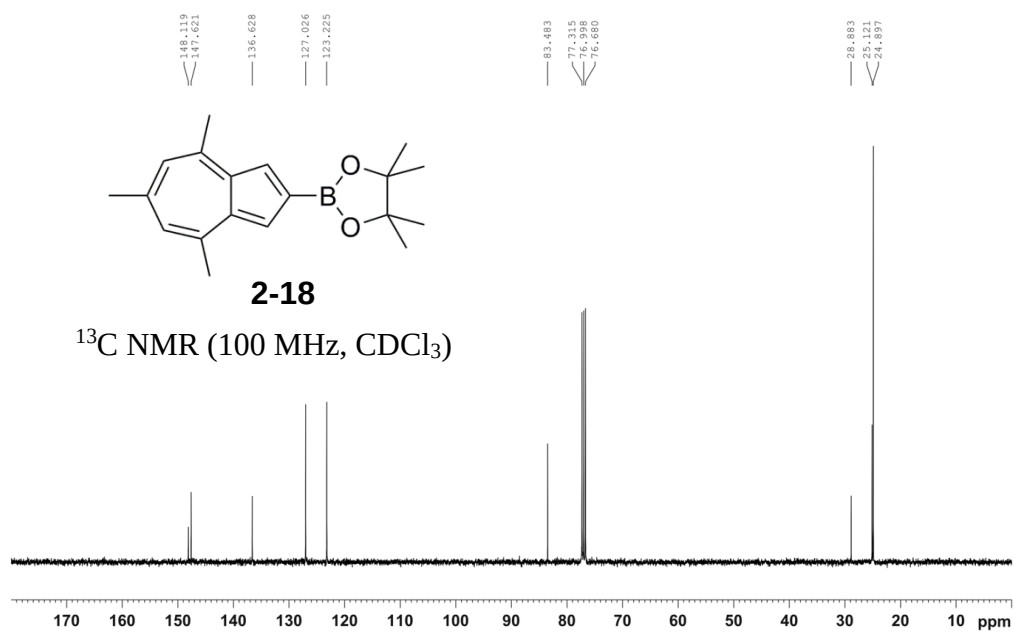


Figure 2-6. **2-18** の ^{13}C NMR スペクトル

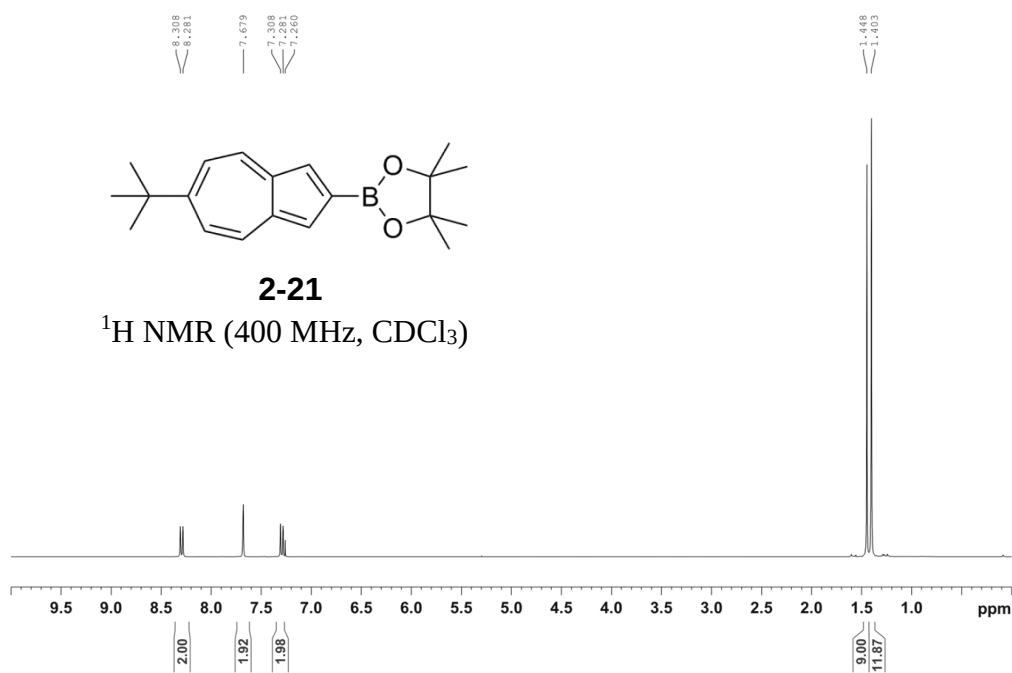


Figure 2-7. **2-21** の ¹H NMR スペクトル

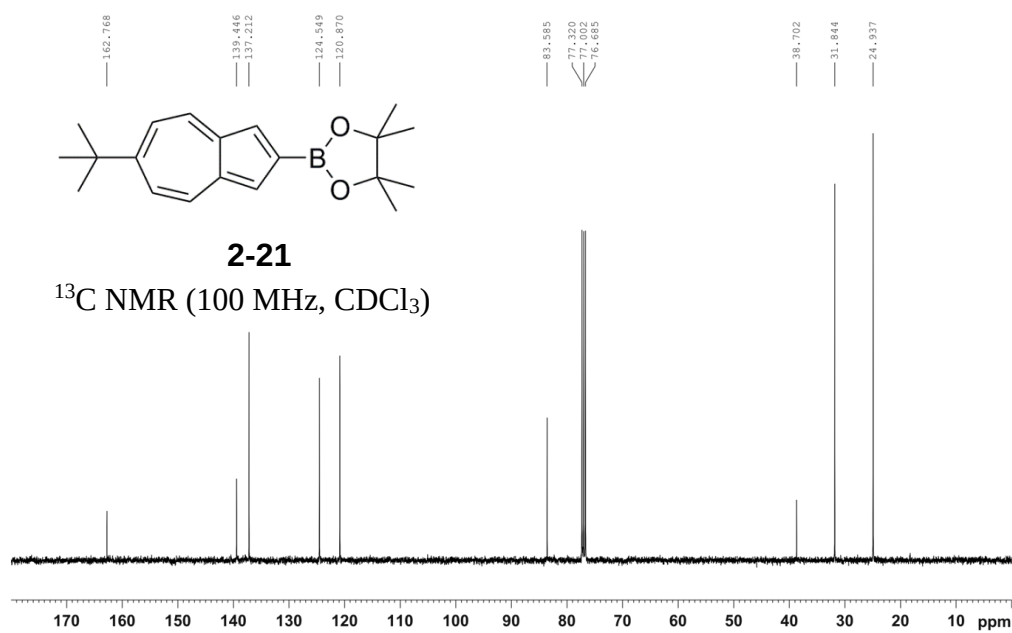


Figure 2-8. **2-21** の ¹³C NMR スペクトル

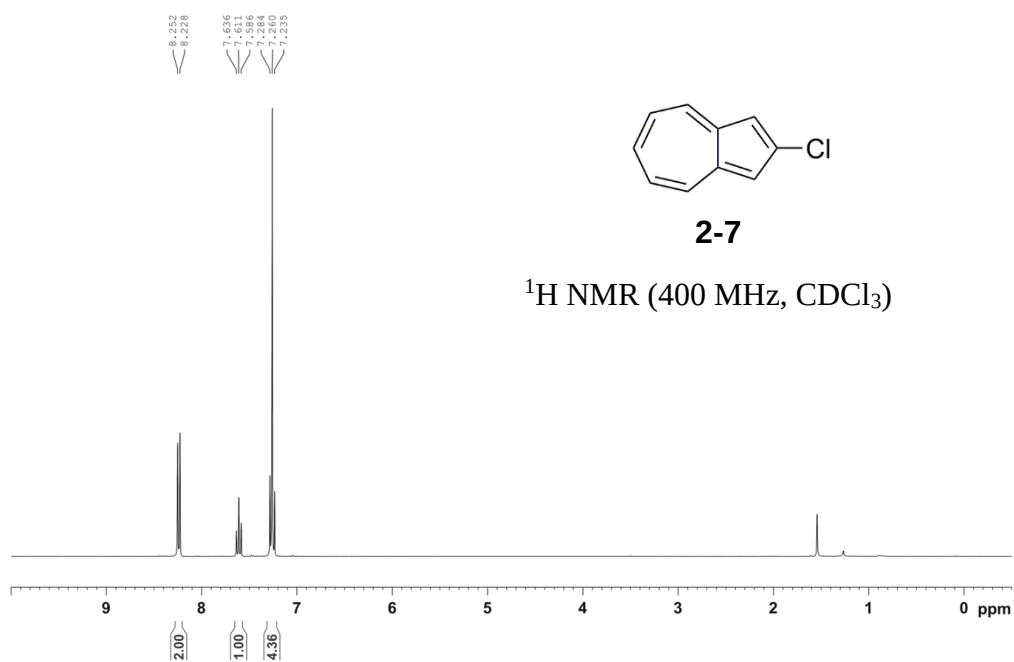


Figure 2-9. **2-7** の $^1\text{H NMR}$ スペクトル

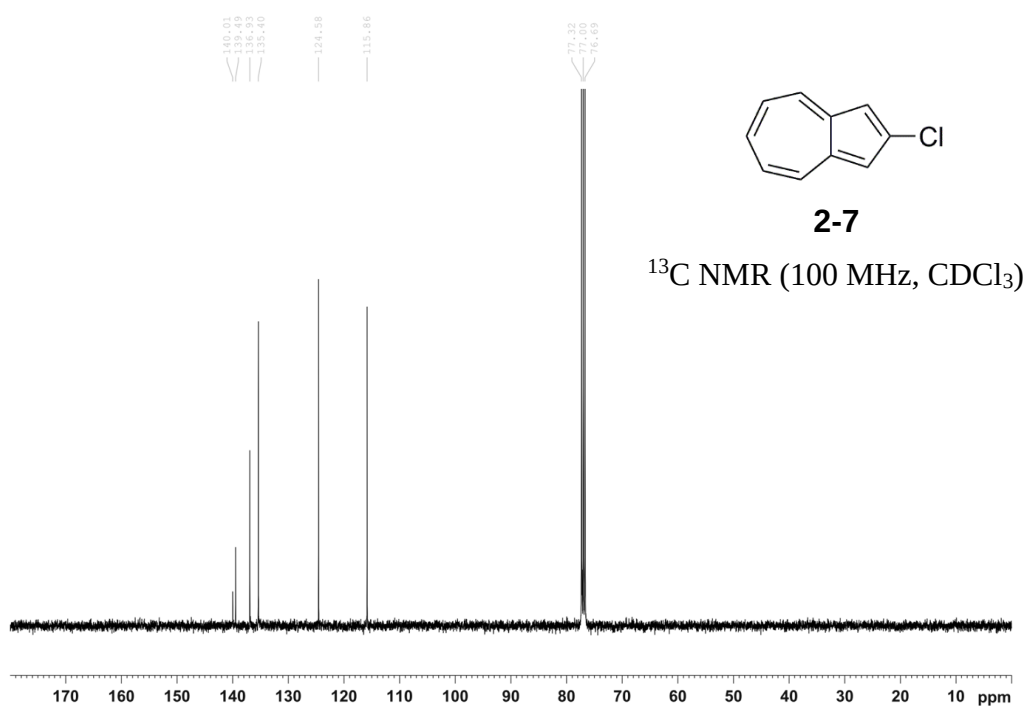


Figure 2-10. **2-7** の $^{13}\text{C NMR}$ スペクトル

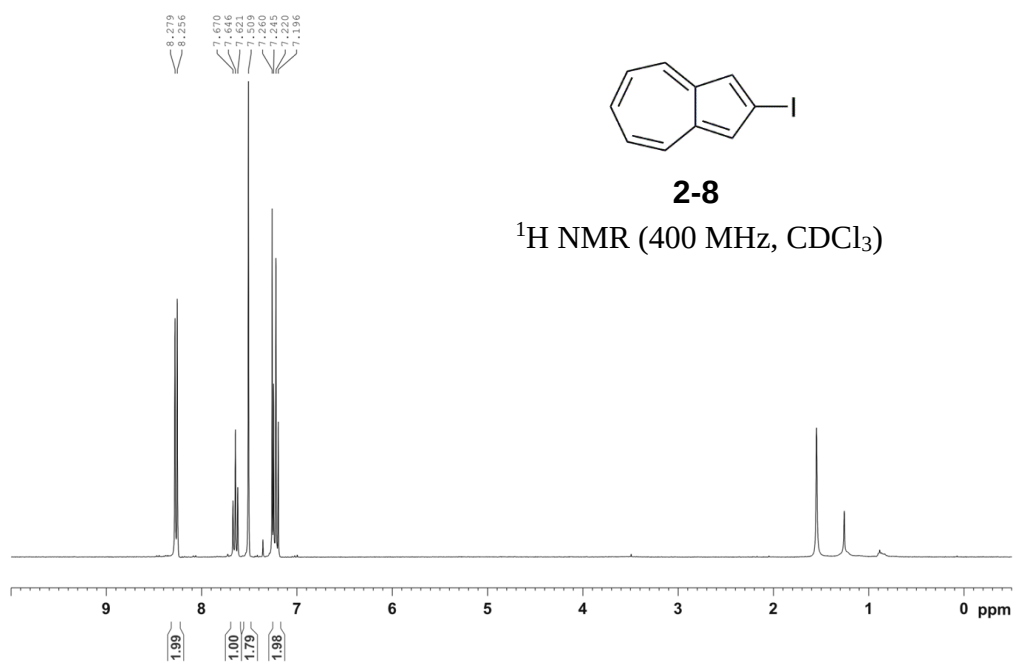


Figure 2-11. **2-8** の ^1H NMR スペクトル

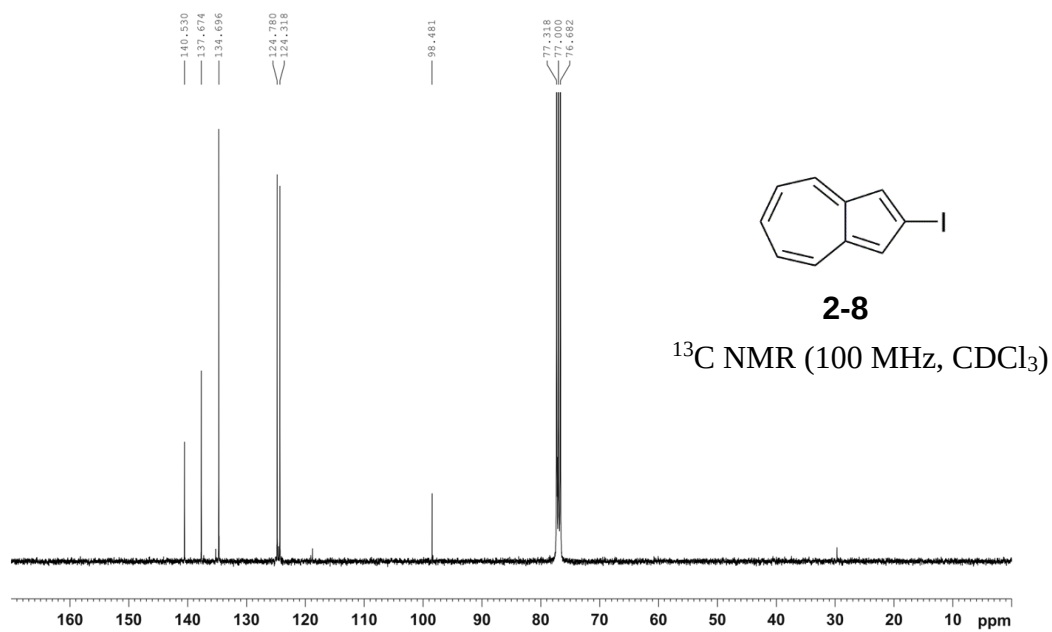


Figure 2-12. **2-8** の ^{13}C NMR スペクトル

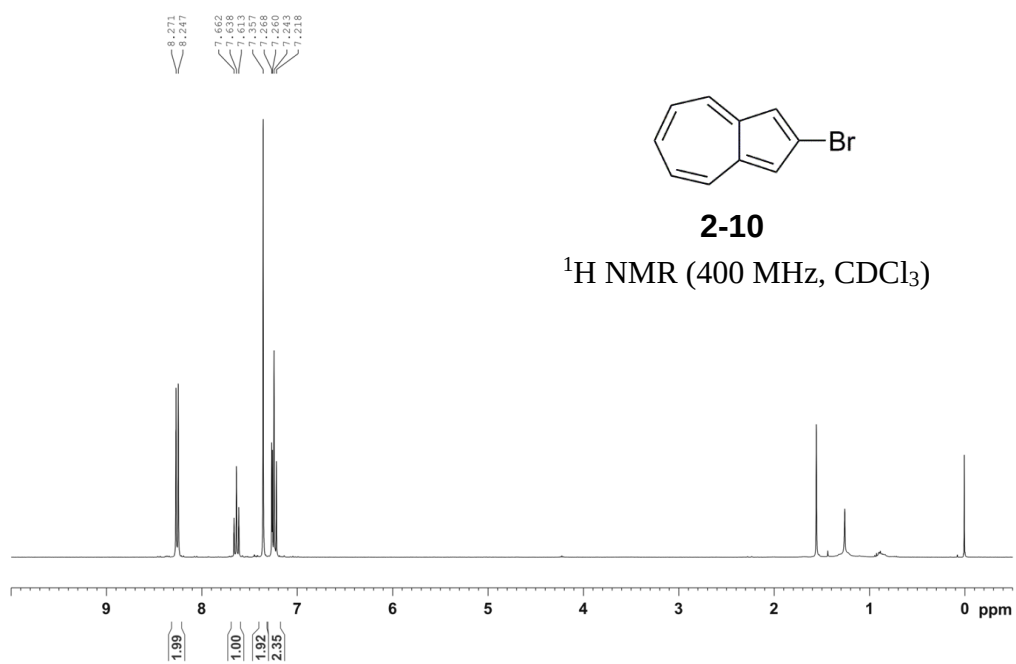


Figure 2-13. **2-10** の ^1H NMR スペクトル

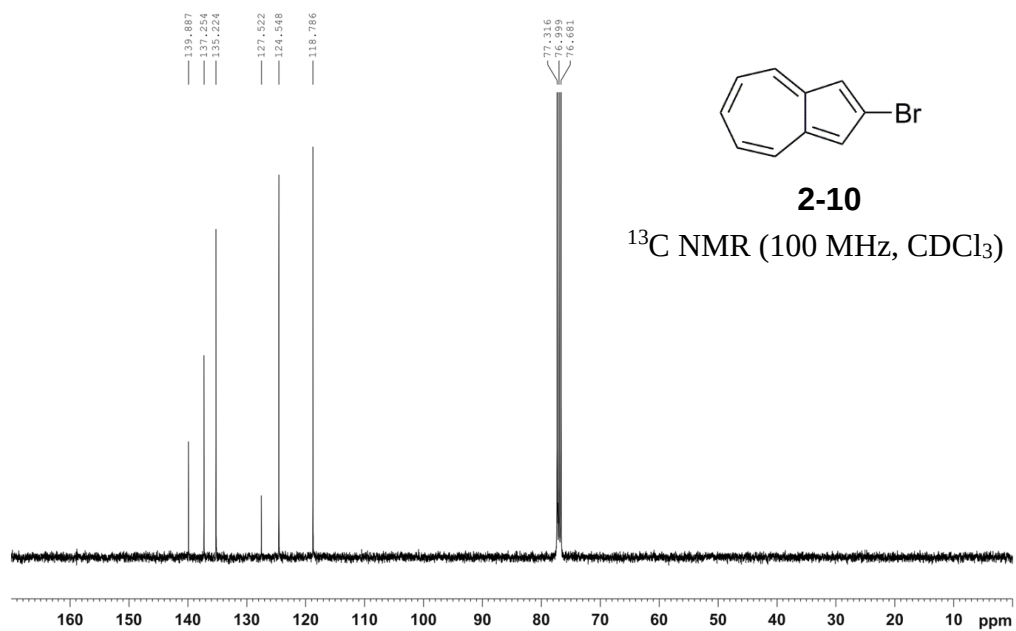


Figure 2-14. **2-10** の ^{13}C NMR スペクトル

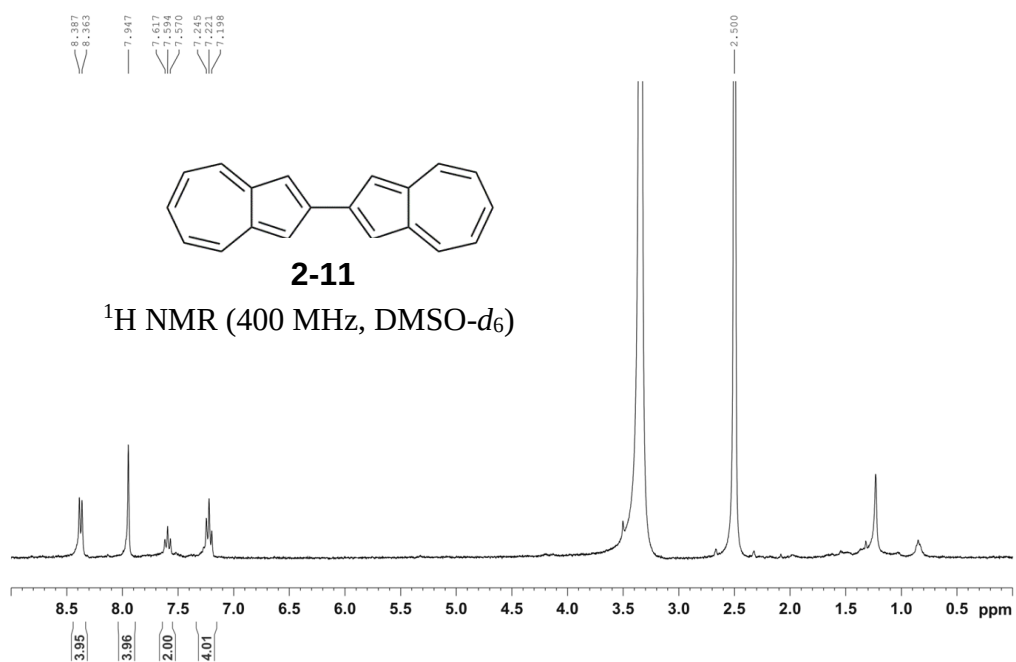


Figure 2-15. **2-11** の ^1H NMR スペクトル

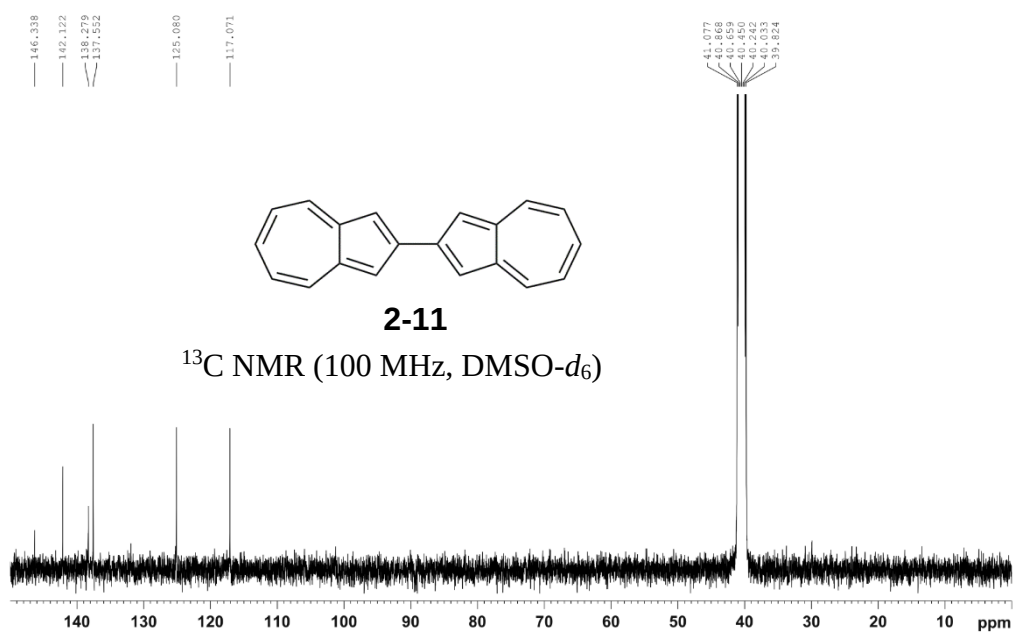


Figure 2-16. **2-11** の ^{13}C NMR スペクトル

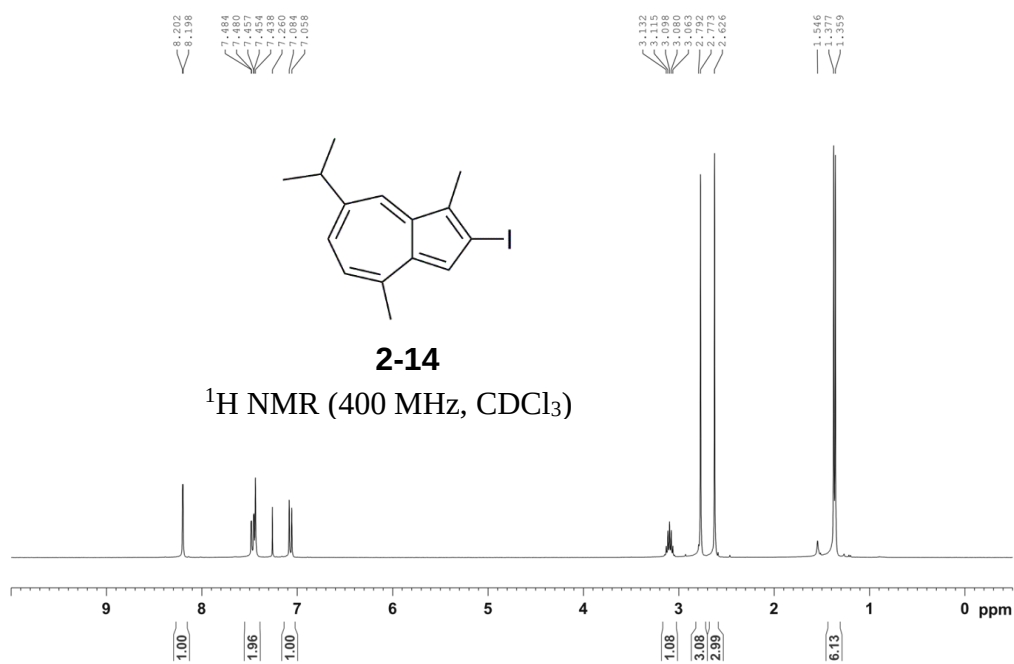


Figure 2-17. **2-14** の ¹H NMR スペクトル

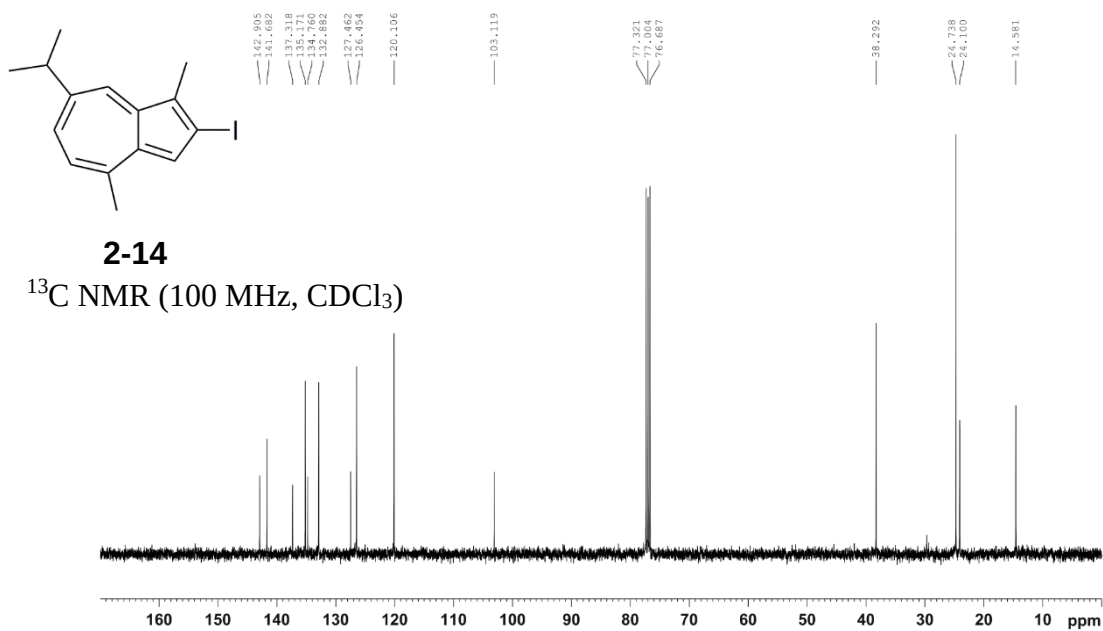


Figure 2-18. **2-14** の ¹³C NMR スペクトル

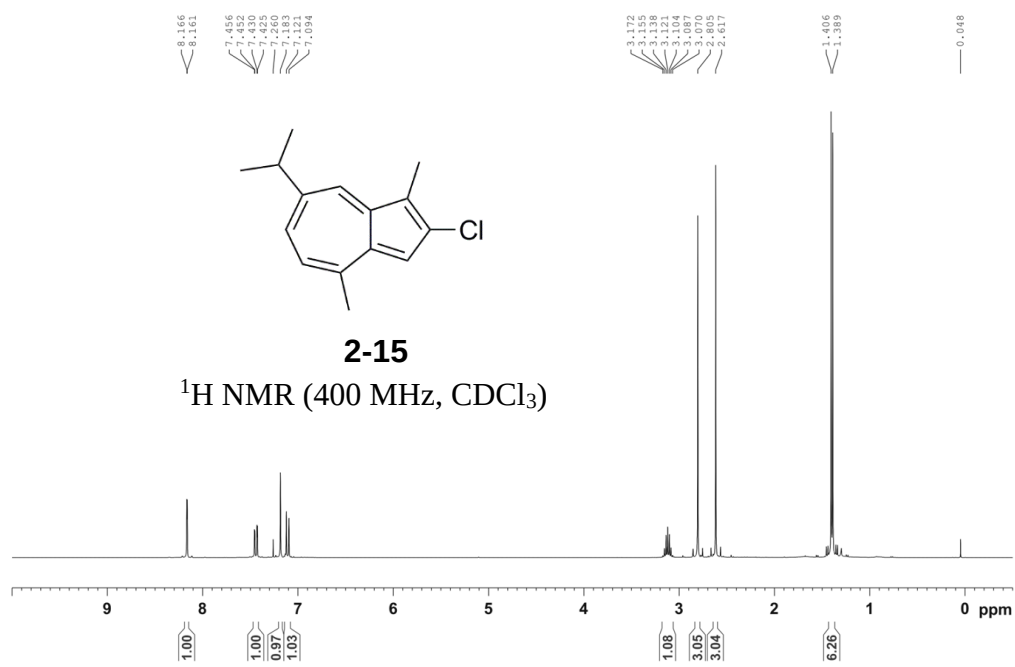


Figure 2-19. **2-15** の ^1H NMR スペクトル

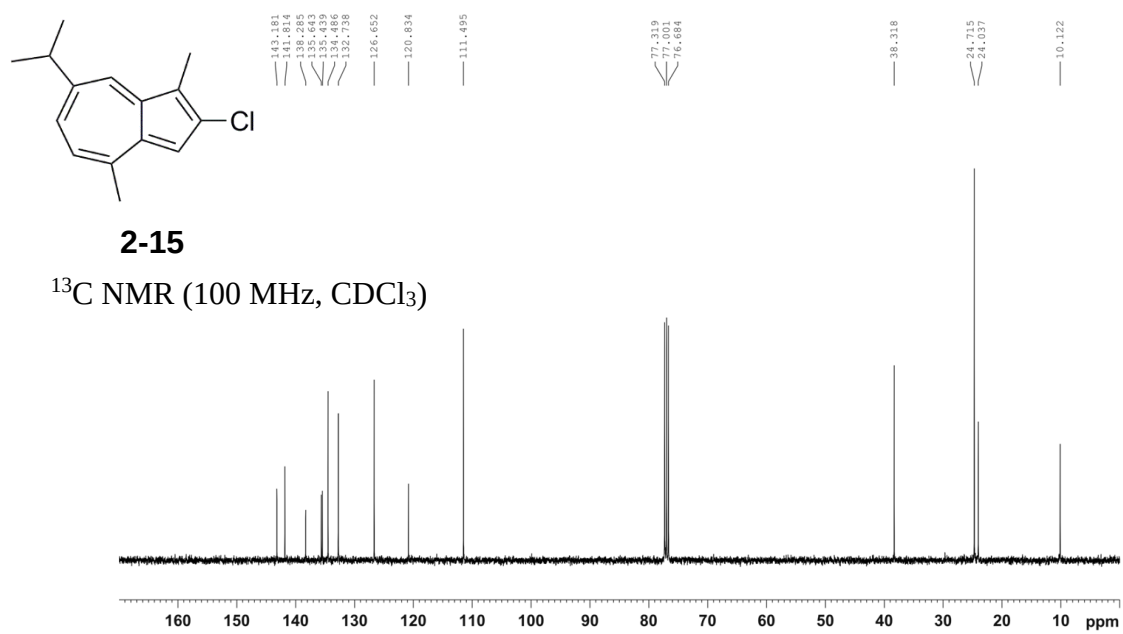


Figure 2-20. **2-15** の ^{13}C NMR スペクトル

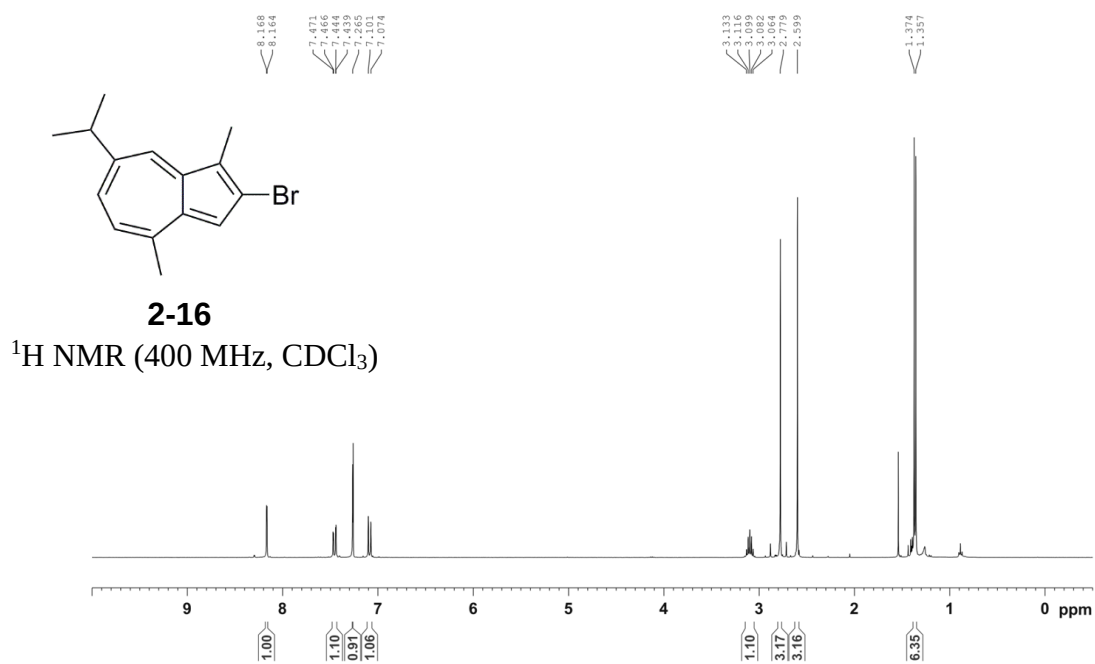


Figure 2-21. **2-16** の ^1H NMR スペクトル

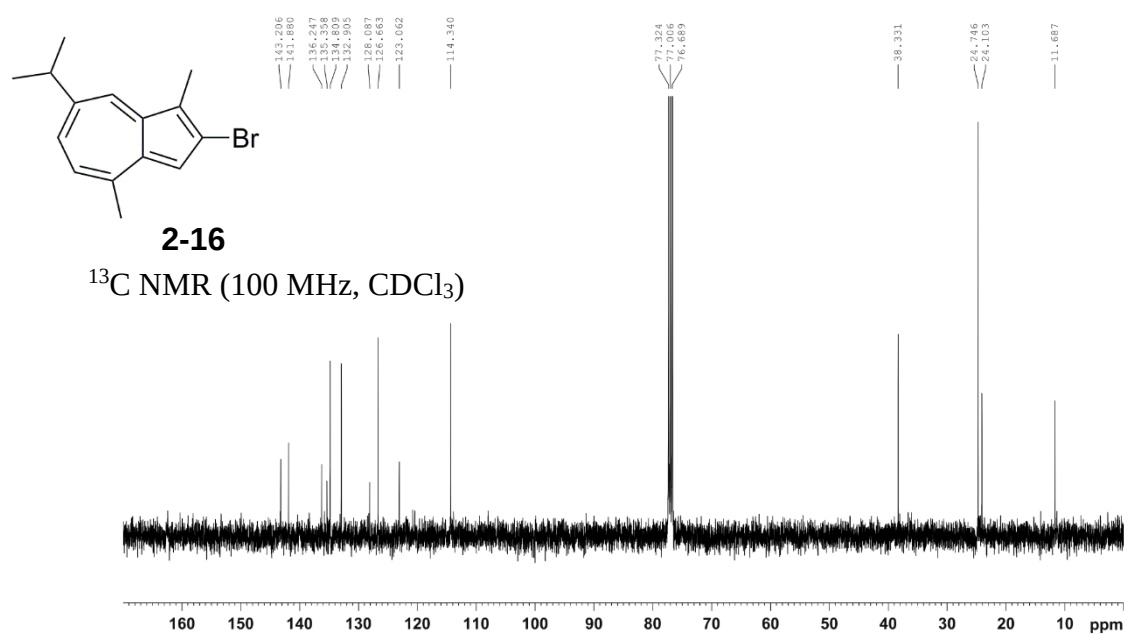


Figure 2-22. **2-16** の ^{13}C NMR スペクトル

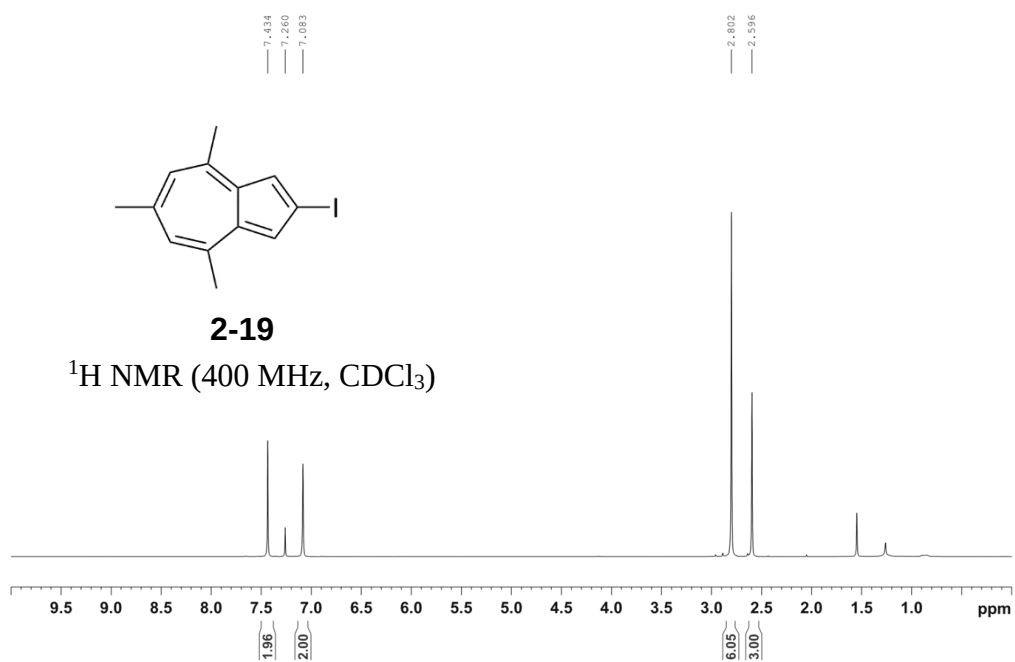


Figure 2-23. **2-19** の ^1H NMR スペクトル

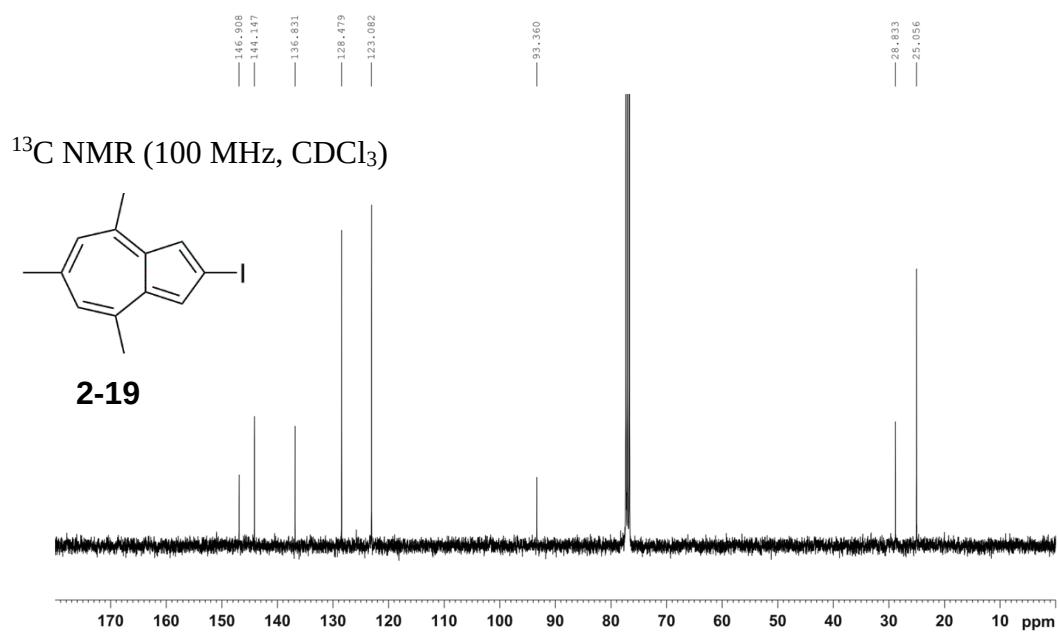


Figure 2-24. **2-19** の ^{13}C NMR スペクトル

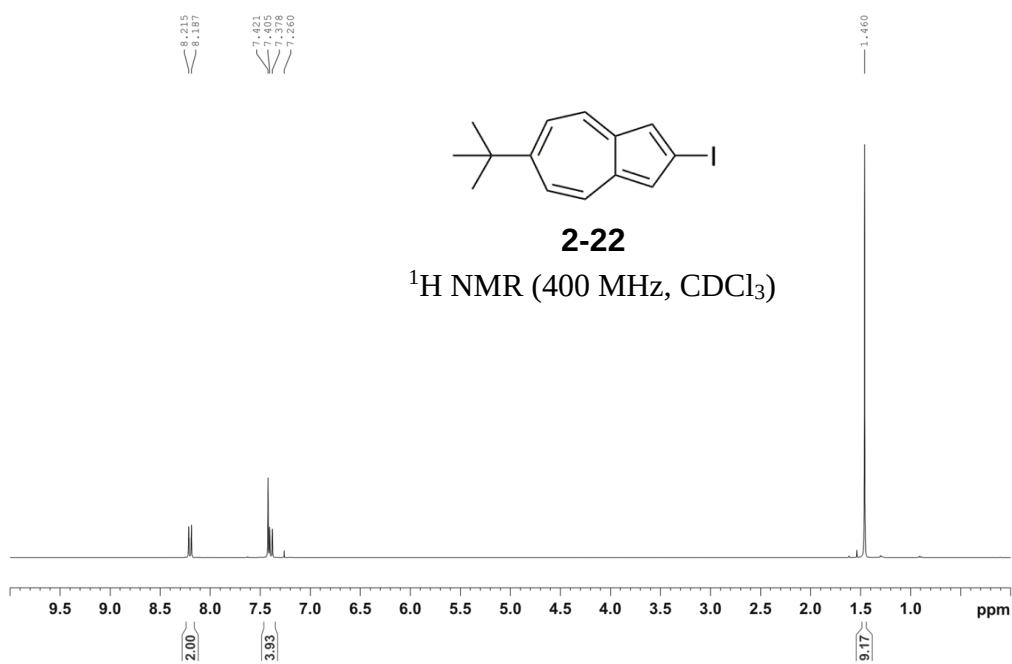


Figure 2-25. **2-22** の ¹H NMR スペクトル

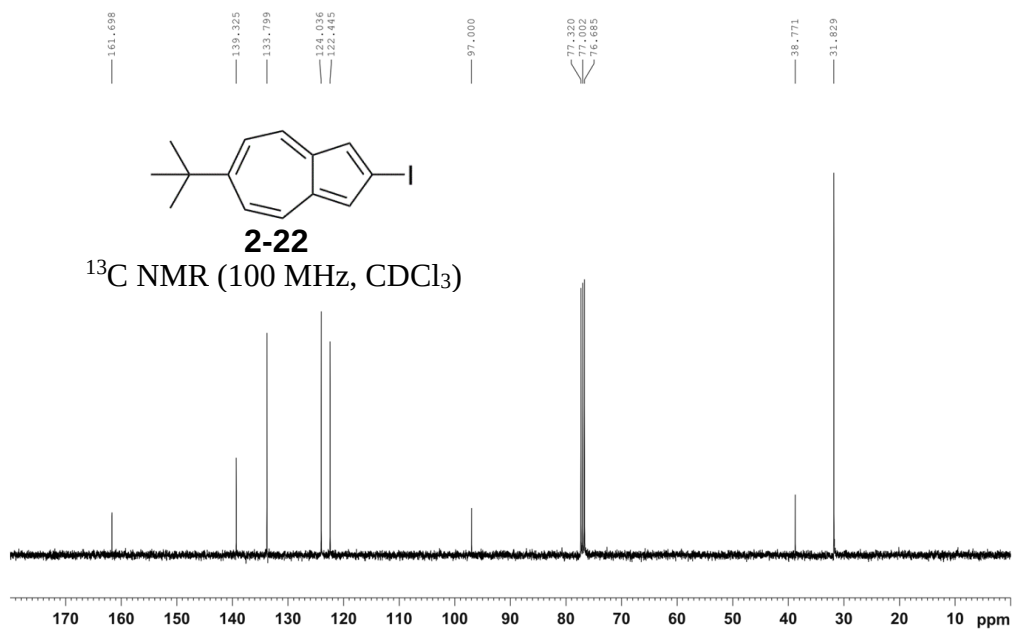


Figure 2-26. **2-22** の ¹³C NMR スペクトル

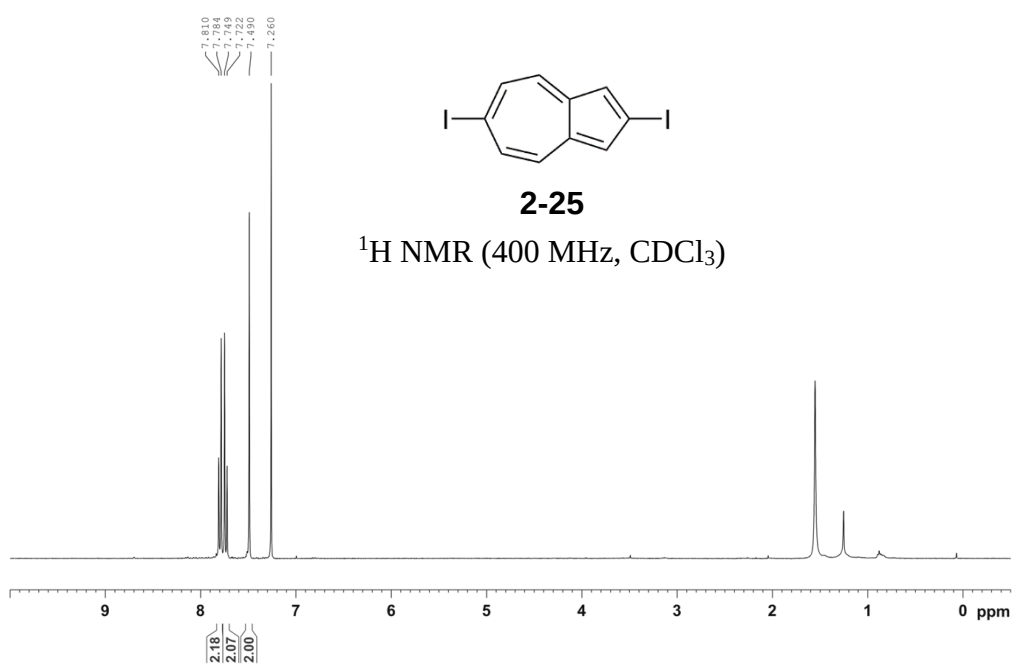


Figure 2-27. **2-25** の ^1H NMR スペクトル

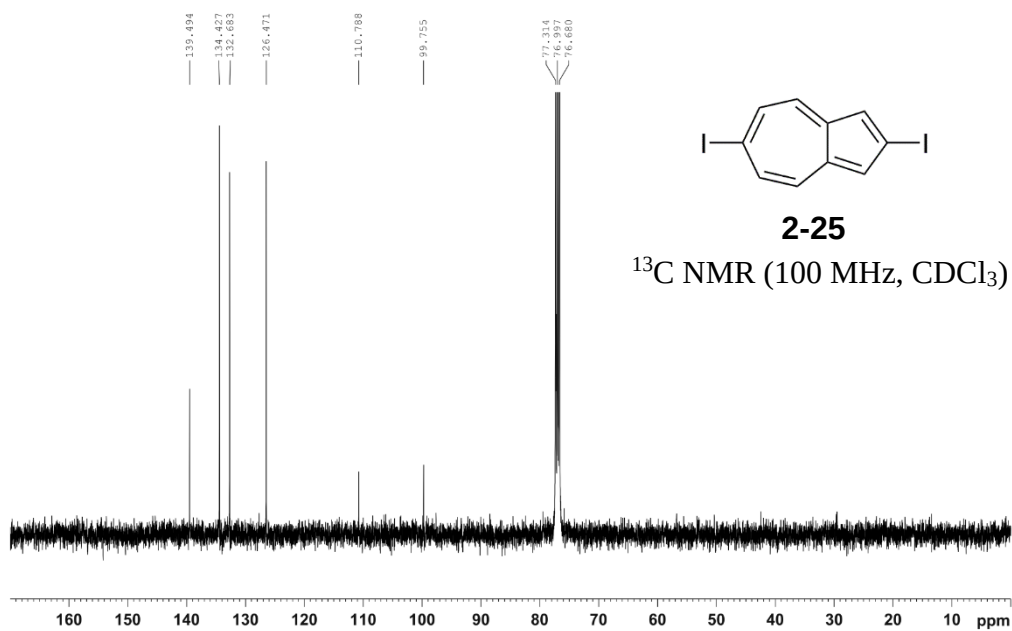


Figure 2-28. **2-25** の ^{13}C NMR スペクトル

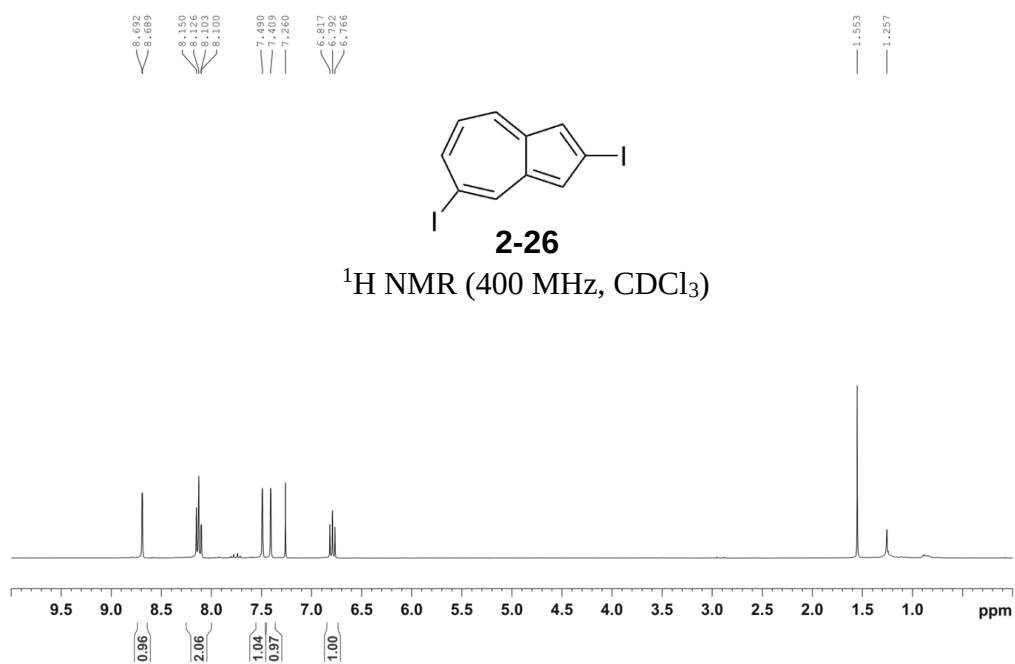


Figure 2-29. **2-26** の ^1H NMR スペクトル

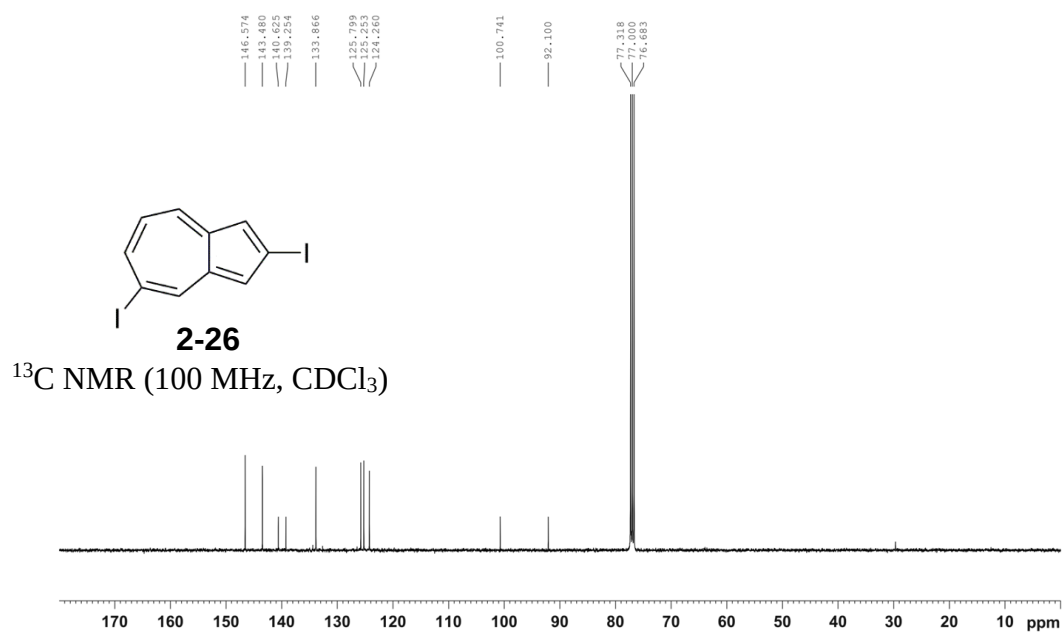


Figure 2-30. **2-26** の ^{13}C NMR スペクトル

2-5 参考文献

- [1] H. Salman, Y. Abraham, S. Tal, S. Meltzman, M. Kapon, N. Tessler, S. Speiser, Y. Eichen, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2207.
- [2] (a) O. Sato, N. Matsuda, S. Yoshioka, A. Takahashi, Y. Sekiguchi, J. Tsunetsugu, T. Nozoe, *J. Chem. Res. (S)* **1998**, 3, 108. (b) T. Ukita, M. Miyazaki, H. Watanabe, *Pharm. Bull.* **1955**, 3, 199.
- [3] T. Shibasaki, T. Ooishi, N. Yamanouchi, T. Murafuji, K. Kurotobi, Y. Sugihara, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7971.
- [4] M. Makosza, P. Osinski, S. Ostrowski, *Pol. J. Chem.* **2001**, 75, 275.
- [5] (a) T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, Y. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, 35, 1179. (b) T. Nozoe, K. Takase, M. Kato, T. Nogi, *Tetrahedron*. **1971**, 27, 6023.
- [6] K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3663.
- [7] M. Fujinaga, K. Suetake, K. Gyoji, T. Murafuji, K. Kurotobi, Y. Sugihara, *Synthesis* **2008**, 23, 3754.
- [8] (a) H. Ran, X. Duan, R. Zheng, F. Xie, L. Chen, Z. Zhao, R. Han, Z. Lei, J.-Y. Hu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 23225. (b) T. Tsuchida, Y. Katsuoka, K. Yoza, H. Sato, Y. Mazaki, *ChemPlusChem* **2019**, 84, 1659. (c) K. Ninomiya, Y. Harada, T. Kanetou, Y. Suenaga, *New J. Chem.* **2015**, 39, 9079. (d) L. Gai, J. Chen, Y. Zhao, J. Mack, H. Lu, Z. Shen, *RSC Adv.* **2016**, 6, 32124.
- [9] T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, 35, 1990.
- [10] S. Ito, A. Nomura, N. Morita, C. Kabuto, H. Kobayashi, S. Maejima, K. Fujimori, M. Yasunami, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7295.
- [11] (a) H. Wu, J. Hynes Jr, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1192. (b) K. Fujimoto, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Org. Lett.* **2014**, 16, 972.

- [12] B. M. Partridge, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 140.
- [13] (a) M. Zhao, X. Zhao, P. Zheng, Y. J. Tian, *Fluorine Chem.* **2017**, *194*, 73. (b) N. Sun, L. Che, W. Mo, B. Hu, Z. Shen, X. Hu, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 691. (c) A. Kumar, S. Kumar, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1763. (d) B. A. Khan, A. E. Buba, L. J. Gooßen, *Chem.–Eur. J.* **2012**, *18*, 1577. (e) L. Niu, H. Yang, D. Yang, H. Fu, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2211. (f) H. Yang, Y. Li, M. Jiang, J. Wang, H. Fu, *Chem.–Eur. J.* **2011**, *17*, 5652. (g) F. Yang, Z. Xu, Z. Wang, Z. Yu, R. Wang, *Chem.–Eur. J.* **2011**, *17*, 6321. (h) N. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1241. (i) G. Zhang, G. Lv, L. Li, F. Chen, J. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1993.
- [14] J. M. Murphy, X. Liao, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15434.
- [15] V. A. Nededov, *Zh. Org. Khim.* **1973**, *9*, 783; *Chem. Abstr.* **1973**, *79*, 418486.
- [16] (a) I. B. Aumüller, J. Yli-Kauhaluoma, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1670. (b) A. Kiriazis, I. B. Aumüller, J. Yli-Kauhaluoma, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1151. (c) I. B. Aumüller, J. Yli-Kauhaluoma, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5363.
- [17] T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyaara, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3056.
- [18] M. Fujinaga, T. Murafuji, K. Hiyama, PCT Int. Appl. WO 2012039135 A1, **2012**.
