



Title	架橋系分子内電荷移動化合物の合成と性質：軌道の対称性と電荷移動現象
Author(s)	矢持, 秀起
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24596
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

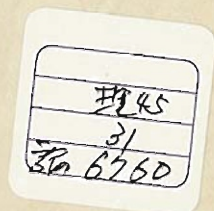
架橋系分子内電荷移動化合物の 合 成 と 性 質

—軌道の対称性と電荷移動現象—

1 9 8 4

大 阪 大 学 理 学 部

矢 持 秀 起



目次

第1章 序	1
§1.1 Mulliken の理論	1
§1.2 Murrell による CT-遷移の考察	4
§1.3 二種類の CT-遷移	7
§1.4 架橋系分子内 CT-化合物	10
§1.5 研究目的	15
第2章 系の選択とその合成	17
§2.1 系の選択方法	17
§2.2 TCNQ 或いは キノン をアクセプター とする化合物	21
§2.3 ジシア / エタレン をアクセプター とする化合物	34
§2.4 Tetracyanide (2,3-benzo-5,6,7,8-tetracyanobicyclo-[2.2.2]octa-2,5,7-triene) の合成	41
第3章 モデル化合物の性質と考察	58
§3.1 電子スペクトルの帰属	58
3.1.1 TCNQ をアクセプター とする化合物	58
3.1.2 キノン をアクセプター とする化合物	60
3.1.3 ジシア / エタレン をアクセプター とする化合物 (CT-transition for symmetry forbidden CT-interaction)	63
3.1.4 ジシア / エタレン をアクセプター とする化合物 (CT-transition for symmetry allowed CT-interaction)	70
§3.2 Through-Bond-Interaction について	75
§3.3 基底状態における CT-相互作用の寄与 — CV, IR	79
§3.4 CT-吸収帯についての考察	85
3.4.1 遷移エネルギーについての考察	85
3.4.2 CT-吸収帯の強度に関する考察	104
§3.5 偏光スペクトル用サンプルとしての評価	129

第4章 実験の部	140
§4.1 合成	141
Scheme - 2.3 及び 2.4	141
Scheme - 2.7, 2.8 及び 2.9	144
Scheme - 2.12	147
Scheme - 2.10	148
Scheme - 2.13	156
Scheme - 2.14	164
Scheme - 2.15	165
Scheme - 2.16	167
Scheme - 2.20	168
§4.2 還元電位の測定 (CV)	179
§4.3 7,10-Dihydro-7,10-ethenocyclohepta[de]naphthalene- 8,10-dicarbonitrile, 63のX-線結晶解析	182
◎ 考察補足	189
List of Publications	190
謝辞	192
付録 1. 電子スペクトルにおける Intensity borrowing について	193
付録 2. Hückel MO	212
付録 3. 1,3-ビスホモシクロヘプタジエンの Hückel MO	219
付録 4. 溶液中での蛍光スペクトルについて	222

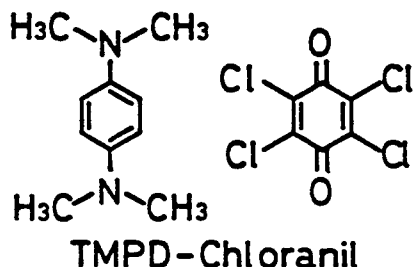
第1章 序

§1.1 Mullikenの理論

四塩化炭素中で紫色を呈するヨウ素が、芳香族炭化水素中では、赤色から、カッ色を呈するという事実は、古くより知られていた。しかしながら、このような現象、即ち、現在で言う電荷移動(CT)吸収帯が出現することに對する理論的解釈は、Mullikenの理論を待たねばならなかった。

Mullikenの論文は、1950年にオ-報^{1.1)}が提出され、その二年後に発表されたオニ報^{1.2)}において、基本的には、CT-現象に関する理論づけの大部分を行なっている。これを端緒に、CT-現象の理論的、及び、実験的な研究は、盛んになり、現在では数多くの報告も出され、総説等^{1.3)}も、多く出版されている。

以下、Mullikenの理論を紹介する。まず例として、N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェレンジアミン(TMPD)-



ラメチル-p-フェレンジアミン(TMPD)-クロラニル錯体^{1.4)}について考えてみる。

この錯体は、錯体として単離され、かつ、電子スเปクトルにおいて、それぞれの成分には見られない新たな吸収帯が観測される。このことは、

- 1.1) R.S.Mulliken, J.Am.Chem.Soc., 72, 600(1950)
- 1.2) R.S.Mulliken, J.Am.Chem.Soc., 74, 811(1952)
- 1.3) a) G.Briegleb, "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe" Springer-Verlag, Berlin(1961) b) R.S.Mulliken and W.B.Person, Ann.Rev. Phys.Chem., 13, 107(1962) c) R.S.Mulliken and W.B.Person, "Physical Chemistry an Advanced Treatise vol.3" Academic Press, New York(1969) d) R.S.Mulliken and W.B.Person, "Molecular Complexes A Lecture and Reprint Volume" Wiley-Interscience, New York(1969) e) R.Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes" Academic Press, New York(1969) f) 田附 重夫, 坪村宏, 戸倉 仁一郎, 三川 礼 編 "化学増刊 48, 電荷移動錯体(上) - 基礎と物性 - " 化学同人, 京都(1971)
- 1.4) G.T.Pott and J.Kommndeur, Mol.Phys., 13, 373(1967)

CTと呼ばれている現象のふたつの側面が現われたものと言えよう。

すなわち、イオン化ポテンシャルの小さなドナー、TMPDと、電子親和力の大きなアクセプター、クロラニルの間で、

オニに、水素結合、或いは、双極子-双極子相互作用等が有効に作用するとは考えにくい二成分であるのに、1と2の錯体を作っている。

オニに、この錯体は、両成分共に、それぞれのみでは観測されない電子遷移が、長波長領域において観測されている

というCT-現象の特徴を与えている。

このような現象に対して、Mullikenは、MOの考え方をを用いて、以下のように説明した。^{1.2) 1.5)} まず、ドナー、アクセプターがまだ接触していないだけで、何ら相互作用しあっていない状態での全波動関数を ψ_0 (D A) とする。一方、ドナーから、アクセプターへ、一電子移動した状態での全波動関数を、 ψ_1 (D⁺ A⁻) とする。実際の錯体中では、これらの間に、相互作用があり、その結果、波動関数は、混り合って、 ψ_0 , 即ち no-bond structure の性格の強い ψ_N と、 ψ_1 , 即ち dative structure の性格の強い ψ_E を生じる。すなわち、 ψ_N, ψ_E は、(1.1) 式で与えられ、弱い錯体については、 $a \gg b$ なる関係が成立する。

$$\left. \begin{aligned} \psi_N &= a\psi_0 + b\psi_1 \\ \psi_E &= -b^*\psi_0 + a^*\psi_1 \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

ただし、 a, b ; ψ_N における ψ_0, ψ_1 の寄与を表わす係数
 a^*, b^* ; ψ_E における ψ_1, ψ_0 の寄与を表わす係数

この式をもとに、各状態のエネルギーを求めると、(1.2) 式のようになる。

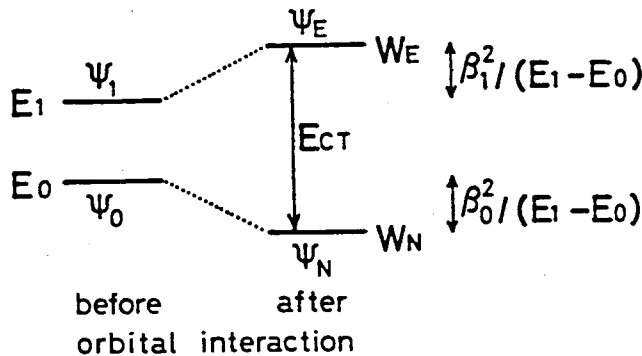
$$\left. \begin{aligned} W_N &= E_0 - \beta_0^2 / (E_1 - E_0) \\ W_E &= E_1 + \beta_1^2 / (E_1 - E_0) \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

ただし, $\beta_i = H_{0i} - S_{0i} E_i \quad (i=0,1)$

$H_{0i} = \langle \psi_0 | H | \psi_i \rangle$, $S_{0i} = \langle \psi_0 | \psi_i \rangle$

H : ドナー, アセプターを含む, 系全体に対する
ハミルトニアン

(1.2) 式で与えられる関係を



(Fig.-1.1) Schematic Representaion of orbital interaction

図示すると, Fig.-1.1 のようになる。
これを見ればわかるとう

り, ψ_0, ψ_1 の間に相互作用が起る
ことにより, 基底状態は, 安定化
することになる。これが, 錯

体形成の推進力, CT-force で
ある。

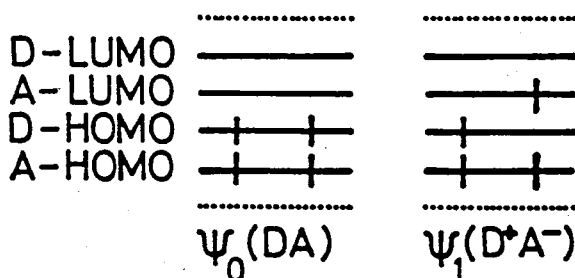
次に, CT-吸収帯と呼ばれる錯体形成に伴な, て生じる新たな電子遷移の
遷移エネルギーについて述べる。全波動関数を用いて求めると, それは,
 ψ_N, ψ_E のエネルギー差であるから,

$$W_E - W_N = (E_1 - E_0) + \{ (\beta_0^2 + \beta_1^2) / (E_1 - E_0) \} \quad (1.3)$$

と与えられる。この時, 弱い錯体, 即ち, 錯体形成に伴う安定化エネル
ギーの小さなものについては, β_0^2, β_1^2 は小さな値となる。従って,

$$W_E - W_N \simeq E_1 - E_0 \quad (1.4)$$

と近似できる。この右辺は, 即ち dative structure ψ_1 と, no-bond



(Fig.-1.2) MO representation of total wave functions ψ_0, ψ_1

structure ψ_0 のエネルギー差
である。これを図示すると,

Fig.-1.2 の様になり, この遷移
が, 全波動関数ではなく, 名目の
波動関数と言う, ドナー HOMO

→アウター LUMO なる遷移であることがわかる。そして、この遷移
即ち、CT-遷移が、他のいかなる遷移よりも小さなエネルギー準位差の軌道
間で起っていることがわかる。これが、CT-錯体、発色の原因である。

§1.2 Murrell による CT-遷移の考察

本節では、CT-吸収帯の強度に関する理論を紹介する。一般に、電子
スペクトルにおける吸収強度について、実験値と、理論値は、振動子強度と
という無単位の量で結びつけられる。^{1.6)}

実験値として f の吸収帯の強度は、面積強度と与えられる、これは、
(1.5) 式により振動子強度 f と関係づけられる。

$$f = 0.102 (mc^2 / N\pi e^2) \int \epsilon d\nu \quad (1.5)$$

ただし、
 m : 電子の質量 c : 光速
 N : Avogadro 数 e : 電子の電荷
 ϵ : モル吸光係数 ν : 波数
 $d\nu$: 吸収帯全域についてとる

一方、理論値としては、遷移の始状態、終状態の全波動関数 ψ_i, ψ_f が、それぞ
れ ψ_i, ψ_f で与えられる時、(1.6) 式で、振動子強度が与えられる。

$$f = (8\pi^2 mc / 3\hbar) \cdot G_f \cdot \nu \cdot D_{if} \quad (1.6)$$

ただし、
 $\hbar$: Planck の定数
 G_f : 終状態の縮重度
 D_{if} : 双極子強度

そして、この双極子強度 D_{if} は、(1.7) 式で定義される遷移モーメント M_{if}
の平方として与えられる。

$$M_{if} = \langle \psi_i | e\mathbf{r} | \psi_f \rangle = \sqrt{D_{if}} \quad (1.7)$$

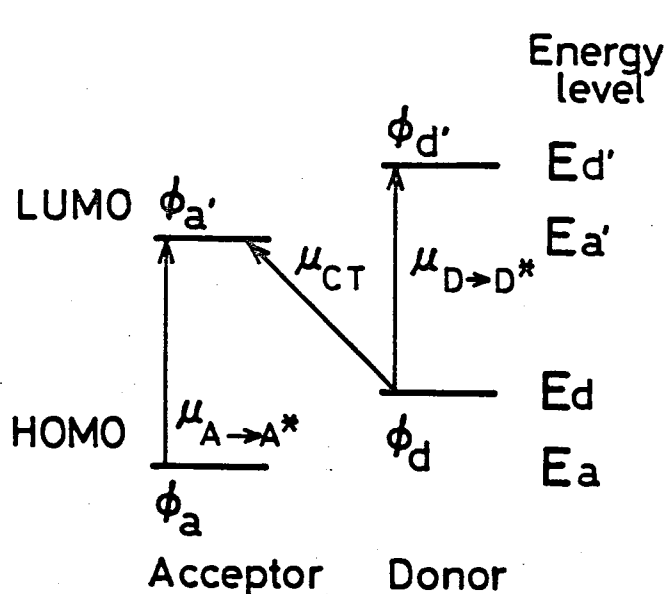
ただし、
 $\mathbf{r}$: 電子についての位置ベクトル。系に含まれ
る全電子について考え、積分後、和をとる。

本論文では、終状態に縮重のない系を取扱うので、 $G_f = 1$ として議論を進める。(1.5)~(1.7)式を見ればわかるとうり、始状態、終状態の全波動関数から求まる遷移モーメント M_{if} の平方と、実験的に求まる吸収帯の面積強度は、(1.8)式で関係づけられる。

$$\left(\int \epsilon d\nu \right) / \nu \propto M_{if}^2 = \{ \langle \psi_i | e | r | \psi_f \rangle \}^2 \quad (1.8)$$

更につけ加えれば、遷移モーメント M_{if} について、それと $\psi_i = \psi_f$, 即ち、ひとつの状態について算出すれば、それは、その状態における双極子モーメントに他ならない。

さて、CT-吸収帯の強度については、1959年、Murrellによる丁寧な考察が発表されている。^{1.7)} 彼は、基本どおり、全波動関数を用いた方法から出発している。そしてCT遷移に最も深くかかわる、ドナー、アクセプターそれぞれのフロンティアMOのみをとり出して、CT-吸収帯の遷移モーメントを導いている。MOs等の表記法として、Fig.-1.3にまとめたものを用いる。すなわち、MO ϕ について、それがドナー上のものであれば" d "アクセプター上のものであれば" a "の添字をつけ、更にLUMOについての



" ϕ "を付すことにする。また、ドナー、アクセプター間に相互作用を考えた時の各遷移モーメント及び、双極子モーメントを、下のよう表記することにする。すなわち

ドナ-HOMO $\rightarrow$ ドナ-LUMOなる遷移の遷移モーメントは、

$\mu_{D \rightarrow D^*}$

(Fig.-1.3) Notation of Frontier MOs

アクセプター-HOMO $\rightarrow$ アクセプター-LUMOなる遷移の遷移モーメントは, $\mu_{A\rightarrow A^*}$
 ドナー-HOMO $\rightarrow$ アクセプター-LUMOなる遷移の遷移モーメントは, μ_{CT}
 基底状態, 及び, CT-状態の双極子モーメントは, それぞれ μ_N, μ_E
 と表記する。更に, Fig.-1.4 に示した各電子配置 Ψ_i に対する系全体のエネルギーを E_i とする。

	$\phi_{d'}$	——	——+	——	——
	$\phi_{a'}$	——	——	——+	——+
	ϕ_d	++	+	++	+
	ϕ_a	++	++	+	++
State	$\Psi_0(DA)$	$\Psi_1(D^*A)$	$\Psi_2(DA^*)$	$\Psi_3(D^+A^-)$	
Energy	$E_0(DA)$	$E_1(D^*A)$	$E_2(DA^*)$	$E_3(D^+A^-)$	

(Fig.-1.4) Electronic configuration of each state Ψ_i

以上の様に表記上の約束を行なうと, ドナー, アクセプター 間に相互作用を考えた時, 即ち, 実在の CT-錯体に対する CT-遷移の遷移モーメント μ_{CT}' は, (1.9) 式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_{CT}' = & (\mu_{CT} - \sqrt{2} S_{da'} \mu_N) + \frac{\sqrt{2} \delta_{da'}}{E_0(DA) - E_3(D^+A^-)} (\mu_E - \mu_N) \\ & + \frac{\delta_{d'a'}}{E_3(D^+A^-) - E_1(D^*A)} \mu_{D \rightarrow D^*} \\ & + \frac{\delta_{da}}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{A \rightarrow A^*} \quad (1.9) \end{aligned}$$

この (1.9) 式の表記法は, 原報のそれとは異なり, より直感に訴えるものと思われる。また式の誘導に関しては, 原報^{1,7)} 及び, 付録 1 を参照されたい。

さて, この (1.9) 式の持つ意味であるが, 第一及び第二項は, いずれも, 前節で紹介した Mulliken の論文⁷⁾ 中에서도述べられていたものであり, CT-錯体の基底状態の安定化の増大に伴い, その絶対値が大きくなる項である。

一方, 第三及び第四項は, Murrell が行なった, 合計四つのフロンティア

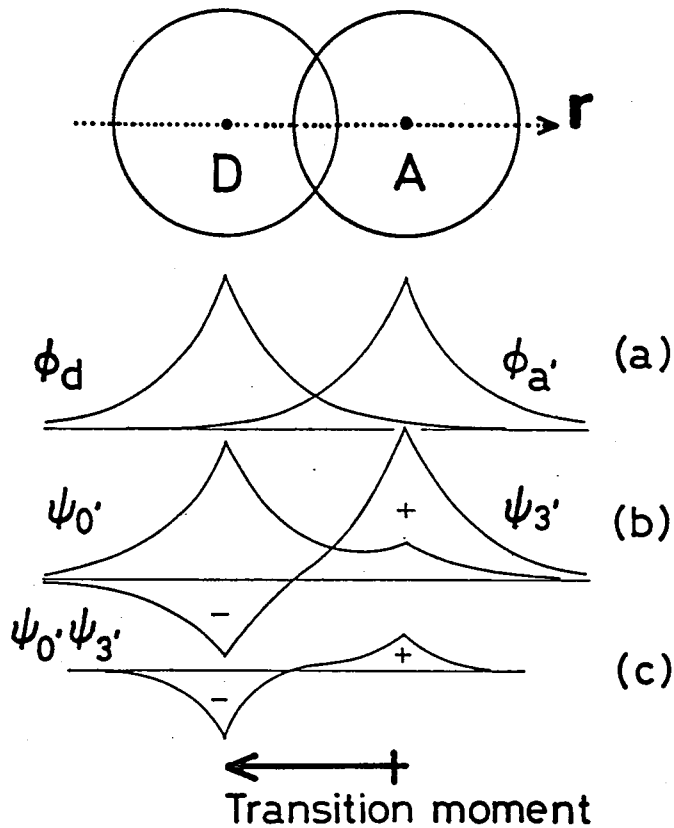
MOすべてを考慮する方法によつて初めて現われる項である。そして、これらは、CT-遷移の遷移モーメントに、ドナー、アクセプターの局在励起のそれが寄与し得ることを示すものである。すなわち、局在励起吸収帯とCT-吸収帯の間で強度の貸し借りの起ることを示している項である。また、これら、 ψ_3 , ψ_4 項は、CT-相互作用による基底状態の安定化が無くとも、零でない有限の値をとり得る。そして Murrell は、これら二項がいわゆる Contact CTと呼ばれる、極端に弱い錯体 (loose complex) における発色の原因であると考えた。詳細は省くが、彼は原報^{1.7)}において、loose complexである、ベンゼン-ヨウ素錯体のCT-吸収帯の強度は、借りてきた強度が主であると述べている。

§1.3 二種類のCT-遷移

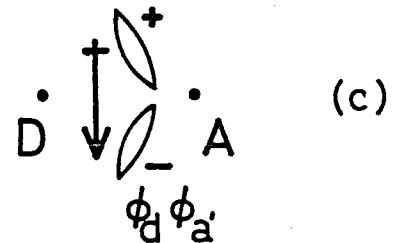
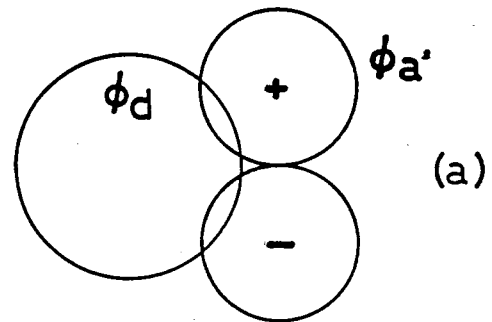
前節まででは、CT-遷移にかかわる軌道について、その対称性を無視して来たが、これについて考慮すると、興味あることがわかる。このことについては、前節でその論文を紹介した Murrell が、わかりやすい解説を提出しているので、それを紹介する。^{1.8)}

非常に単純化した例として、ドナーは、HOMO, ϕ_d のみを持ち、アクセプターは、LUMO, ϕ_a' のみを有するものとする。そして、まずはじめに、それぞれのMOは、s-軌道、即ち、球対称である場合を考える。すると、これらの波動関数は、両成分の中心を通る軸に沿って見ると、次頁 Fig.-1.5(a) のような分布をする。次に、これらの間に相互作用、即ち、CT-相互作用を考慮すると、それぞれ ϕ_d , ϕ_a' の性格の強い ψ_0' , ψ_3' を生じる。 ψ_0' , ψ_3' をプロットすると、Fig.-1.5(b) のようになり、更に、 $\psi_0' \cdot \psi_3'$ なる波動関数の積は、Fig.-1.5(c) の様になる。遷移モーメントは、(1.7)

1.8) J.N.Murrell, Quar.Rev.Chem.Soc., 15, 191 (1961)



(Fig.-1.5) Charge-Transfer between orbitals of the same symmetry



(Fig.-1.6) Charge-Transfer between orbitals of different symmetry

式で定義される。従って、遷移モーメントをベクトルとしてとらえた時、それは、ドナー、アクセプターを結ぶ軸に平行な方向を向くことになる。

一方、 ϕ_D が球対称な s-軌道であり、 $\phi_{A'}$ が節面を持つ p-軌道であり、その相対配置が、Fig.-1.6 (a) に示したものである場合を考えてみる。この時、 ϕ_D 、 $\phi_{A'}$ は対称性が異なり、相互作用しあわない。しかし、その積 $\phi_D \phi_{A'}$ は、空間中の微小体積ごとに見れば値を持ち、それは Fig.-1.6 (c) の様になる。従って、遷移モーメントの方向は、ドナー、アクセプターを結ぶ軸に垂直な方向を向くことになる。

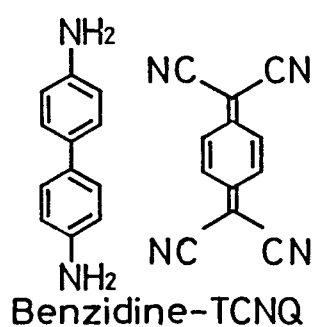
以上ふたつの CT-遷移について、前節で述べた Murrell の式、(1.9) 式に戻って考えると、CT-相互作用が対称許容な場合、すべての項が零でない値をとり得る。一般には、オ二項 $\left\{ \int \phi_D \phi_{A'} / (E_0 - E_3) \right\} (\mu_E - \mu_N)$ が主として、 μ_{CT} を決めよう。一方、CT-相互作用が対称禁制の場合、オ一、オ二項は、 μ_{CT} を除いて零となり、残るオ三、オ四項の μ_{CT} に対

する寄与がきわだて来ることになる。すなわち、CT-吸収帯の強度はドナー、アクセプターの局在励起吸収帯から借りた成分が大きくなることになる。

以上、Murrellによる議論をまとめると、

- 1) CT-相互作用, 即ち, ドナー-HOMO, アクセプター-LUMO間の相互作用が対称許容となり, 基底状態の安定化が起る時, CT-遷移, 即ち, ドナー-HOMO $\rightarrow$ アクセプター-LUMOなる遷移は, ドナー, アクセプターを結ぶ軸に平行に分極している。
- 2) CT-相互作用が対称禁制な時, 基底状態の安定化は起らず, CT-遷移は, ドナー, アクセプターを結ぶ軸と垂直方向に分極する。更にこの時の吸収強度は, 局在励起吸収帯から借り得る。

ところで, CT-吸収帯の遷移モーメントの方向を実験的に決定するには, 単結晶について, 偏光を用いた透過, 或いは, 反射スペクトルを測定することが一般的である。^{1.9)} そして, 現在までに, 二の様な実験が行なわれたもののほとんどが, 上で言う 1) のタイプのCT-遷移であった。2) のタイプの例は非常に少ない。その数少ない例をひとつ挙げるなら, Kuroda



らによるベンチジン-TCNQ錯体の報告を挙げられよう。^{1.10)} この錯体については, 5~25 kcm⁻¹の領域にふたつのCT吸収帯が観測され, その低エネルギー側は, 1) のタイプ, 高エネルギー側は, 2) のタイプのものであった。CIを含むMO計算の結果, この高

エネルギー側の吸収帯は, 0.43の純粋なCTと, 0.38のアクセプター局在励起の性格が混り合ったものであると結論されている。

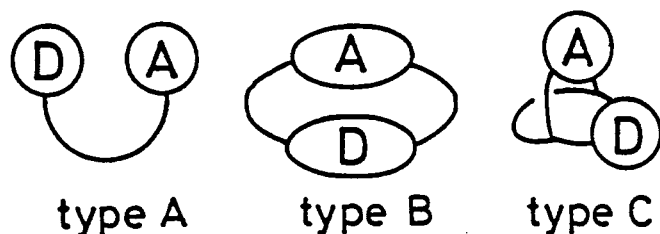
-
- 1.9) a) 田仲二郎, 化学と工業, 17, 605 (1964) b) 黒田晴雄, 化学の領域, 23, 41 (1969)
- 1.10) a) K.Yakushi, M.Iguchi, and H.Kuroda, Bull.Chem.Soc.Jpn., 52, 3180 (1979) b) T.Amano, H.Kuroda, and H.Akamatsu, *ibid.*, 42, 671 (1969)

このように, Murrell の理論の発表以降, 現在までに, 実験的に明瞭な
 例は, CT-吸収帯に対する強度の貸し借りが証明された例は, ほとんど
 無い。更に言えば, σ -CT-吸収帯と π -CT-吸収帯のタイプ, 即ち, CT-相
 互作用が対称禁制となる軌道間での CT-遷移が見られた分子内錯体は, 著者
 の知る限り未知である。

§1.4 架橋系分子内 CT-化合物

CT-現象は, Mulliken によって理論付けが成され, ドナー, アクセプターと
 いうふたつの分子間で起る現象について考慮されて来た。しかし, ドナ
 ー, アクセプターが, 一分子内に両方とも組み込まれていても同様の理論的
 取扱いが可能である。

ドナー, アクセプターを一分子内に両方組み込む場合, どのような方法がある
 かを考えてみる。そのひとつとしては, 直接共役させる方法がある^{1.11)}
 が, この様な系は, 本論文では扱わない。次に, ドナー, アクセプター
 両方ロモフォアが直接共役することなく, かつ, 分子内 CT-錯体同様, π -
 軌道がある程度重なりあっている場合を考える。この様な状況は, ホモ
 共役したふたつ, 或いは, それ以上の π -系を一分子内に持つ化合物で起り得る。



(Fig.-1.7) Three types of homoconjugated
 intramolecular CT-compounds

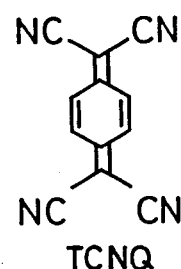
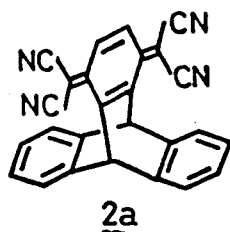
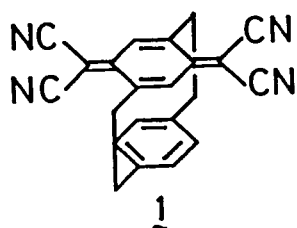
主な π -系の連結方法を,
 三種, Fig.-1.7 に示した。

このうち type A は, 一本
 のメチレン鎖でドナー, アク
 セプター両方ロモフォアを

1.11) a) 田仲二郎, 日化, 79, 1373 (1958) b) S. Nagakura and J. Tanaka,
 J. Chem. Phys., 22, 236 (1954) c) S. Nagakura, ibid., 23, 1441
 (1955) d) J. Tanaka and S. Nagakura, ibid., 24, 311 (1956) e)
 J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 36, 833 (1963)

連結したものである。この場合、両クロモフォアの相対配置は固定されておらず、溶液中での物性については、定性的な考察のみから、明瞭な結論を得ることは困難であると思われる。

type Bは、二本、或いは、それ以上のメチレン鎖によって、両クロモフォアを結んだシクロファン型のもの、type Cは、ビシクロ系に、両クロモフォアを組み込んだものである。これらの場合、ドナー、アクセプターの相対配置は固定されている。それぞれ具体例を示せば、type Bとして、1^{1.12)}、type Cとして 2a^{1.13)} が挙げられよう。



これらはいずれも、ベンゼンをドナーとし、TCNQをアクセプターとしたものである。1と2aを比較すると、前者においては、両クロモフォア間の重なりは、後者においてより有利なものの、両クロモフォアに加わる歪は、より大きなものとなる。つまり、2aを例とするtype Cの化合物は、ドナー、アクセプター間の重なりは、比較的不利ではあるが、両クロモフォアに大きな歪を加えることなく、これらの相対配置を、分子設計段階から、決定できるという特徴がある。

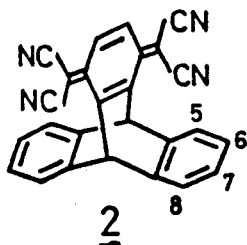
さて、著者らの研究室においては、以前より分子内CT-化合物について、その基礎的知見を得る為、type Cに属する化合物を合成し、その物性につい

1.12) a) M.Yoshida, H.Tatemistu, Y.Sakata, and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 3821(1976) b) 吉田美作, 大阪大学 学位論文 (1979)

1.13) a) K.Yamamura, T.Nakazawa, and I.Murata, Angew.Chem., 92, 565(1980), Int.Ed.Engl., 19, 543(1980) b) S.Inagaki, K.Yamamura, K.Nakasuji, T.Nakazawa, and I.Murata, J.Am. Chem.Soc., 103, 2093(1981)

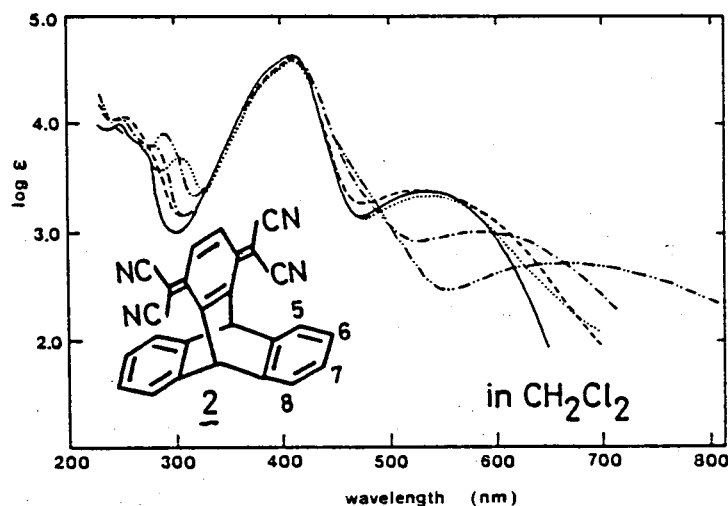
て検討して来た。以下、本研究の端緒となつた研究成果を紹介しておく。

先に紹介した TCNQ を含むトリフチセン型化合物 2a については、Yamamura らにより ドナー側にメトキシ基を導入した一連のシリーズ 2a ~ 2e が合成



Substituent

	5	6	7	8
<u>a</u>	H	H	H	H
<u>b</u>	H	OMe	H	H
<u>c</u>	OMe	H	H	H
<u>d</u>	H	OMe	OMe	H
<u>e</u>	OMe	H	H	OMe



(Fig.-1.8) Electronic spectra of 2a (—), 2b (---), 2c (-.-), 2d (···), and 2e (---) in dichloromethane.

されている。そして、これらの電子スペクトルを測定したと=る、Fig.-

1.8 にまとめた様な結果となつた。すなわち最長波長部に現われている

CT-吸収帯の極大点は、2a; 535, 2b; 584, 2c; 530, 2d; 662, 2e;

533 (単位 [nm]) となつた。これを 2a を基準としてまとめれば、5,8-位

へのメトキシ基の導入は、CT-吸収帯の波長をほとんど変化させず、6,7-位への導入は、長波長シフトをきたす。

この実験事実は以下の様に解釈された。まず、化合物 2a は点群 C_{2v} に属する対称性を持つ。この点群の指標の表は、Table-1.1 に示してある

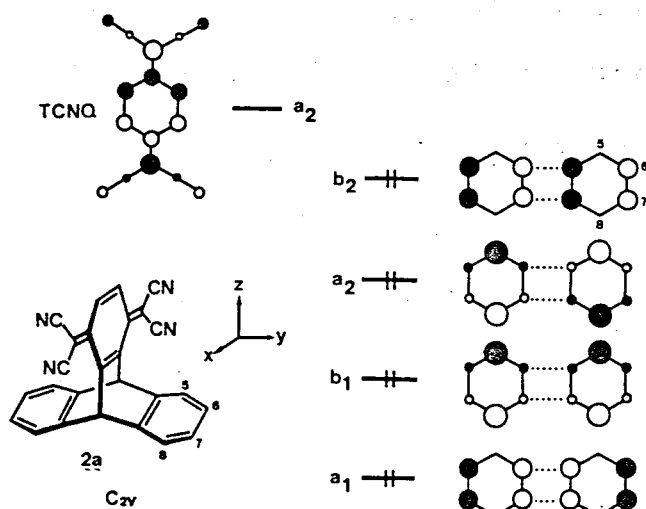
(Table-1.1) Character table for point group C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A ₁	1	1	1	1	M _z
A ₂	1	1	-1	-1	
B ₁	1	-1	1	-1	M _x
B ₂	1	-1	-1	1	M _y

る^{1.14)}が、これを用いて、7つセブ

タ-である TCNQ の LUMO, 及び、ふたつのベンゼン環から成るドナーの HOMO s について表現をまとめると、Fig.-1.9 のようになる。この

場合、ドナー HOMO s は、ふたつの



(Fig.-1.9) The high-lying MO's of electron-donating benzene rings and the LUMO of TCNQ in 1,4-dihydro-1,4-bis(dicyanomethylene)-triptycene (2a).

(Table-1.2) Selection rules for 2a

symmetry	CT interaction	CT transition
$b_2 \rightarrow a_2$	forbidden	allowed (x)
$a_2 \rightarrow a_2$	allowed	allowed (z)
$b_1 \rightarrow a_2$	forbidden	allowed (y)
$a_1 \rightarrow a_2$	forbidden	forbidden

ベンゼンのそれぞれ二重縮
重した HOMOs について,

through-space-interaction
を考え, エネルギー準位の
順序を定性的に与えている。

そして, ニれ三種類の HOMOs
と, アクセプターである

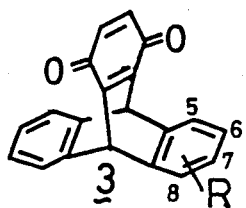
TCNQ の LUMO との間の相
互作用及び遷移をまとめる

と, Table-1.2 のようにな
る。許容遷移としての

CT-遷移である。かつ,

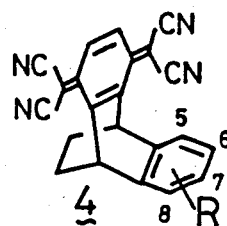
メトキシ基という電子供与

基について, 先に述べたような置換基効果を受けると考えられるのは, $b_2 \rightarrow a_2$ なる遷移のみである。従って, このトリプチセン型化合物の CT-遷移は, CT-相互作用が対称禁制な軌道間で起っており, その遷移モーメントは, x -軸, 即ち, ドナー, アクセプターを結ぶ軸に垂直な方向に向いていることになる。これは, 換言すれば前節で述べたところの, 実例の少ない 2) のタイプ (9 頁参照) の遷移である。このような CT-相互作用が対称禁制となる軌道間での CT-遷移は更に, 3^(1.15), 4^(1.16) なるシリーズにおいて



- a; R= H
b; R= 5-Me
c; R= 6-Me
d; R= 5,8-Me₂

- e; R= 6,7-Me₂
f; R= 5,8-(OMe)₂
g; R= 6,7-(OMe)₂

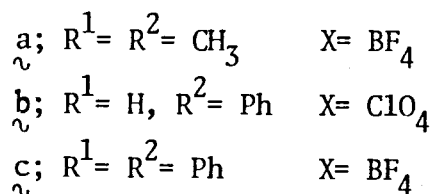
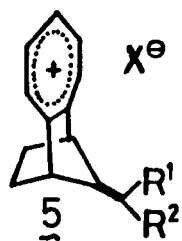


- a; R= H
b; R= 5,8-(OMe)₂
c; R= 6,7-(OMe)₂

も観測され、その帰属は、いふれもえと同様、置換基効果から確認された。

一方、著者は、トロピリウムイオンをアクセプターとする-連の分子内CT-化合物を合成してきた。その中²⁾、エキンメチレン部分を持つ⁵

を合成した^{1.17)} 二れらの



示す分子内CT内CT吸収帯は、

すべて、少なくともふたつの吸

収帯が重なりあったものと考え

られ、特に 5a, 5c については

MCDスペクトルより、この二つが確認されている。^{1.18)}

また、このようなふたつのCT遷移が現われる理由を考えると以下の様になる。化合物⁵は、次頁 Table-1.3 にその指標の表を示したところの、

点群 C_s に属する対称性を有する。また、アクセプターであるトロピリ

ウムは、Fig-1.10 に示したように、もともと、そのLUMOは二重縮重して

る。そこで、これらのLUMOsに対し、ドナーであるエチレンからの through

-space-interactionを考えると、これは主に、エチレンLUMOからの擾動が、

有効であると考えられる。すると実在分子⁵においては、Fig-1.10 の

中央に示したように、もともと縮重していたLUMOsは、比較的小さな分裂

をしているものと考えられる。従って、 π -CT吸収帯は、 $a' \rightarrow a'$ 、

σ -CT吸収帯は、 $a' \rightarrow a''$ なる遷移に帰属される。すなわち、 π -CT-

吸収帯は、CT相互作用が対称許容な軌道間での、 σ -CT吸収帯は、これ

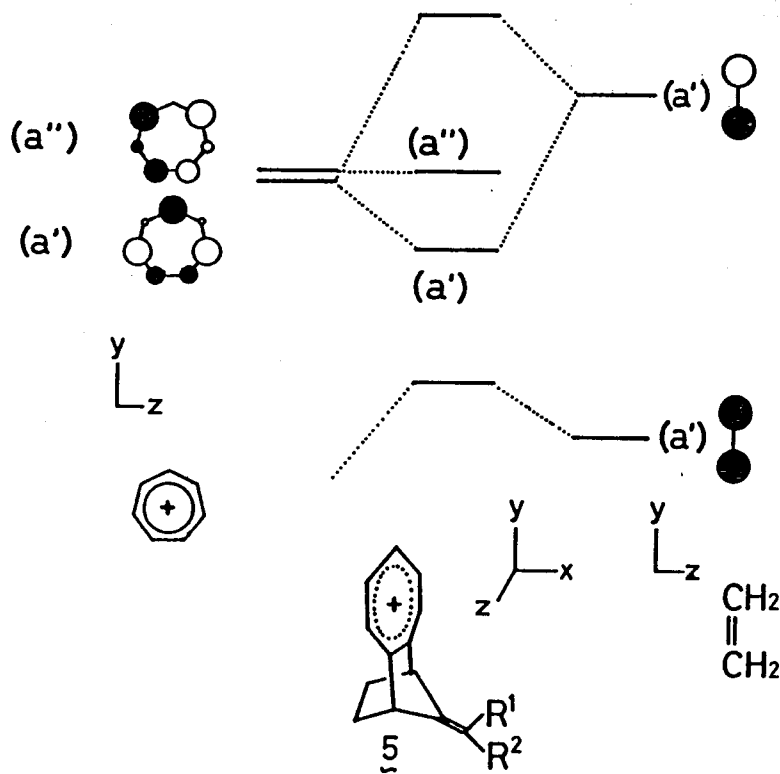
が対称禁制な軌道間でのCT遷移に帰属される。この帰属については、

1.15) K.Yamamura, K.Nakasuji, I.Murata, and S.Inagaki, J.Chem. Soc.Chem.Comm., 396(1982)

1.16) K.Yamamura, K.Nakasuji, H.Yamochi, I.Murata, and S.Inagaki, Chem.Lett., 627(1983)

1.17) a) H.Yamochi, K.Nakasuji, T.Nakazawa, and I.Murata, Chem. Lett., 459(1982) b) 矢持有起, 大阪大学修士論文(1981)

1.18) A.Tajiri, M.Hatano, T.Nakazawa, and I.Murata, Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 86, 228(1982)



(Fig.-1.10) Interaction diagram for 5

(Table-1.3) Character table for point group Cs

Cs	E	$\sigma_v(xy)$	
A'	1	1	M_x, M_y
A''	1	-1	M_z

§1.5 研究目的

前節までに述べて来た様に, Mullikenの理論に端を発した CT-現象に関する研究は, 分子間 CT-錯体のみならず, 分子内 CT-化合物に関する研究にまで広がって来ている。また, Murrell の考え出した, 二種類の CT-遷移即ち, 今一度記せば,

- 1) CT-相互作用が対称許容な軌道間での CT-遷移。これは, ドナー, アフモーターを結ぶ軸と平行に分極している。
- 2) CT-相互作用が対称禁制な軌道間での CT-遷移。これは, ドナー, アフモーターを結ぶ軸に垂直な方向に分極している。

まだ実験的な確証は得られていないが, この二つが, 正しいものであるとすれば, 興味ある実験事実である。それは, 前節で紹介した, ベンザジン-TCNQ 錯体において見られた現象が, 分子内 CT-化合物においても起きているということになるからである。

という二種の CT-遷移という概念は、分子間 CT-錯体、分子内 CT-化合物、いずれにおいても通用するものである。

しかしながら、現在知られている範囲では、分子間、分子内を問わず実験的に明瞭な軌道で帰属された CT-吸収帯は、ほとんど 1 つのタイプのものである。換言すれば、明瞭な軌道で、CT-相互作用対称禁制となる軌道間での CT-遷移であると帰属される CT-吸収帯は、あまり知られていない。

そこで、本研究は、この 2 つのタイプの CT-遷移を示すモデルを、設計、合成し、その物性を検討することを目的とした。

この目的を達する為には、分子間 CT-錯体を用いるよりも、分子設計の段階からすでにドナー、アクセプター間の相対配置が決定できる、分子内 CT-化合物を用いることが有利であると考えられる。この場合、ドナー、アクセプターに大きな歪を与え、CT-現象以外の要素を考慮せざるを得なくなる分子設計は、できるべきである。

従って、先に述べた目的を、より具体的に書き直すと、以下の様になる。

架橋系分子内 CT-化合物を対象とし、CT-相互作用が、対称許容、及び、対称禁制となる軌道間での CT-遷移を示すモデルを分子設計する。そして、これを合成し、物性を検討することにより、Murrell の考え出した、二種類の CT-遷移という概念を、実験的に検証する。

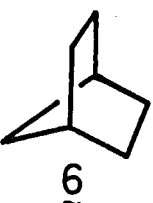
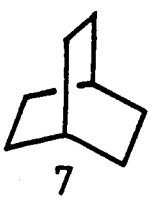
この概念を検証するということとは、具体的には、CT-吸収帯の励起方向を実験的に決定することと等しい。また、特に、CT-相互作用が対称禁制となる場合は、局在励起吸収帯から、CT-吸収帯が強度を借りることが予想される。このことを、実験的に証明することとは、彼の考えた Contact CT の機構を検証することになる。従って、この点においても、本研究の目的は意味を持つものと考えられる。

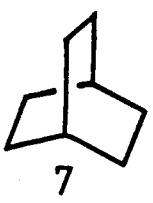
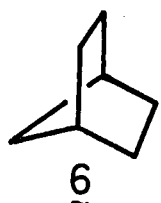
第2章 系の選択とその合成

2.1 系の選択方法

前章で述べた研究目的, 即ち, CT-相互作用が対称禁制, 或いは, 許容となる軌道間でのCT-遷移を示す, 架橋系分子内CT-化合物を合成するには, まず, 分子設計を行なわねばならない。そこで架橋系分子内CT-化合物について, それに組込むドナー, アクセプター-の持つ軌道の対称性と, CT-遷移の分子極方向を考慮して行くと, 以下の一覽表としてまとめることが出来る。

このことについては, 既に報告している^{2.1)}が, 以下にその要点をまとめ, 以降, "一般化"と呼ぶことにする。

架橋系化合物, 更に具体的に言えば, bicyclo[2.2.1]heptane, , 或いは, bicyclo[2.2.2]octane, , 等の骨格を持つ, いわゆるC₂シクロ化合物は,



分子設計を行う段階において, 対称面を持った構造を考へ易いものである。すなわち, これは点群C_sに属する化合物群である。また, ある時には, これはと直交するもう一枚の対称面を持つ

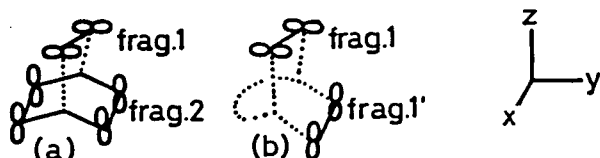
化合物も考へ得る。これは, 点群C_{2v}に属する化合物群である。

まず, ドナー, アクセプター-両クロモフォア間で相互作用を考へる時, 定性的には, その最近接部分についての考へ慮すれば良い。そこで, 架橋系分子内CT-化合物については, それに組込まれたドナー, アクセプター-両クロモフォアのうち, 架橋部分のみに着目すれば, 定性的には, 全体を見渡したのと同じことになる。

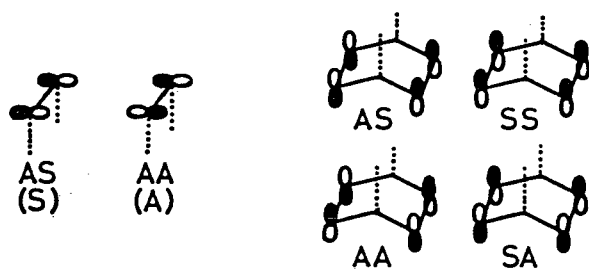
bicyclo[2.2.2]octane 骨格を持つものについて, それに組込まれたドナー, アクセプター-の直接相互作用しあうπ-系をfragmentと呼び, そのπ-MOの対称性について考へてみる。まず, ふたつのfragmentのローブが, それ

2.1) K.Nakasuji, H.Yamochi, I.Murata, and S.Inagaki, J.Org. Chem., 48, 2384 (1983)

らの最近接位置、即ち、架橋部分に、どのように現われるかを考えると、点群 C_{2v} 、点群 C_s に属する場合、それぞれ Fig.-2.1 (a), (b) の様になる。次



(Fig.-2.1) Illustrations of the fragments in (a) C_{2v} and (b) C_s systems.



(Fig.-2.2) Symmetry properties of (a) fragment 1 (or 1') and (b) fragment 2

(Table-2.1) Symmetry Properties and selection rules of possible modes in the (a) C_{2v} and (b) C_s systems

(a) C_{2v} system

Mode	frag.1	frag.2	CTI	CTT
1	AS	AS	a	a(z)
	AS	SS	f	a(y)
2	AS	AA	f	a(x)
	AS	SA	f	f
3	AA	AS	f	a(x)
	AA	SS	f	f
4	AA	AA	a	a(z)
	AA	SA	f	a(y)

a; allowed f; forbidden

(b) C_s system

Mode	frag.1	frag.1'	CTI	CTT
5	S	S	a	a(y,z)
6	S	A	f	a(x)
7	A	S	f	a(x)
8	A	A	a	a(y,z)

a; allowed f; forbidden

に、これらに対して、軌道の位相を考慮して行く。 fragment 1,

及び、 C_s -系化合物での fragment 1' については、

Fig.-2.2 (a) の通りが、

また C_{2v} -系化合物での

fragment 2 については、

Fig.-2.2 (b) のように四

通りが考えられる。

すなわち、CT-遷移に

かわるドナー-HOMO, アクセプター

LUMO については、これらのうち、

いずれかの対称性を持つことになる。

Fig. 2.2 において、各軌道の対称性は、

xz , yz -面に対する対称(S), 反対

称(A)をこの順に記した。ただし、

C_s -系の場合、 yz -面に対する対称

性のみを記した。さて、これらの

fragments について組合わせを行い、

これらの間での軌道間相互作用、即

ち、CT-相互作用(CTI)と、電子遷

移、即ち、CT-遷移(CTT)について

まとめると Table-2.1 の様になる。

この時、CTIについては、両fragmentの対称性が同じである時のみ許容であって他は対称禁制となる。また、CTTについては、定性的に選択律を導くが、或いは、群論を用いれば、このTableの様になる。カッコ内には、遷移モーメントの方向が記されている^{2,2)}

これを見れば、CT-相互作用が対称許容な軌道間でのCT-遷移(CTT for symmetry allowed CTI)は、すべて両fragmentを結ぶ軸方向、換言すれば、ドナー、アクセプターを結ぶ軸方向に合極していることがわかる。

また、CT-相互作用が対称禁制な軌道間でのCT-遷移(CTT for symmetry forbidden CTI)は、両fragmentを結ぶ軸と直交していることもわかる。すなわち、前章で述べたMurrellの、ふたつのCT-遷移が、このTableにも現れているのである。

==2は、bicyclo[2.2.2]octane 骨格を例として説明したのであるが、この一般化された取扱いは、点群 C_{2v} 或いは C_s に属する架橋系分子内CT-化合物すべてについて適用できる。たとえば、bicyclo[2.2.1]heptane 骨格のような、他の骨格を持つ場合も、ドナー-HOMO, アクセプター-LUMOについての対称性を考えれば、このTable-2.1は、そのまま用い得る。

==で、今一度、本研究の目的をまとめると、Murrellの理論から導かれる二種類のCT-遷移について、その、それぞれを示す架橋系分子内CT-化合物を合成し、その物性を検討することであった。この目的の為に、今述べた“一般化”を用いて、分子設計する訳である。すなわち、このようにして設計したモデル化合物が、CTI対称許容、或いは、禁制な軌道間でのCTTを示していることが実験的に立証されれば、Murrellの理論の実験的な証拠となると同時に、先の“一般化”した取扱いの妥当性を示すものと言える。

2.2) H.H.Jaffe and M.Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy" John Wiley and Sons, Inc., New York (1962) Chapt.6 [same as ref. 1.6)]

また、分子設計の指針も与えられる場合、どのようなモデル化合物を用いるかは当初の目的が達し得るかを考える。これまでもくり返し述べて来た様に本研究で扱おうとしている二種類のCT吸収帯は、その遷移モーメントの方向が異なるといふ大きな差異を持つている。この遷移モーメントの方向を実験的に決定するには、単結晶を用いた偏光スペクトルを測定することが、有効な方法である。また、CT吸収帯を明確に帰属する為、これが電子スペクトルにおいて最長波長吸収帯として孤立していることが望ましい。また、これは、3.2で述べるが、分子内のふたつの π -系、即ち、ドナー、アクセプター両クロモフォアについて論ずる時、相互作用としては、それらの間の直接の重なりによって引き起される through-space-interaction のみを考えていたのでは解釈できない事実がある。すなわち、分子内CT化合物については、常に、両クロモフォア間の through-bond-interaction も考慮しなくてはならない。しかし、軌道間相互作用を差える時、一方の寄与が、他方の寄与に比べて、充分大きければ、大きな寄与をする方のみを考えて議論しても、定性的には、正しい結論が導びけると考えられる。

==では、分子間CT錯体の代用として架橋系分子内CT化合物を扱おうのであるから、through-space-interaction が主となるようなモデル化合物を扱おうべきである。

以上の点を考慮すると、本研究の目的に対して、モデル化合物に求められる条件は、以下の四条件にまとめられる。

- 1° 単純な化合物であること
- 2° 'through-bond'-interaction の寄与が小さいこと。
- 3° CT吸収帯が、他の吸収帯から充分、分離していること
- 4° 良い単結晶が得られること

これらの四条件のうち、1°, 2° は、分子設計の段階から、ほぼ決定できる事柄である。3° については、ドナー、アクセプターとして組み込むクロモフォア

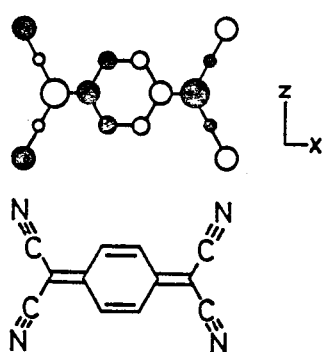
のイオン化ポテンシャル, 電子親和力, 及び, 局在励起吸収帯の吸収極大と
その吸収係数から, ある程度の予想なら出来る。4°については, 直感
的な予想以外は, 実際に化合物を合成してみないとわからない点である。

また, CT-遷移が, CT-相互作用対称許容及び対称禁制な軌道間では起
っているものを比較検討するには, 出来るだけ似た系を比較することが, 有利
であると思われる。この観点から, ドナー, アクセプター-いすれかのクロ
モフォアを共通したシリーズを合成すれば良いことになるが, 本研究におい
ては, 合成の都合上, アクセプター-クロモフォアを統一する方を選んだ。

この時, 4°の条件, 即ち, 結晶構造については, X-線結晶解析等による確
討が必要となる。従って, 事実上, 1°, 2°, 3°の条件を満たす化合物を,
いくつか合成し, その中から今回の目的に適したものを選り出すことになる。

§2.2 TCNQ 或いは, キノン-アクセプターとする化合物

CT-吸収帯を長波長側に孤立させる為には, アクセプターとして, 強力な



もの, 即ち, LUMOのエネルギー準位が低い
のを用いることが有利である。このような

アクセプター候補としては, TCNQがある。

TCNQは, Fig.-2.3に示したような縮重した

たLUMOを持つ(付録2, 参照)。これ

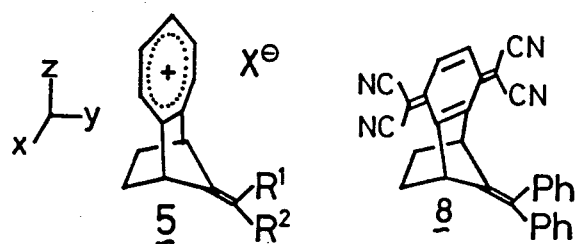
(Fig.-2.3) LUMO of TCNQ を先に紹介した"一般化"と言うfragment 1と
see Appendix 2

とすれば, $A_A(C_{2v}$ -系)或いは, $A(C_s$ -系)

の対称性を持つfragmentとなる。そこで, まず C_s -系分子内CT-化合物

として, CT-相互作用対称禁制な軌道間でのCT-遷移を示す分子を設計する

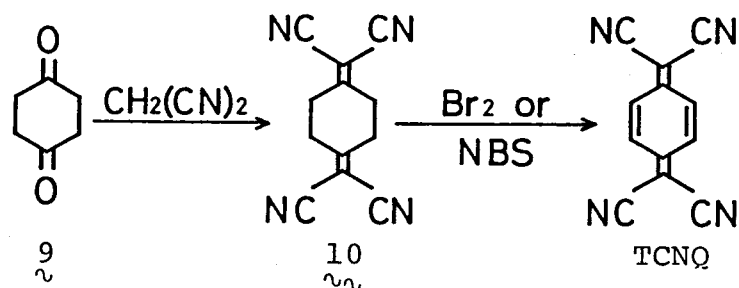
と, ドナーとしては, そのHOMOがyz-面に対して σ なる対称性を持つものを
組み込むことになる(18頁参照)。



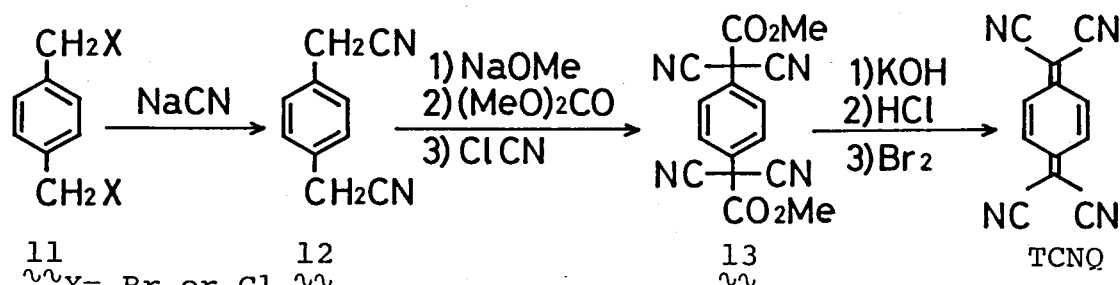
22, 2の42-面に対して8となる
HOMOを持つドナーとして、どの様な
ものが考えられるであろうか。
ひとつは、5.42で紹介した5を持つド

ナークロモフォア, エキソメチレンである。 2の場合, ドナークロモフォ
アのどの様な軌道も, 42-面に対して8となる。 具体的には, 目標化合
物として, 8が考えられる。 2の場合, 5で言うエキソメチレンの置換
基は, $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ とし, ドナークロモフォアのイオン化ポテンシャルを下げ
ることを考えた。 2の化合物8は, 見方を変えれば, 5のアクセプター,
トロピリウムにおいて, ほほ=重縮重していたLUMOsのうち, ドナーHOMO
と相互作用しない一方だけを残し, 他方を除いたもの2である。 すなわち,
分子内CT化合物として, より単純化したモデル2であると云えよう。

ところで, TCNQ自身については, 大きく分けて2通りの合成法が知られ
ており, それぞれ Scheme-2.1^{2,3)}, Scheme-2.2^{2,4)}に示した。



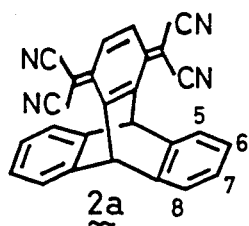
(Scheme-2.1) Synthesis of TCNQ - Acker method



(Scheme-2.2) Synthesis of TCNQ - Wheland method

2.3) D.S.Acker and W.R.Hertler, J.Am.Chem.Soc., 84, 3370 (1962)

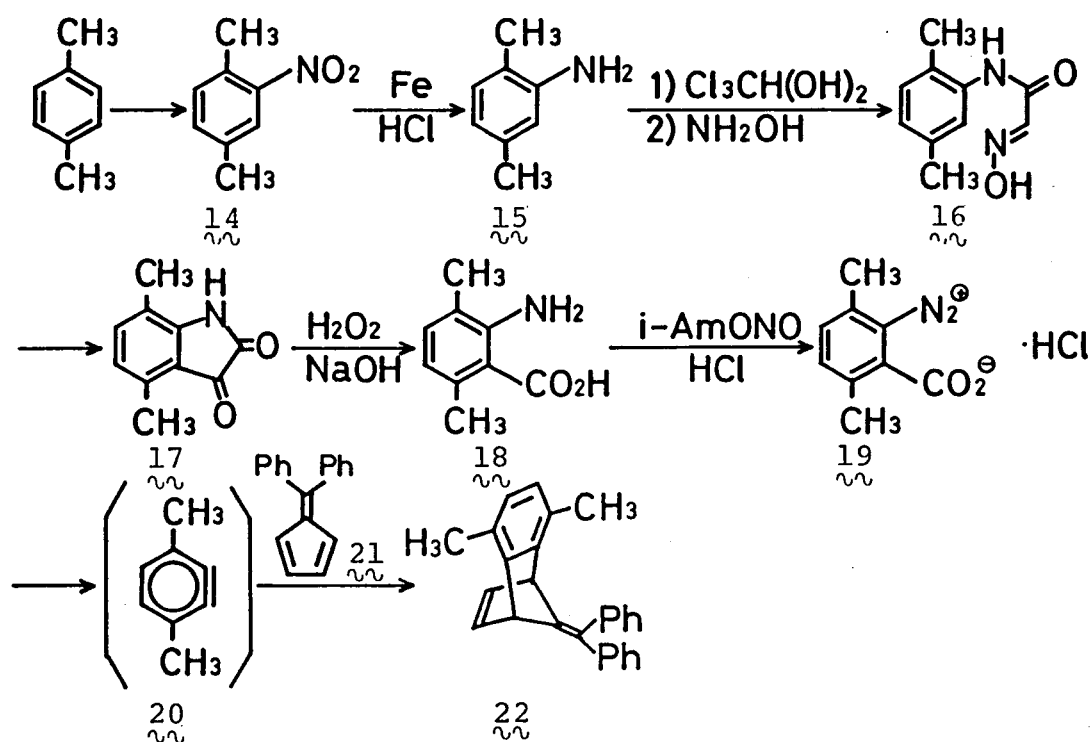
2.4) R.C.Whealand and E.L.Martin, J.Org.Chem., 40, 3101 (1975)



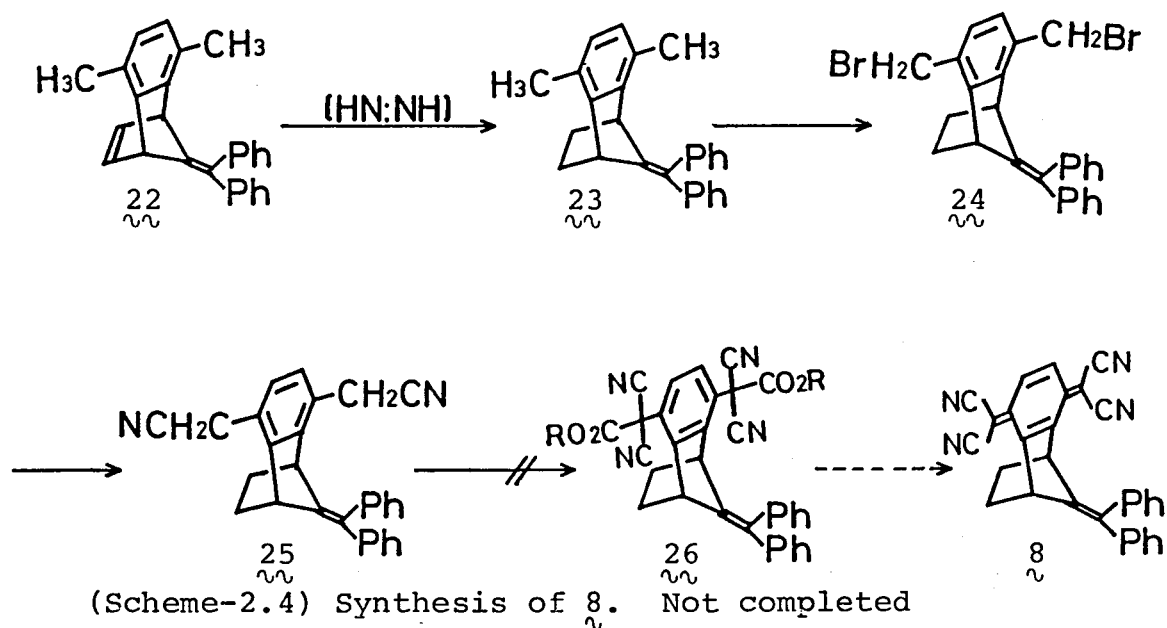
これらのうち, Scheme-2.2 に示した Wheland 法は, §1.4 (12 頁) で紹介した, Yamamura のトリフチセン型 TCNQ, 22 の合成にも用ゐられた方法である。

そこで, この方法を 8 の合成にも用ゐることを試みた。

すなわち, Scheme-2.3 に従って合成した 3,6-ジメチルアントラニル酸 18 から得られるベンザイレンと, 6,6-ジフェニルフルベン, 21 から, 付加体 22 を



(Scheme-2.3) Synthesis of adduct 22



得る。これを出発原料として、エンド=重結合を還元、ベンジル位の臭素化の後、Wheland法に従った合成経路、Scheme-2.4を検討した。

これらの反応のうち、 β のジアルキル塩だが、これからのベンザインを発生法まではすでに報告されたものである。すなわち、*p*-キシレンを、常法に従い混酸によりニトロ化した(収率70%)^{2.5)}後、得られたニトロキシレンを、鉄粉-塩酸を用いて還元し、*p*-キシリジン^{2.6)}を89%の収率で得た。ただし、この還元段階で、良く用いられるスズ-塩酸系の還元剤を用いると、むしろ収率が低く、40%程度であった。その後、Bakerの方法^{2.7)}に従い、飽水ウロラールとの縮合、オキシム化(収率53%)、 β の硫酸による環化(収率95%)により、イサチン^{2.8)}を得た。更に、これを酸化、開環して、3,6-ジメチルアントラニル酸^{2.9)}を、34%の収率で得た。

このアントラニル酸^{2.8)}からは、通常のジアルキルイオン生成法により、塩^{2.8)}を調製し、これを一旦単離した(収率85%)後、ジフェニルトルベン^{2.9)}の存在下、熱分解させ、ベンザイン^{2.9)}を発生させた。このDiels-Alder反応の収率は、86%であり、*p*-キシレンからの総収率は、7.8%であった。

このように、Scheme-2.3に従って合成した付加体^{2.10)}において、オレフィン^{2.10)}は、ふたつのフェニル基を持つエキソメチレンと、エテノ橋を成すエンドオレフィンとがある。この状況は、2.4で紹介した^{2.10)}の合成^{2.10)}における中間段階と同じである。すなわち、Scheme-2.5にその一部を示した経路により^{2.10)}を合成したのであるが、その中の^{2.10)}が、今回の^{2.10)}に対応する。

この^{2.10)}は、アザジカルボン酸塩を用いるジイミド還元により、エンドオレフ

2.5) H.R.Snyder and F.J.Pilgrin, J.Am.Chem.Soc., 70, 3787 (1948)

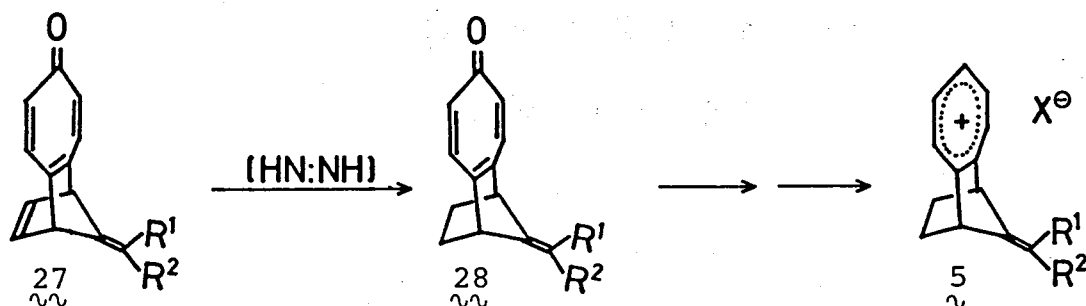
2.6) H.Koopman, Rec.Trav., 80, 1075 (1961)