- [19] (a) T. Shoji, S. Ito, K. Toyota, M. Yasunami, N. Morita, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4999. (b) T. Kurihara, T. Suzuki, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, K. Shindo, Y. Shimada, H. Chiba, T. Miyashi, M. Yasunami, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2003.
- [20] (a) R.-A. Fallahpour, R. Sigrist, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1408. (b) Y. Matsubara, S.-i. Takekuma, K. Yokoi, H. Yamamoto, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1415. (c) E. H. Ghazvini Zadeh, S. Tang, A. W. Woodward, T. Liu, M. V. Bondar, K. D. Belfield, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8495. (d) A. W. Woodward, E. H. Ghazvini Zadeh, M. V. Bondar, K. D. R. R.

- Belfield, *Soc. Open Sci.* **2016**, 3, 160373. (e) L. Zhao, C. Bruneau, H. Doucet, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5598.
- [21] M. Fujinaga, T. Murafuji, K. Kurotobi, Y. Sugihara, *Tetrahedron* **2009**, 65, 7115.
- [22] (a) Y. Yamaguchi, M. Takubo, K. Ogawa, K.-i. Nakayama, T. Koganezawa, H. Katagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11335. (b) Y. Yamaguchi, K. Ogawa, K.-i. Nakayama, Y. Ohba, H. Katagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19095. (c) C. Yang, K. S. Schellhammer, F. Ortmann, S. Sun, R. Dong, M. Karakus, Z. Mics, M. Löffler, F. Zhang, X. Zhuang, E. Cánovas, G. Cuniberti, M. Bonn, X. Feng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 3920. (d) S. Sun, X. Zhuang, L. Wang, B. Zhang, J. Ding, F. Zhang, Y. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 2223. (e) T. Wächter, K. J. Scheetz, A. D. Spaeth, M. V. Barybin, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 13777. (f) A. M. El-Nahas, A. Staykov, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 2504. (g) S. Barman, A. Khutia, R. Koitz, O. Blacque, H. Furukawa, M. Iannuzzi, O. M. Yaghi, C. Janiak, J. Hutter, H. Berke, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 18823. (h) M. V. Barybin, M. H. Chisholm, N. S. Dalal, T. H. Holovics, N. J. Patmore, R. E. Robinson, D. J. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15182.
- [23] K. Hafner, K.-P. Meinhardt, *Organic Syntheses*; Wiley: New York, 1990; Collect. Vol. 7, p 15.
- [24] K. Hafner, H. Kaiser, *Organic Syntheses*; Wiley: New York, 1973; Collect. Vol. 5, p 1088.
- [25] T. D. Lash, J. A. El-Beck, G. M. Ferrence, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8402.

第3章 アズレンで構成されるヘリセンとそのカチオンラジカルの合成と物性

3-1 ヘリセンのラジカル種に関する研究背景

ヘリセンは複数の芳香環がオルト位で縮環することにより、らせん構造を形成している化合物である。その最大の特徴は拡張 π 電子系が不斉を有している点であり (Figure 3-1), 光学活性なヘリセンは一般に高い旋光度や、強い円偏光二色性 (Circular Dichroism, CD) スペクトル, 円偏光発光 (Circular Polarized Luminescence, CPL) を示すことが知られている^[1]。近年では、その不斉に基づく多様な性質や機能が注目を集めており、分子認識^[2], 不斉触媒^[3], CPL 材料^[4]などへの応用が研究されている。また、多くの酸化還元応答を示すヘリセンも報告されており、電子の授受に伴うらせん構造や不斉光学特性の変化が確認されている^[5]。

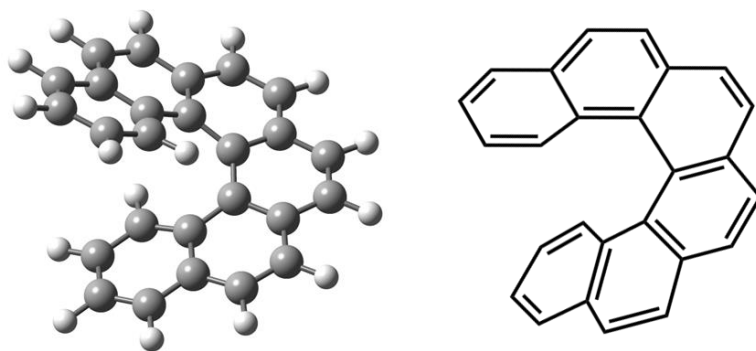


Figure 3-1. [6]ヘリセンの構造

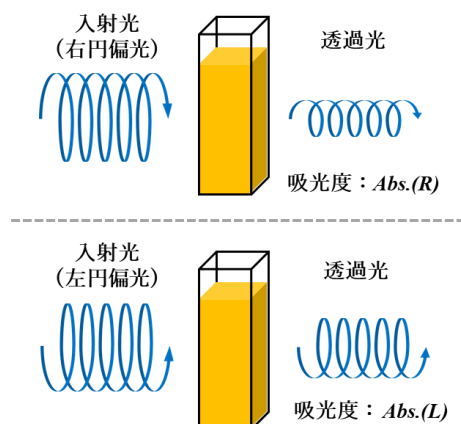
一方、近年では開殻電子構造を有するヘリセンに関する研究も行われるようになってきた。一般にラジカル種は近赤外部に吸収帯を有するが、ヘリセンのラジカル種においても同様であり、近赤外部の CD や CPL を示すことが期待される。また、ヘリセンのラジカル種はらせん構造に基づく立体的対称性の破れと、開殻構造に基づくスピン対称性の破れの両方を一分子で有する極めて珍し

い化学種であるため、そのキラルな拡張 π 電子系に不対電子が非局在化した構造に対して基礎研究、応用研究の両方の分野から大いに興味が持たれている。

キラルなラジカル種に期待される新規物性の一つとして、磁気不斉二色性 (Magneto-Chiral Dichroism, MChD, Figure 3-2, c) が挙げられる^[6]。MChD とは、円偏光二色性 (CD, Figure 3-2, a) と磁気円偏光二色性 (Magnetic Circular Dichroism MCD, Figure 3-2, b) が融合した新しい性質であり、試料に印加した磁場の向きによって自然光 (偏向していない光) に対する吸光度が変化するユニークな現象であり、電子スピンの磁氣的性質とキラリティの相乗効果によって生じる。これまで主にキラルな金属錯体で MChD が観測されているが、有機ラジカルにおいて MChD が実際に観測された例は無い。もとよりヘリセン類は一般に高い旋光度を有し、円偏光に対して強い相互作用を示す上、ヘリセンのラジカル種にはキラリティと電子スピンという MChD に必要な要素がどちらも含まれている。そのため、今後の研究により MChD を示す可能性のある有機分子として期待が持たれる。

これまでに電気化学的あるいは酸化剤を用いた化学的な手法によっていくつかのヘリセンラジカルが合成されている。電子過剰なヘリセンのアニオンラジカルは空気中で不安定であるため単離された例は存在しないが、いくつかの合成が報告されている (Figure 3-3, Table 3-1)。[6]ヘリセン **3-1** 及びチアヘリセン **3-2** のアニオンラジカル **3-1**^{•-}^[7], **3-2**^{•-}^[8] はアルカリ金属による一電子還元反応を経て合成され、ビスキノ **3-3**~**3-6** のアニオンラジカルは電気化学的に合成された^[9]。また、光学活性な[6]ヘリセン *o*-キノ **3-7** はサイクリックボルタンメトリーにおいて可逆な還元波を示し、分光電気化学 ECD スペクトルにおいてアニオンラジカル状態 (**3-7**^{•-}) と *o*-キノ状態の可逆なスイッチングを示す^[10]。また、金属リチウムによる還元で得られるアニオンラジカル種の ESR と ENDOR では、プロトンと ⁷Li の超微細結合定数 (hfcc) が決定され、**3-7**^{•-} とリチウムイオンの錯形成が示唆された。⁷Li の hfcc は構造変化に敏感であり、(*P*)-**3-7**^{•-} 及び (*M*)-**3-7**^{•-} とホスフィンオキシド系の光学活性な (*R*)-BINAPO が配位し、ジアステレオマーの関係

a) CD(不斉な物質)

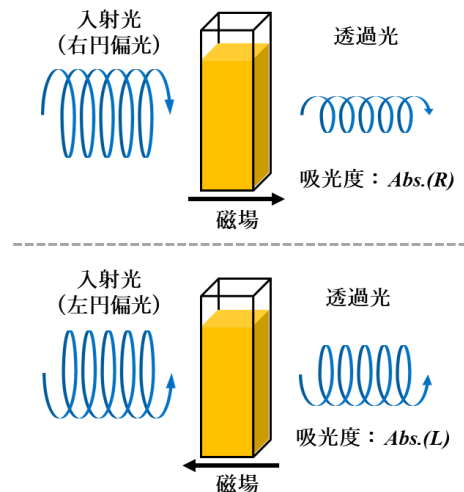


$$Abs.(R) \neq Abs.(L)$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon(R) - \epsilon(L)$$

サンプルのキラリティで
 $\Delta\epsilon$ の符号が逆転する

b) MCD(光を透過かつ吸収する全ての物質)

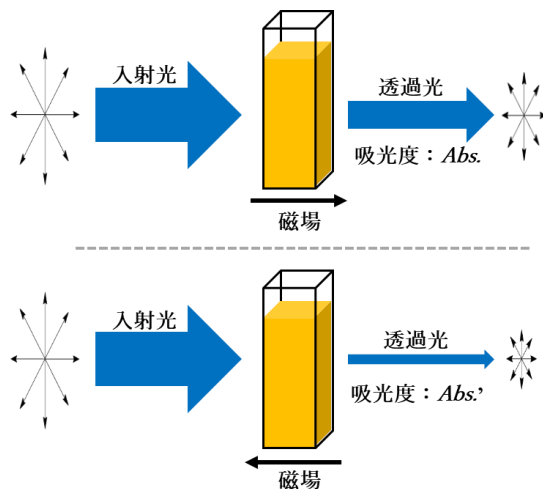


$$Abs.(R) \neq Abs.(L)$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon(R) - \epsilon(L)$$

磁場の向きで $\Delta\epsilon$ の符号が逆転する

c) MChD(不斉かつ開殻電子構造を有する物質)



$$Abs. \neq Abs.'$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{parallel}} - \epsilon_{\text{antiparallel}}$$

磁場の向きとサンプルのキラリティで
それぞれ $\Delta\epsilon$ の符号が逆転する

Figure 3-2. a) ECD, b) MCD, c) MChD の概略

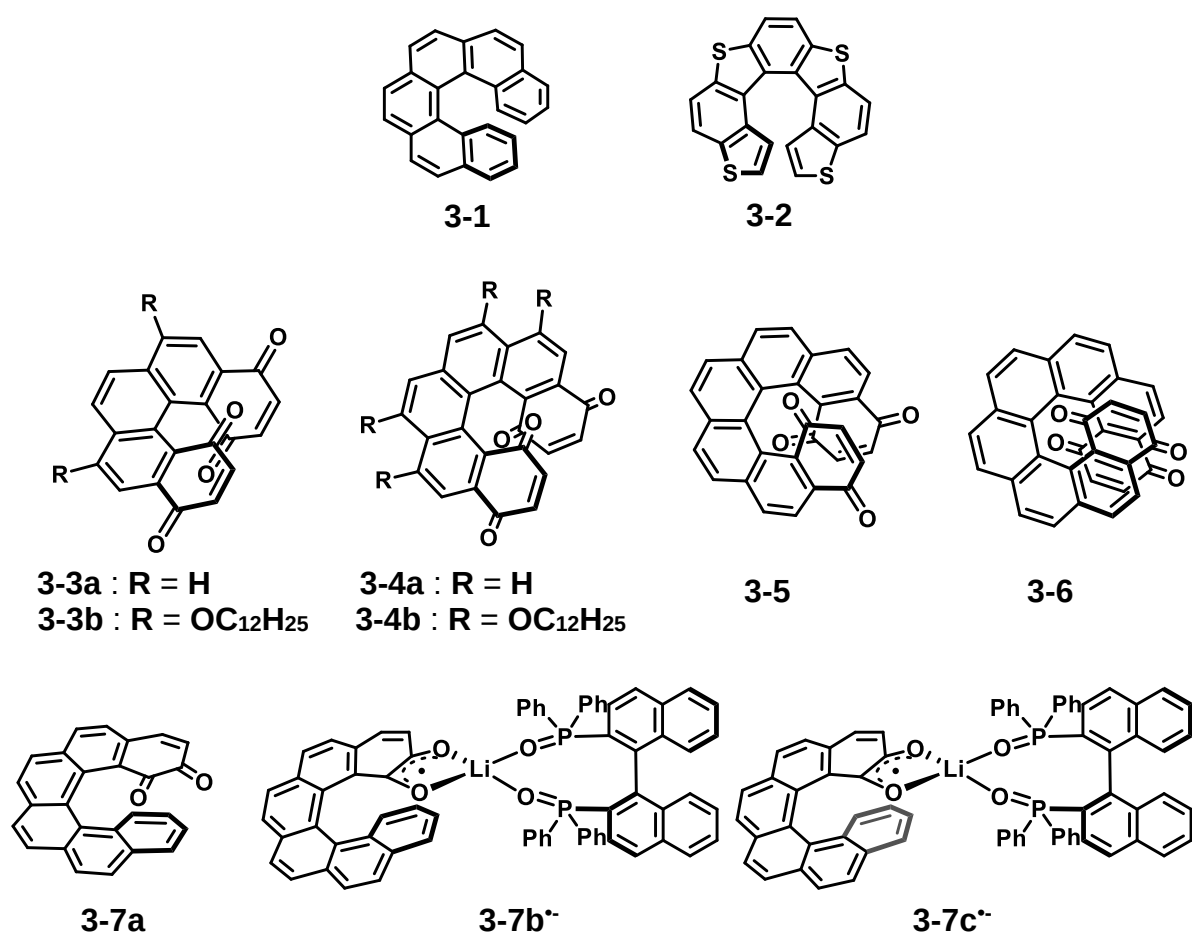


Figure 3-3. アニオンラジカルを与えるヘリセン類

Table 3-1. ヘリセンアニオンラジカルの実験的データ

compound	crystal structure	<i>g</i> values	$\lambda_{\max}$ /nm
3-1⁻	no	no exact value	no data
3-2⁻	no	no exact value	no data
3-3a⁻	no	no exact value	420, 590, 1400
3-4a⁻	no	no exact value	680, 1825
3-5a⁻	no	no exact value	580, 2200
3-6a⁻	no	no exact value	530, 800, 2200
3-7a⁻	no	2.0043	447 br, 625 br

にあるリチウム錯体 **3-7b[•]**と **3-7c[•]**は異なる ^7Li の hfcc を示した.