2.7) B.R.Baker, R.E.Staub, J.P.Joseph, F.J.McEvoy, and J.H.Williams, J.Org.Chem., 17, 149 (1952)

2.8) J.L.Kice and F.M.Parham, J.Am.Chem.Soc., 80, 3792 (1958)

2.9) H.Hart and A.Oku, J.Org.Chem., 37, 4269 (1972)

2.10) H.Yamochi, K.Nakasuji, T.Nakazawa, and I.Murata, Chem. Lett., 459 (1982) [same as ref. 1.17)]

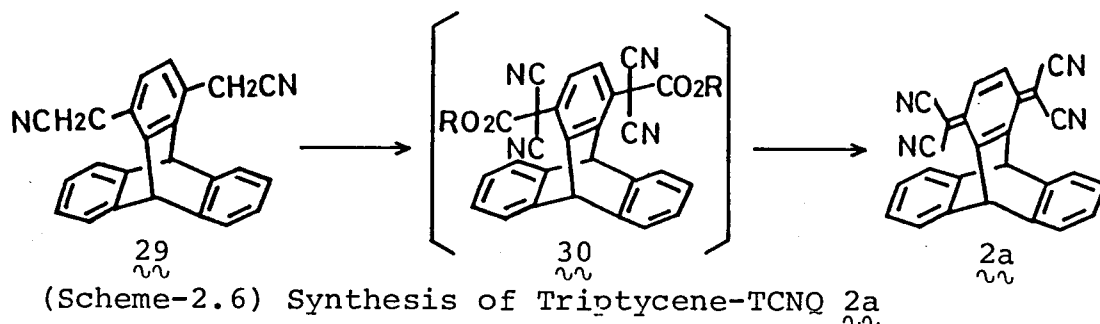


(Scheme-2.5) Synthesis of 5

ンのみが還元され 28 を与えた。従って、Scheme-2.4 の第一段目で行なったアゾジカルボニル酸塩を用いる還元^{2.11)}によれば、エンドオレフィンのみが還元されることが予想される。事実、27 を還元した生成物は、28 の構造を支持するスペクトルデータ、及び、元素分析値を与えた。収率は、87%であった。

還元体 28 に、1.14 当量の NBS を作用させることにより、ベンジル位の臭素化を行ない、ジブロム体 29 を、96% の収率で得た。^{2.12)} 更に、このジブロム体 29 に、DMSO 中、青酸ソーダを作用させ、臭素からシア1基への変換を行ない 25 を 58% の収率で得た。^{2.4)}

このようにして得られたシア1体 25 であるが、これを、Yamamura が、Scheme-2.6 に従い、トリチセン型 TCNQ 化合物 2a を合成した時^{2.13)}と同様の方法で処理した。すなわち、Wheland 法におけるクロルシアンの代りに、5



(Scheme-2.6) Synthesis of Triptycene-TCNQ 2a

2.11) a) J.Thiele, Ann., 271, 127 (1892) b) H.O.House, "Modern Synthetic Reactions (2nd. ed.)" W.W.Benjamin, Inc., California (1972) p.248

2.12) A.Kalir, Org.Synth., col.vol. 5, 825 (1973)

2.13) a) K.Yamamura, T.Nakazawa, and I.Murata, Angew. Chem., 92, 565 (1980), Int.Ed.Engl., 19, 543 (1980) [same as ref. 1.13a)] b) K.Yamamura, Private Communication

リ取扱いが容易なフロムシアンを用いて見へ導くことを試みた。

具体的には、乾燥ベンゼン中、シアノ体²⁵に、炭酸ジメチル存在下、ナトリウムメトキシドを作用させ、原料の消失を確認(TLC)した後、フロムシアンを加えた。トリブチセン型の²⁹に、この操作を行なうと、中間体³⁰で止まらず、²⁸が生成するのであるが、今回のシアノ体²⁵からは、構造不明の分解物が得られたのみであった。

そこで当初は、この理由を、²⁵と²⁹の反応性の差によるものと考え、より強力な MgCN 系、クロルシアン^{2,14)}を用いることを考えた。これは、

Wheland法そのものに帰するところであり、まず生成物が既知である²⁹を用いてモデル実験を行なった。すなわち、²⁹に対して、先のフロムシアンを用いた時と、ほぼ同様の操作を行ない、フロムシアンを加える代りに、クロルシアンの蒸気を、窒素ガスをキャリアーとして、反応系へ導入した。^{2,4)}

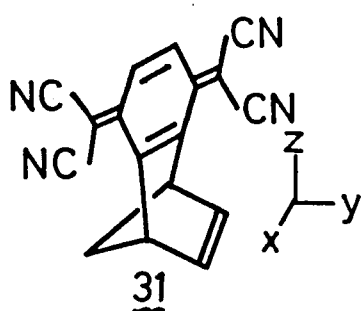
この方法により一回は、³⁰を単離することは成功したが、全く再現性が無く、その後、何回かの実験では、³⁰ 或いは、²⁸等の目的物は全く得られなかった。

この原因については、現在も不明であるが、ひとつ考えられる理由は、実験のスケールが小さかったことである。Yamamuraによるフロムシアンを用いたトリブチセン型TCNQ、²⁸の合成においては、原料である²⁹を約1g用いている。これに対して、今回行なったフロムシアンを用いる²⁵からの反応、及び、クロルシアンを用いる²⁹からの反応は、多い時でも原料を、約0.1g程度しか用いていない。従って、実験操作、特に反応混合物の冷却時における微量の水合が、目的の反応を妨害するのであれば、今回行なった小スケールの反応においては、より目的物を得にくくなるものと考えられる。

現在、この分子内CT化合物見については、中間体であるシアノ体²⁵が、大量に得られなないといった難点があり、その検討を中止したままとっている。

2.14) G.H.Coleman, R.W.Leeper, and C.C.Schulge, Inorg. Synth., 2, 90 (1946)

この、化合物31の合成経路に関する好ましかるざる面、即ち、Scheme-2.3に示したように、出発原料を得るに、多段階の反応を要し、かつ、その為、Scheme-2.4にうつってからも、手に入れられる試料が少ないことを避ける為、別の分子設計を行なった。これは、この2の目的が、31の合成にあるのではなく、CT-相互作用の対称禁制となるような軌道間2のCT-遷移を示すモデル化合物を合成することにある、という観点に立、たものである。



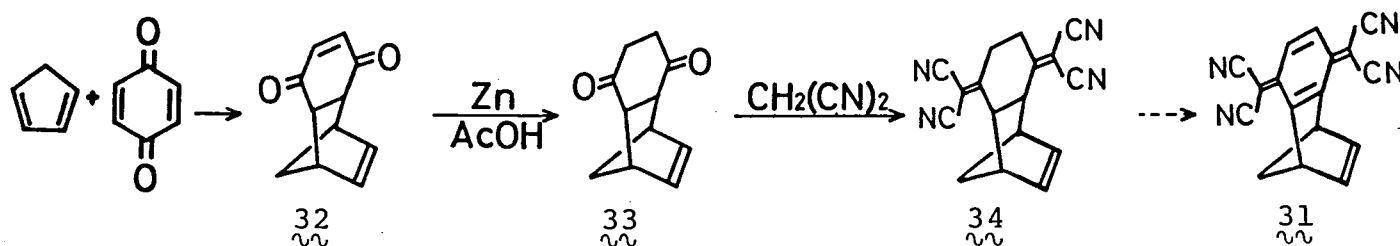
具体的には、より単純で、短かい合成経路の考えられる32の合成を考えた。この32のは、ドナー

とし、エチル架橋を成すエチレンを持つ、であり、そのHOMOは、yz-面についてSの対称性を持つ。

従、2、これは先の架橋TCNQと同じく、CT-相互作用対称禁制な軌道間2のCT-遷移を示すものとする予想される。

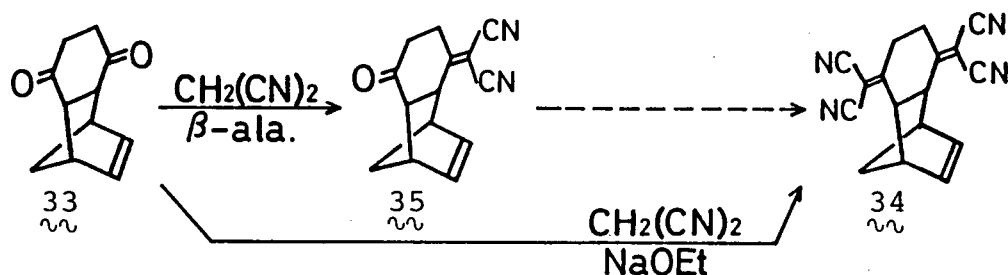
この32の合成経路としては、Scheme-2.7に示したように、Acker法 (Scheme-2.1参照) を用いることを考えた。これは、先にも述べた様な、Wheland法による架橋系-TCNQ化合物合成法における難点を避ける為である。このScheme-2.7の経路において、33までが既知化合物であり、大量合成が可能で、有利な点である。

具体的には、シクロペンタジエンと、p-ベンゾキノンと、室温以下で、Diels-Alder反応させ、ほぼ定量的に、付加体32を得た。^{2.15)} これを、Chapmanの方法に従い、Clemensen還元した。すなわち、亜鉛-酢酸を



(Scheme-2.7) Synthesis of 31. Not completed

2.15) a) K.Alder and G.Stein, Ann., 501,247(1933) b) K.Alder, F.H.Flock, and H.Baumling, Ber., 93,1896(1960)



(Scheme-2.8) Knoevenagel condensation of 33

用いカルボニルに共役したオレフィンのみを還元, 33を80%の収率で得た。^{2.16)}

得られたジオン体33に対するKnoevenagel反応, 即ち, マロンニトリルとの脱水縮合反応は, 当初Acker法に従ってβ-アラニンを触媒とした方法を行なった。^{2.3)} しかし, この方法によれば, ふたつのカルボニル基の一方だけが, ジシアロメチレンに変わった33が, 反応系から析出し, それ以上反応が進行しなかった。そこで, Table-2.2に示したような, いくつかの条件 (Table-2.2) Knoevenagel condensation of 33

run	Scale [g] of 33	Molar ratio of CH ₂ (CN) ₂ vs. 33	Catalyst	Solvent	Condition	Result	reference
1	0.5	3.0	Ac ₂ O		refl., 17.7hr.	dec.	2.17a)
2	3.0	2.6	β-ala./H ₂ O	---	70°, 13hr.	96% of 35	2.3) 2.17b,c)
3	0.5	2.2	β-ala./H ₂ O	THF	refl., 17hr.	dec.	---
4	0.5	2.2	β-ala./H ₂ O	Toluene	refl., 2hr.	dec.**	2.17d)
5	0.5	2.0	β-ala.	ClCH ₂ CH ₂ Cl	refl., 24.7hr.	dec.**	---
6	0.5	2.2	β-ala./H ₂ O	---	220°, 2hr.	dec.	---
7	2.0	2.1	NH ₄ OAc-AcOH	Toluene	refl. [*] , 17.5hr.	dec.	2.3) 2.17c,e)
8	1.0	2.1	NH ₄ OAc-AcOH	ClCH ₂ CH ₂ Cl	refl., 3.4hr.	dec.**	---
9	0.5	2.2	Piperidine	Pyridine	refl., 1hr.	dec.	2.17f)
10	3.0	3.0	NaOEt	EtOH	r.t., 2hr.	33% of 34	---

* with Dean-Stark condenser

** reactant 33 was remained in the reac. mixt.

2.16) D.D.Chapman, W.J.Musliner, and J.W.Gates, J.Chem.Soc. (C),124(1969)

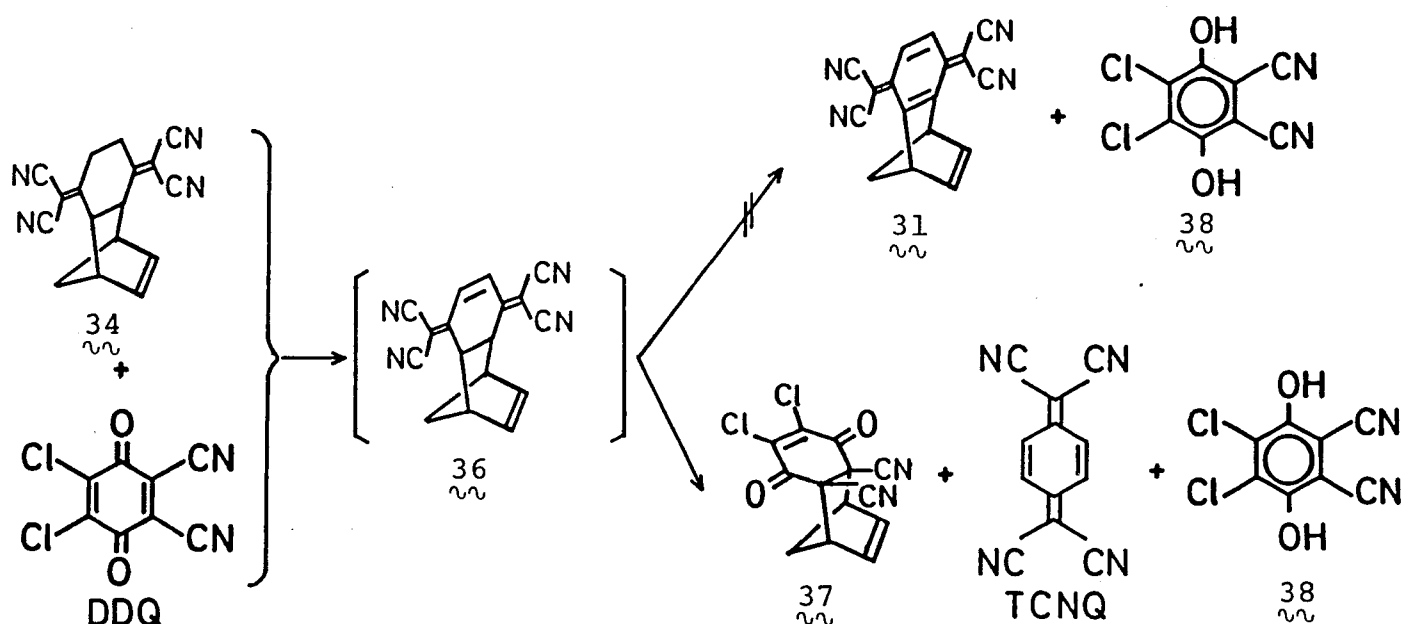
2.17) a) T.Nakazawa, Y.Niimoto, and I.Murata, Tetrahedron Lett., 569(1978) b) J.Diekmann, W.R.Hartler, and R.E.Benson, J.Org.Chem.,28,2719(1963) c) S.Chatterjee, J.Chem.Soc. (B),1170(1967) d) F.S.Prout, R.J.Hartmann, E.P.-Y.Huang, and C.J.Kroupics, Org.Synth.,col.vol.4,93(1963) e) H.Fisselmann and W.Ehmann, Ber.,91,1709(1958) f) J.Koo, M.S.Fish, G.N.Walker, and J.Blake, Org.Synth.,col.vol.,4, 327(1963) g) for review, Org.React.,15,232(1967)

を検討し、ナトリウムエトキシドを用いる方法により、収率ながら、32を得ることが出来た。

この様にし2得た32に対し2, アセトニトリル中, DDQ を用いて脱水素反応を試みたところ, 目的とする32ではなく, 32と考えられる固体と, 少量の TCNQ が得られた。この固体は, シクロペンタジエンと DDQ をアセトニトリル中, Diels-Alder 反応させた時の生成物と $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz), IR が一致し, また, これは, 文献^{2,18)}に報告された32の IR と一致した。

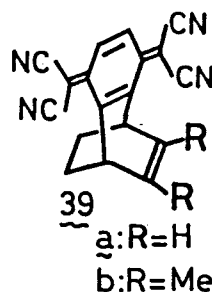
この事実は, 後に述べる bicyclo[2.2.2]-系の 44a $\rightarrow$ 46a なる反応 (31 頁参照) 2", 32に対応する, 45a が単離されることを考慮すると以下のよう
に解釈される。すなわち, 32の水素のうち, 立体障害の少ない部分のみが DDQ の攻撃を受け, まづ 36 が生成する。次に, これは retro-Diels-Alder 反応を起し, TCNQ と, シクロペンタジエンを生じる。このシクロペンタジエンが, 系内にある DDQ と反応し, 32を生じたと解釈される。

また, 32からの脱水素反応による32の合成については, Acker 法^{2,3)}で用いられた臭素は, 分子内にあるエテノ架橋を攻撃すると考えられ, 使用でき



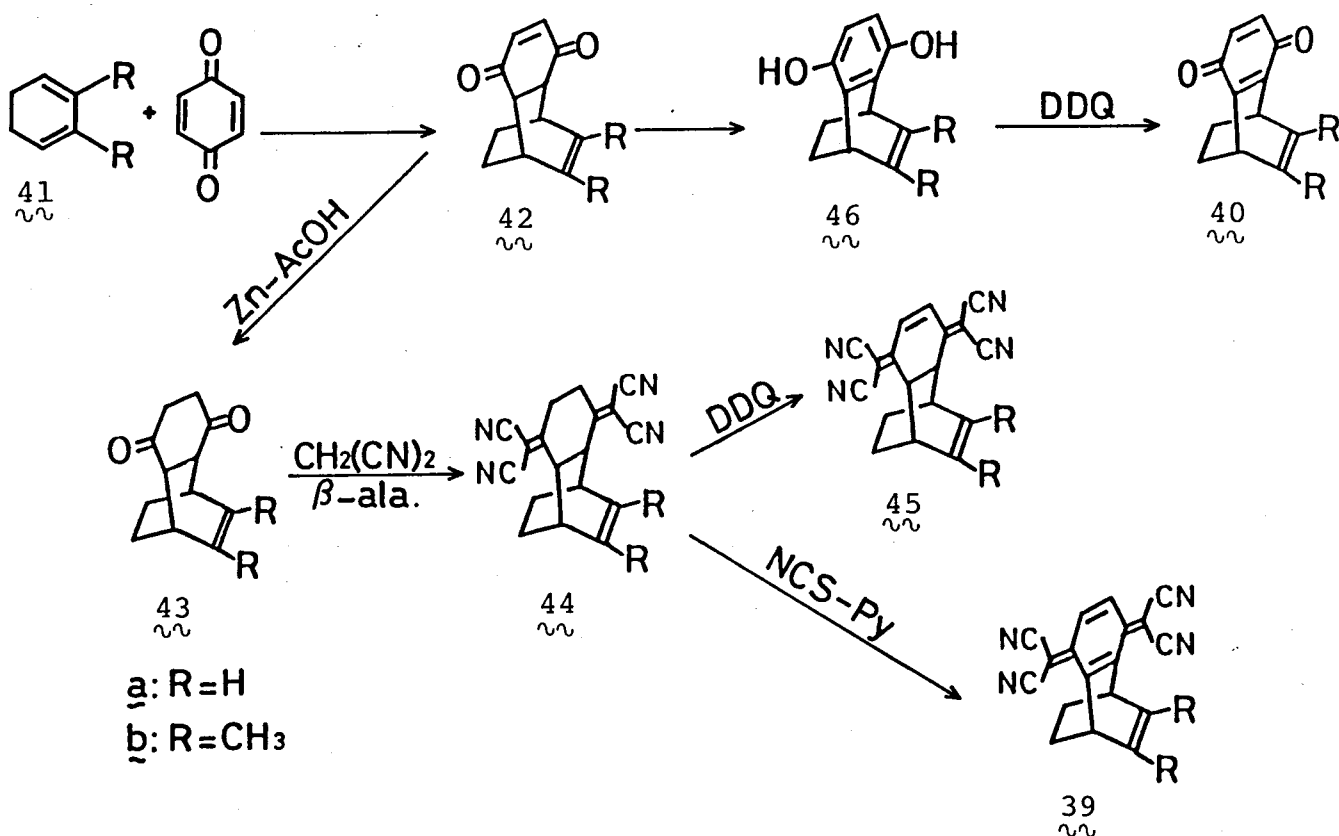
(Scheme-2.9) Reaction of 34 with DDQ

ない。また、NBS 或いは、NCS を作用させる試みも行なったが、いずれも、構造不明の分解物を与えるにとどまった。

最終段階での retro-Diels-Alder 反応の原因としては、
 bicyclo[2.2.1]系において、その骨格を持つ比較的大きな歪に
 因るものと考えられる。そこで、この歪を少し解消した
 化合物として、39a が考えられる。このものは、π-系と
 しては、bicyclo[2.2.1]系の31と同じものを持つている。

ただし、ドナー-クロモフォア、エタレンと、アクセプター-クロモフォア、TCNQ
 の間の軌道の重なりは、39a において幾分不利となる。^{2,19)} また、この系
 に関し、ドナー-HOMOを上げさせる目的で、メチル基を導入した39bも合
 成した。これらの合成経路は、Scheme-2.10に示した通りである。

この時、同じ付加体42から架橋系キノン40も合成したので記しておく。



(Scheme-2.10) Synthesis of 39 and 40

この合成全路中, 42a, 43a, 46a, 40a は, 既知化合物^{2,20)}である。

具体的には, シクロヘキサ-1,3-ジエン, 44a または, 2,3-ジメチルシクロヘキサ-1,3-ジエン, 44b (このキノンについては, 次頁を参照のこと) と, p-ベンゾキノン^{2,15a)}を, メタノール中, 或いは, メタノール- α -ブチノール-ベンゼン混合溶媒中, 加熱還流することにより付加体^{2,15a)}を得る^{2,20a)} (収率,

a; R=H 定量的, b; R=CH₃ 73%)。この付加体^{2,15a)}は, 先の bicyclo-[2.2.1]系化合物^{2,16)}に対して行, たと同様, Clemensen還元^{2,20a)}の条件下, 43a 導出した (収率, a; 71%, b; 65%)。さて, 先の, bicyclo-

[2.2.1]系では, 次段の Knoevenagel 反応に, やや難が有ったが, 43a から, 44a の変換は, いずれも, β -アラニンを触媒として, 満足できる収率で進めた^{2,37)} (収率 a; 68%, b; 57%)。ここでも, R=H である 44a につ

いて D₂O を用いた脱水素反応を行なった。得られた黄色固体は, 元素分析及び質量分析を行なっているものの, その ¹H-NMR (60MHz) より一分子だけ脱水素された 45a であることがわかった (収率 43%)。こ

のことは, D₂O が架橋部分の立体障害を受け, 45a の縮環位の水素に対して攻撃を行なえなかったものと解釈できよう。そこで, NCS-ピリジンによる酸化を試み, 73%の収率で 39a を得た。また, R=CH₃ である 44b についても, NCS-ピリジンにより 57%の収率で 39b を得た。

一方, Diels-Alder 付加体^{2,20a)}を, 酢酸中加熱するか, 或いは, 室温に, エタノール中, 水酸化ナトリウムを作用させて, 異性化させることにより, ヒドロキノン体 46 を得た (収率 a; 酢酸法, 29%, b; 水酸化ナトリウム法 47%)。これを, D₂O を用いて, 脱水素することにより, キノンを含む分子内 C-T 化合物^{2,20a)}^{2,20a)} を合成することが出来た (収率 a; 87%, b; 定量的)。

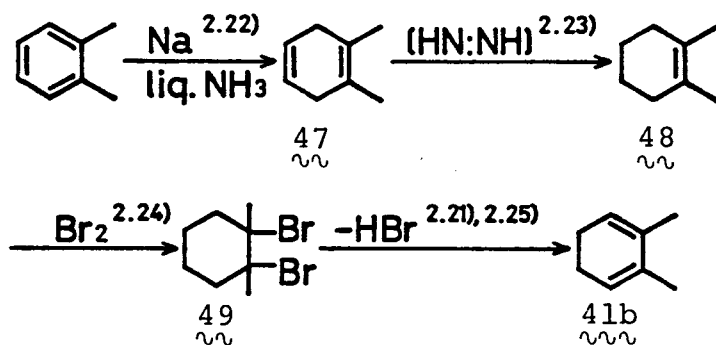
2.20) a) R.C.Cookson, R.R.Hill, and J.Hudec, J.Chem.Soc., 3043 (1964) see also b) D.Valentine, N.J.Turro, Jr., and G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc., 86, 5202 (1964)

これらのうち、 $R=H$ なる 40a は、文献既知化合物^{2,20a)}であり、今回合成した 40a の電子スเปクトルは、報告されているものとよく一致した。

詳細には、§3.1.1, §3.1.2 に述べるが、以上の様にして得られた TCNQ 体, 39, キノン体, 40 は、すべて CT-吸収帯が、アセフト-クロモフォア局在励起吸収帯と重なりあっており、§2.1 で述べたモデル化合物の条件 (20 頁参照) のうち、

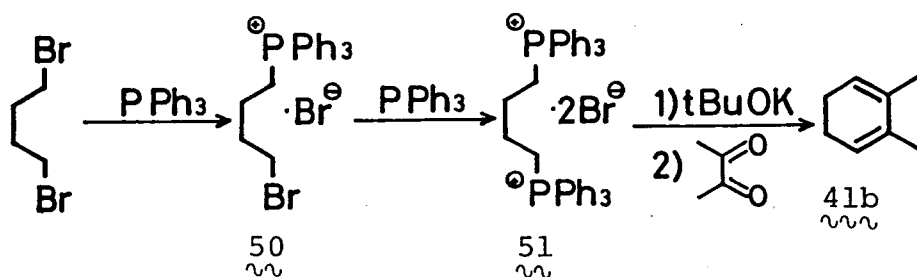
3° CT-吸収帯が、他の吸収帯から充分分離していること
という条件を満たしていなかった。

と 3 で、Scheme-2.10 において出発原料としたジエン 41 について記して
 なかったの 2、2 には記す。 シクロヘキサ-1,3-ジエン, 41a は、実験室で
 の合成も可能^{2,21)}であるが、今回は市販品を用いた。 しかし、2,3-ジメ
 チルシクロヘキサ-1,3-ジエン, 41b については、市販されておらず、合成した
 ものを用いた。 このものの合成には、その経路として、Scheme-2.11 及び、
 Scheme-2.12 がある。 このうち、Scheme-2.11 については、詳細は、はぶく



(Scheme-2.11) Synthesis of 41b. Not practical route

- 2.21) J.P.Schaffer and L.Endress, Org.Synth.,col.vol.5,285(1973)
2.22) L.A.Paquette and J.H.Barrett, Org.Synth.,col.vol.5,467(1973)
2.23) a) E.W.Garbisch,Jr., S.M.Schildcrout, D.B.Patterson, and
C.M.Sprecher, J.Am.Chem.Soc.,87,2932(1965)
b) R.S.Dewey and E.E.van Tamelen, J.Am.Chem.Soc.,83,3729
(1961) c) F.K.Signaigo and P.L.Cramer, J.Am.Chem.Soc.,
55,3326(1933)
2.24) H.R.Snyder and L.A.Brooks, Org.Synth.,col.vol.2,171(1943)
2.25) H.Meerwein, Ann.,405,148(1914)



(Scheme-2.12) Synthesis of 41b. Practical route

が、最終段階での脱臭化水素反応において、目的物の収率が極端に低く、かつ沸点の近いαキシレン等の混入が認められた。この為、この経路による原料41bの調製は、事実上行えなかった。

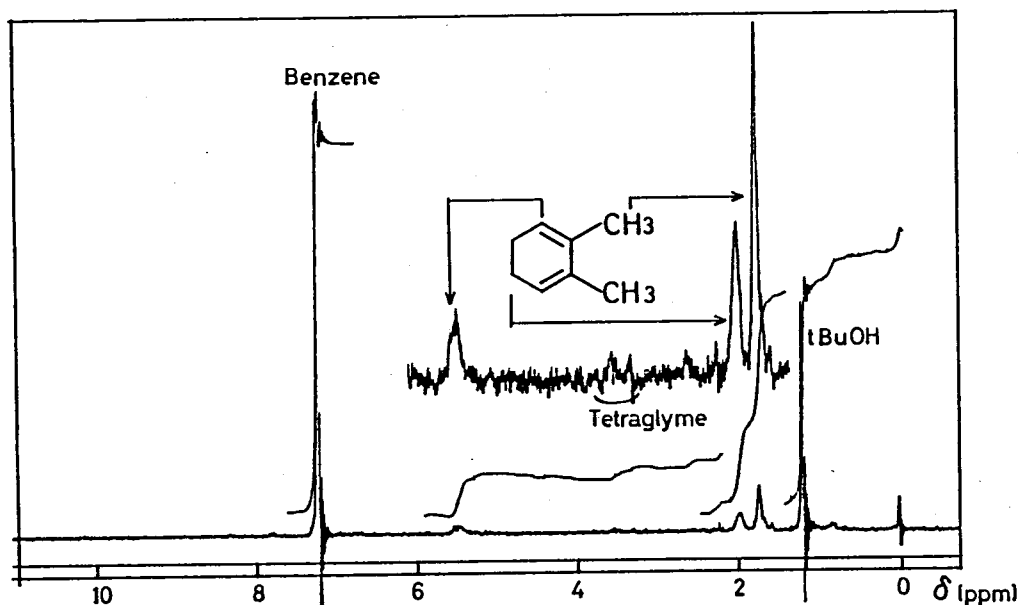
一方、Scheme-2.12に示した経路は、Backerにより報告された Wittig 反応を用いるものである。^{2.26)} すなわち、1,4-ジブロモブタンから出発し、二段階にわけ、ふたつのトリフェニルホスフィンを導入し、ビスホスホニウム塩50を得た。^{2.27)} この時、ジブロミドから、一段階でビスホスホニウム塩50に導くより、一旦、モノホスホニウム塩50を単離した方が、総収率は良いとの報告があり、今回は、これに従った（二段階で収率 86%）。

このビスホスホニウム塩50を高沸点溶媒テトラグライム (bp. 275.3°) 中、カリウム-αブトキシドを用いて、ビスイリドとし、減圧下生成するαブタノールを除いた後、ジアセチルと Wittig 反応を行なう。生成した41bは、テトラグライム溶媒から、減圧蒸留により分離した。^{2.26)} この時、目的とする41bと共に、水素引き抜き時に生じたαブタノールのうち、先に充分除去切れなかった分、及び、トリフェニルホスフィニル由来すると考えられるベンゼン、更に少量のテトラグライムが蒸留されて来る。これらの比は、たとえば、Fig.-2.4に示した様に、¹H-NMRを測定し、その積分強度から算出することが出来た。

この様な操作により、ビスホスホニウム塩50から、15~20 wt.% の純度のジエン41bが、純度を考慮した収率 15~20% で得ることが出来た。この混

2.26) K.B.Baker, Synthesis, 238 (1980)

2.27) A.Mondon, Ann., 603, 115 (1957)



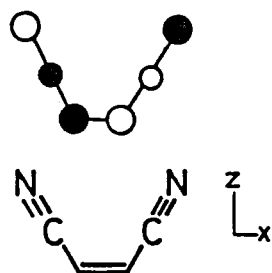
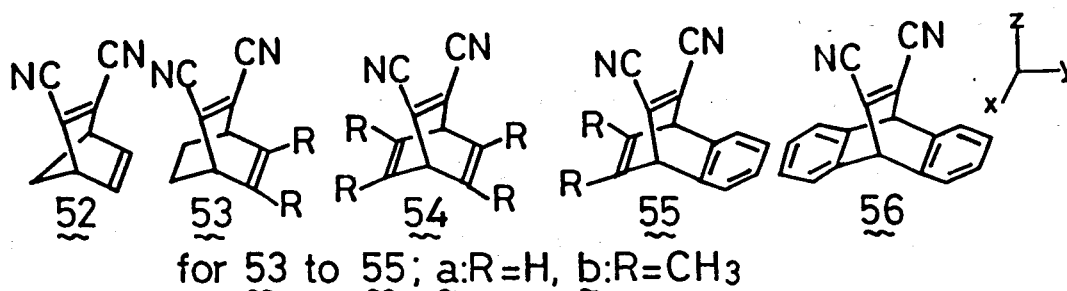
(Fig.-2.4) 60MHz ^1H -NMR of 2,3-dimethylcyclohexa-1,3-diene mixture. (diluted with CCl_4)

化合物は、そのまま水洗することにより、カーボナールを除くことが出来るが、本節で述べたキノンのDiels-Alder反応、及び、次節で述べる、ジシア/AセチレンとのDiels-Alder反応には、水洗することなく用いた。

3.2.3 ジシア/エチレンアセテーターとする化合物

前節で述べた架橋系分子内CT-化合物においては、CT-吸収帯がすべて、アセテータークロモフォア局在励起吸収帯と重なりあっていた。たとえば、TCNQについて見ると、その母核の最長波長吸収帯は、約400nmに現われ、これを組込んだ架橋系化合物系では、CT-吸収帯は、その長波長側に、肩として現われている。TCNQの場合、アセテーターとしての強さは、確かに強いのであるが、それ自身が、比較的大きなπ系であり、最長波長吸収帯も、比較的長波長領域に現われている。そこで、アセテーターとしての強さ、即ちLUMOの低さを犠牲にしても、局在励起吸収帯を短波長側にうつせば、CT-吸収帯が孤立する可能性がある。

以上に述べた様な観点から、文献既知化合物 53, 53a, 54, 55a, 56 のよう



(Fig.-2.5) LUMO of dicyanoethylene.
see Appendix 2

に、ジシア/エチレンをアセプターとする一連の化合物群^{2.28), 2.29)}について調べると、それらはすべて、分子内CT-遷移に基づくCT-吸収帯を示すことが報告されている。

そして、これらのうち53a^{2.28a)}だけは、アセプタークロモフォア局在励起吸収帯と、CT-吸収帯が重なりあっているが、他は、CT-吸収

帯が最長波長吸収帯として、ほぼ孤立していることが報告されている。

また、ジシア/エチレンは、Fig.-2.5 に示した様に、xz, yz-両方の面に反対称な、即ち AA (G_v-系)、或いは A (G_s-系) なる対称性となるLUMOを持つ(付録2 参照)。すなわち、LUMOの対称性に基づけば、TCNQと同じである。従って、52, 53 は、CT-相互作用が対称禁制となる軌道間でのCT-遷移を示す化合物である。また、54, 55 については、次章第3.1.3で述べるが、これらもまた、CT-相互作用対称禁制な軌道間でのCT-遷移を示す化合物である。56については、本論文では扱わないが、架橋系TCNQ化合物2aと同様に扱えるものと考えられる(第1.4 参照)。

また、52, 53, 53a, 54, 55a については、上述のとおり、既に合成されており、その電子スピン軌道について報告されている。しかし、本研究の目的の為に、報告されたデータだけでは議論を行なうに不十分であり、53b, 55b

2.28) a) R.C.Cookson and J.Dance, Tetrahedron Lett., 879 (1962)

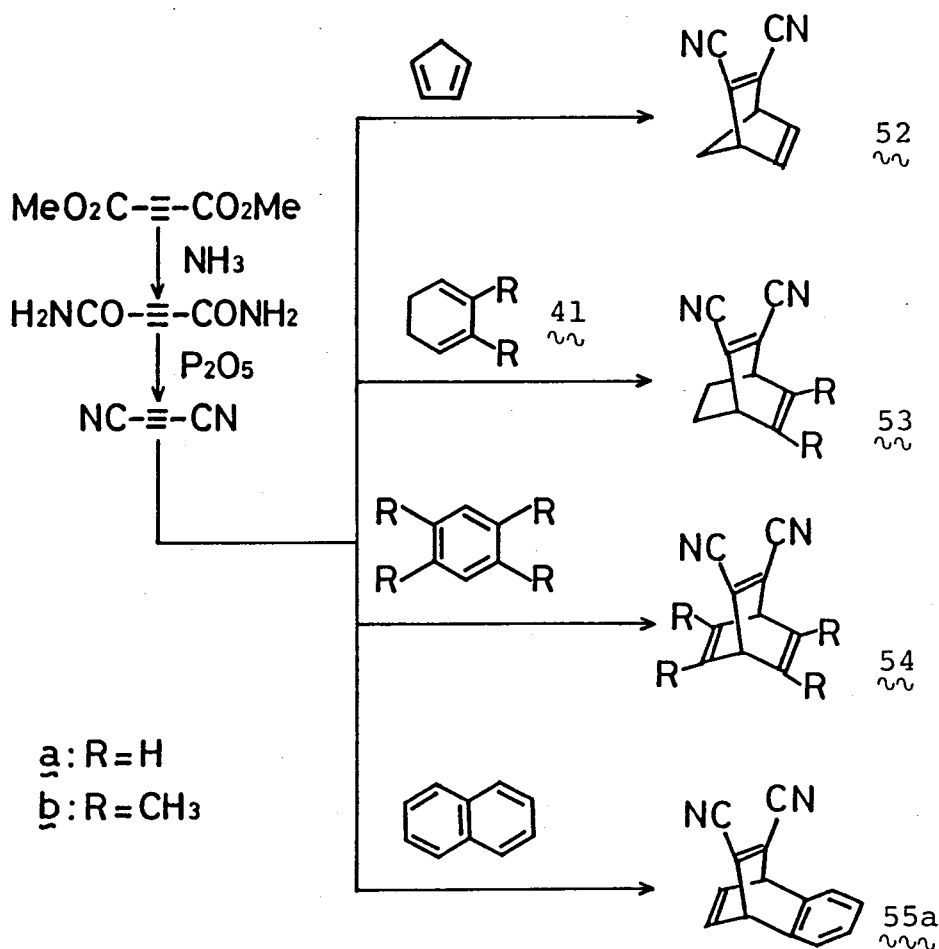
b) R.C.Cookson, J.Dance, and M.Godfrey, Tetrahedron, 24, 1529 (1968)

2.29) E.Cignak, Tetrahedron Lett., 3321 (1967)

も含めて合成することをした。

これらの合成は、既知化合物については、報告されている方法に従い、未知化合物 53b についても、同様の方法によった。また 55b については、同様の方法で行なったのであるが、次節 2.4 の頁で述べる。合成経路は、Scheme-2.13 に示した通りである。^{2.28), 2.29)}

すなわち、アセチレンジカルボン酸ジメチルエステル^{2.28b), 2.30)}を二段階の反応でジシアノアセチレンに導き^{2.31)}、これと各ジエンとの間で Diels-Alder 反応を行ない、目的物を得た。最適化した条件下のものであるが、これらの反応条件等を Table-2.3 にまとめた。これらの中で注釈を加えておく

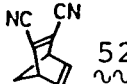
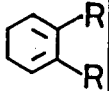
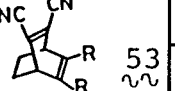
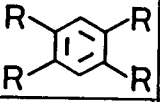
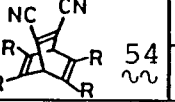
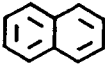
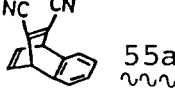


(Scheme-2.13) Diels-Alder reactions of dicyanoacetylene

2.30) a) E.H.Huntress, T.E.Lesslie, and J.Bornstein, Org.Synth., col.vol.4,329(1963) b) T.W.Abott, R.T.Arnold, and R.B.Thompson, ibid.,col.vol.2,10(1943) c) H.S.Rhinesmith, ibid.,col.vol.2,177(1943)

2.31) A.T.Blomquist and E.C.Winslow, J.Org.Chem.,10,149(1945)

(Table-2.3) Diels-Alder reactions of dicyanoacetylene

Diene	Product	Solvent	Condition	Yield [%]	
	 52 ~~~~	Hexane	0°, 15min. and then r.t., 1 hr.	90	
	 53 ~~~~	<u>a</u>	Hexane	r.t. 20.3 hr.*	96
		<u>b</u>	Bz-tBuOH	r.t. 1.5 hr.	90
	 54 ~~~~	<u>a</u>	---	r.t. 19 hr.**	61
		<u>b</u>	---	in sealed tube 150°, 15 hr.	14
	 55a ~~~~	CH ₂ Cl ₂	r.t. 24.5 hr.**	25	

a: R=H, b: R=CH₃

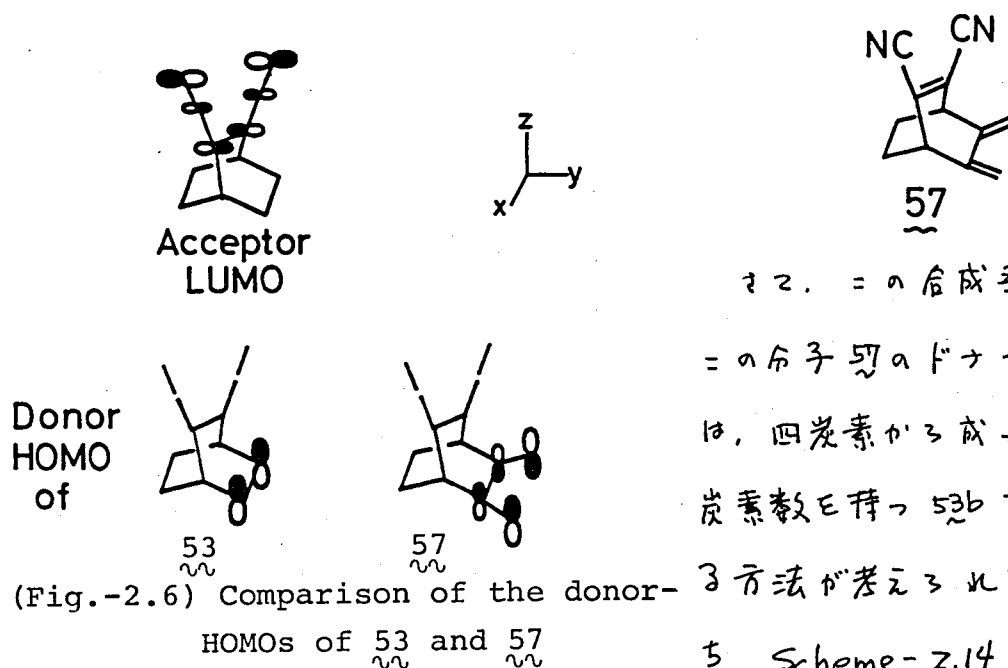
*; experimented by Hiroshi Yamamoto

**; AlCl₃ was used as catalyst

べきものは、ジエンとしてベンゼン及びナフタレンを用いた Diels-Alder 反応であろう。これらについては、ジシアロアセチレン 1 モルに対して、触媒として、約 0.5 モルの塩化アルミニウムを添加して反応を行なった。^{2,29)}

以上の様にして、CT-相互作用が対称禁制な軌道間での CT-遷移を示すモデル化合物について、合成することが出来た。物性等の詳細については、以降の章に記すが、これと比較する目的で、CT-相互作用対称許容な軌道間での CT-遷移を示す化合物を設計し、合成した。この分子設計については、本章の冒頭 §2.1 で紹介した“一般化”を用いれば、簡便に行なえる。

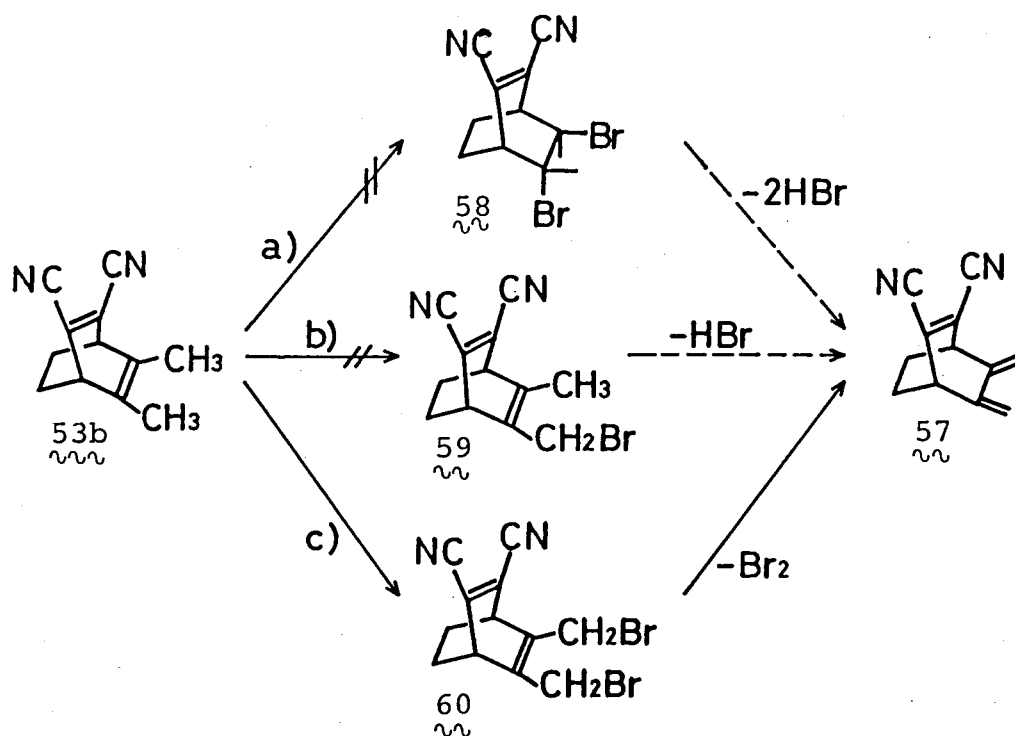
具体的には、上で得られた 52-55 のうちでも単純な 53 から出発して分子設計を行なった。すなわち、53 は、点群 C_s に属する化合物であるから、右軌道の対称性については、yz-面についての考慮すればよい。53 の HOMO は、この面に対して、S なる対称性を有している。そこで先の“一般化”からわかるように、これと逆の対称性、即ち A なる対称性となる HOMO を持つドナーを組み込めば、CT-相互作用が対称許容となる分子内 CT-化合物が設計できる。この様な HOMO を持つドナーとして、最も単純には、フラジエンが考えられ、これを組み込むと、57 なる具体的な分子となる(次頁, Fig.-2.6 参照)。



さて、この合成経路であるが、この分子 57 のドナー軌道モーフオは、四炭素から成る 2 あり、同じ炭素数を持つ 53b を出発原料とする方法が考えられる。すなわち、Scheme-2.14 に示した様に、

何らかの方法で 53b のドナー軌道モーフオの不飽和度をひとつ増やせば良いことになる。

これらの経路のうち、53b に臭素を付加させる試みは、分解物を与えるのみであった。また、NBS-過酸化ベンゾイルを用いるアリル位臭素化においては、臭素が一原子だけ導入された 59 のみを得ることは出来ず、59、60 の混合物を得るにとどまった。そこで、NBS の量を増し、53b に二原子



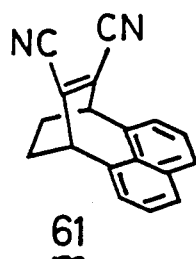
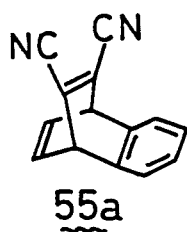
(Scheme-2.14) Synthesis of 57

の臭素を導入する = とを試みた。その結果、異なる臭素置換体、即ち、三原子、或いは、四原子アリル位に臭素が導入された化合物との混りが、比較的少ないものを、定量的に得ることが出来た。このことから、酢酸中、亜鉛を用いて脱臭素を行ない^{2,32)} 目的とする 52 を 77% の収率で得ることが出来た。

しかしながら、得られた 52 は、やや不安定な油状物であり、今回のモデル化合物に求められる条件を満たしてゐるとは言い難いものであった。すなわち 20 頁にまとめた条件の 4°, 良い単結晶が得られること、という項目を満たしてゐない。

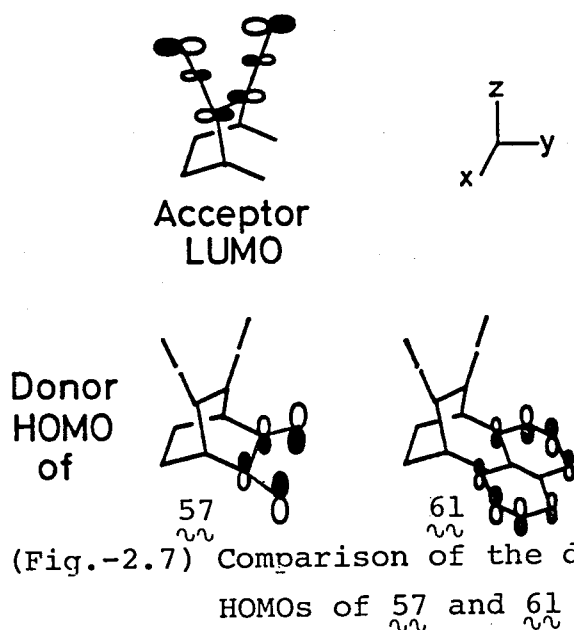
そこで、52 の不安定性について述べてみると、このものは、希薄溶液中では、比較的安定に存在するのであるが、濃縮状態においては、徐々に難溶性の固体を生じた。このような現象は、原料である 53b 等においては、見られなかつたことであり、恐らく 52 においては、比較的反応性に富む π -ジエン部分が関与した重合が起つてゐると思われる。

従つて 52 における不安定性を解消するには、ドナー- π ロモフォアを、より安定なものに代えれば良いことになる。この、より安定なドナーとして、たとえば、芳香族炭化水素が考えられる。事実ベンゼンをドナーとした



55a については、安定な結晶として得られる。そこで HOMO が、A なる対称性を持つドナーを探すと、たとえばナフタレンがある。これをドナーとして組み込み

異なる分子を考えると、ドナー-HOMO の ψ_2 -面に対する対称性は、A となる。すなわち、Fig.-2.7 に示した様に、その不安定性故に、モデル化合物として満足できなかった 52 と、今、分子設計した 61 は、ドナー-HOMO、アクセプター-LUMO の対称性について見る限り、同じ組合わせとなる。従つて、軌道

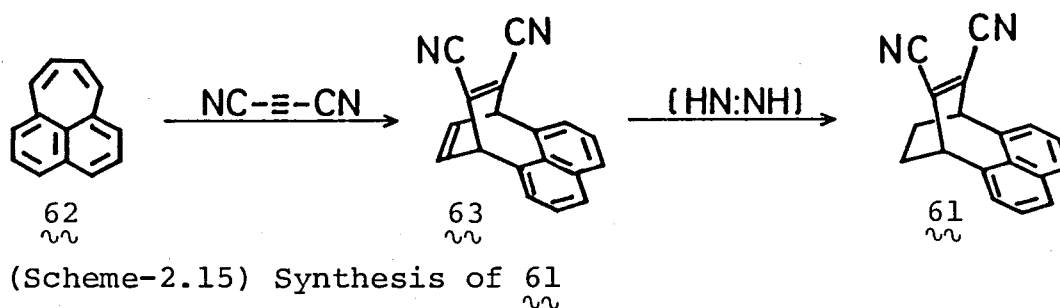


対称性の観点からは, 61 においても, CT-相互作用対称許宿な軌道面での CT-遷移が観測されることが期待できる。

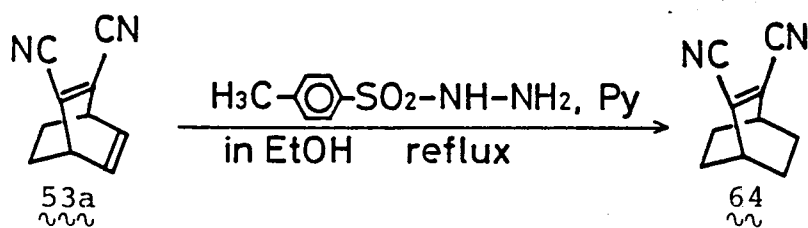
さて, 61 の合成方法であるが, ジシマ / アセチレンを用いた, Diels-Alder 反応にて, 2 架橋系を構築する方法を考えると, Scheme-2.15 の方法が考えられる。

の場合, 出発原料である フライアジエン, 62 は, その合成経路は長いものではあるが, 既知化合物である。^{2,33)}

Scheme-2.14 について説明をしておく。 フライアジエン, 62 に対し, 2.5 当量の ジシマ / アセチレンを無溶媒, 室温に 2 晩反応させ, 12% の収率で付加体 63 を得た。 この付加体の, エタノール架橋を還元すれば, 目的物である 61 が得られる。 この還元を行うべく, 先に 22 → 23 (Scheme-2.4, 23 頁参照) なる還元を用いた, アゾジカルボン酸塩を用いる方法^{2,11)}を試み



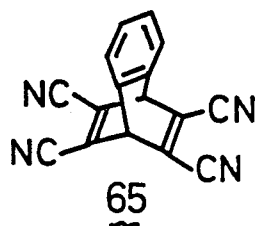
- 2.33) a) I. Murata and K. Nakasuji, Tetrahedron Lett., 47(1973)
 b) R.M. Paguni and C.R. Watson, ibid., 59(1973) c) I. Murata, K. Nakasuji, and H. Kume, ibid., 3405(1973) d) V. Boeckelheide and G.K. Vick, J. Am. Chem. Soc., 78, 653(1956) e) J. Meinwald, G.E. Samuelson, and M. Ikeda, ibid., 92, 7604(1970)
 f) J.E. Shields, D. Gavrilovic, J. Kopecký, W. Hartman, and H.-G. Heine, J. Org. Chem., 39, 515(1974) g) R.H. Mitchell, B.N. Ghose, and M.E. Williams, Can. J. Chem., 55, 210(1977)



(Scheme-2.16) Diimide reduction of ethano-
bridge of 53a^{2,34)}

たが、原料を回収するにとどまった。しかし、同じジイミド還元^{2,34)}の範
ちゅうに入る、トシルヒドラジン-ヒリジン系を用いる方法^{2,23a,b)}を行な
たところ、70%の収率で、目的とする⁶⁵を得ることが出来た。この方法
はまた、Scheme-2.16に示した様に、53aのドナー-アクセプターである、エ
テリ架橋を還元することにも用いた方法である^{2,34)}。

§2.4 Tetracyanide (2,3-benzo-5,6,7,8-tetracyano-bicyclo[2.2.2]octa- 2,5,7-triene) の合成



Tetracyanide, 65, は、その詳細について、本論文では触れない
が、“一般化”の応用を目的に合成した。==2”は、このものを標的
化合物として行なった合成反応についての記す。

まず、この分子⁶⁵を見ると、bicyclo[2.2.2]octane骨
格のうち、ひとつは、ベンゼン環であるが、架橋部分のすべてが、二重結合
となっている。ところが、bicyclo[2.2.2]octane骨格からの vic-脱離
反応は、一般に比較的困難である^{2,35)}。従って、⁶⁵の合成に際して、架橋
形成後に、二重結合を導入することは、得策とは考えにくい。

また、一旦、架橋系分子を構築した後、そこに新たな置換基を導入する＝

2.34) 山本 宏 君の実験

2.35) J.March, "Advanced Organic Chemistry (2nd. ed.)"
McGraw-Hill Inc., New York(1977) Chapt.17

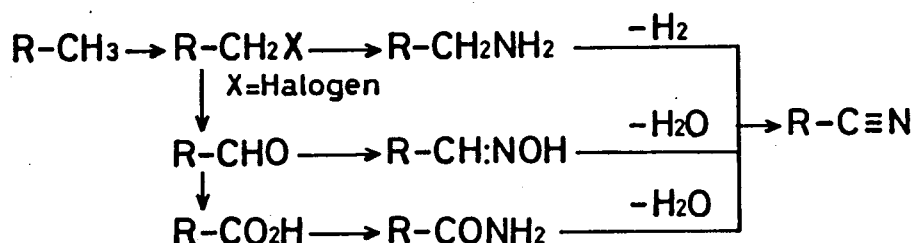
とは、得策であるとは言えない。これは、架橋系分子においては、たとえば、Wagner-Meerwein 転位のように、架橋部分にカルベニウムイオン中心を発生させることにより、骨格転位の起る可能性があるからである。^{2,36)}

従って、この様な事態を避ける為、Tetracyanide, 65 の合成においては、bicyclo[2.2.2] 骨格を構築する時、それ以前に後々シア基に導けるような側鎖を組み込んでおくことを考えた。

さて、この側鎖として、どのようなものを持って来れば良いかを考える。合成中間体の架橋部分そのものに対する反応は避けて通るという考え方と、最終的には、シア基に誘導するという観点から、側鎖のつけ根は炭素原子を持って来ることになる。即ち、最も単純には、メチル基を側鎖に持って来ることになる。

そこで、シア基の一般的合成法のうち、メチル基から、これを導く方法をまとめると、基本的には Scheme-2.17 のようになる。^{2,37)} この Scheme は、最終的には、シア基炭素となる炭素の酸化状態と関連づけてまとめたものであるが、それら中間体はすべて、メチル基から導びかれ得るはずのものである。

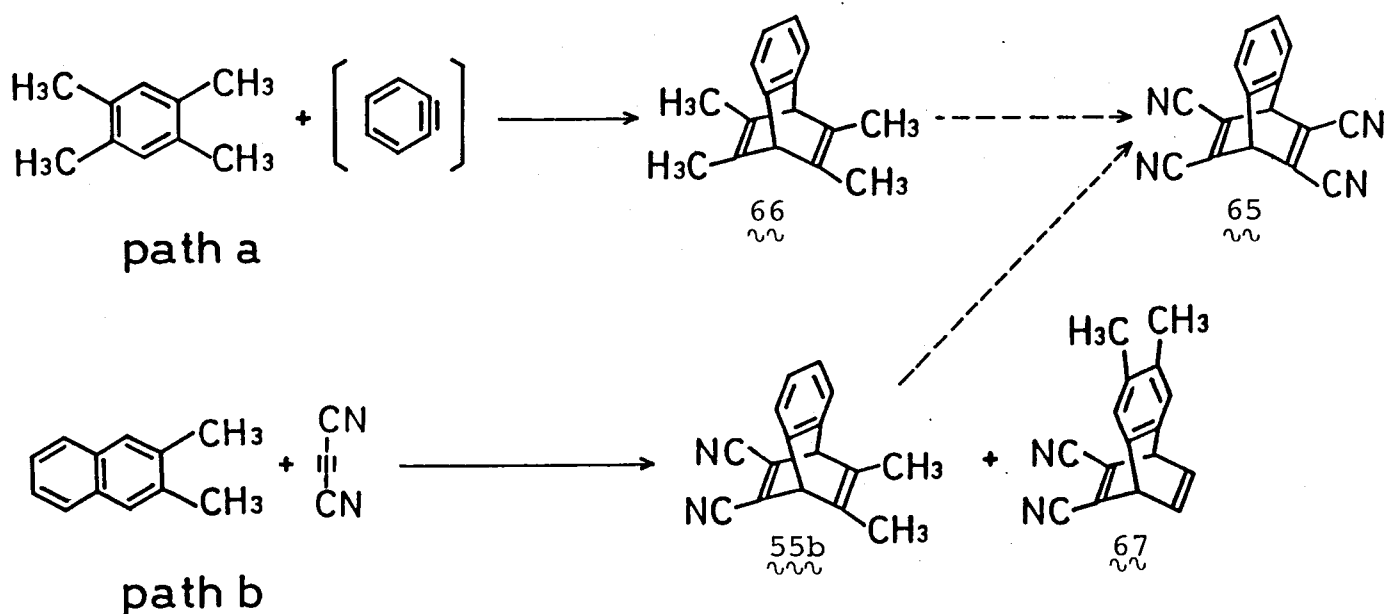
一方、架橋系構築時に Diels-Alder 反応を用いるのであれば、ジエン側にメチル基を導入しておくことは、その誘起効果により、この反応を促進させることにもなる。



(Scheme-2.17) Synthesis of cyano group

2.36) ref. 2.35) Chapt.18, p.979

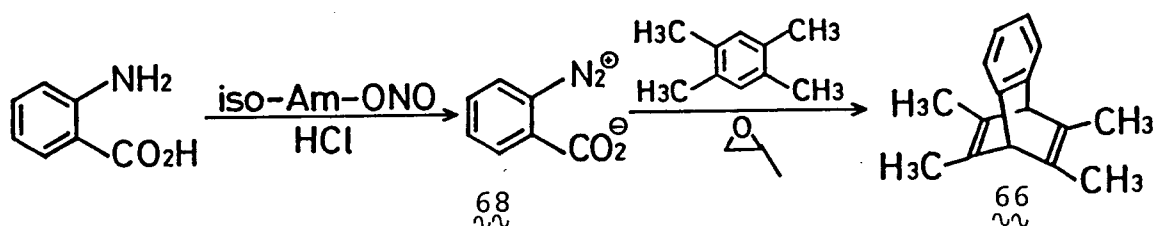
2.37) K.Friedrich and K.Wallenfels, "The Chemistry of the Cyano Group" John Wiley & Sons, New York(1970) Chapt.2



(Scheme-2.18) Diels-Alder reaction for synthesis of Tetracyanide 65

以上のようなことを考えあわせると、大筋として、Scheme-2.18に示したような合成経路が考えられる。このうち path a は、市販のジュレンと、無置換ベンザインという組み合わせによる反応であり、収率が良ければ、総という合成中間体が、比較的大量に得られる方法である。ただし、後々、側鎖である四つの置換基すべてをシアノ基に変換することになる。一方、path b は、ジシアノアセチレンが、ジエニールであり、このものは、実験室的には、大量合成が困難である。従って、中間体 55b の大量合成が出来にくいという不利な点を持つ。またこの場合更に、Diels-Alder 付加物は、55b とその異性体 67 の混合物となる可能性が大きく、最悪の場合、分離できなくなる可能性もある。ただし、この path b において、官能基変換を要する置換基の数は、二個であり、path a のそれが四個であるのに対し、この点では有利であると思われる。

さて、実際の合成は、まず path a から試みた。すなわち、Scheme-2.19に示した様に、市販品のアントラニル酸から得られる、ジブチル塩、68を一旦単離し、これとジュレンとのDiels-Alder反応を行なった。^{2.9)} この時、幾通りかの条件について検討した。その中で、最も収率よく、付加体、69を与えりものは、一般には、ジブチル塩の熱分解を促進する為



(Scheme-2.19) Synthesis of $\underline{66}$. Not practical

添加するフロロレンオキシド^{2,38)} そのものを溶媒とする方法であった。

しかし、この条件下でさえ、収率は、¹H-NMR(60MHz)を用いて算出したところ約4%であった。更に、このものは、生成した絶対量が未反応のジユレンに比べて、極端に少なく、純粋に単離することが出来なかった。

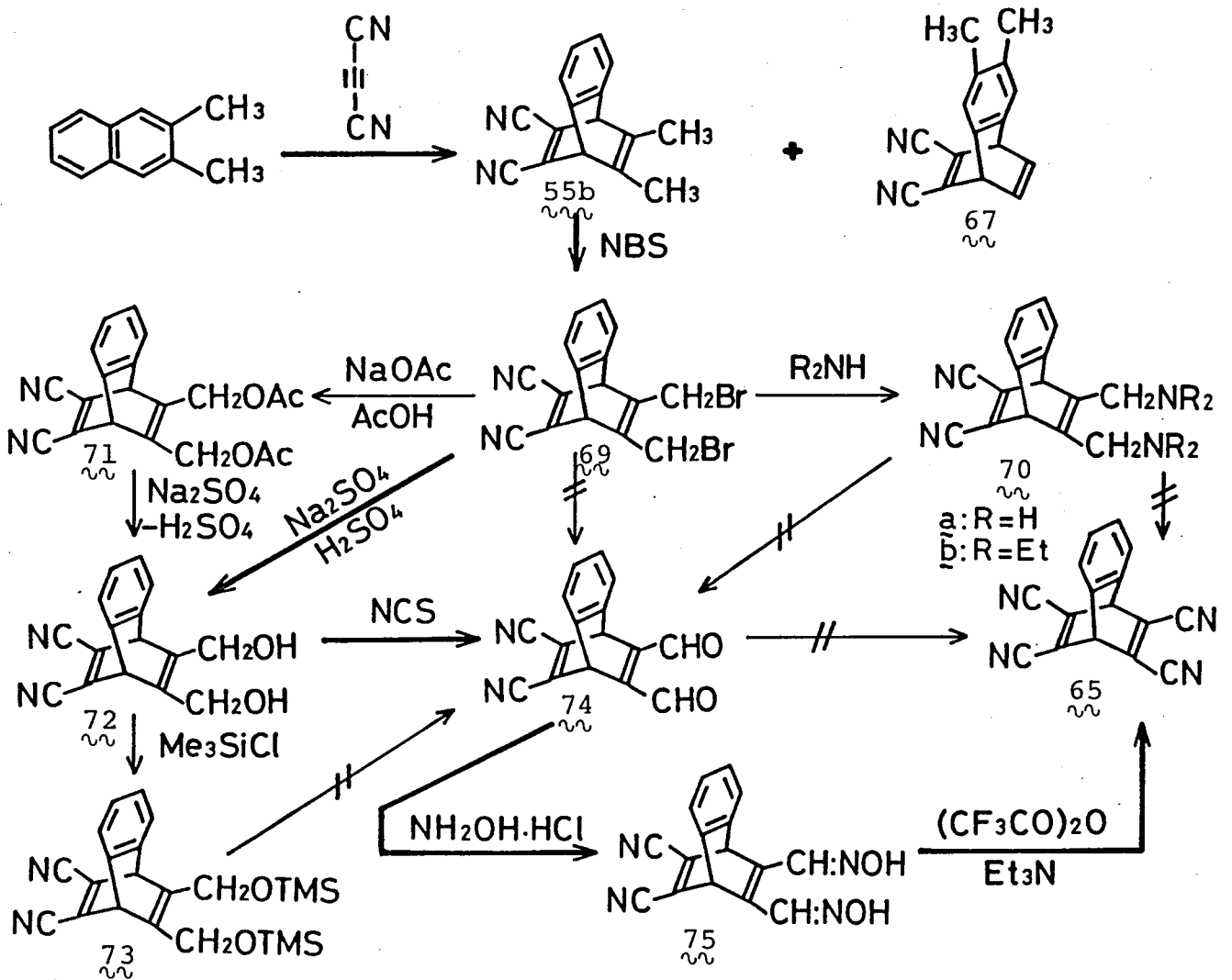
以上のことから、Scheme-2.18, path bを試みることにした。この場合、先にも述べた様に、中間体55bの大量合成が困難であるという不利な点があり、かつ側鎖の官能基変換について、いくつかの難点もあり、総収率としては決して良いものではなかったが、次頁、Scheme-2.20に示した経路により、Tetracyanide, 65を得ることが出来た。

お一段目、Diels-Alder反応の段階は、ジエンとして、2,3-ジメチル+7タレンを用いている。この場合、ふたつのベンゼン核のうち、メチル基による誘起効果を考えれば、これが置換している環の方がより活性である^{2,39)}。従って、予想される生成物55b, 66のうち、今目的としている55bを収率良く得る為には、よりおたやかな条件下反応を行なうことが必要であると考えられる。そこで、若干の条件検討を行ない、55bの収率向上を計った。その結果、ジシアノアセチレンに対し、1.2当量の2,3-ジメチル+7タレンを用い、封管中、110~120°C、三日間加熱することが、最も収率良く55bを与えることがわかった。ところで、55bと共に、何なる付加体も生成するが、¹H-NMR(60MHz)より求めた兩者の比は、上述の条件下、

2.38) R.W.Hoffmann, "Dehydrobenzene and Cycloalkynes" Academic Press, New York(1967) Chapt.1, p.74

2.39) a) ref. 2.35) Chapt. 15, reaction 5-51 p.761

b) K.B.Wiberg and M.J.O'Donnell, J.Am.Chem.Soc., 101, 6660 (1979)

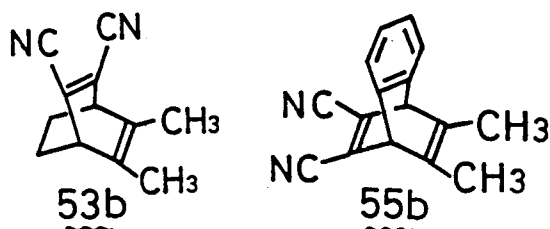


(Scheme-2.20) Synthesis of Tetracyanide 65

85:15 であることがわかった。これは二者は、高速液体クロマトグラフィーカスリクロマトグラフにおいて分離するものの、TLC上では、全く分離しなかった。しかしながら、エタノールを用いて分別再結晶を行うことにより、目的とする 55b を単離することが出来た（収率 41%）。

次に、側鎖であるメチル基に対する官能基変換であるが、42 頁、Scheme-2.17 に示したどの経路を辿るにしろ、より酸化された状態へ導く必要がある。その中で、最もおだやかな条件で反応を行なえるのは、アリル位のハロゲン化であると考えられる。そこで、付加体 55b に対して、NBS を用いた臭素化を試みた。しかし、四塩化炭素中、1.2 当量程度の NBS、及び、その 1/10 重量程度の反応開始剤と共に加熱還流するという条件下では、全く反応せず、原料回収に終わった。この時、反応開始剤としては、過酸化ベンゾイル

イル (BPO), アゾビスイソブチロニトリル (AIBN), α -ブチル過安息香酸 (BPB) の三種^{2.40)}を試みたが、いずれも結果は同じであった。しかし、この条件で、ほとんどの原料が回収されることから、更に厳しい条件下での反応を試みた。すなわち、1,1,2,2-テトラクロルエタン (沸点 146.5°) 中、55b と、1.1 当量の NBS と加熱還流した。その結果、収率は、39% と、あまり良くないものの、臭素化体⁶⁹を得ることが出来た。この場合、前述の三種の反応開始剤は、いずれもこの反応条件下それぞれ自身の分解速度が速すぎると考えられたため、添加することなく反応を行なった。



理由は、現在、明らかではないが、前節で述べた 53b が容易にアリル位の臭素化を受ける事 (38 頁, Scheme-2.14 参照) に対し、今述べた 55b が同じ反応に対し

2, かなり抵抗するということに注目すべきことであると思われる。

ところで、分別再結晶による付加体 55b の単離時の損失を考慮し、これと、その異性体⁶⁹の混合物に対し、そのまま臭素化を行ない、これらふたつの反応性の差、或いは、それぞれから生成する臭素化体のカラムクロマトグラフィー等における挙動の差異を用いて分離することを試みた。具体的には、付加体 55b とその異性体⁶⁹の混合物に対し、合計モル数の 2.2 倍モルの NBS を用い、先と同じ条件下、臭素化を行なった。その結果、付加体 55b は、先と同様アリル位が臭素化され、目的の⁶⁹を与えるが、異性体⁶⁹からは、構造不明の物解物しか生じなかった。この方法では、異性体⁶⁹から、そのベンジル位臭素置換体を得ることは出来なかったが、実質的に、目的とする臭素化体⁶⁹の総収率を向上させることが出来た。

次に、臭素化体⁶⁹から、最終目的物⁶⁵を、最短の経路で導くことを考えた。すなわち、ジアミン 70a (R=H) を用いる方法である。

この時、臭素化体のふたつのフロモチル基は、近接しあ、た位置にあり、一方のフロモチル基への試薬からの攻撃を惹起する時、他方は、それに立体障害を与えるものと考えられる。実際、立体障害のないハロゲン化アルキルから、一級アミンへの変換に用いられる、ヘキサメチルトトラミン (HMT)^{2.41)}を、臭素化体⁶⁹に作用させても、ジアミン 70a を得ることは出来なかった。しかしながら、より単純な方法、即ち、エタノール-水混合系中で、アンモニアという小さな試薬を作用させた所46%の収率でジアミン 70a と考えられる生成物を得た。^{2.42)} ただし、このものについては、充分な精製を行な、つまり、質量分析においても分解する為、完全な構造決定は行な、ていない。現在のところ、このジアミン 70a の構造を支持するデータは、60MHz-¹H-NMR、及び、IRスペクトルのみである。

いずれにせよ、このジアミン 70a と考えられるサンツールについて、四鉛化鉛の存在下、ベンゼン中加熱還流を行なう^{2.43)}、或いは、塩化銅(I)の存在下、シリジン中、酸素雰囲気下室温に2かくはんする^{2.44)}等の反応を試みたが、Tetracyanide 65は、生成しなかった。^{2.45)}

これらの反応を行な、た時、反応混合物から得られる有機溶媒に可溶性成分の大半は、構造不明のものであった。それらの中で、得られる量は少ないものの、唯一構造の同定でできたものは、2,3-ジシアノナフタレン、76であ

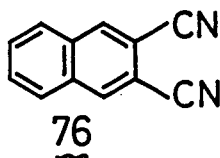
2.41) A.T.Bottin, V.Dev, and J.Klinck, Org.Synth., col.vol. 5, 212(1973)

2.42) F.C.Whitmore and D.P.Langlois, J.Am.Chem.Soc., 54, 3441 (1932)

2.43) A.Stojiljković, V.Andrejević, and M.Lj.Mihailovi, Tetrahedron, 23, 721(1967)

2.44) a) T.Kametani, K.Takahashi, T.Osawa, and M.Ihara, Synthesis, 245(1977) b) C.Jallabert and H.Riviere, Tetrahedron Lett., 1215(1977)

2.45) Review for preparation of nitriles from amines, see M.S.Gibson, "The Chemistry of the Amino Group" Hohn Wiley & Sons., New York(1968) Chapt.2, p.37



った。この中については、得られた量も少なく、完全な構造決定は行なえなかつたが、60 MHz, $^1\text{H-NMR}$, IR, 質量分析 (EI法) の各スペクトルにおいて、この構

造を支持する結果が得られた。

以上の結果を考へ、一般的な合成法に立ち戻り、合成全路を再検討した。すなわち、上述の全路で行き詰ま、たアミンからの脱水素反応を避ける為、側鎖のメチル基を、より酸化した状態まで加工しておくことを考へた。

この時、メチル基を、どのように加工しておくかであるが、42頁, Scheme-2.17 に示したとうり、アルデヒド、或いは、カルボン酸まで酸化すれば、脱水素反応を用いることなく最終目的物、Tetracyanide へと導けるはずである。

この時、中間体として、アルデヒドとカルボン酸、いずれを主とするかの選択であるが、付加体 55b の段階からすでに、多量のサニカルを得ることは、困難である。従つて、生成物の同定、精製について考えると、一般の有機溶媒に対して、より溶解度が大まといと考へられるアルデヒドを経る全路が有利

である。すなわち、カルボン酸では困難と考へられる $^1\text{H-NMR}$ の測定、カウプリマトグラフによる精製等が、アルデヒドにおいては、より簡単に行なえるものと予想される。

このような観点から、アルデヒド、74 を経る全路を検討した。具体的には、臭素化体、69 に対し、重クロム酸イオン、 CrO_5 , 或いは、2-ニトロプロピオンを用いて酸化し、直接アルデヒド 74 に導くことを試みた。

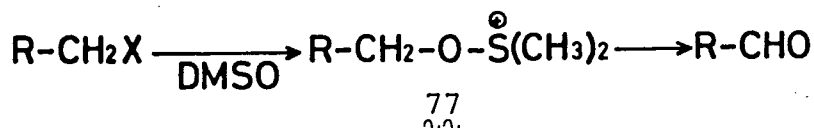
まず、重クロム酸ビステトラフルオロボラート、 $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を、クロロホルム中、室温にて臭素化体 69 に作用させた^{2,46)}。しかし、この反応の生成物中には目的とするアルデヒド 74 は含まれておらず、大半が構造不明の分解物であった。その中で、唯一構造が決定できる成分として少量な

2.46) a) D.Landini and F.Rolla, Chem. & Ind., 213 (1979) b) E.Santanielle and P.Ferraboschi, Synth. Commun., 10, 75 (1980)

から, 2,3-ジシアノブタレン, 76 が含まれていた。報告によれば, この試薬は, 塩化ベンジルをベンツアルデヒドにまで酸化するとされている。

しかし, 一般に重クロム酸イオンは, 芳香族炭化水素側鎖を酸化し, カルボン酸に導く目的で使用される程, 強い試薬である。^{2.47)} 従って, 今回用いたアンモニウム塩も酸化力が強く, 機構はわかっていないが, その故に目的とするアルデヒド, 77 はなく, 構造不明の分解物を与えたものと考えた。

そこで, 次に, よりおだやかな酸化剤として, DMSO を用いる方法を検討した。すなわち, Ganem の報告^{2.48)} に従い, 臭素化体, 69 を DMSO 中, テトラフルオロホウ素化銀の存在下, 室温に2かくはんした。この DMSO による酸化反応の機構は, Scheme-2.21 のように考えられ, 銀塩は, 触媒である。しかし, この場合も, 目的とするアルデヒド, 77 を得ることは出来ず, 重クロム酸イオンを用いた時と同様に, 少量の 2,3-ジシアノブタレン, 76 を含む分解物を得るにすぎなかった。



(Scheme 2.21) Mechanism of oxidation with DMSO

以上述べた反応について, この段階で大まかに考え直してみると, 以下のことがわかった。まず, 付加体 55 を得る為に行なった Diels-Alder 反応では 110~120°, これから, アリル位の臭素化を行なった NBS との反応は, 約 145° という比較的高温条件下のみのものである。しかし, 確かに収率は良くなかったものの, bicyclo[2.2.2] 骨格は生き残り, 目的生成物を与えている。また, 室温下の反応ではあるが, 臭素化体, 69 からジアミン 70a の反応では, アンモニウム程度の塩基に対しても bicyclo[2.2.2] 骨格は崩壊していない。

ところが, ジアミン 70a から Tetracyanide, 65 へ導くようにした反応, だが,

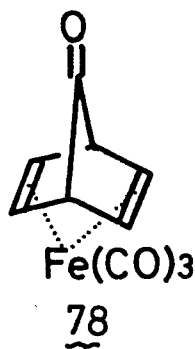
2.47) ref. 2.35) Chapt.19, p.1098

2.48) B.Ganem and R.K.Boeckman, Jr., Tetrahedron Lett., 917 (1974)

臭素化体,⁶⁹ から, ジアミド, ⁷⁴ へ導くことができた反応では, 室温下, 或いは, たかたか, ベンゼン中加熱還流するという条件で分解が起っている。

そして, 生成物の大半は構造不明のものであるが, 必ず少量の 2,3-ジシアノナフタレン, ⁷⁶ を含んでいた。すなわち, 架橋が切れ, 形式的に retro Diels-Alder 反応を起した生成物を与えている。

そこで, これら目的物を得られなかった反応について共通点を考えてみる。すると, 反応混合物の pH は, 酸性から中性, 塩基性のすべての場合が含まれており, この点に関しては共通点は見られない。しかし, 用いた試薬を考えると, ジアミン, ^{70a} に対しては, $Pb(OAc)_4$, ⁷⁴, $CuCl$, 臭素化体⁶⁹ に対しては, $(Bu_4N)_2Cr_2O_7$, $AgBF_4$ とすべて重金属を含んでいる。これらの金属は, 周期律表上ほとんど関係のない位置にあり,^{2,49)} 統一的に原料である架橋分子の分解過程を解釈することは出来ない。しかし, すべて, 第4周期以降のものはかりである。このように, さまざまな原子につ

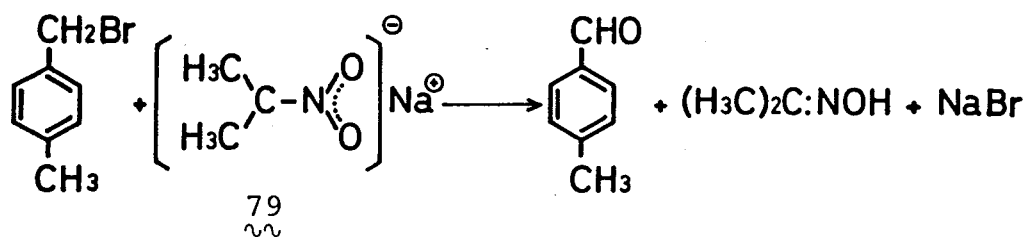


いては, たとえば, ⁷⁸ のようなビシクロ系化合物との π -錯体^{2,50)} が単離されている。すなわち, 上で述べた試薬に含まれる重金属は, ⁷⁸ の化合物中における鉄原子のようなかたちであるかどうかはわからないが, 原料として用いたジアミン^{70a}, 或いは, 臭素化体,⁶⁹ のエタノール架橋と何らかの相互作用を行なえるものと考えられる。従って, 実験的, 理論的な

証拠は無いのであるが, これら重金属を含む試薬を, 片回報からしている系, 即ち, ふたつのエタノール架橋を持つ bicyclo[2.2.2]系に作用させることは, 架

2.49) Pb, 原子番号 82, 第6周期 IVb 族, Cu, 原子番号 29, 第4周期 Ib 族
Cr 原子番号 24, 第4周期 VIa 族, Ag, 原子番号 47, 第5周期 Ib 族
更に後述の Mn については, 原子番号 25, 第4周期 VIIa 族。

2.50) a) J.M.Landesberg and J.Sieczkowski, J.Am.Chem.Soc.,
90,1655(1968) b) Fe, 原子番号 26, 第4周期 VIII 族
see also, c) M.I.Bruce and M.Z.Iqbal, J.Organometallic
Chem.,17,469(1969) d) M.Z.Iqbal, Pak.J.Sci.Res.,24,
299(1972) Chem. Abstr. 82,86 375d



(Scheme-2.22) Oxidation with the anion of 2-nitropropane
橋系の開裂を促進させるものと思われる。

さて、この考え方に従って、重金属原子を含まない試薬を用いて反応を行なうことを考えた。まず、臭素化体⁶⁹から直接にアルデヒド⁷⁴に導く方法として、2-ニトロプロパンのアニオンを用いる方法を試みた。^{2.51)} この方法は、Scheme-2.22 に示したように、2-ニトロプロパンから得られるアニオン⁷⁹にある、ニトロ基の酸素を基質に与えるものである。^{2.51a)} 文献の方法に従い、乾燥エタノール中、臭素化体⁶⁹に、2-ニトロプロパンのアニオンを、室温にて作用させた。しかし、この反応においても、少量の、2,3-ジシアノナフタレン⁷⁵を含む分解物を与えるのみであった。この結果は、重金属原子のみならず、極端に強い塩基性条件下においても、今報から得られる架橋系分子の開裂が起きることを示していると解釈されよう。

さて、臭素化体⁶⁹から、直接アルデヒド⁷⁴に導くことは、二重に柵上げられ、一旦、別の官能基に変換した後、アルデヒド⁷⁴に導くことを考えた。

この考え方のひとつとして、まず、先に述べたように、臭素化体⁶⁹にアミノ基を導入することが可能であったことより、以下の経路を試みた。すなわち、アミンを酸化してアルデヒドに導く方法を用いた。この時、ジアミン^{70a}については、前述(47頁)の様に、その構造にやや不確定な所もあり、ジエチルアミンと臭素化体⁶⁹より得られるビスジエチルアミノ体^{70b} (R=Et)を用いることにした。ビスジエチルアミノ体^{70b}については、元素分析等は行なわれなかったが、カラムクロマトグラフィーにより精製するこ

2.51) a) H.B.Hass and M.L.Bender, J.Am.Chem.Soc., 71, 1767 (1949)

b) H.B.Hass and M.L.Bender, Org.Synth., col.vol.4, 932
(1963)

とが出来, $^1\text{H-NMR}$ (60MHz), ^{13}C , IR スペクトルの情報のみから, 構造はほぼ確実に予想したものと一致していると考えられた。そして, このジスジエチルアミン体, 70b に, ベンゼン中 BPO を作用させた。^{2.52)} 室温では, 何の反応も進行しなかった。反応混合物を加熱還流させた所, 目的のアリシド, 74 は得られず, 分解物のみを生じた。

そこで, より基本に帰り, 直接アリシドを合成するのではなく, まず側鎖に酸素原子を導入することを考えた。すなわち, 臭素化体, 69 に対して, その側鎖のメチレン水素はさておき, まず臭素を酸素に置きかえることを考えた。

最も単純には, 炭素-臭素結合を加水分解し, アルコールに導くことが考えられる。そして, この様な反応は, 一般には塩基性条件での反応となる。^{2.53)} しかし, ここでは原料とする臭素化体, 69 にはシアリ基が存在し, 塩基性条件下, こちらの加水分解が起る可能性が大きい。事実, 水-エタノール中, 炭酸水素ナトリウムと, 臭素化体, 69 を加熱還流したところ,^{2.54)} 分解物のみを得られたが, その IR スペクトルにはニトリルの吸収帯が見られなかった。そこで, 酸性条件下, 炭素-臭素結合を切断することを考えた。まず, 確実に酸素原子を導入し, かつ生成物の構造を決定する目的で, アセテート, 71 の合成を試みた。これは, アルコール, 72 が, おそらく一般の有機溶媒に対して難溶性であり, $^1\text{H-NMR}$ による確認が行ないにくいと予想された為である。具体的には, 酢酸ナトリウムの存在下, 臭素化体, 69 を, 酢酸中加熱還流することにより, 98% の収率でアセテート, 71 を得た。^{2.55)}

さて, この様にして得たアセテート, 71 は, $^1\text{H-NMR}$ (60MHz), ^{13}C , IR ス

2.52) D.Buckley, S.Dunstan, and H.B.Henbest, J.Chem.Soc., 4901 (1957)

2.53) ref. 2.35) Chapt.10, p.341

2.54) P.J.Ashworth, G.H.Mansfield, and M.C.Witing, Org.Synth., col.vol.4, 128 (1963)

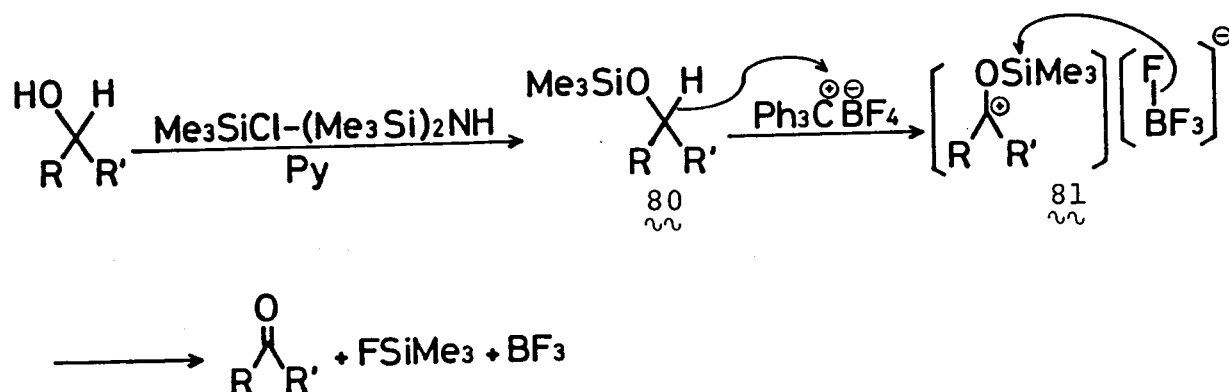
2.55) W.W.Hartman and E.J.Rahrs, Org.Synth., col.vol.3, 650 (1955)

へうトルにより、構造を確認したのであるが、このアシル基を切断して、はじめ、目的とする中間体、アルコール, 72 となる。この手法としては、矢張り、塩基性条件を用いることは危険と考えられる。そこで、希硫酸を加えたエタノール中、アセト, 71 を加熱還流したところ、50% の収率でアルコール, 72 を得ることが出来た。このもののについては、IR スペクトルにより水酸基及びニトリルの存在を確認した後、重アセトニトリル中の¹H-NMR (60 MHz) を測定し、構造を確認した。

そこで、より収率良くアルコール, 72 を得る目的で、直接臭素化体, 73 を加水分解することを試みた。この場合、先に述べた様に塩基性条件は用いない。いくつかの条件を検討した結果、硫酸ナトリウムの存在下、希硫酸を含むアセトニトリル中、臭素化体, 73 を加熱還流することにより、目的とするアルコール, 72 を、73% の収率で得ることが出来た。すなわち、この方法に依り、先のアセト, 71 を至る方法 (二段階、収率 49%) よりも良い収率で目的物を得ることが出来るようになった。

次に、これから、脱水素を行ない、アルシド, 74 を得ることが出来れば、あとは、オキシム, 75 を至り、最終目的物、Tetracyanide, 76 へ導けば良いのである。

この様な、アルコールからの脱水素反応として、おだやかな条件下進行する例として、テトラメチルシリルエーテルを中間体とする方法が Jung によって報告されている。^{2,56)} この反応の機構は、次頁、Scheme-2.23 にまとめられた様に報告されている。そして、これらの反応は、原報において報告されている基質については、すべて室温にて進行している。そこで Jung の方法に従いアルコール, 72 をテトラメチルシリル化すると、71% の収率で、エーテル, 72 を得ることが出来た。しかし、このテトラメチルシリルエーテル, 72 に対して、塩化メチレン中、トリチルフルオロボレートを経過して作用さ



(Scheme-2.23) Mechanism of dehydrogenation in Jung method

せでも何ら反応は起らず，加熱還流した所，分解物のみを得られた。

そこで，この様な回り道をせず，アルコール，72から直接脱水素反応を行ない，アルデヒド，74を得ることを考えた。しかしこの時，先にも述べた様に，重金属を含む試薬の使用は好ましくないとと思われる（50頁参照）。一方で，Diels-Alder反応の付加体 53 のアリル位置臭素化を行なう反応においては，NBSの存在下，かなりの高温条件で，目的生成物を得ている（46頁参照）。このようなことから考え，アルコール，72の脱水素反応にはNBSより酸化力の強いNCXとピリジンの組合わせを用いることを試みた。^{2.57)} すなわち，アセトニトリル中，NCX-ピリジンと共にアルコール，72を加熱還流することにより，目的のアルデヒド，74を得ることが出来たが，収率としては，満足できるものではなかった（収率 38%）。

そこで，先に述べた重金属を含む試薬が，架橋系の分解を促すものかどうかを確かめる意味と，もし，そうでなくより良い収率で進行する脱水素反応があれば，それを用いるという意味から，いくつか条件を試みた。そのひとつとして，アルコール，72に対してアセトニトリル中，室温にて，活性二酸化マンガンを用いた^{2.58)}とすると，かなり不純物の混った状態で算出した

2.57) C.A.Grob, and H.U.Schmid, *Experientia*, 5, 199 (1949)
see also ref. 2.3)

2.58) a) R.J.Hight and W.C.Wildman, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 4399 (1955) b) J.Attenburrow, A.F.B.Cameron, J.H.Chapman, R.M.Evans, B.A.Hems, A.B.A.Jansen, and T.Walker, *J.Chem.Soc.*, 1094 (1952)

収率が約10%となるアルテヒド, 74が得られた。しかし, この場合も生成物の大半は構造不明の分解物であり, かつ, 2,3-ジシアノナフタレン, 76が含まれていた。また, 室温, 塩化メチレン中ポリジニウムクロロクロマト (PCC) を作用させた^{2.59)} ところ, アルテヒド, 74は全く得られず, 少量の2,3-ジシアノナフタレン, 76を含む分解物のみが回収された。

以上のことから, その分解過程の機構は不明であるが, 矢張り, 重金属を含む試薬は, 今後かつてい系にもって好ましくないということは言えるであろう。

また一方, この様な重金属を含む試薬として, ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) と DMSO の組み合わせ^{2.60)} 或いは, NCS と テトラフルアノモニウムの組み合わせ^{2.61)} 等の試薬による, アルコール, 73 から, アルテヒド, 74 への変換も試みたが, いずれも分解物を与えるのみであった。

しかし, これら重金属を含む試薬を用いた反応における生成物中には, ほとんど 2,3-ジシアノナフタレン, 76 が含まれていなかったという事実は, 注目すべきことであろう。

さて, アルテヒド, 74 から, Tetracyanide, 65 へ導くのであるが, この様な反応において, オキシムを単離することなくニトリルを得る方法として, ヒドロキシルアミンと, 塩酸の存在下, エタノール中加熱還流する方法がある。^{2.62)} アルテヒド, 74 に対してこの方法を用いたところ, 分解物を与えるにとどまった。そこで, このように一段階で最終目的物, Tetracyanide, 65 に至らなくとも, よりおたやかな条件下で進行する反応を検討した。

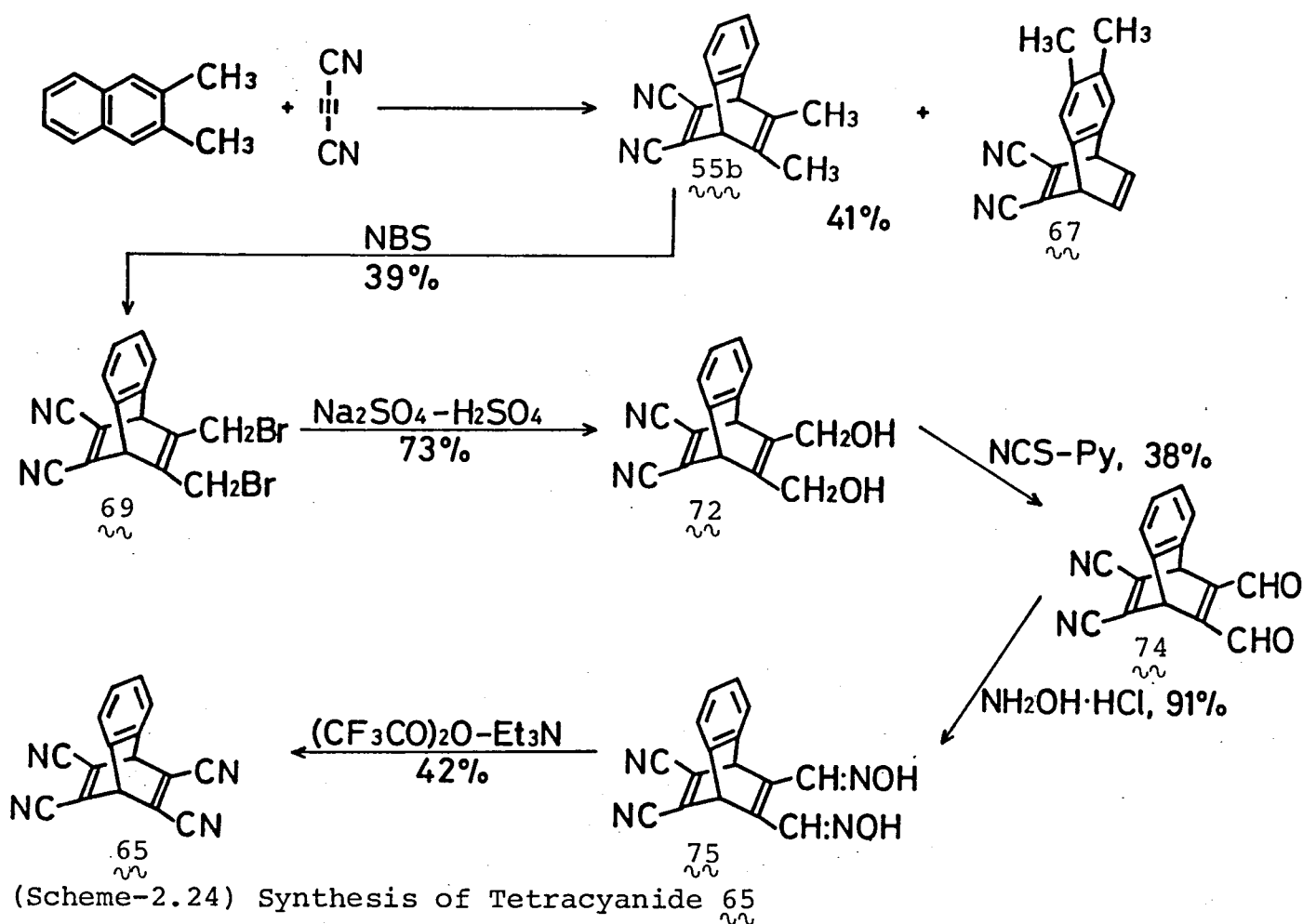
すなわち, アセトニトリル-水の混合溶媒中, 室温にてアルテヒド, 74 に対して, 大過剰のヒドロキシルアミン・塩酸塩を作用させた。この方法によ

2.59) E.J.Corey and J.W.Suggs, Tetrahedron Lett., 2647 (1975)

2.60) J.G.Moffatt, Org.Synth., col.vol.5, 242 (1973)

2.61) S.Hanessian, D.H.Wong, and M.Therien, Synthesis, 394 (1981)

2.62) J.A.Findlay and C.Stang, Can.J.Chem., 45, 1014 (1967)



り、純粋なサンプルには得られなかったものの、56%の収率でオキシム, 75を単離することが出来た。

そして、このオキシム, 75を乾燥した THF に溶かし、トリエチルアミンの存在下、氷冷しつつ無水トリフルオロ酢酸により脱水反応を行ない、52%の収率で最終目的物, Tetracyanide, 65を得た。^{2.63)}

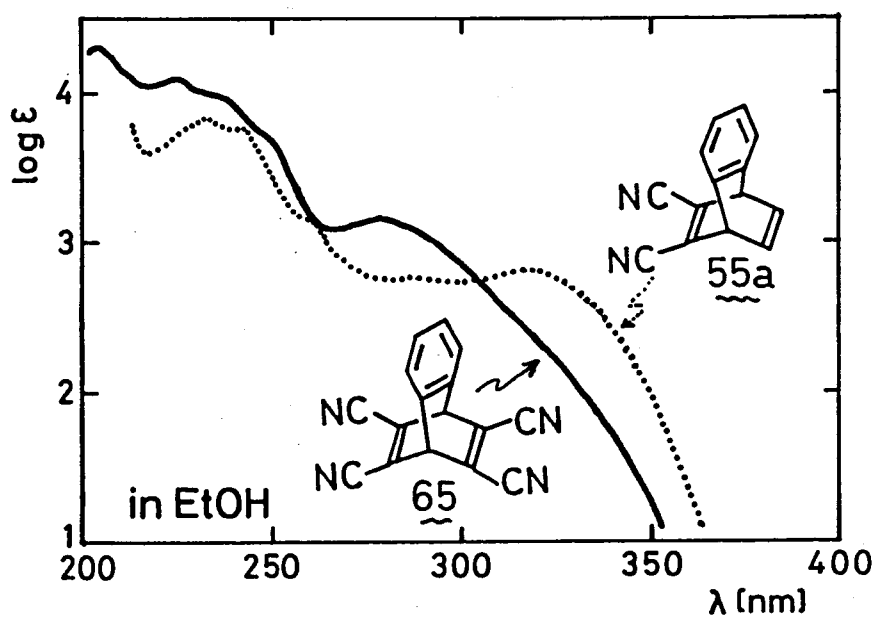
以上述べた Tetracyanide, 65 の合成経路について今一度まとめてみる。実際に合成目的に用いた反応のみを抜き書きすると、Scheme-2.24 の様になる。そして、この合成経路における基本的な考え方は、

- 1) 架橋系を構築する時、同時に、ベンゾ縮環位以外のふたつのエチル架橋を導入してしまうこと
- 2) 架橋系を構築した後は、側鎖の官能基変換のみを行ない
- 3) 用いる試薬に、重金属を含むものは避けて通り、

4) かつ、強塩基性条件、及び、加熱を伴う場合は弱塩基性の条件も、用い
ない

という四点にまとめられる。

得られた Tetracyanide, 65 の電子スペクトルは Fig.-2.8, Table-2.4 のとう
りである。 図には、比較の為 55a のそれも重ねて描いた。



(Fig.-2.8) Electronic spectra of 65 and
the reference compound 55a

(Table-2.4) Absorption maxima of 65

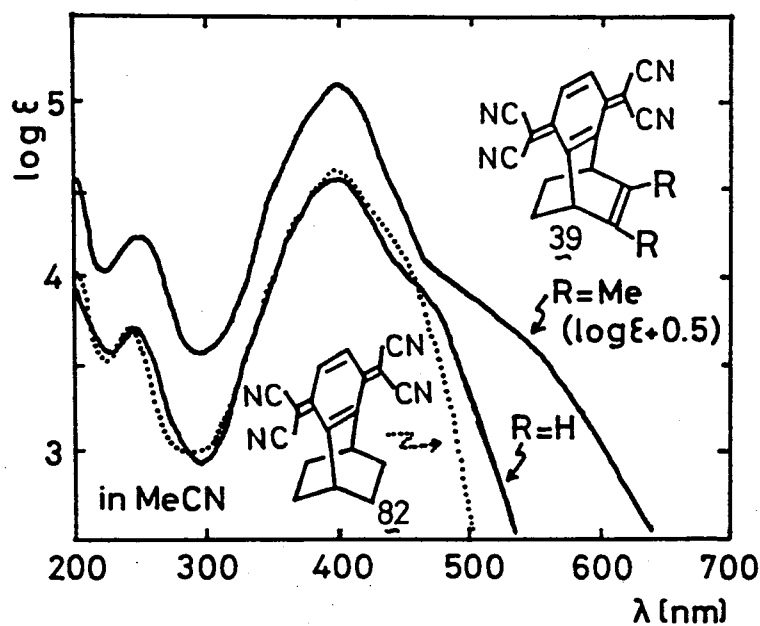
Solvent	$\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$
CH ₃ CN	206 (4.37) 218sh(4.16) 225 (4.25) 236sh(4.00) 248sh(3.49) 282 (3.26)
EtOH	225 (4.09) 236sh(3.99) 250sh(3.68) 280 (3.15)

オキ章 モデル化合物の性質と考察

3.1 電子スワグトルの帰属

3.1.1 TCNQ エアウセツツ - とする化合物

架橋TCNQ 39, 82^{3.1)}の電子スワグトルを, Fig.-3.1 及び Table-3.1に, まとめた。短波長側に肩を持つ, 400 nm 付近の強い吸収帯は, 39, 82^{3.1)}



(Fig.-3.1) Electronic spectra of bridged TCNQ in CH_3CN

おれにも観測されてゐる。

無置換TCNQが, この領域に同様の吸収帯を持つこと^{3.2)}から, これは, TCNQ-HOMO → TCNQ-LUMO の遷移による吸収帯と帰属できる。

次に, より長波長側について考えると, 39 においては, 82 では観測されない, 肩が現われている。39 のドナークロモフォアである置換エチ

(Table-3.1) Absorption maxima of 39 and 82

Compound	Solvent	λ_{max} [nm] (log ε)
39a ~~~~	CH_2Cl_2	248 (3.77), 384sh (4.48) 405 (4.61), 464sh (4.03)
	CH_3CN	248 (3.77), 380sh (4.46) 401 (4.59), 460sh (3.98)
39b ~~~~	CH_2Cl_2	252 (3.77), 386sh (4.48) 408 (4.63), 520sh (3.31)
	CH_3CN	252 (3.71), 384sh (4.47) 403 (4.60), 506sh (3.37)
82 ^{3.1)} ~~~~	CH_3CN	244 (3.68), 378sh (4.43) 402 (4.61)
Assignment		LE (TCNQ) CT

3.1) 中塚正勝, 大阪大学学位論文 p.103 (1983)

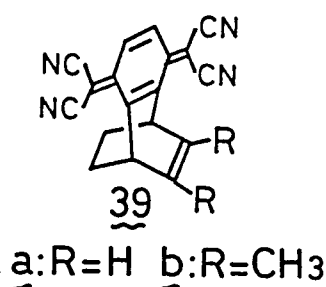
3.2) in acetonitrile, $\lambda_{\text{max}}=395\text{nm}$, $\log \epsilon=4.80$, see D.S.Acker and W.R.Hartler, J.Am.Chem.Soc., 84, 3370 (1962) [same as ref.2.3)]

レンは、この領域に吸収を持たないこと^{3.3)}と、且、この肩の強度は、濃度依存性を示さないことから、Donor-HOMO → TCNQ-LUMO なる分子内CT遷移に帰属した。

これより、CT-吸収帯の帰属は、ドナー-クロモフォアのアイオン化ポテンシャルを考慮することにより、支持される。³⁹ について得られた電子スハクトルを、カーギル-バーを用いて分割すると、任意性は残るが、Table-3.2 のように各吸収帯の吸収極大を決定できる。また、ドナー-クロモフォアのアイオン化ポテンシャルとして、^{39a} については、エタレン (10.51 eV^{3.4)}、^{39b} については、cis-2-ブテン (9.36 eV^{3.4)}) の値を代用すると、^{39a} に比べ、^{39b} の方がドナーのアイオン化ポテンシャルは小さい。すなわち、ドナー-HOMO のエネルギー準位が高い方が、最長波長吸収帯が、低エネルギー側にシフトしていることがわかる。このことは、この吸収帯が、ドナー-HOMO → アリエン- LUMO なる遷移、即ち、CT-遷移に基づくものであるという帰属を支持している。

以上の帰属を、HMO レベルで図示すると、次頁 Fig.-3.2a ふうに示される。

(Table-3.2) Resolved maxima of ³⁹ [nm]

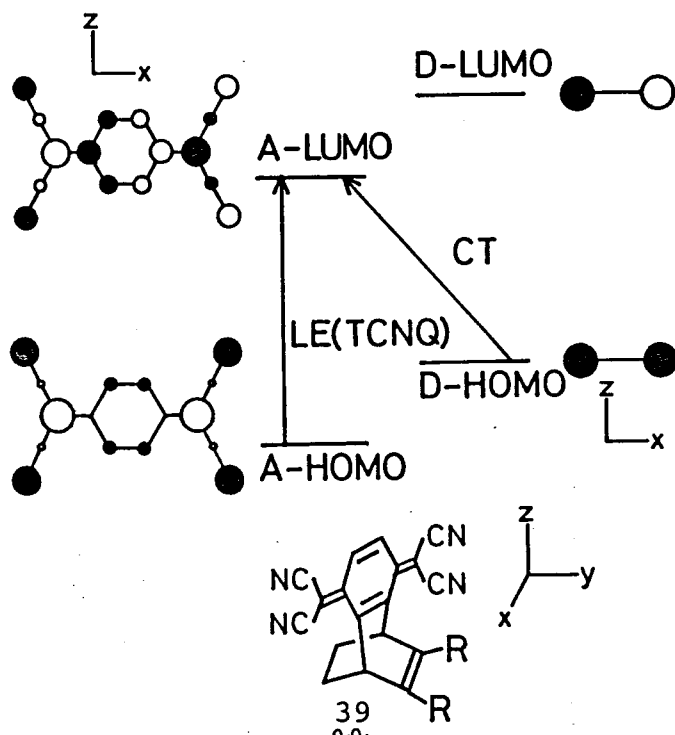


Compound	Solvent	LE (TCNQ)	CT
^{39a} (R=H)	CH ₂ Cl ₂	376, 405	411
	CH ₃ CN	373, 402	426
^{39b} (R=Me)	CH ₂ Cl ₂	373, 408	476
	CH ₃ CN	372, 402	452

3.3) たとえば、bicyclo[2.2.2]octa-2-ene については、190.3 nm^{a)}、テトラメチルエタレンについては、226 nm^{b)} に最長波長吸収極大が観測される。

a) M.Yamakawa and T.Kubota, Shionogi Kenkyusho Nempo, 15, 109 (1965), Chem. Abstr., 64, 12 053b b) W.Fuss and H.Bock, J. Chem. Soc., 61, 1613 (1974)

3.4) K.Kimura, S.Katsumata, Y.Achiba, T.Yamazaki, and S.Iwata, "Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules" Japan Scientific Societies Press, Tokyo (1981)

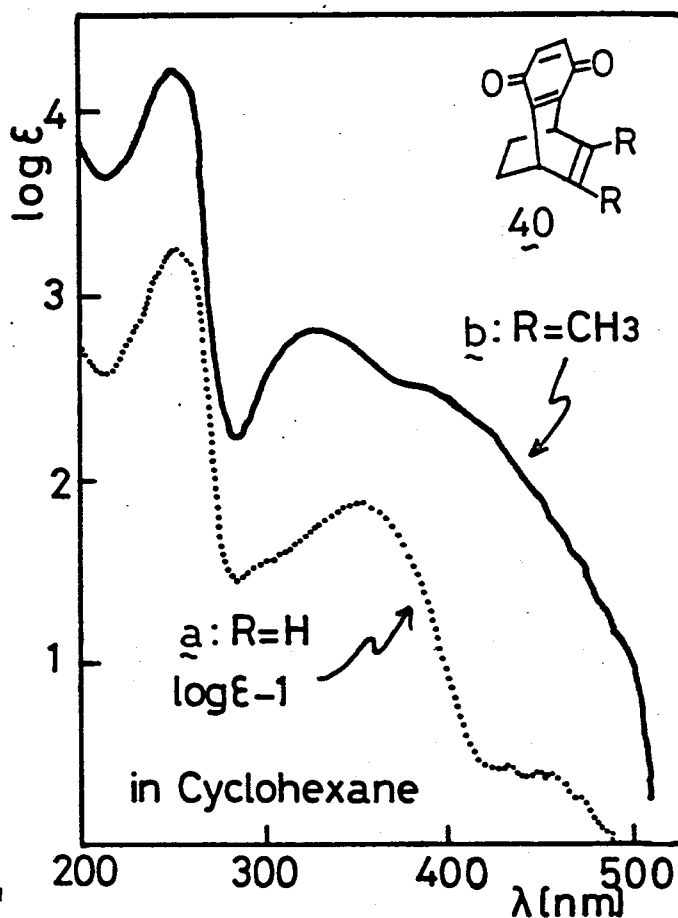


(Fig.-3.2) HMO diagram of 39

この時、群論を用いると、LE(TCNQ)、及び、CTの両バンドは共に、 π -軸方向に分極した、許容遷移となることがわかる。

3.1.2 キノンエアーセフターとしての化合物

架橋キノン体、40 の電子スノケットルを、Fig.-3.3 及び Table-3.3 にまとめた。このうち、40a については、既知化合物であり、すでに、Cookson による、2 希吸収帯の帰属が為されている。^{3.5)} 彼らは、母核の *p*-ベンゾキノン及び種々の誘導体の電子スノケットルを比較して、帰属を行なった。以下、簡単に、その方法を紹介しておく。



(Fig.-3.3) Electronic spectra of bridged Quinones

3.5) R.C.Cookson, R.R.Hill, and J.Hudec, J.Chem.Soc., 3043 (1964) [same as ref. 2.20a)]

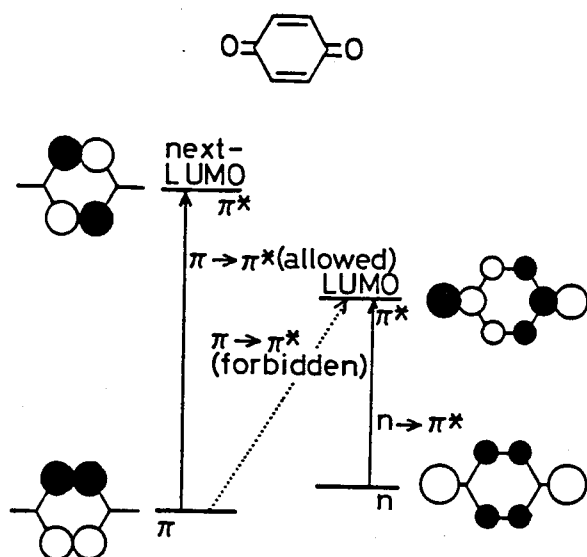
(Table-3.3) Absorption maxima of 40

Compound	Solvent	$\lambda_{\max}[\text{nm}]$ ($\log \epsilon$)			
40a ~~~~~ (R=H)	Cyclo-hexane	240sh(4.04)		432(1.40) 472sh(1.25)	
		251 (4.19)	300sh(2.49)	351(2.82)	450(1.38) 487sh(1.06)
		259sh(4.13)		455(1.38) 500sh(0.79)	
	EtOH	252 (4.19)	307sh(2.51)	356(2.77)	456sh(1.43) 474sh(1.24)
40b ~~~~~ (R=Me)	Cyclo-hexane	242sh(4.07)		426sh(2.19) 475sh(1.51)	
		251 (4.19)	328(2.78)	382sh(2.48)	450sh(1.88) 488sh(1.26)
		259sh(4.12)		464sh(1.67) 501sh(0.98)	
	EtOH	252.5(4.17)	336(2.74)	400sh(2.40)	476sh(1.77) 260sh(4.11)
Assignment		$\pi \rightarrow \pi^*$ (allowed)		CT	$\pi \rightarrow \pi^*$ (forbidden) $n \rightarrow \pi^*$

母核のキノンについて電子スเปクトルを測定すると、三つの吸収帯が観測される。これは、それぞれ

band I $\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$ ($\log \epsilon_{\max} = 4.2$) $\pi \rightarrow \pi^*$ (allowed)
band II 285 (2.5) $\pi \rightarrow \pi^*$ (forbidden)
band III 434~479 (weak) $n \rightarrow \pi^*$

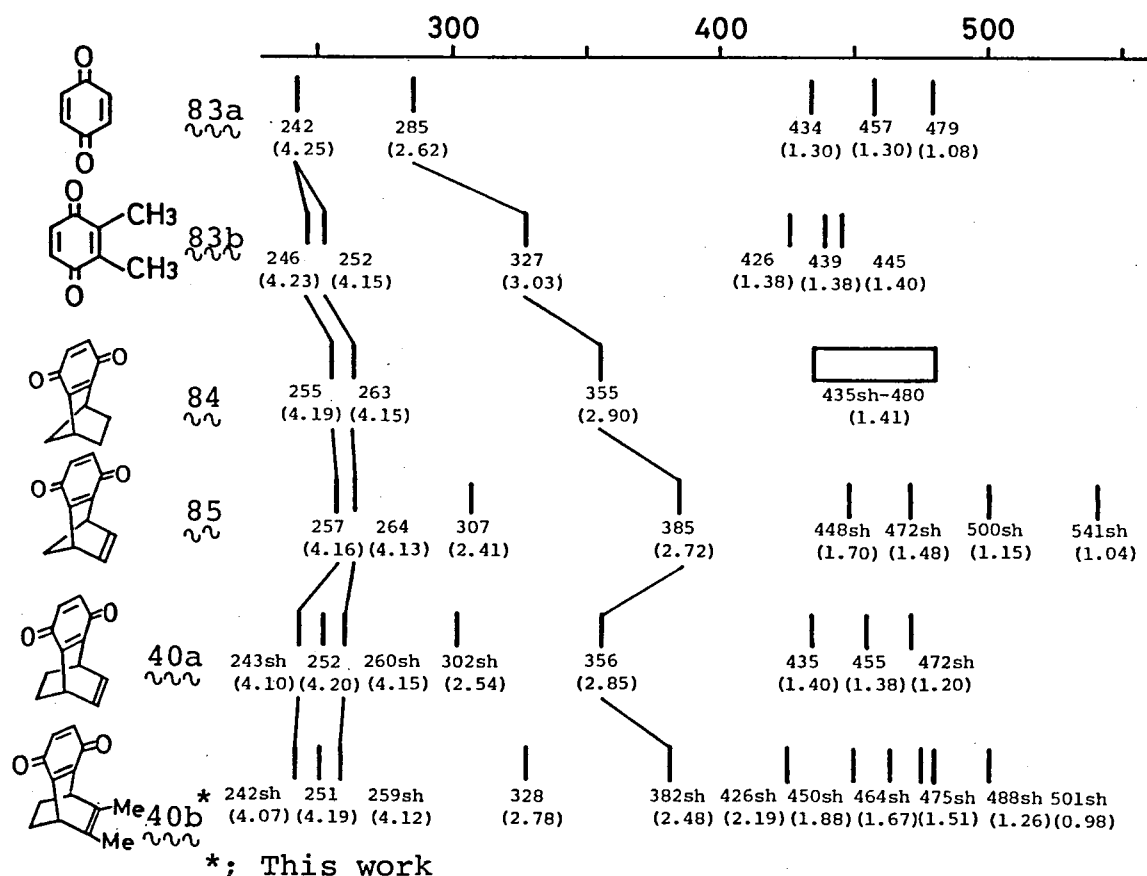
と帰属される (Fig.-3.4 参照)。そして、これらのうち、band II, band III



(Fig.-3.4) HMO diagram and notation of transitions of p-benzoquinone ($83a \rightarrow 83b$), band I は、3.

は、強度の大きな band I から強度を借りて、それぞれの強度を得ているとしている。

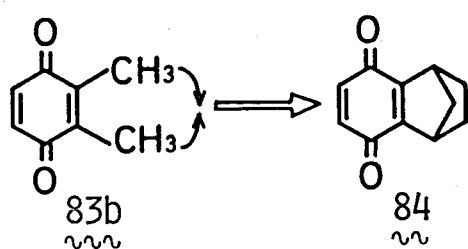
いくつかの誘導体について、電子スเปクトルの110分-ンを Fig.-3.5 にまとめた。これは、それやともわかるように、メチル基を導入すると ϵ は 5, 7



(Fig.-3.5) Summary of electronic spectra of some quinone derivatives in cyclohexane [nm] (loge)

たつのピークに分裂はするが，その吸収位置は，それほど変化しない。

一方，band II は，約40nm と大きな長波長シフトする。このような band II の置換基に対する敏感さは，キノン環に対する歪の効果に対しても見られる。



すなわち，83b のふたつのメチル基を逐つけるように歪をかけた化合物 84 においては，band II が，更に約35nm 長波長シフトしている。band III については，明瞭な置換基効果は見られないが，その強度は常に小さい。

次に，84 の架橋部分にオレフィンを導入し，更に歪をかけるとすると，予想通り band II は，更に長波長シフトし 385nm にその極大を現わす。これと同時に，307nm に新たな吸収帯を生じ，これが，分子内CT-吸収帯に帰属されている。そして，40a は，85 の飽和架橋を，もう一炭素増して，歪を緩和した化合物であると考えれば良い。すなわち，85 → 40a とす

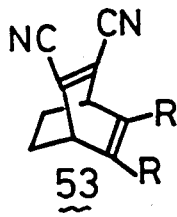
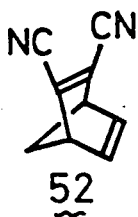
る = ことにより, band II は, 短波長側にシフトするが, CT-吸収帯は, ほぼシフトしない。

以上のように, Cookson らは, 40a の各吸収帯を帰属している。この考え方に沿って, 40a → 40b なる変化を考える。架橋側のオレフィンに, メチル基を導入すると, band II ($\pi \rightarrow \pi^*$, forbidden) は, 誘起効果により長波長シフトすると考えられる。また, CT-吸収帯については, 先の 3.1.1 の所でも述べたように, ドナーのオキソニウムポテンシャルが下ることにより, 長波長シフトすると予想される。さらに, 40b については, 250nm 付近の強い吸収帯が, $\pi \rightarrow \pi^*$ (allowed), 330nm 付近の極大が CT-吸収帯, その長波長側の肩が, $\pi \rightarrow \pi^*$ (forbidden), そして, 更に長波長側に観測される振動構造を持った弱い吸収帯が $n \rightarrow \pi^*$ と帰属される。また, 群論を用いて考えると, $\pi \rightarrow \pi^*$ (forbidden) 以外の吸収帯は, すべてキノン核の長軸方向に分極した遷移であることがわかる。

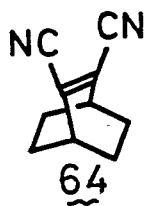
3.1.3 ジシマ1エチレンをアクセプターとする化合物

(CT-transition for symmetry forbidden CT-interaction)

ドナー-HOMO と縮重の考えられない化合物で, 点群 C_s に属するものと



a: R=H
b: R=CH₃



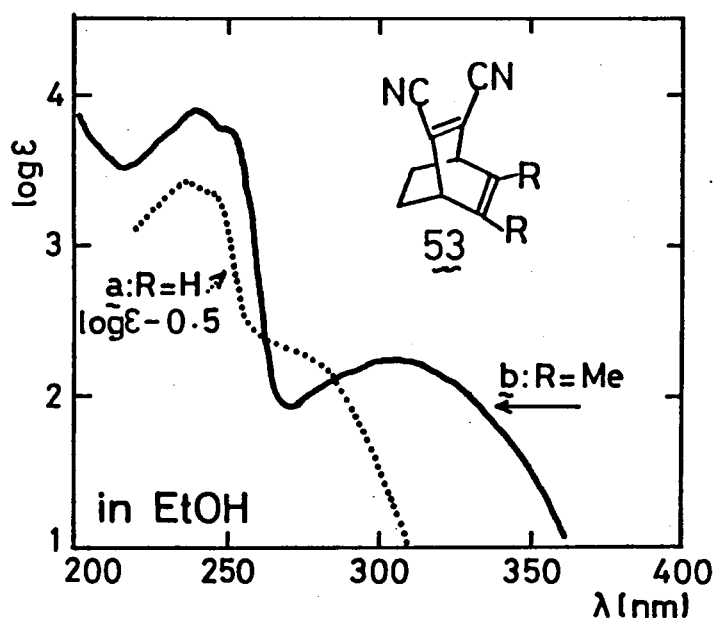
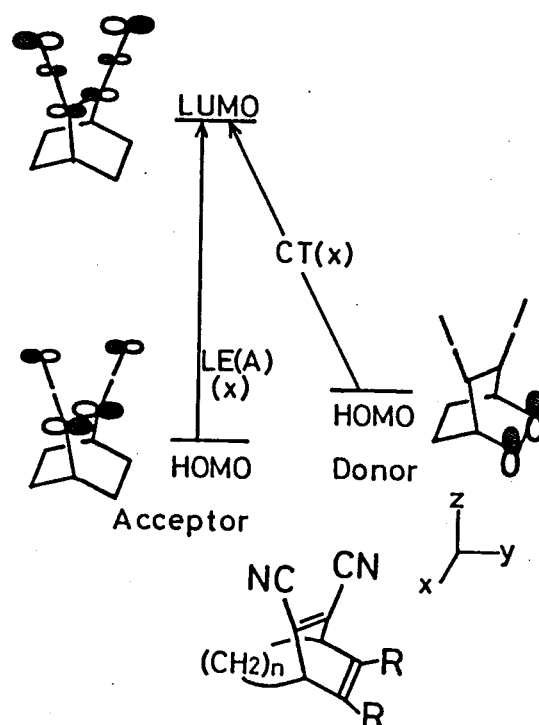
で, 52, 53 が挙げられる。これらの電子スペクトルは, ドナー-アクセプターを有する他の化合物と共に, Table-3.4 にまとめられた。また, 53 については, Fig.-3.6 に図示した。

これらのうち, 53b 以外については, 既に, Cookson らにより報告されている。^{3.6)} それに倣えば, 250nm 付近の強い吸収帯は, アクセプター, 即ち, ジシマ1エチレンの局在励起吸収帯に帰属される。その長波長側に現われる吸

3.6) R.C.Cookson, J.Dance, and M.Godfrey, Tetrahedron, 24, 1529 (1968) [same as ref. 2.28b)]

(Table-3.4) Absorption maxima of 52, 53, and 68

Compound	Solvent	$\lambda_{\max}[\text{nm}]$ ($\log \epsilon$)				
<u>64</u>	EtOH	232sh(4.03)	237(4.06)	250sh(3.89)		
<u>52</u>	CH ₂ Cl ₂		254(3.79)	264sh(3.69)		296(2.86)
	EtOH		253(3.78)	263sh(3.68)		294(2.85)
<u>53a</u>	EtOH		237(3.92)	244sh(3.85)		266sh(2.85)
<u>53b</u>	CH ₂ Cl ₂	234sh(3.82)	242(3.92)	245sh(3.91)	253(3.82)	307(2.23)
	EtOH	232sh(3.77)	241(3.89)	243sh(3.89)	250sh(3.79)	303(2.23)
Assignment		LE(A)				CT

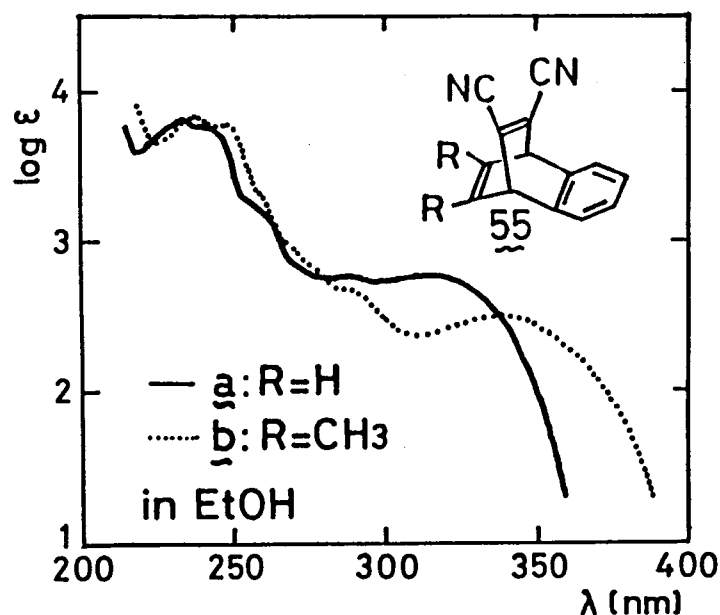
(Fig.-3.6) Electronic spectra of 53 in EtOH(Fig.-3.7) HMO diagram of 52 ($n=1, R=H$) and 53 ($n=2, a; R=H, b; R=Me$)

収帯, 即ち, 53a において 2 は, 266 nm の肩,
52 において 2 は, 300 nm 付近の吸収帯が。

分子内 CT 吸収帯に帰属される。この類推として, 53b についても, 同様の帰属が行なえる。

また, HMO レベルで解釈すれば, Fig.-3.7 に示したような, 軌道間での遷移を観測していることになり, 前論, 或いは, §2.1 の “一般化” を用いると, すべし, x -軸方向に分離した遷移となる。

次に、55について考える。電子スペクトルは、Fig.-3.8 及び、Table-3.5 に示したとうりである。これらのうち、55a については、すでに、Cookson^{3.6)} が報告しており、最長波長吸収帯は、CT、次の 290nm 付近の吸収帯は、 π -CT 吸収帯と、ベンゼノイド吸収帯が重なりあっているといわれている。^{3.6)} すなわち、母核ベンゼンにおいては、次頁、Fig.-3.9 に示したように、HOMO は、Phs と、PhA とで縮重している。しかし、たとえば、メ



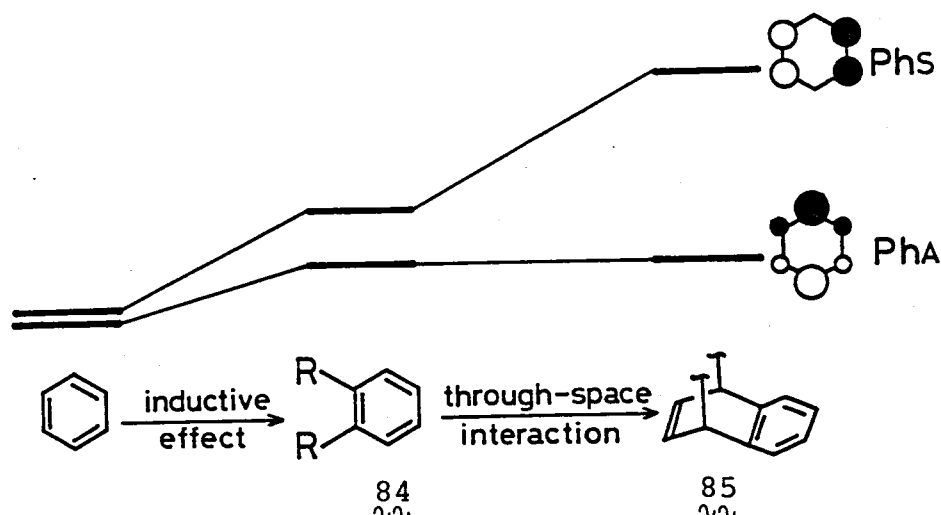
(Fig.-3.8) Electronic spectra of 55 in EtOH

チル基のような電子供与性置換基を導入しおとすると、その誘起効果により、置換位置の係数の絶対値に見合う量だけ、両軌道のエネルギーは上昇する。^{3.7)} この結果、Phs 軌道は、PhA 軌道より高エネルギー側に押し上げられる。55a は更に、エテノ架橋があり、 π - π 重結合が、through-space-interaction を受けることになる。この

(Table-3.5) Absorption maxima of 55

Compound	Solvent	$\lambda_{\max}$ [nm] (log ϵ)		
55a (R=H)	CH ₂ Cl ₂	234.5 (3.86)	244sh (3.79)	261sh (3.20)
		276sh (2.82)	288 (2.78)	316 (2.80)
	EtOH	234 (3.83)	243sh (3.76)	260sh (3.17)
		276sh (2.80)	288 (2.76)	314 (2.78)
55b (R=Me)	EtOH	239 (3.83)	248.5 (3.78)	262sh (3.23)
		278sh (2.80)	290sh (2.66)	337 (2.52)

3.7) L.N.Domelsmith, P.D.Mollere, K.N.Houk, R.C.Hahn, and R.P.Johnson, J. Am. Chem. Soc., 100, 2959 (1978)



(Fig.-3.9) Splitting of the donor-HOMOs of $\sim\sim$ 55 $\sim\sim$

時、エチレンHOMOはその対称性により、ベンゼン核のPhs-軌道とのみ相互作用する。また、相互作用にある軌道の、相互作用前のエネルギーを考える。ベンゼン核側のHOMOとしてo-キシレンのオキソニ化ポテンシャルから得られるエネルギー -8.57 eV をとり^{3,7)}、エテノ架橋側HOMOとしては、cis-2-ブテンの値から、 -9.36 eV をとる³⁴⁾。従って、この場合、Phs-軌道が、より高いエネルギー準位を持つことになる。

また、ドナー、アクセプターいずれのクロモフォアも、55aの最長波長吸収帯の領域には吸収を示さない³⁸⁾。また、この吸収帯の強度は濃度依存性を示さない。

以上のことから、55aの最長波長吸収帯は、ベンゼン核のPhs-軌道が主となったドナー-HOMOからアクセプター-LUMOへの、分子内CT遷移に帰属できる。

この帰属は、55aの電子スペクトルを55bのそれと比較することにより支持される。すなわち、55bにのみ2エテノ架橋にメチル基が導入されており、その誘起効果により、このエチレン部分は、55aのそれよりも、高

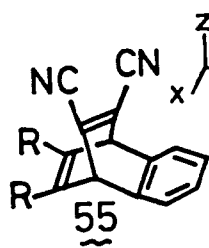
3.8) たとえば、最長波長吸収帯として、 $\text{H}_2\text{O-MeOH}$ 中のo-キシレンについては、 262.5 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 300$)^{a)}、シクロヘキサン中の、1,4-メタ-1,4-ジメチルアデナテンについては、 275.5 nm ($\epsilon = 490$)^{b)} なる報告がある。

a) L. Doub and J.M. Vandenberg, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2414 (1949)

b) K. Yoshikawa, A. Matsui, and I. Morishima, J. Chem. Soc. Perkin II, 1057 (1977)

いエネルギー準位を持つことになる。従って、55aよりも、メチル基の導入された55bの方が、ベンゼン核 Ph_s -軌道と、エテノ架橋 HOMO のエネルギー準位差は小さくなる。このような状況を生えり、エテノ架橋からの through-space-interaction による、ベンゼン核 Ph_s -軌道が受ける高エネルギー側へのシフトは、メチル体55bにおいて、より大きなものとなる。一方、ベンゼン核 Ph_A -軌道は、その対称性故に、エテノ架橋 HOMO とは相互作用せず、55a, 55b いずれにおいても、ほぼ同等のエネルギー準位を持つはずである。

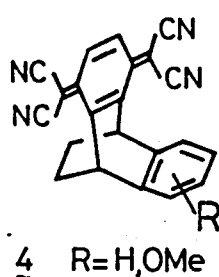
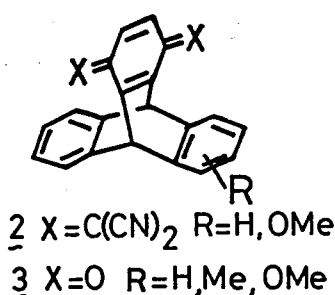
従って、先の55aの電子スハウトルの帰属が正しいものであれば、55a → メチル置換体55bなる変化に伴い、 π -CT吸収帯は、大きく長波長シフトし、 σ -CT吸収帯は、ほぼ同じ遷移エネルギーを持つはずである。実験事実は、先に示したとおり、この予想とよく一致しており、この帰属の妥当性を支持している。



この時、群論、或いは §2.1 の“一般化”を用いて考えれば、 Ph_s なる HOMO → アクセラル-LUMO の遷移は、 π -軸方向、即ち、ドナー、アクセラルを結ぶ軸に垂直な方向に励起していることがわかる。また、290nm 付近の、

σ -バンドについては、Cooksonらの記述の通り、 σ -CT吸収帯と、ベンゼノイド吸収帯が重なりあっており、そのCT吸収帯とL2の部分分は、 π -及び、 π -軸方向、即ち、ドナー、アクセラルを結ぶ軸に平行に励起していると考えられる。

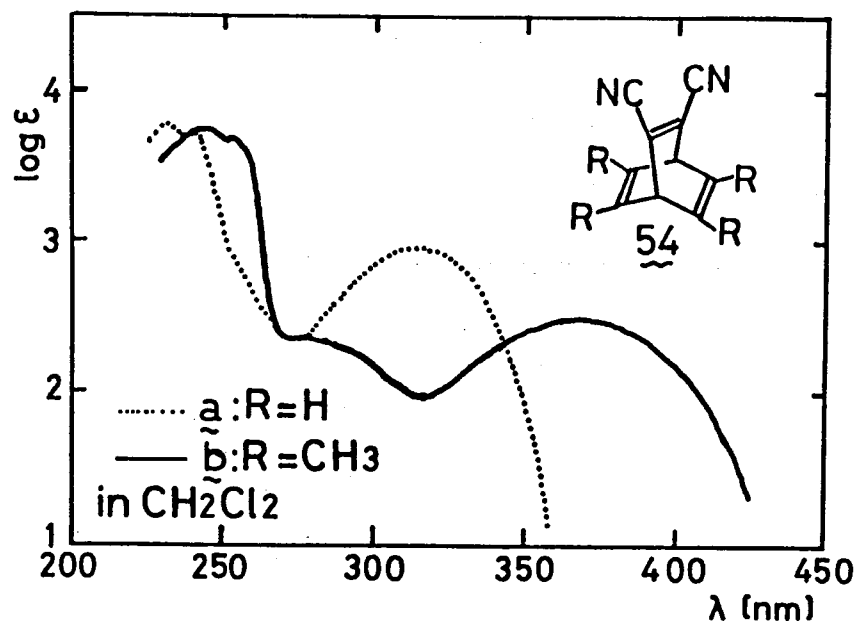
化合物55は、前述の53, 54と同じく、点群 C_{2v} に属するが、MO的には、