ヘリセンを酸化することで得られるカチオンラジカルについても合成が報告されており, その中には空気中における安定性が高いものも存在する (Figure 3-4, Table 3-2). 電子供与性のチオフェン骨格を有するチア[7]ヘリセン **3-8** 及びアザチア[7]ヘリセン **3-9** においては, カチオンラジカル種 **3-8⁺**と **3-9⁺**の合成が報告されている^[11]. また, **3-9** においては酸化後に炭酸セシウムを作用させることで窒素上の脱プロトン化が進行し, HOMO と SOMO のエネルギー準位が逆転した中性ラジカル種 **3-9(-H)[•]**が生成する^[12]. ルテニウムを含む有機金属ヘリセン **3-10** は可逆な酸化過程を示し, 生成するカチオンラジカルの不対電子は金属原子だけではなく, ヘリセンの π 電子系にも非局在化することが確かめられている^[13]. ダイクオートに類似したピリジニウム構造を有する **3-11** は可逆な二段階の酸化還元過程を示し, 紫外可視吸収スペクトル, ECD スペクトル, ESR スペクトルのすべてで酸化還元による可逆なスイッチングを示す^[14]. 硫黄架橋されたトリアリールアミン **3-12** からは電子豊富なトリアリールアミン骨格の影響により比較的安定なカチオンラジカルが得られている. ヘキサフルオロアンチモン酸銀(I) (AgSbF_6)による酸化で得られる **3-12a⁺**と **3-12b⁺**は SbF_6^- との塩として単離が可能であり, 結晶構造解析にも成功している^[15]. 酸化後の構造は中性の構造と比べて平面性が高くなっており, ラジカルの分子内非局在化が構造的に容易になっていることが確認された. 同様な構造を有する **3-13** でもカチオンラジカル **3-13⁺**の単離と結晶構造解析が行われており, 酸化による平面性の向上が確認されている^[16]. 二つのフェノチアジン骨格で構成される二重ヘリセン **3-14** もまた化学酸化により, 空気中で安定な結晶性の個体である **3-14⁺**と SbF_6^- との塩を与える^[17]. 結晶構造解析の結果より, こちらも酸化によってらせん構造の平面性が向上することが明らかになっている. ピロールに二つのアントラセンが縮環した構造を有する **3-15a~3-15d** は, 溶液中における電解酸化及び, 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 (BAHA)を用いた

酸化反応によってカチオンラジカル **3-15a^{•+}~3-15d^{•+}**を生成することが, ESR スペクトルと紫外可視近赤外吸収スペクトルによって明らかにされた^[18].

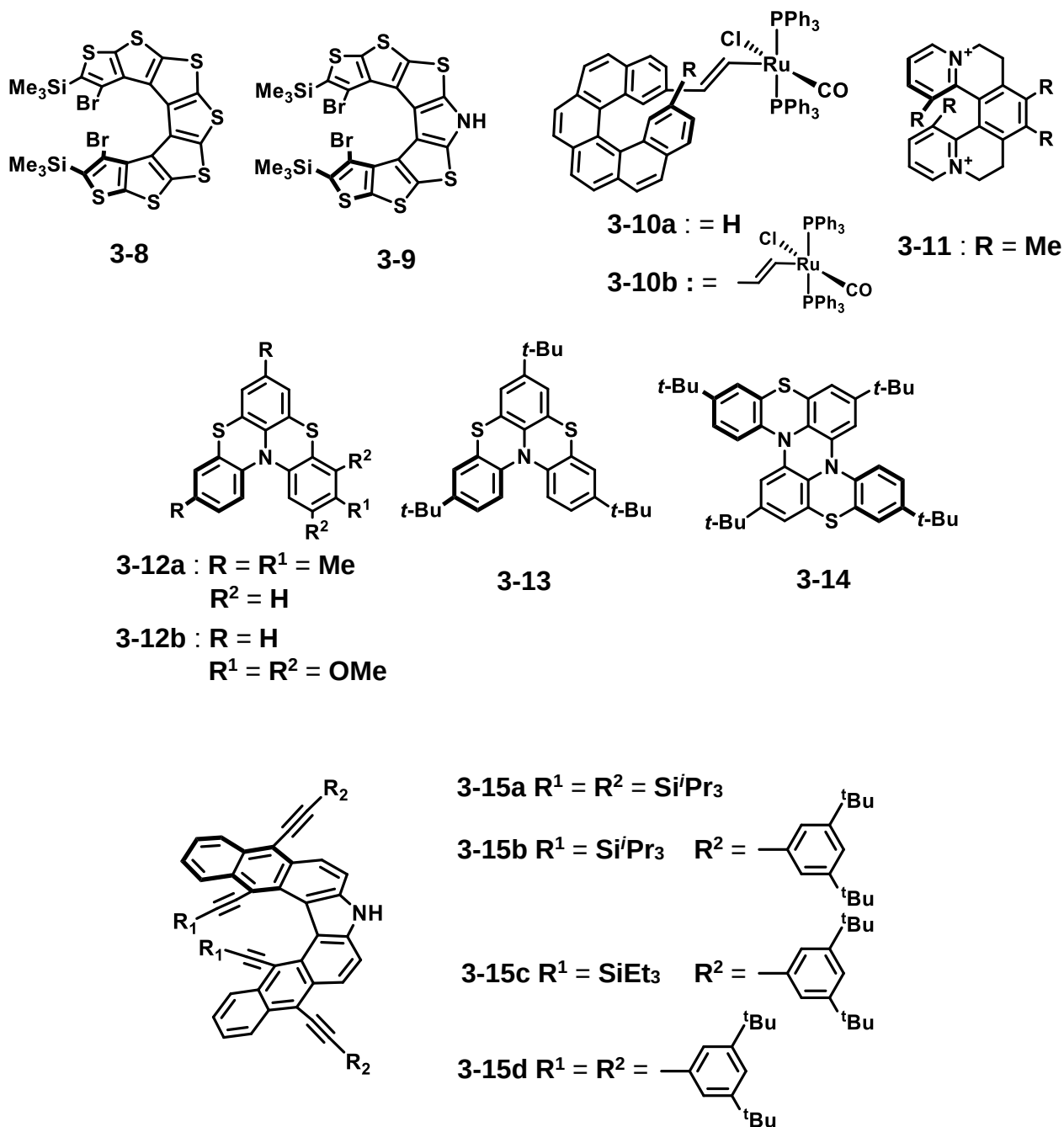


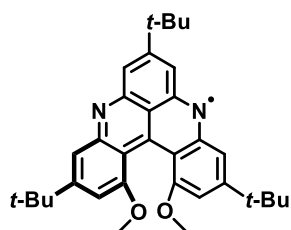
Figure 3-4. カチオンラジカルを与えるヘリセン類

Table 3-2. ヘリセンカチオンラジカルの実験的データ

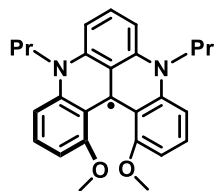
compound	crystal structure	<i>g</i> values	$\lambda_{\max}^a$ /nm
3-8^{•+}	no	2.006	510, ~900
3-9^{•+}	no	2.0050	no data
3-9(-H)[•]	no	2.0040	600 sh, 850~900 br
3-10a^{•+}	no	$g_{av}=2.055$ ($g_{xx}=2.0225$, $g_{yy}=2.0450$, $g_{zz}=2.0990$)	~500, ~630, ~1000
3-10b^{•+}	no	$g_{av}=2.056$ ($g_{xx}=2.0205$, $g_{yy}=2.0475$, $g_{zz}=2.0990$)	450~600, 650, 950
3-11^{•+}	no	2.00282	400~450, (1000)
3-12a^{•+}	yes	2.0042	560, 723
3-12b^{•+}	yes	2.0056	509, 661, 806
3-13^{•+}	yes	2.0030	564, 718, 1270, ~1550
3-14^{•+}	yes	2.0038	545, 1500
3-15a^{•+}	no	no exact value	360, 420, 500, 720, 1070, 1850
3-15b^{•+}	no	no exact value	430, 515, 735, 1080, 1900
3-15c^{•+}	no	no exact value	525, 735, 1070, 1820
3-15d^{•+}	no	no exact value	530, 725, 1010, 1660

※a (波長)は, 吸収スペクトルから推測した値

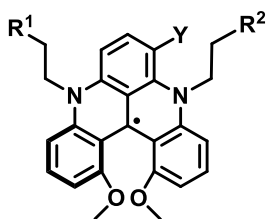
イオンラジカル種だけでなく, ヘリセンの中性のラジカル種もいくつか報告されている (Figure 3-5, Table 3-3). ジアザフェナレニル構造を有する **3-16** は結晶構造解析や磁氣的測定は行われていないが, 空気中で単離可能なヘリセンラジカルとしては初めての例である^[19]. また, 同様なジアザフェナレニル構造を有する **3-17** はそのカチオン前駆体の還元反応によって合成されているが, 単離可能なほどの安定性は有していない^[20]. しかし, 2020 年には同様な構造を有する



3-16



3-17



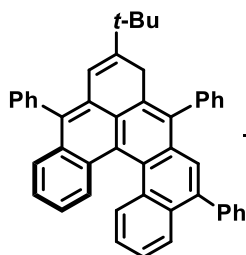
3-18a $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$, $Y = \text{H}$

3-18b $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$, $Y = \text{NO}_2$

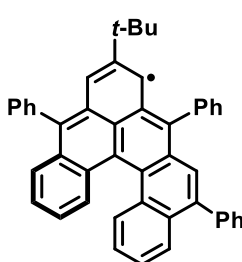
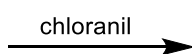
3-18c $R^1 = R^2 = \text{Pyridyl}$, $Y = \text{H}$

3-18d $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $Y = \text{H}$

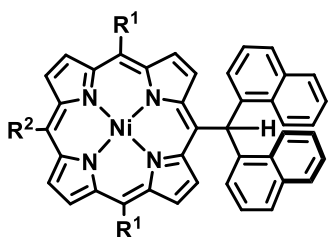
3-18e $R^1 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$, $R^2 = \text{Pyridyl}$, $Y = \text{H}$



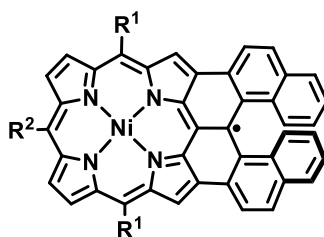
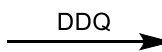
3-19



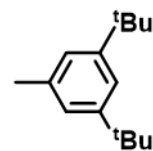
3-20



3-21



3-22a $R^1 = R^2 =$



3-22b $R^1 = \text{Mesityl}$ $R^2 = \text{Tolyl}$

Figure 3-4.ヘリセンの中性ラジカル

3-18a~3-18e がカチオン前駆体から一電子還元で合成され、空気中では分解してしまうものの **3-18a** と **3-18b** に関しては結晶構造解析が達成された^[21]。フェナレニル骨格を有する **3-20** はその前駆体 **3-19** の酸化反応によって生成する。ESR スペクトルと DFT 計算によって π 電子系にスピン密度が分散していることが確かめられているが、こちらも単離はされていない^[22]。ポルフィリンに[6]ヘリセンが縮環した構造の **3-22** は、その前駆体 **3-21** から DDQ を用いた酸化的縮合反応を経て合成された^[23]。**3-22b** はカラムクロマトグラフィーによる単離が可能であり、光学分割も行われている。各エナンチオマーは強力な ECD シグナルを 1300 nm 付近まで示した。SQUID 測定により **3-22a** 及び **3-22b** の磁氣的性質も明らかにされており、**3-22a** に関して結晶構造解析も行われている。

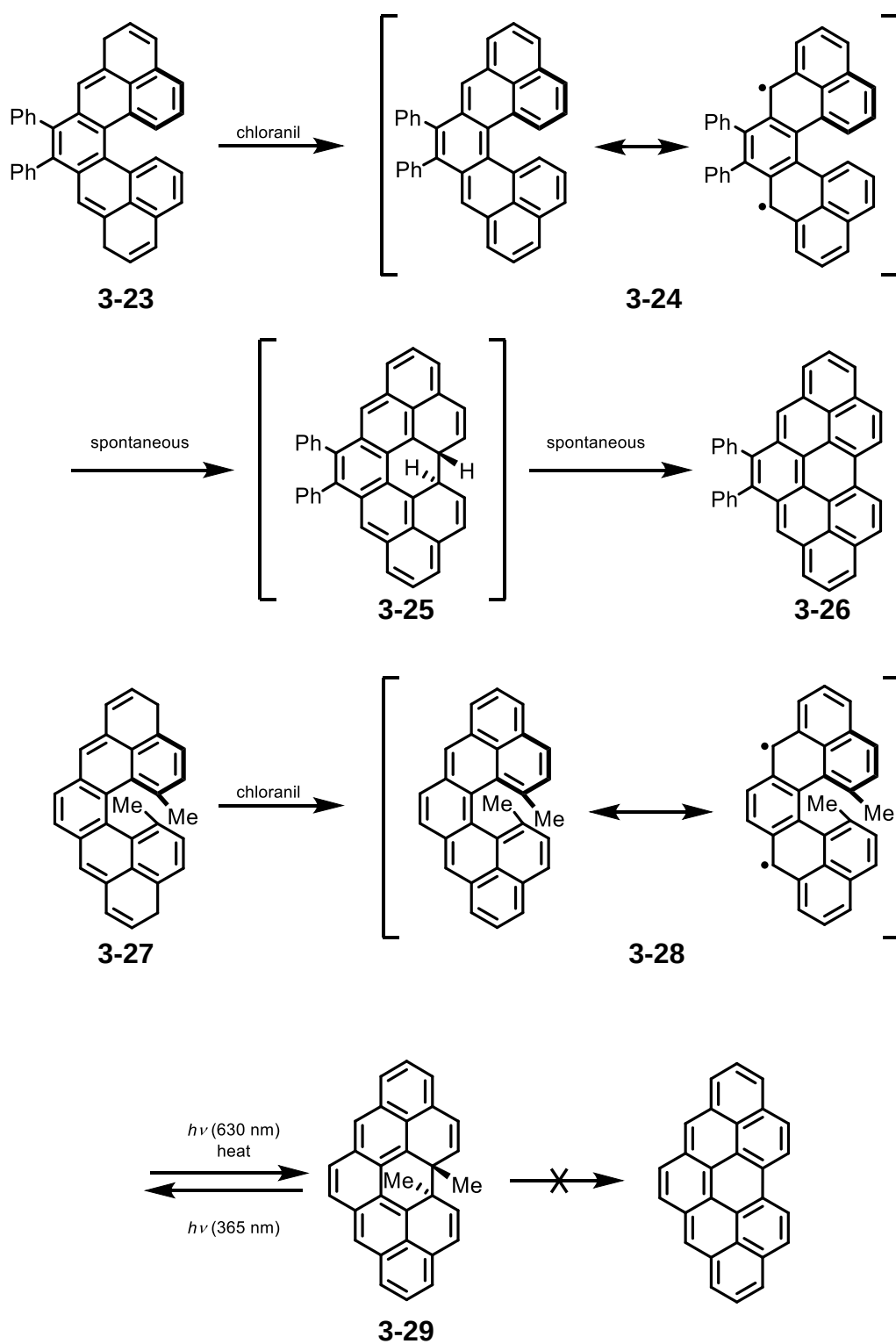
Table 3-3. ヘリセンの中性ラジカルの実験的データ

compound	crystal structure	<i>g</i> values	$\lambda_{\max}^a$ /nm
3-16	no	2.0032	510, 770, 862
3-17	no	2.0045	~400, 450 br, 560
3-18a	yes	~2.003	392, 445, 558
3-18b	yes	~2.003	395, 505, 604
3-18c	no	~2.003	392, 444, 554
3-18d	no	~2.003	392, 476, 556
3-18e	no	~2.003	391, 473, 557
3-20	no	2.0036	(450), (490), 537
3-22a	yes	2.0035	422, 491, 562, 589, 667, 776, 1010, 1285, 1571
3-22b	no	2.0037	417, 492, 565, 593, 668, 778, 1017, 1304, 1604

※a (波長)は、吸収スペクトルから推測した値

二個の不對電子を有するヘリセンのジラジカル種もいくつか報告がなされている(Scheme 3-1, Figure 3-5, Table 3-4). 二つのフェナレニル骨格を含む構造の **3-24** は, **3-23** が酸化的縮合反応を受けて平面化合物の **3-26** へ至る過程で生成する中間体であり, その三重項状態は ESR スペクトルによって確認された^[24a]. **3-24** の三重項状態は一重項状態よりも 5~6 kcal/mol エネルギーが高いと見積もられている. **3-27** の酸化的脱水素反応で得られる **3-28** においても ESR 測定でそのジラジカル性が確認されている^[24b]. また, **3-28** に 630 nm の可視光を照射すると得られる閉環型 **3-29** は, 350 nm の紫外光で **3-28** へと可逆的に戻る. このスイッチングは NMR スペクトル, ESR スペクトル, 紫外可視吸収スペクトルによって追跡された. **3-30** はジラジカル性の電子構造を有するヘリセンであることが ESR と DFT 計算によって確かめられており, **3-30b** と **3-30c** に関しては結晶構造解析が行われている^[25]. この骨格の開殻一重項状態は閉殻一重項状態よりも 3 kcal/mol 程度安定であり, そのらせん反転の活性化エネルギーは 50 kcal/mol 以上であった. また, **3-30** の温度可変 NMR, ESR, SQUID の測定結果から, 励起三重項状態の寄与が示唆され, DFT 計算から開殻一重項より 4~5 kcal/mol エネルギーが高いと見積もられている. ビス[5]ジアザヘリセン **3-31** は酸化によってカチオンラジカル **3-32** とジカチオンジラジカル **3-33** を生成する^[26]. **3-32** は ESR において 9 重に分裂した二重項由来のシグナルを示し, **3-33** は $|\Delta m_s| = 1$ のシグナルの他に $|\Delta m_s| = 2$ の遷移に相当する三重項由来のシグナルを示した. また, **3-33** は三重項状態が基底状態である初めてのヘリセンのラジカル種であり, 三重項のエネルギーは一重項より 0.3 kcal/mol 低いことが DFT 計算からも求められている.

以上がこれまでに合成が報告されている主要なヘリセンのラジカル種であるが, 安定に単離されかつ結晶構造が明らかにされているのは Menichetti ら及び Kivala らの硫黄架橋されたトリアリールアミンのカチオンラジカル **3-12⁺**^[15]と **3-13⁺**^[16], Seki らのビスフェノチアジンのカチオンラジカル **3-14⁺**^[17], Osuka



Scheme 3-1. ジラジカル **3-24** と **3-38** の生成反応

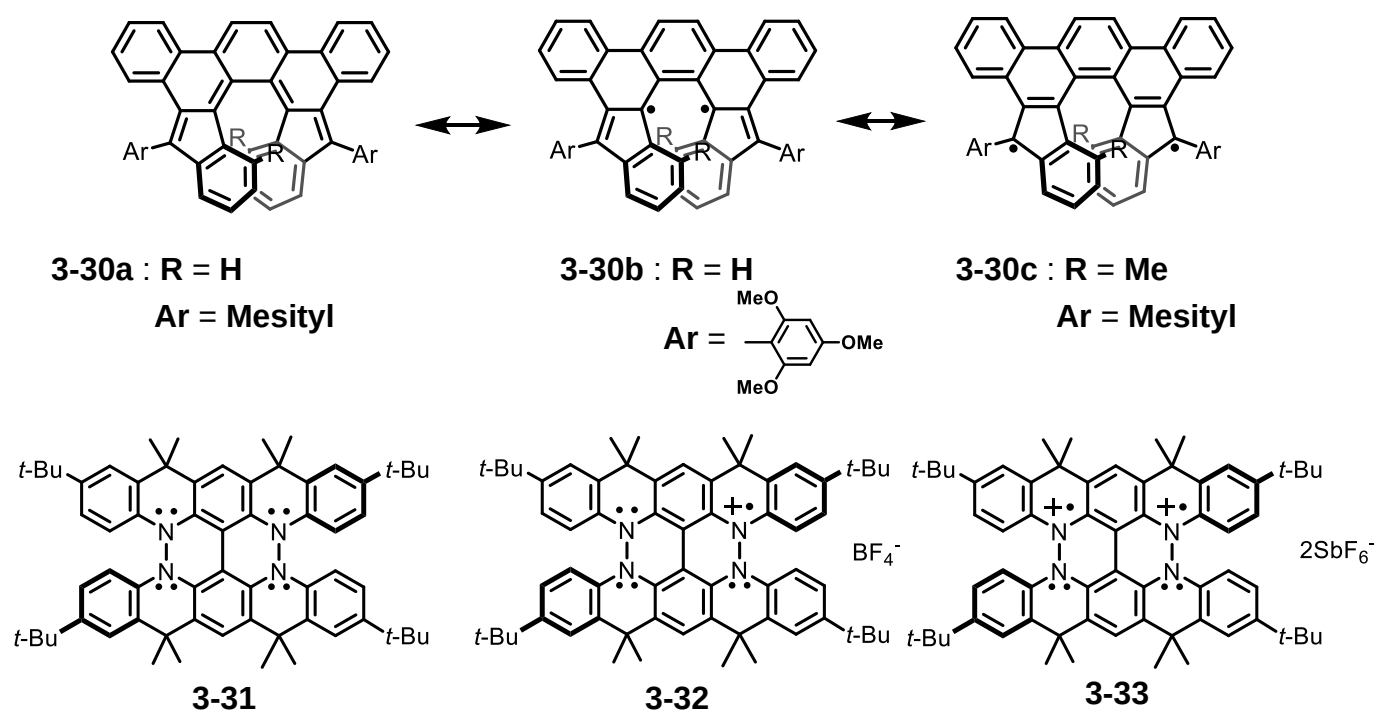


Figure 3-5. ヘリセンジラジカルと関連するカチオンラジカルの構造

Table 3-4. ヘリセンジラジカルの実験データ

compound	crystal structure	<i>g</i> values	$\lambda_{\max}^a$ /nm
3-24	no	2.0024	665
3-28	no	ESR inactive	626
3-30a	no	2.00	755
3-30b	yes	2.0031	765
3-30c	yes	2.00	732
3-32	no	2.0030	538, 577, 743, 882
3-33	no	$g_{xx}=2.0036$, $g_{yy}=2.0035$, $g_{zz}=2.0025$	476, 652, 929

※a (波長)は, 吸収スペクトルから推測した値

らのポルフィリンに縮環した[6]ヘリセンの中性ラジカル **3-22**^[23], Wu らの部分的なジラジカル性を有する **3-30**^[25]の 4 種類のみであり(Figure 3-6), 安定に結晶化が可能な例は極めて少ないことがわかる. ヘリセンのラジカル種を不安定にし, 扱いづらくさせている原因の一つとして, その非平面な構造ゆえに不対電子がその π 電子系で十分な共鳴安定化を受けられない点が挙げられる. そのため, 他の要素によって不対電子の安定化を施さなければならないわけであるが, 先例ではヘテロ原子の電子供与性や, ヘリセン自体に縮環させた広く平面な π 電子系利用することで, 安定なヘリセンのラジカル種を実現している.

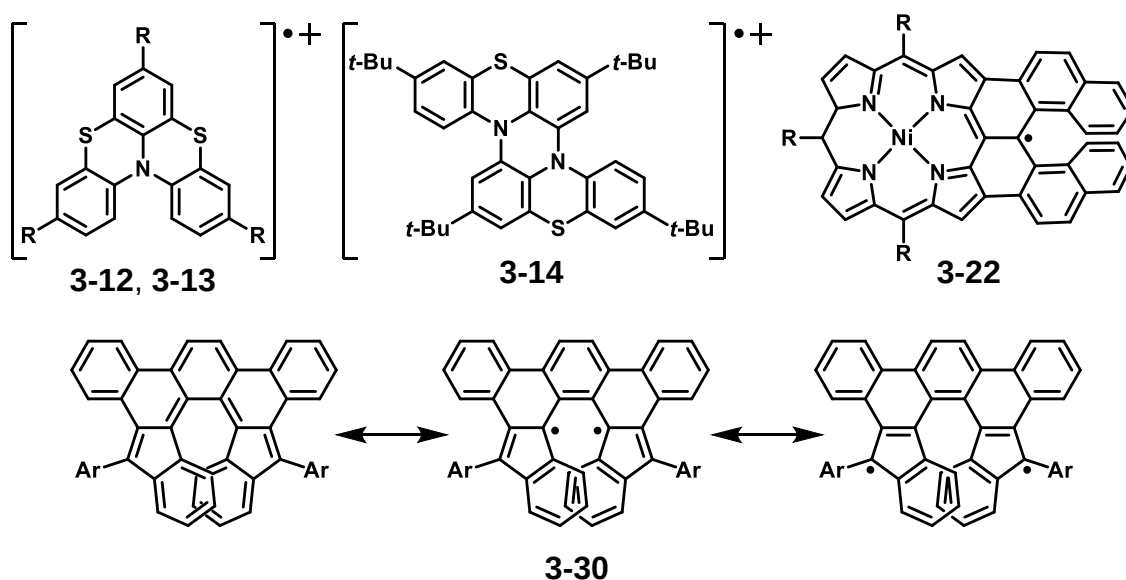


Figure 3-6. 結晶構造が明らかにされたヘリセンのラジカル種

本研究では先に挙げた例に次ぐ, 新たなタイプの空气中で安定なヘリセンのラジカル種を得ることを目的として研究を行った. 目的分子の設定に際し, ラジカルを安定化させる要素として 1,1-ビアズレンとチオフエンに着目することで, イソベンゾチオフエンに 2 つのアズレンが縮環した構造を有する分子を設計した. 以降はその構造から bisazuleno-isobenzothiophene と命名し, **AIBTh** と呼称する(Figure 3-7).

単量体のアズレンは電解酸化によって生じたカチオンラジカル種がすぐさま他分子との重合反応を起こすため, 一般的に不可逆な酸化過程を示す^[27]. しか

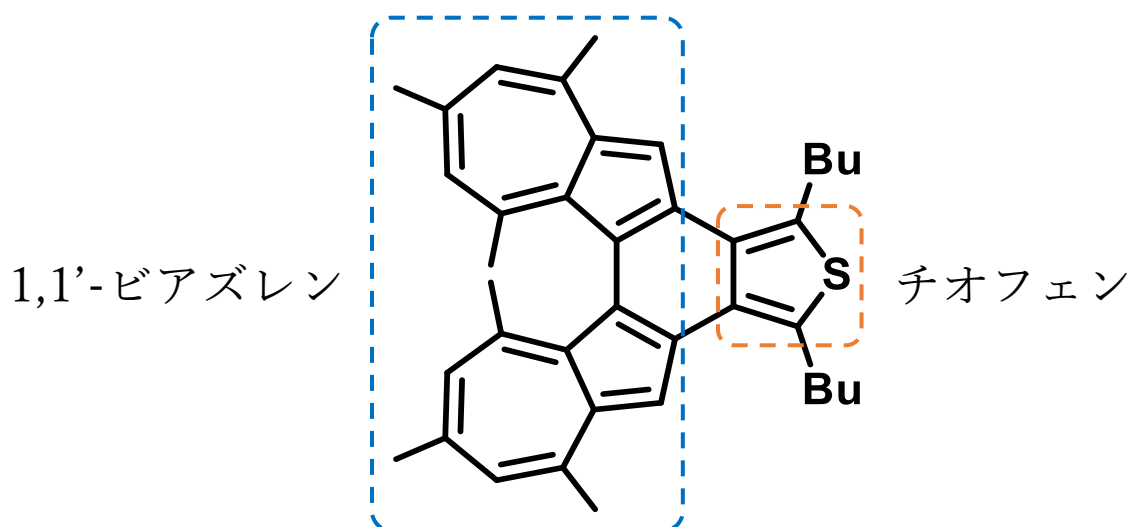


Figure 3-7. **AIBTh** の構造

し、そのことと対照的にアズレンの 1 位同士が結合した構造の化合物である 1,1'-ビアズレンは、サイクリックボルタンメトリー測定において可逆な酸化波を示す上、溶液中で一電子酸化を受けると比較的安定なカチオンラジカルが生成することが知られている^[28]。

一方、チオフェンは硫黄原子を含む五員環で構成される代表的なヘテロ芳香族化合物の一種であり、その骨格を含む機能性分子は非常に多くの種類が知られている^[29]。ヘリセンにおいても例外ではなく、硫黄原子の有する特異な性質を利用したヘリセン類がいくつか知られており、酸化還元活性を示すヘリセン類も見受けられる^[11,12]。また、**AIBTh** に含まれるイソベンゾチオフェンは、チオフェンの c 辺に炭素原子で構成される六員環が縮環した構造を有した骨格である (Figure 3-8)。異性体であるベンゾチオフェンとは対照的に、イソベンゾチオフ

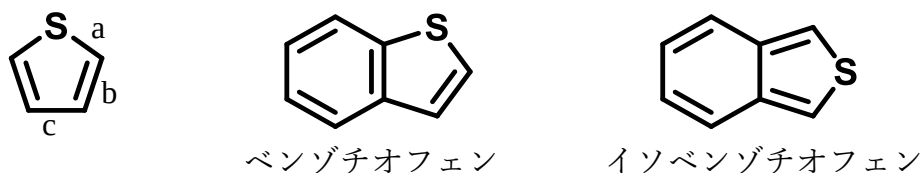


Figure 3-8. ベンゾチオフェンとイソベンゾチオフェンの構造

エンの六員環部はベンゼン構造をとることができない．そのため六員環部の芳香族性が低く，芳香族安定化エネルギーの小さい骨格である．従って，イソベンゾチオフエンはベンゾチオフエンよりもエネルギーの高い HOMO を有し，電子供与性の高い骨格である．

AIBTh は以上の構造の組み合わせにより構成されており，ヘリセン部分である 1,1'-ビアズレン部分が一電子酸化されてカチオンラジカルが生成し、イソベンゾチオフエン部分からの電子供与によって安定化されることを期待した．また，分子内の立体障害によってヘリセンのらせん反転を抑制するために，七員環部にはメチル基を導入した．これまでにアズレン骨格で構成されるヘリセン類は 2 種類が報告されているが(Figure 3-9) ^[28b,30]，どちらも室温でらせん反転を引き起こしてしまう．そのため，アズレンで構成される光学活性なヘリセンは事実上存在せず，**AIBTh** においてはその初めての例となることも期待した．

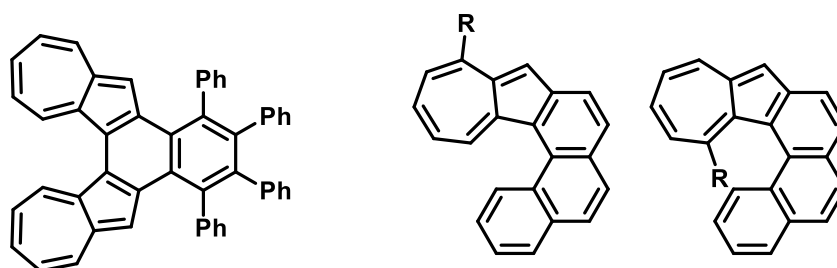
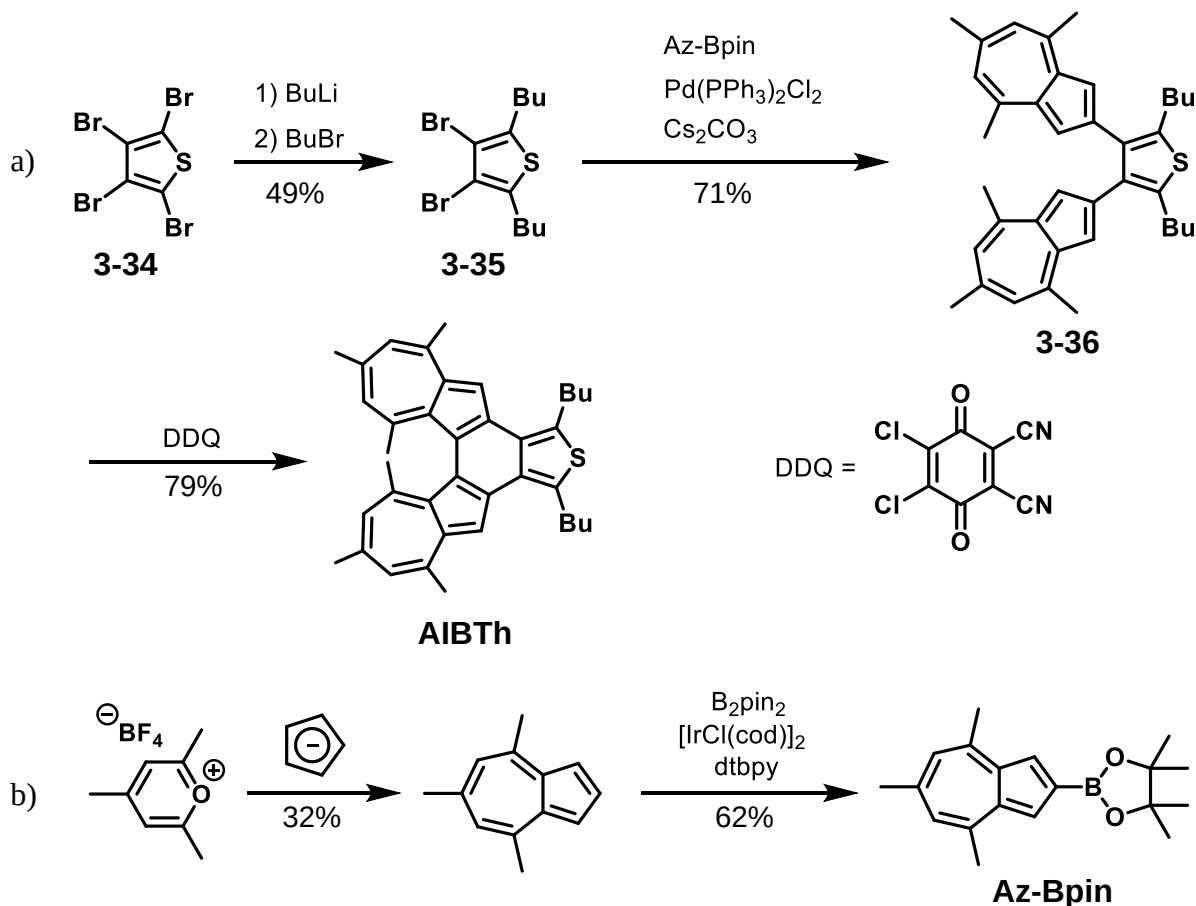


Figure 3-9. アズレンで構成されるヘリセン

3-2 中性ヘリセン(AIBTh)の合成と物性

AIBTh は Scheme 3-2 に示す経路で合成した. 初めにテトラブロモチオフェン **3-34** に対してブチルリチウム 2 当量を作用させてリチオ化した後に臭化ブチルを加えることで, チオフェンの α 位のみを選択的にブチル化した **3-35** を得た^[31]. 次に **3-35** と第 2 章で合成法を述べたアズレニルホウ酸エステル **Az-Bpin**(Scheme 3-2, b)^[32] の鈴木-宮浦クロスカップリング反応により, 3,4-ビスアズレニルチオフェン **3-36** を合成した. 次に 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)による酸化的環化反応を低温で行うことにより, ラセミ体の **AIBTh** を暗緑色の固体として 79% の収率で得た. アズレン骨格が有する C_2 対称性とアズレンの 1 位の電子密度が高いことにより, この酸化反応では 1 位同士を優先して反応させ, 選択的かつ効率よく **AIBTh** を合成した.