より複雑な化合物である。しかし、ドナー-クロソフオアとして、ベンゼン環を持つ故に、以前 Yamamura 3が報告した^{3,9)} 2, ^{3,10)} 3, ^{3,11)} 4 同様、CT-吸収

帯に対する置換基効果が観測され得るモデル化合物である。

次に、点群 C_{2v} に属するモデル化合物, 54 について考える。電子2ハ



(Fig.-3.10) Electronic spectra of 54 in CH_2Cl_2

(Table-3.6) Absorption maxima of 54

Compound	Solvent	$\lambda_{max}[nm]$ ($\log \epsilon$)			
<u>54a</u> (R=H)	CH_2Cl_2	232 (3.77)	240sh (3.73)	ca.260sh (2.67)	315 (2.96)
	EtOH	231 (3.75)	239sh (3.70)	ca.260sh (2.64)	314 (2.94)
<u>54b</u> (R=Me)	CH_2Cl_2	244 (3.75)	254 (3.68)	278sh (2.36)	367 (2.49)
	CH_3CN	243 (3.71)	253sh (3.64)	278sh (2.32)	366 (2.44)
	EtOH	243.5 (3.73)	253sh (3.67)	274sh (2.35)	365 (2.47)
Assignment		LE (A)		2nd.CT	CT

クトルは、Fig.-3.10, Table-3.6 にまとめられた。54a^{3.12)}, 54b^{3.6)} について、既に報告されており、特に、54b については、365 nm 付近に現われる最長波長吸収帯が、CT 吸収帯であると帰属されている。

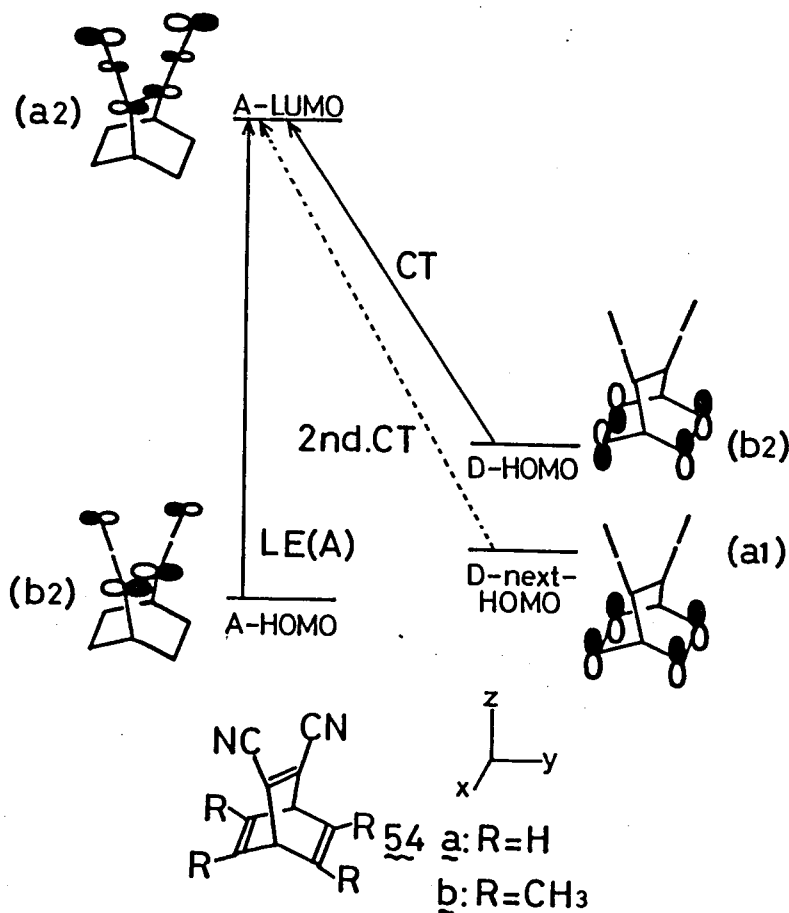
- 3.9) S.Inagaki, K.Yamamura, K.Nakasuji, T.Nakazawa, and I.Murata, J.Am.Chem.Soc., 103, 2093 (1981) [same as ref. 1.13b)]
- 3.10) K.Yamamura, K.Nakasuji, I.Murata, and S.Inagaki, J.Chem. Soc.Chem. Commun., 396 (1982) [same as ref. 1.15)]
- 3.11) K.Yamamura, K.Nakasuji, H.Yamochi, I.Murata, and S.Inagaki, Chem.Lett., 627 (1983) [same as ref. 1.16)]
- 3.12) E.Ciganek, Tetrahedron Lett., 3321 (1967) [same as ref. 2.29)]
- 3.13) D.A.Lightner, J.K.Gawroński, and T.D.Bouman, J.Am.Chem. Soc., 102, 5749 (1980)

54a についても, ドナー^{3.13), 3.3a)}, アクセプター^{3.3a)} 共に, その領域に吸収を示さないことから, 最長波長吸収帯 (315nm 吸収帯) は, CT-吸収帯と帰属される。

他の吸収帯については, 54a においても, 230nm 付近に, 54b においても, 240nm 付近に観測される強い吸収帯は, 52, 53 から類推し, ジシアノエチレンクロモフォアの局在励起による吸収帯と帰属される。その長波長側に観測される肩, 即ち, 54b においても 280nm 付近の肩については, Cookson⁵ は, ドナー-next HOMO から, アクセプター-LUMO への, π -CT-吸収帯と帰属している。確かに Fig.-3.6 に示した化合物 53 の電子スペクトルから類推すれば, この肩は, アクセプター-クロモフォアの振動構造の一部とは考えにくい。また, 54a のドナー-クロモフォアに対応する bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene の最長波長吸収帯は, n-ヘキサン中 220nm に肩として現われることが報告されている。しかし, その強度は, $\epsilon=250$ と小さなものである。^{3.13)} すなわち, 何らかの理由で, π -ドナー-HOMO $\rightarrow$ ドナー-LUMO の遷移による吸収帯が, 長波長シフトしていったとしても, 強度の点から, それのみで, 54a, 54b で問題となるような肩を生ずることは不合理なように思われる。

以上のことは, Cookson⁵ の帰属を支持するものであるが, π -CT-注意すべきことは, 54a, 54b が, 点群 C_{2v} に属すると仮定する限り, π -CT-吸収帯は禁制遷移となることである。すなわち, 5. 議論している MO を図示すれば, Fig.-3.11 のようになる。すなわち, ドナー-HOMO 及び next HOMO の対称性については, 化合物 53 が bicyclo[2.2.2]octane 骨格を持つことから前者が b_2 , 後者が a_1 と考えられる。^{3.14)} すると, D-HOMO $\rightarrow$ A-LUMO なる CT-遷移は, アクセプターの局在励起と同じく, x -軸方向に分極した許容遷移となる。しかし, π -CT-吸収帯は, 対称禁制の遷移となる。

3.14) a) E. Heilbronner, Israel J. Chem., 10, 143 (1972) [same as ref. 2.19)] b) 本論文 79 頁 参照



(Fig.-3.11) HMO diagram of **54**
 Representation for C_{2v}
 point group are in
 parentheses

たためし、 54 の振動等により
 対称性をくわし、より低次
 の点群に属するようになる時
 は、 π の遷移も許容となる。
 たとえば、Fig.-3.11 の 42 -
 面に対する対称性を保持し、
 点群 C_{2v} に属するようになる。
 たとすると、 z -軸方向に分
 極した許容遷移となる。

まとめると、 54 の最長波
 長吸収帯は、 z -軸方向に分
 極した π -CT-吸収帯、次
 の肩 (**54a** では 260nm 、
54b では、 280nm 付近) は、
 対称禁制の π -CT-吸収帯
 ($D\text{-next-HOMO} \rightarrow A\text{-LUMO}$)

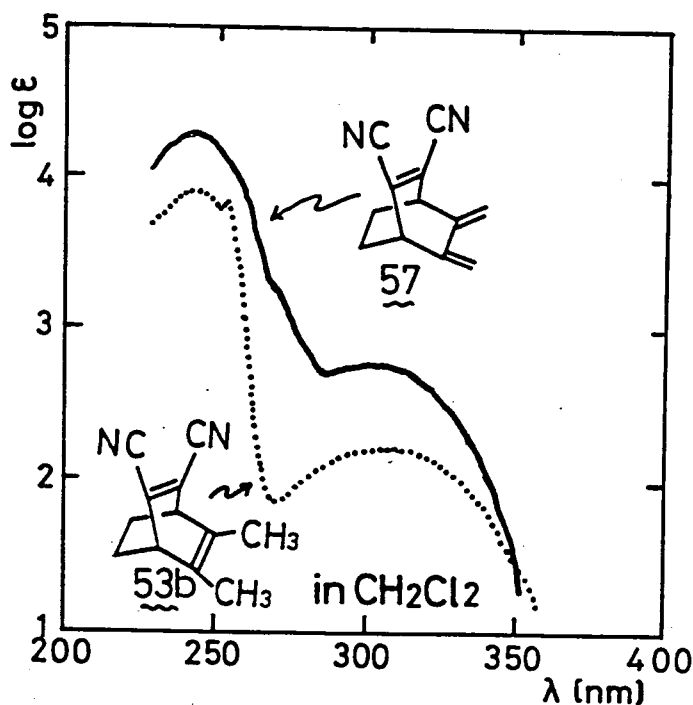
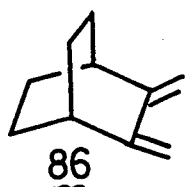
そして、短波長側の強い吸収帯が、ジシアリエンクロモフォアの局在励
 起吸収帯、と帰属される。

3.1.4 ジシアリエンをアロマチックとする化合物 (CT-transition for symmetry allowed CT-interaction)

CT-相互作用対称許容な系として、最も単純な型について、電子スペクト
 ルを Fig.-3.12, Table-3.7 に示した。たためし、この化合物型は現在のところ、
 やや不安定な油状物としてしか単離されておらず、その電子スペクト
 ルも完全なものとは言い難い。しかしながら、以下に述べるように、そ
 の吸収位置、強度共に妥当なものであると考えられる。

(Table-3.7) Absorption maxima of 57 (semi-quantitative)

Solvent	$\lambda_{\max}[\text{nm}]$ ($\log \epsilon$)		
CH_2Cl_2	241 (4.29)		
	246sh (4.26)	275sh (3.05)	303 (2.78)
	254sh (4.11)		
EtOH	239 (4.28)		
	244sh (4.24)	272sh (3.08)	299 (2.77)
	253sh (4.06)		
Assignment	LE (A)+LE (D)	LE (D)	CT

(Fig.-3.12) Electronic spectra of 57 and 53b in CH_2Cl_2 

ハキサン中の電子スペクトルについて、チャートだけを記載し、数値は記載されてないが、 $240 \sim 250 \text{ nm}$ の領域に、 $\log \epsilon \approx 3.9$ 程度の強い吸収帯があり、その最長波長部は、 265 nm 付近で、 $\log \epsilon \approx 3.6$ の肩を示している。

これらのことから、化合物 57 に関しては、そのドナー、アクセプター各々の局在励起は、 $240 \sim 250 \text{ nm}$ の領域に重なりあって現われることが予想され

ます、ドナー、アクセプター それぞれのフロンティアの持つ吸収帯について見る。アクセプターであるジシアリエチレンは、53b から類推して、 $240 \sim 250 \text{ nm}$ の領域に $\log \epsilon = 3.9$ 程度の強い吸収帯を有すると予想される。一方、ドナーである *s-cis*-ブタジエンについては、2,3-ジメチレンシクロ[2.2.2]オクタン、86 をモデルとして用いる。文献^{3.15)}には、

る。また、その強度は吸収帯の線巾（半値巾）が、各モノ化合物、即ち、53b, 86においてあまり違わず、かつ、ふたつの遷移が相互作用しあわなければ、 $\log \epsilon \approx 4.2$ 程度の極大を有すると思われる。また、ドナーの局在励起吸収帯の為、265nm程度まで比較的大きな強度を持つと考えられる。

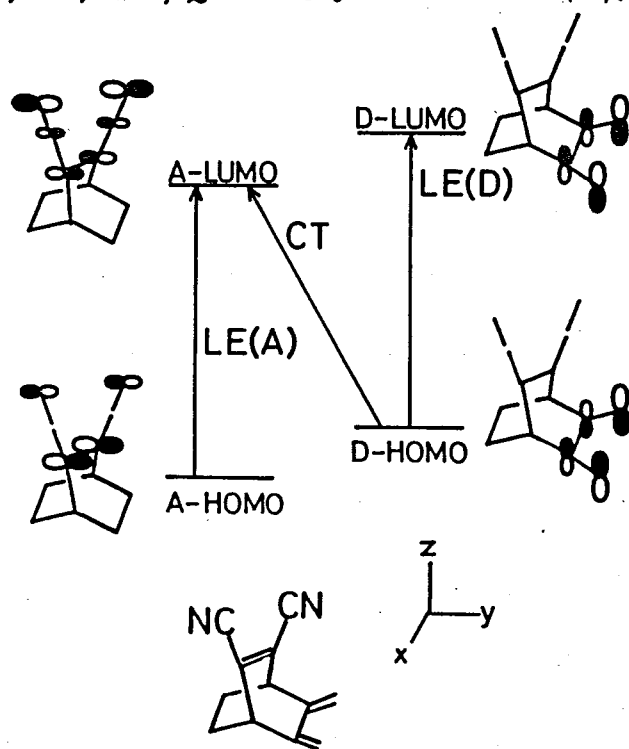
次に、CT-吸収帯については、ドナーのイオン化ポテンシャルと、アクセプターの電子親和力が、その遷移エネルギーの決定的な要因となる。

ここで、cis-2-ブテンと1,3-ブタジエンのイオン化ポテンシャルを比べると、前者が、9.36eV、後者が、9.09eVなる値を持つ。この差0.27eVは、電子スเปクトルの300nm付近の領域では、約20nmの差と等価である。

なわち、化合物57のCT-吸収帯は、化合物53bのそれとほぼ同じ波長領域に現われると考えられる。しかしながら、その強度については、後に、

§3.4.2で述べる様に、ふたつの化合物について、そのCT-遷移の機構が異なる為、このような類推は行ないたい。

以上のように、化合物57については、53bをもとに、電子スเปクトルのパターンが予想できる。そして、実験のスเปクトルはFig.-3.12のとうり、



(Fig.-3.13) HMO diagram of 57

この予想と良く一致している。

よ、2、57の各吸収帯は、短波長側から、240~250nmの強い吸収帯がドナー、アクセプターのそれぞれのHOMO→LUMO遷移が重なりあ、て現われたものの、275nm付近の肩は、ドナーのHOMO→LUMO遷移吸収帯の一部、そして、300nm付近の吸収帯がCT遷移によるものと归属される。

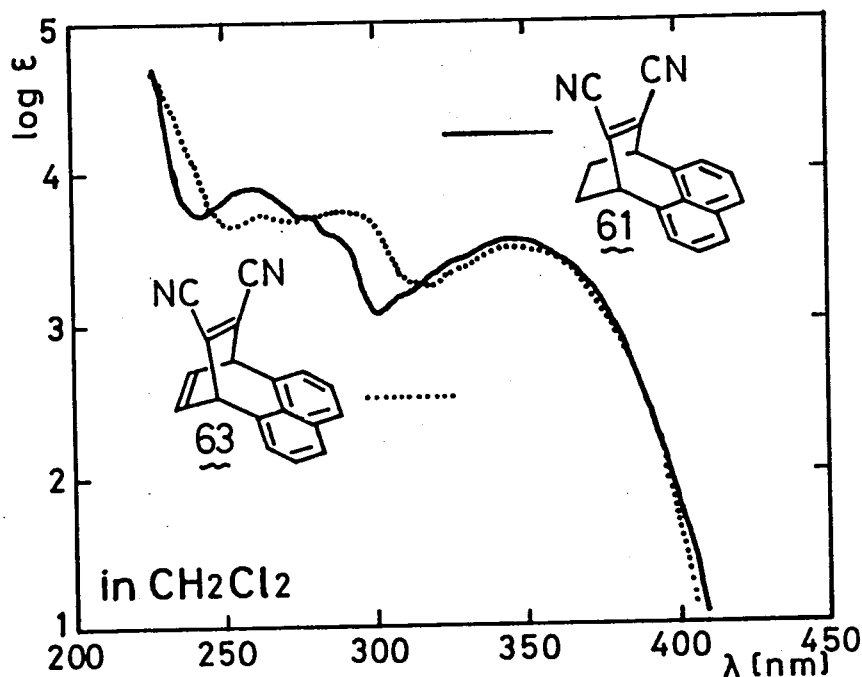
また、詳論或いは§2.1の“一般化”を用いればわかるとうり、ア

クセノター及びドナーの局在励起はx軸方向に、CT遷移はy-及びz軸方向に介在した許容遷移である。

次に、ナフタレンをドナーとする化合物, 63, 61について述べる。

Fig.-3.14, Table-3.8 に電子スペクトルをまとめた。

ドナー-クロモフォアであるナフタレンについては、たとえば1,8-ジメチルナフタレンを例にとれ



(Fig.-3.14) Electronic spectra of 63, 61

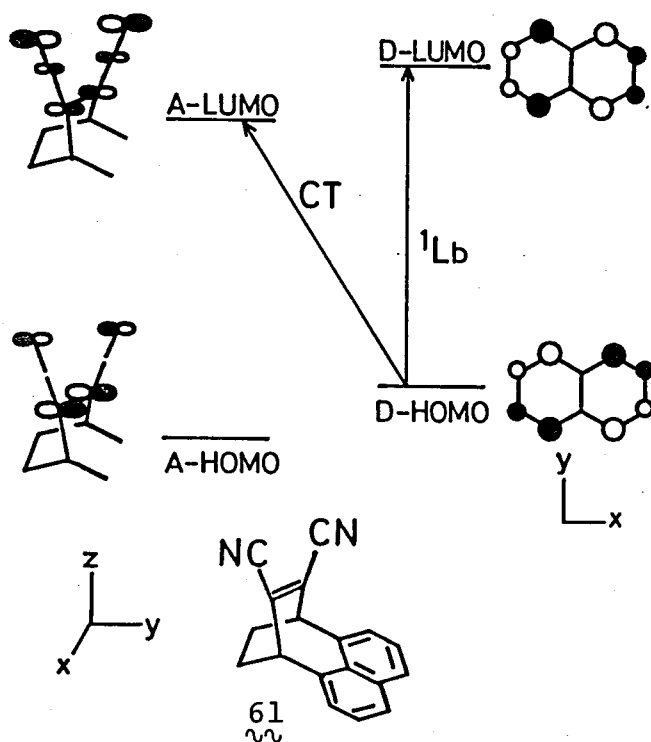
(Table-3.8) Absorption maxima of 63 and 61

Compound	Solvent	$\lambda_{\max}$ [nm] ($\log \epsilon$)			
63 ~	CH_2Cl_2	262.5 (3.74)	322sh (3.30)	348 (3.50)	
		276sh (3.72)	326sh (3.34)		
		286.5 (3.77)			
		296sh (3.71)			
61 ~	CH_2Cl_2	259 (3.90)	310sh (3.19)	346 (3.56)	
		277sh (3.71)	325sh (3.40)		
		288sh (3.58)			
	EtOH	205.5 (4.62)	262 (3.73)	322sh (3.34)	344 (3.50)
		209 (4.62)	275sh (3.71)	326sh (3.37)	
		221.5 (4.80)	285.5sh (3.76)		
		295sh (3.70)			
Assignment	1_{B_b}		1_{L_a}	1_{L_b}	CT

ば、その最長波長吸収帯は 320 nm 付近に $\log \epsilon \approx 3.0$ のピークとして現われている。^{3.16)} またジシアノエチレンも、その領域に吸収帯を示さないことから、 ϵ_3, ϵ_4 の最長波長吸収帯は、CT-吸収帯に帰属される。ただし、このCT-吸収帯の短波長側に見られる肩については、その波長を1,8-ジメチルナフタレンから類推して、ナフタレン核の 1L_b -吸収帯によるものと考えられる。

次に、 $260 \sim 300\text{ nm}$ 付近の吸収帯については、この領域に1,8-ジメチルナフタレン等、アルキル置換ナフタレンが、 1L_a -吸収帯を示し、かつその強度も同程度であることから、 ϵ_3, ϵ_4 についてもナフタレン核 1L_a -吸収帯と帰属できる。同様に、 220 nm 付近の強い吸収帯については、ナフタレン核 1B_b -吸収帯と帰属した。

アウセプター-クロモフォアであるジシアノエチレンについては、今回列挙した他の化合物から類推して、 250 nm 付近より短波長側に吸収帯を持つと思



(Fig.-3.15) HMO diagram of 61

われる。しかしながら、この領域には非常に強度の大きなナフタレン核 1B_b -吸収帯があり、アウセプター局在励起吸収帯は明瞭ではない。

最後に各吸収帯の遷移モーメントの方向については記しておく。

CT-吸収帯は、群論を用いて考えればわかるように、 y - z 軸方向、即ち、ドナー、アウセプターを結ぶ軸方向に分極している。一方、この吸収帯の短波長側と重なりあ

3.16) H.H.Jaffé and M.Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy" John Wiley and Sons, Inc., New York (1962) [same as ref. 1.6)] p.308

いる $1Lb$ -吸収帯は、ナフタレン核の長軸方向、即ち、 x -軸方向に偏極している。 $1La$, $1Bb$ については、それぞれナフタレン核の短軸、長軸方向に偏極している。すなわち、 $1La$ は、 y -及び z -軸方向に、 $1Bb$ は、 x -軸方向に偏極している。

§ 3.2 Through-Bond-Interaction について

同一分子内での軌道間相互作用を議論する時、その機構としては、常には、たつのものを考えなくてはならない。^{3.17)} すなわち、その一つとして、考えている軌道同士が直接に重なりあう部分を持ち相互作用しあう through-space-interaction がある。一つとしては、考えている軌道間に存在する σ -骨格を介して相互作用しあう through-bond-interaction がある。

後者の機構については、Paddon-Row 3 が直感に訴える解説を行なっている。^{3.18)}

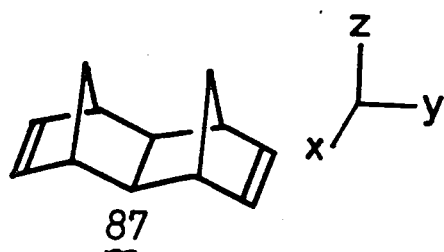


図 87 のふたつの π -軌道が、through-bond-interaction によって分裂し、ふたつのエネルギー準位を持つことを以下のように説明した。

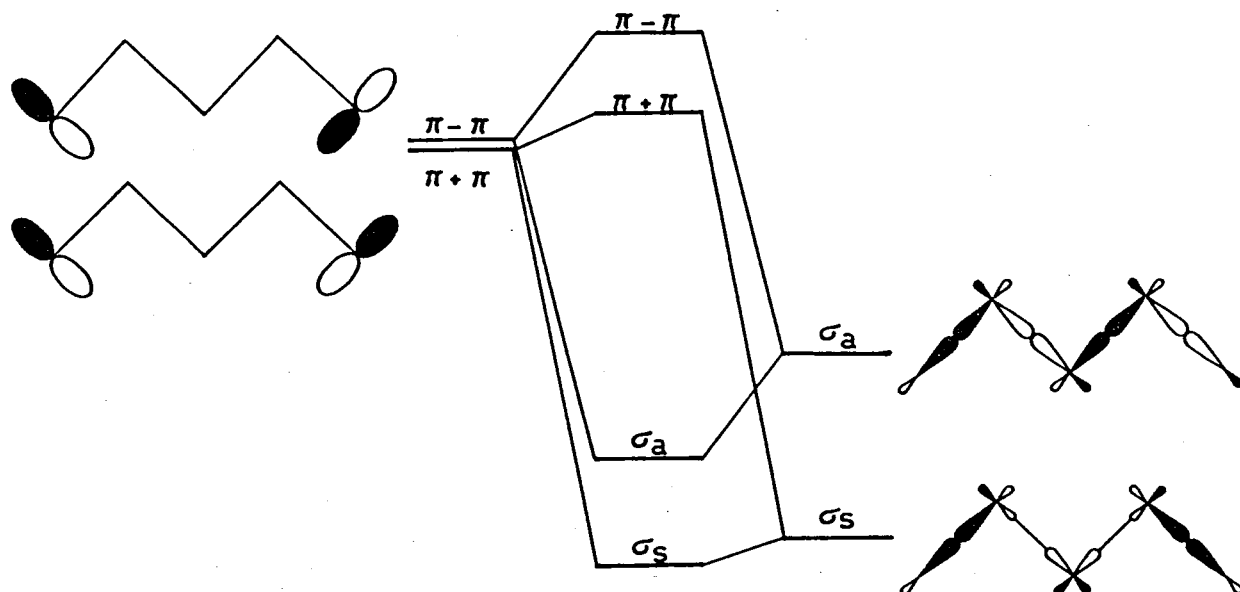
図 87 のふたつの π -軌道は、 σ -結合で結ばれてい

なければ、 $\pi+\pi$ (xz -面に対称) と、 $\pi-\pi$ (同, 反対称) は共に同じエネルギー準位となる。しかし、これらの間には σ -結合が存在する為、その骨格の σ -MO と相互作用しあう。その時、相互作用は同じ対称性を有する軌道同士の間でのみ起こり得る。よって、 $\pi-\pi$ は、 σ_a と、 $\pi+\pi$ は σ_g と相互作用しあう。この時、 σ_a の方が σ_g よりも、高いエネルギー準位を持つ、即ち、相互作用前の $\pi\pm\pi$ に近いエネルギー準位となっている。従って、 $\pi-\pi$ は

3.17) a) R. Hoffmann, Acc. Chem. Res., 4, 1 (1971) b) R. Gleiter,

Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13, 696 (1974)

3.18) M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, R. S. Brown, and K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc., 103, 5575 (1981)

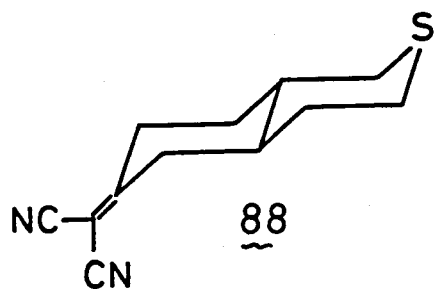


(Fig.-3.16) Through-bond-interaction in 87

$\pi+\pi$ よりも大きく不安定化する。この結果、見かけ上、 $\pi-\pi$ と $\pi+\pi$ が相互作用しあったかのようなエネルギー準位の分裂が起るとしている。

そして、この時、through-bond-interaction のみを考慮した時得られる各軌道のエネルギー準位の順序と、through-space-interaction のみを考慮した時のそれは、必ずしも一致しない。

一方、化合物 88 は、through-bond-interaction の結果として、分子内 CT-吸収帯が観測された化合物のひとつである。^{3,19)}

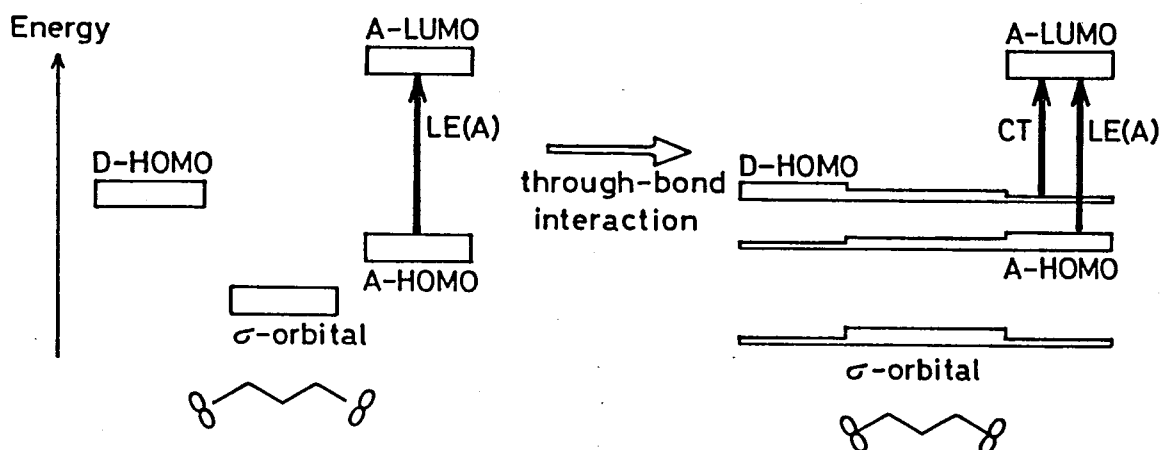


このような現象に対する解釈としては、Verhoeven らのものが理解しやすい。^{3,20)} 彼らの考え方を集約したものが、次頁 Fig.-3.17 である。

ドナー、及び、アクセプター上の軌道、更にπ骨格の軌道が、全く混りあっていない時、即ち、Fig.-3.17 の左側の時、ドナー-HOMO と、アクセプター-LUMO の重なり積分は、零となる。このような時には、CT 遷移は、たとえ対称許容であっても、強度を持たない。次に、たとえば、ドナー-HOMO、

3.19) P.Pasman, J.W.Verhoeven, and Th.J.deBoer, Tetrahedron Lett., 207 (1977)

3.20) P.Pasman, F.Rob, and J.W.Verhoeven, J.Am.Chem.Soc., 104, 5127 (1982)



(Fig.-3.17) CT-transition resulting from through-bond interaction

アクセプター-HOMO, 及び, 比較的エネルギー準位の高い σ -骨格の軌道について, 両者が同じ対称性を持ち, それぞれ相互作用しあう時を考える。

このような時, 三つの軌道は, 互いに混りあうことになる。すなわち, ドナー-HOMO について見れば, それは σ -骨格上に, 更には, アクセプターの位置にまで, 波動関数としての存在確率を持つことになる。それ故, ドナー-HOMO と, アクセプター-LUMO は, 対称性が同一のものであれば, 有限の重なり積分を持ち, CT-遷移は強度を得ることになる。

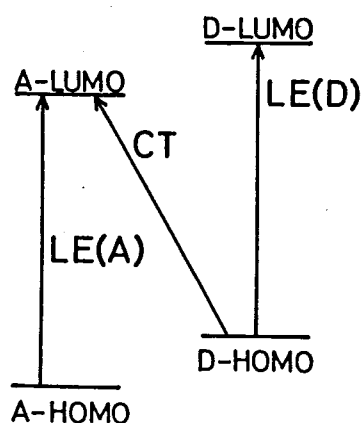
さて, 今回扱った, ジシアリエチレンをアクセプターとする一連の場合内 CT-化合物について考えてみる。

前節で述べた通り, すべての化合物について, CT-吸収帯と归属された吸収帯は, 最長波長吸収帯である。また, エチレン誘導体をドナーとする π, π, π については, アクセプター-クロモフォアの局在励起によると考えられる吸収帯が明瞭に, CT-吸収帯よりも短波長側に現われている。

一方, ベンゼン或いはナフタレンをドナーとした, π, π, π においては, ドナー-クロモフォアの局在励起によると考えられる吸収帯が, CT-吸収帯よりも短波長側に現われている。アクセプター-クロモフォアの局在励起吸収帯は, π, π, π においては, ドナーによるものと重なり合い, 或いは, その強度の故に, スペクトル的には埋没していると考えられる。つまり

ンをドナーとする型については、ドナー、アクセプターの局在励起による吸収帯は重なり合っており、CT吸収帯の短波長側に現われている。

これら各吸収帯の帰属は、各吸収帯の波長、吸収波長、更には、粗い意味での強度から考え、妥当なものと思われる。すなわち、フロンティア



(Fig.-3.18) Sequence of FMOs

MOは、すべて異なるエネルギー準位を持つことになる。

これは、各MO間には、相互作用が無かった時に予想される順番と同じものである。

そして、更に、各フロンティアMO間での軌道間相互作用について

では、それらが対称許容な時においても、

準位の逆転が起っていることから、through

bond-interactionによるエネルギー準位の変化は、それほど大きなものではない

と考えられる。また、軌道間相互作用による軌道の混り合いは、後に議

論するように、電子遷移による吸収強度の貸し借り(intensity borrowing)にも

もかわってくる。それを一言で言えば、遷移を誘発する、ふた組のMO

のうち、互いに他の組のMOと相互作用できるなら、貸し借りもあり得る。

ということになる。一方、Verhoevenらの言うようなthrough-bond-

interactionが起る時、相互作用し合うπ-MOは、同一の対称性を持つことになる。

本論文で扱うような化合物については、若くはフロンティア

間で、AOレベルで見れば、絶対値は小さいとは言え、必ず直接に空間的重なり

を持つ。従って、through-bond-interactionが起るような状況下では、

必ず、through-space-interactionも起る。すなわち、電子遷移による

吸収帯の強度に關しては、through-space-interactionのみを考慮すれば、

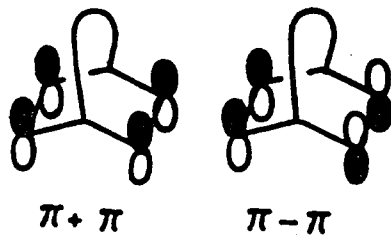
定性的には、正しい結論が得られるものと思われる。

ところで、点群 C_{2v} に属する型のドナーHOMOについては、注意を要す

る。それは、本来それが、ふたつのエチレンという縮重した軌道から生

いたMOだからである。すなわち、 π のドナーHOMOについて、そのエネルギー準位は、確かに、他のフロンティアMOと比較すると、Fig.-3.18に示したようにはなっていないものの、その位相については、何ら実験的には、決定されていないのである。

π に似た系で解析されたものとしては、 $89(n)$ がある。Heilbronnerに従えば、 $n \leq 2$ の時、 $89(n)$ のHOMOは、Fig.-3.19に示した、 $\pi-\pi$ の位相を持つものである。^{3,14a)} すなわち、 $n \leq 2$ の範囲では、



(Fig.-3.19) Schematic representation of $\pi+\pi$ and $\pi-\pi$ orbitals

得られる。従って、 $98(2)$ のメチレン鎖に就き、 π にあっては、これが、ジシブ/エチレン架橋を作り、更に、 π にあっては、ドナーにメチル基が導入されているものの、これは

すべて、同じ位相、即ち、 $\pi-\pi$ なる位相のHOMOを持つと考えるべきであろう。更に、 π のドナーLUMOについても、ふたつのエチレン間に、through-space-interactionのみを考えると、その位相を推定できるものと思われる。

§3.3 基底状態におけるCT相互作用の寄与 — CV, IR.

基底状態におけるCT相互作用の寄与、即ち、MO的に言えば、ドナーHOMOと、アクセプターLUMOの混り合っている程度は、基底状態の性質を反映するスペクトルに現われるはずである。また、この軌道間相互作用は、むしろ、軌道エネルギー準位の変化として表われ、また同時に、ドナリドモフオアから、アクセプタードモフオアの電荷の移動として表われ

るはずである。後者は、以下のように考えれば説明がつく。すなわち、ドナー-HOMO, アクセプター-LUMO間に相互作用を考慮すると、ドナー-HOMOの軌道には、アクセプター-LUMOの軌道の性質が混入する。基底状態においては、もともと、ドナー-HOMOは被占軌道であり、こゝへ、空軌道であるアクセプター-LUMOの性質が混入ということは、ドナー-クロモフォア上の電荷密度を減少させることになる。この逆に、CT-相互作用によって、アクセプター-クロモフォア上の電荷密度は大きくなる。すなわち、基底状態においても、CT-相互作用があれば、ドナーから、アクセプターへの電荷移動が起っているのである。

さて、このような電荷移動の量を見つめる方法のひとつとして、赤外吸収スペクトルがある。たとえば、TCNQをアクセプターとする分子間CT-錯体については、詳細に研究されている。^{3.21)} この場合、基底状態における、ドナーからの電荷移動量、一電子あたり $C\equiv N$ 伸縮振動は、 44 cm^{-1} の低波数シフトをすることが報告されている。そして、電荷移動量、0から1の間において、これと、 $C\equiv N$ 伸縮振動の波数の間に、直線関係が成立することも知られている。

また、TCNEについても、^{3.22)} それ自身は、 2235 cm^{-1} に、 $C\equiv N$ 伸縮振動を示すものが、アニオンラジカル塩においては、吸収帯は、二重系になるものの、平均すれば 2200 cm^{-1} と低波数シフトすることが知られている。このような低波数シフトは、 $C\equiv N$ の結合次数とも関係づけられて説明されている。^{3.23)} そこで、今回扱った一連の化合物について、そのアクセプター-クロモフォアであるジシアリエンも同様に、 $C\equiv N$ の結合次数が小さくなれば、その吸収帯も、低波数シフトすると思われる。すなわち、基底状態において、

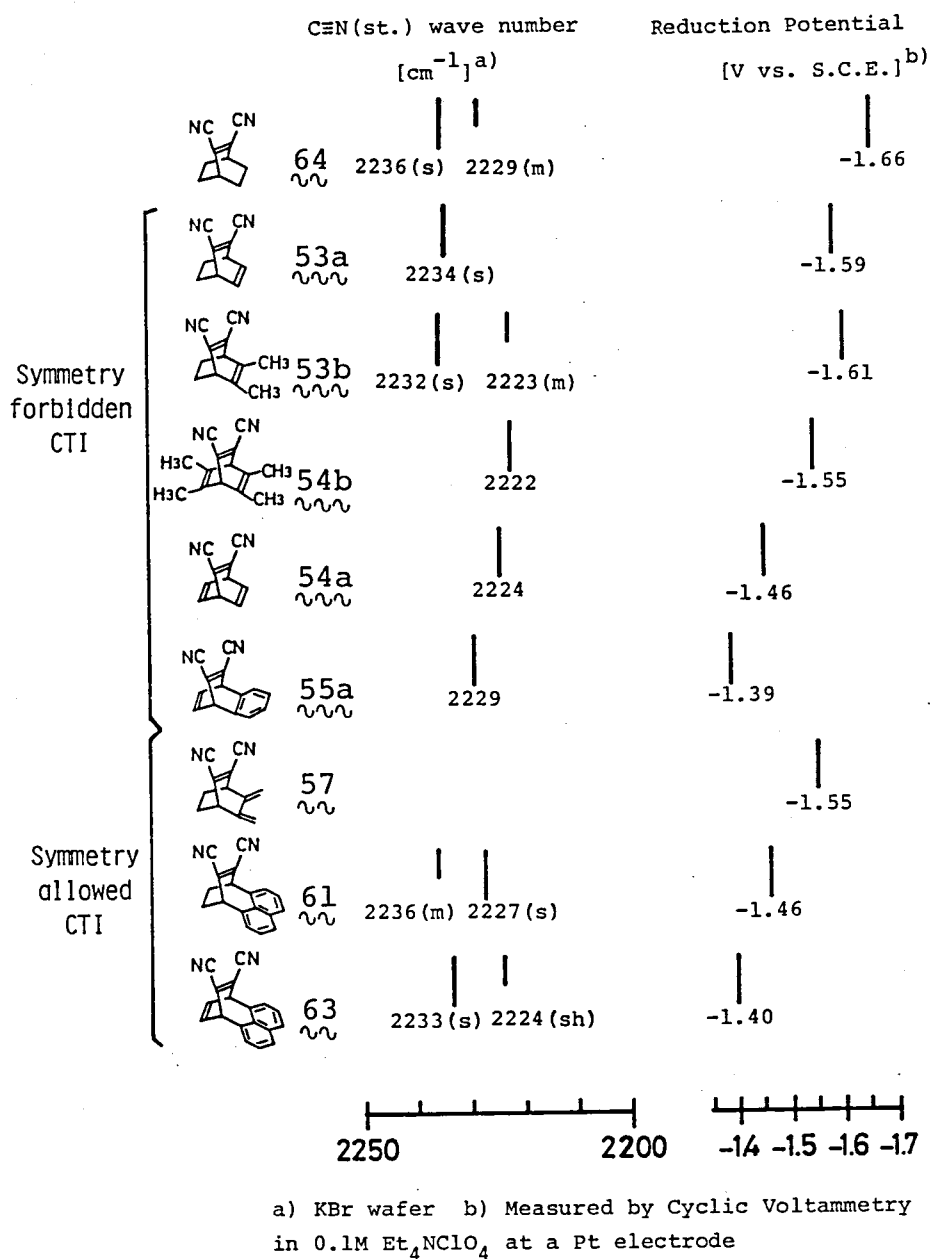
3.21) J.S.Chapprll, A.N.Bloch, W.A.Bryden, M.Maxfield, T.O.Poehler, and D.O.Cowan, J.Am.Chem.Soc., 103, 2442 (1981)

3.22) J.J.Hinkel, J.P.Devlin, J.Chem.Phys., 58, 4750 (1973)

3.23) W.Gordy, J.Chem.Phys., 14, 305 (1946)

CT-相互作用により、反結合性軌道であるジシアリエン LUMO に、何らかの確率を持って電子が充填されれば、C≡N 伸縮振動は、低波数シフトすると予想される。

また、先にも述べたように、CT-相互作用が起ると、アウセプター-LUMO のエネルギー準位は高くなる。すなわち、還元反応を受けにくくなり、結果として、還元電位は負にシフトすると考えられる。



(Fig.3.20) Summary of properties of intramolecular CT-compounds in ground state

53, 55 については、CT-相互作用は、対称許容となる。

今回扱った化合物について、赤外スペクトル(C≡N伸縮)及び、サイクリックボルタメトリ-の結果を、Fig.-3.20 にまとめた。これらのうち、64 は CT-相互作用が考えられず、53, 54 は、これが対称禁制なものである。55a については、ドナー next HOMO, アウセプター-LUMO 間の CT-相互作用が、対称許容となる。一方、57,

さて、測定結果をまとめて見ると、先の予想とは全く異なる傾向を示している。たとえば、 ϵ_3 (allowed CTI) は、低波数側に肩を持った吸収帯を 2233 cm^{-1} に与えるが、その波数は、 $53a$ のどく。CT相互作用が対称禁制な化合物のどれよりも高波数である。また ϵ_3 の還元電位を見ると、これは $55a$ を除く、他のどの化合物と比較しても、より正にシフトしている。

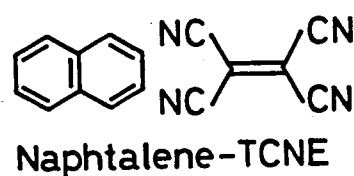
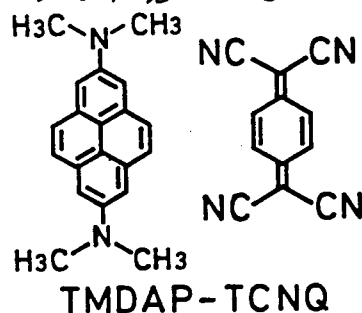
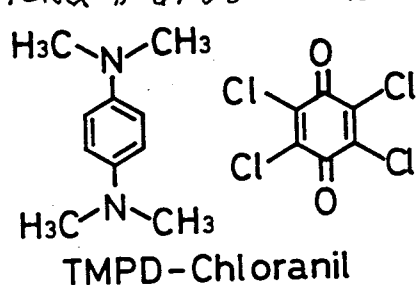
これらのうち、還元電位については、アウセフター フロモフォア以外の部分について、誘起効果を考えたと説明ができる。たとえば、 $54b$ と、これからメチル基を除いた $54a$ を比べると、前者の方が、負に大きな還元電位を与えている。このことは、メチル置換体 $54b$ においては、 $54a$ に比べ、メチル基の誘起効果により、アウセフター LUMO を含む、各 MO のエネルギー準位が高くなっている為と考えられる。更にこのことは、CS-系化合物 53 , 57 , 59 , 比較化合物 58 を見ると、より明らかになる。すなわちこれらの中で、CT相互作用が考えられるのは、 57 のみであり、この点だけを考えれば、 57 が最も還元されにくい。つまり、負に大きな還元電位を持つはずである。しかし、実験値を見ると、 57 は、最も還元され易いことがわかる。このことは、この四種の化合物の中で、最も多く sp^2 -炭素を持つ為と考えられる。すなわち、 58 を基準として考えると、 $53a$ は、電子吸引的な sp^2 -炭素が導入されたことにより、還元電位が正にシフトしたと考えられる。そして、 57 については、更に多くの sp^2 -炭素を持つ為上述の結果を与えたと解釈される。一方、 $53a$ と、 $53b$ を比較しても、メチル基の誘起効果を考えれば、結果は解釈できる。他の組合せに対する比較は、各化合物のアウセフター フロモフォア以外の部分を置換基とみなした時、その誘起効果の比較が困難な為、確定的な解釈は出来ない。

と云うで、トロピリウムイオンについては、一連の誘導体について、Okamoto らにより、還元電位が測定されている^{3,24)}。それによれば、^{3,24b)}トロピリウム環にメチル基を順次導入すると、還元電位は、負側にシフト

している。すなわち、メチル基の誘起効果により、トアポリウムイオン
のLUMOが不安定化している。このことから類推して、今回==で扱わ
れた化合物についても、LUMOのエネルギー準位は、ジシアリエチレン架橋
以外の部分からの誘起効果に支配されているものと考えられる。

従って、今回扱った一連の化合物については、その基底状態における
CT-相互作用の寄与は、置換基の誘起効果に比べて小さいものと考えられる。
すなわち、CT-相互作用が対称許容である^{3,6,63}にもかかわらず、分子内
"弱"錯体 (weak complex) と同じ状況を作しているとして取扱われる。

このことは、ドナー-クロモフォアのイオン化ポテンシャルと、アクセプター
クロモフォアの電子親和力を考えても妥当なものである。Torrance³
は、26種の分子間CT-錯体について、そのドナーのイオン化ポテンシャル
と、アクセプターの電子親和力の差 ($IP_D - EA$) を調べた^{3,25)}。彼は、
これらの錯体の基底状態を、"中性 (DA)" 及び "イオン性 (D^+A^-)" の二種
に大別している。そして、 $IP_D - EA$ が ある一定の値を境にして、それ
より小さい方では "イオン性"、大きい方では "中性" の錯体になることを見
い出している。その境界となる $IP_D - EA$ は、 IP_D , EA 自身をどのような
方法で見積もったかによっても変わってしまうが、境界付近の組合わせと
しては、イオン性錯体として、TMPD-クロラニル、中性錯体として、TMDAP
-TCNQ がある。Torrance³ は、先にも述べたように "中性" か、"イオン



- 3.24) a) K.Okamoto, K.Komatsu, O.Murai, O.Sakaguchi, and
Y.Matsui, Bull.Chem.Soc.Jpn., 46, 1785 (1973) b) 竹内 賢一,
横道泰典, 黒崎 猛, 木村 喜辰, 小松 純一, 岡本 邦男, 第29回 反応機構討
論会予稿集 M33, p.161 (1978) 土版
3.25) J.B.Torrance, J.E.Vazquez, J.J.Mayerle, and V.Y.Lee,
Phys.Rev.Lett., 46, 253 (1981)

性"がという区別しか行なっていないが、この境界付近にある中性錯体は、その基底状態において、かなりの量の電荷移動が起きていると思われる。

その一方、 $IP_D - EA$ が大きくこの境界から中性側に傾いている錯体としては、ナフタレン-TCNE等がある。このものについては、基底状態における電荷の移動量は少ないと思われる。すなわち、ナフタレン-TCNEなる錯体は、ドナーの被占軌道と、アセトフェンの空軌道の間では、あまり強い相互作用を起していないと考えられる。

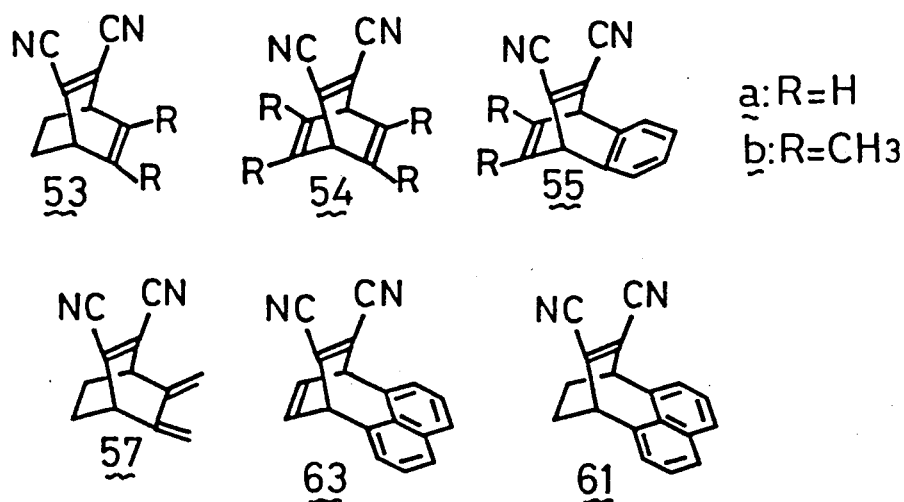
ナフタレン-TCNEに比べて、本論文で扱ったジシアノエチレンのアセトフェンとする化合物を挙げる。アセトフェンであるジシアノエチレンは、その電子親和力についての実験値は未知であるが、Hückel MO法で考えても、TCNEより弱いアセトフェンであると考えられる。すなわち、LUMOのエネルギー準位が高く、電子親和力、 EA は小さいのと考えられる(付録2 参照)。一方、ドナークロモフォアについては、次節で述べるが、点群 C_s に属する化合物について見れば、ナフタレンが最も強いものである。従って、本論文で扱った分子内CT-化合物については、そのドナーのイオン化ポテンシャルと、アセトフェンの電子親和力が見限り、弱い分子内錯体であるナフタレン-TCNEよりも、更に"弱い錯体"であると考えられる。

また、赤外吸収スペクトルにおける、ニトリル伸縮振動については、本来C≡N間の力の定数、即ち、結合次数以外にも、他の部分の質量も考慮しなくてはならない。従って今回のように、CT-相互作用が主となり、アセトフェンクロモフォアの性質を決定しているのでは無い時、その統一的な解釈は出来ない。しかしながら、その吸収波数が、 $544, 534, 536$ をのぞいて、還元電位とほぼ同じ傾向の変化を示す、即ち、誘起効果に支配されているかのように変化していることは、興味ある事実である。

§3.4 CT-吸収帯についての考察

CT-吸収帯も、電子遷移に基づく吸収帯のひとつである。従って、光学的には、その遷移エネルギー (transition energy) と、吸収強度 (ϵ , 或いは振動子強度 f) によって特定できるものである。

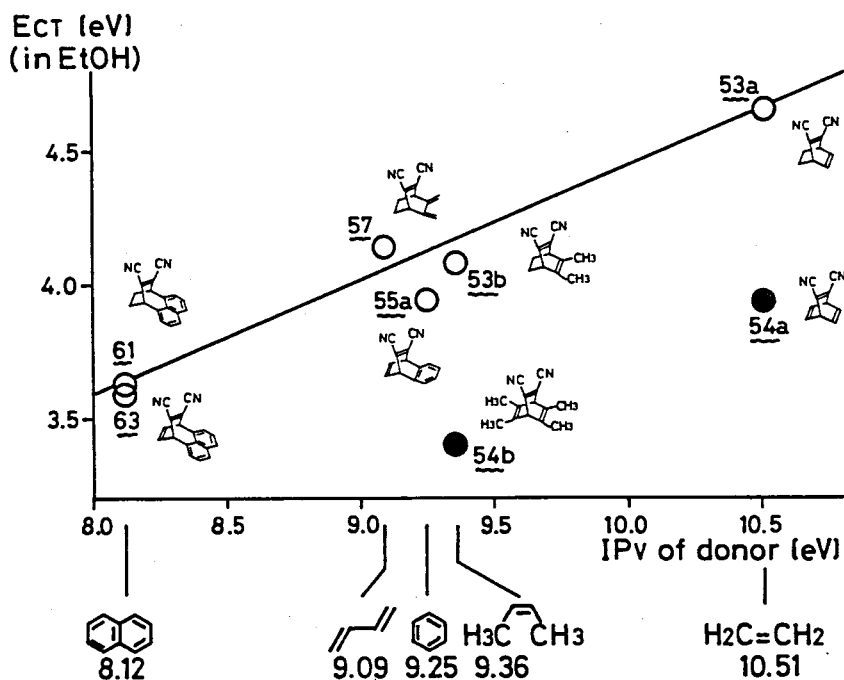
本節においては、アセトフェン-クロモフォアとして、共通の部分構造、ジシアノエチレンを持つ化合物群について考察する。



3.4.1 遷移エネルギーについての考察

CT-吸収帯の遷移エネルギーは、§1.1でも述べたが、ドナー HOMO と、アセトフェン-LUMO のエネルギー差によって決まる。ここで、アセトフェンは、すべての化合物についてジシアノエチレンであり、粗く言っても、すべてのアセトフェン-LUMO は同じエネルギー準位を持っている。そこで、ドナー HOMO のエネルギー準位の代用として、ドナークロモフォアの第一垂直イオン化ポテンシャル^{3,26)}と、CT-吸収帯の遷移エネルギーをワットすると、Fig.-3.21 の様になる。ここで、53a の CT-吸収帯はアセトフェン-クロモフォア同左励起吸収帯の長波長側に肩として現われる。この為、その波長に任意性はあるが、今回は Cookson らの報告した値^{3,6)}にそった。また、議論を簡単化する為 55b は除いた。

3.26) for Naphthalene; K.Watanabe, J.Chem.Phys., 26, 542 (1957)
for others; ref. 3.4)



(Fig.-3.21) Plot of ionization potentials of donor vs. CT-transition energy in EtOH.

○; Cs-system ●; C₂v-system

点群 Cs に属する化合物について見ると、明瞭な直線関係を示す訳ではないが、ドナーのイオン化ポテンシャルの増大に伴って CT-吸収帯の遷移エネルギーも増大している。図中の直線は、Cs-系化合物について最小二乗法により求めたものである。

とすると、3.1 で紹介した Mulliken の理論に従って弱い CT-錯体を扱おうと、以下のように、ある共通のアクセプターを持つシリーズについて、ドナーのイオン化ポテンシャルと CT-吸収帯の遷移エネルギーの間には直線関係が成立する。^{3,27)}

まず、出発点は 3.1 に記した (1.4) 式である。すなわち、CT-吸収帯の遷移エネルギー、 E_{CT} が、下式で近似的に与えられるということである。

3.27) a) 窪田 種一「化学増刊 48 電荷移動錯体(上)」化学同人、京都 (1971) p.23 [same as ref. 1.13f)] b) R.S.Mulliken, J.Am.Chem.Soc., 74,811(1952) [same as ref. 1.2)] c) R.S.Mulliken and W.B.Person, Ann.Rev.Phys.Chem., 13,107(1962) [same as ref. 1.3b)]

$$E_{CT} = W_E - W_N \simeq E_1 - E_0 \quad (3.1)$$

ただし, W_E, W_N, E_1, E_0 ; それぞれ, CT状態, 基底状態, dative structure, no-bond structure に対する全波動関数のエネルギー

である。 $E_1 - E_0$ 即ち, dative structure ψ_1 , no-bond structure ψ_0 , なる全波動関数のエネルギーの差について考えてみる。 これも §1.1 で述べたようにあるが, ψ_1, ψ_0 の電子配置を考えれば, これらの間の電子エネルギーの差は, ドナー-HOMO と, アクセプター-LUMO のエネルギー準位差に等しい。 すなわちこれは, ドナーのイオン化ポテンシャル IP_D と アクセプターの電子親和力 E_A の差に他ならない。 更に, ドナーから, アクセプターへ電荷が移ることにより, それらの間に静電引力が働くことになる。 これを, クーロンエネルギーとして評価すると, 最も簡単には $-e^2/r$ と書ける。 ここに r は, 正負の電荷が存在する重心位置間の距離である。 従って, $\psi_0(DA), \psi_1(D^+A^-)$ のエネルギー差は, (3.2)式で与えられる。

$$E_1 - E_0 = IP_D - (E_A - G_1 - G_0) \quad (3.2)$$

ただし, IP_D : ドナーのイオン化ポテンシャル

E_A : アクセプターの電子親和力

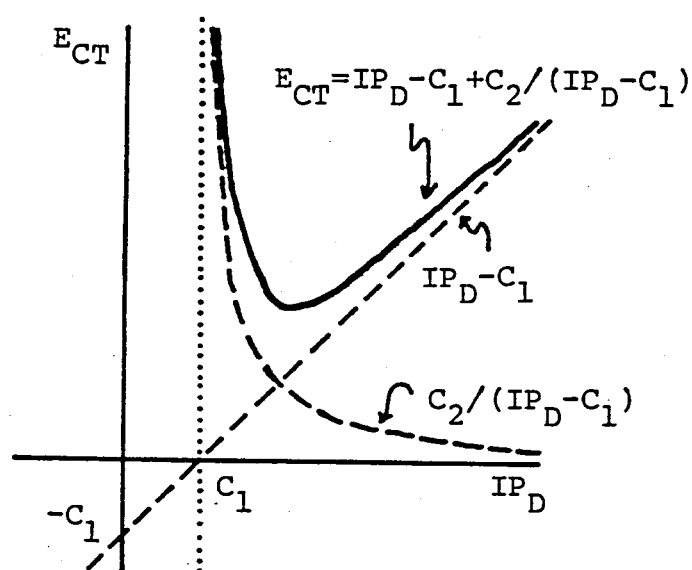
G_i : ψ_i におけるクーロンエネルギー ($i=0, 1$)

ここで, G_0 は, no-bond structure におけるドナー, アクセプター間の静電的相互作用の項であり, その絶対値は極く小さなものであると考えられる。

また, 希錯体について, ドナー, アクセプター間の距離が, ほぼ一定であるなら, G_1 もほぼ一定であると考えられる。 従って, アクセプターを同一のものとする一連の錯体を比較する時, $E_A - G_1 - G_0$ は一定であるとして扱われる。 これを, C_1 と書くと, 相互作用を考えた上での CT 遷移エネルギー, E_{CT} は, (3.2) 式より (3.3) 式に書き直すことができる。

$$E_{CT} = IP_D - C_1 + \frac{C_2}{IP_D - C_1} \quad (3.3)$$

ただし, $C_1 = E_A - G_1 - G_0$, $C_2 = \beta_0^2 + \beta_1^2$



(Fig.-3.22) Graphic representation of equation (3.3)

これは, $E_{CT} = IP_D - C_1$ と,

$E_{CT} = C_2 / (IP_D - C_1)$ なるふたつの曲線の合成曲線としてグラフに書ける。 Fig.-3.22 から見てわかるように, IP_D が大きな値の範囲では, (3.3) 式は, ほぼ, (3.4) 式で近似される。

$$E_{CT} = IP_D - C_1 \quad (3.4)$$

これは, 数式のよからば,

$C_2 \ll (IP_D - C_1)$ なる領域で,

(3.3) 式が (3.4) 式に近似される

ことに対応している。 CT-相互作用として, ドナー HOMO とアクセプター LUMO 間の軌道間相互作用のみを考えるのであれば, $C_2 / (IP_D - C_1)$ は, その相互作用の結果生じる, 両軌道エネルギーの変化量の和である。 すなわち, $C_2 \ll (IP_D - C_1)$ は弱錯体について成立する条件である。

以上のように, 弱錯体については, ドナーのイオン化ポテンシャルと, CT-吸収帯の遷移エネルギーは, 傾き 1 の直線関係を成すことが導かれる。

これを, 今回扱った, Cs-系化合物について考える。 Fig.-3.21 に示した直線は, 最小二乗法により (3.5) 式のように与えられる。

$$E_{CT} = 0.43 IP_D + 0.15 \quad [\text{eV}] \quad (3.5)$$

(相関係数 0.974)

これを見るに傾きは, 1 よりかなり小さい。 このことは, 一見すると, (3.4) 式の成立条件である "弱錯体" という条件を満たしていないかのように見える。 すなわち, 今回扱った Cs-系化合物については, 比較的強い CT-相互作用があるかのような結果になっている。 そして, これは, §3.3 で述べた基底状態での性質から得られた結論と矛盾するものである。

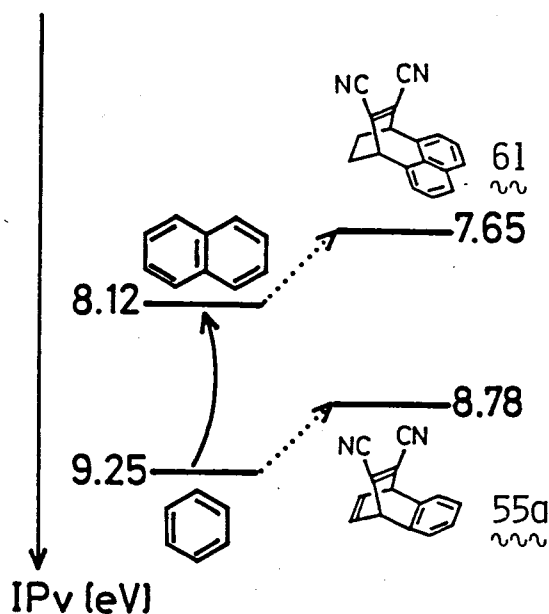
以下、この傾きについて考察する。Haselbach らは、メチル置換ベンゼンと TCNE の分子間錯体について、ドナーのイオン化ポテンシャルと、塩化メチレン中で測定した CT-吸収帯の遷移エネルギーをプロットした。^{3,28)} この時、メチル基の誘入により、ベンゼン HOMO の縮重が解けている場合、CT-吸収帯を分割し、それぞれを別々に扱っている。その結果 (3.6) 式の関係を得た。

$$E_{CT} = 0.768 IP_D - 3.812 \quad [eV] \quad (3.6)$$

この場合も傾きは、1 よりも小さい。彼らは、錯体の基底状態のエネルギーにやわらか分散力を考慮し、更に溶媒効果を除く為、気相での電子スเปクトルの測定値を用いることにより、傾き 1.019 の回歸直線を得た。

本論文で扱った Cs-系化合物、53, 55a, 57, 61, 63 については、分散力の補正に必要なパラメーターが実験的に決まっていること、及び、気相でのスเปクトルを測定していることから、Haselbach らのような補正は行ないない。しかし、置換ジシアノエチレンについての電子親和力の測定値は未知であるが、たとえば先にも述べたように、HMO 計算の結果から、TCNE より小さな値と推定される。

また、55a のイオン化ポテンシャルが、0-キシレンと同等で 8.78 eV 程度であったとすると、この Cs-系化合物のシリーズ中最もイオン化ポテンシャルが小さいと考えられる 61 についても予想できる。すなわち、ベンゼン 9.25



eV, ナフタレン 8.12 eV というイオン化ポテンシャルの差を、55a (Fig.-3.23) Schematic representation of prediction of 61's IP_D

のドナーのイオン化ポテンシャルの予想値, 8.78 eV からみると, 61 のドナーのイオン化ポテンシャルは, 7.65 eV 程度と与えられる。この値は, Haselbach 3 の扱った TCNE-ベンゼン誘導体中, 最もドナー性の強い, ヘキサメチルベンゼンのイオン化ポテンシャル 7.86 eV ^{3,28)} と, ほぼ同等の値である。

これらのことを考え Haselbach 3 の系と, 本論文で扱う系を比較する。ドナーのイオン化ポテンシャル IP_D は, 両者について, 同様の範囲が, 成り立っている。また, アウセプターの電子親和力は, 本論文の方が小さい。53, 55a については, ドナー-HOMO と, アウセプター-LUMO の対称性が異なることから, CT 相互作用は禁制となる。他にも, Haselbach 3 の系と同等の, CT 相互作用によるエネルギー変化しなかったとすると (3.3) 式にある $C_2 = I$ 項, $C_2/(C_{IP_D} - C_1)$ の寄与は, 本論文の系の方が小さいものと考えられる。すなわち, CT 相互作用の結果として, $IP_D \sim E_{CT}$ の回帰直線の傾きが, 本論文の系において 1 より小さくなることは無理がある。従って, この直線の傾きを小さくさせている原因の一部として, Haselbach 3 の系同様, 分散力, 溶媒効果を挙げられるものと思われる。

また, 以下のことは, C_{2v} 系の分子について, より重要な問題となるのであるが, 53, 55a という CT 相互作用対称禁制な化合物群については, ドナー-HOMO と, アウセプター-HOMO が同じ対称性を持っている。これらの点について考えると, アウセプター-HOMO が, ほぼ同じエネルギー準位を持つのであれば, ドナー-HOMO のエネルギー準位が低い程, すなわち, イオン化ポテンシャルが大きい程, この HOMO-HOMO 相互作用は大きくなる。すなわち, ドナー-アクセプターとしてのモデル化合物のイオン化ポテンシャルが大きい程, 分子内 CT 化合物として架橋系に組み込まれた時の HOMO の不安定化は大きいことになる。このことは, イオン化ポテンシャルが,

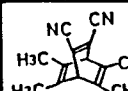
より大きなドナーについて, HOMO-HOMO相互作用を差えなかった時よりも, CT遷移エネルギーがより小さくなるという結果を与える。そして, これは $IP_D \sim E_{CT}$ の回帰直線の傾きを小さくするに他ならない。

このことは, 分子内CT化合物について, (3.3), (3.4)式を適用しようとする時, ドナークロモフォアのイオン化ポテンシャルを, モデル化合物, 即ち, アセトアタクロモフォアを持たないもののそれで代用した為, 起った問題である。その他, 分子内CT化合物については, ドナー, アセトアタクロモフォア間の誘起効果も考慮すべき問題であろう。

このように, 分散力, 溶媒効果, 及び, ドナー, アセトアタクロモフォアのHOMO-HOMO相互作用等を考えると, $IP_D \sim E_{CT}$ が, より小さな傾きを持つ直線関係を示したとしても, 強いCT相互作用の存在を示すとは言えない。本論文で報告した化合物については, §3.3において, 基底状態について考察したように, "弱い錯体" として報告したが, 妥当であると考えられる。

CT吸収帯の遷移エネルギーに関する考察の第一番目として, C₂V-系化合物と, それに対応するC_s-系化合物を比較する。Table-3.9に, それらの遷移エネルギー及びドナークロモフォアのモデル化合物のイオン化ポテン

(Table-3.9) CT-transition energy and Ionization potential of donor chromophores

Compound	E_{CT} [eV] (in EtOH)	Δ	Compound	$IP_v^{b)}$ [eV]	Δ
 53a	4.66 ^{a)}	0.71	 90	9.05	0.18
 54a	3.95		 89(2)	8.87	
 53b	4.09	0.69	a) from ref. 3.6) b) from ref. 3.29)		
 54b	3.40				

シャルをまとめた。これかともわかるように、ドナークロモフォアE, uとつのエタレンから, f, Eつのエタレンにした時, 即ち, $\rho_0 \rightarrow \rho_0(2)$ とした時, イオン化ポテンシャルは0.18eV下っている。これに対し, CT-吸収帯の遷移エネルギーは, $S_{3a} \rightarrow S_{4a}$, 或いは, $S_{3b} \rightarrow S_{4b}$ いずれにおいても, 約0.7eV小さくなっている。これらの四種の分子内CT-化合物については, §3.1.3に記したようにCT-吸収帯はすべて, ドナー-HOMO から, アクセプター-LUMOへの遷移と帰属できる。従って, $S_{3a} \rightarrow S_{4a}$ なる変化において, ドナー-HOMOのエネルギー準位が, $\rho_0 \rightarrow \rho_0(2)$ なる変化に伴うのと同程度の変化をするのであれば, CT-遷移エネルギーの変化のうち, 約0.5eVは, アクセプター-LUMOの変化によることになる。アクセプター-LUMOのエネルギー準位の目安としては, 還元電位がある。 S_{3a} 及び S_{4a} の実測値は, -1.59, -1.45V (vs. SCE, アセトニトリル中)であり, その差は, 0.14Vにすぎない。粗い近似としては, 還元電位[V]と, 電子親和力[eV]は, 傾き1の直線関係を成す。^{3,30)} 従って, $S_{3a} \rightarrow S_{4a}$ の変化において, 電子親和力の変化, 即ち, アクセプター-LUMOのエネルギー準位の変化は, 0.14eVにすぎないと考えられる。

このように, C_{3v} -系 $\rightarrow$ C_{2v} -系なる変化に対してドナー, アクセプターそれぞれのクロモフォアについてのエネルギー準位の変化を別々に考えると, CT-遷移エネルギーの変化のうち, 約0.4eV分は説明できなくなる。

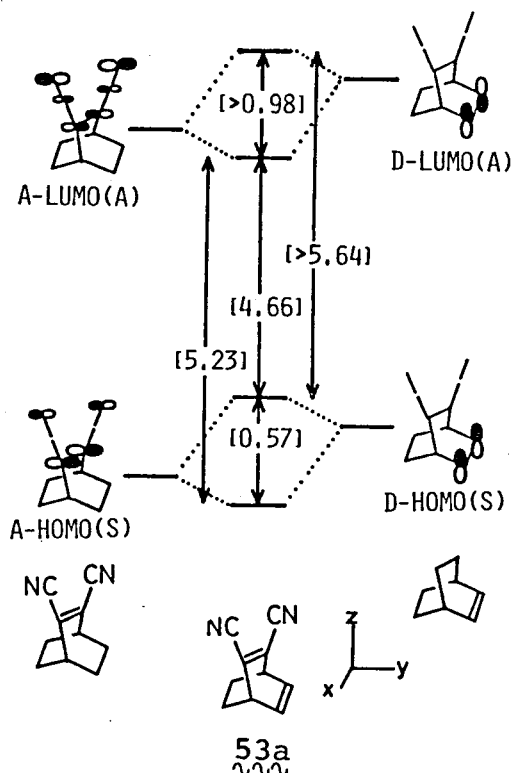
そこで, ドナー, アクセプター各クロモフォアのフロンティアMO全部を考慮する。この時を用いる分子軌道法としては, 最も粗いHückel法を用いるが, エネルギー準位としては, 何らかの実験値から得られたものを用いることにする。これは, 本来Hückel法が持つ, 定性的な性質を補う為であり, 特に, ジシアリエタレンについては, サッ素に対するパラメータの

3.29) P.Bischof, J.A.Hashmall, E.Heilbronner, and V.Hornung, Helv.Chim.Acta, 52, 1745 (1969)

3.30) E.C.M.Chen and W.E.Wentworth, J.Chem.Phys., 63, 3183 (1975)

とり方によって，エネルギー準位が変わる，2 しょう=とを補う為である。
 一方，各 MO の位相については，Hückel 法によって得たものを採用することにする。

53a について見ると，その電子スパートルにおいて，肩として観測されて



(Fig.-3.24) Relative energy diagram of 53a. in(); symmetry respect to yz-plane, in[]; energy difference in eV unit see text

いるとは言え，CT吸収帯は，アウセフターノドモフオア局在励起吸収帯より長波長側に現われている。従って，フロンティアMOについては，Fig.-3.24 に示したような準位，位相になっていると考えられる。この時，相対的なエネルギー準位の差は，以下のようにして求めた。

まず，両つのドモフオア間で同じ対称性を有する軌道は，軌道間相互作用を起し，混りあうと考えた。この時，HOMO-LUMO間では，相互作用は対称禁制となる。

また，HOMO-HOMO，LUMO-LUMO間相互作用を起した時，いずれも，ともに，ドナー側の方が高いエネルギー準位を持つので，相互作用後も，より高いエネルギー準

位を持つ軌道の方が，ドナーノドモフオアのMOの性格を強く持つていると考えられる。この逆に，相互作用後，よりエネルギー準位が下ったMO

は，アウセフターノドモフオアの性格を強く持つていると考えられる。

以降，相互作用を考えた後の軌道についても，性格として，より強く出ている軌道の名前で記す。このような状況下，まずドナー-HOMOとアウセフ

ター-LUMOのエネルギー差について考えると，これは，CT吸収帯の遷移エネルギーに他ならない。エタノール中で観測された値，266 nm (sh)^{3.6)}を換算

$2, 4.66 \text{ eV}$ と求まる。次に, アリセフロン - HOMO と, アリセフロン - LUMO の差について, 電子スเปクトルで, アリセフロン - 局在励起吸収帯と帰属されたバンドから 5.23 eV と求まる。すると, これらの差 0.57 eV はドナー, アリセフロン - それぞれの HOMO のエネルギー準位差ということになる。この値は, エケレン ($10.51 \text{ eV}^{3.9)}$ と, ジシア / エケレン ($11.15 \text{ eV}^{3.11}$) のイオン化ポテンシャルの差 0.64 eV に近く, 妥当なものである。また, 53a, 53b, そのジメチル誘導体 53b では, 220 nm より長波長側には, ドナー フロモフォアの局在励起吸収帯の吸収極大は現われていない。従って, 水から, 53 において, ドナー フロモフォアの HOMO - LUMO 間のエネルギー準位差は, 5.64 eV ($=220 \text{ nm}$) よりも大きいためと思われる。

さて, 以上のようにして, 53a の フロントティア MO について, 半定量的な一覽図が出来たのであるが, これから出発して, C_{2v} -系類似体, 54a の CT-吸収帯の遷移エネルギーについて考える。

ここで, 今一度, 軌道間相互作用によるエネルギー準位の変化について述べておく。先に 3.1 にあいては, 全波動関数として系の状態をとらえ, 相互作用を論じたが, 同様の取扱いが, 各々の MO 間にあいても出来る。各々の MO とは, たとえば, Hückel MO 法で算出された各エネルギー準位に対する波動関数であり, この種の関数として, 全波動関数は与えられる。そして, この各々の MO について相互作用を考えた時, 先と同様摂動論を用いて取扱える。相互作用しあう MO が, ϕ_i と ϕ_j と縮重しあっていない場合, 二次摂動項にエネルギー変化が現われる。すなわち, MO ϕ_i, ϕ_j が, ϕ_i と ϕ_j と E_i, E_j なるエネルギー準位を持っており, 相互作用することによって, E_i, E_j のエネルギー準位になったとすると, それらは, (3.7) 式で関係づけられる。

$$\left. \begin{aligned} E_i' &= E_i + \frac{(H_{ij} - S_{ij}E_i)^2}{E_i - E_j} \\ E_j' &= E_j + \frac{(H_{ij} - S_{ij}E_j)^2}{E_j - E_i} \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

$$\text{ただし, } H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$$

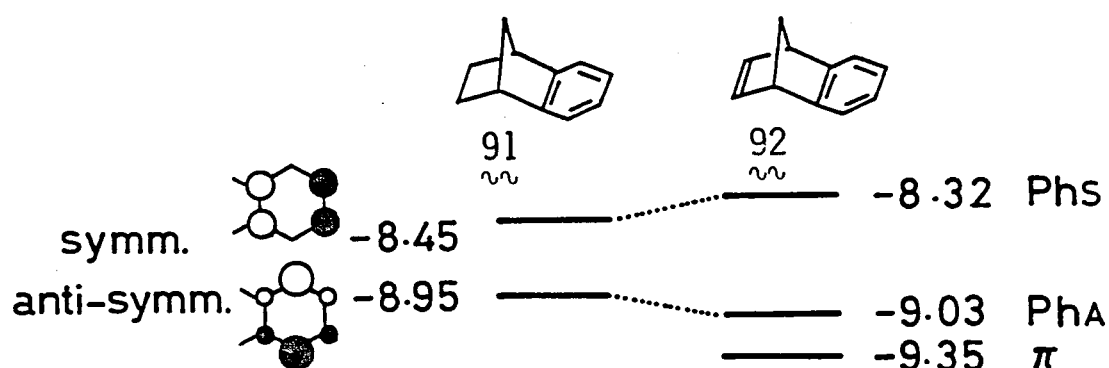
$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

H : 摂動をも含むハミルトニアン

==2, $S_{ij}E_i$, $S_{ij}E_j$ の項は, Hückel法のように, " $i \neq j$ なら, 共鳴積分は無視するが, 重なり積分は無視する" という取扱いを行なえば, 出て来ない項である。従って, 摂動によるエネルギー準位の変化は, 相互作用にある軌道間の, エネルギー差の (-1) 乗に比例し, 共鳴積分の 2 乗に比例するようになる。

さて, いよいよ C_{2v} -系化合物について考察を行なうのであるが, 5a のドナー-HOMO が, どのような状態になるのかを考へる。

Howe らは, 91, 92 の光電子スペクトルの解釈を行なうのに, through-space-interaction と誘起効果を用いている。^{3,7)} すなわち, 91 のベンゼン

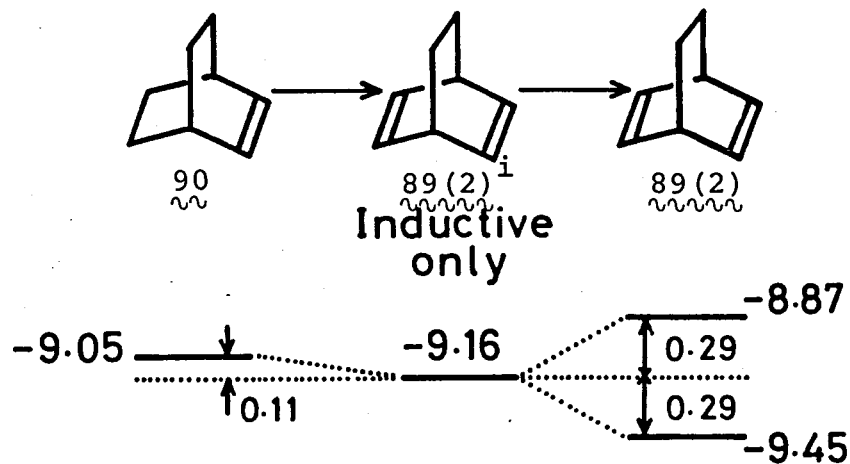


(Fig.-3.25) Energy level of 91 and 92 [eV]

HOMO は, §3.1.3 でも述べたように, 架橋部分からの誘起効果によって, 縮重が解けている。この時, それぞれの π -MO, 即ち, ベンゼンの縮重した HOMO は, その縮重環位における係数の二乗に比例した誘起効果を受けるとしている。従って 91 においては, Phs (係数 $1/2$) の MO が, PhA (係数 $1/\sqrt{2}$) よりも, 架橋部分の電子供与性を強く受け, より高いエネルギー準位に押し上げられている。==に π のオレフィンを導入し 92 とす

ると, まず, 誘起効果のみを考えると, Phs-軌道が 0.04 eV 程度, 低エネルギー側にシフトする。そして, π の誘起効果のみを考えたエネルギー準位に更に, σ のオレフィンとの間の through-space-interaction を考えこいる。この時, through-space-interaction 前の両軌道のエネルギー準位差は, 0.69 eV , そして相互作用する π により, 互いに 0.17 eV づつ準位がシフトし, 実験結果を与えたとしている。

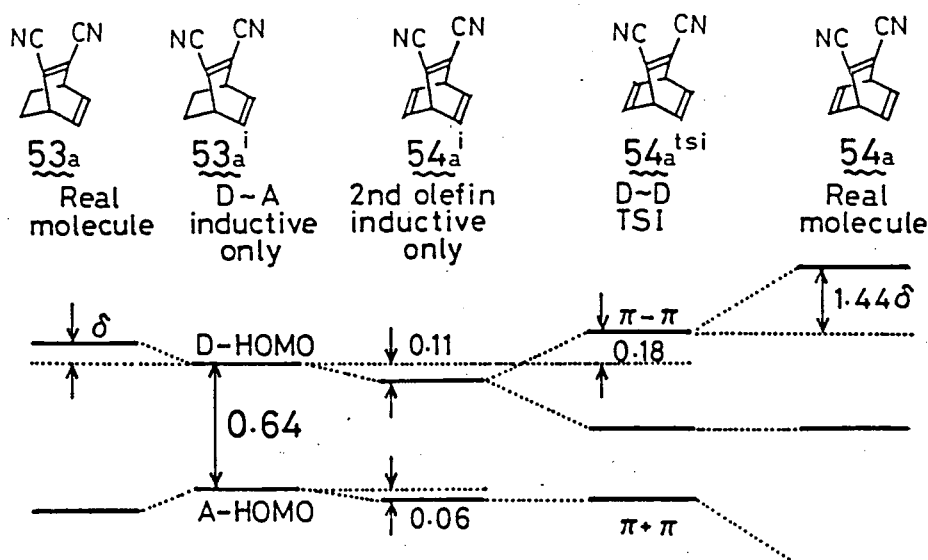
今, 紹介した Houk の考え方²⁾, 90° と $89(2)^\circ$ のカーボニル化ポテンシャル差を解釈すると, 以下のようなになる。 90° に, σ のオレフィンを導入して,



(Fig.-3.26) Energy level treatment after Houk

$89(2)^\circ$ とする時, まず誘起効果のみを考える。すると, 90° にキとキとあったオレフィンから見ると, 架橋を構成する炭素骨格のうち, ふたつが, $sp^3 \rightarrow sp^2$ となり, 全体としては, より電子吸引的になったことになる。従って, π -MO のエネルギー準位は, 下ることになる。また, σ のオレフィンと, σ のオレフィンは, 等価なキのであるから, それらは同じエネルギー準位を持つはずである。この後, ふたつのオレフィンは, through-space-interaction により, 上下ふたつの準位に分裂する。この時, 相互作用前の軌道は縮重していたのであるから, 計算上は, 一次の摂動計算に依ることになる。いすれにせよ, この時, 分裂が高低両側に同じだけエネルギー準位が動くキのとするれば, $89(2)^\circ$ の σ のオレフィンのエネルギー準位が決

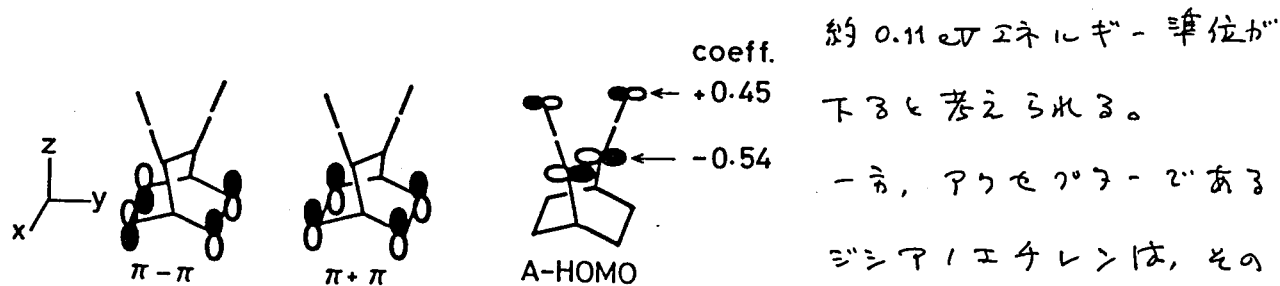
まる。 二のように考え2行くと, $90 \rightarrow 89(2)$ なる変化によつて, π とあつたオレフィンのエネルギー準位は, 誘起効果によつて, 0.11 eV 下り, π の後, 0.29 eV づつ上下に分裂したと言える。



(Fig.-3.27) Interpretation of energy level for $53a$ and $54a$. All values are in [eV]

Houk の考え方と, Heilbronner による $89(2)$ のエネルギー準位に対する実験結果から, $54a$ のドナー-HOMO について考えると, Fig.-3.27 のようになる。まず, ドナー, アセプターが誘起効果のみを及ぼしている仮想分子 $53a^i$ から出発する。 $53a^i$ においては, ドナー-HOMO (エチレンのイオン化ポテンシャルより -10.51 eV と仮定^{3,4)}) と, アセプター-HOMO (ジシアノエチレンのイオン化ポテンシャルより -11.15 eV と仮定^{3,31)}) は, 0.64 eV 程度差がある。次に, ドナー, アセプター間の HOMO-HOMO 相互作用を考えると, ドナー-HOMO が $\delta \text{ eV}$ ($\delta > 0$) だけ上昇し, 実在分子 $53a$ のドナー-HOMO の準位となる。

一方, Cs-系仮想分子 $53a^i$ に, π のオレフィンを導入し, $54a^i$ とする。この時, $54a^i$ においては, π のオレフィンは, 他の π -軌道に対して, 誘起効果のみを及ぼしているとする。この時, π と π とあつたドナー-HOMO は, 各 AO 上に, 0.71 の係数を持つので, Heilbronner の系, $90 \rightarrow 89(2)$ と同様



(Fig.-3.28) D-HOMOs and A-HOMO of $\underline{54}$ etc.

約 0.11 eV エネルギー準位が
下ると考えられる。

一方、アウセフターである
ジシアエチレンは、その

3.28 に示したような AO の係数を持つ、2 つ (付録 2 参照)。従って、 $\pi=\pi$ のオレフィンに与える誘起効果は、ドナー HOMO に比べて、 $(0.54/0.71)^2 \approx 0.578$ 倍の変化を受ける。すなわち、アウセフター HOMO は、約 0.06 eV 準位が下る。

次に、この誘起効果のみを考えた仮想分子 $\underline{54a}^i$ のドナーである、ふたつのエチレン間に through-space-interaction を考える。すると、これは、分裂し、 $\pi-\pi$ が、 $\pi+\pi$ よりエネルギー準位が高くなった分子、 $\underline{54a}^{tsi}$ を作る。この $\underline{54a}^{tsi}$ と、 C_s -系仮想分子 $\underline{53a}^i$ の HOMO のエネルギー準位差が、Heilbronner の 90 と 89(2) の HOMO の準位差に対応するものと考えられる。すなわち、 C_s -系仮想分子 $\underline{53a}^i$ のドナー HOMO よりも、 C_{2v} -系、 $\underline{54a}^{tsi}$ の $\pi-\pi$ 軌道の方が、0.18 eV 程度高いエネルギー準位を持つと考えられる。

$\underline{53a}^i$ 、 $\underline{54a}^{tsi}$ それぞれのドナー HOMO に対して、更にアウセフター HOMO との軌道間相互作用を考えると、それぞれ実在分子 $\underline{53a}$ 、 $\underline{54a}$ となる。

まず、軌道の対称性を考える。 C_s -系仮想分子 $\underline{53a}^i$ において、ドナー HOMO、アウセフター HOMO、いずれも yz -面に対して、対称(S)である。 C_{2v} -系仮想分子 $\underline{54a}^{tsi}$ については、 xz 、 yz -の各面についての対称(S)、反対称(A)を順に書けば、ドナー HOMO である $\pi-\pi$ 及び アウセフター HOMO は、共に AS となる。従って、 $\underline{53a}^i$ 、 $\underline{54a}^{tsi}$ いずれにおいても、ドナー、アウセフター間の HOMO-HOMO 相互作用は対称許容となる。つぎ加えるなら、 C_{2v} -系仮想分子 $\underline{54a}^{tsi}$ のドナー next HOMO である $\pi+\pi$ は、先と同じ表現を用いれば、SS となり、アウセフター HOMO とは対称性が異なる。

この義, 軌道間相互作用は対称禁制となる。

次に, この軌道間相互作用による各 MO のエネルギー準位の変化を比較する。エネルギー準位の変化は, (3.7) 式に示したように, 相互作用し

あう軌道間のエネルギー準位差の (-1) 乗及び共鳴積分の 2 乗に比例する。

そこでまず, 相互作用前のエネルギー差を求めておくと,

$$C_{5s} \text{-系 } 53a^i \text{ においては, } 0.64 \text{ eV}$$

$$C_{2p} \text{-系 } 54a^{+5i} \text{ においては, } 0.64 + 0.18 + 0.06 = 0.88 \text{ eV}$$

となる (Fig.-3.27 参照)。次に共鳴積分 H_{ij} について考える。

これは, 経験的には, ふたつの MO 間の重なり積分 S_{ij} と符号を逆にして比例するものとして扱われる。

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = -k S_{ij} \quad (3.8)$$

この時, 比例定数 $k (>0)$ は, 厳密には, 対象としている化合物ごとに, わずかずつ異なるのではあるが, ここでは化合物に依らず一定として扱う。

更に, MO として LCAO 近似によつて与えられるものを用いると, (3.8) 式は, (3.9) 式のように書き換えられる。

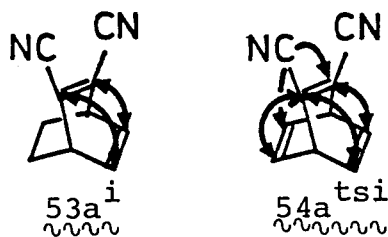
$$\begin{aligned} H_{ij} &= -k S_{ij} \\ &= -k \langle \phi_i | \phi_j \rangle \\ &= -k \left\langle \sum_r C_r^i \chi_r \left| \sum_s C_s^j \chi_s \right. \right\rangle \\ &= -k \sum_r \sum_s C_r^i C_s^j \langle \chi_r | \chi_s \rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

ただし, χ_r, χ_s : 炭素の $2p$ -AO

C_r^i, C_s^j : MO, ϕ_i, ϕ_j における AO

χ_r, χ_s 上の係数

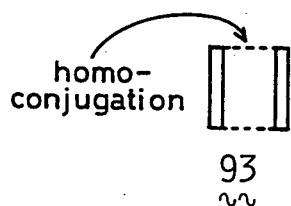
(3.9) 式において, $\langle \chi_r | \chi_s \rangle$ は, 異なる炭素上にある $2p$ -AO の重なり積分を表わす。AO として, どのような関数を用いるかによつて差はあるものの, ふたつの炭素原子間の距離の増大に対して, この値は急激に減少するはずである。そこで, 互に共役の位置にある炭素間でのみこの積分は有限の値を持ち, 他の組み合わせでは, すべて零として扱う。すなわち, C_{5s} -系の $53a^i$ では



(Fig.-3.29) Homo conjugation
between donor and
acceptor

二価所, C_{2v} -系の $54a^{tsi}$ では, 四価所の,
ホモ共役部分のみを考慮する。更に
この時 $53a^i$, $54a^{tsi}$ は, 同じビシク口 [2.2.2]
骨格をつので, ホモ共役位における
 $\langle \chi_r | \chi_s \rangle$ の値は, 粗く同一であるとして
扱う。以上の仮定を行なった上で,

各 AO 上の係数を考えると, アクセプターであるジシア / エチレンの HOMO
については, $53a^i$, $54a^{tsi}$ 2 双方同じはずである。一方, ドナーについ
ては, $53a^i$ はエチレンであり, HMO 2 は各 AO 上に 0.71 の係数を持つ。
 $54a^{tsi}$ において, ドナーはふたつのエチレンが相互作用によって生じた
 $\pi-\pi$ が HOMO となっている。この場合, ドナーを 1,3-ビスホモシク



ロクタジエン, 93 として HMO を求めると, そのホモ共役
の度合をどの程度に見積もっても, 各 AO の係数の絶対
値は 0.5 となる (付録 3 参照)。

よって, ドナー HOMO, アクセプター HOMO という MO 間の重なり積分の
値は, $53a^i$ 2 $0.71 \times 2 = 1.42$ とすれば, $54a^{tsi}$ においては,
 $0.5 \times 4 = 2.0$ となる。

これで, 相互作用した軌道間のエネルギー準位差, 及び, 重なり積分の
相対的な値が得られた。よって, 95 頁, (3.7) 式に戻って, 相互作用に
よるエネルギー準位の変化を求めると,

Cs -系化合物, $53a^i$ において, $(H_{ij})^2 / (E_i - E_j)$ を

$$(1.42)^2 / 0.64 \approx 3.15 \quad (3.10)$$

とすれば, C_{2v} -系化合物 $54a^{tsi}$ においては,

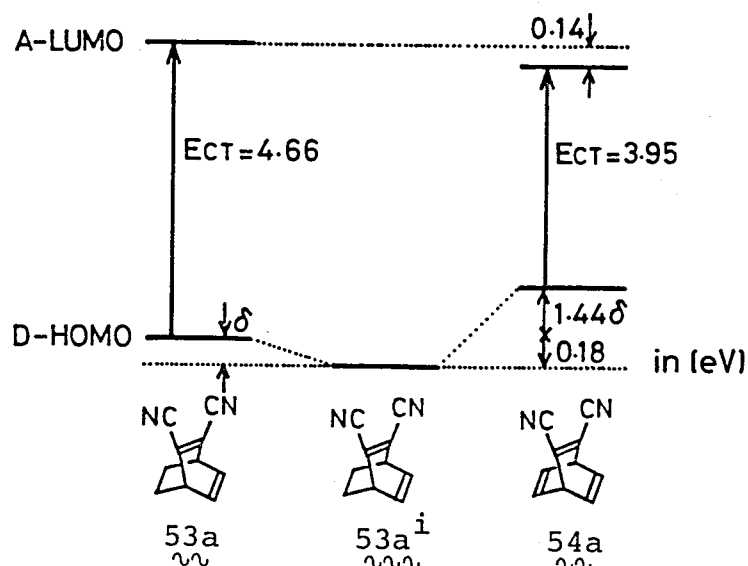
$$(2.0)^2 / 0.88 \approx 4.55 \quad (3.11)$$

となる。ドナー, アクセプター間での HOMO - HOMO 相互作用による,
ドナー HOMO のエネルギー準位の変化が, Cs -系 $53a^i \rightarrow 53a$ において,

δ eV だったとすれば, C_{2v} -系化合物 $53a^{+32} \rightarrow 54a$ において δ は, $(4.55/3.15)\delta = 1.44\delta$ となる。

すなわち, ドナー-HOMOが, アクセプター-HOMOから受ける軌道間相互作用は, C_s -系分子 $53a$ に比べて, C_{2v} -系分子 $54a$ においては, 約 1.44 倍の大きくなる。

そこで, HOMO-HOMO 相互作用の結果生じる, エネルギー準位の変化量 δ を見積もってみる。まず, $53a$ 及び $54a$ の, アクセプター-LUMO のエネルギー準位差を見積もる。これには, 92 頁でも述べたように還元電



(Fig.-3.30) Schematic representation

of Frontier MOs of $53a$ and $54a$

位の差を考えればよい。

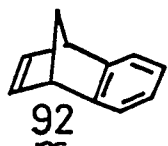
$53a$ 及び, $54a$ の還元電位の実験値から, アクセプター-LUMO は, C_{2v} -系化合物 $54a$ の方が, C_s -系化合物 $53a$ よりも 0.14 eV 安定である。この値と, これらの CT-吸収帯の遷移エネルギーの差から δ が求まる。

すなわち, ドナー, アクセプター 各分子の分子軌道が, 誘起効果のみを及ぼしている $53a^i$ から出発すると, $53a$, $54a$ のドナー-HOMO は, Fig.-3.27 のように準位が求まる。これに, アクセプター-LUMO のエネルギー準位差 0.14 eV を考慮すると, $53a$, $54a$ のフロンティア軌道は, Fig.-3.30 A のような関係になる。この時, $53a$, $54a$ のドナー-HOMO, アクセプター-LUMO のエネルギー準位差が, CT-吸収帯の遷移エネルギー, 4.66 及び, 3.94 eV であると考えられる。すると, Fig.-3.30 からわかるように,

$$4.66 + \delta = 0.14 + 3.95 + 1.44\delta + 0.18 \quad [\text{eV}] \quad (3.12)$$

なる関係が導かれる。これより, $\delta = 0.89$ eV と求まる。今一度,

が何であつたかを思い出すと、これは、Cs-系化合物 53a における ドナー HOMO と、アクセプター HOMO の間で起る through-space-interaction による、各 MO のエネルギー準位の変化量である。この、0.89 eV という値



は、Houk らが、化合物 92 のエタレンと、ベンゼン核 Ph₅-MO の間に起る相互作用によるエネルギー準位変化が、0.17 eV であるとして述べている(95頁参照)に比べ、かなり大きな値となっている。

すなわち、非縮重軌道間での through-space-interaction によるエネルギー準位変化としては、あまり妥当な値とは言えない。

このような結果を与えた原因は、矢張り、この見積り自身の粗さにあると思われる。つまりは、Cs-系仮想分子 53a のドナー、アクセプター両方の HOMO に仮定したエネルギー準位の妥当性をはじめ、各 MO 間のエネルギー準位差として用いた値が、同等に扱われるか否かという点に、疑問が残る。

しかしながら、絶対値はとにかく、ドナー、アクセプター両方の HOMO のエネルギー準位の見積り、8p5, 97 頁, Fig.-3.27 については、出来る限り実験値を用いており、定性的には妥当なものと考えられる。

まとめると、点群 C_s に属する化合物 53 と、点群 C_{2v} に属する化合物 54 を比較する場合、CT-吸収帯の遷移エネルギーは、ドナー、アクセプターのイオン化ポテンシャルの変化から予想される以上の変化をする。その原因は、ドナー HOMO と、アクセプター HOMO の間にある軌道間相互作用に求めることが出来る。

本節の考察を今一度まとめると、まず、実験事実として、今回扱った分子内 CT-化合物については、

- 1) Cs-系化合物のみを見ると、ドナー、アクセプターのイオン化ポテンシャルと、CT-吸収帯の遷移エネルギーは、かなりのばらつきはあるものの、一定の直線関係を示した。ただし、その回帰直線の傾きは、1 より

も、かなり小さかった。すなわち、ドナー-クロモフォア間のイオン化ポテンシャルの変化に比べて、CT-遷移エネルギーの減少が小さかった。

2) C_s -系化合物に、オニのドナー-クロモフォアを導入し、 C_{2v} -系化合物とすると、この変化に伴うドナー-クロモフォア間のイオン化ポテンシャルの減少が予想されるよりも大きくCT-吸収帯の遷移エネルギーが減少した。

そして、これらの解釈として、①については、回歸直線の傾きが、1より小さいことは、強いCT-相互作用の存在を示しているのではなく、分散力、溶媒効果、更には、ドナー、アクセプター間の誘起効果等の影響と考えられる。また、CT-相互作用対称禁制な分子においては、本論文の化合物の場合、ドナー、アクセプター間のHOMO-HOMO相互作用が対称許容となり、これも回歸直線の傾きを小さくしている原因と考えられる。いふにせよ、分子内CT-遷移については、すべて“弱い錯体”のそれとして扱えることがわかった。

次に、2)については、化合物、 C_s , C_{2v} いずれもが、ドナー、アクセプター間の、HOMO-HOMO相互作用が対称許容であった。そして、 C_s -系から、 C_{2v} -系に変化する時、この相互作用が定性的な見積りからではあるが、約1.44倍となることから説明できた。

より定量的な議論を行なう為には、各化合物について、

○気相中での電子スペクトルの測定により

溶媒和の効果を考えず議論できるデータを得る。

○光電子スペクトルの測定により、

被占軌道のエネルギー準位を実験的に決定する。

○更に、これらのデータを解析する為、これに耐える分子軌道計算(CIを含む)

が必要と思われる。

3.4.2 CT-吸収帯の強度に関する考察

本節では、今光学的に重要な吸収強度について考察する。電子スベクトルの吸収強度に関する一般論、及び、Murrellの理論については、既に§1.2で紹介しているが、重要な点について、今一度まとめておく。

まず、実験的に求められる吸収帯の面積強度、 $\int \epsilon d\nu$ を、その吸収極大波数、 ν で割った値は、遷移モーメントの二乗に比例する。そして、この時、遷移モーメント M_{if} は、(1.7)式で定義される。^{3,32)}

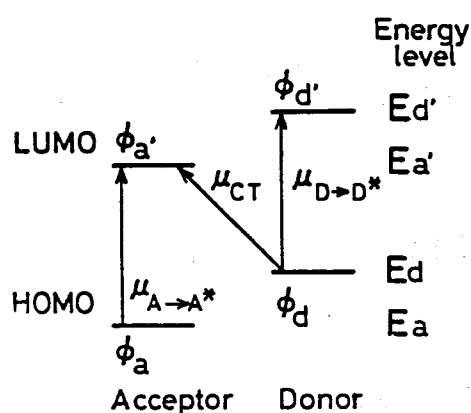
$$(\int \epsilon d\nu) / \nu \propto M_{if}^2 \quad (1.8)$$

$$M_{if} = \langle \psi_i | e\mathbf{r} | \psi_f \rangle \quad (1.7)$$

ただし、 ψ_i, ψ_f : 始及び終状態での全波動関数
 $\mathbf{r}$: 電子の位置ベクトル。系に含まれるすべての電子について考え、和をとる
 e : 電子の電荷

次に、Murrellの理論^{3,33)}の結論を今一度記せば、以下のようになる。

この場合、全波動関数中に現われるMOのうち、ドナー、アクセプターのフロンティアMOに着目するのであるが、それらを、Fig.-1.3のように表記する。そして、軌道間相互作用を考えなかった時のこれらの間での電子遷移の遷移モーメントは、同図に示したものをを用いる。更に相互作用を考えない時



の、基底状態とCT-状態、即ち、Mullikenの言う no-bond state と dative state での双極子モーメントを、 μ_N, μ_E と表記する。これらのフロンティアMO間に相互作用を考えた時の、即ち、実際のCT錯体におけるCT-遷移の遷移モーメント μ_{CT} は、(1.9)

3.32) ref. 3.16) p.115

3.33) a) J.N.Murrell, J.Am.Chem.Soc., 81, 5037 (1959) [same as ref. 1.7)] b) J.N.Murrell, Quar.Rev.Chem.Soc., 15, 191 (1961) [same as ref. 1.8)]

式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_{CT} = & (\mu_{CT} - \sqrt{2} S d a' \mu_N) + \frac{\sqrt{2} H d a'}{E_0(DA) - E_3(D^+A^-)} (\mu_E - \mu_N) \\ & + \frac{H d a'}{E_3(D^+A^-) - E_1(D^*A)} \mu_{D \rightarrow D^*} \\ & + \frac{H d a}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{A \rightarrow A^*} \quad (1.9) \end{aligned}$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$$

$$i, j = d, d', a, a'$$

H : 系全体に対するハミルトニアン

E_m : 状態 m に対するエネルギー, $m = 0, 1, 2, 3$

この時、各状態 Ψ_i は、Fig.-1.4 に示した電子配置を示している。

$\phi_{d'}$	—	—	—	—
$\phi_{a'}$	—	—	—	—
ϕ_d	++	+	++	+
ϕ_a	++	++	+	++
State	$\Psi_0(DA)$	$\Psi_1(D^*A)$	$\Psi_2(DA^*)$	$\Psi_3(D^+A^-)$
Energy	$E_0(DA)$	$E_1(D^*A)$	$E_2(DA^*)$	$E_3(D^+A^-)$

(Fig.-1.4) Electronic configuration of each state Ψ_i

以上が §1.2 で述べたことのまとめである。

まず、本論文で扱った化合物のうち、ドナ- HOMO と、ラウエッダ- LUMO との軌道間相互作用が、対称禁制となるような化合物について考えてみる。この場合 Murrell の式、(1.9) 式のうち、 $S d a'$ 及び $H d a'$ が零となる。すなわち、CT-相互作用の対称禁制となる軌道間での CT-遷移 (CT-transition for symmetry forbidden CT-interaction) について、(3.13) 式が成立する。

$$\begin{aligned} \mu_{CT} = & \mu_{CT} + \frac{H d a'}{E_3(D^+A^-) - E_1(D^*A)} \mu_{D \rightarrow D^*} \\ & + \frac{H d a}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{A \rightarrow A^*} \quad (3.13) \end{aligned}$$

この式は、言い方をかえると、CT-遷移の遷移モメントのうち、CT-force

と関係しない部分のみを取り出したものである。また, Murrell は導いていないのであるが, 実在の錯体のドナー, アクセプター間の局在励起に對する遷移モーメント $\mu_{D \rightarrow D^*}$, $\mu_{A \rightarrow A^*}$ を計算し, 近似的には (3.14), (3.15) 式のように与えられる(付録 1 参照)。

$$\mu'_{D \rightarrow D^*} = \mu_{D \rightarrow D^*} - \frac{r d a'}{E_3(D^+A^-) - E_1(D^*A)} \mu_{CT} \quad (3.14)$$

$$\mu'_{A \rightarrow A^*} = \mu_{A \rightarrow A^*} - \frac{r d a}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{CT} \quad (3.15)$$

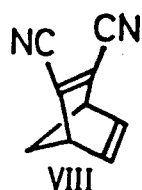
従, 2, 各状態でのエネルギー, E_m の差を度外視してこれらの関係式を見ると, ドナー, アクセプター間で

HOMO-HOMO 間の相互作用が大きければ, アクセプターの

LUMO-LUMO 間の相互作用が大きければ, ドナーの

局在励起吸収帯から, CT-吸収帯は強度を借りる = ことになる。そして, 強度を貸した側の吸収帯は, その割合に応じて強度が小さくなる。

さて, Murrell の式, (1.9) 式から導かれるこのような強度の貸し借りについて, 実験的に検証する = とを考える。このことについては, 本論文での多くの化合物について, 初めて合成した Cookson らが, 既に確定的な表現



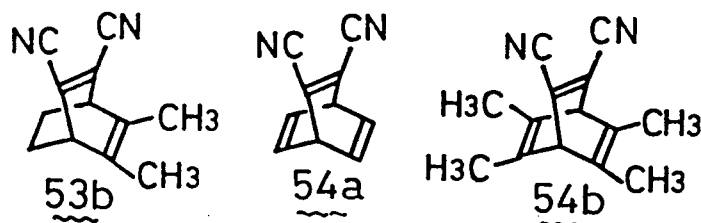
ではあるが, 一部を論じている。すなわち, その論文^{3,6)}の中で, 化合物 53 (後者は, VIII と呼んでいる) について, 以下のように記述している。

In the spectrum of VIII we assign the first band as a predominantly $\pi \rightarrow \pi^*$ charge-transfer band and the second band as a characteristic dicyanoethylene band. We assume that the first $\pi \rightarrow \sigma^*$ band is buried under the stronger $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption. A pure charge-transfer band would be forbidden, and the intensity of the first band may be regarded as having been borrowed from the dicyanoethylene band. The characteristic band of the dicyanoethylene chromophore loses intensity when a second double bond is introduced not only to the new charge-transfer band but also to the new ethylene chromophore band.

彼らは、 π -ドナーを持たない架橋ジシアノエチレン誘導体と比較して、 C_{2v} (52) 等の分子内 CT-化合物の対応する吸収帯の強度が小さいことから、このように述べている。Cookson ほか、どの程度 MO の対称性や、CT-相互作用と CT-遷移の遷移モメントとの関係等について考慮していかば、この論文以降、続報が無い為、は、やりしない。

以降では、適当なモデル化合物を選び、MO の対称性を考慮し、定量的に intensity borrowing の起ることを示す。

この目的の為に、CT-吸収帯が、アウタータークルオキソアノール系起吸収帯から充分分離した、53b, 54a, 54b の電子スペクトルと比較する。電子



スペクトルは、次頁, Fig.-3.31 にまとめた。また、各吸収帯の強度については、(1.8)式からもわかるように、

面積強度 $\int \epsilon d\nu$ を用いて評価しなくてはならない。この方法として、チャート上の吸収帯を切りとり、秤量することにより、面積強度を求め、更に、これを (3.16) 式を用いて、振動子強度 f を求めた。^{3.34)}

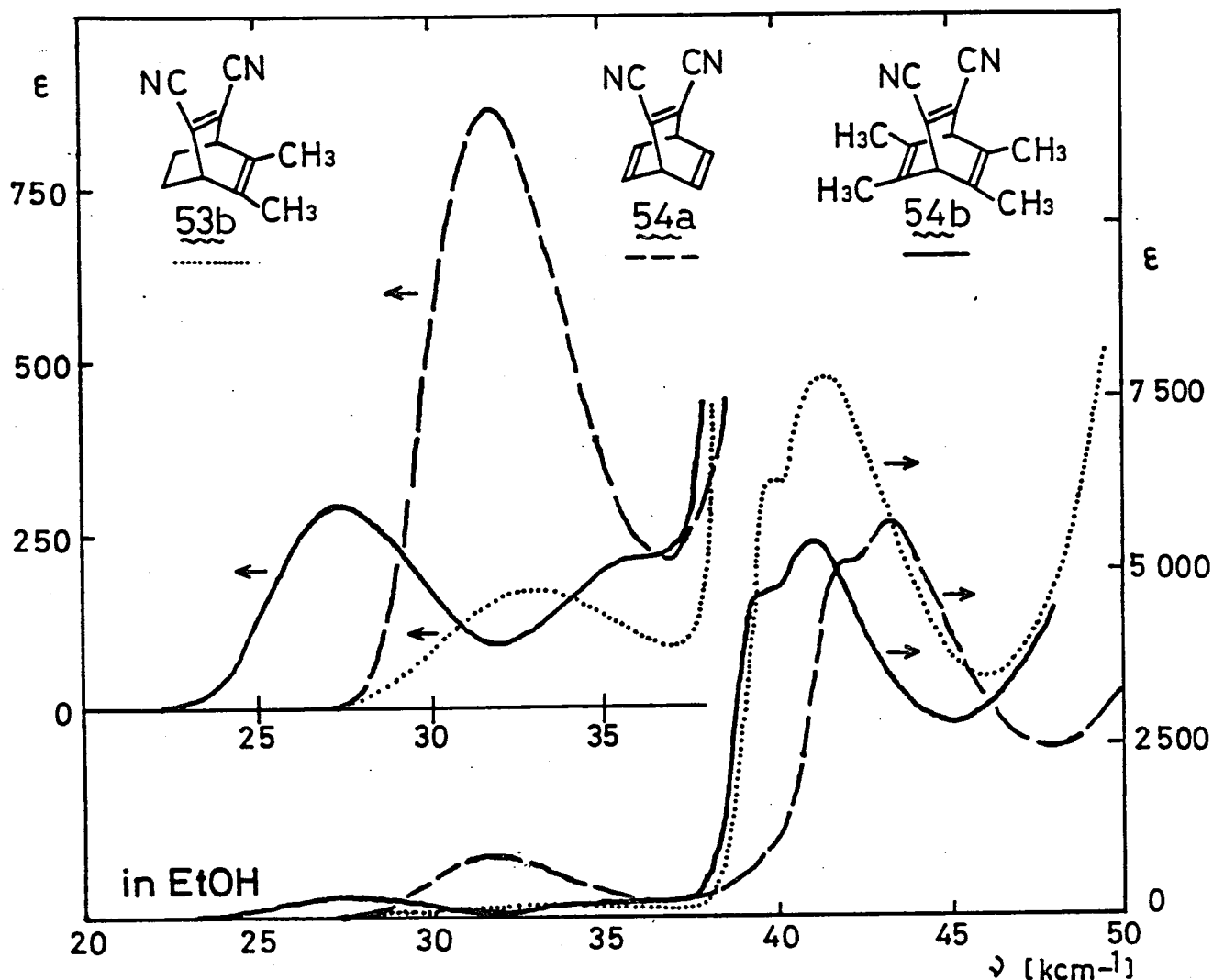
$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu \quad (3.16)$$

ただし、 ν : $[\text{cm}^{-1}]$ 単位

以降の議論においては、遷移モメントのベクトルとしての方向と、大きさについて論ずる。そこで、遷移モメントの絶対値に比例する量として、 $\sqrt{f/\nu}$ を求め、これを更に、53b の CT-吸収帯についての値を基準として相対値 $\sqrt{f/\nu}$ (relative) を算出した。これらの値については、Table-3.10 にまとめた。

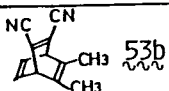
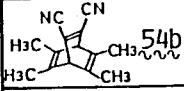
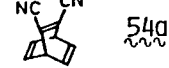
また、 C_{2v} -系化合物、特に 54b において明瞭に見られる、 σ -CT-吸収帯は、見かけ上、 π -CT-吸収帯と比較し得る程度の強度を持っている。

3.34) 日本化学会編, “新展開化学講座, 4, 基礎技術 3, 光 [II]” 丸善, 東京 (1976) p. 355



(Fig.-3.31) Electronic spectra of 53b, 54a, and 54b (in EtOH)
 20-25cm⁻¹ region was expanded vertically(upper left)

(Table-3.10) Intensity of each absorption band of 53b, 54a, and 54b in EtOH

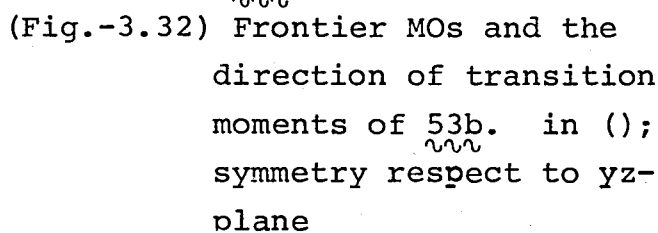
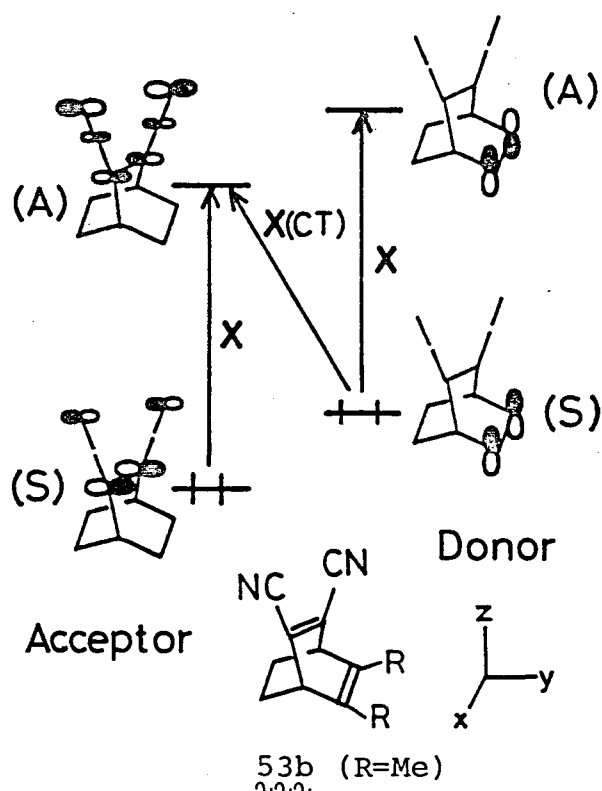
Compound	CT-band				LE of Acceptor			
	$\nu_{\max}$ [kcm ⁻¹]	$f \times 10^3$	$\sqrt{f/\nu} \times 10^4$ [cm ^{1/2}]	$\sqrt{f/\nu}$ (relative)	$\nu_{\max}$ [kcm ⁻¹]	f	$\sqrt{f/\nu} \times 10^3$ [cm ^{1/2}]	$\sqrt{f/\nu}$ (relative)
 <u>53b</u>	33.0	4.55	3.71	1.00	41.5	0.179	2.08	5.61
 <u>54b</u>	27.4	6.80	4.98	1.34	41.1	0.121	1.72	4.64
 <u>54a</u>	31.8	19.11	7.75	2.09	43.3	0.141	1.41	4.85

following reagions were treated as CT-bands, for 53b;
 27.0-37.0, for 54b; 22.0-32.0, for 54a; 27.0-37.0, and
 as LE(A)-bands, for 53b; 37.0-46.0, for 54b; 37.0-45.0,
 for 54a; 37.0-48.0 [kcm⁻¹]

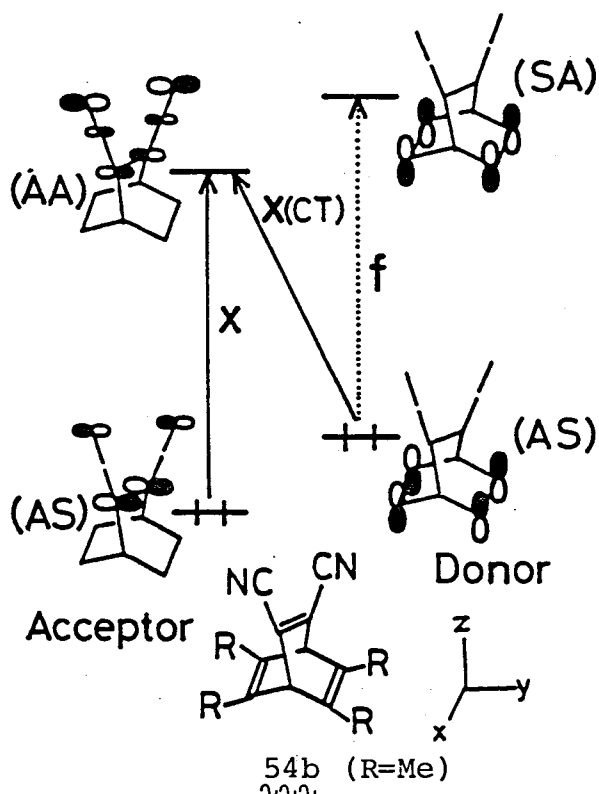
しかし、 π の遷移は、本来、対称禁制であり、スピン的に目的にも、 σ^* と
 π^* - π の局在励起吸収帯のすそに乗る。従って、 π の
 $\sigma = \text{CT}$ -吸収帯、それ自身の面積強度は比較的小さなものである。
以降では、 π の吸収帯を無視する。

Table-3, 10を見ると, Fig-3.31から直感的にわかる傾向が, そのまま現われている。すなわち, 吸収帯の強度の目安となる遷移モーメントの絶対値 $\sqrt{f_{ij}}$ なる値の変化は, 化合物として, $53b \rightarrow 54b \rightarrow 54a$ と変化するに従, 2, CT-吸収帯については順次大きくなる。一方, アクセプターラジカルイオン励起吸収帯については, $54b, 54a$ はほぼ同等の大きさであるが, それらは, $53b$ のそれと比べ2小さい。

この構造結果の解釈を行なうべく、まず、C₅-系化合物 53b と、C₂₀-系化合物 54b を比較する。いずれの場合においても、C7-吸収帯の



(Fig.-3.32) Frontier MOs and the direction of transition moments of 53b. in (); symmetry respect to yz-plane



(Fig.-3.33) Frontier MOs and the direction of transition moments of 54b. in (); symmetry respect to xz- and yz-plane

言い換えれば, すべての遷移は, 混りあい, 強度の貸し借りが起る可能性を持つ。一方, C_{2v} -系化合物 54b については, ドナー-アクセプターの局在励起が対称禁制となり, 他は, x-軸方向に励起されている。従って, $\mu_{D \rightarrow D^*} = 0$ であり, これは強度の貸し借りに関与しないが, CT 遷移と, アクセプター-局在励起の間では, 互いに混りあえることになる。

また, 一般に軌道間相互作用を考慮しない時の CT 遷移の遷移モメント, μ_{CT} は小さな値と考えられるので, 以降, すべての化合物について無視する。また, アクセプター-

アクセプターは, 本節で扱う化合物についてはすべて, cis-ジシアリエンという共通の骨格である。従って, 軌道間相互作用を考慮しない時の局在励起に対する遷移モメント $\mu_{A \rightarrow A^*}$ は, すべての同じ骨格である。

ところが, 今一度, 実験値より得られる $\sqrt{f/D}$ の値を見ると, 54b → 54c なる変化に伴い, CT 吸収帯については, 増大し

アクセプター-局在励起吸収帯については, 減少している。

すなわち, C_{2v} -系化合物 54b において, CT 吸収帯は, アクセプター-局在励起吸収帯の骨格から強度を借り得るが, その強度は, 更にドナー-局在励起吸収帯からも強度を借り得る C_s -系化合物 54c のそれよりも大きい。このことを換言すれば, C_s -系化合物 54c において, CT 吸収帯が, ドナー-局在励起吸収帯より借りている強度の大きさは, 小さな骨格と比べると。

で、粗い近似ではあるが、 ϵ_{3b} についても、この強度の貸し借りは無視する
=とにする。 (189 頁、補足参照)

以上のことをより、 ϵ_{3b} について報かう三種の化合物 ϵ_{3b} , ϵ_{4b} , ϵ_{4a} については、
CT-吸収帯の遷移モーメントを与えらる式、(3.13)式は、更に単純化されて、
(3.17)式となる。

$$\mu_{CT}' = \frac{H_{da}}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{A \rightarrow A^*} \quad (3.17)$$

これは、今一度言えば、 ϵ_{3b} , ϵ_{4b} , ϵ_{4a} についての Murrell の式、(1.9)式である。
そして、これらの三種の化合物の CT-吸収帯の強度変化が、(3.17)式を用いて解
釈できれば、それは、即ち、Murrell の理論を実験的に検証するいくつかの例
を与えたものと言えよう。

先に述べたように、これらの三種の化合物について、 $\mu_{A \rightarrow A^*}$ なる値は、同じ
であるとして報かうので、その係数、 $H_{da} / (E_3 - E_2)$ の比が、そのまま μ_{CT}'
即ち、計算値としての $\sqrt{f/\nu}$ の比となる。以下に、それらの見積りを行
なう。

まず、この係数の分子である H_{da} について考える。これは、ドナー、ア
ルセフター、両方のモフォア間での HOMO-HOMO の共鳴積分である。こ
の値については、メチル基の効果を無視すれば、前節において、 ϵ_{3a} と、 ϵ_{4a}
について相対値を見積もった時、(99 頁以降参照) と全く同じ取扱となる。
すなわち、 ϵ_{3b} において、 $H_{da} = -1$ とすると、
 ϵ_{4b} , ϵ_{4a} においては、 $H_{da} = -\sqrt{2}$ なる

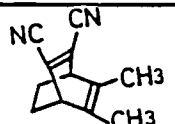
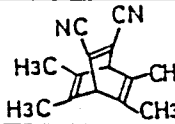
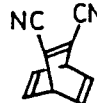
相対値が得られる。

次に、 $E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)$ について考える。この値は、下にした様
に、CT-遷移の遷移エネルギー、 E_{CT} と、アルセフター-局在励起の遷移エネ
ルギー $E_{LE(A)}$ の差として与えられる。

$$\begin{aligned} E_3 - E_2 &= (E_3 - E_0) - (E_2 - E_0) \\ &= E_{CT} - E_{LE(A)} \end{aligned} \quad (3.18)$$

ただし, この時用いる遷移エネルギーは, ドナー, アセトマー間の相互作用を考慮しない時の値である。そこでまず, 軌道間相互作用による, 各状態 ψ_i のエネルギー変化を無視して, 実験の遷移エネルギー差をそのまま, $E_{CT} - E_{LE(A)}$ なる値として用いてみる。この結果を, Table-3.11 にまとめた。

(Table-3.11) Relative μ'_{CT} without the correction of the effect of orbital interaction

Compound	H_{da} (relative)	$E'_{CT} - E'_{LE(A)}$ [kcm ⁻¹]	$H_{da}/(E'_3 - E'_2)$ (relative)	$\sqrt{F/V}$ (obs.)
 53b ~~~~	-1	- 8.5	1.00	1.00
 54b ~~~~	$-\sqrt{2}$	-13.7	0.87	1.34
 54d ~~~~	$-\sqrt{2}$	-11.5	1.04	2.09

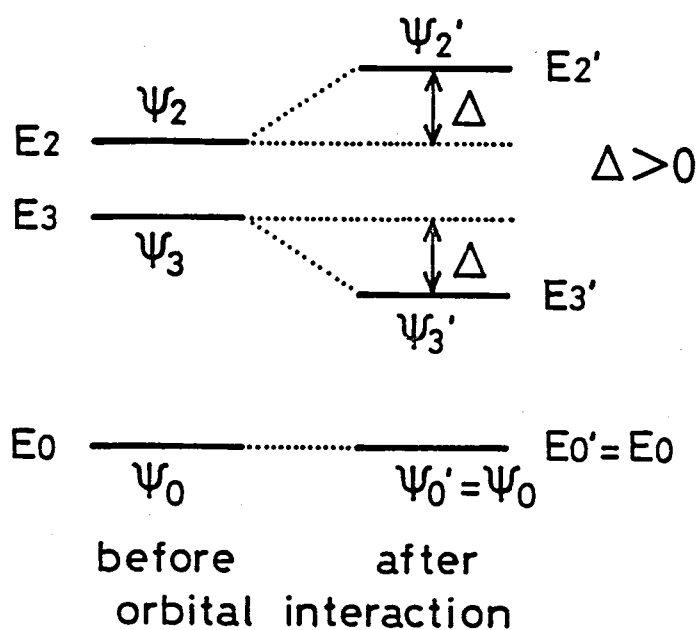
この表からもわかるとうり, CT-吸収帯の実測値としての μ_{CT} , 即ち, $\sqrt{F/V}$ の相対値と, 計算値としての μ'_{CT} の相対値は, うまく対応しない。

そこで, 軌道間相互作用による, 各状態 ψ_i のエネルギー変化を見積り, これを補正することを考えた。各状態についての電子配置を, 今一度記すと, Fig.-3.34 のとうりである。ここで扱っている三種の化合物は, ドナー-HOMO, ϕ_d と, アセトマー-LUMO, ϕ_a は対称性が異なり相互作用(あ

ϕ_d'	—	—	—
ϕ_a'	—	+	+
ϕ_d	++	++	+
ϕ_a	++	+	++
State	$\psi_0(DA)$	$\psi_2(DA^*)$	$\psi_3(D^+A^-)$
Energy	$E_0(DA)$	$E_2(DA^*)$	$E_3(D^+A^-)$

うとはない。従って, ドナー, アセトマー間での軌道間相互作用に判う各 MO のエネルギー準位の変化によらず, 基底状態 $\psi_0(DA)$ のエ

(Fig.-3.34) Electronic configuration of ψ_i エネルギーは一定である。

(Fig.-3.35) CI between ψ_i

の化合物については、可べて ψ_0, ψ_2, ψ_3 の間で配置相互作用を考えた時、 ψ_0 は他と混りあわないが、 ψ_2 と ψ_3 は混り合うことになる。今、扱っている三種の化合物については、可べて、ラジカル-局在励起吸収帯よりも、CT-吸収帯が、低エネルギー側に観測される。従って、軌道間相互作用前後における各状態のエネルギーは、Fig.-3.35 に示したようになる。

この時、相互作用後の全波動関数 ψ_2', ψ_3' は摂動論を用いると、(3.19) 式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \psi_2' &= \psi_2 + \delta \psi_3 \\ \psi_3' &= \psi_3 - \delta \psi_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.19)$$

$$\text{ただし, } \delta = \alpha_{23} / (E_2 - E_3)$$

また、遷移モーメントの大きさの近似値 $\sqrt{f_{12}}$ について考えると、これは、計算値としてのそれ、 μ_{CT} と比例するはずである。すなわち、これを ϵ 乗したかたちで定式化すれば、 $\psi_0'(\text{DA}) \rightarrow \psi_2'(\text{DA}^*)$ なる遷移については、(3.20) 式が成立する。

しかしながら、励起状態 ψ_2, ψ_3 においては、軌道間相互作用により、系の全エネルギーは変化する。このことを群論を用いて考えれば、 C_s -系化合物 53b において、 ψ_0 は A' に、 ψ_2, ψ_3 は A'' なる表現に属している。また C_{2v} -系化合物 54b, 54a については、 ψ_0 は A_1 に、 ψ_2, ψ_3 は B_1 なる表現に属している。従って、三種

$$\begin{aligned}
f_{02}' / \nu_{02}' &= \{ C \langle \psi_0' | e_{1r} | \psi_2' \rangle \}^2 \\
&= C^2 \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_2 + \delta \psi_3 \rangle^2 \\
&= C^2 \{ \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_2 \rangle + \delta \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_3 \rangle \}^2 \\
&= C^2 \{ \mu_{A \rightarrow A^*} + \delta \mu_{CT} \}^2 \\
&\approx C^2 \mu_{A \rightarrow A^*}^2
\end{aligned}$$

$$\text{よって, } f_{02}' = C^2 \mu_{A \rightarrow A^*}^2 \cdot \nu_{02}' \quad (3.20)$$

また, $\psi_0'(\dagger A) \rightarrow \psi_3'(\dagger A)$ についても同様 (3.21) 式が成立する。

$$\begin{aligned}
f_{03}' / \nu_{03}' &= \{ C \langle \psi_0' | e_{1r} | \psi_3' \rangle \}^2 \\
&= C^2 \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_3 - \delta \psi_2 \rangle^2 \\
&= C^2 \{ \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_3 \rangle - \delta \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_2 \rangle \}^2 \\
&= C^2 \{ \mu_{CT} - \delta \mu_{A \rightarrow A^*} \}^2 \\
&\approx C^2 \cdot \delta^2 \cdot \mu_{A \rightarrow A^*}^2
\end{aligned}$$

$$\text{よって, } f_{03}' = C^2 \cdot \delta^2 \cdot \mu_{A \rightarrow A^*}^2 \cdot \nu_{03}' \quad (3.21)$$

この二式より, アクセプター-局左励起吸収帯と, CT-吸収帯の振動子強度の実測値の比 f_{02}' / f_{03}' を考えれば, (3.22) 式が導かれる。

$$\begin{aligned}
f_{02}' / f_{03}' &= (C^2 \mu_{A \rightarrow A^*}^2 \cdot \nu_{02}') / (C^2 \mu_{A \rightarrow A^*}^2 \cdot \delta^2 \cdot \nu_{03}') \\
&= \nu_{02}' / \delta^2 \nu_{03}'
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{よって, } \delta^2 &= \nu_{02}' f_{03}' / \nu_{03}' f_{02}' \\
&= (E'_{LE(A)} \cdot f_{CT}) / (E_{CT} \cdot f_{LE(A)}) \quad \left. \vphantom{\delta^2} \right\} (3.22)
\end{aligned}$$

すなわち, 実験的に求められる値のみから, δ を決定できる。 $\delta = 3.2$ 。

この δ の定義を今一度考えれば, (3.19) 式と, (3.17) 式を比較すればわかるように, これは, Murrell の式において, アクセプター-局左励起が, CT-遷移にどれだけ寄与するかを決定する係数, $\mu_{23} / (E_3 - E_2)$ の符号を変えたものに他ならない。実測値とこの吸収帯の強度は, 遷移モメンタの二乗と関係づけられるのであるから, 二重に振動子強度の三つの化合物については, δ の絶対値と, 実測値, $\sqrt{f/\nu}$ の示す傾向を比較すればよい。

(Table-3.12) Relative μ'_{CT} with the correction of orbital interactions

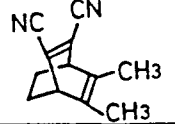
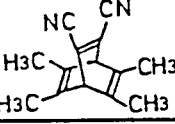
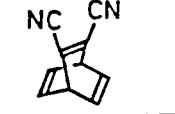
Compound	Calcd. μ'_{CT}		obs. μ'_{CT}
	$ \delta $	$ \delta _{rel.}$	$\sqrt{f/v}$ (rel.)
 53b ~~~~	0.179	1.00	1.00
 54b ~~~~	0.290	1.62	1.34
 54d ~~~~	0.430	2.40	2.09

Table-3.12 には, (3.22) 式より求めた δ の絶対値, 及び, 化合物 53b のそれを基準とした相対値を, 実験値 $\sqrt{f/v}$ と共にまとめた。これを見ればわかるように, 粗い近似から導いた値でありながら, $|\delta|_{rel.}$ と $\sqrt{f/v}$ (rel.) は, 同じ傾向を示している。すなわち, 軌道間相互作用によるエネルギー変化を考慮することにより, 換言すれば, 本来 Murrell の式を用いる時使用するべき値を用いると, これら三種の化合物の CT-吸収帯の強度変化は, Murrell の理論により解釈できる。言い換えれば, これら三種の化合物の CT-吸収帯の挙動は, 明瞭なことで, Murrell の理論を支持する, 実験的右例であると言えよう。

ところで, 以上の議論は, $\psi_2(A^*)$ と $\psi_3(CTA^-)$ なる状態が相互作用し, それぞれのエネルギーが変化することを考慮したものであった。しかし, そのエネルギー変化, つまり Fig-3.35 で言う Δ なる値, それ自身については, あらうさまには現われて来なかった。以下に, その値を, 各化合物について見積り, ておく。振動論の取扱いに従えば, Δ は (3.23) 式で与えられる。

$$\Delta = \frac{H_{23}^2}{E_3 - E_2} \quad (3.23)$$

この式より, 下の手順により Δ は, δ を含む実験値のみにより表記できる。

$$\begin{aligned}\Delta &= \frac{H_{23}^2}{E_3 - E_2} = -\frac{H_{23}^2}{E_2 - E_3} = -\left(\frac{H_{23}}{E_2 - E_3}\right)^2 (E_2 - E_3) \\ &= -\left(\frac{H_{23}}{E_2 - E_3}\right)^2 (E_2' - E_3' - 2\Delta) \\ &= \delta^2 (E_{LECA}' - E_{CT}' + 2\Delta)\end{aligned}$$

$$\text{よって,} \quad \Delta = \frac{\delta^2}{1 + 2\delta^2} (E_{LECA}' - E_{CT}') \quad (3.24)$$

この (3.24) 式を用いて, 振動エネルギー, Δ を求めると,

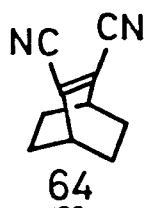
Cs-系化合物 53b については, 0.256 kcm^{-1} (0.03 eV)

C_{2v}-系メチル体 54b については, 0.986 kcm^{-1} (0.12 eV)

C_{2v}-系無置換体 54a については, 1.55 kcm^{-1} (0.19 eV)

と求まる。これらの値の示す傾向は, 上述の δ の値の示す傾向と矛盾せず, また絶対値としても, オーダー的には妥当な値と思われる。すなわち, 以上の議論が定性的には妥当であることが支持されていると思われる。

以上の議論により, CT-吸収帯の強度については解釈でまたか, 一方, アウセフ-局在励起吸収帯の強度について着目すると, C_{2v}-系の 54b と 54a が, ほぼ同じ $\sqrt{f/\nu}$ の値を示す。これは, Murrell の理論から導かれる (3.15) 式 (106 頁) と矛盾する。すなわち, CT-吸収帯が, アウセフ-局在励起吸収帯から, より多くの強度を借りているはずの 54a において, 局在励起吸収帯はより弱くなると予想されるのに対し, 事実はいずれと異なっている。しかしながら, アウセフ-クロモフォアのみを持つ化合物, 64