Scheme 3-2. **AIBTh** の合成

ラセミ体の **AIBTh** のクロロホルム溶液に 2-プロパノールを拡散することで、X 線結晶構造解析が可能な単結晶が得られた (Figure 3-10, a). 結晶中における **AIBTh** 分子は二つのアズレン骨格と六員環で構成されるらせん構造を有しており、二つの鏡像異性体が対を作って存在している (Figure 3-10, a-2). らせんの内側に存在する二つのメチル基炭素間の距離は 3.408 Å であり、らせん中心のねじれ角は 28.41° である. 結晶における原子間の結合長は DFT 計算で得られた最適化モデルの結合長とよく一致している (Figure 3-10, b-1, 2). 二つのメチル基の接近により立体障害を受けている二つの七員環 (E, F) とらせんの中央部に位置する六員環 (B 環) は、他の五員環 (A, C, D) と比較して平面性が低い (Table 3-5). また、B 環における炭素間の結合長は一般的なベンゼン環 (約 1.40 Å) と比較して明らかに長く (1.430~1.455 Å), 六員環部の芳香族性が低いことが示唆された. このことは NICS(1) 計算の結果 (Figure 3-11, a) によっても示唆されており、非平面性の影響によって、もとより低いイソベンゾチオフェンの六員環部の芳香族性 (Figure 3-11, b) よりもさらに低くなっていると考えられる. なお、B 環以外の環構造の NICS(1) 値はイソベンゾチオフェン及びアズレンの対応する値と大きな差はなかった.

ジクロロメタン中における **AIBTh** の吸収スペクトルでは、400 nm 付近の強い吸収帯と 500 nm から 900 nm にかけての広い吸収帯が観測された (Figure 3-12). また、HOMO-LUMO 遷移に帰属された長波長側の吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 648 \text{ nm}$) は、**3-36** における最長波長部吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) よりも約 100 nm 長波長シフトしていたため、らせん構造によるひずみを有していながらも、アズレン骨格を結合させることにより π 共役系が有効に拡張していることが示唆された. 短波長側の吸収においても、TD-DFT 計算 (PBEPBE/6-31G**) の結果を用いて帰属を行った (Table 3-11, Figure 3-36).

キラル充填剤を用いた高速液体クロマトグラフィーにより **AIBTh** の光学分割を行った (Figure 3-13). 分取した二種類の溶出液 (1st, 2nd fraction) は鏡像対称な

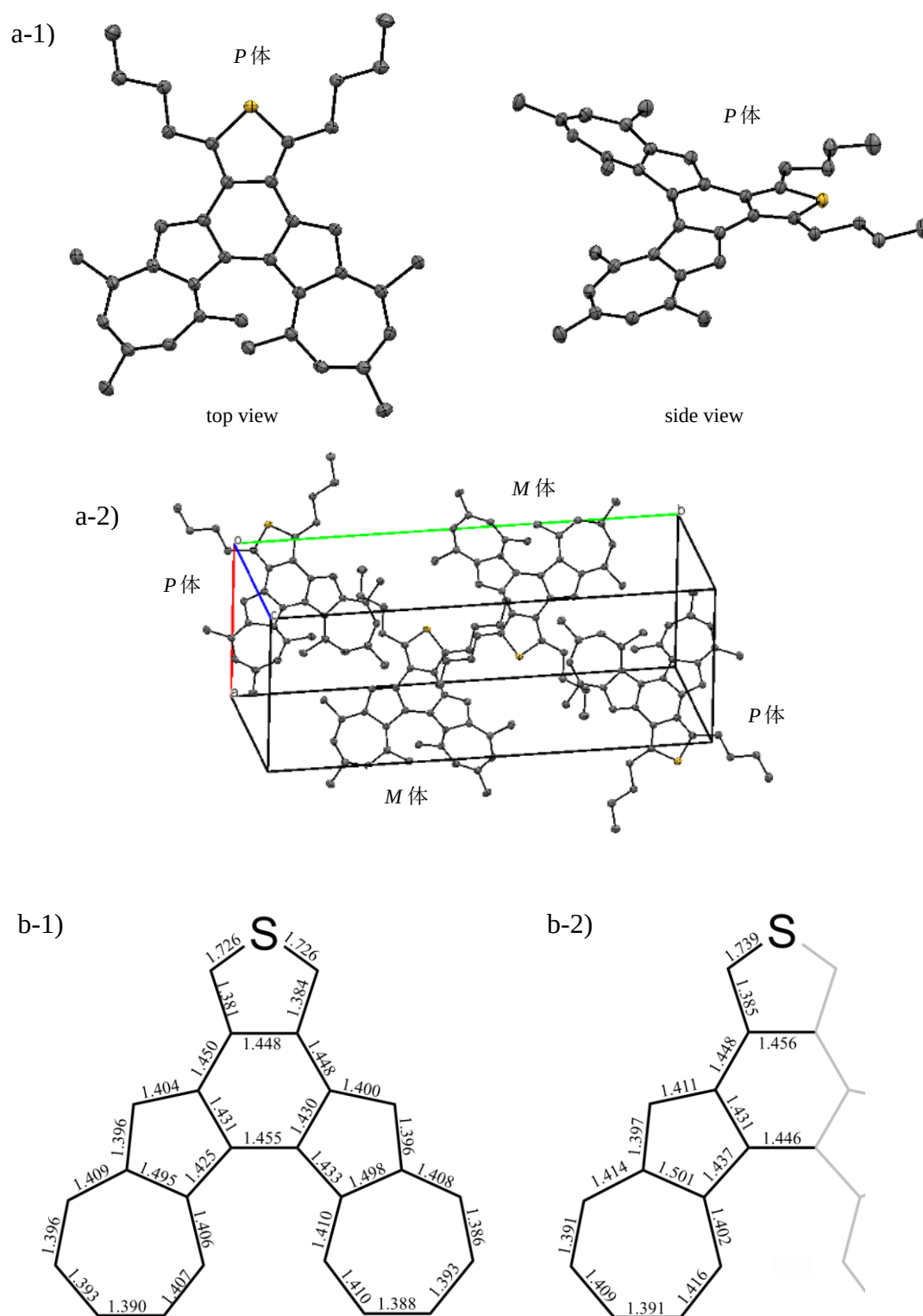


Figure 3-10. **AIBTh** の a) 結晶構造(ORTEP, thermal ellipsoid: 50%, 1: 分子構造, 2: 結晶パッキング)と b) 結合長(Å, 1: 結晶構造, 2: 計算構造[B3LYP/6-31G**])

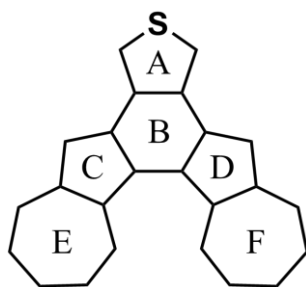
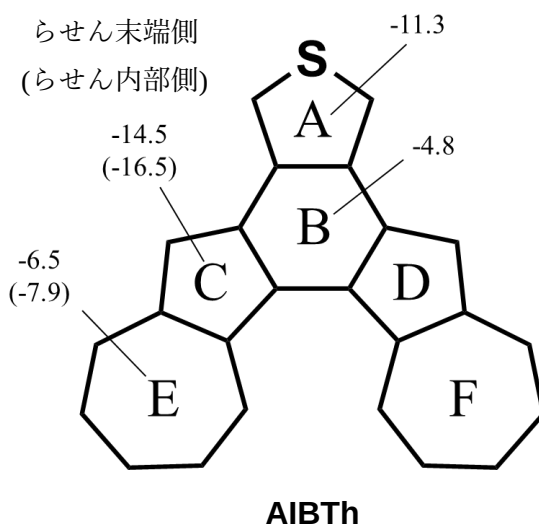


Table 3-5. **AIBTh** の環を構成する炭素原子及び硫黄原子から各平均平面までの距離(Å, 平均値, 結晶構造)

A	B	C	D	E	F
0.015	0.086	0.034	0.027	0.090	0.063

a)



b)

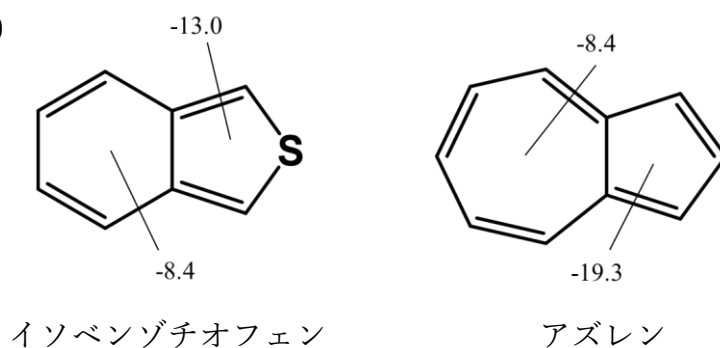


Figure 3-11. a) **AIBTh** モデル構造の NICS(1)値(B3LYP/6-31G**)及び
b) イソベンゾチオフェンとアズレンの NICS(1)値(B3LYP/6-31G**)

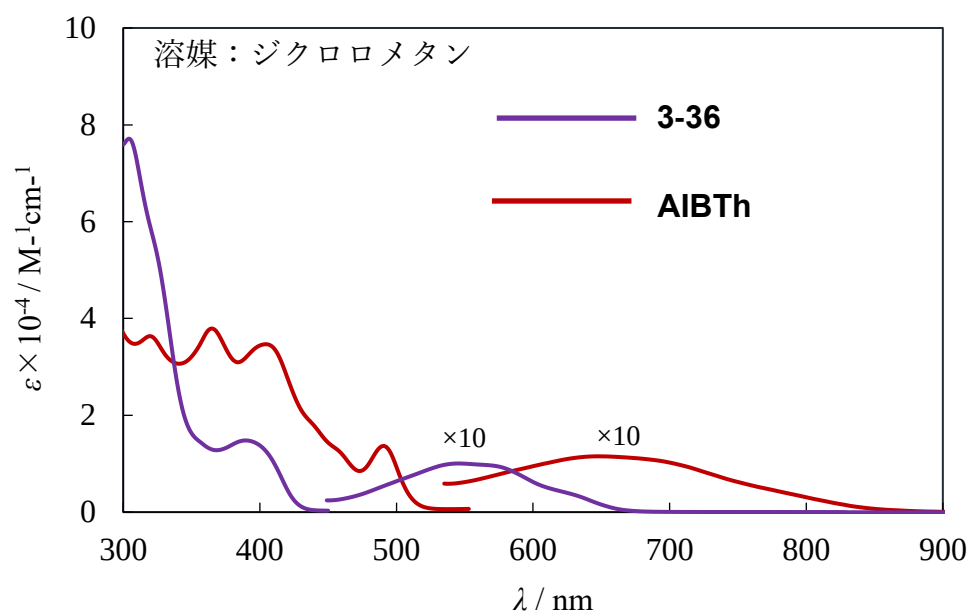


Figure 3-12. **3-36** と **AIBTh** の吸収スペクトル

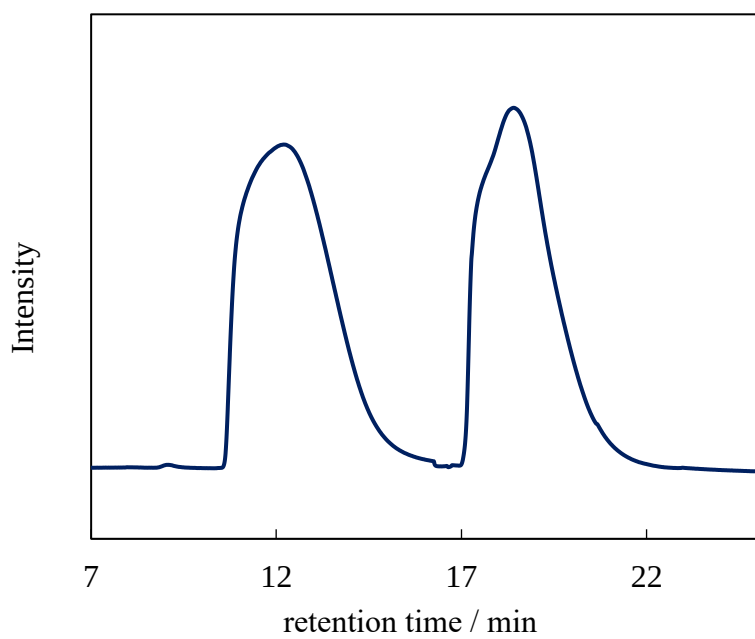


Figure 3-13. **AIBTh** のクロマトグラム
(CHIRALPAC®IE-3, ヘキサン：ジクロロメタン 6：4)

CD スペクトルを示し(Figure 14, 赤, 青), TD-DFT 計算によるシミュレーションで得られた *P* 体の CD スペクトル(Figure 14, 破線)と比較することで 1st fraction を *P* 体, 2nd fraction を *M* 体と帰属した. *M* 体のトルエン溶液の CD スペクトルを測定し, アルゴン雰囲気下において 80 °C で 20 時間加熱した後に再度 CD スペクトルを測定しても, スペクトルの形状に変化が見られなかった(Figure 3-15). そのため, **AIBTh** 骨格は 80 °C においてもラセミ化を起こさない程の, 十分に高いらせん反転のエネルギー障壁を有していることが明らかになった. DFT 計算でらせん反転の遷移状態を求め, 活性化エネルギーは 34.4 kcal/mol と見積もられた(Figure 3-16). この値は室温でらせん反転を起こさない[6]ヘリセンの実験値 (35.8 kcal/mol)^[33]と同程度である.

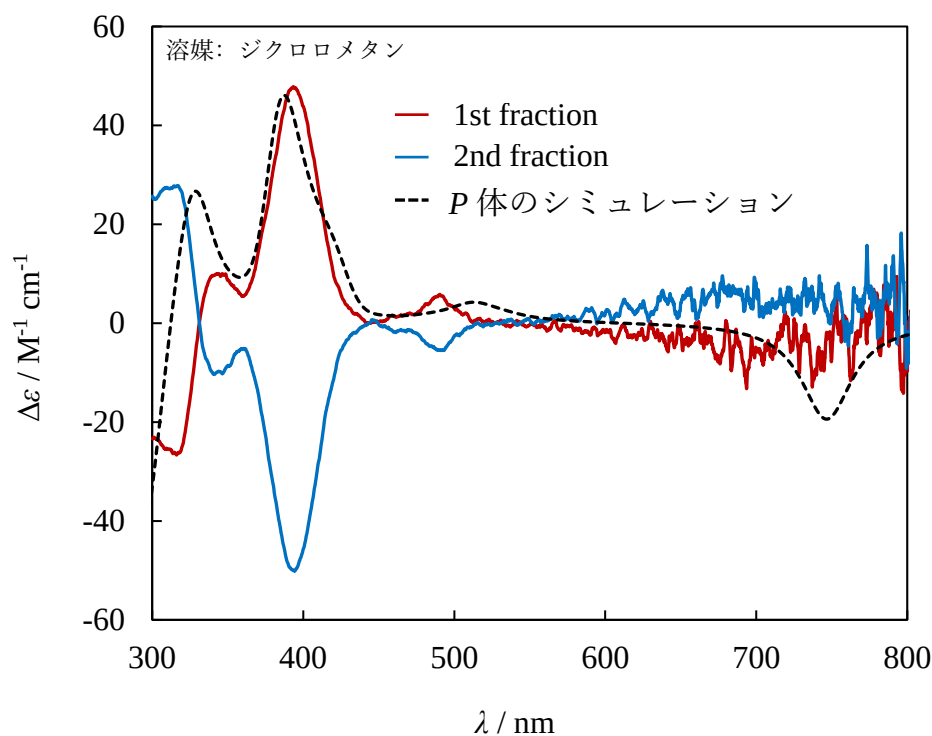


Figure 3-14. **AIBTh** の CD スペクトル

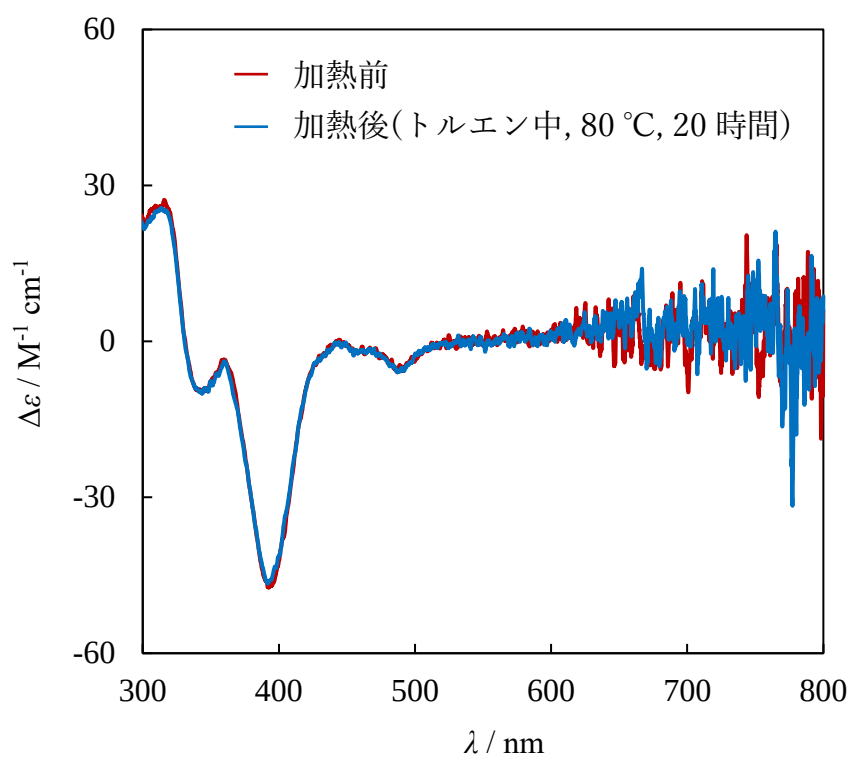


Figure 3-15. **(M)-AIBTh** の CD スペクトル

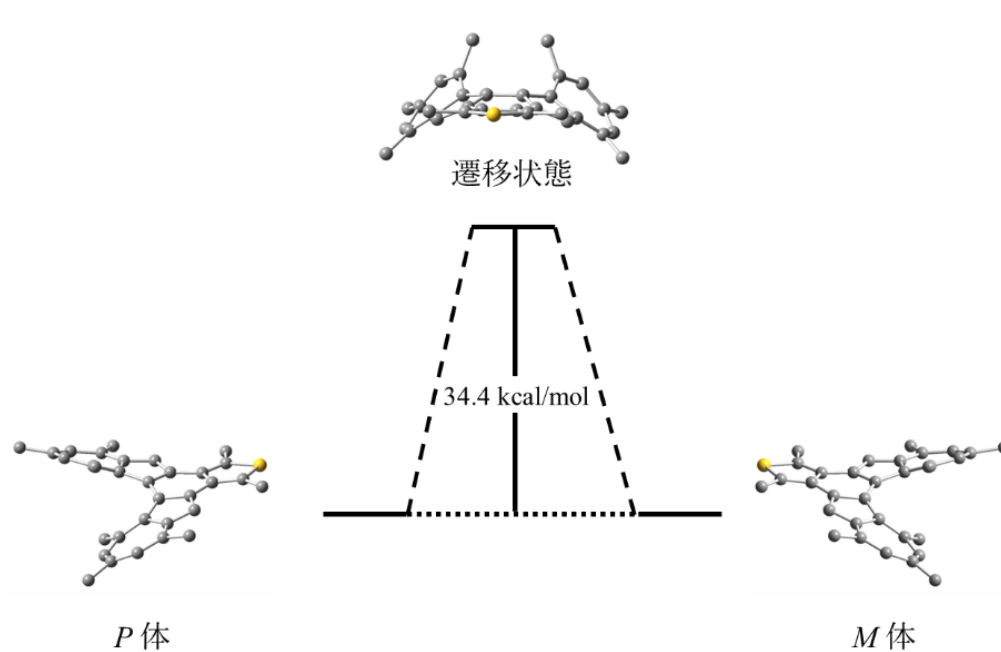


Figure 3-16. **AIBTh** モデル構造のらせん反転のエネルギーダイアグラム (B3LYP/6-31G**)

サイクリックボルタンメトリー(CV)と矩形波ボルタンメトリー(SWV)によってベンゾニトリル中における **AIBTh** の酸化還元特性について調査した(Figure 3-17). CV では二つの可逆な酸化波が-0.16 V, 0.26 V(フェロセン/フェロセニウムイオン基準)にそれぞれ見られ, SWV で得られた酸化電位も共に一致した. また, CV における還元波は非可逆だったため, SWV によって還元電位を-2.23 V に決定した. 以上より, **AIBTh** の HOMO-LUMO ギャップは 2.07 eV と求まった.

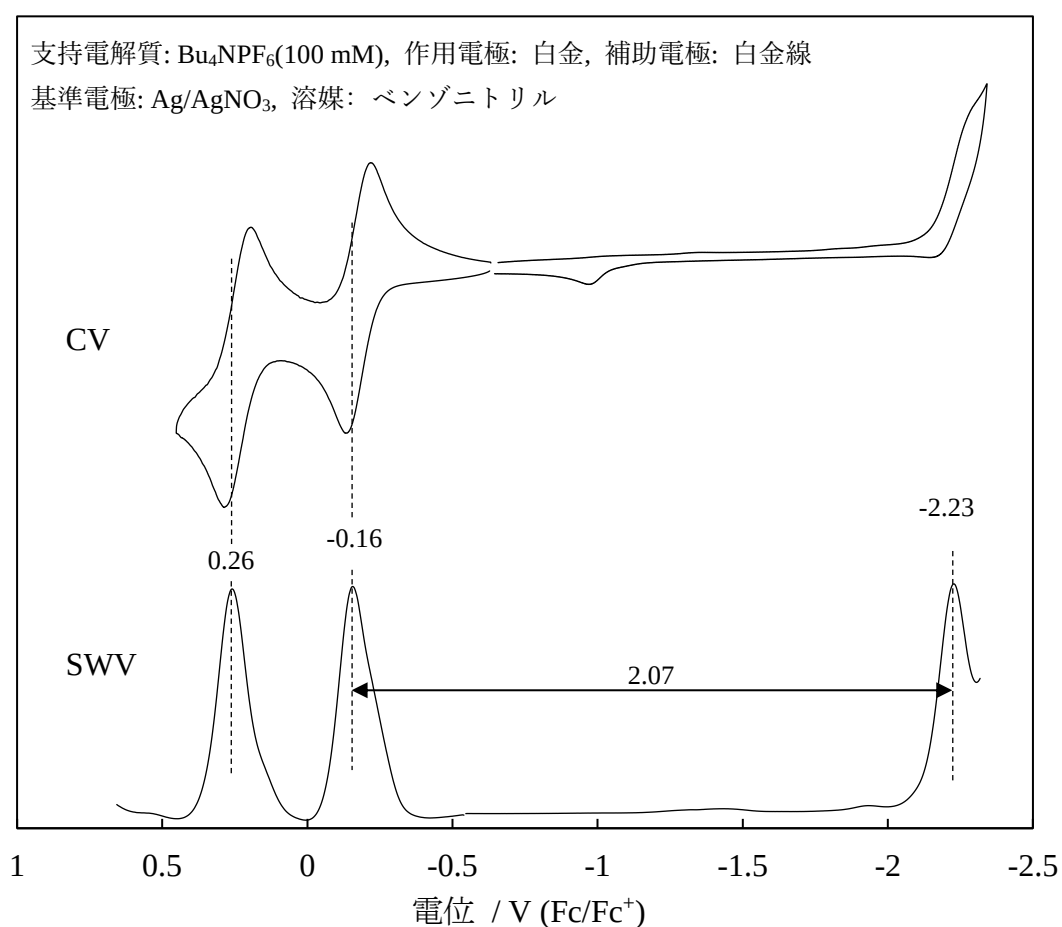
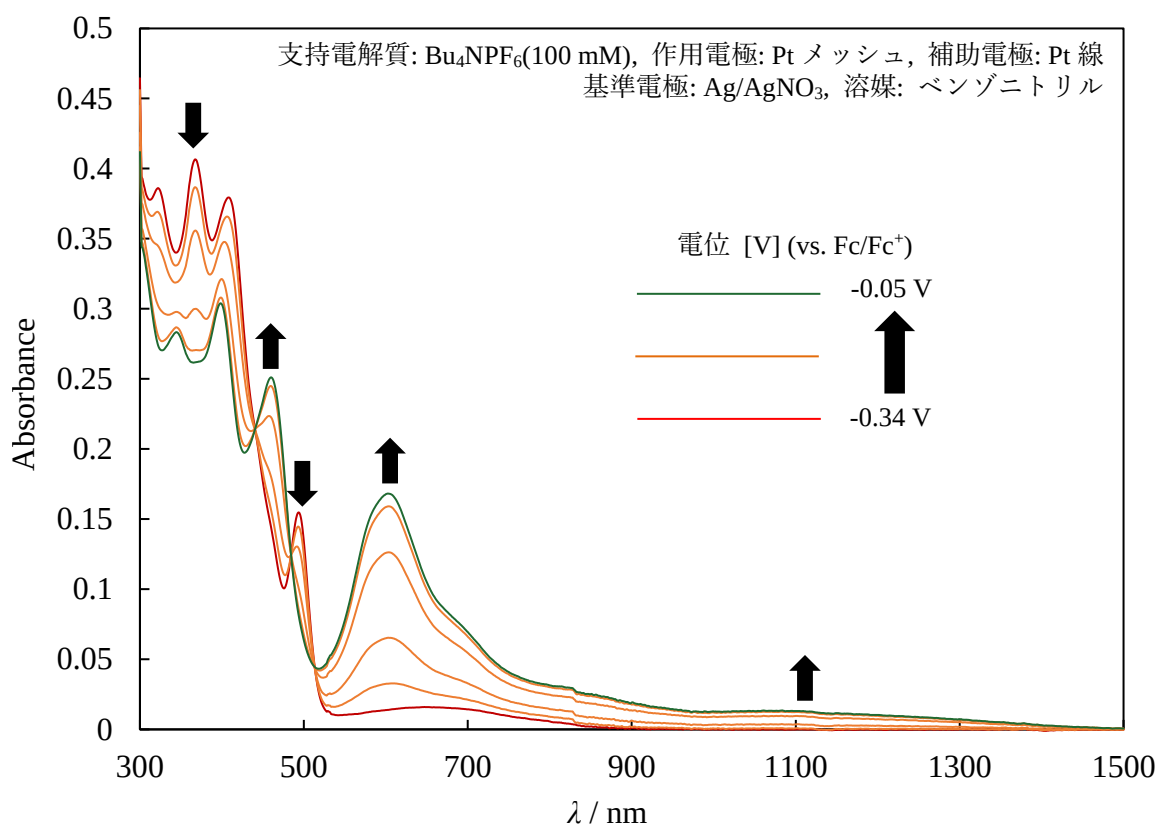


Figure 3-17. **AIBTh** のボルタモグラム

3-3 ヘリセンカチオンラジカル ($\text{AIBTh}^{+\bullet}$)の合成と物性

CVで確認した可逆な酸化波より、溶液中において **AIBTh** の酸化体が溶液中で高い安定性を有していることが示唆されたため、第一酸化電位付近のいくつかの電位において定電位酸化を行いながら(-0.34~-0.05 V), 吸収スペクトルの変化を追跡した. 吸収スペクトルは等吸収点を伴って変化し, 600 nm 付近の可視領域の吸光度が増加した(Figure 3-18). また, 近赤外領域にラジカル種の特徴であるブロードな吸収帯が新たに現れており, その長波長側末端は 1500 nm に達していた. このことから, 溶液中に **AIBTh** のカチオンラジカル($\text{AIBTh}^{+\bullet}$)が安定に生成していることが明らかになった. 最もエネルギーギャップの小さいこの吸収は, TD-DFT 計算(UB3LYP/6-31G**)により HOMO-SOMO 遷移に帰属した(Table 3-13, Figure 3-38). 溶液の色は酸化によって **AIBTh** の黄緑色から緑色に変化して



おり、溶液を空气中に晒しても退色は起こらなかった。

電気化学的な手法で生成した **AIBTh^{•+}** 溶液の ESR スペクトルを測定し、多重に分裂したシグナルを得た(Figure 3-19, 黒). また, DFT 計算で得られた **AIBTh** 骨格に含まれる水素原子の超微細結合定数を最適化し, ESR スペクトルのシミュレーションを行った(Figure 3-19, 赤). DFT 計算ではビアズレン部分の 1, 3a, 5, 7(1', 3a', 5', 7')位の炭素原子のスピ密度が特に高く(Figure 3-20, a, 黒), 分子内では主にこれらの炭素上に電子スピ密度が非局在化していることも明らかになった(Figure 3-20, b). また, Mulliken の電荷分布により, 分子内の正電荷は硫黄原子とメチル基が置換している炭素原子(4, 4', 6, 6', 8, 8')で大きくなっており, 逆にスピ密度の高い炭素原子(1, 1', 3a, 3a', 5, 5', 7, 7')に正電荷は分布してい

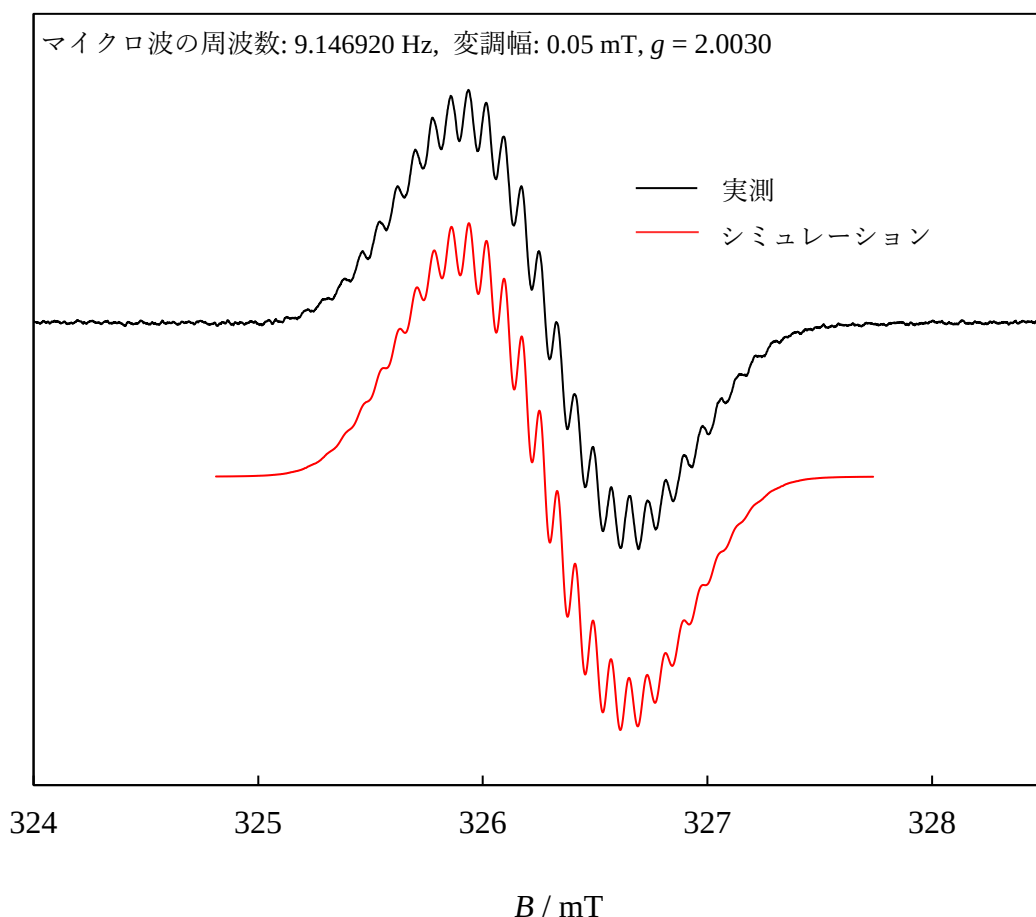


Figure 3-19. 電解酸化(-0.05 V)で得られた **AIBTh^{•+}** の ESR スペクトル

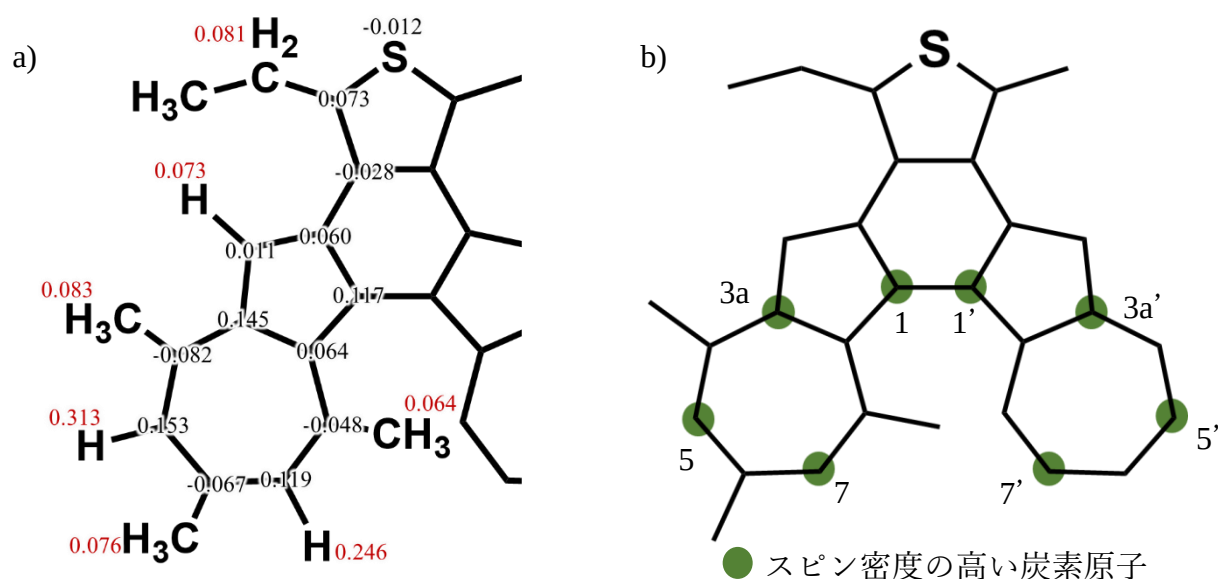


Figure 3-20. a) **AIBTh⁺⁺**モデルにおける水素原子の超微細結合定数(赤)[mT]と DFT 計算で得られた炭素と硫黄のスピン密度(黒), b) スピン密度の高い炭素原子

ないことも明らかになった(Figure 3-21, a). 中性の **AIBTh** の電荷分布と **AIBTh⁺⁺** の電荷分布を比較した結果(Figure 3-21, b), 最も酸化による電荷の変化が大きいのは硫黄原子であり(+0.075), その次がアズレン骨格に結合したメチル基の水素原子であった(+0.014~+0.023). 一方で, 炭素原子上で正電荷は大きく変化することがなく, メチル基が置換している炭素原子(4, 4', 6, 6', 8, 8')の変化は特に小さかった(-0.004~+0.004). このことより, チオフェン骨格とメチル基からの電子供与が働くことで炭素骨格上の正電荷が中和され, 分子全体に正電荷が広がることによってカチオンラジカルが安定化されていると考えられる. **AIBTh⁺⁺** の NICS(1)値を計算したところ(Figure 3-22), 七員環部の値は酸化によって大きく変化することはなかったが, 逆にアズレンの五員環では大きく芳香族性が小さくなっていた(Figure 3-23). したがって, 七員環部は酸化後においてもアズレンの分極構造に含まれる芳香族性トロピリウムの寄与を維持しており, 逆に五員環部は非芳香族性の構造へ変化していることが示唆される.