($\nu_{\max} = 42.2 \text{ kcm}^{-1}$, $\epsilon = 11 \text{ SD}$) の吸収帯に比べ, 以下の三

種の化合物の示すアウセフ-局在励起吸収帯は, すべて強度が小さい。従って, 上で扱った三種の化合物について,

その CT-吸収帯の強度のちがいを解釈するには, アウセフ-クロモフォアア局在励起吸収帯からの Intensity borrowing が起っていると考えるのが, 最

も無理のない方法であると思われる。

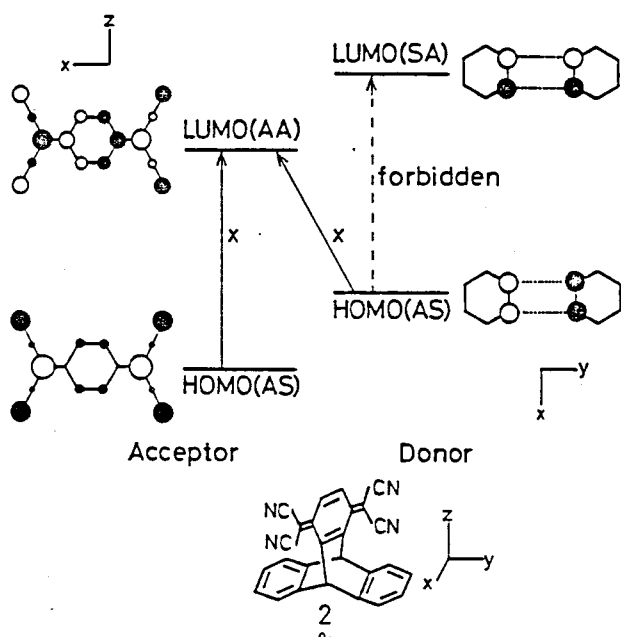
現在のところ, 54b, 54c を比較した時の, アクセプター-ドナー間の局在励起吸収帯の強度に関する解釈は行っていない。ひとつの可能性とし

ては, ドナー-ドナーが, 今回測定した領域よりも高エネルギー側に与える吸収帯と, これとの間で, 強度の貸し借りが起っていると考えられる。

より定量的な議論に於て Murrell の理論を検証するには, CI を含む SCF 計算に於て, 必要な数値を得ることは, また, その計算の妥当性を検証する為 光電子スペクトル等の測定が必要であらう。そしてまた, 今考えている遷移の合極方向が, これまでの予想と一致しているか否かの検証の為, 偏光スペクトルの測定も必要なのと考慮される。

つねに加えるなら, 以前 Harada らは, 今回同様, CT-相互作用が対称禁制となる軌道間での CT-遷移について, CI 計算を行ない同様な結果を得ている。

すなわち, 点群 C_{2v} に属する化合物系について, その CT-吸収帯が零でない強度を持つには, ドナー-アクセプター間の HOMO-HOMO 相互作用による



(Fig.-3.36) Frontier MOs of 2 and direction of transition moments. in (); symmetry respect to xz-, and yz-plane

混りがなくともならないと報告している。

すなわち, 本論文での取扱いに従った表現をとれば, CT-吸収帯の強度は, アクセプター-ドナー間の局在励起吸収帯の強度を, ある程度借りて来ているということを, CI 計算から結論している。

本節で行なった, 化合物 54b, 54c の光電子スペクトルの比較は, このような強度の貸し借りを, 実験

的に証明したものであると言えよう。

さて、以上では、係数 $Hda/(E_3 - E_2)$ の分母に現われる E_3, E_2 なるエネルギーは、常に各状態 ψ_i についての、全電子エネルギーを添えて来た。

この方法は、Murrell 自身がその理論を展開する時、用いたものである。

しかしながら、この方法は直感に訴えにくく、特に定性的な判断に与える分子設計を行なおうとする場合、得策とは言えない。そこで、以降において

では、この $E_3 - E_2$ なるエネルギー差を、ドナー、アクセプターのプロントイア MOs のエネルギー準位差におまかえることを考える。

すなわち、105頁 Fig.-1.4 からわかるように、電子間反発を無視すれば、各状態 ψ_i 間のエネルギー差は、(3.25)式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} E_0(DA) - E_3(D^+A^-) &= E_d - E_{a'} \\ E_3(D^+A^-) - E_1(D^*A) &= E_{a'} - E_d' \\ E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*) &= E_a - E_d \end{aligned} \right\} \quad (3.25)$$

従って Murrell の式、(1.9)式は、(3.26)式に書き直される。

$$\begin{aligned} \mu_{CT}' &= (\mu_{CT} - \sqrt{2} Sda' \mu_N) + \frac{\sqrt{2} Hda'}{E_d - E_a} (\mu_E - \mu_N) \\ &\quad + \frac{Hda'}{E_{a'} - E_d'} \mu_{D \rightarrow D^*} + \frac{Hda}{E_a - E_d} \mu_{A \rightarrow A^*} \end{aligned} \quad (3.26)$$

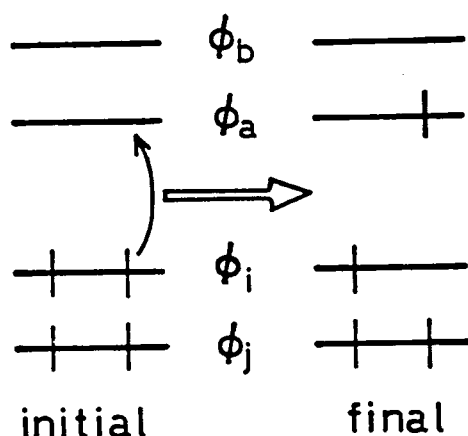
この式のうち、第三、第四項は、Intensity borrowing にかかわれる項であるが、その係数を見ると、興味あることが直感的にわかる。すなわち、ドナー、アクセプター間で、LUMO-LUMO 相互作用が大きければ、ドナー局在励起から、HOMO-HOMO 相互作用が大きければ、アクセプター局在励起から、CT-吸収帯は強度を、より多く借りることはなる。

また、本節で扱うべき化合物、53b, 54b, 54a については、第四項以外を無視するのであるから、(3.27)式を用いることはなる。

$$\mu_{CT}' = \frac{Hda}{E_a - E_d} \mu_{A \rightarrow A^*} \quad (3.27)$$

以下に、この(3.27)式を用いた方法で、これら三種の化合物について、そのCT吸収帯の強度変化を解釈して行く。

まず、それに先立ち、(3.27)式の妥当性について、検討しておく。すなわち、この式は、 $E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)$ なる全電子エネルギー差を、電子間反接による項を無視して $E_a - E_d$ なるMOのエネルギー準位差にあきかえたものである。



(Fig.-3.37) Schematic representation of electronic transition

一般に、Fig.-3.37に示したような電子遷移に対して、電子間反接をあらわに考慮したSCF-MO法の結果によれば、その遷移エネルギー、 ${}^1\Delta E_{i \rightarrow a}$ は、一重項遷移について、(3.28)式で与えられる。^{3.36)}

$${}^1\Delta E_{i \rightarrow a} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia} + 2K_{ia} \quad (3.28)$$

ただし、 ε : 基底状態における軌道のエネルギー

$$J_{ia} = \int \phi_i(1) \phi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \phi_a(2) d\tau(1,2)$$

$$K_{ia} = \int \phi_i(1) \phi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_a(2) d\tau(1,2)$$

ただし、この場合、配置間相互作用は考慮されておらず、いわゆるFrozen Orbital Approximationである。

今考えている三種の化合物について用いるMurrellの式は、(3.17)式であり、(3.27)式である。従って、 $E_3 - E_2$ なる値と、 $E_a - E_d$ なる値を比較することになる。先にも誘導したとおり、 $E_3 - E_2$ なる値は、 $E_{CT} - E_{LEA}$ なる値に等しい((3.18)式参照)。そして、これら三種の遷移エネルギーを、(3.28)式に従い表記すると、(3.29)、(3.30)式のようになる。

3.36) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村隆, 諸熊奎治, "三訂, 量子化学入門(下)" 化学同人, 京都(1983) p. 572

$$E_{CT} = E_{d \rightarrow a'} = E_{a'} - E_d - J_{da'} + 2K_{da'} \quad (3.29)$$

$$E_{LE(A)} = E_{a \rightarrow a'} = E_{a'} - E_a - J_{aa'} + 2K_{aa'} \quad (3.30)$$

$$\text{ただし, } J_{da'} = \int \phi_d(1) \phi_d(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{a'}(2) \phi_{a'}(2) d\tau(1,2)$$

$$J_{aa'} = \int \phi_a(1) \phi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{a'}(2) \phi_{a'}(2) d\tau(1,2)$$

$$K_{da'} = \int \phi_d(1) \phi_{a'}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_d(2) \phi_{a'}(2) d\tau(1,2)$$

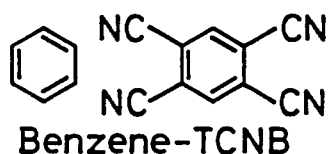
$$K_{aa'} = \int \phi_a(1) \phi_{a'}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \phi_{a'}(2) d\tau(1,2)$$

従って、この二式の差をとると、(3.31)式が得られる。

$$E_3 - E_2 = E_{CT} - E_{LE(A)}$$

$$= E_a - E_d + J_{aa'} - J_{da'} + 2(K_{da'} - K_{aa'}) \quad (3.31)$$

これらのうち、 $J_{aa'}$ 、 $K_{aa'}$ は アラセワラ- クロモフォア に含まれる MO のみで決定される値である。本節で扱った三種の化合物について、アラセワラ- はすべて、cis-ジシアリエチレンであった。このキのついでには、Yamaguchi らにより SCF 計算が行なわれており、 $J_{aa'} = 5.608 \text{ eV}^{3.37a)}$ $K_{aa'} = 1.403 \text{ eV}^{3.37b)}$ なる値が報告されている。一方、 $J_{da'}$ 、及び、 $K_{da'}$ は、ドナ- HOMO とアラセワラ- LUMO という、ふたつのクロモフォア上の MO に入った電子間のクーロン反発と、交換積分である。本節で扱ったような化合物については、この値は計算されていない。そこで、



化合物としては異なるが、Tanaka らによる、ベンゼン-TCNB 錯体についての値を用いることにする。

この場合、ふたつの成金が、 $3.4 \text{ \AA}$ はなれて平行に重なりあ、た状態を仮定し、 $J_{da'} = 3.316 \sim 3.353 \text{ eV}^{3.38)}$ なる値が算出されている。ここでは、その平均値、 3.33 eV を用いることにする。また、 $K_{da'}$ については報告されていないが、別々のクロモフォア上にある軌道間での交換積分であるから、その絶対値は小さなキのと考えられる。そこで、

3.37) a) T.Fueno and K.Yamaguchi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 3290

(1972) b) 山口 北, 大阪大学 学位論文 (1972) p.58

3.38) S.Iwata, J.Tanaka, S.Nagakura, J.Am.Chem.Soc., 88, 894 (1966)

仮に kda' を, Jda' の $1/10$ と見積り, 約 0.33 eV とする。すると, 下に示したように, (3.31) 式中の電子間反接部分が算出される。

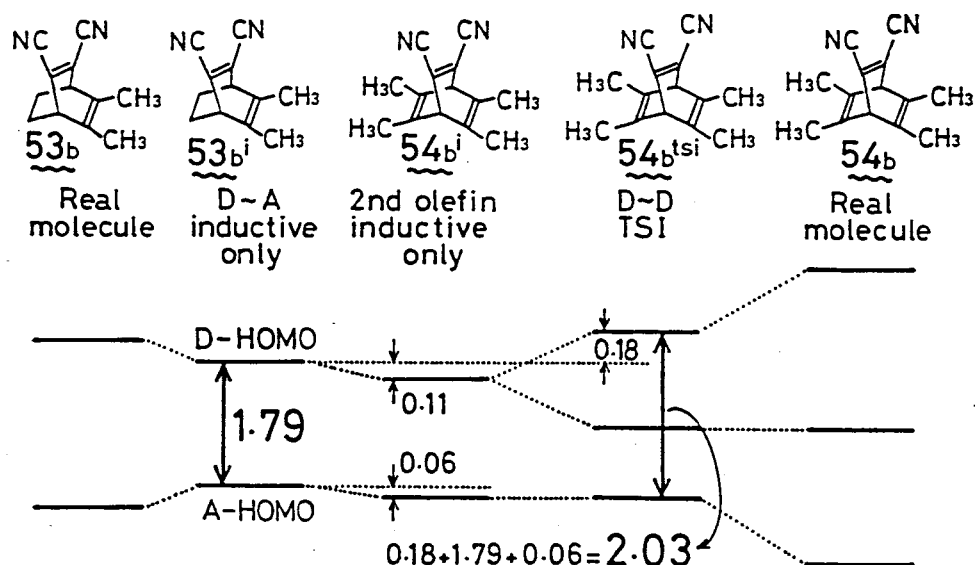
$$\begin{aligned} Jaa' - Jda' + 2(kda' - kaa') \\ = 5.61 - 3.33 + 2 \times (0.33 - 1.40) \\ = 0.14 \quad [\text{eV}] \end{aligned} \quad (3.32)$$

この値は, たとえば, Cs-系化合物 $53b$ について, ドナー HOMO, アクセプター HOMO のエネルギー準位, E_d, E_a とし, $\text{cis-2-ブテン}^{3,4)}$ 及び, $\text{cis-ジシアノエチレン}^{3,31)}$ のイオン化ポテンシャルから得られる値, -9.36 eV 及び, -11.15 eV を用いると, その差は, 1.79 eV となる。従って, 電子間反接を無視する近似は, 少なくとも極端に粗い近似とはならないと考えられる。そして, この近似を行うことにより, 先にも述べたように, Murrell の式をより直感的に理解できる。

以下, $E_3 - E_2 = E_a - E_d$ とし, 先の三種の化合物, $53b, 54b, 54a$ について, 再度議論する。

これら三種の化合物について, (3.27) 式を用いる時, 必要となる数値は, $Hda, (E_a - E_d), \mu_{A \rightarrow A^*}$ である。このうち, $\mu_{A \rightarrow A^*}$ は, 前述の通り, これら三種の化合物について同じである。また, Hda は, 99 頁でも述べたように, $53b$ において, 1 とすれば, $54b, 54a$ においては, $\sqrt{2}$ となる。従って, $E_a - E_d$ なる値を見積る必要が残る。

まず, Cs-系化合物 $53b$ と, C_{2v}-系メチル置換体 $54b$ を比較する。この場合, 前節, 99 頁以降と同様の扱いを行えばよい。すなわち, 分子内で, ドナー, アクセプター 両方のモフォアが, 誘起効果のみ, 及びしあっている仮想分子 $53b'$ から出発する。このための, 両方のモフォア HOMO のエネルギー準位差を上に記したように, 1.79 eV とする。これは, $53b$ についての $E_a - E_d$ なる値そのものである (符号は, 逆に成っている)。この後, Fig.-3.38 にまとめたように, 才二のジメチルエチレンを導入し,



(Fig.-3.38) Interpretation of energy level for 53b and 54b. All the values are in [eV]

54bⁱ とする。この時、54bⁱ において、三つのπ-クロモフォア間で、誘起効果のみが作用しているものとする。そして、更に、ドナーであるふたつのジメチルエチレン間のみ through-space-interaction を考慮した 54b^{tsi} を考える。この時、メチル基の効果を見れば、53bⁱ → 54bⁱ → 54b^{tsi} なる変化に伴う、ドナー、アクセプター 両方のクロモフォアの HOMO のエネルギー準位変化は、前節で見積もった、53aⁱ → 54aⁱ → 54a^{tsi} のそれと、同じになる。すなわち、54bⁱ を基準とすると、54b^{tsi} においては、ドナー HOMO は、0.18 eV を安定化し、アクセプター HOMO は、0.06 eV を安定化している (97 頁, Fig.-3.27 参照)。54b^{tsi} は、C_{2v}-系メチル置換化合物 54b の、ドナー、アクセプター間の through-space-interaction を考慮していった仮想分子である。従って、この時の E_a - E_d が、54b に対して用いる値となり、それは、Fig.-3.38 中にも記したように、2.03 eV となる。

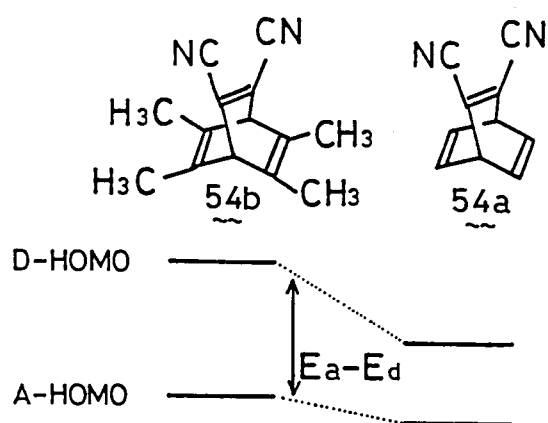
以上、得られた値を用いて、(3.27) 式にあてはめてみると、

C₅-系化合物 53b において、 $\mu_{da}/(E_a - E_d) = (-1)/(-1.79) = 0.559$ とおくと、

C_{2v}-系化合物 54b においては、 $\mu_{da}/(E_a - E_d) = (-\sqrt{2})/(-2.03) = 0.697$

となり, μ_{CT} に対する $\mu_{A \rightarrow A^*}$ の寄与は, 53b を基準とすると, 54b において
 は, $0.697 / 0.559 = 1.25$ 倍となる。

すなわち, 53b $\rightarrow$ 54b なる変化に伴い, $\mu_{A \rightarrow A^*}$ の μ_{CT} に対する寄与は,
 HOMO-HOMO エネルギー準位差変化により不利となるが, これを補うに余り
 ある重なり積分の変化があり, 全体としては有利になったものと解釈できる。



(Fig.-3.39) Comparison of $E_a - E_d$
 between 54b and 54a

更に, C_{2v} -系化合物どうしを比較す

ると, 以下のように考えられる。

メチル置換体 54b から, 電子供与性の
 メチル基をとりはずし, 54a とすると,
 各 π -軌道のエネルギー準位は低下する。

この時, $E_a - E_d$ なる値について考える

と, メチル基が直結していたドナー
 HOMO は, 大きくエネルギー準位が下

るのに対し, もともと, メチル基からの誘起効果をあまり受けていなかった
 アッセプター HOMO は, 小さな影響しか受けない。従って, $E_a - E_d$ なる
 値の絶対値は, 54b $\rightarrow$ 54a なる変化に伴い減少する。一方, μ_{da} なる値
 は, 先に述べたように, 54b, 54a 共に同等の値と考えられる。

更につけ加えて考えるなら, 54b においても, μ_{da} を考える時, ドナーは
 ふたつのエタレンより生ずる軌道として扱われている。しかし, 実際には,
 メチル基が導入されており, これを超共役モデルを用いて扱うと,
 HOMO における架橋炭素上の AO-係数は, エタレンよりも小さなものとなる。
 従って, S_{da} と符号を逆にして比較するとこの μ_{da} は, 54b よりも, 54a
 において, 絶対値としては, より大きなものとなる。

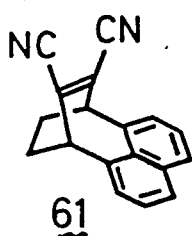
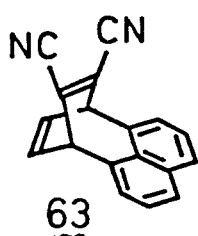
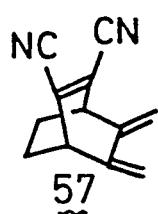
従って, (3.27) 式を考えれば, 54b $\rightarrow$ 54a なる変化に伴い, μ_{CT} に対
 する $\mu_{A \rightarrow A^*}$ の寄与は増大するものと考えられる。すなわち, メチル基を
 とりはずすことにより, CT-吸収帯の強度は, より大きくなると考えられる。

そして、このことは、実験のスペクトルから得られた結果と一致している。

今一度まとめると、少なくとも、57b, 54b, 54a という三種の化合物の比較、検討においては、Murrellの式、(1.9)式における各状態間のエネルギー差を、(3.26)式におけるように、各軌道のエネルギー準位差におきかえる粗い近似を行なっても、CT吸収帯の強度変化を定性的に解釈できた。そして、この近似を行うことにより、より直感的に、どのような理由で、どのような強度変化が起るのかを把握できた。

以上、本節においては、CT相互作用が対称禁制となるような軌道間のCT遷移について考察し、それが、Murrellの考えた機構に従って、局在励起吸収帯から強度を借りていることを示した。次に、これと比較する目的で、CT相互作用対称許容な系について考察する。

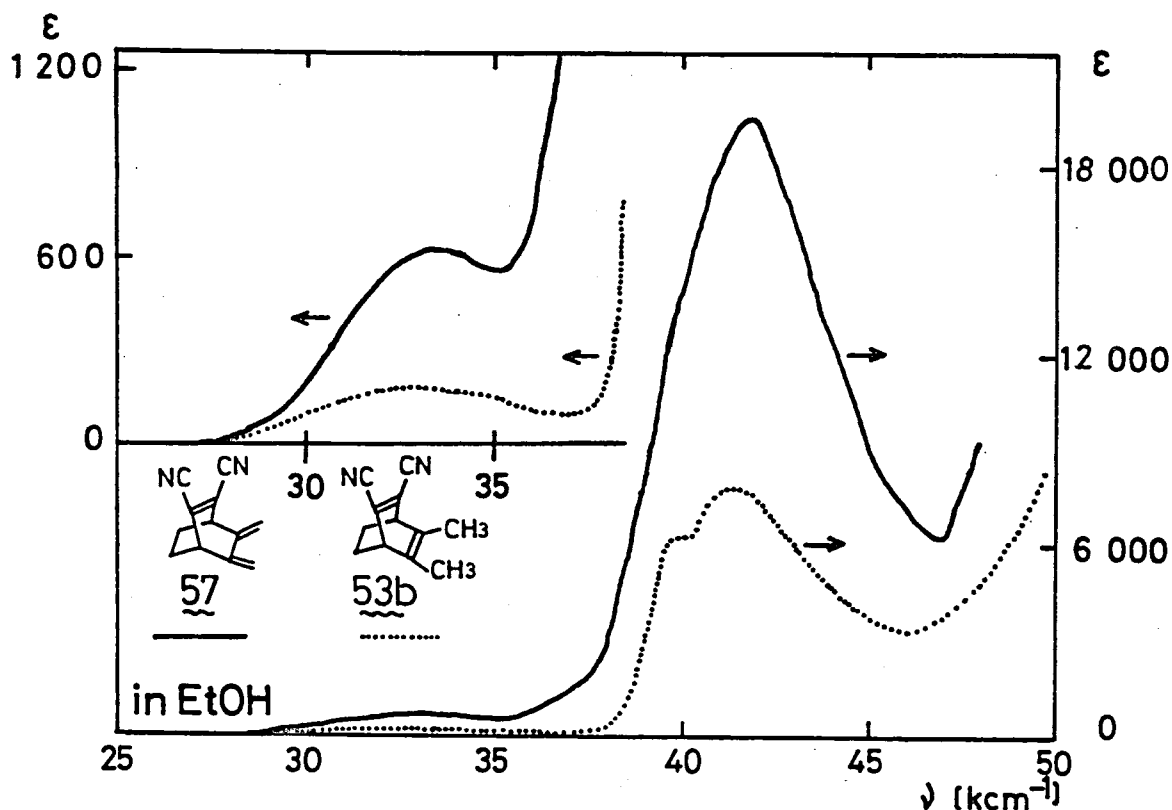
本論文で扱う化合物のうち、CT相互作用、対称許容な軌道間のCT



遷移が観測されたのは、57, 63, 61の三種の化合物である。これらのうち、57は、油状物であり、測定された電子スペクトルは、完

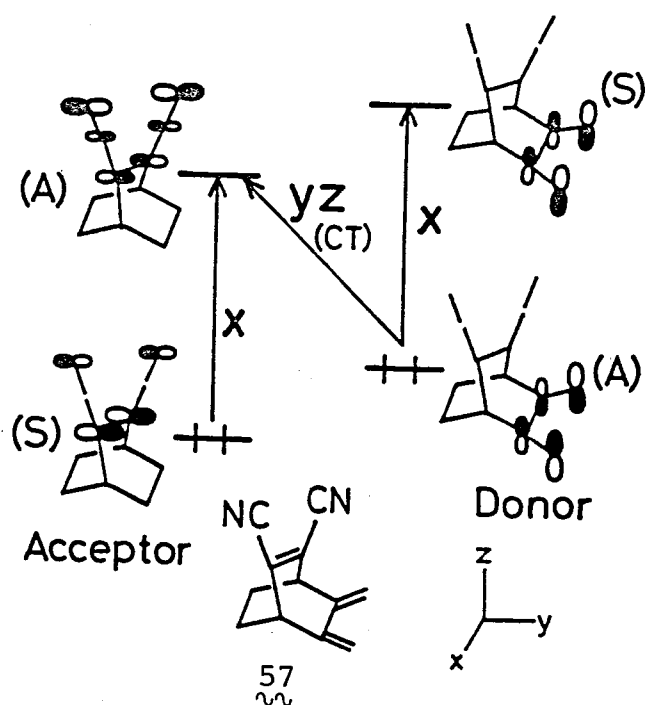
全なものでない。しかしながら、§3.1.4でも述べたように、その吸収位置、波長、強度はほぼ等しいものである。また、ドナー-アクセプター間のMOを考えると、他二者よりも単純であり、定性的な考察には適していると考えられる。

エキソメチレン体、57は、§3.1.4でも述べたように、ドナー-HOMO, アクセプター-LUMOのエネルギー準位については、57bと似ている。そして、電子スペクトルを重ねて見ると、Fig.-3.40のようになる。エキソメチレン体57においては、先にも述べたように、ドナー、アクセプター両方の局在励起吸収帯が重なりあって現われており、42kcm⁻¹付近に強い吸収



(Fig.-3.40) Electronic spectra of 57 and 53b (in EtOH)
25-37.5 cm^{-1} region was expanded vertically (upper left)

帯を与えている。また、CT-吸収帯についても、エタノール中での測定



(Fig.-3.41) Frontier MOs and the direction of transition moments of 57. in (); symmetry respect to yz-plane

値を、53bの 33.0cm^{-1} , $\epsilon=170$ と比較すると、エキソメチレン体57においては、 33.4cm^{-1} , $\epsilon=595$ と強くなっている。

この、エキソメチレン体57のCT-吸収帯の強度の源をたえてみる。

まず、57のドナー、アセプター両クロモフォアのフロンティアMOをまとめると、Fig.-3.41のようになる。これは水からもわかるように、CT-吸収帯は、ドナー、アセプター両クロモフォアの局在励起吸収帯は、その遷移モーメントの

方向が直交している。従って、CT-吸収帯の遷移モーメントは、局在励起吸収帯のそれとは、混りあうことが出来ない。すなわち、フロンティアMOだけを考える限りにおいては、CT-吸収帯は、他の吸収帯から強度を借りて来られなくなる。これを換言すれば、ドナー、アクセプター間のHOMO-HOMO相互作用及びLUMO-LUMO相互作用が、対称禁制になるといふことであり、数式上は、 $H_{da} = H_{da'} = 0$ と表現できる。従って、Murrellの式^{3.39)}は、エキソメチレン体、切に關しては、(3.33)或いは、(3.34)式のようになる。

$$\mu_{CT}' = (\mu_{CT} - \sqrt{2} S_{da'} \mu_N) + \frac{\sqrt{2} H_{da'}}{E_0 - E_3} (\mu_E - \mu_N) \quad (3.33)$$

$$\mu_{CT}' = (\mu_{CT} - \sqrt{2} S_{da'} \mu_N) + \frac{\sqrt{2} H_{da'}}{E_d - E_{a'}} (\mu_E - \mu_N) \quad (3.34)$$

この式に現われる項は、 μ_{CT} を除いて、 $S_{da'}$ 、或いは、 $H_{da'}$ を通じて、CT-相互作用による基底状態の安定化と関係づけられている。これは、即ち、Mullikenが最初^{3.39)} CT-錯体の錯体形成に伴う安定化と、発色について考察した時、その原因としたもの^{3.39), 3.27b)} そのものである。

兎、兎にわらず、そのドナー-アクセプターであるナフタレンの局在励起について、紫外部(>200nm)においても既に、電子間反転を考慮しなくては説明できない。^{3.40)} 従って、エキソメチレン体、切のような単純な取扱いは出来ない。しかしながら、それらのCT-吸収帯の強度のうち、少なくともある程度は、Mullikenが考えた遷移強度、即ち、基底状態の安定化と関係づけられる遷移モーメントの成分からの寄与を受けているものと思われる。

以上、CT-相互作用が対称禁制となる軌道間でのCT-遷移を示す化合物、

3.39) R.S.Mulliken and W.B.Person, "Physical Chemistry an advanced treatise volume 3" Academic Press, New York(1969) Chapt. 10

3.40) a) M.J.S.Dewar and H.C.Longuet-Higgins, Proc.Phys.Soc., A67, 795(1954) b) 日本化学会編 "物理化学講座, 第11, 電子スピン" 丸善, 東京, (1965) p. 292

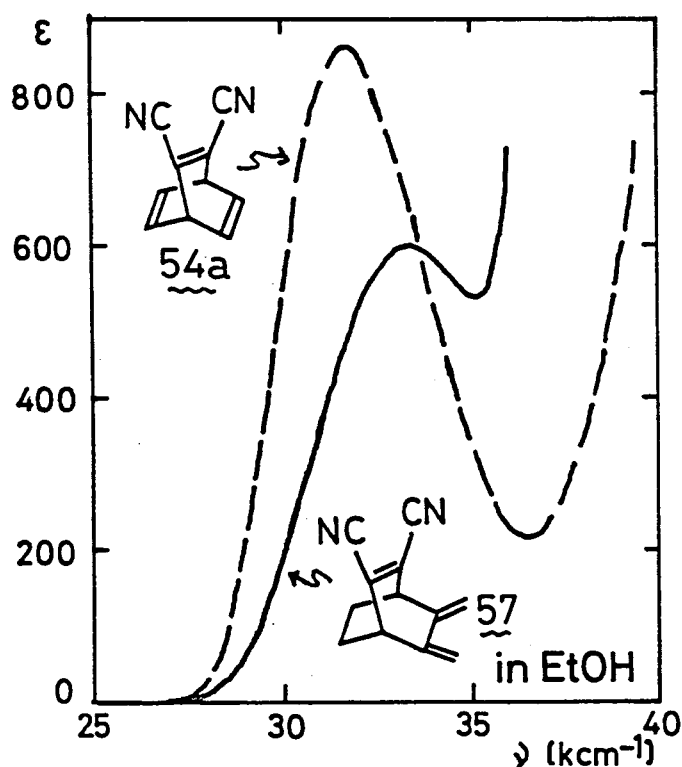
52b, 54b, 54a と, 相互作用が許容となる軌道間での遷移を示す化合物 52c について考察した。ドナー, アセプター各々の HOMO のフロンティア MO が何を差えるという近似的に, 次のことがわかった。

- 1) CT-相互作用が対称許容な時, 他の吸収帯から強度を借り得なくとも, CT-吸収帯は比較的大きな強度を持つ。
- 2) CT-相互作用が, 対称禁制となる軌道間においても, 他の吸収帯から強度を借りることによつて, 充分検出可能な強度の, しかも, 他から孤立した CT-吸収帯を与え得ることがわかった。

さて, これらのうち, 1) については, ほとんどの分子内 CT-錯体について, おそらく, そのままあてはまることであると思われる。しかし, 2) の結論が, -連のシリーズの化合物群の電子スペクトルを比較するという実験事実から導かれたことは, 興味あることと思われる。それは, §1.2 で紹介したところの, Murrell の考えた Contact CT-遷移の機構, 即ち, 局在励起吸収帯の強度の一部を借りて, CT-吸収帯が強度を得る機構を, 実験的に検証しているからである。

更に付け加えるならば, CT-吸収帯が強度を借りてくる相手の局在励起吸収帯が, アセプター-ドナーのそれであるという点も興味あることと思われる。Murrell は, 強度の貸し借りを論じた報告^{3,33)}の中で, CT-吸収帯に強度を貸すのは, ドナーの局在励起吸収帯であり, 強い CT-錯体でない限り, アセプターのそれは, 寄与が小さいとしている。ところが, 本論文で扱った CT-相互作用が対称禁制となる軌道間での CT-遷移を示す化合物については, アセプター-ドナーの局在励起吸収帯から強度が借りられている。特に C_{2v}-系化合物については, ドナー-ドナーの HOMO → LUMO 遷移が対称禁制となるので, 一応, これから CT-吸収帯が強度を借りたとは考えにくい。ところが, ある場合においては, 強度

を借りて出現しているCT-吸収帯が、CT-相互作用による基底状態の安定化にかかわる項から強度を得ているそれよりも、強い場合がある。すなわち



(Fig.-3.42) CT-band of 54a (borrowed intensity) and 57 (non-borrowed intensity)

ち、54a と、57 の CT-吸収帯を比較すると、先にも述べたように、54a では、その強度の、かなりの部分がアセトフェン-クロモフォア局在励起吸収帯から借りて来たものである。一方、57 は、これも先述のとうり、CT-相互作用による基底状態の安定化にかかわる項だけで強度を持つ CT-吸収帯を示している。

これらふたつの化合物を、同等のものとして比較すべきか否かは断言できないが、少なくとも、借

りて来た強度によって CT-吸収帯が現われる 54a の方が、強度が大きい。

このことは、CT-吸収帯が強度を借りる相手として、アセトフェン-クロモフォア局在励起吸収帯を、決して無視できないことを示していると言えよう。

また、§1.3 で紹介した、ベンチジン-TCNQ 錯体においても、 π -CT-吸収帯が強度を借りて来る相手は、アセトフェン-局在励起吸収帯であった。

すなわち、Murrell は、ドナーの局在励起吸収帯が、CT-吸収帯に強度を貸す相手として重視したが、各軌道のエネルギー準位、位相、そして、それらの重なりが、ある都合のよい状態になっていれば、アセトフェン-局在励起吸収帯が、強度の貸し主となる場合もあり得ることを示したと言えよう。

§3.5 偏光スเปクトル用サンプルとしての評価

前節までには、§2.1で紹介した“一般化”を用いて、 π -CT吸収帯としてCT相互作用が対称禁制となる、或いは、対称許容となる軌道間での遷移が現われるモデル化合物を合成した。そして、前者については、CT吸収帯の遷移モーメントの方向が、ドナー、アクセプター両分子の結合軸に直交し、後者では平行になると予想される。

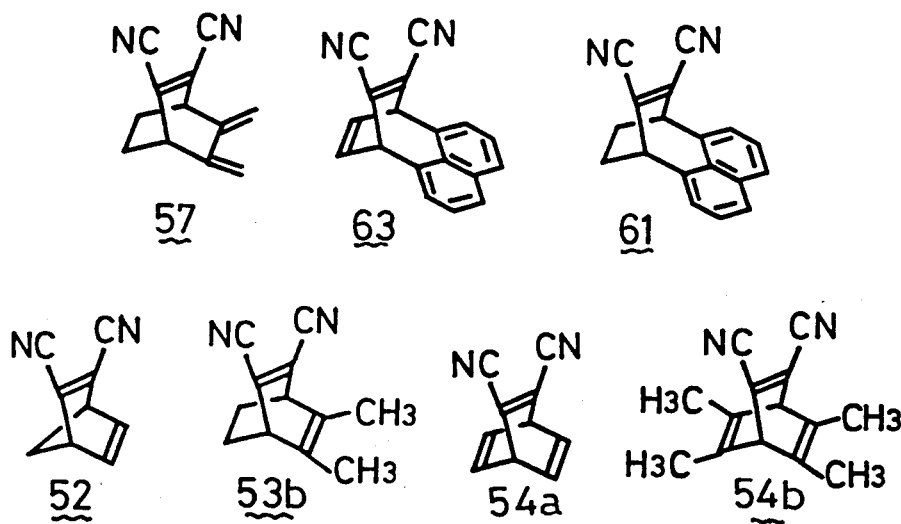
この予想が正しいことを証明するには、単結晶の偏光スเปクトル等により、実験的に遷移モーメントの方向を決定することが必要である。また、この予想の正しさを証明することは、“一般化”そのものの妥当性を実験的に証明することになる。

現在、偏光スเปクトル等の検討は進行中である。ここでは、結晶構造と、その特徴について記す。

序章に記したように、今回の目的の爲には、モデル化合物は以下の条件を満たしていなくてはならない。

- 1° 単純であること
- 2° through-bond-interactionの寄与が小さいこと
- 3° CT吸収帯が、他の吸収帯から分離していること
- 4° 良い単結晶が得られること

これらの四条件のうち、1°, 2°については、前節でも述べたように、今回合成し



たサンプルがいくつかこの条件を満たしていると言えよう。

次の条件を考えると、ジシアリエチレ

ンをアクセプターとした化合物が、偏光

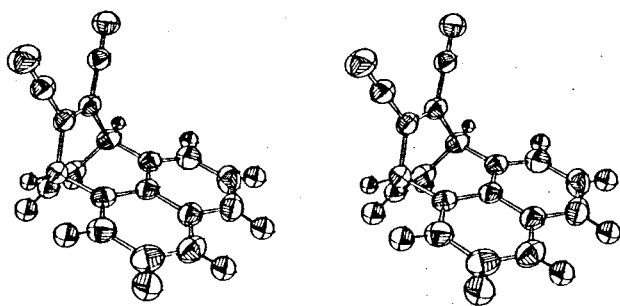
スペクトル用のサンプルとして適していると考えられる。すなわち、

CT-相互作用が対称許容な軌道間での遷移を示していると考えられる^{52, 63} 及び、対称禁制な軌道間での遷移を示していると考えられる^{52, 53b, 54a, 54b} が、3°の条件を満たしている。

4°の条件、即ち、結晶としての良否を考える。まず、CT-相互作用が対称許容な系に⁵²述べる。52については、室温に2. 比較的不安定な油状物であり、この条件を満たさない。63, 64は、双方共、室温に2安定な結晶であり、偏光スペクトル測定用のサンプルとして適しているものと考えられる。また、実験的には、結晶の表面状態も、サンプルとしての良否にかかわり、この点を考慮して、63を偏光スペクトル用サンプルとすることにした。

72, 偏光スペクトルを測定し、各吸収帯の遷移モーメントの方向を決定するには、結晶中での分子の配向を知らねばならない。この為には、X-線結晶構造解析が有効であり、また、それによって得られた単位格子が、結晶の外見とどう対応しているかを定めること、即ち、結晶の発達した面への指数付けが必要となる。63のX-線結晶構造解析の詳細は、実験の部に記した。72では、その特徴のみを記し、偏光スペクトル用サンプルとしての評価をする。

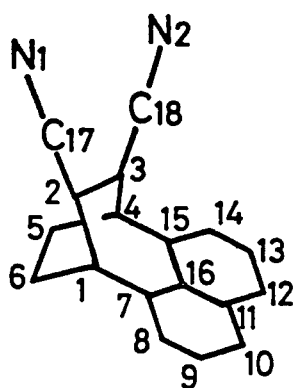
まず、63の分子、 $\mu\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{H}$ については、Fig.-3.43 に示したような、ORTEP図を与え、熱振動が特に大きな原子もなく、結晶の乱れも見られない。



(Fig.-3.43) ORTEP drawing of ⁶³
(stereo view)

各炭素原子、及び、水素原子については、Fig.-3.44 に示した番号を用い、水素原子については、その結合している炭素原子と同じ番号を付して以下記述する。

前節までに報わて来たよう



(Fig.-3.44) Notation of each
atom of 63
see text

(Table-3.13) Van der Waals radii [$\text{\AA}$]^{3.42)}

H	1.2
N	1.5
CH ₃	2.0
half-thickness of aromatic hydrocarbons	1.7



(Fig.-3.45) 2p σ -2p σ type overlap
between two 2p atomic
orbitals

ドナーであるナフタレン核 (C7~C16), 及び, アセトフェンであるジシアノエチレン (C2, C3, C17, C18, N1, N2) は, それぞれ, ほぼ一平面を成し, その二面角は, 113.9° となる。従って, C2, C7, 或いは, C3, C15 の面のふたつの炭素 2p-軌道の重なりは, Fig.-3.45 に示したような 2p σ -2p σ 型の重なりによって有利であるものの, van der Waals 半径の和, $3.4 \text{ \AA}$ よりも充分小さく, 亦も共役しあえる距離にある。

次に, この分子 63 が, μ との単位格子中に, どのように充填されている

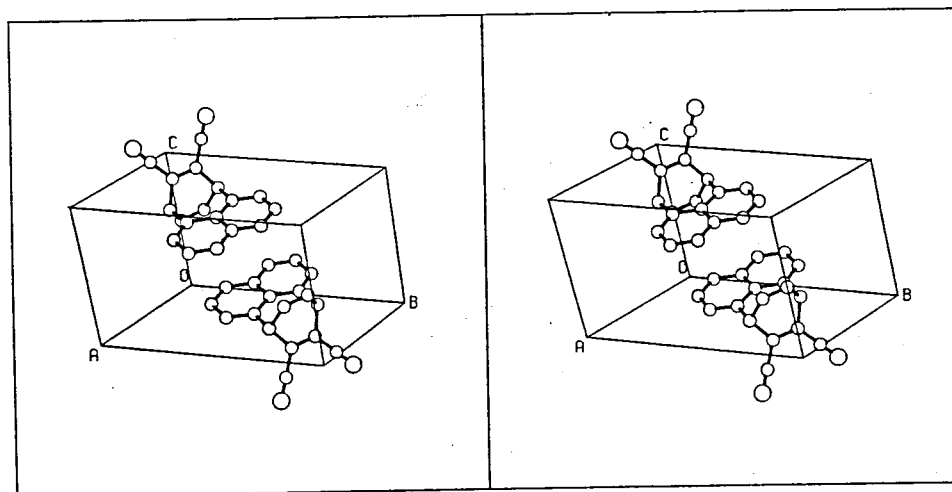
に, ドナー, アセトフェン両方の面との相互作用は, それらの面の最近接部分を考えれば, 定性的には議論できる。そこで, C2-C7, 及び, C3-C15 の原子間距離を算出すると, それぞれ $2.477(2)$, $2.453(2) \text{ \AA}$ ^{3.41)} と求まる。一方,

Table-3.13 に示した, van der Waals 半径のうち, 芳香族炭化水素の厚さの半分の値, $1.7 \text{ \AA}$ は, sp^2 -炭素が, その中心位置から, π の半径内に他の原子の電子雲が接近してくれば, 実質的に相互作用しあえる距離と解釈できよう。

以下では, π の値を sp^2 -炭素の van der Waals 半径として扱う。化合物 63 の場合,

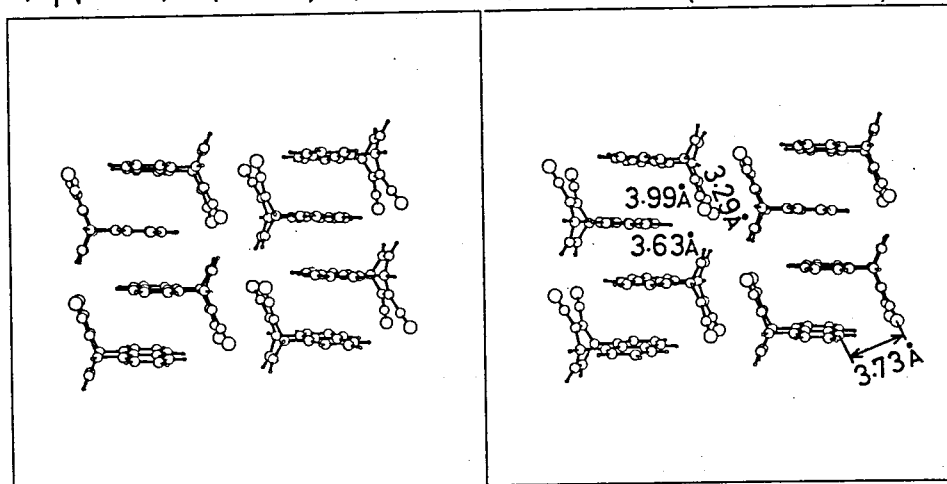
3.41) カッコ内は, 最終けたにおける標準偏差

3.42) A.J.Gordon and R.A.Ford ed., "The Chemist's Companion"
John Wiley & Sons., New York(1972) p.109

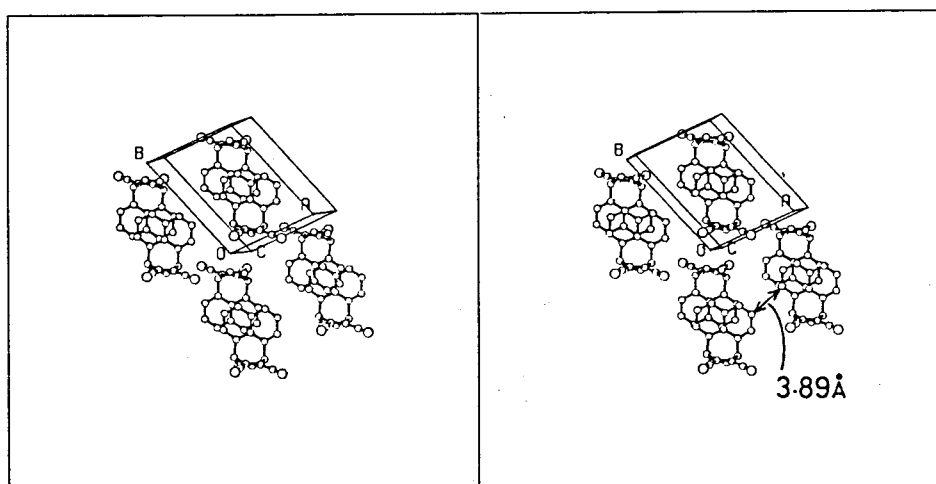


(Fig.-3.46) Packing of 63 in a unit cell. Viewed along the line from the point $[1, 0.5, 0.5]$ towards the origin. Hydrogens were omitted

かを見ると、Fig.-3.46 のようになる。そして、この単位格子を三次元的に重ね重ねたものが結晶中における分子の配列である。そして、この単位格子を上下に重ね重ねたものを組立て、その一部を抜き出したものがFig.-3.47 である。この図は、単位格子の a - b 軸に 1 単位格子ずつ並進させたカラムと、そのカラムを並べて、 $c1, c4$ を通る直線に沿って見たものである。ドナーであるナフタレン核が、 $3.63 \text{ \AA}$ 及び $3.99 \text{ \AA}$ の間隔で、重ね重なっている様子がわかる。また、アクセプタークロソフォアの成す面は、各分子についてほぼ平行であり、 $3.29 \text{ \AA}$ の間隔がある。一方、分子間での、ドナー、アクセプター間の距離を見ると、水素を無視す



(Fig.-3.47) Intermolecular plane-to-plane and atomic distances of 63



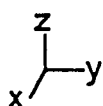
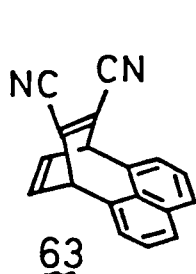
(Fig.-3.48) Crystal structure of 63. Projection onto the (001) plane

れど、ナフタレン核炭素 C10 と、これと対を成す分子のジシアノエチレン炭素 N2 との距離が最も近く $3.73 \text{ \AA}$ となる。また、単位格子を ab -面上で並進させて得られる四つの単位格子について、この面、即ち、(001)面に垂直な方向から見ると、Fig.-3.48 のようになる。この図にもあるように、水素をのぞけば、ドナーであるナフタレン核同志の、分子間最近接原子間距離は、C9 と、となりのカウムの C14 と、 $3.89 \text{ \AA}$ となる。

以上をまとめると、化合物 63 の結晶において、アウセフタークロモフォアであるジシアノエチレン部分が、ふたつづつ、 $3.29 \text{ \AA}$ の平均距離で近接しあっている他は、分子間の原子間距離はすべて、van der Waals 半径の和より大きい。更に、この $3.29 \text{ \AA}$ というアウセフタークロモフォア同志の距離も、分子内での、ドナー、アウセフター間の距離、 $2.45 \sim 2.48 \text{ \AA}$ に比べれば大きなものである。

更に、となりあう二分子間における、アウセフタークロモフォア間の相互作用を考慮するにせよ、以下の理由で、ここでの目的、即ち、CT-吸収帯の遷移モーメントの方向を決定する点には、支障はない。その理由とは、この相互作用を考慮するということは、MO 的には、隣接しあうふたつの分子をひとまとめでして考えることに等しい。それは、前節までには、 C_{2v} -系化合物 53 のドナークロモフォア HOMO が、ふたつのエチレン π -HOMO から

生じたものとして扱ったことと同じである。そして、この構に於ける
と、この結晶中では、アケフター-LUMOは隣接した二分子、それぞ
れの持つジシア/エチレンLUMOから生じることになる。しかし、この



場合にも、C11, C16を含む、アケフター-クロモフォ
アの成す面に垂直な面、即ち、前節まで言うyz-面に
対する、アケフター-クロモフォアLUMOの対称性は、
相互作用を考慮しなかつた時の対称性を色濃く残して

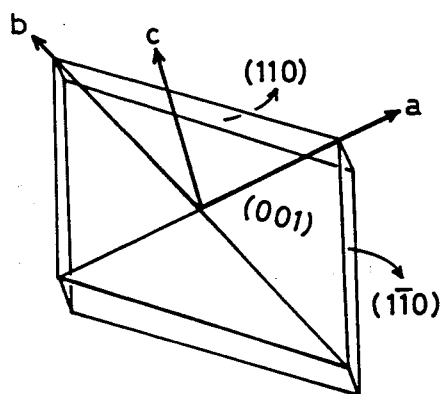
いるものと考えられる。

一方、ドナー-クロモフォアであるナフタレン核について見ると、これは、
上述の通り、他の分子のドナー、アケフター-それぞれのクロモフォアとの相
互作用も無視できるものと考えられる。

従、2、軌道の対称性から得られる性質について議論する時、化合物63
については、結晶中でも、孤立分子と同様に扱えるものと考えられる。

CT-相互作用が対称許容となる軌道間でのCT-遷移が観測されていると考
えられる化合物63の、結晶中での分子配列は上述の通りであるが、最後に
マクロ的な意味での、結晶中の分子がどのように配列しているかを述べる。

この化合物の結晶については、S. Akhtar^{3,43)}により、結晶面の指数付けが
行なわれている。これによれば、この



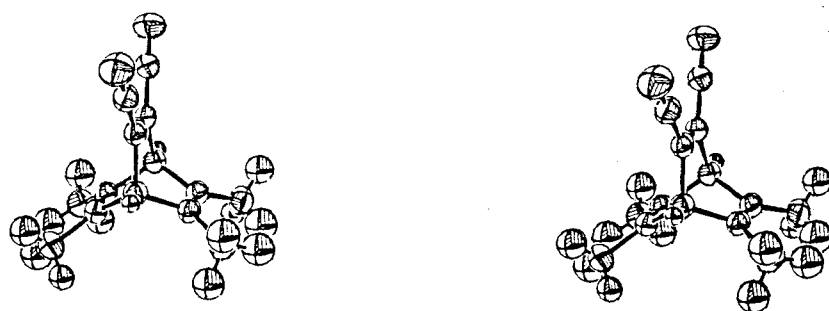
(Fig.-3.49) Plane indices
for the crystal of 63

ものの単結晶は、Fig.-3.49の様に、(001)
面、即ち、単位格子のa, b軸を含む面が
最も発達した平行六面体である。従、
て、この結晶の最も発達した面に垂線を立
て、これに沿って結晶を見ると、その中
には、先の、Fig.-3.48に示したように分子が
充填されていることになる。

以上のこと、及び、§3.1.4で述べた、各吸収帯の合極方向から、この結晶については、その最も発達した面を用いて、偏光透過、或いは、反射スペクトルを測定することにより、CT-吸収帯と、これと直交する方向に合極した、ナフタレン核の局在励起吸収帯 $1L_b$, $1B_b$ を区別して観測できるものと思われる。

次に、CT-相互作用が対称禁制となる軌道間でのCT-遷移が観測されていると考えられる化合物について述べる。

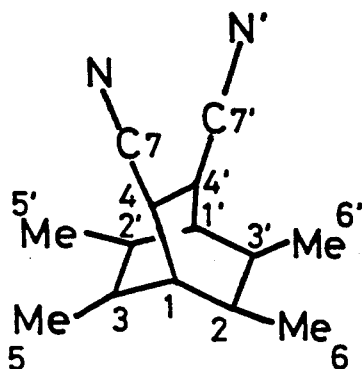
偏光スペクトル用サンプルとしての候補、即ち、52, 53b, 54a, 54b については、名古屋大学・理学部・田仲二郎研究室において吟味された。その結果、bicyclo[2.2.1]骨格を持つ、52については、X-線照射により分解する為、構造解析は行なえなかった。他のサンプルについては、写真法による反射データの測定が出来た。この三種の化合物のうち、54b については、Nakagawa^{3,44)}により、結晶構造が解かれた。その結果を基に、計算を行なうと、以下のことがわかった。



(Fig.-3.50) ORTEP drawing of 54b
(stereo view)

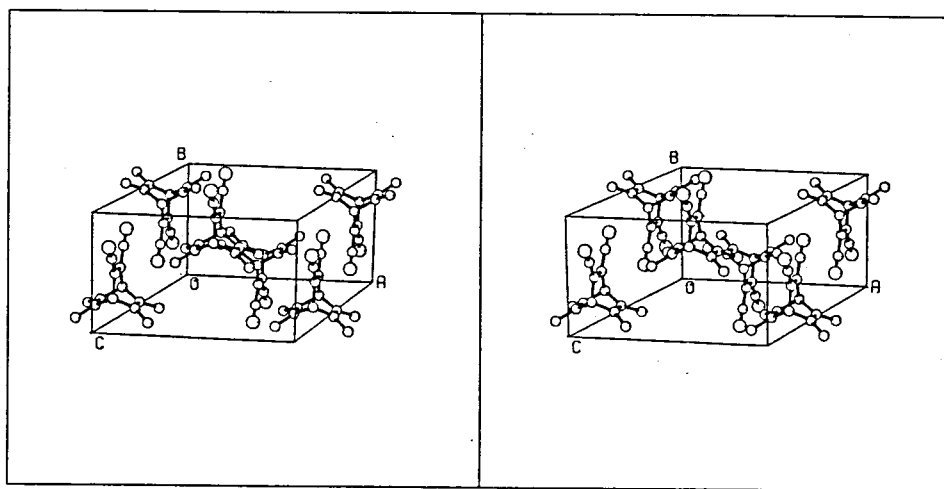
まず、一分子内での原子間距離を見ると、ドナーであるエチレンと、アクセプターである、ジシアノエチレンの最近接原子間距離、即ち、C2-C4, 及び C3-C4間の距離は、2.45 Å であり、先の 62 のホモ共役体のそれと、ほぼ同じになる。また、これらの単位格子中には、四分子の 54b が充填されている。

3.44) 名古屋大学・理学部・田仲二郎研究室; 現在、大阪大学 蛋白質研究所 付属結晶解析センター



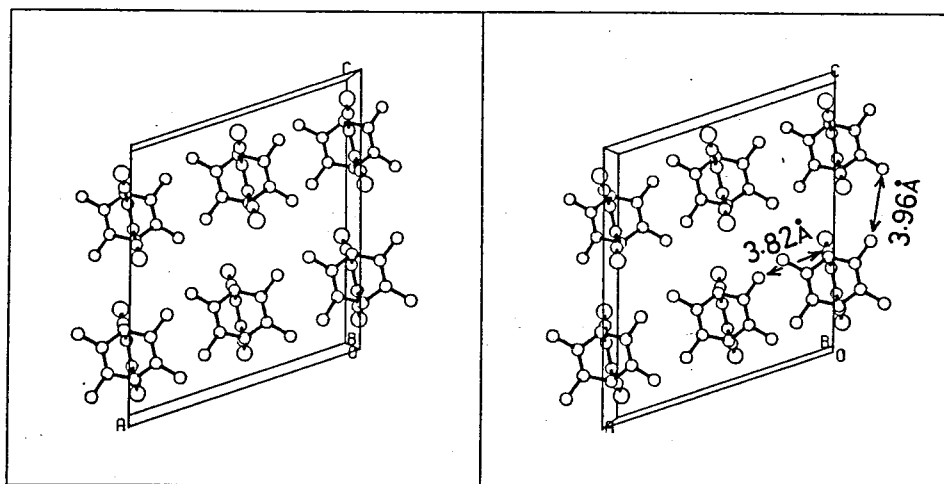
(Fig.-3.51) Notation of each
atom for 54b

り、これを見ると、Fig.-3.52の様になる。
ただし、この図には、六分子えがかれて
いるが、それらのうち、bc-面、即ち、
(100) 面上に重心を持つ四分子が、半分
づつ、単位格子からはずれ出していること
に注意されたい。



(Fig.-3.52) Packing of 54b in a unit cell. Viewed
along the line from the point $[0.5, 0.5, 1]$ towards the origin. Hydrogens were
omitted. see text

さて、このように、ひとつの単位格子中での、分子間原子間距離を求める。
水素を無視すれば、Fig.-3.53に示したように、ニトリル炭素 C7 と、キートの命

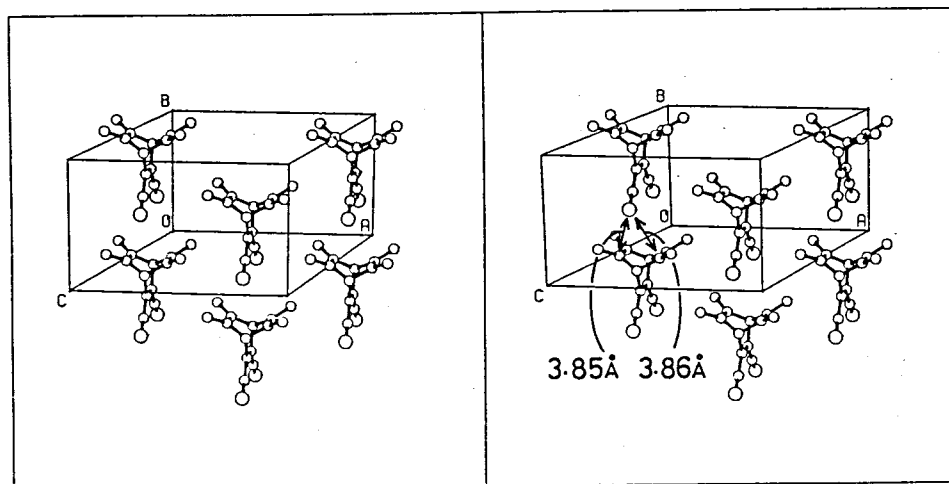


(Fig.-3.53) Packing of 54b in a unit cell. Viewed
along the b-axis

子から、 a -軸に 0.5 、 b -軸に -0.5 単位格子分ずれた所にあるメチル炭素、 $C5$ 間の距離が、 $3.82\text{\AA}$ となり、最も近いものとなる。しかし、この距離は、Table-3.13 (131 頁) に示した van der Waals 半径の和より大きく、更に、メチル基は形式上、 π -系に属していないことから、分子間でのドナー-アクセプター間相互作用は、この組合わせに対しては無視できるものと考えられる。一方、ドナー部分どうしの分子間原子間距離を求めると、キトの分子と、これから c -軸方向に 0.5 単位格子並進した所にある分子のメチル基どうしが、最近接部分となる。この場合、原子間距離は、 $3.96\text{\AA}$ となり、メチル基の van der Waals 半径の和、 $4.0\text{\AA}$ より、わずかに短くなるものの、 π -系には属していないものの同族であり、分子間でのドナー-ドナー相互作用も無視できると考えられる。

一単位格子中での分子間原子間距離は上述の通りであり、それは、ひとつの分子から、 a -及び c -軸方向に並進した位置にある分子を見た時の議論である。一方、Fig.-3.53 では、紙面に垂直な方向となる b -軸方向にずれた位置にある分子について考えると、以下のようになる。先の Fig.-3.53 にえがかれた六分子のうち、この図で言う下側の三分子、即ち、原炭から、 c -軸に沿って 0.5 単位格子分だけ進んだ点まではいる分子を抜き出す。

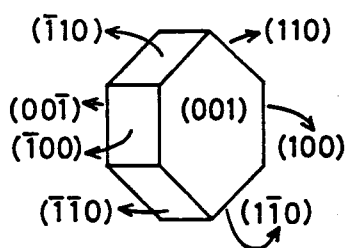
そして、これらの三分子と、それらから見ると、一単位格子分、 b -軸に沿って真側に並進した位置にある分子をえがくと、次頁、Fig.-3.54 のようになる。この図からもわかるように、アクセプターウモフォアであるジシア/エチレン-チ素と、その分子から b -軸方向に 1 単位格子ずれた分子のドナー-ウモフォア、エチレン炭素の間が、となり合う単位格子に入った分子間では近接している。しかしこの場合も、原子間距離を計算すると、キトの分子のチ素原子と、エチレン炭素 $C2, C3$ の間が、それぞれ $3.85, 3.86\text{\AA}$ となり、van der Waals 半径の和、 $3.2\text{\AA}$ よりも大きな値となる。ちなみに、 π -系には属していないものの、同じチ素原子から、先の $C2, C3$ についての



(Fig.-3.54) The molecular arrangement of 54b. Viewed along the line from the point $[0.5, 0.5, 1]$ towards the origin. Hydrogens were omitted

×4ル基炭素までの距離は、 $3.6 \text{ \AA}$ 程度であり、これも、van der Waals半径の和 $3.5 \text{ \AA}$ よりも、少し大きな値となっている。

以上のことより、この分子 54b について、粗い近似で、軌道の重なりという観点からは、結晶中でも、孤立分子と同様に扱えるものと考えられる。さて、このような結晶構造を持つ 54b であるが、この単結晶の荒達した面が、単位格子とどのように関係づけられるかを述べる。この点に関しては、この結晶の構造解析を行なった Nakagawa により、結晶の指数付けが行なわれており、その結果は、Fig.-3.55 に示したとおりである。すなわち、

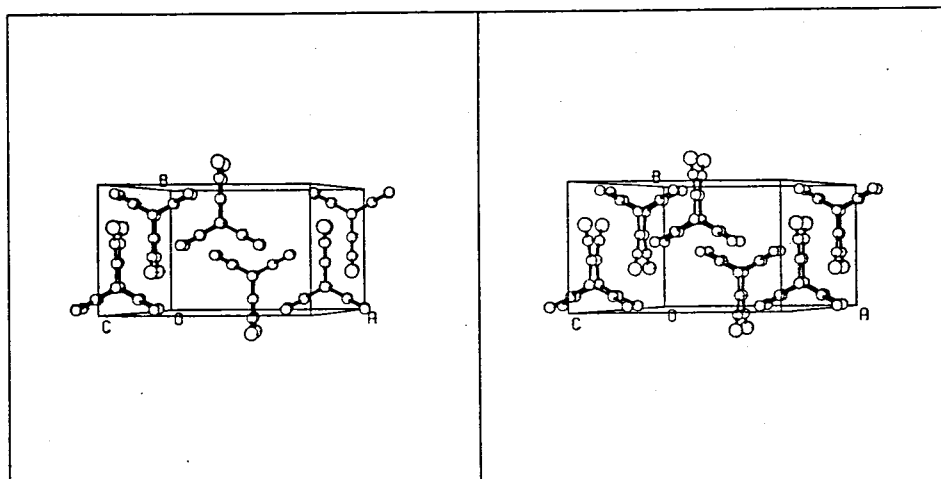


(Fig.-3.55) Plane indices for the crystal of 54b

54b は薄い六角柱の単結晶を成し、その最も荒達した面は (001) 面である。この、 (001) 面、即ち、単位格子の a 、及び、 b -軸を含む面に対する投影図をえがくと、次項、

Fig.-3.56 の様になる。

この化合物について、C-T 遷移は、C-T 相互作用が対称禁制となる軌道間で起きていると帰属している。そして、§3.1.3 にあいて述べたように、 σ -C-T 吸収帯も、 π -C-T 吸収帯も、アセトフェン-7-オキシ局在励起吸収帯も、ふたつの橋頭位炭素 C1, C1' を結ぶ軸の方向に合極しているものと考えられている。しかしながら、Fig.-3.56 を見てもわかるとう



(Fig.-3.56) Crystal structure of 54b. Projection
onto the (001) plane

り、このものの単結晶について、最も発達した(001)面を用いた偏光スペクトルからは、どちらの吸収帯も観測されないことになる。

しかしながら、この化合物 54b については、溶液中で蛍光を発することがわかり、現在、名大・田仲研究室において、蛍光法による遷移モーメントの方向を決定することを検討中である。尚、溶液中での蛍光スペクトルについては、付録 4. を参照されたい。

以上をまとめると、今までに得られたサンプルの範囲では、

- ・CT-相互作用が、対称許容な軌道間でのCT-遷移を示す化合物としては、この単結晶が、偏光スペクトル用サンプルとして適していることがわかった。
 - ・CT-相互作用が、対称禁制な軌道間でのCT-遷移を示す化合物としては、この単結晶が考えられるが、その単結晶は、偏光スペクトルの測定には適しておらず、現在、蛍光を用いた方法を検討中である。
- ということになる。

第4章 実験の部

融点は、未補正值である。実験に使用した測定機器は以下の通りである。

NMR スペクトル 日本電子 JNM-PMX-60 (^1H , 60 MHz)
 日本電子 FX-90Q (^1H , 90 MHz, ^{13}C , 22.5 MHz)
 Varian XL-100 (^1H , 100 MHz)

赤外線吸収スペクトル 日本分光 A-100型 (簡易型)
 日本分光 DS-402G型赤外分光光度計

電子スペクトル 日立 340型 自記分光光度計

質量分析スペクトル 日本電子 JMS-01SG-2型 = 重収束型質量分析計

カイワリックリボルタムメトリ- Yanako Polarographic Analyzer P1100
 XY Recorder: Watana be WX-1000

反応溶媒は、すべて蒸留したものを用了。また、電子スペクトルの測定に用いた溶媒は、文献記載の方法に準じて精製した^{4.1)}。ただし、エタノールは、市販品(99%)を一回蒸留し、そのまゝ用了。カラムクロマトグラフィーに使用したシリカゲルは、Wako gel C-200、或いは、Merck Art. 7734 kiesel gel 60 (70-230 mesh)、アルミナは、和光カラムクロマトグラフ用活性アルミナ (about 200 mesh) を、そのまゝ、或いは、イオン交換水を加えて、活性を下げて用了。活性を下げたものを用了時は、その水の含量を重量百分率で記す。

各化合物の分光学的性質は、以下の約束に従って記す。

$^1\text{H-NMR}$ 第一行目、カッコ内は ^1H の共鳴周波数、及び、測定溶媒を、第二行目以降は、テトラメチルシランを基準とする δ 値 [ppm] と、カッコ内は、信号の多重度、結合定数 J [Hz]、積分強度、帰属を記した。

4.1) 日本化学会編 "新実験化学講座 1513" 丸善, (1975) a) アキサン p.434 b) シクロアキサン p.440 c) 塩化メチレン p.443 d) アセトニトリル p.435

¹³C-NMR オ一行目, カッコ内に測定溶媒を, オ=行目以降に, テトラメチルシランを基準とする δ 値 [ppm] と, カッコ内に帰属等を記した。
 = の時, INEPT モード等により, 直結水素の数を決定した場合, たとえば, メチル基を有する [3] という具合に, [] 内に水素数を記した。

赤外線吸収スペクトル オ一行目, カッコ内に使用した分光計, 及び, 測定方法を, オ=行目に, 吸収波数 [cm^{-1}], 強度, 帰属を記した。
 = の時, A-100 を用いた測定では, 波数較正は行なっていない。
 DS-402G を用いた測定では, ニトリル伸縮について, インテンを用い波数較正を行なっている (精度, 約 1cm^{-1})。

電子スペクトル 最初に測定溶媒を, それ以降には, 吸収極大, 或いは, 肩の波長 [nm] と, カッコ内に, その点での $\log \epsilon$ を記した。

質量分析スペクトル すべて EI 法で測定した。各ピークの m/e 値と, カッコ内に強度 及び 注釈を記した。

§4.1 合成

各化合物について, IUPAC 命名法に従った名称は, 本節の末に示した。

Scheme-2.3 及び 2.4

3,6-ジメチルベンザンジン, 29 と, 6,6-ジフェニルフルベン, 31 の反応

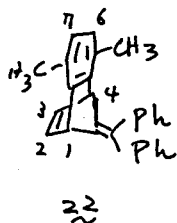
文献^{2,7)}に従い合成した 3,6-ジメチルアントラニル酸 1.68g (10.2mmol) を, 26ml のエタノール中へ入れて, 濃塩酸 1.02ml (12.2mmol) の濃塩酸を加えた後, 氷浴を用いて冷却した。磁気かくはん子によりかくはんしつつ, 濃茶色へんだく液が 4°C 以下に保たれる速さで, 2.5ml (18.7mmol) の亜硝酸イソアミルを滴下した (約15分を要した)。氷冷下, 30分間かくはんを続けた後, 30ml のエーテルを加え, 更に 50分間かくはんした。得られた黄色へんだく液を濾過, 沈殿を, 濾液が透明になるまで, エーテルで洗浄

後, 40分間真空乾燥した。 1.84g (収率: 85%) のジアギニウム塩, 19を黄色固体として得た。^{2.9)}

ここで得た 1.84g (8.67 mmol) のジアギニウム塩, 19, 2.42g (10.5 mmol) の 6,6-ジフェニルフルベン^{2.8)}, 及び, 4.4 mL (65.1 mmol) の 70% ピレノキシドを, 22 mL の 1,2-ジクロロエタン中, ちっ素気流下かくはんした。 反応混合物を徐々に加熱したところ, 油浴温度が, 75°C 達した時, 反応混合物は激しく発泡しはじめた。 この発泡がほぼ止まるまで (約3分間) 油浴をこの温度に保った。 この後, 1時間, 加熱還流した。 反応混合物を, そのまま減圧濃縮し, 赤味がかった茶色の残さを, カラムクロマトグラフィーにて精製した (シリカゲル, 1回目, ヘキサン 2回目, ヘキサン: ベンゼン = 9:1 で溶出)。 付加体 22 を, 黄色固体として, 2.49g (収率: 86%) 得た。

元素分析 ヘキサンより再結晶
mp. 128.0 - 129.0°, 無色柱状晶

	found	C 93.56%	H 6.67%
Calcd. for	C ₂₆ H ₂₂	93.37	6.63
	Δ	+0.19	+0.04



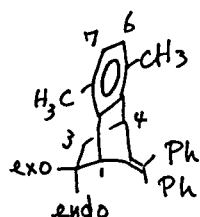
¹H-NMR (60 MHz in CCl₄)
2.23 (s, 6H; Me), 4.38 (t-like, 2H; H_{1,4})
6.55 (s, 2H; H_{7,8}), 6.79 - 7.24 (m, 12H;
H_{2,3}, Ph, H_{2,3} = 6.85 ppm)

付加体 22 のエントロピー = 重結晶の還元

滴下漏斗 及び かくはん機をつけた, 2ℓ ミッ, ロフラスコ中, 2.49g (7.44 mmol) の付加体 22 を, 650 mL のメタノールに溶かした。 ニニハ, 11.25g (57.9 mmol) のカリウムアゾジカルボキシ酸塩^{4.2)} をけんたくさせた。 ちっ素気流下, 反応混合物を激しくかくはんしつつ, ニニハ, 6.7 mL (117 mmol) の酢酸を, 580 mL のメタノールに溶かした溶液を, 3時間15分かけて滴下した。 滴下終了後, 更に一晩かくはんした後, 揮発成分を減圧留去した。 残さを, 約 250 mL のベンゼンで洗浄, 洗液を平過後, 減圧濃縮した。

この残基を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製（ヘキサン：ベンゼン = 9:1 に 2 溶出）し、2.17g（収率 87%）の、無色固体として 23 を得た。

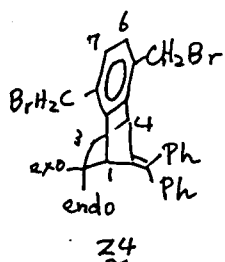
元素分析	ヘキサンで再結晶	無色針状晶
	mp. 119.0 - 119.5°	
found.	C 92.82%	H 7.24%
Calcd. for C ₂₆ H ₂₄	92.81	7.19
Δ	+0.01	+0.05



¹H-NMR (60MHz, in CCl₄)
 1.11 - 1.46 (m, 2H; H_{2,3} exo)
 1.96 - 2.30 (m, 2H; H_{2,3} endo)
 2.21 (s, 6H; Me), 3.83 (m, 2H; H_{1,4})
 6.66 (s, 2H; H_{6,7}), 6.86 - 7.29 (m, 10H; Ph)

臭素化体 24 の合成^{2.12)}

水で再結晶した NBS 1.05g (5.90 mmol), BPO 105mg (0.43 mmol), 及び還元体 23, 868mg (2.58 mmol) を、26ml の四塩化炭素中、ち、素気流下、1 時間 45 分加熱還流した。放冷後、不溶物を濾別し、沈殿を四塩化炭素で洗浄した。洗液と濾液をあわせ、約 2ml まで減圧濃縮した。これをそのまま、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製（ヘキサン：ベンゼン = 4:1 に 2 溶出）し、1.22g（収率 96%）の目的物 24 を得た。

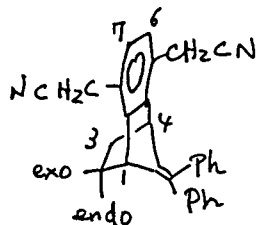


¹H-NMR (60MHz, in CCl₄)
 1.20 - 1.66 (m, 2H; H_{2,3}-exo)
 2.00 - 2.40 (m, 2H; H_{2,3}-endo)
 4.01 (m, 2H; H_{1,4}), 4.36 (s, 4H; CH₂Br)
 6.90 - 7.31 (m, 12H; H_{6,7}, Ph)

シアリ体 25 の合成^{2.6)}

蒸留後、モレキュラーシーフ 4A に保存してあった、DMSO, 3ml に、臭素化体 24, 107mg (216 μmol) をとかし、ち、素気流下 45°まで加熱した。こゝへ、43.4mg (885 μmol) のシアリ化ナトリウムを加え、1 時間 45 分、43 ~ 45° に 2 かくはんした。得られた暗赤色溶液を、25ml の塩化メチレンで希釈後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥

した後、溶媒を減圧留去した。残さを、シリカゲルにカラムクロマトグラフィーにより精製（ベンゼン：エーテル＝9：1で溶出）し、48.7mg（収率58%）の黄色フィラム状物を得た。



¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)
 1.19 - 1.55 (m, 2H; H_{2,3} - exo)
 2.02 - 2.40 (m, 2H; H_{2,3} - endo)
 3.62 (s, 4H; CH₂CN), 3.95 (t-like, 2H; H_{1,4})
 6.89 - 7.39 (m, 12H; H_{6,7}, Ph)

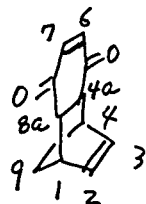
IR (A-100, KBr 法)
 2250 (m; C≡N str.)

Scheme - 2.7, 2.8 及び 2.9

シクロペンタジエンと *p*-ベンゾキノン^{2.15)} の反応

p-ベンゾキノン^{2.15)} は、市販品をヘキサンで再結晶したものを、シクロペンタジエンは二量体の熱分解による調製直後のものを用いた。40.0g (0.37 Mol) の *p*-ベンゾキンを、100ml のメタノールに溶かし、氷浴を用いて、20°まで冷却した。こゝへ、シクロペンタジエン 30.5ml (約 0.37 Mol) を約 2分間かけて滴下した。この間に反応混合物は発熱し、25°に至った。発熱が止まると、氷浴をはずし、更に2時間かくはんを続けた。40°以下で溶媒を減圧留去し、得られた淡黄色固体を一晩真空乾燥した。

63.8g (収率 99%) の粗生成物³²を得た。このものは、精製することなく、次段の反応に用いた。



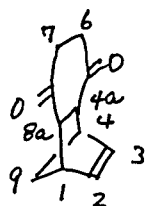
¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)
 1.48 (q-like, 2H; H₉), 3.18 (t-like, 2H; H_{4a}, 8a),
 3.51 (m, 2H; H_{1,4}), 6.01 (t-like, 2H; H_{2,3})
 6.52 (s, 2H; H_{6,7})

IR (A-100, KBr 法)
 1644 (s; C=O str.)

シクロヘキサ-1,4-ジオン³²の合成^{2.16)}

かくはん機、及び、温度計をつけた、1ℓ ミッドフラスコ中、40.4g (0.61 Mol)

の亜鉛末を 200ml の水にけんたくさせた。激しくかくはんしつつ、ニニハ、34.8g (0.20 Mol) の付加体 32 を、200ml の酢酸に溶かした溶液を加えた。反応混合物は発熱し、約 55° にまで至った。30 分間かくはんを続けた後、反応混合物に、水及び 70% エタノール 200ml を加えた。この混合物を吸引濾過し、不溶物を 50ml の 70% エタノールで洗浄した。有機層を、飽和重曹水 (100ml × 2 回)、飽和食塩水 (100ml × 2 回) で洗浄後、濃縮するべく、6% 食水アルミナ、50g を充填したカラムを通した。その後、このカラムに、更に 80ml の 70% エタノールを通じ、これも先の有機層に加えた。40° 以下で溶媒を減圧留去し、沈殿を含む黄色油状物を得た。このものを、400ml のヘキサン: エタノール 1:1 混合溶媒に加え、かくはんした。この時生じる沈殿を濾別、母液を減圧濃縮後、一晩真空乾燥した。黄色油状物として、32 を 28.1g (収率 80%) 得た。



33

¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)1.42 (q-like, 2H; H₉), 2.11-2.98 (m, 4H; H_{6,7})3.20 (t-like, 2H; H_{4a,8a}), 3.44 (m, 2H; H_{1,4})6.15 (t-like, 2H; H_{2,3})

IR (A-100, Neat)

1694 (s; C=O str.)

33 の Knoevenagel 反応 (β-アラニンを触媒とする時)^{2,3) 2,19b,c)}

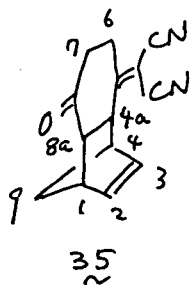
ジオン体 32, 3.01g (17.1 mmol), アロニトリル 2.92g (44.2 mmol)

及び 1ml あたり、5mg の β-アラニンを含む水溶液 3.85ml (β-アラニン 0.22 mmol) の混合物を、窒素気流下、70° に 2, 13 時間かくはんした。

放冷後、沈殿物を濾取、これを水洗した後、200ml の酢酸エチルに溶かした。硫酸マグネシウム上、乾燥した後、溶媒を減圧留去した。粗生成物を、

シリカゲルを充填した濾過カラムを通じた (ベンゼン: 酢酸エチル = 1:1 で溶出)。得られた 3.67g (収率 96%) の黄色固体は、mp. 149.5-156.0°

で、以下の 2 つの構造を併せ持つものと推定された。



質量分析

224 (2.5%, M^+)ただし, $M+26$ (1.6%) 等, M^+ よりも大きな m/e にもピークが検出された 1H -NMR (60 MHz, in CD_3CN)

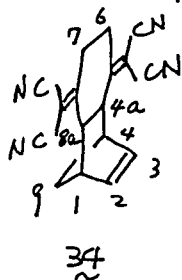
1.53 (AB-like, 2H; H_9), 2.19–3.27 (m, 5H; $H_{6,7,8a}$), 3.40 (m, 2H; $H_{1,4}$), 3.81 (q-like, 1H; H_{4a}), 5.95–6.32 (m, 2H; $H_{2,3}$)

IR (A-100, KBr 法)

2230 (s; $C\equiv N$ st.), 1690 (s; $C=O$ st.)

33 の Knoevenagel 反応 (ナトリウムエトキシドを用いる時)

かくはん機をつけた 50ml ミッロフラスコ中, 窒素気流下, 25ml の, 乾燥エタノールに, 2.50g (37.8 mmol) のマロンニトリルを溶かしておき, ニニハ, 892mg (38.8 mmol) の金属ナトリウムを加えた。溶液は, 赤褐色となった。これを, 室温に戻ってから 3.00g (13.0 mmol) のジオン体 33 を加え, 2 時間激しくかくはんした。得られた暗赤色の溶液に, 6N 塩酸, 30ml を加え, 黄色の沈殿を生じさせた。この沈殿を, 酢酸エチルにより抽出 (3 回, 計 400ml) した。有機層を, 飽和食塩水で洗浄後, 硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後, 塩化メチレンを加えその可溶部分のみを, カラム通過 (6% 食水アルミナ, 塩化メチレンにて溶出) した。溶媒を減圧留去後, 残さを, ヘキサン-エーテル混合溶媒で洗浄し, 橙色固体, 1.52g (収率 33%) を得た。このものは, 以下のスペクトルより, 33 の構造を持つと考えられた。

 1H -NMR (60 MHz, in CD_2Cl_2)

1.71 (br-s, 2H; H_9), 2.75 (s, 4H; $H_{6,7}$), 3.71 (br-s, 4H; $H_{1,4,4a,8a}$), 6.23 (q-like, 2H; $H_{2,3}$)

IR (A-100, KBr 法)

2230 (s; $C\equiv N$ st.)

Scheme-2.12

1,4-ジブromoブタンとトリフェニルホスフィンの反応^{2.27)}

玉入冷却器をつけた, 300ml ナスフラスコ中, 窒素雰囲気下, 1,4-ジブromoブタン 52.6g (0.24 Mol), トリフェニルホスフィン 58.0g (0.22 Mol), ベレゼン 56ml の混合物を, 14時間加熱還流した。析出した沈殿を浮取し, 約 400ml の沸とうベンゼンで洗浄した。真空デシケータ中一晩乾燥させ, 103.7g (収率 99%) の白色固体として, モノホスホニウム塩を得た。

¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)

1.46 - 2.56 (m, 4H), 3.43 - 4.16 (m, 4H),
7.60 - 8.10 (m, 15H)

ビスホスホニウム塩の合成^{2.27)}

上で得たモノホスホニウム塩 47.8g (0.10 Mol) と, 26.2g (1.00 Mol) のトリフェニルホスフィンを, 乳鉢で良くすりあわせた後, 300ml ナスフラスコに加えた。予じめ 260° まです熱しておいた油浴 (シリコン油使用) に, 上の反応容器を浸し, 反応混合物が固化するまで, か우스棒でかき混ぜた (約 10 分間)。更に浴温を 245 - 258° に保ち, 1 時間加熱した。放冷後, 反応混合物を 300ml の沸とうクロロホルムで出し出し, 濃縮するごとく, カラム通過 (6% 含水アルミナ, 100g 使用) した。通過カラムを更に 300ml のクロロホルムで洗浄した。クロロホルム溶液を合わせ, 結晶が析出する直前 (約 100 ml) まで, 加熱濃縮した。こし, 500ml のアセトンを加えた後, 45 分間氷浴中に放置した。析出した沈殿を浮取, アセトンにより洗浄した。一晩真空乾燥し, 64.0g (収率 87%) の白色固体として, ビスホスホニウム塩を得た。

¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)

2.00 - 2.50 (m, 4H), 3.74 - 4.39 (m, 4H)
7.47 - 8.17 (m, 30H)

2,3-ジメチル-1,3-シクロヘキサジエン, 4^b の合成^{2.26)}

ニオコックをつけた, 200ml ミッロフラスコに, カリウム α -ブトキシド^{4.3)} 5.41g (48.2 mmol) を昇華導入した。こゝへ, 52ml の乾燥テトラグライム (LiAlH₄ より蒸留したものの) を加え, ちっ素気流下, 磁気かくはん子によりかくはんしつつ, 氷冷した。更に, 17.85g (24.1 mmol) のビスホスホニウム塩⁵⁾ を加えた後, 真空ポンプ (潤滑油と¹²⁾, シリコン油を用いて¹³⁾ 減圧下, 生成する α -ブタノールを留去した。4時間30分, 減圧留去を続けた後, 反応系の圧力は 0.18 mm Hg に達した。系に ちっ素を導入するこゝにより減圧を解除した。

2.08g (24.1 mmol) のジアセチルを 3ml のテトラグライムで希釈した溶液を加えた後, 氷浴をはずし, 1時間室温に²⁾ かくはんした。この後, 受器をドライアイス-エタノール浴で冷却しつつ, 反応系から揮発成分を, 減圧蒸留した。この時の真空度は, 18-19 mm Hg, また, 浴温は 120-160° とした。約 1時間の蒸留により, 2.36g の無色油状物を得た。

この蒸留物の ¹H-NMR (60 MHz) を測定したところ, 目的物 4^b, ベンゼン, α -ブタノール, テトラグライムの混合物で, その比は 20.1:44.4:33.2:2.3 (モル比) であることがわかった (純度 25.3 wt %, 純度を考慮した収率 23%)。^{4.4)}

Scheme-2.10

1,3-シクロヘキサジエン, 4^a と p -ベンゾキソンの反応^{2.15a) 2.20a)}

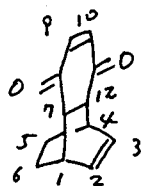
ヘキサンより再結晶した p -ベンゾキソン 2.70g (24.5 mmol) と, 市販の 1,3-シクロヘキサジエン, 4^a 3.6 ml (37.8 mmol) を, 50ml のメタノール中, ちっ素気流下, 6時間加熱還流した。放冷後, 揮発成分を減圧留去し,

-
- 4.3) a) L.Skattebøl and S.Solmon, Org.Synth., coll.vol.5, 306 (1973) see also b) W.S.Johnson and W.P.Schneider, Org.Synth., coll.vol.4, 132 (1963) Note 3
4.4) see Fig.-2.4 (end of §2.2)

付加体 42a を黄色固体として, 5.04g (収率, 定量的) 得た。

次段の反

応には, この粗生成物をそのまま用いた。



42a

¹H-NMR (60 MHz, in CCl₄)

1.54 (q-like, 4H; H_{5,6}), 2.83 (t-like, 2H; H_{7,12}), 3.17 (br-s, 2H; H_{1,4}), 6.13 (m, 2H; H_{2,3}), 6.46 (s, 2H; H_{9,10})

IR (A-100, KBr 法)

1650 (s; C=O st.)

2,3-ジメチル-1,3-シクロヘキサジエン, 41b と p-ベンゾキノンとの反応

2.15a)
2.20a)

前述のようにして得た, 14.7 wt% の純度を有するジエン, 41b 3.82g (5.19 mmol), p-ベンゾキノン 432mg (3.99 mmol) 及び 4 ml のメタノールの混合物を, 窒素気流下 5 時間 20 分加熱還流した。揮発成分を減圧留去して得られた粗生成物をヘキサノールで再結晶した。577 mg の緑がかった黄色結晶を得た。更に, 母液を濃縮, 再結晶を行ない, 51 mg の目的物を得た。

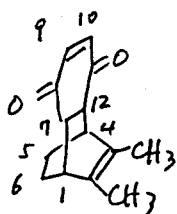
(収率 合計 73%)

元素分析

上で得られた生成物を, その電子スピンが変化しなくなるまで (4 回), 暗所に 2, ヘキサノールで再結晶をくりかえした。

mp. 147.0 - 147.5° (封管中) 黄色針状晶

found	C	77.85%	H	7.49%
calcd. for C ₁₄ H ₁₄ O ₂		77.75		7.46
Δ		+0.01		+0.03



42b

¹H-NMR (60 MHz, in CCl₄)

1.23 - 1.80 (m, 4H; H_{5,6}), 1.61 (s, 6H; Me), 2.84 (br-s, 2H; H_{7,12}), 2.90 (br-s, 2H; H_{1,4}), 6.47 (s, 2H; H_{9,10})

IR (A-100, KBr 法)

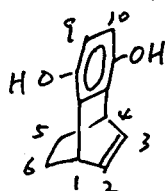
1658 (s; C=O st.)

Electronic Spectra

in Cyclohexane 221(4.09), 239sh(3.69), 316(2.31), 472sh(1.90), 380(1.86), 386(1.86), 393sh(1.82), 402sh(1.74), 408sh(1.74), 414.5sh(1.66), 426sh(1.37), 433sh(1.31), 440.5sh(1.12)
in EtOH 224(4.08), 325(2.34), 387sh(1.97), 410sh(1.72), 433sh(1.20)

ヒドロキノン体, 46a の合成

付加体 42a 5.03g (26.7mmol) を, ち, 素気流下, 66ml の酢酸中 1 時間 30 分加熱還流した。放冷後, 反応混合物を 250ml の酢酸エチルで希釈し, 飽和食塩水 100ml, 飽和重曹水 100ml, 更に飽和食塩水 100ml で洗浄後, 炭酸カリウム上に乾燥した。溶媒を減圧留去し, 6.51g の粗生成物を黒色ワル状物として得た。これを, 70% エタノールより再結晶し, 1.44g の白色固体を得た。母液を濃縮, 更に再結晶をくりかえし, 1.09g の目的物を得た。(合計 2.53g 収率 50%)



¹H-NMR (60MHz, in CD₂Cl₂)

1.43 (AB-like, 4H; H_{5,6}), 4.20 (br-s, 4H; H_{1,4}, OH), 6.40 (s, 2H; H_{9,10}), 6.41 (m, 2H; H_{2,3})

46a

IR (A-100, KBr 法) 4.5)
3275 (s: OH)

ヒドロキノン体 46b の合成^{2.20a)}

付加体 42b, 669mg (3.09mmol) を, 20ml のエタノールに溶かし, 2N 水酸化ナトリウム水溶液, 0.67ml を加えた。5 分間, 室温にてかくはんした後, 得られた暗赤色溶液に, その色が薄くなるまで 2N 塩酸を滴下した (約 1ml を要し, この時, 反応混合物の pH は, 約 4 となった)。反応混合物を 200ml のエーテルで希釈し, 飽和食塩水にて洗浄 (50ml × 3 回) 後, 硫酸マグネシウム上に乾燥した。溶媒を減圧留去し, 得られた茶色の固体を, 1,2-ジクロルエタンより再結晶し, 316mg の淡黄色固体を得た。母液より得られる結晶も, 更に再結晶をくりかえし, 13.0mg の目的物 46b を得た。(収率 合計 49%)

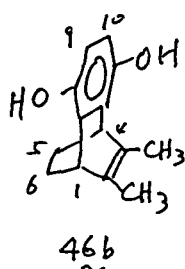
元素分析

更にベンゼンより再結晶

mp. 238.0 - 239.8° dec. (封管中)

無色微細結晶

found	C	77.70%	H	7.47%
calcd. for C ₁₄ H ₁₆ O ₂		77.75		7.46
Δ		-0.05		+0.01



¹H-NMR (60 MHz, in CD₂Cl₂)

1.46 (m, 4H; H_{5,6}), 1.79 (s, 6H; Me)
3.89 (m, 2H; H_{1,4}), 6.43 (s, 2H; H_{9,10})

IR (A-100, KBr 法)

3290 (s; OH)

架橋キリン 40a の合成.

クロキリン体 46a 1.00 g (5.31 mmol), DDB 1.81 g (18.0 mmol) を,
80 ml の 1,2-ジクロロエタン中, 窒素気流下室温にて, 20 時間 30 分 かくは
んした。反応混合物を 200 ml の酢酸エチルで希釈し, 水層が無色になる
まで, 飽和重曹水で洗浄した (合計 1.4 l を要した)。その後, 更に飽和
食塩水 100 ml で 2 回洗浄し, 有機層を硫酸マグネシウムに乾燥した。溶
媒を減圧留去し, 861 mg (収率 87%) の黄色固体を得た。

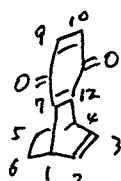
元素分析

1 キサンより再結晶

mp. 94.5–96.0° (封管中)

黄色板状晶

found	C	77.33%	H	5.40%
calcd. for C ₁₂ H ₁₀ O ₂	C	77.40		4.41
Δ		-0.07		-0.01



¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)

1.44 (AA'BB', 4H; H_{5,6}), 4.36 (s-like, 2H; H_{1,4})
6.40 (q-like, 2H; H_{2,3}), 6.62 (s, 2H; H_{9,10})

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)

24.5 (C_{5,6}), 33.7 (C_{1,4}), 133.7 (C_{2,3})
135.7 (C_{9,10}), 148.2 (C_{7,12}), 183.6 (C_{8,11})

IR (A-100, KBr 法)

1632 (s; C=O st.)

Electronic Spectra

in Cyclohexane 240 sh(4.04), 251 (4.19) 259 sh(4.13)
300 sh(2.99), 351 (2.82), 432 (1.40), 450
(1.38), 455 (1.38), 472 sh(1.25), 487 sh(1.06),
500 sh(0.79)

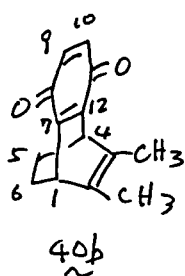
in EtOH 252 (4.19), 261 sh(4.11), 307 sh(2.51),
356 (2.77), 456 sh(1.43), 474 sh(1.24)

架橋キノン 40b の合成

上述 40a の合成と同様にして, 204 mg (929 μ mol) の 1,4-シクロヘキサジオン 43a より, 198 mg (収率 定量的) の橙色針状晶を得た。

元素分析 カラゲリ過 (6% 含水アセトン, アセトン: 塩化×チレン 1:1 で溶出) 後, シクロヘキサジオンより再結晶
mp. 100.0 - 103.0° (封管中) 橙色板状晶

found	C 78.65%	H 6.61%
calcd. for C ₁₄ H ₁₄ O ₂	78.48	6.59
Δ	+0.17	+0.02



¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)
1.43 (AA'BB'-like, 4H; H_{5,6}), 1.76 (s, 6H; Me)
3.99 (t-like, 2H; H_{1,4}), 6.59 (s, 2H; H_{9,10})

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)
15.7 (C_{5,6}), 25.1 (Me), 39.8 (C_{1,4})
133.3 (C_{2,3}), 135.7 (C_{9,10}), 148.6 (C_{7,12})
183.8 (C_{8,11})

IR (A-100, KBr 法)
1652 (s: C=O st.)

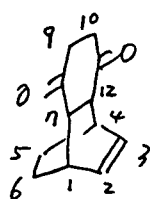
Electronic Spectra

in Cyclohexane 242 sh(4.09), 251(4.19), 259 sh(4.12)
328 (2.78), 382 sh(2.48), 426 sh(2.19), 450 sh
(1.88), 464 sh(1.67), 475 sh(1.51), 488 sh(1.26)
501 sh(0.98)

in EtOH 252.5 (4.17), 260 sh(4.11), 336 (2.74),
400 sh (2.40), 476 sh (1.77)

1,4-シクロヘキサジオン 43a の合成 (2.17)

亜鉛末 5.18 g (79.2 mmol), 水 25 ml, 付加体, 43a 4.70 g (25.0 mmol),
酢酸 25 ml を用いて, 前述 33 の合成 (144 頁) 同様の反応を行なった。後
処理は, 以下の手順に従った。すなわち, 反応混合物に, 水 25 ml, 塩
化×チレン 40 ml を加えた後, 濾過した。沈殿を更に, 25 ml の塩化×チ
レンで 2 回洗浄し, この洗液と, 先の濾液を合わせて溶液した。有機層
を, 飽和重曹水 (30 ml × 3 回), 飽和食塩水 (30 ml × 2 回) で洗浄し, 硫酸
マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し, 3.66 g (収率 71%)
のジオン 43a を得た。



43a

¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)1.15 - 1.76 (AB-like, 4H; H_{5,6})2.51 (AB-like, 4H; H_{5,6}), 2.94 (s, 2H; H_{11,12})3.20 (br-s, 2H; H_{1,4}), 6.18 - 6.38 (q-like, 2H; H_{2,3})

IR (A-100, KBr法)

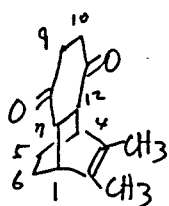
1700 (s; C=O str.)

1,4-シクロヘキサジオン体 43b の合成^{2.17)}

上述, 43a と同様の方法により, 付加体 42b, 999 mg 及び 655 mg (収率 65%) の無色固体として, 43b を得た。

元素分析 粗生成物をカウチン² (6% 含水 アルミナ, 塩化メチレンにて溶出) の後, ヘキサシロリ再結晶
mp. 86.5 - 88.0° 無色柱状晶

found	C 77.02%	H 8.35%
calcd. for C ₁₄ H ₁₈ O ₂	77.03	8.31
Δ	-0.01	+0.04



43b

¹H-NMR (60 MHz, in CCl₄)1.32 - 1.52 (d-like, 4H; H_{5,6}), 1.67 (s, 6H; Me)2.27 - 2.52 (m, 4H; H_{9,10}), 2.78 (br-s, 2H; H_{7,12})2.89 (br-s, 2H; H_{1,4})

IR (A-100, KBr法)

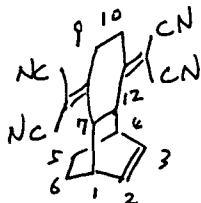
1698 (s; C=O str.)

ジオン体 43a の Knoevenagel 反応^{2.3)}

ジオン体 43a 2.99 g (15.7 mmol), マロニトリル 3.12 g (47.2 mmol) 及び, 1 ml あたり 5 mg の β-アラニンを含む水溶液 3.5 ml (β-アラニン 0.20 mmol) を 50 ml ミクロフラスコ中, かくはん機によりかくはんしつつ, 9 時間 68 - 70° の油浴で加熱した。ほぼ液相のなくなった反応混合物を 250 ml の塩化メチレンにてかし, 硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し, 4.19 g の赤色固体を得た。これを, アセトニトリルで再結晶し, 2.77 g の黄色柱状晶を得た。母液を濃縮, 再結晶をくりかえし, 更に, 0.29 g の目的物 44a を得た (収率 合計 68%)。

元素分析 更に アセトニトリルより再結晶
mp. 244.0 - 245.0° 淡黄色板状晶

	found	C 75.46%	H 4.97%	N 19.72%
calcd. for $C_{18}H_{12}N_4$	77.51	4.93	19.57	
Δ	-0.05	+0.04	+0.15	



44a

1H -NMR (60 MHz, in CD_2Cl_2)
1.67 (q-like, 4H; H_{5,6}), 2.88 (br-s, 6H; H_{1,4,9,10}),
3.49 (br-s, 2H; H_{7,12}), 6.33 (q-like, 2H; H_{2,3})

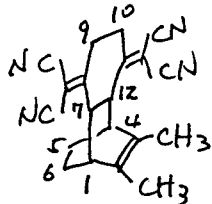
IR (A-100, KBr法)
2230 (s; $C\equiv N$ st-)

ジオン体 43b の Knoevenagel 反応^{2,3)}

上述 43a に対する反応と同様の操作を行った。 547 mg (2.51 mmol) のジオン体 43b, 505 mg (7.65 mmol) のマロンニトリル, 1.95 ml の β - γ ラニオン溶液を用い, 70°, 24 時間の反応を行った。 再結晶溶媒には, ベンゼンを用い, 451 mg (収率 57%) の黄色針状晶として 44b を得た。

元素分析 カウチ平過 (シリカゲル, 塩化メチレンにて溶出) 後,
ベンゼンより再結晶
mp. 220.5 - 221.5° 黄色針状晶

	found	C 76.62%	H 5.75%	N 17.75%
calcd. for $C_{20}H_{18}N_4$	76.41	5.77	17.82	
Δ	+0.21	-0.02	-0.07	



44b

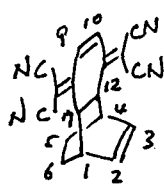
1H -NMR (60 MHz, in $CDCl_3$)
1.32 - 1.96 (m, 4H; H_{5,6}) 1.75 (s, 6H; Me)
2.59 - 2.89 (m, 6H; H_{1,4,9,10}) 3.41 (br-s, 2H; H_{7,12})

IR (A-100, KBr法)
2230 (s; $C\equiv N$ st-)

44a と DDQ との反応

ちろ素気流下, 44a 53.7 mg (188 μ mol), DDQ 106 mg (467 μ mol) を, 5.3 ml のアセトニトリル中, 9 時間 30 分加熱還流した。 反応混合物を 20 ml の塩化メチレンで希釈し, 飽和重曹水で, 水層が淡黄色となるまで洗浄した。 更に飽和食塩水で洗浄後, 硫酸マグネシウムに乾燥した。 溶媒を減圧留去し, 22.9 mg (収率 43%) の茶色がかった黄色固体を得た。

このものは、以下のスペクトルより、45a の構造を持つと推定された。



45a

¹H-NMR (60 MHz, in CD₂Cl₂)

1.23 - 2.15 (m, 4H; H_{5,6}), 3.03 (br-s, 2H; H_{1,4})
 3.50 (t-like, 2H; H_{7,12}), 6.15 (q-like, 2H; H_{2,3})
 7.11 (s, 2H; H_{9,10})

IR (A-100, KBr 法)

2215 (s; C≡N st.)

Electronic Spectra

in CH₃CN (qualitative) 320 sh, 360架橋TCNQ 39a の合成^{2,3)}

ち、素気流下、44a 1.01g (3.51 mmol), NCS 1.61g (12.0 mmol), ヴォ
 リジンを 1.15 ml (14.2 mmol) を 60 ml の 1,2-ジクロロエタレン中、3 時間 30
 分、加熱還流した。溶媒を減圧除去後、残物をシリカゲルカラムクロマ
 トグラフィーにより精製した。塩化メチレンに溶解し、赤色のバンド
 を集めた。720 mg (収率 73%) の赤色固体として、架橋TCNQ 39a を
 得た。

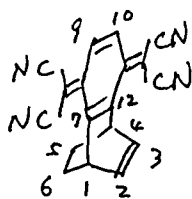
元素分析

メタノールより再結晶

mp. 171.5 - 173.3°

赤色針状晶

found	C	76.45%	H	3.61%	N	19.72%
calcd. for C ₁₈ H ₁₀ N ₄		76.58		3.57		19.85
	d	-0.13		+0.04		-0.13

¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)

1.63 (AA'BB'-like, 4H; H_{5,6}), 5.31 (br-s,
 2H; H_{1,4}), 6.52 (q-like, 2H; H_{2,3}),
 7.41 (s, 2H; H_{9,10})

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)

24.1 (C_{5,6}), 36.9 (C_{1,4}), 85.7 ([O]), 113.0 (CN),
 113.8 (CN), 131.1 (C_{9,10}), 133.8 (C_{2,3}), 147.2
 ([O]), 147.4 ([O])

IR (A-100, KBr 法)

2205 (s; C≡N st.)

Electronic Spectra

in CH₂Cl₂ 248 (3.77), 384 sh (4.48), 405 (4.61), 464 sh (4.03)in CH₃CN 248 (3.71), 380 sh (4.46), 401 (4.59), 460 sh (3.98)

架橋TCNQ 39b の合成^{2,3)}

上述 39a の合成と同じ操作を行なった。ただし、反応時間は11時間とした。89.4mg の 44b より、50.1mg (収率 57%) の架橋TCNQ 39b を、赤色フィルム状物として得た。

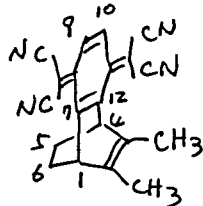
元素分析

×71-1c より再結晶

mp. 165.5 - 160.0° dec. (封管中)

赤紫色板状晶

	found	C 77.35%	H 4.57%	N 17.99%
calcd. for $C_{20}H_{14}N_2$	77.40	4.55	18.05	
Δ	-0.05	+0.02	-0.06	

¹H-NMR (100 MHz, in $CDCl_3$)1.60 (AA'BB'-like, 4H; $H_{5,6}$), 1.84 (s, 6H; Me)4.98 (t-like, 2H; $H_{1,4}$), 7.40 (s, 2H; $H_{9,10}$)¹³C-NMR (22.5 MHz, in $CDCl_3$)15.7 (Me), 24.7 ($C_{5,6}$), 42.9 ($C_{1,4}$), 85.5113.0 (CN), 113.9 (CN), 131.0 ($C_{9,10}$), 133.6 ($C_{2,3}$), 147.0, 147.4

IR (A-100, KBr 法)

2210 (s; $C\equiv N$ str.)

Electronic Spectra

in CH_2Cl_2 252 (3.77), 386sh (4.48), 408 (4.63), 520sh (3.31)in CH_3CN 252 (3.71), 384sh (4.47), 403 (4.60), 506sh (3.37)

Scheme - 2.13

アセチレンジカルボキシルアミド (dicarboxylacetylene) の合成^{2,31)}

ドラフト内に2, 500 ml ミットラウスキ中, 215ml の濃アンモニア水 (25-28%) を -15° まで冷却し, 数回かくはんした。ニハ, ジメチルア

セチレンジカルボン酸^{2,30a)} 53.6g (378 mmol) を滴下した。この時,

反応混合物の温度が -10° を越えないように保った (約 15分を要した)^{4,6)}。

この後更に, 反応混合物を -18° - -12° に保ち 70 分間かくはんを続けた。

4.6) この段階で, 反応混合物が -10° 以上になると, 赤外吸収スเปクトルにおいて, 3490, 1542, 1278, 1184, 1020, 832, 776 cm^{-1} に不純物によると考えられる吸収を持つ生成物が得られる。この混合物からは, 次段の反応が進行しなかった。

約 60ml のエタノールを加えた後、沈殿を浮取した。洗液が、ほぼ透明になるまで、沈殿をエタノールで洗浄した後、真空デシケーター中、塩化カルシウムを乾燥剤として、36時間、乾燥した。36.4g (収率 36%) の淡黄色固体を得た。mp. 204-206° dec. (封管中)

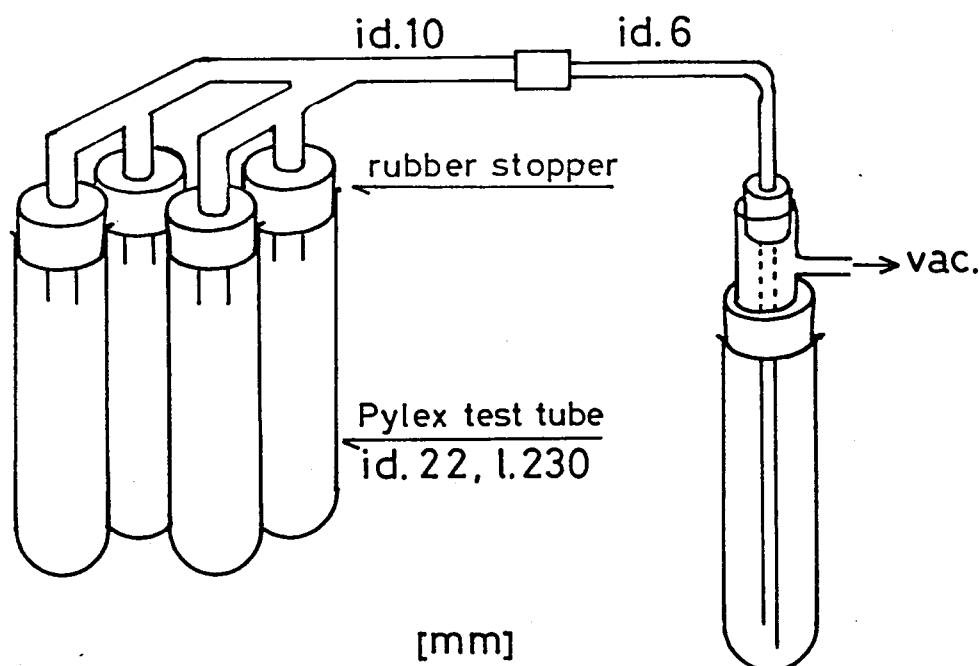
IR (A-100, KBr 法)

3270, 3090 (NH₂), 2790, 1664 (Amide I),
1610 (Amide II), 1398

ジシアシアセチレン (dicyanoacetylene) の合成^{2,31)}

窒素雰囲気下、ガラス製乳びちを用いて、6.0g (53.7 mmol) の、アセチレンジカルボキシアミドと、52.0g (368 mmol) の五酸化リンを、充分すりあわせた。これを、内径 22mm、長さ 230mm のピレックス製試験管 4本に等分して入れた。それぞれの試験管に、25g ずつの海砂 (半井 sea sand B) を加え、よく栓をした。これを充分振りまぜ、試薬と、海砂を均一に混合した。

ドラフト内に、Fig.-4.1 に示した反応装置のうち、左側 4本の試験管の代りに、それぞれ、ガラス管先端に栓 (2ポイント用のゴム) をつけたものを



(Fig.-4.1) Reaction apparatus for synthesis of dicyanoacetylene

組み立てた。この装置に、真空排気後、ちっ素を導入する操作を、数回くり返した。その後、ちっ素を導入しつつ、ガラス管先端の栓をはずし、上で準備した、試料入りの試験管を Fig.-4.1 のように装着した。系を真空排気 (1~4 mmHg) した後、図の右側の試験管を、ドライアイス-エタノール浴で冷却した。予じめ 200° まで加熱しておいた油浴に、試料の入った4本の試験管をつけた。この時、油浴の液面が試験管内の試料の最上面よりも高くなるようにした。1時間、この状態に保った後、油浴をはずし、ちっ素を導入するのとにより、減圧を解除した。その後、油浴をはずし、室温にて、生成物が融解するのを待った。^{4.7)} 約20%の収率 (約810mg) で、淡黄色から、茶色の油状物として、ジシア/アセチレンが得られた。^{4.8)}

シクロペンタジエンとジシア/アセチレンとの付加体 52 の合成^{2,28)}

ドラフト内^{4.8)}にて、調製直後のジシア/アセチレン 722mg (9.49 mmol) を 10 mL のヘキサンにとかし、ちっ素気流下冰冷した。こゝへ、5 mL (60.7 mmol) のシクロペンタジエンを加え15分間かくはんした。その後、更に室温にて1時間かくはんを続けた後、揮発成分を減圧留去した。^{4.10)} 得られた 1.62g の淡黄色油状物を、シリカゲルカラムクロマトグラフにて精製した。すなわち、まあヘキサンでR_F値の大きな不純物を溶出した後、塩

4.7) この時、ドライアイスで加熱すると、次段の反応において、著しく、収率が低下する。

4.8) 五酸化リン等が混入する場合も有ったが、この時は、デカンテーション等により、目的物を得た。少量の不純物の混入は、次段の反応を妨害しなかった。

また、ジシア/アセチレンについては、毒性、及び、爆発性のあることが知られている。^{5.9)} 従って、操作はすべて、ドラフト内で行なった。

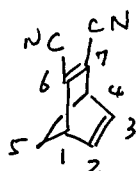
4.9) M.Fieser and L.Fieser, "Reagents for Organic Synthesis vol.2" Wiley-Interscience, New York (1969) p.124

4.10) ジエンが順序かすと、よく似た臭を揮つので、アスピレーターを直接するとは、避けた。

化メチレンを用いて、目的物を抽出した。^{4.11)} 1.21g (収率 90%) の無色針状晶を得た。

元素分析 Δ キサン-7クロホルムより再結晶
mp. 43.0-43.5° 無色板状晶

found	C 76.28%	H 4.25%	N 19.75%
calcd. for $C_9H_6N_2$	76.04	4.25	19.71
Δ	+0.24	± 0.00	+0.04



1H -NMR (100 MHz, in $CDCl_3$)
2.38 (AB-like, 2H; H5)
4.03 (quintet-like, 2H; H1,4)
6.92 (t-like, 2H; H2,3)

^{13}C -NMR (22.5 MHz, in $CDCl_3$)
55.4 (d; C4,4), 75.0 (t; C5), 113.3 (s; CN),
141.6 (s; C6,7), 141.6 (d; C2,3)

IR (DS-402G; KBr 法)
2226, 2229 (s; $C\equiv N$ st.)

Electronic Spectra

in CH_2Cl_2 254 (3.79), 264 sh (3.69), 296 (2.86)
in EtOH 253 (3.78), 263 sh (3.68), 294 (2.85)

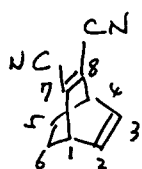
1,3-シクロ Δ キサンジエン 41a とジシアロアセチレンとの付加体 53a の合成 2.28), 2.34)

上述, 52 の合成と同様の方法を行った。ジシアロアセチレン 712mg (9.39 mmol), 1,3-シクロ Δ キサンジエン 5.6ml (78.8 mmol) を, Δ キサン 10ml 中, 氷浴下 55分, 室温にて一晩反応させた。^{4.8), 4.10)} シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼンにて溶出)^{4.11)} 後, 1.40g (収率 46%) の無色固体を得た。

元素分析 Δ キサン-7クロホルムより再結晶
mp. 96.0-97.9° (封管中) 無色針状晶

found	C 77.00%	H 5.18%	N 17.99%
calcd. for $C_{10}H_8N_2$	76.90	5.16	17.94
Δ	+0.10	+0.02	+0.05

4.11) 目的物は, TLC 上, ヨウ素を用いた発色法では検出しにくい。
分析用 TLC は, 蛍光剤を含むシリカゲル (Wakogel B-5F) を用い, 紫外線ランプによる発色の陰を見る方法を用いた。



53a

¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)1.53 (t-like, 4H; H_{5,6}),4.00 (m, 2H; H_{2,3})6.32 (m, 2H; H_{1,4})¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)24.1 (s; C_{5,6}), 41.1 (d; C_{1,4}), 114.0 (s; CN),132.0 (s; C_{7,8}), 132.3 (d; C_{2,3})

IR (DS-402G, KBr 法)

2234 (s; C≡N st-)

Electronic Spectra

in EtOH 237 (3.92), 244 sh (3.85), 266 sh (2.86)

2,3-ジメチル-1,3-シクロヘキサジエン 41b と、ジシアロアセチレンとの付加
体 53b の合成 (2.28)

前述 52 の合成と同様の方法によった。ただし、ジエン 41b は、ベンゼン、テトラヒドロフラン、トルエンとの混合物として得られるので、更に溶媒を加えることなく、この混合物をそのまま用いた。すなわち、18.3 wt% の純度を持つ ジエン 41b, 8.32 g (14.1 mmol) と、ジシアロアセチレン 585 mg (7.69 mmol) を、1 時間 30 分 室温にて反応させた。^{4.8), 4.10)} 52 の合成と同様のカラムクロマトにより^{4.11)} 1.27 g (収率 90%) の無色固体を得た。

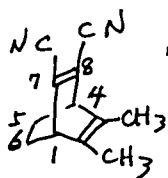
元素分析

ヘキサニトリ再結晶

mp. 117.0 - 118.0°

無色柱状晶

	found	C 78.35%	H 6.58%	N 15.26%
calcd. for	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	78.23	6.56	15.20
	Δ	+0.12	+0.02	+0.06



53b

¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)1.52 (br-s, 4H; H_{5,6}),

1.76 (s, 6H; Me)

3.68 (quintet-like, 2H; H_{1,4})¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)15.6 (Me), 24.7 (C_{5,6}), 47.4 (C_{1,4}),114.2 (CN), 131.9, 132.3 (C_{7,8} and C_{2,3})

IR (DS-402G, KBr 法)

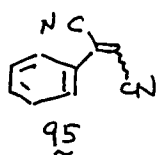
2232 (s), 2223 (m) (C≡N st-)

Electronic Spectra

in CH ₂ Cl ₂	234sh(3.82), 242(3.92), 245sh(3.91), 253(3.82), 307(2.23)
in EtOH	232sh(3.77), 241(3.89), 243sh(3.89), 250sh(3.79), 303(2.23)

ベンゼンとジシアノアセチレンの付加体 54a の合成^{2,29)}

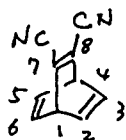
ドラフト内にて⁴⁸⁾ 調製直後のジシアノアセチレン 850mg(11.2mmol)を 30ml のナスフラスコ中、10ml のベンゼンに溶かした。ニニハ、1.46g(11.0mmol) の無水塩化アルミニウムを加え、密栓をし、室温にて 10 時間かきはんした。更に 19 時間放置した後、反応混合物を、50ml の氷水にあげた。^{9,12)} ニニハ、塩化メチレン抽出(30ml × 1 回, 10ml × 2 回)を行なった。有機層を、水洗(50ml × 3 回)後硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残物をシリカゲルカラムクロマトグラフ、— (ベンゼンにて溶出) にて精製した。この時、95 の構造を持つと考えられる副生成物は、



シリカゲル TLC 上、目的物 54a より、極わずかに大きな R_F 値を持つていた。淡い茶色に着色した板状晶として、目的物 54a を、1.05g (収率 61%) 得た。

元素分析 アキサン-クロロホルムより 2 回、暗所にて再結晶
mp. 130.5–132.0° 無色結晶

found	C 77.88%	H 3.94%	N 18.06%
calcd. for C ₁₀ H ₆ N ₂	77.91	3.92	18.17
Δ	-0.03	+0.02	-0.11



¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)
5.10 (quintet-like, 2H; H_{1,4})
6.90 (quintet-like, 4H; H_{2,3,5,6})

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)
51.0 ([1]; C_{1,4}), 114.0 ([0]; CN)
137.8 ([0]; C_{7,8}), 138.9 ([1]; C_{2,3,5,6})

IR (DS-402G, KBr 法)
2224 (s; C≡N st.)

Electronic Spectra

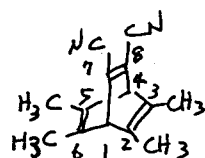
in CH ₂ Cl ₂	232(3.77), 240sh(3.73), 315(2.96)
in EtOH	231(3.75), 239sh(3.70), 314(2.94)

ジユレンとジシア1アセチレンの付加体 54b の合成^{2.28)}

外径 20mm, 内径 17.5mm, 硬質ニセガラス管を用いて, マンフォルを作った。これに, 3.39g (25.2 mmol) のジユレンと, 調製直後のジシア1アセチレン 760mg (9.99 mmol) を封入した。爆発時の飛散防止のため, このマンフォルを布で巻き, 更に油浴中で, マンフォルが浮き上がらないよう, 重りとして, ガラス棒をくくりつけた。これを, 150°の油浴中で15時間反応させた。得られた黒色固体を, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。すなわち, バンゼンにより溶出し, $R_f \leq 1.0$ のジユレンと, $R_f \leq 0.5$ の目的物 54b を分離した。この粗生成物を, 1キサン-四塩化炭素より再結晶し, 296mg (収率 14%) の黄色結晶を得た。

元素分析 更に, 1キサン-7プロホルムより再結晶
mp. 226.0 - 229.0° 黄色結晶

	found	C	H	N
calcd. for $C_{14}H_{14}N_2$		79.93%	6.71%	13.30%
Δ		79.97	6.71	13.32
		-0.04	± 0.00	-0.02



¹H-NMR (60 MHz, in $CDCl_3$)

1.81 (s, 12H: Me)
4.25 (s, 2H: H1,4)

54b

¹³C-NMR (22.5 MHz, in $CDCl_3$)

16.5 (Me), 62.8 (C1,4), 114.5 (CN)
135.9 (C7,8), 138.1 (C2,3,5,6)

IR (DS-402G, KBr法)

2222 (s: C≡N str.)

Electronic Spectra

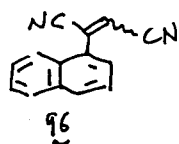
in CH_2Cl_2 244 (3.75), 254 (3.68), 278sh (2.36), 367 (2.49)
in CH_3CN 243 (3.71), 253sh (3.64), 278sh (2.32), 366 (2.44)
in EtOH 243.5 (3.73), 253sh (3.67), 274sh (2.35), 365 (2.47)

ナフタレンとジシア1アセチレンの付加体 55a の合成^{2.29)}

ドラフト内にて, 調製直後のジシア1アセチレン 773mg (10.1 mmol) を, 30ml ナスフラスコ中, 7.7ml の塩化メチレンと加した。ニハ, 2.63g

4.12) この時, 未反応のジシア1アセチレンが残ったので, 抽出, 洗浄までの操作はすべて, ドラフト内で行なった。

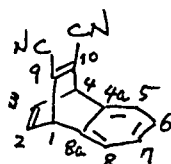
(10.3 mmol) のナフタレン 及び 1.98 g (10.3 mmol) の無水塩化アルミニウムを加えた。密栓をし、室温に 24 時間 30 分 かくはんした。得られた暗赤色のけんたく液を、約 50 ml の氷水にあけた後、塩化メチレン抽出 (30 ml × 1 回, 20 ml × 1 回, 10 ml × 1 回) した。^{4.12)} 有機層を水洗 (50 ml × 3 回) 後、硫酸マグネシウムと乾燥した。溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。すなわち、ベンゼンにより溶出し、 $R_f \approx 1.0$ のナフタレン核を除いた後、同じ溶媒で、 $R_f \approx 0.5$ の目的物 55a を溶出した。この時も、96 の構造を持つと考えられる副生成物は、目的物 55a



よりも、わずかに大きな R_f を持ついた。暗赤色針状晶として、目的の付加体 55a を、524 mg (収率 25%) 得た。

元素分析 ヘキサソールクロホルムより 2 回、暗所に 2 再結晶
mp. 154.2 - 155.3° (封管中) 無色柱状晶

found	C 82.30%	H 3.92%	N 13.60%
calcd. for $C_{14}H_8N_2$	82.34	3.95	13.72
Δ	-0.04	-0.03	-0.12



1H -NMR (100 MHz, in $CDCl_3$)
5.20 (quintet-like, 2H; H_{1,4})
6.90 - 7.15 (m, 4H; H_{2,3} and H_{5,8} or H_{6,7})
7.24 - 7.42 (m, 2H; H_{6,7} or H_{5,8})

^{13}C -NMR (22.5 MHz, in $CDCl_3$)
52.1 ([1]; C_{1,4}), 113.8 ([0]; CN), 123.9 ([1]; C_{5,8} or C_{6,7}), 125.7 ([1]; C_{6,7} or C_{5,8}), 137.2 ([0]; C_{9,10}), 138.2 ([1]; C_{2,3}), 141.9 ([0]; C_{4a,8a})

IR (DS-402G, KBr 法)
2229 (m; $C\equiv N$ st.)

Electronic Spectra

in CH_2Cl_2	234.5 (3.86),	244sh (3.79),	261sh (3.20)
	276sh (2.82),	288 (2.78),	316 (2.80)
in EtOH	234 (3.83),	243sh (3.76),	260sh (3.17)
	276sh (2.80),	288 (2.76),	314 (2.78)

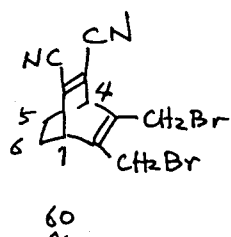
Scheme - 2.14

付加体 53b のアリル位臭素化

水より再結晶した NBS 801 mg (4.50 mmol), 付加体 53b, 359 mg (1.95 mmol) 及び BPO 81.9 mg (338 μ mol) を, 20 ml の四塩化炭素中, 窒素気流下 1 時間 50 分加熱還流した。溶媒を減圧留去し, 残すより, シリカゲルクロマトグラフィー (ベンゼンにて溶出) により, 目的とする臭素化体 60 を無色固体として, 685 mg (収率 定量的) 得た。

元素分析 x 3 / - ル より再結晶
119.3 - 121.0 ° dec. 無色針状晶

	found	C 42.57%	H 3.05%	N 8.26%
calcd. for $G_2H_{10}N_2Br_2$		42.14	2.95	8.19
	Δ	+ 0.43	+ 0.10	+ 0.07



1H -NMR (60 MHz, in CCl_4)
1.80 (d-like, 4H; H5,6)
4.00 (m, 2H; H1,4)
4.06 (s, 4H; CH_2Br)

IR (A-100, KBr 錠)
2215 (s ; $C\equiv N$ st-)

ブタジエン体 57 の合成 (2.32)

臭素化体 60, 391 mg (1.14 mmol) を, 11.5 ml の酢酸にとかしてあり, これをかくはんしつつ, $==A$ 784 mg (12.0 mmol) の亜鉛末を加えた。55 分間, 室温にてかくはんした後, 30 ml の水と, 30 ml の塩化メチレンを加えた。不溶物を濾別し, 沈殿を, 40 ml の塩化メチレンで洗浄した。濾液及び洗浄液をあわせて分液した。水層より更に塩化メチレン抽出 (10 ml) を行った。有機層をあわせ, 飽和重曹水 (30 ml $\times$ 3 回), 飽和食塩水 (30 ml $\times$ 2 回) で洗浄後, 硫酸マグネシウムに乾燥した。溶媒を減圧留去後, シリカゲルクロマトグラフィー (ベンゼンにて溶出) により精製し, 161 mg (収率 77%) の淡黄色油状物を得た。

得られた, ブタジエン体, 57 は, 濃縮状態で放置すると, クロロホルム

不溶性の固体を生じた。右スラウトにの測定に際しては、調製直後の試料を用いるか、或いは、20~30mgを約20mlの塩化メチレンに溶かした溶液とし、フリーザー中保存しておいたサンプルを、再び、カラムクロマトグラフィーにより精製したものをを用いた。

質量分析

EI 法

182 (12.5% M^+)154 (base peak, $M^+ - CH_2CH_2$)

高分解能

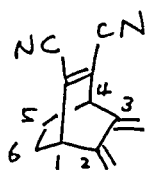
found

 $M^+ = 182.0862$ calcd. for $C_{12}H_{10}N_2$

182.0843

d

1.9 m Mass

 1H -NMR (100 MHz, in $CDCl_3$)1.79 (AB-like, 4H; H_{5,6}), 3.61 (m, 2H; H_{1,4}),5.04 (s, 2H; =CH₂ trans to C₂-C₃)5.36 (s, 2H; =CH₂ cis to C₂-C₃)

57

IR (A-100, $CHCl_3$ 溶液)2230 (m; $C\equiv N$ str.)

Electronic Spectra (半定量)

in CH_2Cl_2

241 (4.29), 246 sh (4.26), 254 sh (4.11)

275 sh (3.05), 303 (2.78)

in EtOH

239 (4.28), 244 sh (4.24), 253 sh (4.06)

272 sh (3.08), 299 (2.77)

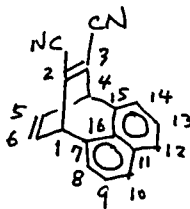
Scheme - 2.15

フロライアジエン 62 と、ジシアロアセチレンの反応

ドラフト内にて、文献に従い合成したフロライアジエン、62^{2,33a)} 453mg (2.54 mmol) と、調製直後の ジシアロアセチレン 482mg (6.34 mmol) を、密栓をしたナスフラスコ中、21時間、室温にてかくはんした。揮発成分を減圧留去し、得られた粗生成物を、ヘキサン-クロロホルムより再結晶し、283mgの暗緑色固体を得た。この時の母液を濃縮し、再結晶および、シリカゲル-カラムクロマトグラフィー (ベンゼンにて溶出) による精製を行ない、先の 283mg とあわせて、合計 463mg (収率 フロライアジエンより 72%) の付加体、62 を得た。

元素分析 カラム通過（シリカゲル使用，ベンゼンに2溶出）後，
メキサン-クロロホルムより再結晶
mp. 210.0 - 212.5°（封管中） 黄色板状晶

found	C 84.73%	H 3.97%	N 11.00%
calcd. for $C_{18}H_{10}N_2$	85.02	3.96	11.02
Δ	-0.29	+0.01	-0.02



¹H-NMR (100 MHz, in CD₂Cl₂)

4.47 (t-like, 2H; H_{1.4}), 6.58 (t-like, 2H; H_{5,6})

7.28-7.50 (m, 4H; Arom.), 7.71-7.92 (m, 2H; Arom-)

 ^{13}C -NMR (22.5 MHz, in CDCl_3)

49.4 ([1]: C_{1,4}), 114.1 ([0]: CN), 125.6 ([1]).

126.4 (C3), 126.7 (C17), 127.6 (C5), 129.0

(57), 130.1(57), 130.5(57), 136.1(57)

IR (DS-402G, KBr 压片)

2233 (m), 2224 (shoulder) (C≡N st.)

Electronic Spectra

in CH_2Cl_2 262.5 (3.74), 276 sh (3.72), 286.5 (3.77),
296 sh (3.71), 322 sh (3.30), 326 sh (3.74),
348 (3.50)

in EtOH 205.5 (4.62), 209 (4.62), 221.5 (4.80), 262 (3.73), 275 sh (3.71), 285.5 sh (3.76), 295 sh (3.70), 322 sh (3.34), 326 sh (3.37), 344 (3.50)

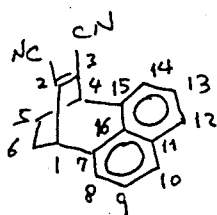
エチル架橋の還元による β の合成^{2,35)}

付加体 63, 1.03g (4.04mmol), トニルヒドランジン 7.90g (42.4mmol),
 ビリジン 4.3ml (53.2mmol) を, 100ml のエタノール中, 12時間加熱還流し
 た。反応混合物を, 650ml のエタノールで希釈した後, 5%硫酸 (100
 ml), 5% 水酸化ナトリウム水溶液 (100ml), 飽和食塩水 (100ml × 3回)
 で順次洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥した後, 溶媒を減圧留去した。
 残さを, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘンゼンに2 溶出) により
 精製し, 726mg (収率 70%) の目的物を得た。

元素分析 Δ キサン-クロホルムより再結晶

mp. 192.0 - 193.3° (封管中) 黄色板状晶

found	C 84.16%	H 4.74%	N 10.84%
calcd. for $C_{18}H_{12}N_2$	84.35	4.72	10.93
Δ	-0.19	+0.02	-0.09



61

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, in CD_2Cl_2)
 2.32 (AA'BB'-like, 4H; H_{5,6})
 4.00 (m, 2H; H_{1,4})
 7.30 - 7.51 (m, 4H; Arom-)
 7.72 - 7.90 (m, 2H; Arom-)

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, in CDCl_3)
 28.7 ([2]: C_{5,6}), 46.4 ([1]; C_{1,4}), 114.8 ([O]: CN), 125.8 ([12]), 126.2 ([13]), 128.7 ([O]), 129.0 ([O]), 129.3 ([1]), 134.4 ([O]), 135.6 ([O])

IR (DS-402G, KBr 法)

2227(m), 2236 (stronger than 2227) ($\text{C}\equiv\text{N}$ st.)

Electronic Spectra

in CH_2Cl_2 259(3.90), 277sh(3.71), 288sh(3.58),
 310sh(3.19), 325sh(3.40), 346 (3.56)

in EtOH 223(5.00), 257.5(3.88), 276sh(3.70), 286sh(3.57),
 309sh(3.24), 324sh(3.44), 342 (3.56)

Scheme - 2.16

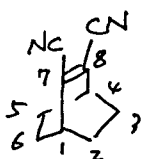
アウセアノター クロモフォアのみを持つ化合物, 64 の合成 ^{2.34), 2.35)}

上述 61 の合成と同様の方法で行なった。付加体 53a 800mg (5.1mmol), トシルヒドログジド 9.52g (51mmol), ポリジソ 4.2ml (51mmol) を, 160ml のエタノール中反応させ, カラムクロマトグラフィーにておいては, 活性アルミナ (ベンゼンにて溶出) を用い, 616mg (収率 76%) の目的物 64 を得た。

元素分析

1キサン - クロロホルム 5リ再結晶
 119.8 - 122.1° (封管中) 無色針状晶

	found	C 75.82%	H 6.37%	N 17.58%
calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$		75.92	6.37	17.71
Δ		-0.10	± 0.00	-0.13



64

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, in CDCl_3)
 1.60 (AA'BB'-like, 8H; H_{2,3,5,6})
 2.99 (narrow-m, 2H; H_{1,4})

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, in CDCl_3)
 24.6 ([2]: C_{2,3,5,6}), 34.9 ([1]: C_{1,4}),
 114.4 ([O]: CN), 131.8 ([O]: C_{7,8})

IR (DS-402G, KBr法)

2236 (s), 2229 (weaker than 2236) (C≡N st.)

Electronic Spectra

in EtOH 232sh (4.03), 237 (4.06), 250sh (3.89)

Scheme-2.20

2,3-ジメチルナフタレンと, ジシアノアセチレンの反応^{2.39b)}

前述, ジュレンとの反応, 即ち, 54b の合成 (162 頁参照) と同じ方法に
 行った。 ジシアノアセチレン 812mg (10.7 mmol) 及び 2.01g (12.8 mmol)
 の 2,3-ジメチルナフタレンを封管中, 115-117°C に 2, 68 時間 30 分反応させた。
 粗生成物あり, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて, 未反応の原料
 を除いた。 すなわち, ベンゼンに於て溶出し, $R_f \approx 1.0$ の 2,3-ジメチル
 ナフタレンを回収した後, 更に同じ溶媒で溶出し, $R_f \approx 0.5$ のスポットを集
 めた。 これは, 目的物 55b と, その異性体 67 の混合物であり, TLC 上
 分離することは出来なかった。 この混合物を, エタノールより再結晶可
 ると, 目的とする 55b が優先的に析出した。 すなわち, 2 回の再結晶に
 あり, 異性体を含まない目的物 55b が, 無色針状晶として, 1.01g (収率
 41%) 得られた。

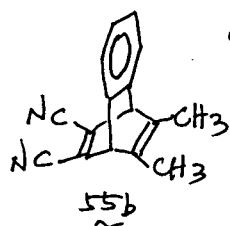
この時の母液を濃縮, 再結晶しても, 純粋な 55b は得られなかった。

元素分析

更にエタノールより再結晶

mp. 195.0 - 197.5° (封管中) 無色微細針状晶

found	C 82.72%	H 5.23%	N 11.95%
calcd. for $C_{16}H_{12}N_2$	82.73	5.21	12.06
Δ	-0.01	+0.02	-0.11

¹H-NMR (60 MHz, in CCl_4)

1.87 (s, 6H; Me), 4.70 (s, 2H; bridge head)

7.11 (AA'BB', 4H; Arom)

IR (A-100, KBr法)

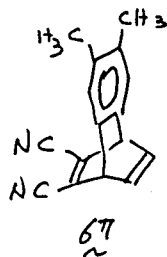
2215 (s; C≡N st.)