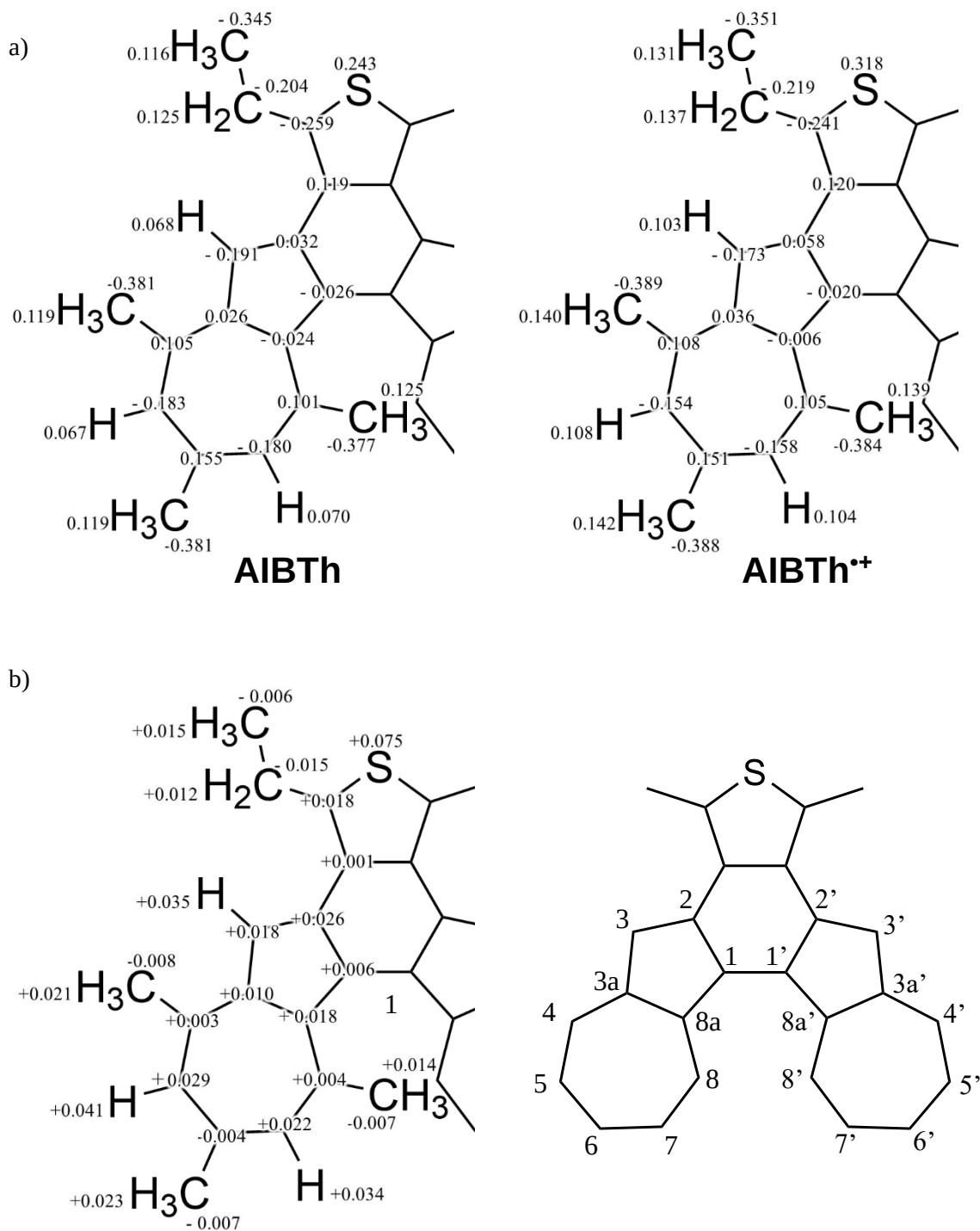


Figure 3-21. a) DFT 計算で得られた電荷分布, b) 酸化による電荷分布の変化($[\text{AIBTh}^{\bullet+}] - [\text{AIBTh}]$)

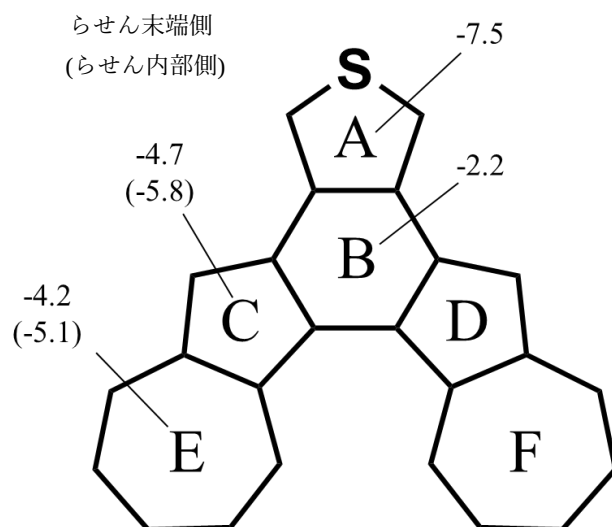


Figure 3-22. **AIBTh⁺**モデル構造の NICS(1)値(UB3LYP/6-31G^{**})

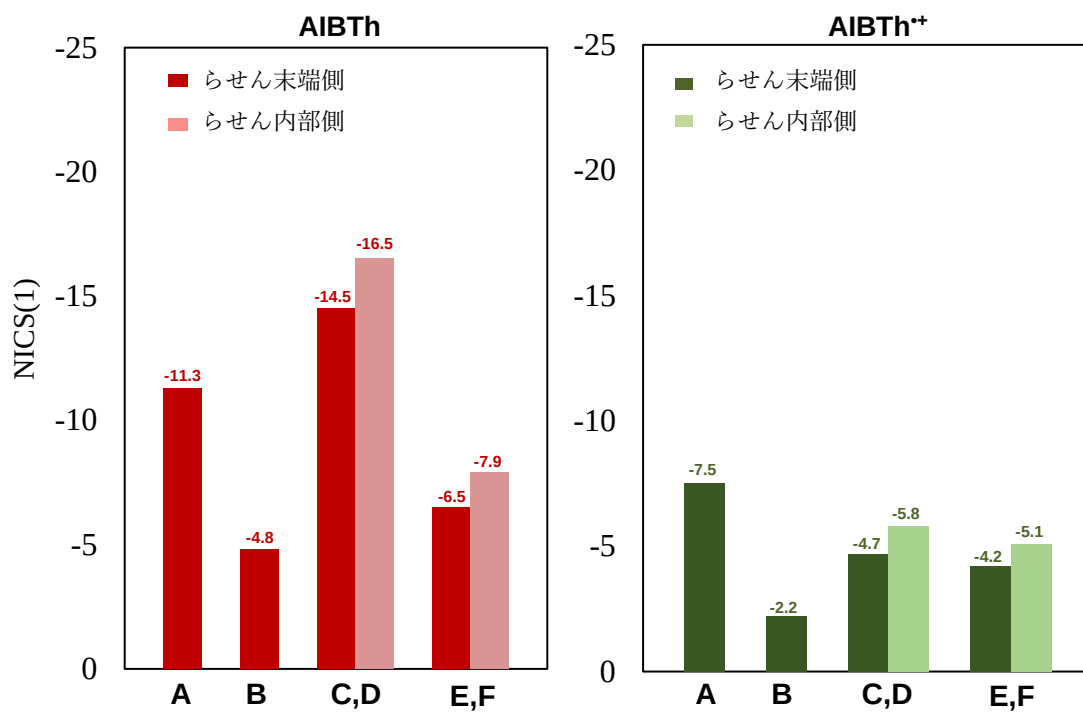
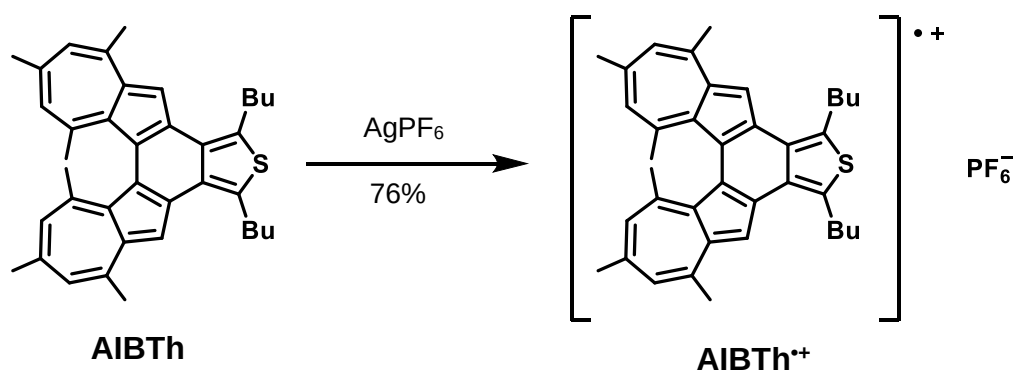


Figure 3-23. **AIBTh** モデル及び **AIBTh⁺**モデルの NICS(1)値(B3LYP/6-31G^{**}, UB3LYP/6-31G^{**})

次に酸化剤を用いた **AIBTh^{•+}** の化学的な合成を試みた。ジクロロメタン中で **AIBTh** に対してヘキサフルオロリン酸銀を作用させ^[34], 生成した銀粒子をメンブランフィルターで取り除いた溶液からジクロロメタンとヘキサンを用いた再結晶を行うことで, **AIBTh^{•+}** とヘキサフルオロリン酸イオンとの塩を暗緑色の固体として単離した(Scheme 3-3). 固体の **AIBTh^{•+}•PF₆⁻** は空气中で数週間は安定に存在でき, 元素分析の結果は実験誤差の範囲内で計算値と一致した. 吸収スペクトルは電解測定で得られたものと同様であり(Figure 3-24, a), 光学分割した *P* 体, *M* 体の **AIBTh** から得られた **AIBTh^{•+}•PF₆⁻** は酸化前と同様にそれぞれ鏡像対称な CD スペクトルを示した(Figure 3-24, b). **AIBTh^{•+}** はキラリティと不対電子スピンを一分子で同時に有している化学種であるということが明らかになった. 微結晶の **AIBTh^{•+}•PF₆⁻** は室温と低温(77 K)の両方で等方的な ESR スペクトルを示した(Figure 3-25, 26). さらに, 磁氣的性質の温度依存性を調査するために SQUID 法による測定を行ったところ, 得られた $X_{\text{mol}}T$ 値は Curie-Weiss モデルによるフィッティングでよく再現できた(Figure 3-27, (C, θ)=(0.270 cm³mol⁻¹K, -9.98 K)). この結果より, 固体状態の **AIBTh^{•+}•PF₆⁻** は分子間で弱い反磁性相互作用していることが分かった.



Scheme 3-3. **AIBTh^{•+}•PF₆⁻** の合成

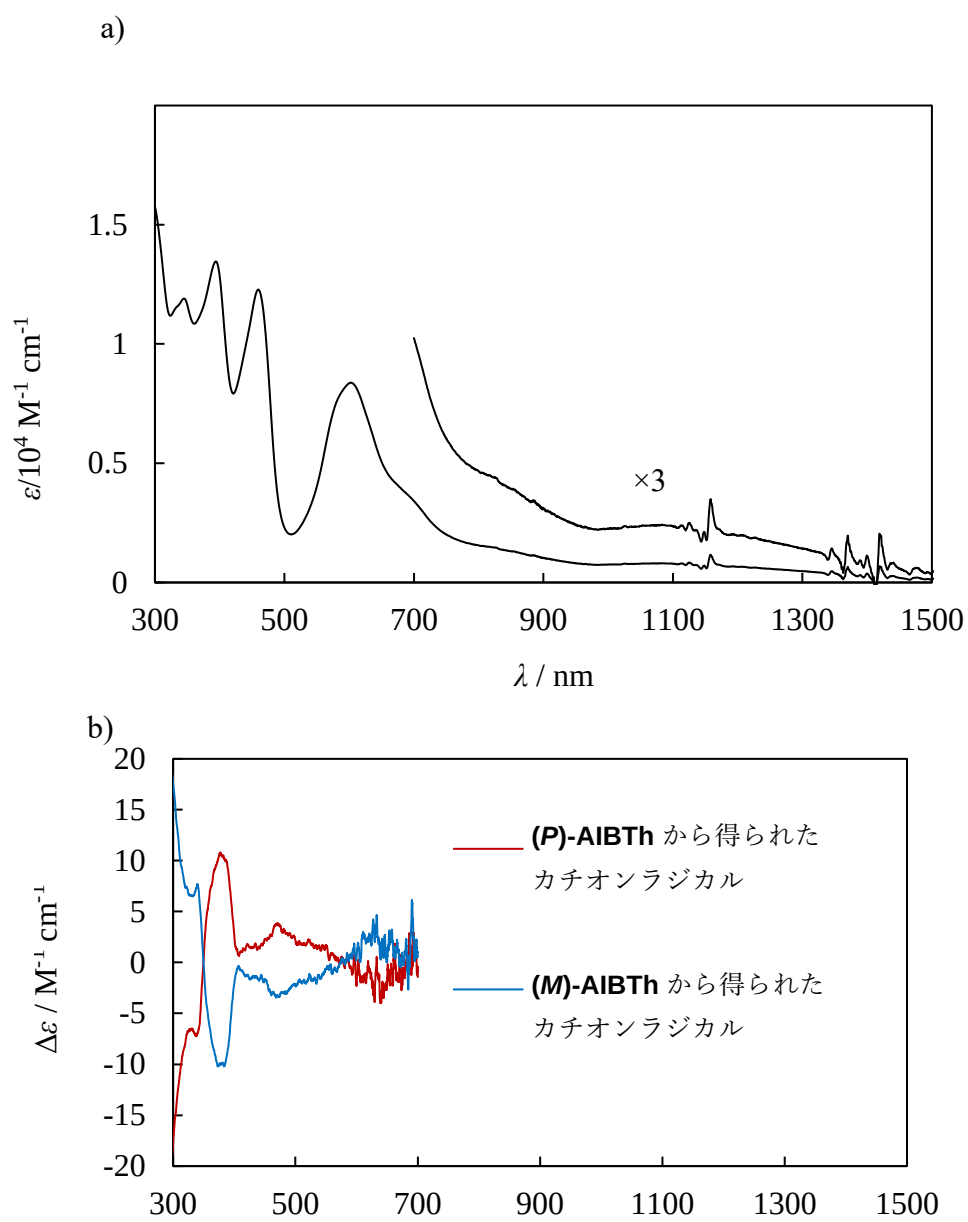


Figure 3-24. **AIBTh²⁺•PF₆⁻**の a) 吸収スペクトルと b) CD スペクトル

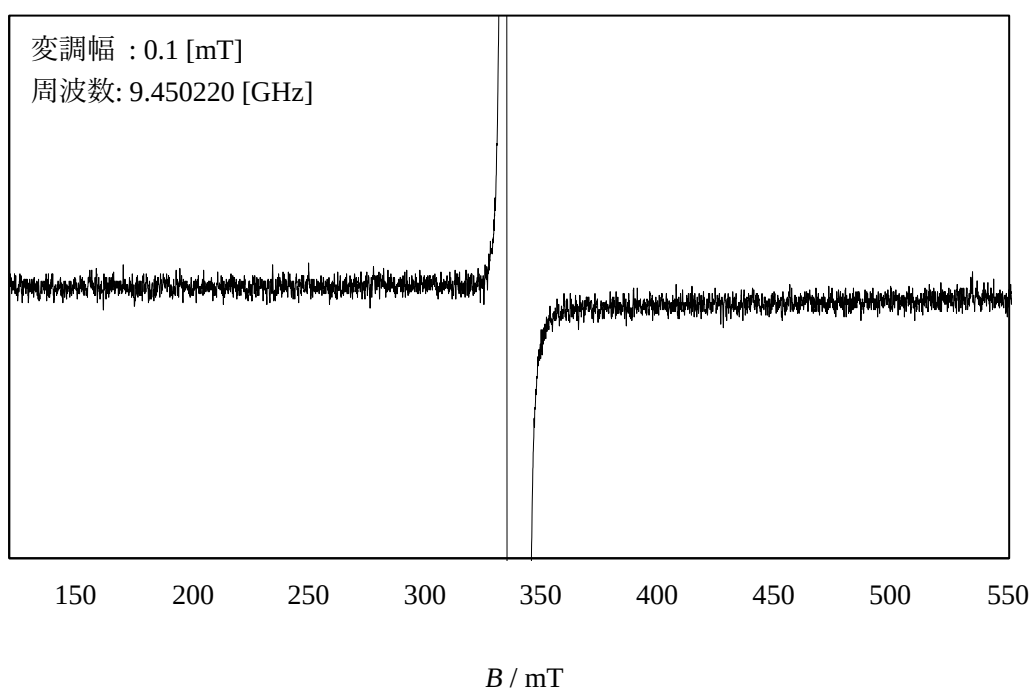
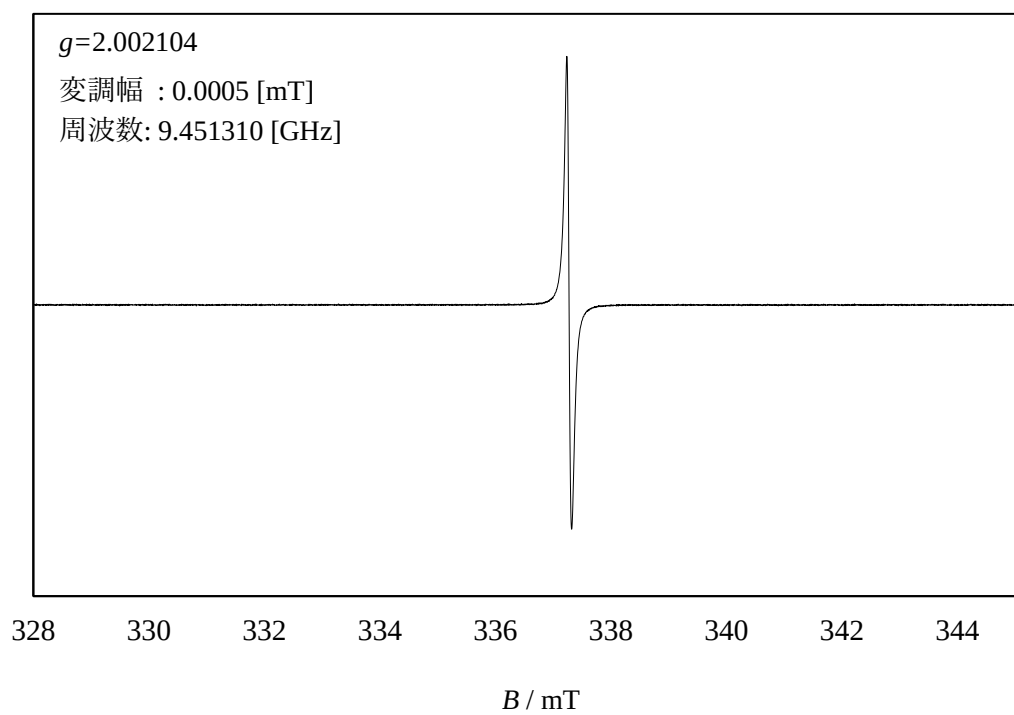


Figure 3-25. 多結晶 $\text{AIBTh}^{2+} \cdot \text{PF}_6^-$ の ESR スペクトル (298 K)

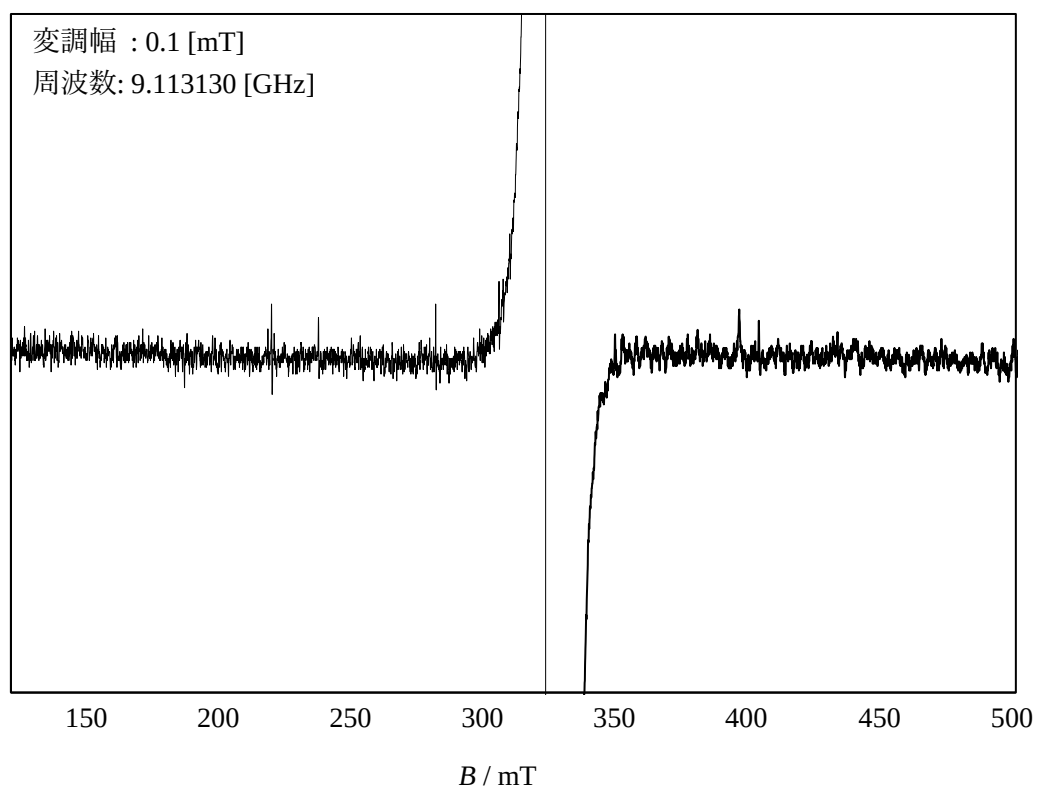
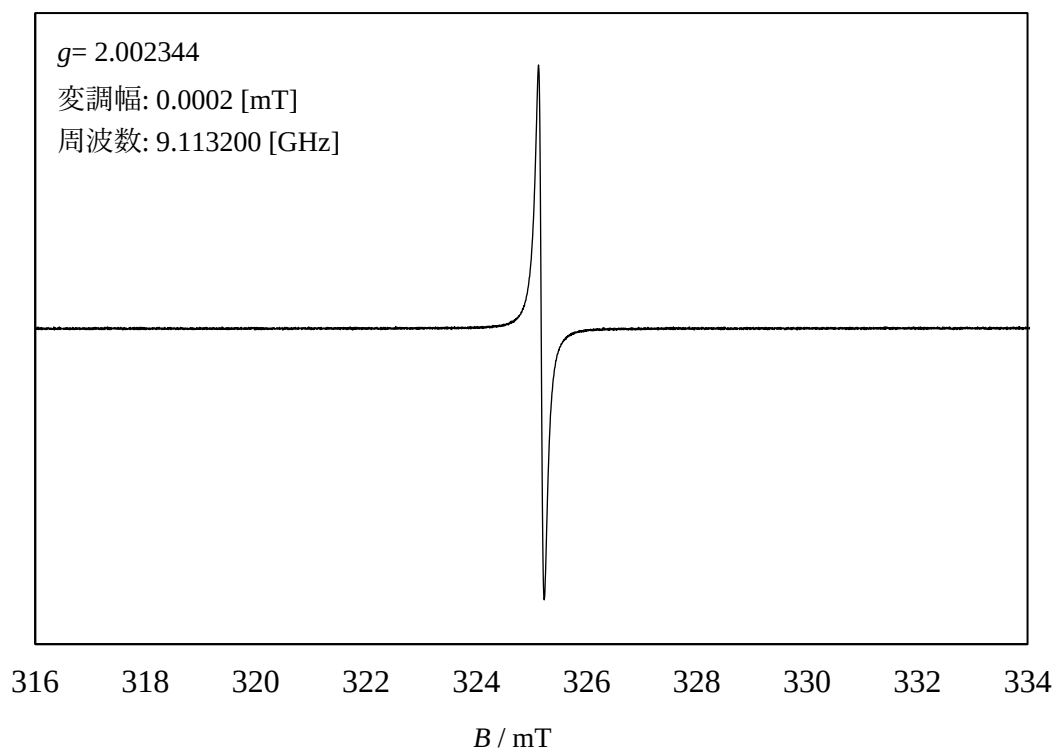
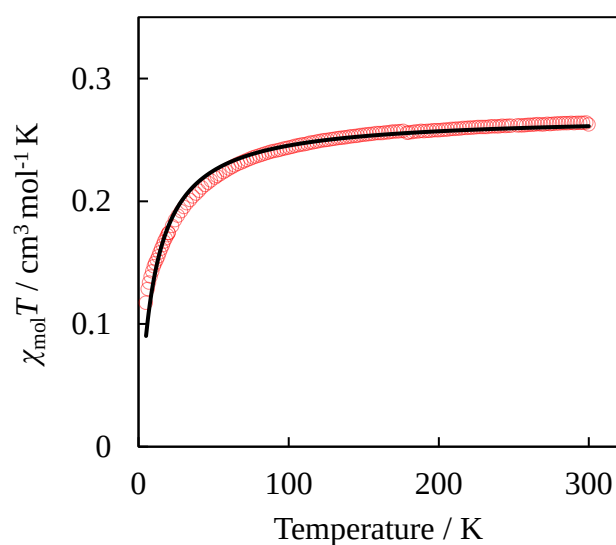


Figure 3-26. 多結晶 **AIBTh^{•+}•PF₆^{•-}** の ESR スペクトル(77 K)



$$\chi_{\text{mol}} T = \frac{C}{T - \theta} \times T$$

$$C = 0.270 \text{ /cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$$

$$\theta = -9.98 \text{ /K}$$

Figure 3-27. 多結晶 **AIBTh^{•+}•PF₆⁻** の $\chi_{\text{mol}}T$ 値

AIBTh^{•+}•PF₆⁻はジクロロメタンとヘキサンを用いた再結晶によって単結晶の作成が可能であり，X 線結晶構造解析よりらせん構造の詳細が明らかになった (Figure 3-28, a). らせんの内側に位置するメチル基炭素間の距離とらせん中心のねじれ角はそれぞれ 3.296 Å, 15.67°であり，酸化前と比較してどちらも減少していた．酸化によって分子骨格の平面性が増す傾向は，以前に報告されているヘリセンのカチオンラジカルでも確認されている^[15,16,17]．**AIBTh** 骨格は結晶中で鏡像異性体が対になって配置されており，七員環部の近傍に **PF₆⁻** イオンが存在していたが，明確な陽イオンと陰イオンの相互作用は確認できなかった (Figure 3-28, a-2). 結晶中の陽イオン間の距離(重心間距離)は最も短いものから 7.937 Å, 8.672 Å, 8.933 Å となっており，磁化率測定で確認された弱い分子間相互作用と矛盾しない結果である．

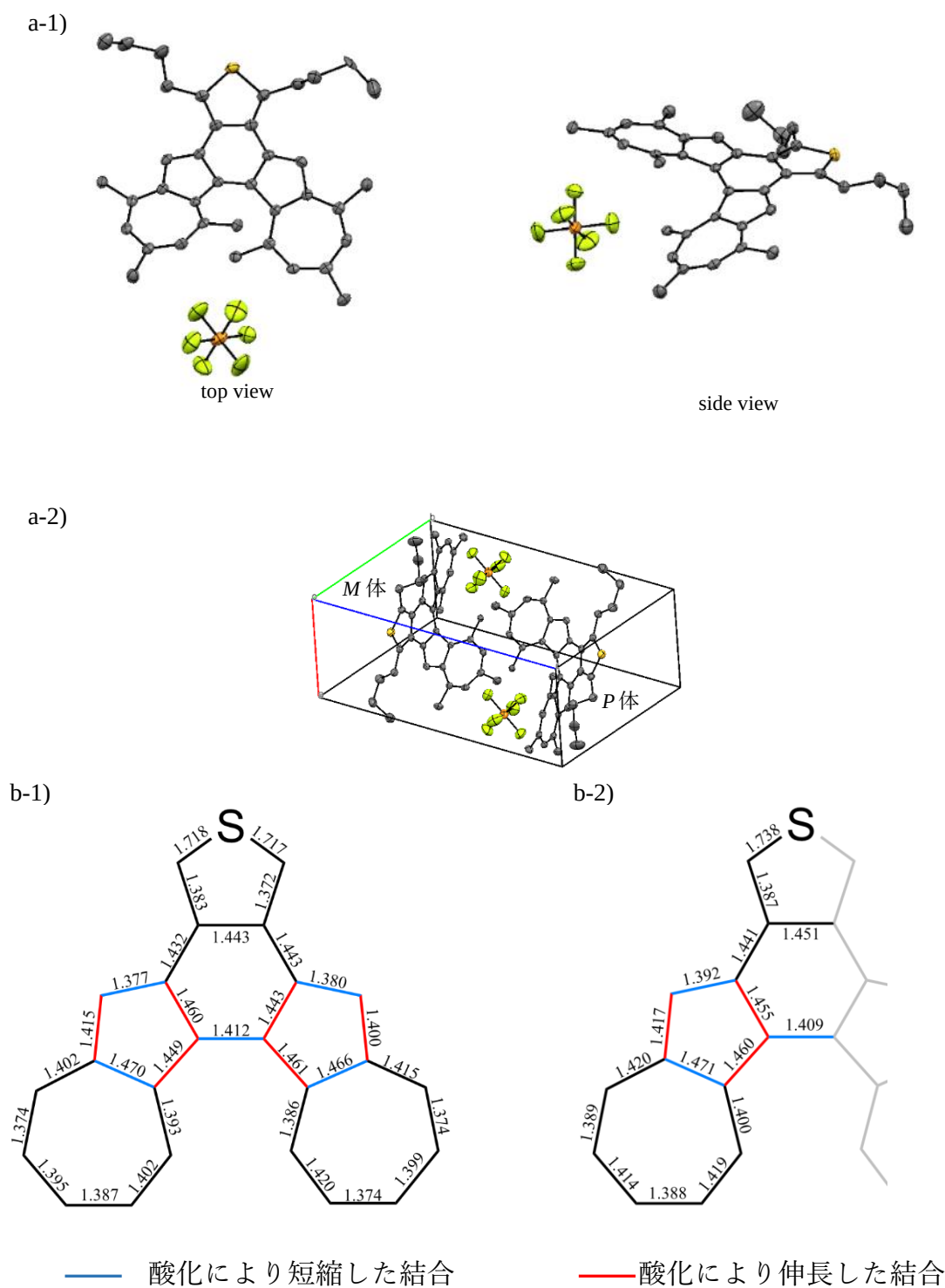


Figure 3-28. **AIBTh^{•+}•PF₆⁻**の a) 結晶構造(ORTEP, thermal ellipsoid: 50%, 1: 分子構造, 2: 結晶パッキング)と b) **AIBTh^{•+}**の結合長(1: 結晶構造, 2: 計算構造 [UB3LYP/6-31G**])

AIBTh と **AIBTh⁺**の結晶構造を詳細に比較することで、興味深い情報が得られた。中性の **AIBTh** の場合と同様に環の平均平面とそれら構成する炭素原子及び硫黄原子との距離を測定したところ、酸化前の構造と大きな変化は見られなかった(Table 3-6)。しかし若干の変化は見られ、環の平面性はイソベンゾチオフェン部分とアズレンの七員環部(A, B, E, F)の平面性が上昇しており、アズレンの五員環部(C, D)は逆に平面性が低下していた。

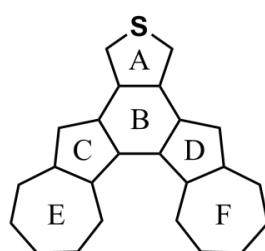


Table 3-6. **AIBTh⁺**の環を構成する炭素原子及び硫黄原子から平均平面までの距離(Å, 平均値)及び **AIBTh** からの変化量

	A	B	C	D	E	F
平均平面からの 距離	0.006	0.067	0.045	0.036	0.078	0.056
変化量	-0.009	-0.019	+0.011	+0.009	-0.012	-0.007

次に結晶中における結合長を酸化前後で比較した(Figure 3-28, b-1)。まず、ビアズレン骨格においてアズレン同士を結んでいる C1-C1'結合は、酸化前と比較して明らかに短くなっていた(-0.043 Å)。そのため、この結合は酸化によって二重結合性を帯びることが考えられる。また、アズレンの五員環部を形成する C2-C3(C2'-C3'), C3a-C8a(C3a'-C8a')結合においても短縮しており(-0.02~-0.03 Å)、これらにおいても酸化により二重結合性が上昇することが確認された。一方で、C1-C1'結合の周りの4つの結合(C1-C2, C1'-C2', C1-C8a, C1'-C8a')と C3-C3a(C3'-C3a')結合は酸化前と比較して伸長していたため(ca. +0.02 Å)、これ

らの結合は酸化によって単結合性を帯びることが示唆される．同様な結合長の変化はDFT計算で得られた **AIBTh** と **AIBTh⁺** 最適化構造を比較した際にも見出されている (Figure 3-28, b-2). 以上の酸化による結合次数の変化に関する考察から, **AIBTh** のビアズレン構造は酸化によって非芳香族性のフルバレン状の構造寄与を獲得しているものと考えられ, これにより酸化によってアズレンの五員環部の芳香族性が著しく失われることの説明が可能である．また, 七員環部の結合長の変化は, 分子内の立体障害により環が大きくひずんでいることから規則的なものではなく, 五員環部と同様な結合次数に関する考察は不可能であった．しかし, もとより長い C3a-C8a(C3a'-C8a')結合を除いた結合長の平均値は 1.393 Å であり, 一般的な芳香族化合物の結合長(約 1.40 Å)から大きく逸脱していない．そのため, 七員環部は芳香族性トロピリウムの構造を酸化後においても維持しており, このことは NICS(1)の計算結果で七員環部の値が大きく変化しなかったことと一致する．

ESR スペクトルと DFT 計算から得られた不対電子に関する情報, X線結晶構造解析で得られた結合様式を総合することで, **AIBTh** 及び **AIBTh⁺** の共鳴構造を提案することができた (Figure 3-29). 中性の **AIBTh** に関しては, ビアズレン構造

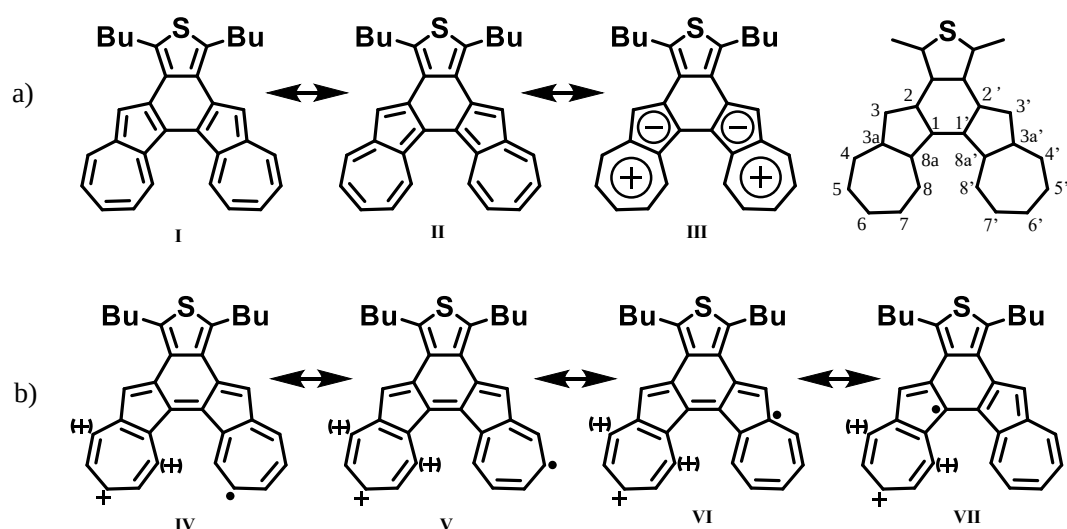


Figure 3-29. a) **AIBTh** の共鳴構造 (I ~ III) と b) **AIBTh⁺** の共鳴構造 (IV ~ VII)

における単結合と二重結合が交換した二種類の構造と、アズレン骨格が分極した構造の計 3 種類(I~III)が主要な共鳴構造と考えられ、いずれの構造においてもビアズレン構造の C1-C1'結合は単結合性を帯びている。また、**AIBTh^{•+}**に関しては、7(7')位に不対電子が存在するIV、5(5')位に存在するV、3a(3a')炭素に存在するVI、1(1')位に存在するVIIの計 4 種類が考えられる。正電荷に関しては DFT 計算で得られた Mulliken の電荷分布より 4, 6, 8(4', 6', 8')位に存在しており、七員環部はトロピリウムの構造的寄与を有している。酸化前の C1-C1'結合は単結合であったのに対し、IV~VIでは二重結合になっており、その周りのアズレン骨格に属する結合(C1-C2, C1'-C2', C1-C8a, C1'-C8a')は単結合で表されている。酸化前はアズレンの外回りの共役に含まれていた C2-C3(C2'-C3')結合と C3-C3a(C3'-C3a')結合は、酸化後は芳香環から独立した二重結合及び単結合して存在している(IV~V)。さらに、C3a-C8a(C3a'-C8a')結合はアズレンの外回りの共役には関与していないが、酸化後はトロピリウムの共役に組み込まれるため、二重結合性が増加している(IV~VI)。このように不対電子と正電荷が分子内に広く非局在化することができるため、1,1'-ビアズレン骨格は、安定なカチオンラジカルとしての **AIBTh^{•+}**を実現する極めて重要な要素となっていることが分かる。

3-4 結論

本研究では, 1,1'-ビアズレンとチオフェンからなるヘリセンとして, **AIBTh** を合成した. **AIBTh** はアズレン骨格で構成される室温で光学活性なヘリセンとして初めての例である. そのらせん構造の詳細は結晶構造から精査し, 吸収スペクトル測定や電気化学測定によって電子的性質を明らかにした.

サイクリックボルタンメトリーにおける可逆な酸化波に着目し, 電気化学的手法と化学的手法によって **AIBTh** を一電子酸化し, ヘリセンのカチオンラジカル種である **AIBTh^{•+}** を合成した. 特に酸化剤を用いて化学的に合成した **AIBTh^{•+}•PF₆** は空気中で安定に取り扱い可能であり, 結晶構造解析も可能だった. 結晶構造から得られた結合長, ESR スペクトル, DFT 計算から得られた結果を総合することで **AIBTh^{•+}** の4つの共鳴構造を提案した. 共鳴構造中では不対電子と正電荷が分子内に非局在化しており, トロピリウムイオンの芳香族安定化の作用も加わることで, **AIBTh^{•+}** は空気中で取り扱い可能なほどの安定性を獲得しているものと考えられる.

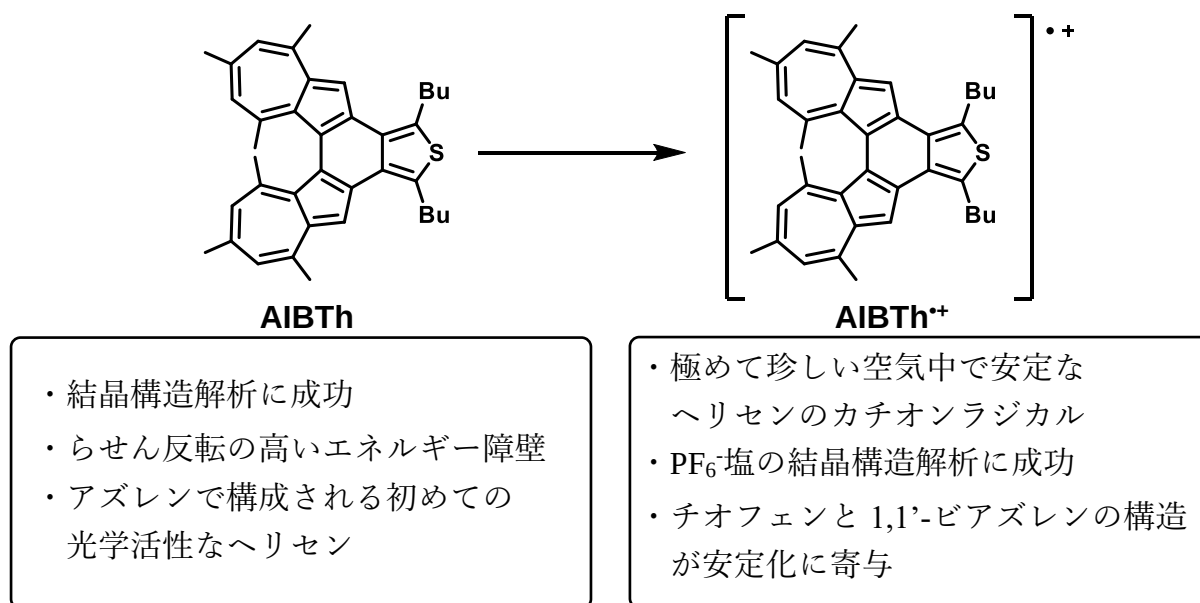


Figure 3-30. **AIBTh** と **AIBTh^{•+}**

3-5 実験項

3-5-1 化合物の合成

反応試薬と溶媒は特別に断らない限り、市販のものを未精製のまま用いた。TLC 分析には Merck silica gel 60 F254 を用いた。 ^1H , ^{13}C NMR スペクトルは JEOL ECS 400 (400 MHz)分光器及び Bruker AVANCE III 600(MHz)分光器をそれぞれ用いて測定した。測定溶媒には CDCl_3 及びベンゼン- d_6 を用い、化学シフトは溶媒中のクロロホルム(7.26 ppm, 77.0 ppm)及びベンゼン(7.16 ppm, 128.06 ppm)のピークで校正した。IR スペクトルは JEOL JIR-WINSPEC50 分光器を用いて測定した。高分解高速原子衝撃質量分析スペクトル(HR-FAB-MS)は JEOL JMS-700 分光器を使用し、マトリクスに 3-ニトロベンジルアルコールを用いて測定した。元素分析は九州大学理学院中央元素分析所の Yanaco CHN coder MT-6 で行った。

3,4-ビス(4,6,8-トリメチルアズレン-2-イル)-2,5-ジブチルチオフェン 3-36

反応は窒素雰囲気下で行った。3,4-ジブロモ-2,5-ジブチルチオフェン(177 mg, 0.5 mmol), 2-(4,6,8-トリメチルアズレン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン(370 mg, 1.25 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$ (90 mg, 0.125), 炭酸カリウム(276 mg, 2.0 mmol)を撹拌子を入れた丸底フラスコ(30 mL)に加えた。混合物を 1,4-ジオキサン/水(10 mL/2 mL)に溶解させ、100 °Cで3時間撹拌した。室温に冷却した反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液でクエンチし、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/ジクロロメタン = 10/1)で精製した。

収量: 190 mg 収率: 71% 紫色固体

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.92 (t, $J=7.6$, 6H, Butyl- CH_3), 1.38-1.47 (m, 4H,

Butyl-CH₂), 1.70-1.77 (m, 4H, Butyl-CH₂), 2.56 (s, 6H, Azulene-CH₃), 2.58 (s, 12H, Azulene-CH₃), 2.96 (t, $J=8.0$, 4H, Butyl-CH₂), 6.91 (s, 4H, Azulene-H), 6.99 (s, 4H, Azulene-H) ppm

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 13.9, 22.6, 24.8, 28.6, 28.9, 34.4, 117.8, 126.8, 135.5, 135.7, 138.8, 142.4, 144.0, 144.3 ppm

IR (KBr) ν 849, 1336, 1444, 1583, 2864 cm⁻¹

HR-FAB-MS (NBA) m/z calcd. for C₃₈H₄₄S: 532.3164, found 532.3163

UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ ($\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 306 (76800), 390 (14500), 545 (9930) nm

AIBTh

窒素雰囲気下で反応を行った。ビスアズレニルチオフェン **3-36** (9.5 mg, 18.77 μmol) とジクロロメタン (12 mL) をフラスコ (25 mL) に加え、-60 °C に冷却した。そこへジクロロメタン (2.5 mL) に溶解させた 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (6.8 mg, 30.03 μmol) をシリンジポンプを用いて 2 時間かけて滴下した。反応混合物を -60 °C のまま 1 時間攪拌し、チオ硫酸ナトリウム水溶液でクエンチした。室温まで昇温した後、有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/ジクロロメタン = 4/1) によって精製した。

収量: 7.5 mg 収率: 79% 暗緑色固体

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 0.97 (t, $J=7.6$, 6H, Butyl-CH₃), 1.50-1.59 (m, 4H, Butyl-CH₂), 1.99-2.08 (m, 4H, Butyl-CH₂), 2.26 (s, 6H, Azulene-CH₃), 2.37 (s, 6H, Azulene-CH₃), 2.88 (s, 6H, Azulene-CH₃), 3.44-3.58 (m, 4H, Butyl-CH₂), 6.76 (s, 2H, Azulene-H), 6.87 (s, 2H, Azulene-H), 8.16 (s, 2H, Azulene-H) ppm

¹³C NMR (150 MHz, C₆D₆) δ 14.1, 23.3, 25.7, 27.4, 27.9, 30.7, 33.2, 111.6, 122.8, 127.1, 128.4, 131.7, 135.7, 136.1, 137.4, 138.3, 143.1, 143.2, 145.8 ppm

IR (KBr) ν 800, 1022, 1097, 1261, 1319, 1567, 2856, 2922 cm⁻¹

HR-FAB-MS (NBA) m/z calcd. for $C_{38}H_{42}S$: 530.3007, found 530.3009

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$) 320 (36300), 363 (37700), 405 (34500), 491 (13300),
648 (1150) nm

AIBTh⁺·PF₆⁻

AIBTh(6.1 mg, 11.9 μ mol)とジクロロメタン(25 mL)をフラスコ(25 mL)に加え、そこへアセトニトリル(2 mL)に溶解させた **AgPF₆**(3.0 mg, 11.9 μ mol)を室温で加えた。反応混合物を 5 分間攪拌し、メンブランフィルター(DISMIC-13C®, ADVANTEC®)でろ過した。濃縮して得られた残渣を再結晶(ジクロロメタン/ヘキサン)で精製した。

収量: 6.1 mg 収率: 76% 暗緑色固体

IR (KBr) ν 840, 1452, 1550, 3409 cm^{-1}

Elemental analysis (%) calcd. $C_{38}H_{42}SPF_6$ for C:67.54, H:6.26, found C:67.38, H:6.44, N:0.14

UV-vis-NIR (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon/M^{-1} cm^{-1}$) 341 (11900), 390 (13300), 461 (12200), 601 (8360), 1088 (801) nm

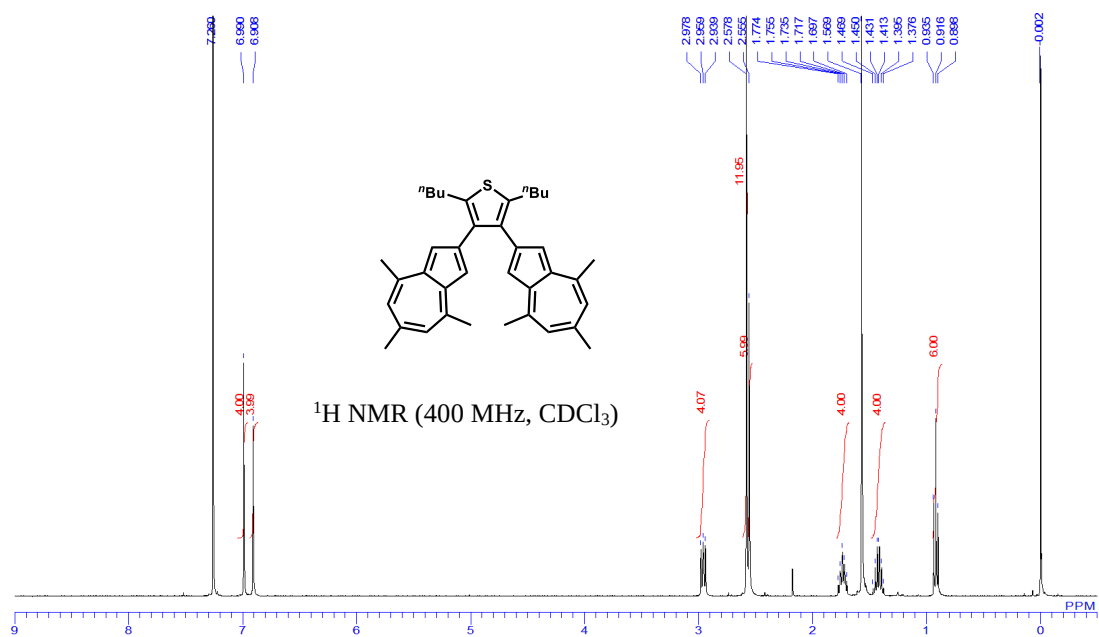
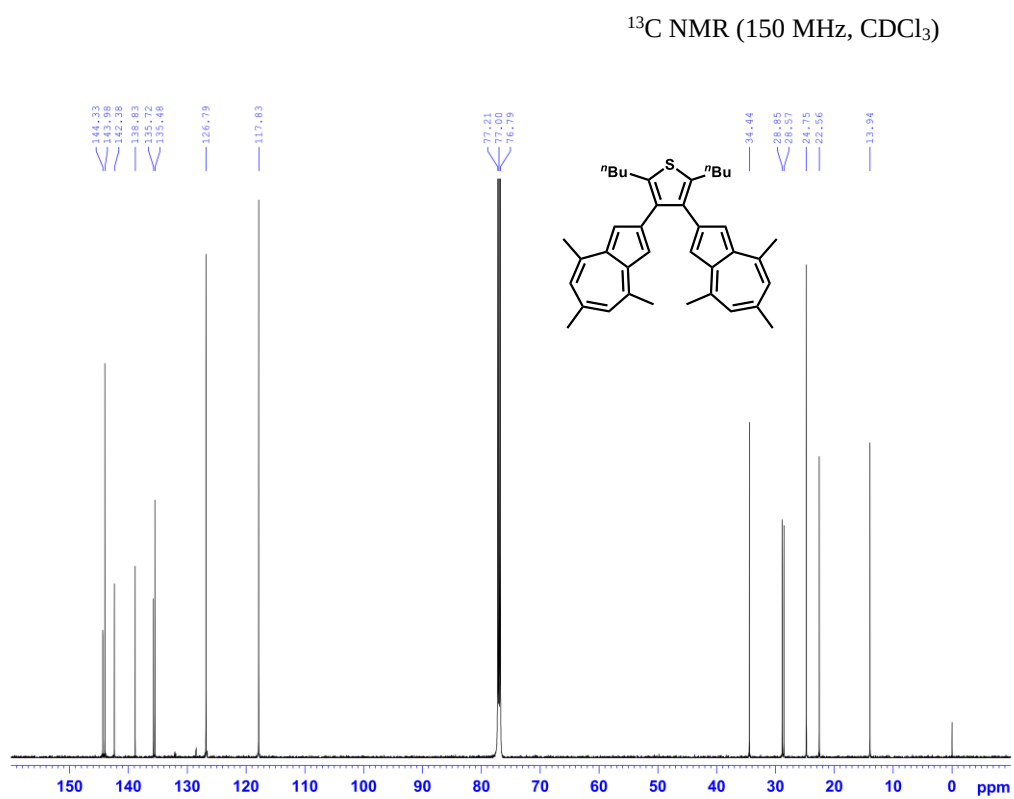
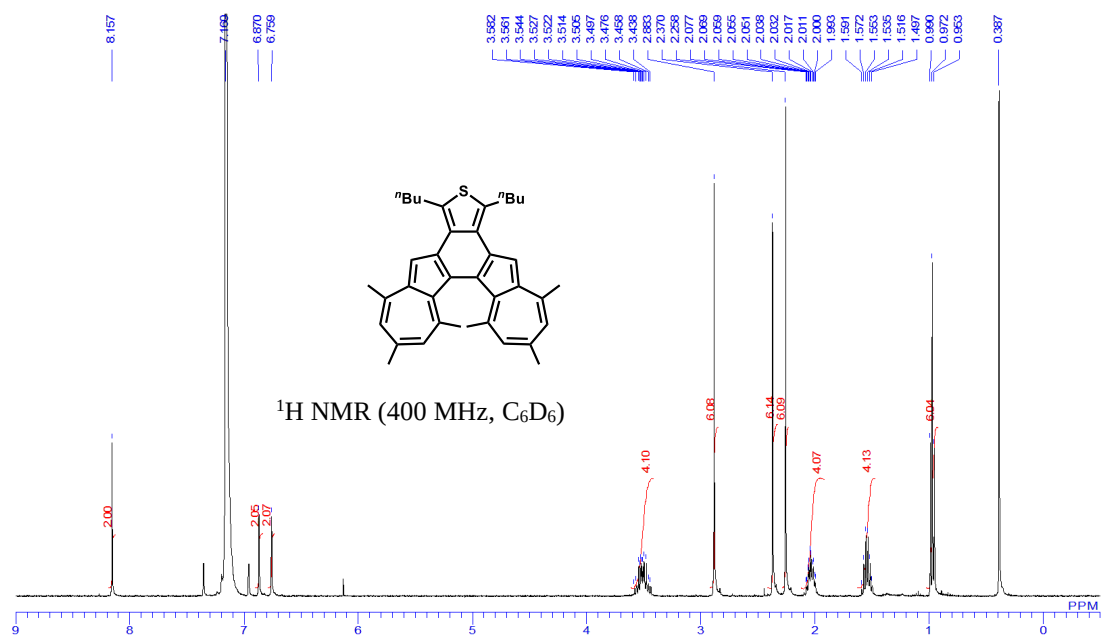


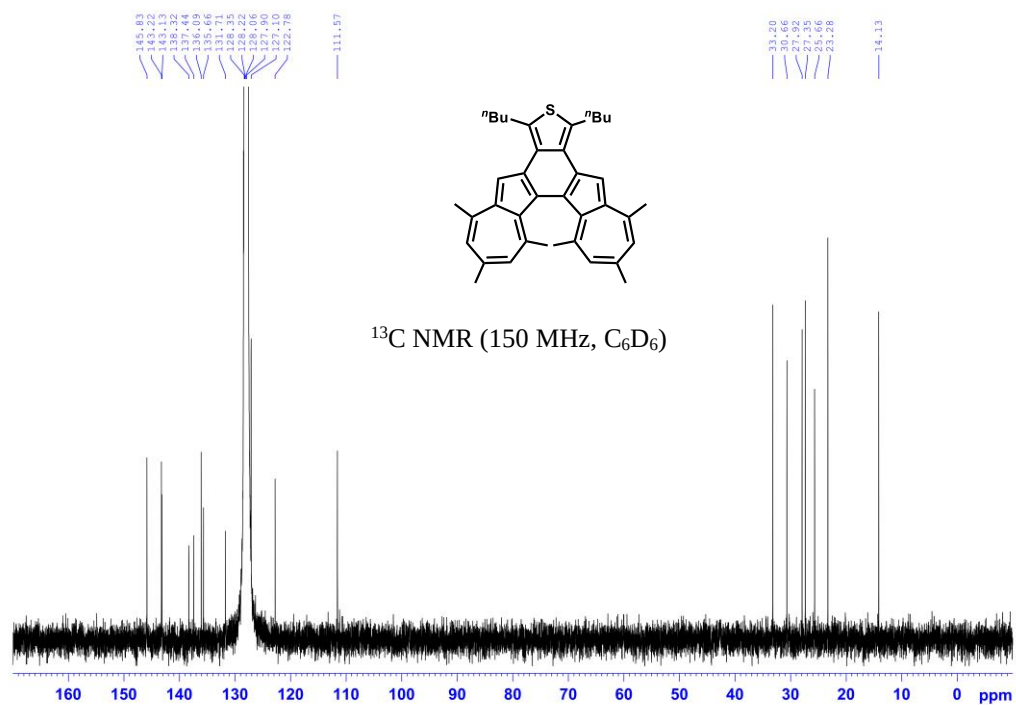
Figure 3-31. **3-36** の ¹H NMR スペクトル



Scheme 3-32. **3-36** の ¹³C NMR スペクトル



Scheme 3-33. **AIBTh** の ¹H NMR スペクトル



Scheme 3-34. **AIBTh** の ¹³C NMR スペクトル

3-5-2 光学分割

光学分割には Shimadzu HPLC システム(Solvent Delivery Unit: LC-6AD, Photo diode array detector: SPD-M10A)とダイセル CHIRALPAK®IE-3 カラム(内径：4.6 mm, 長さ：250 mm)を用いた。展開溶媒にはヘキサン：ジクロロメタン=6：4(体積比)を用い、流速は 0.5 mL min^{-1} に設定した。検出には 688 nm の光吸収を用いた。

3-5-3 吸収スペクトルと円偏光二色性スペクトルの測定

紫外可視近赤外吸収(UV-vis-NIR) スペクトルの測定には Shimadzu UV-3000PC 分光器を用いた。円偏光二色性(CD)スペクトルは JASCO J-720W 分光器を用いて測定した。

3-5-4 磁気測定

電子スピン共鳴(ESR)スペクトルは JEOL JES-TE 300 分光器を用いて測定した。多結晶の磁化率測定は Quantum Design SQUID (MPMS-XL)磁力計で、5000 Oe の直流磁界中で行った。サンプルはアルミホイル中に保持し、得られたデータはパスカル定数とアルミホイルのバックグラウンドから計算した反磁性の寄与で修正した。

3-5-5 電気化学測定

酸化還元ポテンシャルは BAS 630C ALS 電気化学分析装置を用いたボルタンメトリー法により求めた。作用電極には直径 3.0 mm の白金電極、カウンター電極には白金線、支持電解質にはヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウムを用い、減圧蒸留したベンゾニトリルを溶媒としたアルゴン雰囲気下で測定した。測定中の参照電極として Ag/ 10 mM AgNO₃ 電極を用い、さらにフェロセンの酸化電位を基準にして実測の電位を校正した。

3-5-6 単結晶 X 線構造解析

AIBTh の単結晶 X 線回折測定には二次元 CCD 検出器が装備された Rigaku Saturn724+装置を使用し, -150 °Cで MoK α 線($\lambda=0.71073$ Å)を用いて行った. **AIBTh⁺•PF₆⁻** に対しては二次元ハイブリット光子計数検出器が装備された Rigaku AFC HyPix-6000 装置を使用し, -150 °Cで MoK α 線($\lambda=0.71073$ Å)を用いて行った. 回折データの解析には CrystalStructure Ver. 4.3.1.1 (Rigaku)に続いて CrysAlisPro1.171.39.46 (Rigaku/ MSC)を用いた. 構造は SHELXT によって処理したデータを用いて解き, SHELXL64(SHELX2013)^[35]によって精密化した. 最終的な構造データは Platon CIF check 16^[36]で検証し, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)に登録した.

Table 3-7. **AIBTh** と **AIBTh⁺•PF₆⁻** の X 線構造解析

	AIBTh	AIBTh⁺•PF₆⁻
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₂ S	C ₃₈ H ₄₂ F ₆ PS
Wavelength/ Å	0.71073	0.71073
Crystal size/ mm	0.20×0.12×0.04	0.60×0.04×0.02
Crystal system	monoclinic	triclinic
<i>a</i> /Å	9.81836(18)	8.6718(7)
<i>b</i> /Å	26.2516(5)	12.9859(9)
<i>c</i> /Å	11.25387(19)	15.9779(10)
α /°	90	68.739(6)
β /°	92.4137(15)	80.604(6)
γ /°	90	74.465(6)
Temperature/K	123	123
Volume/Å ³	2898.09(9)	1611.2(2)
Space group	<i>P</i> 1 2 ₁ / <i>n</i> 1	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	4	2
<i>N</i> _{ref}	7818	6825
<i>R</i> (reflections)	0.0554(5938)	0.0633(4804)
<i>wR</i> 2(reflections)	0.1402(7818)	0.1443(6825)
CCDC No.	1934520	1934531

3-5-7 理論化学計算

構造最適化のための汎関数には、閉殻系では B3LYP を用い^[37], 開殻系では UB3LYP を用いた. 励起状態の計算には最適化構造に対して TD-DFT 計算を行い^[38], **AIBTh** に関しては汎関数に PBE/PBE を用い, **AIBTh**** には UB3LYP を用いた. 基底関数には 6-31G** を用いた^[39]. すべての計算には Gaussian 16 プログラムを用いた^[40].

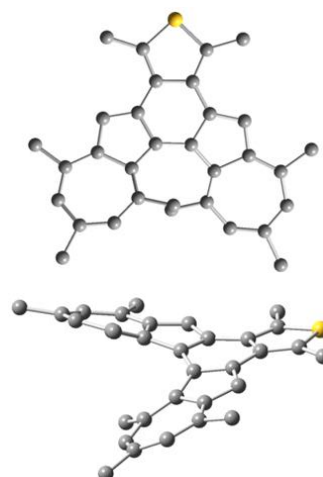
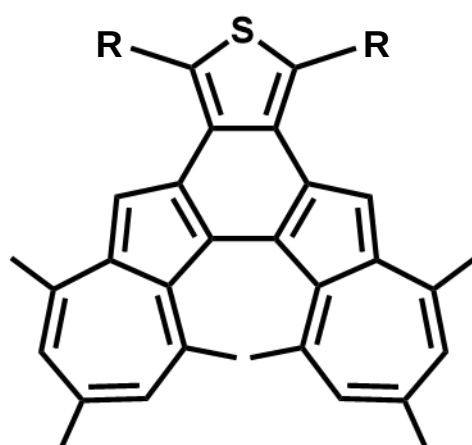


Table 3-8. 構造最適化した **AIBTh** モデルのカルテシアン座標

(**R** = **Me**, B3LYP/6-31G**) [Å]

Total energy = -1635.67082197 hartree; number of imaginary frequencies = 0

Symbol	X	Y	Z
C	1.216995	3.976932	0.273294
C	0.696553	2.702032	0.151100
C	-0.727797	2.696144	-0.153188
C	-1.25926	3.966567	-0.274442
S	-0.02628	5.16157	-0.000335
C	-2.665809	4.402253	-0.559387
C	2.619385	4.425446	0.559438
C	1.40602	1.441639	0.195196
C	0.719114	0.205506	-0.017544
C	-0.727085	0.198054	0.015894
C	-1.427197	1.430133	-0.196941
C	-1.714113	-0.818417	0.231893
C	-3.035239	-0.200053	-0.118465
C	-2.804187	1.166253	-0.317323
C	-1.564553	-2.029674	0.926782
C	-2.528751	-3.055246	1.030049
C	-3.832071	-3.169364	0.547312
C	-4.598877	-2.159149	-0.055433
C	-4.291419	-0.817707	-0.286921
C	2.787508	1.189912	0.318569
C	3.032272	-0.171815	0.122160
C	1.718655	-0.803617	-0.232674

C	4.29808	-0.776564	0.290366
C	4.620835	-2.109445	0.052527
C	3.864148	-3.129644	-0.554589
C	2.561263	-3.03174	-1.031736
C	1.583841	-2.01341	-0.927961
C	-5.426525	0.054612	-0.790300
C	-4.52416	-4.500905	0.781684
C	-0.293988	-2.320209	1.707482
C	0.322156	-2.321137	-1.715525
C	4.58994	-4.444193	-0.777933
C	5.419785	0.108959	0.800150
H	-2.739439	5.491069	-0.623877
H	-3.026959	3.989189	-1.508251
H	-3.353215	4.07005	0.227936
H	2.682243	5.514776	0.626793
H	2.984499	4.013702	1.507331
H	3.310211	4.102407	-0.228673
H	-3.566459	1.895949	-0.539351
H	-2.179013	-3.928879	1.578784
H	-5.61262	-2.451877	-0.319556
H	3.541582	1.927609	0.542413
H	5.639	-2.392923	0.312012
H	2.217076	-3.908306	-1.578074
H	-5.162517	0.548664	-1.731284
H	-6.335174	-0.528619	-0.953322
H	-5.661158	0.844921	-0.067888
H	-5.362361	-4.644488	0.095009
H	-3.832348	-5.33894	0.654778
H	-4.922171	-4.560565	1.802725
H	0.264918	-1.415614	1.936857
H	-0.561893	-2.810601	2.648719
H	0.377626	-2.998641	1.170635
H	0.604242	-2.800043	-2.658719
H	-0.337902	-3.017159	-1.186674
H	-0.253145	-1.426553	-1.941674
H	5.127151	-4.754533	0.12437

H	3.902405	-5.246413	-1.056239
H	5.335417	-4.350686	-1.577701
H	6.335997	-0.462472	0.962678
H	5.644882	0.905746	0.081802
H	5.146481	0.595202	1.742596

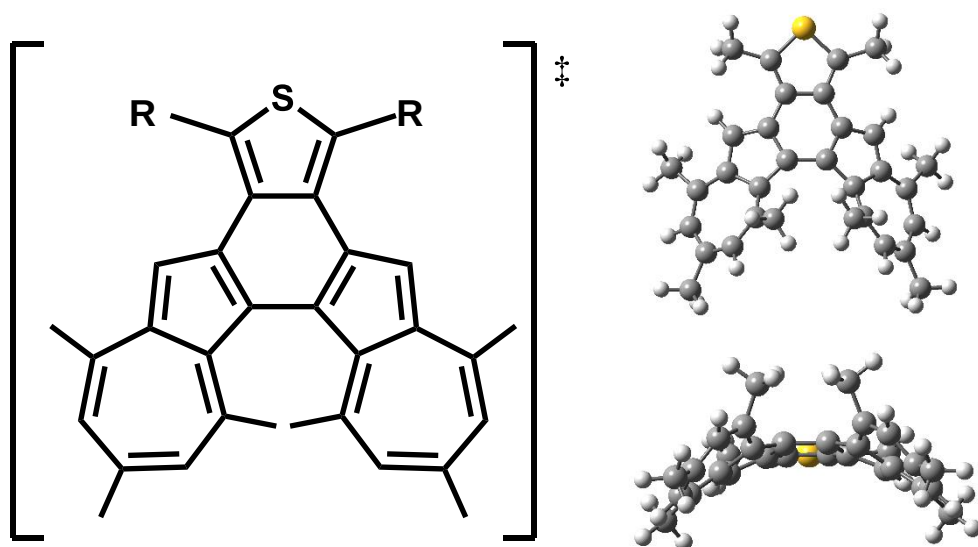


Table 3-9. らせん反転の遷移状態における **AIBTh** モデルのカルテシアン座標
(R = Me, B3LYP/6-31G)[Å]** Total energy = -1635.615947 hartree;
 number of imaginary frequencies = 1 (-72.05 cm⁻¹)

Symbol	X	Y	Z
C	-1.790155	-0.817559	0.372184
C	-0.746087	0.191848	0.515477
C	-1.385526	1.425352	0.124625
C	-2.661406	1.184605	-0.408366
C	-2.90783	-0.187585	-0.409649
C	0.746317	0.190753	0.515591
C	1.387585	1.423354	0.124791
C	0.723004	2.704002	0.178228
C	-0.71914	2.705073	0.178397
C	2.663296	1.18082	-0.407724
C	2.907711	-0.191737	-0.40908
C	1.788918	-0.820174	0.372397
C	2.034438	-1.995316	1.082125
C	1.530938	-2.167319	2.496007
C	3.955095	-0.805046	-1.134056
C	4.829508	0.105874	-1.976558
C	-3.955903	-0.799532	-1.134793
C	-4.828534	0.112457	-1.977975

C	-2.037569	-1.992084	1.082245
C	-1.534269	-2.164351	2.496136
C	-2.884541	-3.056345	0.684307
C	-3.764487	-3.202701	-0.37993
C	-4.237367	-2.160587	-1.199674
C	-4.354775	-4.576554	-0.631611
C	4.234405	-2.166528	-1.19943
C	3.759579	-3.208215	-0.380296
C	2.879669	-3.060827	0.683837
C	4.34762	-4.582944	-0.632443
C	1.273216	3.969318	0.213778
C	-1.267523	3.971177	0.214218
H	3.283957	1.930706	-0.873878
H	-3.280742	1.935354	-0.874903
H	-5.003312	-2.448233	-1.917141
H	-2.825388	-3.922152	1.342628
H	2.818988	-3.926805	1.341795
H	5.00009	-2.45509	-1.916805
H	0.999981	-3.107654	2.656383
H	2.414278	-2.194633	3.146608
H	0.924361	-1.330628	2.82303
H	-2.417602	-2.190263	3.146804
H	-1.004558	-3.105332	2.656786
H	-0.926542	-1.328365	2.822859
H	4.066508	-5.295038	0.147206
H	3.99286	-4.982435	-1.590567
H	5.441338	-4.548811	-0.68695
H	5.578168	-0.465194	-2.529526
H	4.23535	0.68015	-2.695368
H	5.35916	0.829692	-1.346901
H	-4.000298	-4.977138	-1.589384
H	-4.075194	-5.288728	0.148516
H	-5.44841	-4.540586	-0.686587
H	-4.233133	0.685643	-2.696623
H	-5.577769	-0.457631	-2.531177

H	-5.357415	0.83724	-1.348778
S	0.003772	5.163313	0.25493
C	-2.704231	4.398699	0.254944
H	-3.306008	3.652304	0.781436
H	-2.822306	5.355318	0.772941
H	-3.129348	4.517702	-0.750173
C	2.710597	4.394715	0.253778
H	3.310956	3.649622	0.783793
H	3.136559	4.508784	-0.751549
H	2.829789	5.353336	0.767762

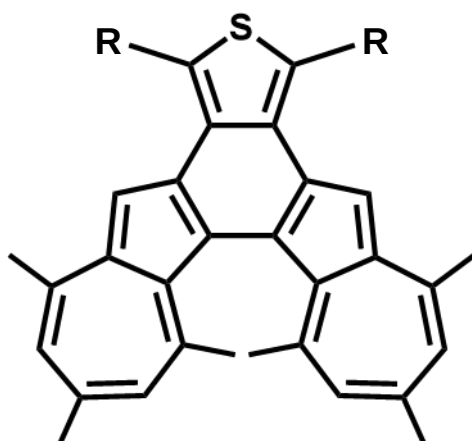


Table 3-10. 構造最適化した **AIBTh** モデルのカルテシアン座標
(**R** = **Et**, B3LYP/6-31G**)[Å]

Total energy = -1714.300542 hartree; number of imaginary frequencies = 0

Symbol	X	Y	Z
C	3.589172	-1.235225	0.289599
C	2.314064	-0.710862	0.156534
C	2.314061	0.710874	-0.156531
C	3.589167	1.235241	-0.2896
S	4.778618	0.000012	0.000006
C	4.003671	2.651215	-0.598115
C	4.003682	-2.651199	0.598106
C	1.05118	-1.417755	0.186939
C	-0.182145	-0.722609	-0.024624
C	-0.182148	0.722609	0.024626
C	1.051174	1.417761	-0.186937
C	-1.193186	1.713689	0.269017
C	-0.570316	3.036646	-0.069056
C	0.789622	2.800788	-0.284631
C	-2.396945	1.559588	0.970385
C	-3.413117	2.535675	1.11381
C	-3.520035	3.847756	0.665421
C	-2.508916	4.620695	0.062031
C	-1.180138	4.304983	-0.203568
C	0.789635	-2.800783	0.284633
C	-0.570302	-3.036649	0.069055
C	-1.193178	-1.713694	-0.269015

C	-1.180117	-4.304988	0.203566
C	-2.508894	-4.620707	-0.062032
C	-3.520016	-3.847772	-0.665422
C	-3.413105	-2.535691	-1.11381
C	-2.396938	-1.559598	-0.970382
C	-0.304667	5.439039	-0.703471
C	-4.84065	4.560487	0.893634
C	-2.69611	0.276457	1.726172
C	-2.696108	-0.276469	-1.726171
C	-4.840627	-4.56051	-0.893636
C	-0.30464	-5.43904	0.703469
H	3.450607	2.986954	-1.484806
H	3.674677	3.304035	0.223217
H	3.450616	-2.986945	1.484794
H	3.674693	-3.304016	-0.22323
H	1.521097	3.564746	-0.490887
H	-4.281194	2.178855	1.664897
H	-2.797543	5.64399	-0.170436
H	1.521114	-3.564737	0.49089
H	-2.797515	-5.644003	0.170433
H	-4.281184	-2.178874	-1.664897
H	0.175479	5.182479	-1.65357
H	-0.882707	6.354258	-0.847206
H	0.49681	5.658316	0.011625
H	-5.272967	4.890238	-0.058498
H	-5.571679	3.917342	1.388693
H	-4.706001	5.457677	1.508968
H	-1.794493	-0.290402	1.948395
H	-3.188677	0.528922	2.670333
H	-3.374969	-0.383931	1.17621
H	-3.188674	-0.528936	-2.670332
H	-3.374972	0.383916	-1.176209
H	-1.794495	0.290394	-1.948394
H	-5.272943	-4.890265	0.058496
H	-5.571659	-3.917369	-1.388694

H	-4.705974	-5.457699	-1.508971
H	-0.882676	-6.354262	0.847204
H	0.496838	-5.658313	-0.011627
H	0.175504	-5.182478	1.653568
C	5.502363	-2.868459	0.835917
H	6.093286	-2.603601	-0.046827
H	5.86537	-2.269523	1.677014
H	5.700322	-3.920101	1.062794
C	5.502352	2.86848	-0.835922
H	6.093273	2.60363	0.046826
H	5.865365	2.269541	-1.677014
H	5.700307	3.920122	-1.062805

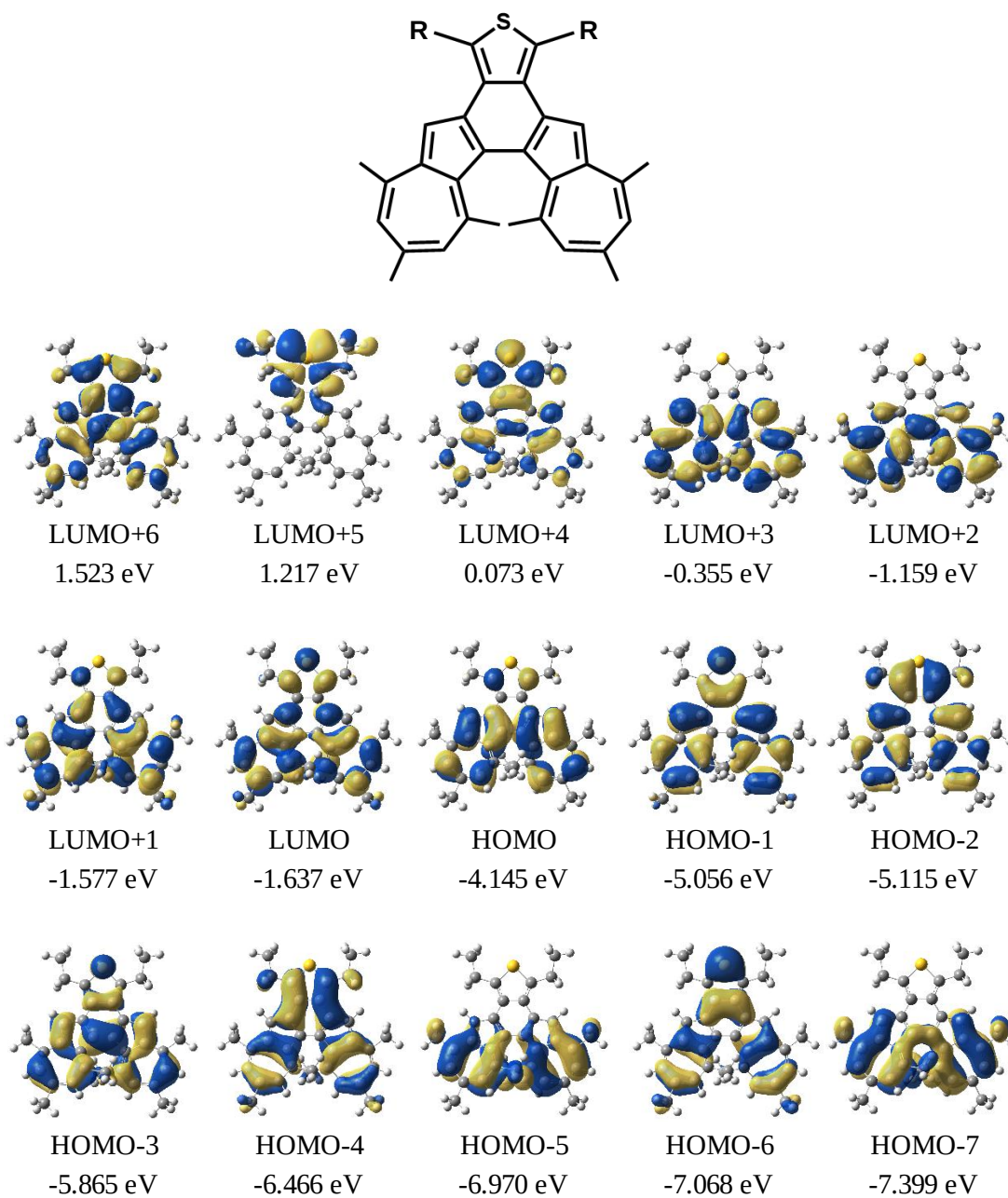


Figure 3-35. **AIBTh** モデルの分子軌道と軌道エネルギー準位
(**R** = **Et**, B3LYP/6-31G**)

Table 3-11. **AIBTh** モデルの吸収波長と振動子強度(**R** = **Et**, TD-DFT, PBE/PBE/6-31G**))

calcd nm	f	composition (H = HOMO, L = LUMO, L+1 = LUMO+1, etc.)			
771.33	0.0068	H	→	L	0.7002
746.62	0.0135	H	→	L+1	0.698
531.65	0.0308	H-1	→	L+1	0.49983
		H	→	L+2	0.47846
525.97	0.0005	H-2	→	L+1	-0.48629
		H-1	→	L	0.50992
512.89	0.0526	H-2	→	L	0.59107
		H-1	→	L+1	-0.19048
		H	→	L+2	0.31268
		H-3	→	L	0.187
		H-2	→	L+1	-0.38083
462.91	0.0531	H-1	→	L	-0.32377
		H-1	→	L+2	0.11187
		H	→	L+3	0.44283
436.23	0.3388	H-3	→	L+1	-0.31135
		H-2	→	L	0.2886
		H-1	→	L+1	0.38456
		H	→	L+2	-0.34332
		H	→	L+4	-0.18456
428.21	0.0313	H-2	→	L+2	0.67144
		H-1	→	L+1	0.13149
		H-1	→	L+3	0.1179
423.05	0.0173	H-2	→	L+1	0.19369
		H-2	→	L+3	0.11668
		H-1	→	L	0.17367
		H-1	→	L+2	0.61578
		H	→	L+3	0.13351

408.25	0.0262	H-3	→	L	0.46559
		H-3	→	L+2	0.25485
		H-2	→	L+1	-0.10462
		H-1	→	L	-0.12112
		H-1	→	L+2	0.1575
		H	→	L+3	-0.39978
397.45	0.0002	H-3	→	L+1	-0.19001
		H-2	→	L	0.10056
		H	→	L+4	0.65411
383.42	0.2659	H-4	→	L	0.14048
		H-3	→	L+1	0.5725
		H-2	→	L	0.15238
		H-1	→	L+1	0.17083
		H-1	→	L+3	-0.18099
		H	→	L+2	-0.20142
		H	→	L+4	0.11054
3.32	0.3003	H-4	→	L+1	0.21082
		H-3	→	L	0.44461
		H-3	→	L+2	-0.2173
		H-2	→	L+1	0.18558
		H-2	→	L+3	-0.24463
		H-1	→	L	0.19489
		H-1	→	L+2	-0.17575
		H	→	L+3	0.16172
338.26	0.0246	H-6	→	L+1	-0.10462
		H-4	→	L	0.57554
		H-2	→	L+4	0.14097
		H-1	→	L+3	0.33777
338.13	0.0155	H-5	→	L+1	-0.16477
		H-4	→	L+1	0.24095
		H-3	→	L+2	-0.10976
		H-2	→	L+3	0.58828
		H-1	→	L+2	-0.1301
		H-1	→	L+4	-0.12015

336.27	0.0017	H-4	→	L+1	0.52377
		H-3	→	L	-0.10509
		H-3	→	L+2	0.41792
327.12	0.0518	H-6	→	L+1	0.19463
		H-4	→	L	-0.2613
		H-4	→	L+2	-0.1833
		H-3	→	L+1	0.13392
		H-3	→	L+3	0.1324
		H-2	→	L+4	-0.15549
		H-1	→	L+3	0.49843
312.65	0.1526	H-6	→	L	0.20978
		H-3	→	L+2	-0.15225
		H-1	→	L+4	0.62138
308.62	0.0378	H-7	→	L+1	-0.19862
		H-5	→	L	0.61587
		H-4	→	L+2	-0.25559
302.69	0.0170	H-7	→	L	-0.3468
		H-6	→	L	-0.14094
		H-5	→	L+1	0.55389
		H-3	→	L+2	-0.1358
296.82	0.5075	H-7	→	L	-0.13377
		H-6	→	L	0.50962
		H-5	→	L+1	0.15416
		H-4	→	L+1	-0.12399
		H-3	→	L+2	0.26294
		H-3	→	L+4	0.11545
		H-2	→	L+3	0.11618
		H-1	→	L	0.13038
		H	→	L+3	0.17475

296.31	0.0883	H-7	→	L+1	-0.25235
		H-5	→	L	0.1316
		H-4	→	L+2	0.5531
		H-3	→	L+3	-0.13293
		H-2	→	L+4	-0.20753
		H-1	→	L+3	0.15672
289.45	0.0185	H-6	→	L+1	0.56448
		H-4	→	L+4	-0.11202
		H-3	→	L+3	-0.26807
		H-2	→	L+4	0.26151
280.35	0.0249	H-7	→	L+1	-0.20964
		H-6	→	L+1	0.23532
		H-5	→	L+2	0.45783
		H-4	→	L	0.12879
		H-3	→	L+3	0.30377
		H-2	→	L+4	-0.20931
279.78	0.0561	H-6	→	L	-0.16307
		H-6	→	L+2	0.10442
		H-3	→	L+4	0.21681
		H-1	→	L+4	0.10626
		H	→	L+6	0.61414
273.50	0.2603	H-7	→	L	-0.34659
		H-7	→	L+2	0.13627
		H-5	→	L+1	-0.17396
		H-4	→	L+1	0.11052
		H-4	→	L+3	-0.22697
		H-3	→	L+2	-0.11003
		H-3	→	L+4	0.42845
		H-2	→	L+3	-0.11711
		H	→	L+3	-0.10439

272.60	0.0516	H-7	→	L	-0.38989
		H-6	→	L	-0.1449
		H-6	→	L+2	0.42172
		H-5	→	L+1	-0.17095
		H-3	→	L+4	-0.25991
264.21	0.2208	H-6	→	L+2	0.40486
		H-4	→	L+3	0.46508
		H-3	→	L+4	0.18184
263.22	0.3063	H-7	→	L+1	0.31508
		H-6	→	L+1	0.14593
		H-5	→	L	0.19474
		H-5	→	L+2	-0.27163
		H-4	→	L+2	0.13987
		H-3	→	L+3	0.35994
		H-1	→	L+6	0.13392
		H	→	L+7	-0.1928
257.50	0.0057	H-7	→	L+2	0.10181
		H-1	→	L+5	0.68822
256.72	0.0041	H-7	→	L+2	0.3936
		H-6	→	L	0.18947
		H-5	→	L+3	0.14965
		H-4	→	L+1	0.11182
		H-3	→	L+4	-0.317
		H-2	→	L+6	0.20168
		H-1	→	L+5	-0.14441
		H	→	L+6	0.23795

256.57	0.0436	H-9	→	L	-0.15632
		H-8	→	L+1	0.12997
		H-7	→	L+1	0.36127
		H-6	→	L+3	0.10619
		H-5	→	L	0.14392
		H-5	→	L+2	0.3536
		H-4	→	L+2	0.10283
		H-2	→	L+5	0.25589
		H-1	→	L+3	0.13618
		H	→	L+7	0.13558
254.56	0.0073	H-7	→	L+1	-0.13501
		H-5	→	L+2	-0.12248
		H-2	→	L+5	0.65733
253.01	0.1086	H-9	→	L+1	-0.17247
		H-8	→	L	-0.15106
		H-7	→	L	-0.10056
		H-7	→	L+2	0.309
		H-6	→	L	-0.1134
		H-6	→	L+2	-0.24326
		H-5	→	L+3	0.25998
		H-4	→	L+1	-0.11068
		H-4	→	L+3	0.30735
		H-3	→	L+2	0.13355
		H-2	→	L+6	-0.17498
248.79	0.0129	H-9	→	L+1	0.20159
		H-8	→	L	0.63202
		H-7	→	L+2	0.10167
		H-2	→	L+6	-0.10173
241.77	0.0102	H-9	→	L+1	0.15415
		H	→	L+8	0.67872

241.14	0.0156	H-10	→	L	-0.12358
		H-9	→	L	-0.36668
		H-8	→	L+1	0.39896
		H-6	→	L+3	-0.20632
		H-1	→	L+6	0.25922
239.88	0.0019	H-10	→	L	0.26587
		H-9	→	L	0.16323
		H-8	→	L+1	-0.12059
		H-1	→	L+6	0.42869
		H	→	L+7	0.43312
237.60	0.0655	H-10	→	L+1	-0.2049
		H-9	→	L+1	0.3133
		H-8	→	L	-0.18719
		H-7	→	L	0.13561
		H-6	→	L+2	0.10568
		H-5	→	L+1	0.12007
		H-5	→	L+3	0.37022
		H-4	→	L+3	-0.192
		H-2	→	L+6	-0.1496
		H	→	L+8	-0.1161
		H	→	L+9	-0.13131
236.93	0.0310	H-11	→	L+1	0.20489
		H-10	→	L	0.61026
		H-9	→	L	-0.11737
		H-4	→	L+4	-0.15335
		H-1	→	L+6	-0.12083
		H	→	L+7	-0.1365
235.30	0.0090	H-11	→	L	0.23192
		H-10	→	L+1	0.61318
233.14	0.0028	H-6	→	L+3	0.5123
		H-5	→	L+4	0.17929
		H-4	→	L+4	-0.34594
		H-2	→	L+4	-0.11928
		H	→	L+7	0.12882

231.05	0.0203	H-9	→	L	-0.14635
		H-9	→	L+2	0.19225
		H-6	→	L+3	0.22027
		H-4	→	L+4	0.44026
		H-2	→	L+7	-0.16823
		H-1	→	L+6	-0.21006
		H	→	L+7	0.11983
		H	→	L+10	-0.20793
229.49	0.0142	H-9	→	L+2	0.44783
		H-6	→	L+3	-0.21859
		H-5	→	L+4	-0.10718
		H-4	→	L+4	-0.20431
		H-1	→	L+6	-0.2694
		H	→	L+7	0.26098
228.87	0.1924	H-11	→	L	0.1419
		H-8	→	L+2	-0.20373
		H-7	→	L+2	-0.2521
		H-6	→	L+4	-0.10336
		H-5	→	L+3	0.38124
		H-2	→	L+6	0.37233
		H	→	L+9	0.16579
228.31	0.0034	H-12	→	L	0.68293
		H-5	→	L+4	-0.13685
227.24	0.0320	H-12	→	L	0.13399
		H-9	→	L+2	0.13289
		H-7	→	L+3	-0.12241
		H-6	→	L+3	-0.12393
		H-5	→	L+4	0.61052
		H	→	L+10	0.18226
226.91	0.0218	H-8	→	L+2	0.57615
		H-6	→	L+4	-0.12265
		H-3	→	L+5	-0.1394
		H-2	→	L+6	0.27727

225.97	0.0217	H-11	→	L	0.19499
		H-8	→	L+2	0.20795
		H-3	→	L+5	0.62929
225.18	0.0192	H-13	→	L+1	0.10771
		H-12	→	L+1	0.12128
		H-11	→	L	0.48146
		H-10	→	L+1	-0.11049
		H-8	→	L+2	0.15238
		H-6	→	L+4	0.23491
		H-3	→	L+5	-0.28146
		H-2	→	L+6	-0.14579
221.48	0.0041	H-13	→	L	0.59684
		H-11	→	L+1	-0.17145
		H-10	→	L+2	-0.18419
		H-7	→	L+3	-0.21133
219.90	0.0116	H-13	→	L	0.23053
		H-10	→	L+2	0.54998
		H-9	→	L+2	0.23789
		H-1	→	L+6	0.11366
		H	→	L+7	-0.13223
		H	→	L+10	0.12117
219.75	0.0309	H-13	→	L+1	0.61582
		H	→	L+9	0.19516
		H	→	L+11	-0.21984
218.74	0.0273	H-14	→	L+1	0.17094
		H-13	→	L	-0.12552
		H-11	→	L+1	0.10393
		H-7	→	L+3	-0.17612
		H-5	→	L+4	-0.10088
		H	→	L+7	0.10324
		H	→	L+10	0.47478
		H	→	L+12	0.3347
217.95	0.0016	H-14	→	L	0.66377
		H	→	L+11	0.11917

217.01	0.0170	H-14	→	L+1	-0.38933
		H-10	→	L+2	-0.17775
		H-7	→	L+3	0.27763
		H	→	L+12	0.44029
216.90	0.0642	H-14	→	L	-0.18723
		H-11	→	L	0.16549
		H-9	→	L+1	0.13547
		H-7	→	L+2	0.15446
		H-5	→	L+3	-0.17148
		H-2	→	L+6	0.10798
		H-1	→	L+7	0.23378
		H	→	L+9	0.22137
		H	→	L+11	0.4198
216.11	0.0215	H-11	→	L	0.17099
		H-9	→	L+1	0.10853
		H-8	→	L+2	-0.10841
		H-7	→	L+4	0.38609
		H-6	→	L+4	-0.18943
		H-5	→	L+3	-0.12458
		H-2	→	L+6	0.17534
		H-1	→	L+7	0.19574
		H	→	L+9	-0.14576
		H	→	L+11	-0.29114
215.99	0.0203	H-16	→	L+1	0.11554
		H-14	→	L+1	0.5484
		H-10	→	L+2	-0.15729
		H-7	→	L+3	0.24168
		H	→	L+12	0.18073
212.77	0.0050	H-10	→	L+2	-0.14595
		H-7	→	L+3	0.25337
		H-3	→	L+6	0.14622
		H	→	L+10	0.23979
		H	→	L+12	-0.30352
		H	→	L+13	0.43501

211.79	0.0722	H-17	→	L	-0.10993
		H-12	→	L+2	0.50226
		H-11	→	L+1	-0.10653
		H-10	→	L+2	0.16034
		H-9	→	L+2	-0.21446
		H-8	→	L+3	0.12439
		H-7	→	L+3	0.14824
		H-1	→	L+6	-0.10984
		H	→	L+7	0.12793
210.70	0.0106	H-15	→	L	0.6772
210.56	0.0037	H-16	→	L	-0.34337
		H-11	→	L	-0.1209
		H-11	→	L+2	0.14705
		H-7	→	L+4	0.39275
		H-6	→	L+4	0.31116
		H-4	→	L+6	-0.10235
		H-1	→	L+7	-0.10907
210.41	0.0259	H-17	→	L	0.15281
		H-15	→	L	0.10179
		H-12	→	L+2	0.47223
		H-11	→	L+1	0.10167
		H-10	→	L+2	-0.14879
		H-9	→	L+2	0.16593
		H-8	→	L+3	-0.14081
		H-7	→	L+3	-0.15966
		H-3	→	L+6	-0.1376
		H-2	→	L+7	0.14799
		H-1	→	L+8	-0.11138
		H	→	L+7	-0.10264
		H	→	L+13	0.13747
H	→	L+15	-0.10006		

209.65	0.0018	H-16	→	L	-0.30948
		H-15	→	L+1	0.57894
		H-11	→	L+2	-0.13709
		H-7	→	L+4	-0.1177
209.39	0.0115	H-17	→	L	0.20721
		H-16	→	L+1	0.34875
		H-12	→	L+2	-0.10056
		H-10	→	L+2	0.1209
		H-9	→	L+2	-0.12756
		H-8	→	L+3	0.13708
		H-2	→	L+7	0.23048
		H-1	→	L+8	0.12535
		H	→	L+10	-0.12943
		H	→	L+12	0.10634
		H	→	L+13	0.35355
208.85	0.0032	H-17	→	L	0.36179
		H-16	→	L+1	0.33026
		H-3	→	L+6	0.27523
		H	→	L+10	0.12866
		H	→	L+13	-0.33613
208.19	0.0025	H-18	→	L	-0.25444
		H-16	→	L	-0.1938
		H-11	→	L+2	0.49014
		H-9	→	L+3	0.17813
		H-7	→	L+4	-0.15589
		H-6	→	L+4	-0.15118
		H	→	L+9	-0.10407
207.89	0.0076	H-17	→	L	0.17277
		H-16	→	L+1	-0.20347
		H-1	→	L+8	0.62616

207.68	0.0040	H-19	→	L+1	0.12431
		H-18	→	L+1	0.32194
		H-17	→	L	0.42723
		H-16	→	L+1	-0.30981
		H-1	→	L+8	-0.21197
207.22	0.0058	H-19	→	L	0.10226
		H-18	→	L	-0.25039
		H-16	→	L	-0.1657
		H-6	→	L+4	-0.16948
		H-2	→	L+8	0.52789
		H-1	→	L+7	0.15556
207.00	0.0093	H	→	L+14	-0.1144
		H-18	→	L+1	0.59379
		H-17	→	L	-0.21404
		H-16	→	L+1	0.14267
		H-3	→	L+6	0.14711
206.96	0.0085	H-1	→	L+8	0.11807
		H-19	→	L	0.65239
206.48	0.0100	H-2	→	L+8	-0.19467
		H-18	→	L	-0.10356
		H-17	→	L+1	0.57504
		H-16	→	L	-0.21625
		H-15	→	L+1	-0.14714
		H-11	→	L+2	-0.13592
		H-2	→	L+8	-0.15251

205.65	0.0069	H-19	→	L	0.18159
		H-17	→	L+1	0.19397
		H-16	→	L	0.10471
		H-9	→	L+3	0.13064
		H-7	→	L+4	-0.1378
		H-6	→	L+4	0.21839
		H-2	→	L+6	0.15382
		H-2	→	L+8	0.36018
		H-1	→	L+7	-0.16097
		H	→	L+14	0.25921
205.17	0.0011	H-19	→	L+1	-0.26916
		H-4	→	L+5	0.62841
204.33	0.0024	H-9	→	L+3	-0.1393
		H-7	→	L+4	0.11625
		H	→	L+14	0.62369
204.09	0.0031	H-13	→	L+2	0.67223
203.73	0.0288	H-18	→	L+1	-0.10416
		H-16	→	L+1	-0.22256
		H-13	→	L+2	-0.10792
		H-8	→	L+3	0.10419
		H-4	→	L+5	-0.13145
		H-3	→	L+6	0.43097
		H-2	→	L+7	0.36552
202.31	0.0762	H-25	→	L	-0.1068
		H-14	→	L+2	0.1584
		H-7	→	L+4	-0.13404
		H-6	→	L+4	0.22511
		H-4	→	L+6	-0.26407
		H-1	→	L+7	0.47068
		H	→	L+9	-0.10363
200.71	0.0266	H-14	→	L+2	0.67302
		H-1	→	L+7	-0.10444
200.25	0.0005	H-21	→	L	0.33153
		H-20	→	L+1	0.6131

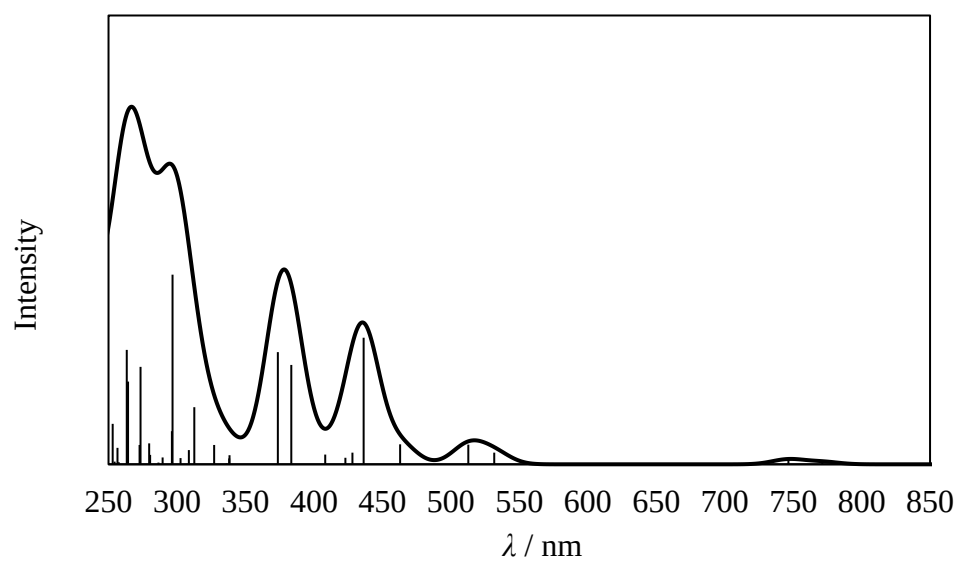


Figure 3-36. TD-DFT 計算でシミュレートした **AIBTh** モデルの吸収スペクトル(**R** = **Et**, PBEPBE/6-31G**)

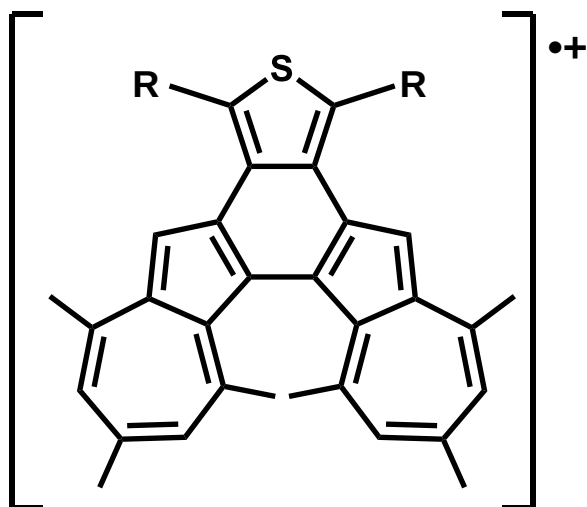


Table 3-12. 構造最適化した **AIBTh^{•+}** のカルテシアン座標
(**R** = **Et**, UB3LYP/6-31G**) [Å]

Total energy = -1714.10987782 Hartree; number of imaginary frequencies = 0

Symbol	X	Y	Z
C	-3.61983	-1.251745	-0.206775
C	-2.343682	-0.716291	-0.114095
C	-2.343669	0.716328	0.114092
C	-3.619807	1.251807	0.206765
S	-4.807514	0.000037	0.000022
C	-4.033366	2.683059	0.423652
C	-4.033414	-2.682987	-0.423683
C	-1.084118	-1.415718	-0.129116
C	0.169922	-0.701754	0.059228
C	0.169935	0.701747	-0.059241
C	-1.084092	1.415732	0.129111
C	1.206392	1.707902	-0.273061
C	0.591306	2.995206	0.087143
C	-0.794646	2.768996	0.278247
C	2.412787	1.544788	-0.963574
C	3.441666	2.515455	-1.072643
C	3.553069	3.815032	-0.597298
C	2.527536	4.576943	0.008632
C	1.19643	4.26818	0.256363
C	-0.794697	-2.768989	-0.278238

C	0.591252	-2.995221	-0.087141
C	1.20636	-1.707926	0.273055
C	1.196356	-4.268207	-0.25635
C	2.527456	-4.57699	-0.008615
C	3.553003	-3.81509	0.597308
C	3.441623	-2.515507	1.072639
C	2.412758	-1.544825	0.963564
C	0.318719	5.389645	0.772804
C	4.872186	4.53248	-0.794033
C	2.710967	0.274601	-1.736939
C	2.710966	-0.274623	1.736895
C	4.872108	-4.532558	0.794046
C	0.318625	-5.389664	-0.772777
H	-3.573006	3.036208	1.356662
H	-3.593348	3.292201	-0.378657
H	-3.573077	-3.036127	-1.356707
H	-3.593393	-3.292149	0.378608
H	-1.510368	3.543194	0.498997
H	4.314459	2.160655	-1.616194
H	2.816927	5.594256	0.261996
H	-1.510435	-3.543176	-0.498974
H	2.81683	-5.59431	-0.261969
H	4.314424	-2.160714	1.616182
H	-0.171219	5.112816	1.711816
H	0.896635	6.29857	0.945573
H	-0.471316	5.62926	0.051988
H	5.271627	4.872213	0.168026
H	5.620731	3.893468	-1.265572
H	4.742857	5.423774	-1.418034
H	1.817154	-0.310321	-1.941612
H	3.16868	0.544793	-2.692981
H	3.425817	-0.369076	-1.213693
H	3.168676	-0.544799	2.692943
H	3.425827	0.369027	1.213629
H	1.817165	0.310322	1.941554

H	5.271543	-4.872305	-0.16801
H	5.620664	-3.893555	1.265579
H	4.742766	-5.423845	1.418054
H	0.896527	-6.2986	-0.945536
H	-0.471414	-5.629257	-0.051958
H	-0.171308	-5.112838	-1.711792
C	-5.543256	-2.940382	-0.480587
H	-6.036208	-2.654605	0.453593
H	-6.014925	-2.389397	-1.299917
H	-5.734988	-4.003856	-0.643517
C	-5.543202	2.940479	0.480577
H	-6.036175	2.654693	-0.45359
H	-6.014867	2.389515	1.299924
H	-5.734915	4.003958	0.643491

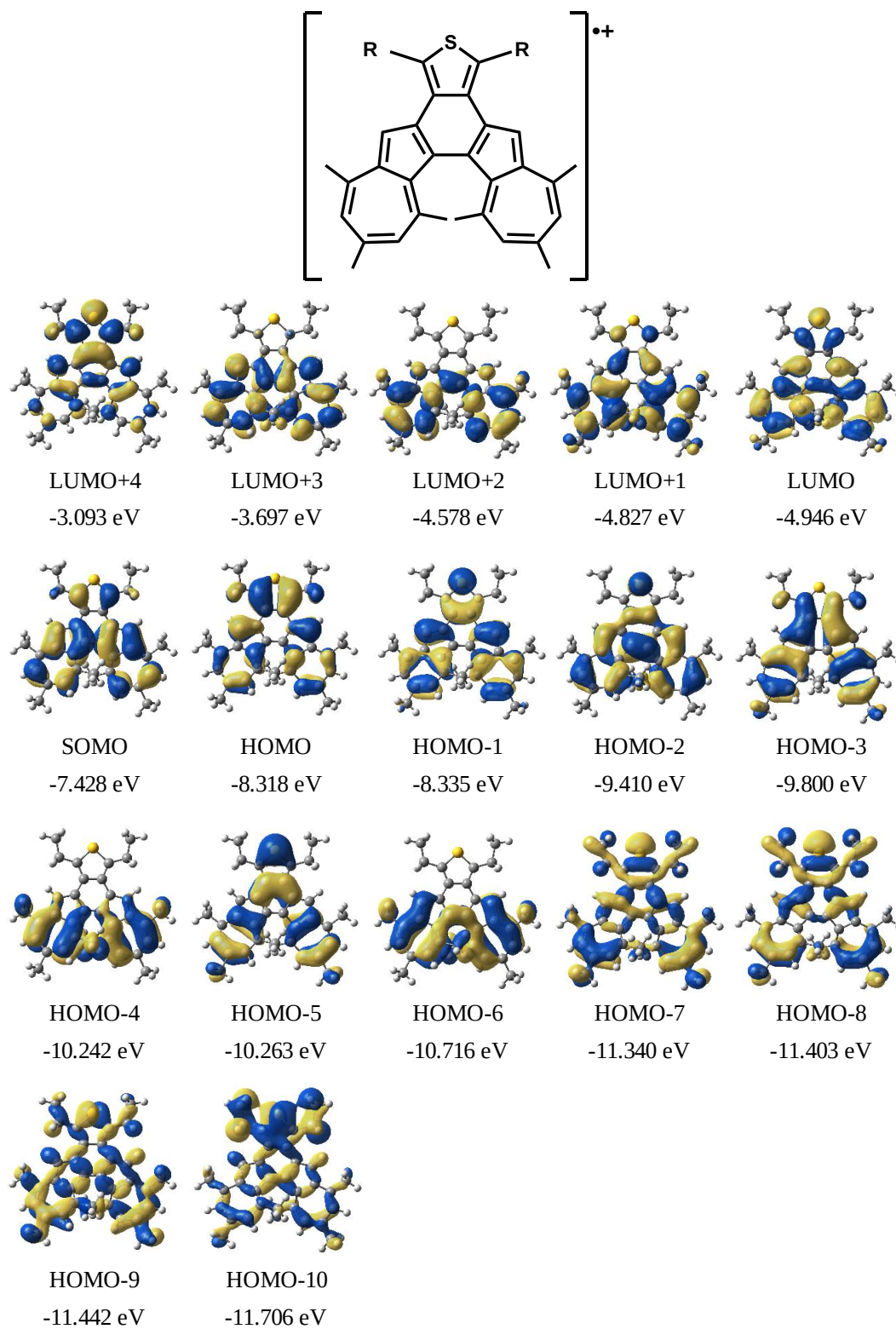


Figure 3-37. **AIBTh^{+•}**モデル化合物の分子軌道と軌道エネルギーレベル
(**R** = **Et**, UB3LYP/6-31G**))

Table 3-13. **AIBTh⁺⁺**モデルの吸収波長と振動子強度(**R** = **Et**, TD-DFT, UB3LYP/6-31G**))

calcd nm	<i>f</i>	composition (H = HOMO, S = SOMO, L = LUMO, etc.)	
1041.33	0.0210	S → αL+1	0.13479
		βH → S	0.97742
1017.88	0.0058	S → αL+2	-0.11884
		βH-1 → S	0.98267
741.89	0.0109	S → αL	0.92396
		βH-2 → S	0.30841
672.50	0.0096	αH-1 → αL	0.13471
		αH → αL+1	0.10702
		S → αL+1	0.96472
		βH → S	-0.12493
621.92	0.0023	αH-1 → αL+1	-0.22173
		αH → αL	-0.17455
		αH → αL+2	0.12813
		S → αL	-0.26279
		S → αL+2	0.65496
		βH-2 → S	0.56846
		βH-1 → βL+1	0.17236
588.94	0.0520	βH → βL	0.12069
		αH-1 → αL+1	0.42541
		αH → αL	0.39177
		αH → αL+2	-0.15273
		βH-2 → S	0.52625
		βH-1 → βL+1	-0.31858
		βH → βL	-0.42790
539.80	0.1472	S → αL	0.19227
		S → αL+2	0.63687
		βH-2 → S	-0.48774
		βH-1 → S	0.11772
		βH-1 → βL+1	-0.31023
		βH → βL	-0.38915

492.91	0.0066	$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.30622
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.22927
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.12685
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \text{S}$	0.80593
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.31474
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.19063
442.55	0.0153	$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.44499
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.17307
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	0.37693
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \text{S}$	-0.26333
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.14514
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.25765
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.66456
435.47	0.0246	$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.58782
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.16212
		$\beta\text{H-6} \rightarrow \text{S}$	0.11935
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+1}$	-0.34901
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L}$	0.65373
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.11629
431.89	0.0134	$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.49478
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.20419
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.23519
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	0.35695
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.11119
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L}$	0.57539
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+1}$	-0.39706
414.84	0.0622	$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.70844
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	0.21157
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \text{S}$	0.49403
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \text{S}$	0.14046
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.11402
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L}$	0.23780
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.11188
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.25148

412.28	0.0074	$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L$	-0.12526
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+1$	0.47873
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+3$	-0.22727
		$\alpha H \rightarrow \alpha L$	-0.26864
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+2$	0.55714
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+4$	-0.12965
		$\beta H-6 \rightarrow S$	0.11573
		$\beta H-5 \rightarrow S$	0.23914
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+3$	0.16035
		$\beta H \rightarrow \beta L$	-0.11523
		$\beta H \rightarrow \beta L+2$	-0.35258
		$\beta H \rightarrow \beta L+4$	0.15437
408.90	0.2245	$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+1$	0.52674
		$\alpha H \rightarrow \alpha L$	0.15131
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+2$	-0.16620
		$S \rightarrow \alpha L+2$	0.21353
		$\beta H-6 \rightarrow S$	0.16212
		$\beta H-5 \rightarrow S$	-0.39481
		$\beta H-2 \rightarrow S$	-0.14416
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+1$	-0.20142
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+1$	0.59140
407.58	0.0017	$\beta H \rightarrow \beta L$	0.11376
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L$	-0.14905
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+2$	0.59496
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+1$	0.32108
		$S \rightarrow \alpha L+3$	0.19689
		$\beta H-4 \rightarrow S$	-0.54497
		$\beta H-3 \rightarrow S$	-0.15832
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L$	-0.16184
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+2$	-0.27877

386.39	0.2000	$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.13244
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.11174
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.15063
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	-0.19242
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.10746
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.18792
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	0.15357
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \text{S}$	0.77547
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L}$	0.12361
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.25520
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.31722
380.15	0.0482	$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.10309
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.12431
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.19700
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.11449
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.35848
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	-0.22349
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	0.25646
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \text{S}$	-0.24054
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.12667
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L}$	0.13635
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L+1}$	-0.31881
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.18899
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.56319
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+4}$	0.25196

373.56	0.0064	$\alpha H-4 \rightarrow \alpha L+1$	-0.12941
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L$	-0.36557
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+2$	-0.13805
		$S \rightarrow \alpha L+3$	0.34049
		$\beta H-4 \rightarrow S$	0.15093
		$\beta H-4 \rightarrow \beta L+1$	0.14090
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L+1$	-0.14630
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L$	0.75430
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L$	-0.11349
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+2$	-0.11853
372.98	0.0193	$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L$	0.18866
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L+1$	-0.18945
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+1$	0.23073
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+3$	0.18141
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+2$	0.51383
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+4$	0.26358
		$S \rightarrow \alpha L+4$	-0.21712
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L$	-0.16478
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+1$	0.16644
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+3$	-0.12923
		$\beta H \rightarrow \beta L$	0.12021
		$\beta H \rightarrow \beta L+2$	0.48312
		$\beta H \rightarrow \beta L+4$	-0.27610
371.68	0.0799	$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L$	-0.16026
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+2$	0.49246
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+1$	-0.14671
		$S \rightarrow \alpha L+3$	0.22859
		$\beta H-4 \rightarrow S$	0.35656
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+2$	-0.18054
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L$	-0.24851
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+2$	0.62220
		$\beta H \rightarrow \beta L+1$	-0.10220

361.77	0.0144	$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	-0.17208
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.11471
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	0.11521
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.17553
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.13476
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	-0.17329
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	-0.30345
		$\beta\text{H-6} \rightarrow \text{S}$	0.78293
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \text{S}$	0.12265
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.15337
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.10548
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+1}$	-0.10259
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.18478
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+4}$	-0.10543
357.47	0.2980	$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.15989
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.10370
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.43361
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.16894
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.29864
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.19134
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.16606
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	0.15415
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.13625
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.31987
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \text{S}$	-0.22755
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.23384
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L}$	0.20793
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.46395
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.17736

338.06	0.0093	$\alpha\text{H-5} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.10870
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.22470
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.32421
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.25372
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	0.28551
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	0.41882
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.20720
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.14978
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \text{S}$	0.11485
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.10374
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L+1}$	-0.27425
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.25590
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.12427
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+4}$	-0.26166
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+3}$	-0.34436
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+5}$	0.10274
329.44	0.1300	$\alpha\text{H-5} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.12032
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.10689
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.12147
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.42797
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.37962
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	-0.18767
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.11435
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.19770
		$\beta\text{H-7} \rightarrow \text{S}$	-0.14685
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L}$	0.10809
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.25666
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L}$	0.42410
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.28312
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L}$	0.16094
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+4}$	0.13475
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+3}$	0.24473

325.38	0.0718	$\alpha H-6 \rightarrow \alpha L+1$	0.12062
		$\alpha H-4 \rightarrow \alpha L$	0.24279
		$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L$	0.22892
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L+1$	0.63782
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+1$	0.12179
		$S \rightarrow \alpha L+4$	0.12668
		$\beta H-6 \rightarrow S$	-0.11467
		$\beta H-6 \rightarrow \beta L+1$	-0.20004
		$\beta H-4 \rightarrow \beta L$	-0.24748
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L$	-0.16634
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+1$	0.42551
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+3$	0.20377
		$\beta H \rightarrow \beta L+2$	0.13064
322.61	0.1202	$\alpha H-6 \rightarrow \alpha L$	0.12284
		$\alpha H-5 \rightarrow \alpha L$	0.11029
		$\alpha H-4 \rightarrow \alpha L+1$	0.22047
		$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L+1$	0.19176
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L$	0.41576
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L+2$	-0.26881
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L$	0.13523
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+1$	0.11713
		$\beta H-6 \rightarrow \beta L$	-0.23089
		$\beta H-5 \rightarrow \beta L$	-0.14057
		$\beta H-4 \rightarrow S$	-0.14355
		$\beta H-4 \rightarrow \beta L+1$	-0.34913
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L+1$	-0.22249
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L$	0.33253
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+2$	0.34513
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+2$	0.23028
		$\beta H \rightarrow \beta L+3$	0.12767

322.21	0.0123	$\alpha H-5 \rightarrow \alpha L+1$	-0.13085
		$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L$	-0.31919
		$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L+2$	0.14760
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L+1$	0.33470
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+3$	0.44781
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+2$	0.15933
		$S \rightarrow \alpha L+4$	-0.35686
		$\beta H-6 \rightarrow S$	0.10276
		$\beta H-5 \rightarrow \beta L+1$	0.15138
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L$	0.43978
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+1$	0.25819
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+1$	0.13731
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+3$	-0.14994
306.95	0.0016	$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L$	0.33633
		$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L+2$	0.11933
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+3$	0.39030
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+4$	-0.38326
		$S \rightarrow \alpha L+4$	-0.23600
		$\beta H-8 \rightarrow S$	0.12876
		$\beta H-5 \rightarrow S$	0.14669
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L$	-0.38963
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L+2$	-0.16156
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+1$	-0.13827
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+3$	-0.13182
304.06	0.0010	$\beta H \rightarrow \beta L+4$	0.38256
		$\alpha H-6 \rightarrow \alpha L$	-0.28569
		$\alpha H-6 \rightarrow \alpha L+2$	0.10200
		$\alpha H-4 \rightarrow \alpha L+1$	-0.41950
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L$	0.34121
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L+2$	-0.29163
		$\beta H-7 \rightarrow S$	-0.11639
		$\beta H-6 \rightarrow \beta L$	0.28803
		$\beta H-4 \rightarrow \beta L+1$	0.44397
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+2$	0.38434

303.96	0.0010	$\alpha\text{H-6} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.27773
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.42404
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.11895
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.13938
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.45932
		$\beta\text{H-6} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.31160
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L}$	0.53008
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L+1}$	-0.12019
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+3}$	0.18287
295.43	0.0073	$\alpha\text{H-5} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.14049
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.16315
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	-0.13281
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.32907
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.33277
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	0.18200
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.23500
		$\text{S} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	0.15380
		$\beta\text{H-8} \rightarrow \text{S}$	0.57126
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.14577
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.12113
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L}$	0.25182
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.20883
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L+3}$	-0.16187
294.72	0.0264	$\alpha\text{H-5} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.20495
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.10849
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	0.33097
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.45530
		$\beta\text{H-7} \rightarrow \text{S}$	0.63700
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.15648
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.15794
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.18156
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+4}$	-0.21174

291.95	0.0104	$\alpha H-4 \rightarrow \alpha L+2$	-0.13982
		$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L$	-0.43826
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L+3$	0.13626
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+3$	0.34707
		$\alpha H \rightarrow \alpha L+4$	0.11897
		$S \rightarrow \alpha L+4$	0.12251
		$\beta H-8 \rightarrow S$	0.38145
		$\beta H-6 \rightarrow S$	-0.10361
		$\beta H-4 \rightarrow \beta L+2$	0.11898
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L$	-0.29214
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+3$	-0.10823
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+3$	0.54940
290.44	0.0169	$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L+1$	0.26281
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L$	-0.12118
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L+2$	-0.36024
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+4$	0.27904
		$\beta H-7 \rightarrow S$	-0.41455
		$\beta H-3 \rightarrow \beta L+1$	0.54846
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+2$	-0.24741
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+4$	-0.30155
287.62	0.0371	$\beta H \rightarrow \beta L+3$	0.10604
		$\alpha H-4 \rightarrow \alpha L+1$	-0.11528
		$\alpha H-3 \rightarrow \alpha L+1$	0.53977
		$\alpha H-2 \rightarrow \alpha L+2$	-0.33581
		$\alpha H-1 \rightarrow \alpha L+4$	-0.41380
		$\beta H-7 \rightarrow S$	0.21846
		$\beta H-5 \rightarrow \beta L$	0.10383
		$\beta H-2 \rightarrow \beta L+2$	-0.29239
		$\beta H-1 \rightarrow \beta L+4$	0.30620
		$\beta H \rightarrow \beta L+3$	-0.33472

285.23	0.0053	$\alpha\text{H-6} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.16998
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.11084
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.43664
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.30003
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.15615
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.11612
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.21172
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.29160
		$\beta\text{H-8} \rightarrow \text{S}$	0.34011
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.10411
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.25249
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.42663
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+3}$	-0.20117
283.61	0.0078	$\alpha\text{H-5} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.24267
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.22168
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.13043
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L}$	0.11925
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.42859
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	-0.10862
		$113\text{B} \rightarrow \text{S}$	-0.10417
		$\beta\text{H-10} \rightarrow \text{S}$	0.24172
		$\beta\text{H-8} \rightarrow \text{S}$	-0.38272
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.19966
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.17839
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.33674
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+3}$	0.33202

279.11	0.0289	$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.26096
		$\alpha\text{H-4} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	-0.18111
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.34253
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	0.12424
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.15549
		$113\text{B} \rightarrow \text{S}$	-0.11571
		$\beta\text{H-10} \rightarrow \text{S}$	0.25376
		$\beta\text{H-8} \rightarrow \text{S}$	-0.31650
		$\beta\text{H-6} \rightarrow \text{S}$	-0.21636
		$\beta\text{H-6} \rightarrow \beta\text{L+1}$	-0.12160
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L+1}$	0.15132
		$\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.34902
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L}$	-0.27162
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L+2}$	-0.16388
		$\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L+3}$	-0.28025
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+3}$	-0.30591
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+4}$	0.10380
274.56	0.0505	$\alpha\text{H-5} \rightarrow \alpha\text{L}$	-0.52064
		$\alpha\text{H-3} \rightarrow \alpha\text{L+1}$	0.10365
		$\alpha\text{H-2} \rightarrow \alpha\text{L+2}$	-0.12282
		$\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L+4}$	0.28566
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+3}$	-0.11033
		$\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L+5}$	0.10907
		$\beta\text{H-9} \rightarrow \text{S}$	-0.23907
		$\beta\text{H-7} \rightarrow \text{S}$	0.10776
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L}$	0.55629
		$\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L+2}$	0.11385
		$\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L+1}$	-0.26385
		$\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L+4}$	-0.10389
		$\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L+5}$	0.12173

267.24	0.5969	α H-6	$\rightarrow$	α L	0.16125
		α H-6	$\rightarrow$	α L+2	0.14722
		α H-5	$\rightarrow$	α L	0.23552
		α H-4	$\rightarrow$	α L+3	-0.10326
		α H-3	$\rightarrow$	α L+1	-0.39728
		α H-2	$\rightarrow$	α L+2	-0.35127
		α H-1	$\rightarrow$	α L	0.11031
		α H-1	$\rightarrow$	α L+4	0.27909
		S	$\rightarrow$	α L+3	-0.11933
		β H-11	$\rightarrow$	S	0.22936
		β H-7	$\rightarrow$	S	-0.14893
		β H-4	$\rightarrow$	β L+1	0.11442
		β H-3	$\rightarrow$	β L+1	-0.25974
		β H-2	$\rightarrow$	β L+2	-0.26567
		β H-1	$\rightarrow$	β L	0.12111
		β H-1	$\rightarrow$	β L+4	0.40118
β H	$\rightarrow$	β L+3	-0.10866		
266.12	0.0036	α H-5	$\rightarrow$	α L+1	0.17041
		α H-4	$\rightarrow$	α L	0.31923
		α H-4	$\rightarrow$	α L+2	-0.14093
		α H-3	$\rightarrow$	α L	-0.13663
		α H-3	$\rightarrow$	α L+2	0.59878
		α H-1	$\rightarrow$	α L+3	-0.10490
		β H-10	$\rightarrow$	S	-0.21210
		β H-5	$\rightarrow$	β L+1	-0.33127
		β H-4	$\rightarrow$	β L	0.38430
		β H-4	$\rightarrow$	β L+2	0.14855
		β H-3	$\rightarrow$	β L+2	0.25862

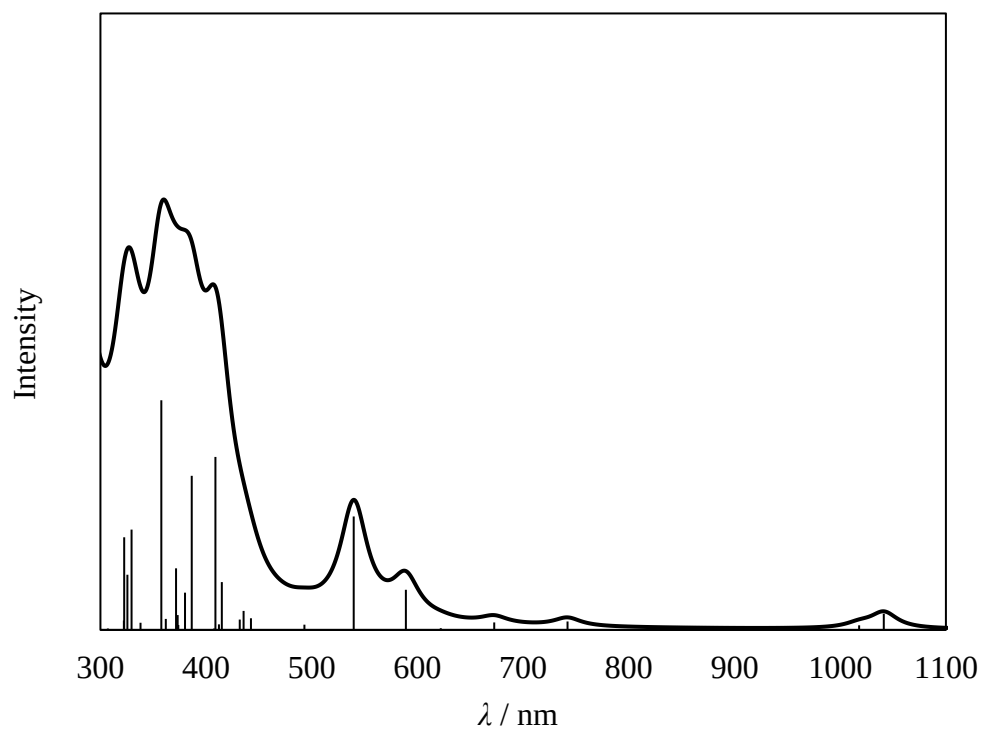


Figure 3-38. TD-DFT 計算でシミュレートした **AIBTh****モデルの吸収スペクトル(**R** = **Et**, UB3LYP/6-31G**)

3-6 参考文献

- [1] (a) Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463. (b) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968. (c) M. Gingras, G. Félix, R. Peresutti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1007. (d) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1051.
- [2] (a) M. T. Reetz, S. Sostmann, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2515. (b) D. Z. Wang, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8497. (c) E. Anger, H. Iida, T. Yamaguchi, K. Hayashi, D. Kumano, J. Crassous, N. Vanthuyne, C. Roussel, E. Yashima, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4909. (d) L. Fang, M. Li, W.-B. Lin, Y. Shen, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7402. (e) T. R. Schulte, J. J. Holstein, G. H. Clever, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5562.
- [3] (a) P. Aillard, A. Voituriez, A. Marinetti, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15263. (b) J. Chen, B. Captain, N. Takenaka, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1654. (c) M. Gicquel, Y. Zhang, P. Aillard, P. Retailleau, A. Voituriez, A. Marinetti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5470. (d) K. Yamamoto, T. Shimizu, K. Igawa, K. Tomooka, G. Hirai, H. Suemune, K. Usui, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36211. (e) T. Tsujihara, N. Inada-Nozaki, T. Takehara, D.-Y. Zhou, T. Suzuki, T. Kawano, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4948.
- [4] (a) K. Nakamura, S. Furumi, M. Takeuchi, T. Shibuya, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5555. (b) Y. Yamamoto, H. Sakai, J. Yuasa, Y. Araki, T. Wada, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Kawai, T. Hasobe, *Chem.–Eur. J.* **2016**, *22*, 4263. (c) H. Oyama, M. Akiyama, K. Nakano, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3654. (d) H. Isla, N. Saleh, J.-K. Ou-Yang, K. Dhbaibi, M. Jean, M. Dziurka, L. Favereau, N. Vanthuyne, L. Toupet, B. Jamoussi, M. Srebro-Hooper, J. Crassous, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 5383. (e) C. Schaack, L. Arrico, E. Sidler, M. Górecki, L. D. Bari, F. Diederich, *Chem.–Eur. J.* **2019**, *25*, 8003.
- [5] (a) H. Isla, J. Crassous, *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 39. (b) R. Bouvier, R. Durand, L.

- Favereau, M. Srebro-Hooper, V. Dorcet, T. Roisnel, N. Vanthuyne, Y. Vesga, J. Donnelly, F. Hernandez, J. Autschbach, Y. Trolez, J. Crassous, *Chem.–Eur. J.* **2018**, *24*, 14484.
- [6] (a) Y. Kitagawa, H. Sagawa, K. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9133. (b) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, *390*, 493. (c) R. Sessoli, M.-E. Boulon, A. Caneschi, M. Mannini, L. Poggini, F. Wilhelm, A. Rogalev, *Nat. Phys.* **2014**, *11*, 69. (d) M. Atzori, G. L. J. A. Rikken, C. Train, *Chem.–Eur. J.* **2020**, *26*, 9784.
- [7] (a) R. Chang, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5968. (b) R. D. Allendoerfer, R. Chang, *J. Magn. Reson.* **1971**, *5*, 273. (c) S. I. Weissman, R. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8683. (d) H. J. Fey, H. Kurreck, W. Lubitz, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 905.
- [8] H. Tanaka, S. Ogashiwa, H. Kawazura, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 585.
- [9] (a) B. Yang, L. Liu, T. J. Katz, C. A. Liberko, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8993. (b) C. A. Liberko, L. L. Miller, T. J. Katz, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 247.
- [10] D. Schweinfurth, M. Zalibera, M. Kathan, C. Shen, M. Mazzolini, N. Trapp, J. Crassous, G. Gescheidt, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13045.
- [11] (a) A. Rajca, M. Miyasaka, M. Pink, H. Wang, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15211. (b) J. K. Zak, M. Miyasaka, S. Rajca, M. Lapkowski, A. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3246.
- [12] Y. Wang, H. Zhang, M. Pink, A. Olankitwanit, S. Rajca, A. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7298.
- [13] E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, S. Rigaut, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Reau, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15628.
- [14] (a) L. Adriaenssens, L. Severa, T. Šalova, I. Cisařova, R. Pohl, D. Šaman, S. V.

- Rocha, N. S. Finney, L. Pospíšil, P. Slaviček, F. Teply, *Chem.–Eur. J.* **2009**, *15*, 1072. (b) L. Severa, D. Koval, P. Novotna, M. Ončák, P. Sazelova, D. Šaman, P. Slaviček, M. Urbanova, V. Kašička, F. Teply, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1063. (c) J. Vavra, L. Severa, P. Švec, I. Cisařova, D. Koval, P. Sazelova, V. Kašička, F. Teply, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 489. (d) L. Pospíšil, L. Bednrova, P. Štěpanek, P. Slaviček, J. Vavra, M. Hromadova, H. Dlouha, J. Tarabek, F. Teply, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10826.
- [15] (a) G. Lamanna, C. Faggi, F. Gasparri, A. Ciogli, C. Villani, P. J. Stephens, F. J. Devlin, S. Menichetti, *Chem.–Eur. J.* **2008**, *14*, 5747. (b) S. Menichetti, S. Cecchi, P. Procacci, M. Innocenti, L. Becucci, L. Franco, C. Viglianisi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11452.
- [16] B. D. Gliemann, A. G. Petrovic, E. M. Zolnhofer, P. O. Dral, F. Hampel, G. Breitenbruch, P. Schulze, V. Raghavan, K. Meyer, P. L. Polavarapu, N. Berova, M. Kivala, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 31.
- [17] D. Sakamaki, D. Kumano, E. Yashima, S. Seki, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17237.
- [18] S. Hiroto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 1334.
- [19] A. Ueda, H. Wasa, S. Suzuki, K. Okada, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6795, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6691.
- [20] (a) T. J. Sorensen, M. F. Nielsen, B. W. Laursen, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1030. (b) C. Herse, D. Bas, F. C. Krebs, T. Burgi, J. Weber, T. Wesolowski, B. W. Laursen, J. Lacour, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 3270, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3162. (c) B. Laleu, P. Mobian, C. Herse, B. W. Laursen, G. Hopfgartner, G. Bernardinelli, J. Lacour, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 1913, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1879. (d) C. Villani, B. Laleu, P. Mobian, J. Lacour, *Chirality* **2007**, *19*, 601.
- [21] A. C. Chaikh, J. Moutet, J. M. Valeta, M. M. Hossain, J. Bloch, A. V. Astashkin,

- T. L. Gianetti, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11060.
- [22] P. Ravat, P. Ribar, M. Rickhaus, D. Haussinger, M. Neuburger, M. Juriček, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12303.
- [23] K. Kato, K. Furukawa, T. Mori, A. Osuka, *Chem.–Eur. J.* **2018**, *24*, 572.
- [24] (a) P. Ravat, T. Šolomek, M. Rickhaus, D. Haussinger, M. Neuburger, M. Baumgarten, M. Juriček, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1198, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1183 (b) P. Ravat, T. Šolomek, D. Haussinger, O. Blacque, M. Juriček, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10839.
- [25] Y.-C. Hsieh, C.-F. Wu, Y.-T. Chen, C.-T. Fang, C.-S. Wang, C.-H. Li, L.-Y. Chen, M.-J. Cheng, C.-C. Chueh, P.-T. Chou, Y.-T. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14357.
- [26] C. Shu, H. Zhang, A. Olankitwanit, S. Rajca, A. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17287.
- [27] (a) T. Shoji, J. Higashi, S. Ito, K. Toyota, T. Asao, M. Yasunami, K. Fujimori, N. Morita, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1242. (b) V. V. Plemenkov, V.V. Yanilkin, V. I. Morozov, R. V. Palei, N. I. Maksimyuk, B. N. Bakopki, *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 457.
- [28] (a) F. Gerson, M. Scholz, H.-J. Hansen, P. Uebelhart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, *2*, 215. (b) S. Ito, A. Nomura, N. Morita, C. Kabuto, H. Kobayashi, S. Maejima, K. Fujimori, M. Yasunami, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7295.
- [29] (a) C. Song, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3575. (b) R. Shomura, K. Sugiyasu, T. Yasuda, A. Sato, M. Takeuchi, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3759. (c) M. Tateno, M. Takase, M. Iyoda, K. Komatsu, T. Nishinaga, *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 5457. (d) Y. Ie, Y. Okamoto, S. Tone, Y. Aso, *Chem.–Eur. J.* **2015**, *21*, 16688. (e) N. B. Teran, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1290. f) T. Nishinaga, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Matsuda, S. Suzuki, K. Okada, *Chem.–Eur. J.* **2018**, *24*,

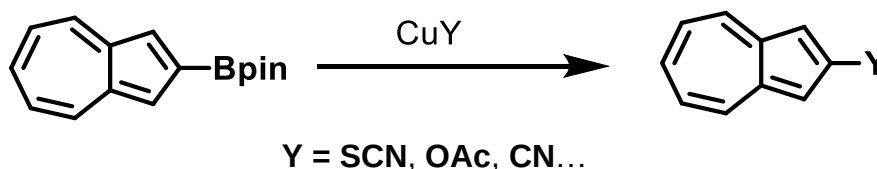
11717.

- [30] K. Yamamoto, M. Okazumi, H. Suemune, K. Usui, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1806.
- [31] D. T. Tùng, D. T. Tuân, N. Rasool, A. Villinger, H. Reinke, C. Fischer, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1595.
- [32] a) K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3663. b) M. Narita, T. Murafuji, S. Yamashita, M. Fujinaga, K. Hiyama, Y. Oka, F. Tani, S. Kamijo, K. Ishiguro, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1298.
- [33] R. H. Martin, M.-J. Marchant, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3707.
- [34] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [35] M. G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3.
- [36] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D* **2009**, *65*, 148.
- [37] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [38] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- [39] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [40] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi,

J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

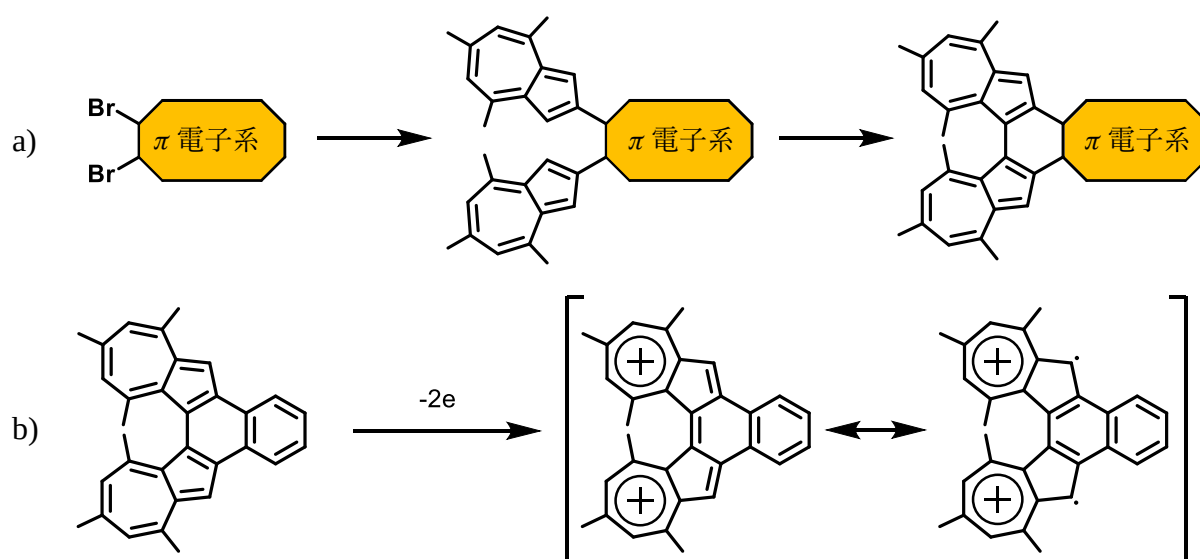
第4章 総括

500 年以上前に天然の植物から見出されることで始まったアズレンの化学は、古くから存在していた薬学における応用のみならず、現代社会に不可欠である電子デバイスの領域にまで展開を見せている。発見から数世紀単位の長い時を経て、現代ではその特殊な π 電子系が多くの研究者の関心を集めており、数多存在する芳香族化合物の中で長らく鳴りをひそめていたアズレンにも、ようやく活躍の場が与えられ始めたことが近年の発表論文の多さから感じられる。このような時代が訪れたのも、アズレンの反応性に関する研究が精力的に行われたことの賜物であり、今後においてもアズレン骨格が有する特殊な反応性に最適な反応の探索は極めて重要になってくるだろう。2018 年 1 月に発表した本博士論文の第 2 章に相当する論文は、調べ得る限り 2020 年 12 月の時点で 19 報の論文に引用されており、アズレンの変換反応の需要が如何に多いかが見て取れる。本研究ではハロゲン化に絞った内容ではあったが、一価の銅塩はチオシアン酸銅(I)や酢酸銅(I)などの様々な種類が市販されており、後の研究でそのような銅試薬を用いたボリルアズレンの変換反応を展開すれば、機能性アズレン誘導体の合成にさらなる貢献ができると考えている(Scheme 4-1)。



Scheme 4-1. 銅(I)塩を用いた新たなボリルアズレンの変換反応

2 位置換アズレンは他の π 電子系へアズレニル基を導入するのに便利だけでなく，導入した後に電子密度の高い 1 位を選択的に酸化することでアズレン骨格が縮環した π 電子系を簡便に構築可能である．第 3 章ではこの手法に基づいてアズレンで構成される光学活性なヘリセン(**AIBTh**)を初めて合成し，1,1'-ビアズレン骨格が有しているカチオンラジカルを安定化する能力を示すことができた．**AIBTh** では，アズレンと縮環する骨格としてイソベンゾチオフェンを用いたが，それ以外の π 電子系骨格も適用可能である．本研究が確立した光学活性ヘリセン化合物の合成方法は，1,2-ジハロ化合物と 2-ボリルアズレンの鈴木・宮浦クロスカップリング反応と酸化的縮合反応という直裁的な反応経路を用いるため，多様なヘリセン化合物の合成が可能である(Scheme 4-2, a)．ヘリセンのラジカル種は基礎科学及び応用面の双方から高い関心を集めているが，ヘリセンの安定ラジカルが稀少であることが発展の障害となっている．そこで，本研究の手法を活用して安定なラジカル種を与える可能性の高い 1,1'-ビアズレン骨格を含むヘリセンを多種類合成できれば，ヘリセンのラジカル種の化学に大きな貢献ができると期待される．その一例として **AIBTh** のチオフェンをベンゼン



Scheme 4-2. アズレンで構成される新たなヘリセンとその二電子酸化体

環に置換した新たなヘリセンでは、ジカチオンの状態でナフタレン骨格の大きな芳香族安定化があるため、安定なジラジカル性発現の可能性が考えられる (Scheme 4-2, b).

近年、特に 2010 年以降、アズレンの基礎化学と応用展開は大きな進歩をみせている。この勢いが失われることなくアズレンの化学がさらに進展し、人類の文化と文明の発展につながることを筆者は切に願う。

謝辞

本博士論文の研究は、第 2 章の内容に関しては山口大学大学院創成科学研究科の村藤俊宏教授のもとで行い、第 3 章の内容に関しては九州大学先導物質化学研究所の谷 文都准教授のもとで行いました。村藤先生には学部 3 年後期から修士修了までの 3 年半の間、谷先生には博士入学から修了までの 3 年間、研究に関することや文書作成など様々な場面において、手厚いご指導とご鞭撻を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。

山口大学大学院創成科学研究科の石黒勝也教授には、学部 1 年生の頃より授業で有機化学をご丁寧かつ熱心にご教示頂き、その授業は私が専門分野に有機化学を選ぶきっかけとなりました。同研究科の上條 真准教授には報告会や抄録会でご意見を頂けたばかりでなく、赤外吸収分光装置と質量分析装置を貸して頂きました。九州大学に編入してからは、九州大学先導物質化学研究所の五島健太助教に日々の研究や報告会の場で貴重なご意見を頂き、X 線結晶構造解析に際して多くのご支援を頂きました。また、九州大学大学院工学研究院の古田研究室のゼミには毎週参加させていただき、古田弘幸教授、清水宗治准教授、石田真敏助教、宮崎隆聡助教、並びに学生の皆さんには大変お世話になりました。さらに、光学分割の装置においても古田研究室にお世話になり、石田先生と学生の皆さんには装置の使い方などを丁寧に教えていただきました。化学酸化によるカチオンラジカルの合成には茨城大学理学部の島崎優一准教授のご助言を賜りました。ESR スペクトルの解析においては、九州大学大学院工学研究院の小出太郎助教、並びに大阪大学大学院基礎工学研究科の鈴木修一准教授に多くのアドバイスを頂きました。理論化学計算においては九州大学先導物質化学研究所の吉澤一成教授、塩田淑仁准教授にご指導とご支援を賜りました。X 線回折測定は九州大学先導物質化学研究所の松本泰昌さんにお世話になり、X 線結晶構造解析では愛媛大学大学院理工学研究科の宇野英満教授、愛媛大学総合科学研究支

援センターの森 重樹助教に多大なるご支援を頂きました。九州大学先導物質化学研究所の佐藤 治教授、金川慎治助教には、SQUID 測定の装置をお借りした上に、測定及びデータの解析において大変お世話になりました。NMR 測定においては先導物質化学研究所の石井有香さんに、質量分析においては同研究所の岡崎栄利さんにお世話になりました。また、元素分析は九州大学理学研究員中央元素分析所の小林 聡技官に行って頂きました。以上の方々からは、私が研究生生活を送る上で多大なるご支援を賜りました。ここに改めて厚く御礼申し上げます。

また、山口大学理学部有機合成化学研究室、並びに九州大学大学院理学府構造有機化学研究室内の先輩方、同期、後輩たちに支えられ、楽しく研究室生活を送ることができました。本当にありがとうございました。最後に私をここまで育て、長い学生生活において精神的、経済的に常にサポートしてくれた両親に深く感謝いたします。