Electronic Spectra

in EtOH 239 (3.83), 248.5 (3.78), 262sh (3.23),

278 sh (2.80), 290 sh (2.66), 337 (2.52)

異性体 67 については, 単離してゐないが, 55b との混合物より, ¹H-NMR



の化学シフトを決定した。

¹H-NMR (60 MHz, in CCl₄)

2.14 (s; Me), 5.04 (t-like; bridge head)
6.92 (m; vinyl), 7.05 (s; Arom.)

付加体 55b のアリル位臭素化

水より再結晶した NBS 2.14g (12.0 mmol), 付加体 55b, 1.26g (5.42 mmol) を, 20ml の 1,1,2,2-テトラフルオロエタンと共に, 50ml ナスフラスコに入れた。ち, 素気流下, 還流冷却器に臭素による赤い呈色が見られるまで, 加熱還流した。^{4.13)} 反応終了後, 沸とう水浴上, 溶媒を減圧留去した。残さを, シリカゲルからヘキサントカウフィー (ベンゼンに2滴出) により精製し, 得られた粗生成物を, エタノールより再結晶した。臭素化体 67 は, 無色微細結晶として, 831mg (収率 39%) 得られた。

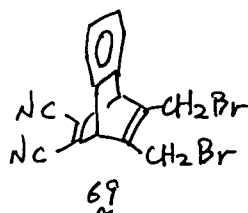
元素分析

7000 以下の再結晶

mp. 199.5 - 200.5°

無色微細板状晶

found	C 49.34%	H 2.56%	N 7.19%	Br 40.95%
calcd. for C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Br ₂	49.27	2.58	7.18	40.97
Δ	+0.07	-0.02	+0.01	-0.02



¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)

4.07, 4.27 (AB, J = 10.6, 4H; CH₂Br)

5.12 (s, 2H; bridge head)

7.27 (AA'BB', 4H; Arom.)

IR (A-100, KBr 法)

2215 (s; C≡N str.)

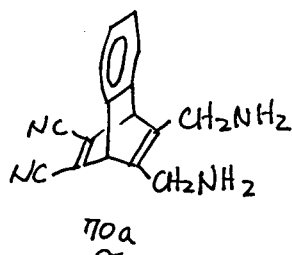
4.13) 反応の終了は, 更に ¹H-NMR (60 MHz) により, 2基を確認した。すなわち, 反応混合物を, そのまま, 測定し原料 55b のメチル基による吸収が消失していることを確認した。

付加体 55b と、異性体 67 の混合物に対する臭素化

付加体 55b と異性体 67 の混合物に対し、それらの合計モル数の 2.2 倍量の NBS を加え、上述 55b のみからの反応と同様の処理を行った。異性体 67 からは、構造不明の分解物のみが得られた。また、目的物 69 は、付加体 55b より、35% の収率で得られた。

ジアミン体 70a の合成^{2.42)}

ドラフト内に 2, 臭素化体 69, 604mg (1.55 mmol) を、56 ml のエタール中にほとんどさせた。ここに、45 ml の塩化アンモニウム水を加え、密栓をし、室温にて 1 時間 30 分かくはんした。反応混合物は、無色透明の溶液となった。シリカゲル TLC (ベンゼンにて展開) により原料の消失を確認した後、50 ml の水を加えた。これからベンゼン抽出 (60 ml × 2 回) を行った。残った水層より更に塩化メチレン抽出 (100 ml × 1 回, 50 ml × 2 回) を行った。この時、ベンゼン層には、不純物と、少量の目的物が含まれていた。塩化メチレン層を水洗 (50 ml × 2 回, 洗液はアルカリ性のまま) した後、硫酸マグネシウムに乾燥した。溶媒を減圧留去し、188 mg (収率 46%) の黄色固体を得た。



¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)

1.18 (br s, 4H; NH₂),
3.42, 3.56 (AB, J=13.6, 4H; CH₂)
5.32 (s, 2H; bridge head)
7.20 (AA'BB', 4H; Arom-)

IR (A-100, KBr 法)

3380 (s), 3310 (w) (NH st. of NH₂)
2220 (s; C≡N st.), 1592 (s; N-H bending)

ビスジエチルアミン体 70b の合成

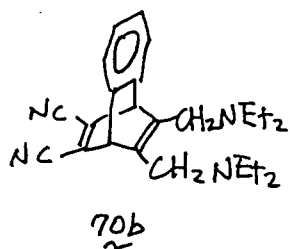
ドラフト内に 2, 122 mg (314 μmol) の臭素化体 69, を 10 ml のジエチルアミン中、密栓をしたスフラスコ中で室温にて、1 時間 40 分かくはんした。反応混合物は、ほとんど白たまりまであったが、これをほぼ乾固するまで減圧

濃縮した。^{4.14)} 約20mlの塩化メチレンを加え水洗(10ml×2回, 洗液は

アルカリ性のまま)した後, 硫酸マグネシウムに乾燥した。 溶媒を減圧

留去し, 得られた粗生成物を, 塩基性アルミナカラムクロマトグラフィー^{4.15)}

(ベンゼンに2滴出)により精製し, 淡い茶色の針状晶 110mg (収率 93%)
を得た。

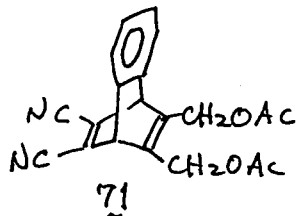


¹H-NMR (60MHz, in CDCl₃)
1.03 (t, J = 6.9, 12H; CH₃ of Et)
2.32 (q-like, J = 6.9; CH₂ of Et)
3.06 (br-s, 4H; CH₂)
5.28 (s, 2H; bridge head)
7.12 (AA'BB', 4H; Arom.)

IR (A-100, KBr)
2215 (m; C≡N str.)

アセテート 71 の合成^{2.55)}

臭素化体 69, 831mg (2.13 mmol), 酢酸ナトリウム 618mg (7.53 mmol) を,
30mlの酢酸中, 窒素気流下, 2時間40分加熱還流した。 放冷後, 水浴
塩化メチレンを 100mlずつ加え, よく振とうした後分液した。 水層より
更に 50mlの塩化メチレンを用いて抽出した。 有機層をあわせ, 水 (50ml
×1回), 飽和重曹水 (100ml × 1回), 水 (100ml × 7回) で洗浄した。 硫
酸マグネシウムに乾燥した後, 溶媒を減圧留去し, 729mg (収率 98%) の
白色固体を得た。 次段の反応には, この粗生成物をそのまま用いた。



¹H-NMR (60MHz, in CDCl₃)
2.11 (s, 6H; Ac), 4.78 (s, 4H; CH₂)
5.18 (s, 2H; bridge head)
7.25 (AA'BB', 4H; Arom.)

IR (A-100, KBr 法)
2215 (m; C≡N str.) 1730 (s; C=O str.)

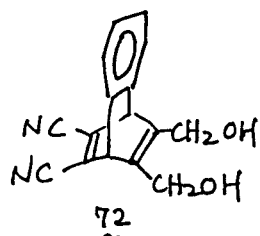
- 4.14) 反応混合物の一部をとり, 減圧濃縮後, ¹H-NMR (60MHz, in CDCl₃)
を測定, 原料の消失を確認した。
4.15) 2.8% アンモニア水を, 重量百分率, 5% 吸収させたアルミナ
を用いた。

アセテ- + 71 の加水分解による アルコ-ル 72 の合成

アセトン型, 729mg (2.94mmol) を 140ml の 99% アルコール中, 1.9ml の 5% 硫酸水溶液と共に 30℃ 下, 45時間 40分, 加熱還流した。冷却後, 反応混合物を減圧濃縮し, 約 2ml とした。これに, 300ml の酢酸エチルと, 100ml の水を加え, 振とう後分液した。水層より, 更に酢酸エチルを用いて抽出 (100ml x 2回) した。得られた有機層をあわせ, 水洗 (100ml x 2回) 後, 硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し, 得られた黄色固体をメタノールより再結晶した。この時の母液を, 濃縮, 再結晶を行ない, 更に目的物を得た。合計 275mg (収率 50%) の無色固体として, アルコール 92 を得た。

元素分析 工 9 / - 12.5% 再结晶
mp. 243.0 - 243.5° dec. (封管中) 无色柱状晶

found	C 72.65%	H 4.55%	N 10.59%
calcd. for $C_{16}H_{12}O_2N_2$	72.72	4.58	10.60
Δ	-0.07	-0.03	-0.01



¹H-NMR (60 MHz, in CD₃CN)
4.10, 4.17 (AB, J = 3.6, 4H; CH₂)
5.38 (s, 2H; bridge head)
7.29 (AA'BB', 4H; Arom-)

IR (A-100, KBr 法)
3215 (s: OH), 2210 (m: C≡N st-)

臭素化体69から、712-12721の直接変換

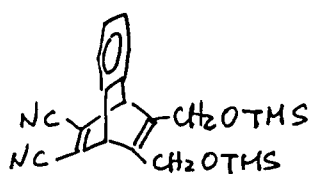
臭素化体 9, 1.17g (3.00 mmol) と無水硫酸ナトリウム 1.71g (12.0 mmol) を, 56ml のアセトニトリル, 28ml の 5% 硫酸の混合溶媒中, 室温で 11 時間加熱還流した。反応混合物を, 250 ml の水で希釈後, 酢酸エチルを用いて抽出 (200 ml $\times$ 3 回, 150 ml $\times$ 2 回) した。有機層を, 水洗 (200 ml $\times$ 3 回) 後, 硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後, 残液を, クロロホルム (20 ml) で洗浄し, 581 mg (収率 93%) の無色固体として, アルコール 72 を得た。

シリルエーテル 73 の合成^{2.56)}

トリメチルクロルシラン, ヘキサメチルジシラザンは, ち, 素気流下蒸留したもの, ペリジンは, ち, 素気流下蒸留後, モレキュラーシーブ 4A を, 保存してあったものを用いた。トリメチルクロルシラン, ヘキサメチルジシラザン, ペリジンを, 体積比 1.1:2.1:10 の割合で混合した, シリル化溶液を, ち, 素気流下調製した。

42.2 mg (160 μ mol) のアルコール 72 をナスフラスコに入れ, ニヘ, エのシリル化溶液 1 ml を加えた。ち, 素気流下, 室温にて 45 分間かくはんした後, アスピレーターにより減圧下, ドライアーを用いて加熱し, 揮発成分を除いた。残さを, 約 15 ml のベンゼンで洗浄し, 洗浄を兩液系にて自然通過した。この溶液を減圧濃縮し, 46.0 mg (収率 71%) の無色フィルム状物を得た。

尚, この反応においては, その進行状況は, アルミナ TLC (酢酸エチルにて展開) により追跡できる。ニヘ時, 反応混合物を, 一旦 3N 塩酸と酢酸エチルの混合物に加え, 有機層をカンゴールとして TLC を展開すると, 原料のアルコール 72 のみが検出される。



73 (TMS = $\text{Me}_3\text{Si}-$)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, in CDCl_3)
 0.14 (s, 18H : Me_3Si)
 4.20, 4.31 (AB, $J=13.4$, 4H : CH_2)
 5.20 (s, 2H : bridge head)
 7.20 (AA'BB', 4H : Arom.)

アルデヒド 74 の合成^{2.57)}

アルコール 72, 396 mg (1.50 mmol), NCS 438 mg (3.28 mmol), ペリジン 0.28 ml (3.46 mmol) を, 20 ml のアセトニトリル中, ち, 素気流下, 1 時間 23 分加熱還流した。この間, 反応の追跡には $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) を用いた。すなわち, 反応混合物を, そのまま測定すると約 10 ppm に, ニ本のシングレットが観測される。これらのうち, 低磁場側の信号

が、 D_2O の高さで、高磁場側の それに比べて、10倍以上の強度を持つよう
 になった時、反応を停止した。反応混合物を放冷後、減圧濃縮し、得ら
 れた赤色ワール状物を 100ml の塩化メチレンで希釈した。これを、2N
 塩酸 (30ml)、水 (50ml) で洗浄した後、未反応の NCS を分解する為、10%
 臭化ナトリウム水溶液で洗浄した (50ml $\times$ 5回)。有機層を硫酸マグネシ
 ムで乾燥した後、減圧濃縮した。5% 食水シリカゲルを用いたカウ
 ムクロマトグラフィー (塩化メチレンにて溶出) を行ない、最初に溶出され
 る黄色のバンドを集めた。アルデヒド 74 を 150mg (収率 38%) の黄
 色固体として得た。

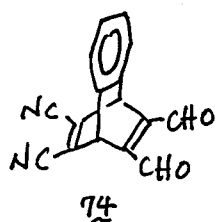
元素分析

74 の再結晶

mp. 228.0 - 229.0° dec. (封管中)

黄色針状晶

	found	C 73.54%	H 3.06%	N 10.68%
calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$		73.84	3.10	10.76
Δ		-0.30	-0.04	-0.08

 $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, in CDCl_3)

5.94 (s, 2H; bridge head)

7.33 (AA'BB', 4H; Arom.)

10.51 (s, 2H; CHO)

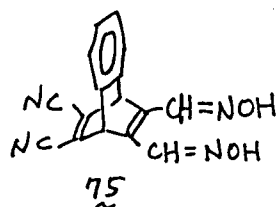
IR (A-100, KBr 法)

2225 (cm^{-1} ; $\text{C}\equiv\text{N}$ st.) 1670 (cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}$ st.)

オキシム 75 の合成.

アルデヒド 74, 265mg (1.02mmol) を 12ml のアセトニトリルに溶か
 した。次に、570mg (8.20mmol) のヒドロキシム塩酸塩を加え
 た後、激しくかくはんしつつ、1.7ml の水を加えた。室温
 にて 12 時間激しくかくはんした。途中、かくはんを停止し、黄色の有
 機層 (上層) の一部をとり、シリカゲル TLC (塩化メチレンにて展開) に
 より、原料の消失を確認した。その後、反応混合物を減圧濃縮し、有機
 層を留去した。残った水層に、更に水を加えた後、沈殿を浮取、水洗し
 た。得られた茶色の固体を真空乾燥後、以下の手順により、カラムクロ

マトグラフィーを行い、精製した。すなわち、粗生成物 264mg を、20 ml の酢酸エチルに溶かし、 SiO_2 、1.25g の 6% 含水シリカゲルを加えた。ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を減圧除去し、粗生成物をシリカゲルに吸着させた。これを、予じめ、13g の 6% 含水シリカゲルを充填したカラムに加え、更に海砂を入れた後、塩化メチレンにて溶出した。178.8mg の目的物を得た。これを、更にもう一度、同じ手順でカラムクロマトグラフィー精製 (1.25g に強制吸着、10g の充填剤を使用) し、167mg (収率 56%) の黄色無定形固体を得た。



$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, in CD_3CN)
 5.93 (s, 2H; bridge head)
 7.32 (AA'BB', 4H; Arom.)
 8.17 (s, 2H; CH of oxime)
 9.65 (br-s, 2H; NOH)

IR (A-100, KBr 法)
 3370 (s: OH), 2210 (m: $\text{C}\equiv\text{N}$ st-), 1610 (m: $\text{C}=\text{N}$ st.)

Tetracyanide 65 の合成^{2.63)}

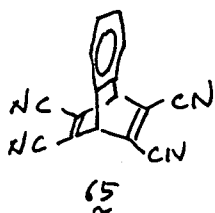
ち、素気流下、110mg (380 μmol) のオキシム 75 を、乾燥 THF 13.5ml に溶かし、 SiO_2 、0.53ml (3.80 mmol) のトリエチルアミンを加えた。氷浴を用いて冷却し、反応混合物をかきはんしつづ、2~4° に保ち、 SiO_2 、0.23ml (1.63 mmol) の無水トリフルオロ酢酸を滴下した (約 1 分間を要した)。氷浴下、1 時間 40 分かきはんを続けた。この間に、シリカゲル TLC (塩化メチレンにて展開) を用いて、原料の消失を確認した。アスピレーターによる減圧下、氷浴をばかし、反応混合物を濃縮した。緑色を帯びた、暗赤色糊状の残文に、30ml の水を加え、激しくかきはんした。析出した沈殿を浮取、洗液が中性となるまで水洗 (約 50ml) した。粗生成物を真空乾燥し、114mg の茶色固体を得た。

この粗生成物を、オキシム 75 の精製において行った、たと同様のカラムクロマトグラフィーにより精製 (0.3g の充填剤に吸着、5.5g のシリカゲルカラム

4を塩化メチレンに2滴出)を行ない, 50.1mg (収率 52%) の淡黄色固体を得た。

元素分析 更に6%含水アルミナを用いた, 強制吸着型カラムクロマトグラフ後, アセトンより暗所, 窒素気流下, 再結晶
mp. > 320° (封管中) 250°前後より徐々に分解始まる
無色結晶

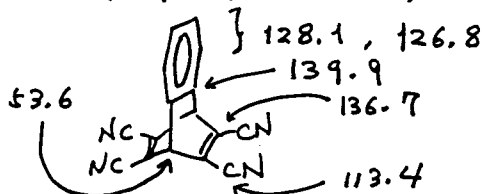
	found	C 75.41%	H 2.37%	N 21.74%
calcd. for C ₁₆ H ₆ N ₄	75.59	2.38	22.04	
A	-0.18	-0.01	-0.30	



¹H-NMR (100 MHz, in CD₃CN)
5.74 (s, 2H; bridge head)
7.17 - 7.26 (AA' part of AA'BB', 2H; Arom.)
7.55 - 7.63 (BB' part of AA'BB', 2H; Arom.)

¹H-NMR (100 MHz, in Acetone-d₆)
6.14 (s, 2H; bridge head)
7.23 - 7.32 (AA' part of AA'BB', 2H; Arom.)
7.73 - 7.82 (BB' part of AA'BB', 2H; Arom.)

¹³C-NMR (22.5 MHz, in Acetone-d₆)



IR (DS-402G, KBr 法)
2233 (m)
2243 (shoulder) (C≡N st-)

Electronic Spectra

in CH₃CN 206 (4.37), 218 sh (4.16), 225 (4.25)
236 sh (4.00), 248 sh (3.49), 282 (3.26)
in EtOH 225 (4.09), 236 sh (3.99), 250 sh (3.68)
280 (3.15)

本節に述べた各化合物の IUPAC 名を, 以下, 化合物番号の順に列記する。

- 22 1,4-diphenylmethylenemethano-5,8-dimethyl-1,4-dihydro=naphthalene
- 23 1,4-diphenylmethylenemethano-5,8-dimethyl-1,2,3,4-tetra=hydronaphthalene
- 24 5,8-bisbromomethyl-1,4-diphenylmethylenemethano-1,2,3,4=-tetrahydronaphthalene

- 25 5,8-biscyanomethyl-1,4-diphenylmethylenemethano-1,2,3,4=
-tetrahydronaphthalene
- 32 4a,5,8,8a-tetrahydro-5,8-methano-1,4-naphthoquinone
- 33 2,3,4a,5,8,8a-hexahydro-5,8-methano-1,4-naphthoquinone
- 34 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-methano-1,4,4a,5,6,7,8,8a=
octahydronaphthalene
- 35 5-dicyanomethylene-1,4-methano-8-oxo-1,4,4a,5,6,7,8,8a=
octahydronaphthalene
- 39a 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-1,4-dihydro=
naphthalene
- 39b 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-2,3-dimethyl-1,4=
dihydronaphthalene
- 40a 5,8-dihydro-5,8-ethano-1,4-naphthoquinone
- 40b 5,8-ethano-6,7-dimethyl-5,8-dihydro-1,4-naphthoquinone
- 42a 5,8-ethano-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthoquinone
- 42b 5,8-ethano-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphtho=
quinone
- 43a 5,8-ethano-2,3,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-naphthoquinone
- 43b 5,8-ethano-6,7-dimethyl-2,3,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4=
naphthoquinone
- 44a 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-1,4,4a,5,6,7,8,8a=
octahydronaphthalene
- 44b 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-2,3-dimethyl-1,4,4a,=
5,6,7,8,8a-octahydronaphthalene
- 45a 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-1,4,4a,5,8,8a-hexa=
hydronaphthalene

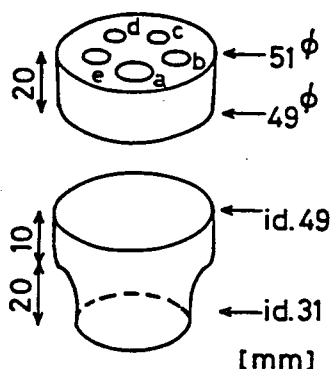
- 46a 1,4-ethano-5,8-dihydroxy-1,4-dihydronaphthalene
- 46b 1,4-ethano-5,8-dihydroxy-2,3-dimethyl-1,4-dihydro-
naphthalene
- 50 4-bromo-butyl-1-triphenylphosphonium bromide
- 51 1,4-tetramethylenebistriphenylphosphonium bromide
- 52 bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2,3-dicarbonitrile
- 53a bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene-2,3-dicarbonitrile
- 53b 5,6-dimethylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene-2,3-di-
carbonitrile
- 54a bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene-2,3-dicarbonitrile
- 54b 5,6,7,8-tetramethylbicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene-2,3-
dicarbonitrile
- 55a 1,4-etheno-1,4-dihydronaphthalene-2,3-dicarbonitrile
- 55b 1,4-etheno-6,7-dimethyl-1,4-dihydronaphthalene-2,3-di-
carbonitrile
- 57 5,6-dimethylenebicyclo[2.2.2]oct-2-ene-2,3-dicarbonitrile
- 60 5,6-bisbromomethylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene-2,3-di-
carbonitrile
- 61 7,10-ethanocyclohepta[de]naphthalene-8,9-dicarbonitrile
- 63 7,10-ethenocyclohepta[de]naphthalene-8,9-dicarbonitrile
- 64 bicyclo[2.2.2]oct-2-ene-2,3-dicarbonitrile
- 65 1,4-o-phenylene-1,4-dihydrobenzene-2,3,5,6-tetra-
carbonitrile

- 66 1,4-(1,2-dimethyletheno)-1,4-dihydronaphthalene-2,3==
dicarbonitrile
- 69 1,4-(1,2-bisbromomethyletheno)-1,4-dihydronaphthalene=
-2,3-dicarbonitrile
- 70a 1,4-(1,2-bisaminomethyletheno)-1,4-dihydronaphthalene==
2,3-dicarbonitrile
- 70b 1,4-(1,2-bisdiethylaminomethyletheno)-1,4-dihydro=
naphthalene-2,3-dicarbonitrile
- 71 1,4-(1,2-bisacetoxymethyletheno)-1,4-dihydronaphthalene==
2,3-dicarbonitrile
- 72 1,4-(1,2-bishydroxymethyletheno)-1,4-dihydronaphthalene=
-2,3-dicarbonitrile
- 73 1,4-(1,2-bistetramethylsiloxymethyletheno)-1,4-dihydro=
naphthalene-2,3-dicarbonitrile
- 74 1,4-(1,2-diformyletheno)-1,4-dihydronaphthalene-2,3==
dicarbonitrile
- 75 1,4-(1,2-bishydroxyiminomethyletheno)-1,4-dihydro=
naphthalene-2,3-dicarbonitrile

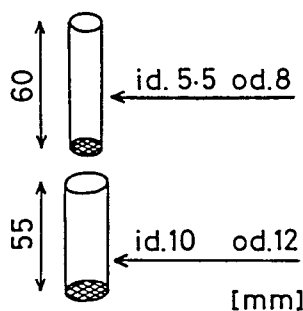
§ 4.2 還元電位の測定 (CV)

還元電位の測定は、サイクリックボルタメトリ-法によった。^{4.16)} = a
時、測定用のセルは、Fig.-4.2 に示したものを用了。 可なり、10

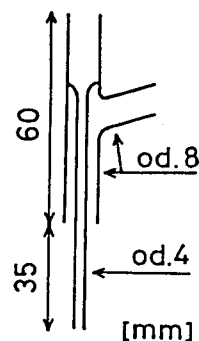
4.16) CV法については、a) D.H.Evans, K.M.O'Connell, R.A.Petersen, and M.J.Kelly, J.Chem.Educ., 60, 290 (1983) b) 伊豆津公佑, 電気化学および工業物理化学, 48, 530 (1980) c) 伊豆津公佑, 中村俊夫, ibid., 48, 78 (1980) d) 佐藤祐一, 高木勉, ibid., 48, 221 (1980) e) 高木勉, 佐藤祐一, ibid., 40, 265 (1972) f) 高木勉, ibid., 39, 445 (1971)



(Fig.-4.2) Cell for cyclic voltammetry



(Fig.-4.3) Glass filter for a



(Fig.-4.4) Gas inlet for b

イレックス製の広口容器に、シリコンゴム栓をしたものをを用いた。このシリコンゴム栓には、51φの穴をあけ、それぞれ以下のものを挿入した。

a: Fig.-4.3に、ふたつのガラスフィルターの寸法を記入した。このうち、口径の小さな方の中に、飽和塩化カリウム水溶液を用いて調製した寒天を充填した。一方、口径の大きなガラスフィルターには、測定に用いる電解質溶液、即ち、0.1M 過塩素酸テトラエチルアンモニウム、アセトニトリル溶液を入れた。この口径の大きな方のガラスフィルターをFig.-4.2のシリコンゴム栓の穴に挿入し、このガラスフィルターには、口径の小さな方のガラスフィルターを挿入した。更に、この口径の小さなガラスフィルターには、参照電極 (reference electrode) である SCE を挿入した。

b: Fig.-4.4に示した、ガス導入管を挿入した。これには、測定に用いたのと同じ溶媒、即ち、アセトニトリルをくぐらせた、酸素ガスを、三方コックを経て導入した。

c, d: 作用電極 (working electrode) 及び対極 (counter electrode) として用いる電極を挿入した。この電極としては、導線を、外径 6mm 程度のガラス管に封入し、その先端から、直径 1mm の白金線を、長さ 10 mm 程度出したものを用いた。

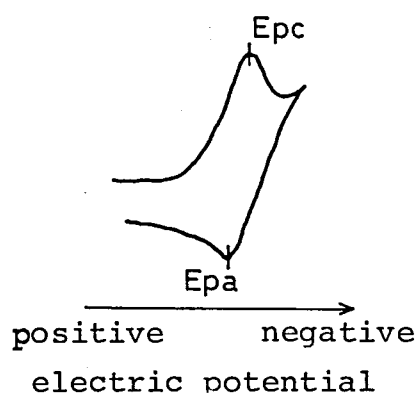
e: 外径 8mm、内径 5.5mm のガラス管を挿入した。これは、系に導入

した，ちっ素ガスの排気口と，サンプリング投入口を兼ねたものである。

今回の測定において使用したアセトニトリルは，以下のようにして精製した。すなわち，市販，試薬一級のアセトニトリルを，五酸化リンより二回蒸留後，暗所に保存しておき，これを，測定前日に，ちっ素気流下，五酸化リンより蒸留，更にちっ素気流下，水素化カルシウムより蒸留した。使用直前に，更にちっ素気流下蒸留した。

測定は，以下の手順に従った。すなわち，過塩素酸テトラエチルアンモニウム（半井，ポーログラフ用）0.1 mol/l アセトニトリル溶液 10 ml を，セルに加え，溶存酸素に基づく還元波（-1.2V 付近）が，観測されなくなるまで（5~10分間），アセトニトリルをくぐらせたちっ素をバブリングさせた。この後，試料 1~2 mg を加え，更に 5分間程度，ちっ素を通じた。ガス導入管（Fig.-4.4）に通ずるちっ素の通路を切りかえ，これが，試料溶液表面上を通過するようにした。この状態で，還元電位を測定した。

連続して，複数の試料についての測定を行なう時は，一検体測定後，セル及びシリコンゴム栓下部を，充分な量のアセトニトリルで洗浄した後，セルは，熱風トラスして乾燥，その他は，濾紙により液滴をふきとり，その後，次の測定を行なった。



$$E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa}) / 2$$

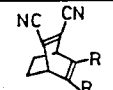
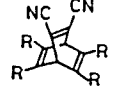
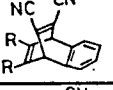
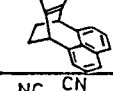
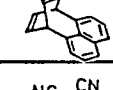
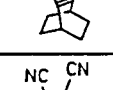
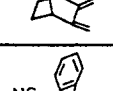
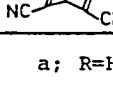
$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$$

(Fig.-4.5) Cyclic voltammogram

また，参照電極の較正を行なう代りに，その測定日ごとに，TCNQ（醌酸エチルより再結晶，満足な元素分析値を与えるもの）について還元電位を測定し，その値を確認した。

次頁，Table-4.1 に測定結果をまとめた。この時，CV 図形は，Fig.-4.5 のようになっているが，文献^{4.16a)}に従

(Table-4.1) Reduction potentials vs. SCE

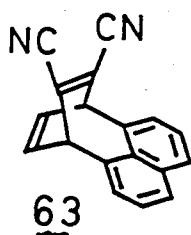
Sample	Scan rate [mV/sec.]	$E_{1/2}$ [V]	ΔE_p * [mV]
TCNQ	100	+0.18	59
		-0.36	65
 53 a ~ b ~	20	-1.59	78
	100	-1.61	95
 54 a ~ b ~	200	-1.46	74
	100	-1.55	93
 55 a ~ b ~	200	-1.39	82
	100	-1.44	69
 61 ~	200	-1.46	80
 63 ~	100	-1.40	91-128
 64 ~	100	-1.66	102
 57 ~	100	-1.55	185-220
 65 ~	200	-0.88	82
		-1.30	80

a; R=H, b; R=CH₃

*; see Fig.-4.5

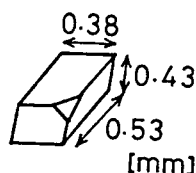
い、還元電位、 $E_{1/2}$ 及び、 ΔE_p を定義した。

§4.3 7,10-Dihydro-7,10-ethenocyclohepta[cd]naphthalene-8,9-dicarbonitrile, 63 の X-線結晶解析^{4.17)}



解析には、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒より、暗所、室温にて再結晶した結晶を用いた。その結晶の外観は、Fig.-4.6 に示したとおり、一角の欠けた平行六面体であり、元素分析値は、以下のとおりであった。

- 4.17) X-線結晶解析の教科書として、a) G.H. Stout and L.H. Jensen 著、飯高洋一、訳「X-線構造解析の実際」東京化学同人、東京 (1972)
b) 村井敏雄「応用物理学選書 4. X-線結晶解析の手引き」裳華房、東京 (1983)



元素分析

found	C 85.10%	H 3.94%	N 11.02%
calcd. for $C_{18}H_{10}N_2$	85.02	3.96	11.02
d	+ 0.08	- 0.02	± 0.00

(Fig.-4.6) Size and shape
of the crystal of 63

(Table-4.2) Crystal data of 63

Formula	$C_{18}H_{10}N_2$
Molecular Weight	254.29
Crystal System	Triclinic
Space Group	$P\bar{1}$
Cell Constants	$a = 8.17 \pm 0.02 \text{ \AA}$ $\alpha = 96.3 \pm 0.1^\circ$ $b = 10.92 \pm 0.01$ $\beta = 79.8 \pm 0.1$ $c = 7.683 \pm 0.004$ $\gamma = 108.1 \pm 0.2$
Volume	$V = 639.9 \pm 1.5 \text{ \AA}^3$
Number of molecules in one unit cell	$Z = 2$
Density	obs. $D_m = 1.31 \text{ g/cm}^3$ calcd. $D_c = 1.32 \text{ g/cm}^3$

結晶データ等を, Table-4.2 にまとめた。

結晶の密度の測定値は, 浮沈法により決定した。^{4.18)} すなわち, 20ml の試験管に, 約 0.5g の結晶の小片を入れ, 二に飽和ヨウ化カリウム水溶液と, 水を交互に加え, 結晶が浮き沈みしない溶液を作った。この時, 溶液が均一になるようにする為, 及び, 結晶表面に気泡が付着しないようにする為, よく振り混ぜた。

一方, 5ml のメスフラスコに, 秤線まで水を加えた時の水の重さを秤量したところ, 4.9850g であった。このメスフラスコに, 上のヨウ化カリウム水溶液を, 結晶と秤線まで加えたところ, 溶液の重さは, 6.5627g であった。

この実験を行なった時の室温 (23.7°C) における, 水の密度 (0.99736) を用いて, ヨウ化カリウム水溶液, 即ち, 結晶の密度 D_m は, 以下の様に

4.18) 斎藤喜彦, 岩崎準 "実験化学講座 続8 分析結晶学" 丸善, 東京, (1965) p. 116

求めた。

$$\frac{4.9850}{0.99736} = \frac{6.5621}{D_m} \quad \therefore D_m = 1.312 \dots \approx 1.31 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

反射条件の測定条件については、以下の通りである。

使用回折計： 理学四軸型単結晶自動回折計 (Rigaku AFC)

X-線種類： Cu K α $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Ni $1/300$ フィルター - 使用 (4.19)

線吸収係数： $\mu_{\text{Cu K}\alpha} = 7.35$

X-線源： 回転対陰極管 (200 mA, 40 kV)

格子定数決定に用いた反射の指数：

(050) (060) (070) (303) (050) (060) (070) (104) (105)
(106) (104) (105) (330) (230) (231) (230) (231)

2 θ 最大値： 125°

h, k, l の測定範囲：

h	-9	~ +9
k	-12	~ +12
l	0	~ +9

走査速度： 全範囲を 2 θ -w 法で測定し、2 θ として 4 deg/min

標準反射： (050) (303) (330) の三点を用い、60点の測定値に、これらを測定した。測定開始時に対し、終了時まで、98.4 ~ 100.0% の強度を与えた。

吸収補正： 行なわなかった

測定反射数： 2217 点

独立な反射数： 2041 点 等価な反射については平均化を行なった

測定温度： 室温

構造解析は、以下の手順で行なった。この結晶の単位格子は、三斜晶系に属す故、空間群としては、 $P1$ 或いは、 $P\bar{1}$ のいずれかに限定される。

初期位相の決定は、直接法により行なったが、この時 $P\bar{1}$ を仮定した。

このことは、精密化を行なった段階で、正しかったことが確認された。

4.19) K β -線が、K α -線の $1/300$ の強度となるフィルター

また、直接法としては、MULTAN 78,^{4.20)} 及び SHELX^{4.21)} 2つは毎々な解が得られず、MULTAN 80,^{4.22)} により + フラレン核 及び 側鎖の一部、合計、1分子のうち14原子について毎々の座標を得た。

この後、2041点の独立な反射のうち、フロクウムの範囲で消滅するもの6点、及び $|F_o| \geq 3.5(F_o)$ の条件を満たさない反射を除いた1954点のデータをを用いて、フロク近似最小二乗法による精密化と、フーリエ合成、差の合成を行なった。^{4.23)} 非水素原子すべてが現われた段階で、これらに非等方性温度因子を導入し、R-値は、9.9%となった。更に、差の合成により、水素原子の座標を決定した。水素原子については、等方性温度因子を与え、最終的にR-値は、4.6%に至った。

尚、最小二乗法においては、 $\sum w(|F_o| - k|F_c|)^2$ を極小にするようにした。この時、重係数 w は、

$$w = (\sigma(F_o)^2 + F_{MAX} * |F_o| + F_{MIN} * |F_o|^2)^{-1}$$

なるかたちのものを用いた。

最終結果として得られた原子座標と、その標準偏差は、Table-4.3、及び

- 4.20) P.Main, S.E.Hull, I.Lessinger, G.Germain, J.-P.Declercq, and M.M.Woolfson, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, MULTAN 78, University of York, 1987
- 4.21) G.M.Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, SHELX, Univ. Goettingen, 1976
- 4.22) P.Main, S.J.Fiske, S.E.Hull, L.Lessinger, G.Germain, J.P.Declercq, and M.M.Woolfson, A System of Computer Programs for Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, MULTAN 80, University of York, 1980
- 4.23) a) 陰山三, フロク近似最小二乗法、及びフーリエ合成 HBL S-V & RHO, 大阪大学, 1979, ref. b) の改定版
b) T.Ashida, (1979) HBL S V, The Universal Crystallographic Computing System - Osaka, p.53 The Computing Center, Osaka University

(Table-4.3) Final coordinates and temperature factors of C_{63}

Notation of atoms; see Fig.-4.6

Coordinates are fractional coordinates. B_{ij} are coefficients in the temperature factor expression

$$\exp(-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl))$$

Isotropic temperature factors are given in $\text{\AA}^2$ unit

ATOM	X	Y	Z	B11 OR B	B22	B33	B12	B13	B23
C1	0.34477	0.13097	0.73010	0.018438	0.007443	0.015023	0.007782	-0.000878	0.002743
C2	0.24458	0.12401	0.91660	0.016162	0.006880	0.014618	0.004172	-0.005780	0.003850
C3	0.12377	0.18658	0.95551	0.014270	0.007963	0.014841	0.003560	-0.006112	0.003154
C4	0.10052	0.26097	0.81135	0.014217	0.009778	0.016121	0.006395	-0.005656	0.006222
C5	0.10031	0.17761	0.63952	0.017017	0.010542	0.016618	0.000823	-0.009337	0.005616
C6	0.21653	0.11417	0.60029	0.022785	0.008046	0.012959	0.001692	-0.005031	0.001746
C7	0.48064	0.26327	0.71186	0.016637	0.008614	0.011903	0.007150	-0.002800	0.003534
C8	0.65131	0.26835	0.65816	0.018038	0.010600	0.017466	0.011774	-0.000456	0.005295
C9	0.78133	0.38656	0.63323	0.014201	0.013198	0.020917	0.008092	-0.001642	0.006059
C10	0.73934	0.49842	0.66418	0.016296	0.010586	0.019601	0.000304	-0.006435	0.005706
C11	0.55451	0.49856	0.72041	0.017619	0.008444	0.013758	0.003837	-0.007183	0.003415
C12	0.52171	0.61611	0.74949	0.023456	0.007700	0.021714	0.004116	-0.010584	0.002146
C13	0.35535	0.61843	0.80043	0.027494	0.008224	0.023782	0.013496	-0.010125	0.001194
C14	0.21981	0.50132	0.82165	0.019980	0.010620	0.018953	0.012974	-0.005642	0.003119
C15	0.25385	0.38412	0.79387	0.016202	0.008591	0.012990	0.007419	-0.005342	0.002977
C16	0.43037	0.37971	0.74362	0.015765	0.007923	0.011605	0.006111	-0.005599	0.003755
C17	0.28403	0.05601	1.04410	0.018063	0.008794	0.016440	0.009242	-0.001405	0.004426
C18	0.01869	0.18834	1.12694	0.016674	0.008315	0.015551	0.006116	-0.005983	0.002827
N1	0.31383	0.00099	1.14650	0.031111	0.014271	0.021319	0.022054	-0.003106	0.011933
N2	-0.07055	0.18923	1.25938	0.022196	0.012364	0.018045	0.011910	-0.001534	0.002995
H1	0.41110	0.06206	0.70834	1.861					
H4	-0.01580	0.28324	0.85175	1.360					
H5	0.01095	0.17844	0.55844	3.247					
H6	0.23648	0.06031	0.49526	3.927					
H8	0.68515	0.18267	0.64296	3.277					
H9	0.89987	0.38717	0.59696	4.211					
H10	0.82945	0.57696	0.65130	3.179					
H12	0.62139	0.70000	0.72341	3.340					
H13	0.32594	0.70013	0.81574	3.577					
H14	0.09352	0.50479	0.85783	2.585					

(Table-4.4) Estimated standard deviations

x, y, z in $\text{\AA}^2$, B in $\text{\AA}^2$, B_{ij} by cell edge

ATOM	S(X)	S(Y)	S(Z)	S(B11)	S(B22)	S(B33)	S(B12)	S(B13)	S(B23)
C1	0.00178	0.00156	0.00163	0.000297	0.000145	0.000289	0.000338	0.000491	0.000338
C2	0.00163	0.00148	0.00155	0.000274	0.000135	0.000279	0.000311	0.000461	0.000318
C3	0.00158	0.00157	0.00156	0.000265	0.000143	0.000286	0.000313	0.000455	0.000330
C4	0.00162	0.00170	0.00165	0.000267	0.000159	0.000299	0.000337	0.000475	0.000357
C5	0.00178	0.00180	0.00172	0.000306	0.000179	0.000319	0.000368	0.000522	0.000386
C6	0.00196	0.00167	0.00164	0.000351	0.000153	0.000281	0.000369	0.000518	0.000343
C7	0.00166	0.00161	0.00151	0.000281	0.000150	0.000259	0.000332	0.000447	0.000319
C8	0.00184	0.00182	0.00175	0.000305	0.000175	0.000324	0.000384	0.000529	0.000394
C9	0.00179	0.00201	0.00192	0.000283	0.000207	0.000371	0.000393	0.000543	0.000454
C10	0.00181	0.00187	0.00186	0.000311	0.000181	0.000353	0.000370	0.000549	0.000412
C11	0.00170	0.00160	0.00157	0.000294	0.000153	0.000282	0.000346	0.000478	0.000337
C12	0.00205	0.00173	0.00197	0.000374	0.000162	0.000376	0.000389	0.000630	0.000397
C13	0.00229	0.00184	0.00207	0.000410	0.000165	0.000406	0.000429	0.000685	0.000425
C14	0.00194	0.00186	0.00182	0.000325	0.000179	0.000341	0.000410	0.000559	0.000407
C15	0.00164	0.00158	0.00152	0.000276	0.000151	0.000270	0.000332	0.000453	0.000327
C16	0.00153	0.00153	0.00145	0.000270	0.000142	0.000251	0.000317	0.000435	0.000305
C17	0.00173	0.00165	0.00164	0.000310	0.000159	0.000317	0.000361	0.000520	0.000369
C18	0.00168	0.00160	0.00162	0.000287	0.000152	0.000296	0.000337	0.000484	0.000341
N1	0.00198	0.00185	0.00164	0.000408	0.000196	0.000341	0.000484	0.000620	0.000424
N2	0.00171	0.00164	0.00157	0.000308	0.000173	0.000291	0.000380	0.000500	0.000365
H1	0.01741	0.01702	0.01698	0.336484					
H4	0.01637	0.01578	0.01578	0.307559					
H5	0.02105	0.01959	0.02024	0.420184					
H6	0.02266	0.02142	0.02092	0.464138					
H8	0.02112	0.01990	0.01938	0.423530					
H9	0.02359	0.02220	0.02256	0.484868					
H10	0.02149	0.02051	0.01994	0.414228					
H12	0.02084	0.02016	0.02003	0.428114					
H13	0.02246	0.02149	0.02090	0.436923					
H14	0.01955	0.01800	0.01819	0.381518					

Table-4.5にまとめられた。

更に，これらの値の妥当性を確認する為，歪反射を用いたフロッグ近似最小二乗法^{4.23)}及び，完全マトリクス最小二乗法^{4.24)}による精密化も行なったが，誤差範囲内で一致する結果を得た。

Table-4.3に示した各原子の百分座標を，直交座標系での値に変換すると，Table-4.4のようになる。また，分子内原子間距離は，Fig.-4.7に示したとうりに与えられ，結合角は，Table-4.6のようになされた。^{4.25)}

(Table-4.5) Coordinates and standard standard deviations S(R) of atoms of C_{60} (Rectangular)

NO	ATOM	X	Y	Z	S(R)
1	C1	3.3653	1.0366	5.5091	0.0018
2	C2	2.8241	0.8819	6.9164	0.0016
3	C3	1.6778	1.5141	7.2999	0.0016
4	C4	1.0393	2.3502	6.1222	0.0017
5	C5	1.0869	1.5606	4.8256	0.0018
6	C6	2.1982	0.9196	4.5296	0.0020
7	C7	4.0019	2.4179	5.3714	0.0017
8	C8	5.3057	2.4945	4.9563	0.0018
9	C9	5.9333	3.7325	4.7782	0.0020
10	C10	5.2527	4.8797	5.0118	0.0019
11	C11	3.9003	4.8564	5.4360	0.0017
12	C12	3.1918	6.0637	5.6553	0.0020
13	C13	1.8935	6.0652	6.0399	0.0023
14	C14	1.2126	4.8403	6.1999	0.0019
15	C15	1.8504	3.6360	5.9903	0.0016
16	C16	3.2392	3.6124	5.6111	0.0016
17	C17	3.5504	0.1198	7.8784	0.0017
18	C18	1.0462	1.4566	8.5038	0.0017
19	N1	4.1200	-0.4966	8.6511	0.0020
20	N2	0.4943	1.4078	9.5028	0.0017
21	H1	4.1120	0.3307	5.3450	0.0174
22	H4	0.0682	2.5638	6.4273	0.0164
23	H5	0.2434	1.6053	4.2136	0.0211
24	H6	2.4014	0.4072	3.7371	0.0227
25	H8	5.8524	1.6118	4.8515	0.0211
26	H9	6.8505	3.7549	4.5042	0.0236
27	H10	5.7045	5.7003	4.9142	0.0215
28	H12	3.6854	6.9457	5.4582	0.0208
29	H13	1.3979	6.9063	6.1554	0.0225
30	H14	0.2181	4.8603	6.4734	0.0195

また，お3章の立体図は，ORTEP,^{4.26)} 或いは，PLUTO^{4.27)} と名付けられた作図プログラムにより行なった。

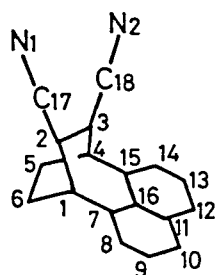
構造決定，及び，作図には，NEC ACOS 900 大型計算機を用いた。

4.24) T.Ashida, FMLS ref. 4.23b) p.60

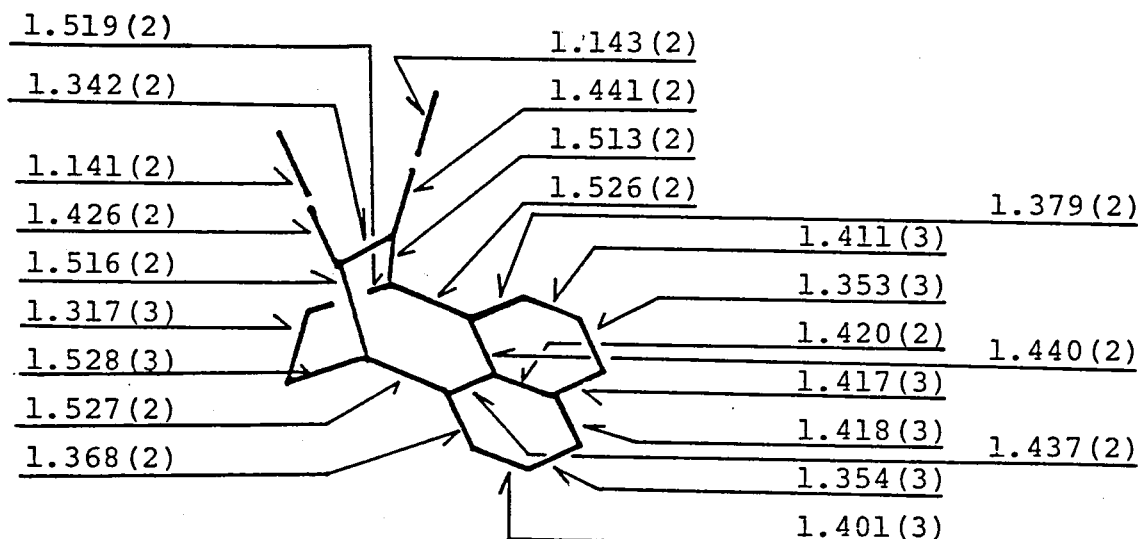
4.25) T.Ashida, DAPH ref. 4.23b) p.61

4.26) C.K.Johnson, ORTEP-II: A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-5138, March 1976. Oak Ridge National Laboratory

4.26) S.Motherwell, PLUTO, A Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB21EW, England



(Fig.-4.6) Notation of atoms
of 63. Numbers for
hydrogens were
defined to be same
as them of the
bonding carbon



Other distances

C1-H1	1.040(17)	C4-H4	1.040(16)
C5-H5	1.043(21)	C6-H6	0.965(23)
C8-H8	1.044(21)	C14-H14	1.031(20)
C9-H9	0.957(24)	C13-H13	0.984(23)
C10-H10	0.942(22)	C12-H12	1.030(21)
C2-C7	2.477(2)	C3-C15	2.453(2)

(Fig.-4.7) Intramolecular atomic distances [Å]

(Table-4.6) List of angles (degree)

ANGLE	ESD	ANGLE	ESD	ANGLE	ESD
C2 -C1 -C6	108.34 0.14	C2 -C1 -C7	108.96 0.14	C2 -C1 -H1	109.47 0.97
C6 -C1 -C7	109.26 0.15	C6 -C1 -H1	113.27 0.97	C7 -C1 -H1	107.47 0.97
C1 -C2 -C3	117.40 0.15	C1 -C2 -C17	119.93 0.15	C3 -C2 -C17	122.64 0.15
C2 -C3 -C4	117.62 0.14	C2 -C3 -C18	123.52 0.15	C4 -C3 -C18	118.85 0.14
C3 -C4 -C5	108.25 0.14	C3 -C4 -C15	107.66 0.13	C3 -C4 -H4	107.26 0.91
C5 -C4 -C15	110.34 0.14	C5 -C4 -H4	112.73 0.91	C15 -C4 -H4	110.40 0.91
C4 -C5 -C6	118.13 0.16	C4 -C5 -H5	116.95 1.17	C6 -C5 -H5	124.86 1.17
C1 -C6 -C5	117.60 0.17	C1 -C6 -H6	113.95 1.36	C5 -C6 -H6	128.37 1.36
C1 -C7 -C3	118.35 0.15	C1 -C7 -C16	121.03 0.14	C8 -C7 -C16	120.58 0.15
C7 -C8 -C9	121.10 0.17	C7 -C8 -H8	118.96 1.17	C9 -C8 -H8	119.84 1.17
C8 -C9 -C10	120.03 0.18	C8 -C9 -H9	119.23 1.42	C8 -C9 -H10	144.59 0.64
C10 -C9 -H9	120.72 1.43	C10 -C9 -H10	24.60 0.63	H9 -C9 -H10	96.13 1.55
C9 -C10 -C11	121.14 0.17	C9 -C10 -H10	118.63 1.32	C11 -C10 -H10	120.20 1.32
C10 -C11 -C12	120.62 0.16	C10 -C11 -C16	119.71 0.15	C12 -C11 -C16	119.65 0.16
C11 -C12 -C13	121.63 0.19	C11 -C12 -H12	117.42 1.17	C13 -C12 -H12	120.86 1.18
C12 -C13 -C14	119.61 0.20	C12 -C13 -H13	121.18 1.33	C14 -C13 -H13	119.10 1.33
C13 -C14 -C15	121.19 0.18	C13 -C14 -H14	118.59 1.10	C15 -C14 -H14	120.21 1.10
C4 -C15 -C14	118.48 0.15	C4 -C15 -C16	121.44 0.14	C14 -C15 -C16	120.04 0.15
C7 -C16 -C15	117.43 0.14	C7 -C16 -C15	124.70 0.15	C11 -C16 -C15	117.86 0.14
C2 -C17 -H1	179.31 0.20	C3 -C18 -N2	177.10 0.18	C9 -H10 -C10	36.77 0.90

◎ 考察補足

110~111 頁において, Cs-系化合物 53b の CT-吸収帯に対する遷移モーメント μ_{CT} の, ドナー-アクセプター局在励起 $\mu_{D \rightarrow A}$ の寄与を無視することを行なっている。このことは, 以下の様に考えても妥当であろう。

すなわち, Murrell の式, (1.9)式において, μ_{CT} に対する $\mu_{D \rightarrow A}$ の寄与を決めるのは, $d\alpha / (E_3 - E_1)$ なる係数であり, これは, ドナー-アクセプター間の LUMO-LUMO 相互作用の大きさに応じて変化する量である。

$\epsilon = 2$, 53b におけるアクセプター-LUMO のエネルギー準位について考えてみる。これはつまりは, §3.3 (79 頁以降) に述べた還元電位が目安となる。そして, $\epsilon = 2$ は, ドナー-HOMO とアクセプター-LUMO の相互作用, 即ち, CT-相互作用について考慮し, これは小さなものであると結論された。しかし, アクセプター-LUMO のエネルギー準位は, ドナー-LUMO との相互作用によっても影響される。

Cs-系化合物 53a 及び 53b のフロンティア MO については, 109 頁 Fig.-3.32 にまとめたとおりであり, LUMO-LUMO 相互作用が対称許容である。一方, 比較化合物として, フタジエン体 51 を考えると, これは, 125 頁 Fig.-3.41 にまとめたとおり, LUMO-LUMO 相互作用が対称禁制となる。従って, LUMO-LUMO 相互作用のみを考えるのであれば, 53a, 53b は, フタジエン体 51 よりも低いエネルギー準位の LUMO を持つことになる。

還元電位の実測値を見ると, 53a, 53b よりも, フタジエン体 51 の方が, LUMO のエネルギー準位は, より低いことになる。このことは, アクセプター-LUMO のエネルギー準位については, 先にも述べたように, 誘起効果が, 大きく影響を与えると考えれば解釈できる。すなわち, 53a, 53b における LUMO-LUMO 相互作用は小さなものと考えられる。従って, μ_{CT} に対する $\mu_{D \rightarrow A}$ の寄与を無視することは, 定性的には正しいものと考えられよう。

List of Publications (By Hideki Yamochi)

- 1) Synthesis and Properties of a Series of 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-ethylidenebenzotropylium Salts
H. Yamochi, K. Nakasuji, T. Nakazawa, and I. Murata,
Chem. Lett., 459 (1982)
- 2) The Charge-Transfer Transition for the Symmetry-Forbidden Charge-Transfer Interaction in the C_s System. 9,10-Dihydro-9,10-ethano-[1,4]-bis(dicyanomethylene)anthracenes
K. Yamamura, K. Nakasuji, H. Yamochi, I. Murata, and S. Inagaki, Chem. Lett., 627 (1983)
- 3) Charge-Transfer Interaction and Transition between Donor and Acceptor Components Fixed in a Rigid Spatial Arrangement. Generalization and Molecular Design
K. Nakasuji, H. Yamochi, I. Murata, K. Yamamura, and S. Inagaki, J. Org. Chem., 48, 2384 (1983)
- 4) Three Groups of Charge-Transfer Complexes (Highly Conducting, Non-ionic, and Ionic) Obtained from Three-Dimensionally Modified Tetracyanoquinodimethane and Tetrathiafulvalene Derivatives
K. Nakasuji, M. Nakatsuka, H. Yamochi, I. Murata, K. Yamamura, G. Saito, T. Enoki, and H. Inokuchi, submitted to J. Am. Chem. Soc.
- 5) Intramolecular CT Complex Having Naphthalene as Donor and Dicyanoethylene as Acceptor. Symmetry-Allowed CT Transition in C_s System.
H. Yamochi, K. Nakasuji, and I. Murata,
to be published

- 6) Crystal Structure of Intramolecular CT Complex Having Naphthalene as Donor and Dicyanoethylene as Acceptor. A Model for Interaction of New Interstack Interaction
H. Yamochi, K. Kusunoki, K. Nakasuji, and I. Murata,
to be published
- 7) CT Transition for Symmetry-Forbidden CT Interaction in C_s and C_{2v} Systems Having Ethylene as Donor and Dicyanoethylene as Acceptor
H. Yamochi, K. Nakasuji, and I. Murata,
to be published

謝 辞

本研究を行なうにあたり、終始御懇切な御指導をいただいた、村田一郎教授に、深く感謝致します。また、直接の御指導をいただいた中筋一弘博士、数々の御助言をいただいた山本景祚博士、杉原美一博士、なほびに本研究を進める上で暖い御協力をいただいた村田研究室の皆様、に厚くお礼申し上げます。特に、共同研究者として、共に合成実験を行なって下さった、山本宏氏に感謝します。

架橋T₂CNQ化合物の合成において、御助言下さるのみならず、サンフォルマズ、おわけいただいた、神戸大学教養部、山村公明博士に感謝します。

X-線結晶解析等、結晶に関する検討を行なっていただき、また、電子スパートルの吸収強度に関して、適切な御助言をいただいた、名古屋大学理学部、田中二郎教授に、心から御礼申し上げます。また、結晶面の指数付けを行な、ていただきました Shamim Akhtar 修士に感謝します。また、中川孝史博士には、結晶解析を行、ていただいたのみならず、文型計算機の使用法について御助言をいただき、感謝します。

X-線結晶解析を行うにあたり、私のような未経験者を受け入れて下さいました、岡岡則武先生をはじめとする、本学蛋白質研究所附属結晶解析センターの皆様、に感謝します。また、具体的な解析方法について、御懇切な御指導をいただいた楠本正巳博士、いくつかの御助言をいただいた阪口健一氏に御礼申し上げます。

C_T吸収帯の強度に関する考察において、適切な御助言をいただいた、本学、基礎工学部、宙野研究室の山口北博士に御礼申し上げます。

数々の試料について、分析、測定を行な、ていただいた、元素分析室の奥宮正和氏、林かすよ氏、衣部友子氏、NMR実験室の李健一博士、土居幹嗣氏、安達清治氏、質量分析室の安達元氏、IR室の石川慎一氏、山本哲生氏に感謝します。また、快く Curve Resolver を使わせていただきました、高布子厚科、中村研究室の方々に御礼申し上げます。

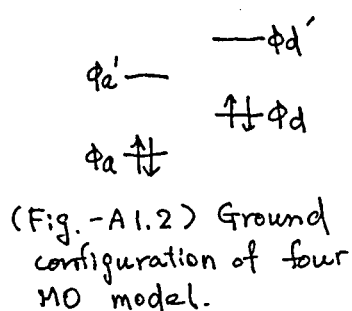
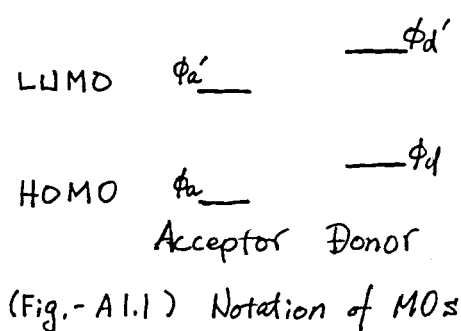
昭和59年 11月

矢持 秀起

付録 1 電子スペクトルにおける

Intensity borrowing について,

本文にもあるように, π 結合, ドナー, アクセプター それぞれの HOMO, LUMO のみを考える。また Murrell が行ったように, ハミルトニアンの内容を考慮するとは, π 結合は行わない。すなわち, 波動関数としての分子軌道のみを考え, それから電子スペクトルにおける各吸収帯の強度の貸し借りを導く。



まず, 分子の電子状態を表記する方法を考える。 π 結合, 前述の通り,

四つの分子軌道のみを考える。

それぞれについて, Fig.-A1.1 のように名前をつける。すなわち, MO は, ϕ で記し,

ドナー, アクセプター は, d, a の添字で表わす。

更に HOMO はそのまま, LUMO は "prime" をつける。

すると, これら四つの MO に四電子を充填した時の基底状態は, Fig.-A1.2 のように ϕ_d, ϕ_a に二電

子ずつ充填した状態となる。この時, 各被占軌道にある電子は, 互いに逆スピンになっている。このスピンの方向を区別する為には, それぞれの

スピンを持つ電子のはいっている MO を区別する。たとえば, ドナー

HOMO について, α -スピンを持つ電子のはいった MO は, そのまま ϕ_d と記し,

β -スピンを持つ電子のはいった MO は $\bar{\phi}_d$ と, α は "-" をつけて記す。

また, 電子については, その充填される MO によって, エネルギー準位及びスピンの指定されてしまうので番号だけを付ける。

すなわち, 基底状態では, 電子 1, 2, 3, 4 が, MO $\phi_d, \bar{\phi}_d, \phi_a, \bar{\phi}_a$ に充填されている。

次に, ひとつの状態の全波動関数を, どう表記するかを考える。これは

には、各被占軌道 (2 コンまで考慮した MO) の積をとることにする。 各 MO のうしろに、それに充てられてゐる電子の番号を () 内に記入すると、基底状態は、たとえば、

$$\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \quad (A1.1)$$

$$\bar{\phi}_d(1) \phi_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \quad (A1.2)$$

といった具合に 4! = 24通りの表記が可能となる。 それらを同時に、しかも同じ重みを与えて表現するのがいわゆる Slater 行列式である。 すなわち、たとえば基底状態 $\psi_0(DA)$ を表記するには、

$$\psi_0(DA) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \phi_d(1) & \phi_d(2) & \phi_d(3) & \phi_d(4) \\ \bar{\phi}_d(1) & \bar{\phi}_d(2) & \bar{\phi}_d(3) & \bar{\phi}_d(4) \\ \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) & \phi_a(4) \\ \bar{\phi}_a(1) & \bar{\phi}_a(2) & \bar{\phi}_a(3) & \bar{\phi}_a(4) \end{vmatrix} \quad (A1.3)$$

という行列式で表記する。 行列式の展開については、線型代数の教科書を見ればわかる通り、右列から順に要素 (= の場合 MO) をとり、四つの要素の積を作ればよい。 その時、たとえば第一列からは、第一行の要素 $\phi_d(1)$ をとるが、第二列以降では、その行の要素をとらず、更に第二列でとった要素の行からは、第三列以降はとらない、以下それをくりかえす。 すなわち、たとえば、

$$\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \quad (A1.4)$$

という要素の積はとるが、

$$\underbrace{\phi_d(1)} \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \underbrace{\phi_d(4)} \quad (A1.5)$$

という要素の積はとらないという約束がある。 また行列式の値、つまり、この行列式全体の値は、上のようにならして作り出した 4! 個の積について、それぞれ約束に従った符号をつけたものの和となる。

すると (A1.3) 式は、(A1.1), (A1.2) 等に対応する状態に、すべて $1/\sqrt{4!}$ の

重畳をつけた基底状態を表わす全波動関数となる。 また、これは、Pauliの排他律を満たしていることになる。

また、行列式の数学的な性質として、ある列と、そのとなりの列を入れかえると、全体として符号が変わる。 すなわち、 T とせば、

$$\begin{vmatrix} \phi_d(1) & \phi_d(2) & \phi_d(3) & \phi_d(4) \\ \bar{\phi}_d(1) & \bar{\phi}_d(2) & \bar{\phi}_d(3) & \bar{\phi}_d(4) \\ \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) & \phi_a(4) \\ \bar{\phi}_a(1) & \bar{\phi}_a(2) & \bar{\phi}_a(3) & \bar{\phi}_a(4) \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} \phi_d(2) & \phi_d(1) & \phi_d(3) & \phi_d(4) \\ \bar{\phi}_d(2) & \bar{\phi}_d(1) & \bar{\phi}_d(3) & \bar{\phi}_d(4) \\ \phi_a(2) & \phi_a(1) & \phi_a(3) & \phi_a(4) \\ \bar{\phi}_a(2) & \bar{\phi}_a(1) & \bar{\phi}_a(3) & \bar{\phi}_a(4) \end{vmatrix} \quad (A1.6)$$

という関係がある。 この左右両辺の行列式を、よく見ると、電子の番号1,2

$$\left(\begin{array}{cc} \uparrow & \downarrow \\ \text{---} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \phi_d \\ \uparrow & \downarrow \\ \text{---} \textcircled{3} \text{---} \textcircled{4} \text{---} \phi_a \end{array} \right) = - \left(\begin{array}{cc} \uparrow & \downarrow \\ \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{1} \text{---} \phi_d \\ \uparrow & \downarrow \\ \text{---} \textcircled{3} \text{---} \textcircled{4} \text{---} \phi_a \end{array} \right)$$

を入れかえただけである。

言い換えれば、一組の電子交換によって、基底状態の

(Fig.-A1.2) Schematic representation of eq-(A1.6) 全波動関数の符号が変化す

る。 すなわち、いわゆる

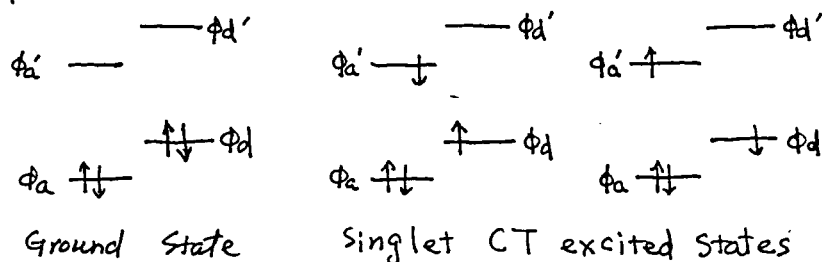
Antisymmetrized Molecular Orbital (ASMO) としての条件も満たしている。

以降では、全波動関数としての Slater 行列を表記する時、規格化定数 (A1.3) では $1/\sqrt{4!}$ をはぶき、更に行列式の対角要素のみを記す方法をとる。 すなわち、基底状態は、(A1.3) 式で示したが、これを (A1.7) 式で書き表わす。

$$\psi_0(\text{DA}) = | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \quad (A1.7)$$

次に、CT-遷移によって生じる励起状態がどのように表現されるかを考える。 光吸収によって生じる励起は、一般にスピン多重度が同じ状態間での遷移のみが、許容遷移となる。 今回の場合、 T 化合物の基底状態は、いわゆる閉殻構造を持つ一重項状態であるから、励起状態としてもすべて、一重項状態のみを考えることにする。 すなわち、CT-状態としては、ドナー HOMO, ϕ_d にあった α -スピンを持つ電子が、アクセプター LUMO, ϕ_a に励起

それ, α -スピンを持つようにするが, 或いは, β -スピンを持つ, 左電子が励起され, β -スピンを持つ状態になるというふたつの場合の外を考える。



(Fig.-A1.7) Schematic representation of Ground and two CT states

数式上では,

$$|\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \rightarrow |\phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \quad (A1.8)$$

$$|\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \rightarrow |\phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \quad (A1.9)$$

なる, ふたつだけを考えることにする。これらのふたつの励起は, 同じ確率で起るはずである。よ, 2, CT-状態でのふたつの状態, 換言すれば,

Slater行列式の重みは同じである。従, 2, それらの和として, CT-状態は表現できる。各々の Slater行列は, すでに規格化されている。

よ, 2, 全波関数としては, ふたつの状態であるから, $1/\sqrt{2}$ の規格化定数を与えればよいことになる。すなわち, CT-状態 $\Psi_3(D^+A^-)$ は, (A1.10) で示されることになる。

$$\Psi_3(D^+A^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \} \quad (A1.10)$$

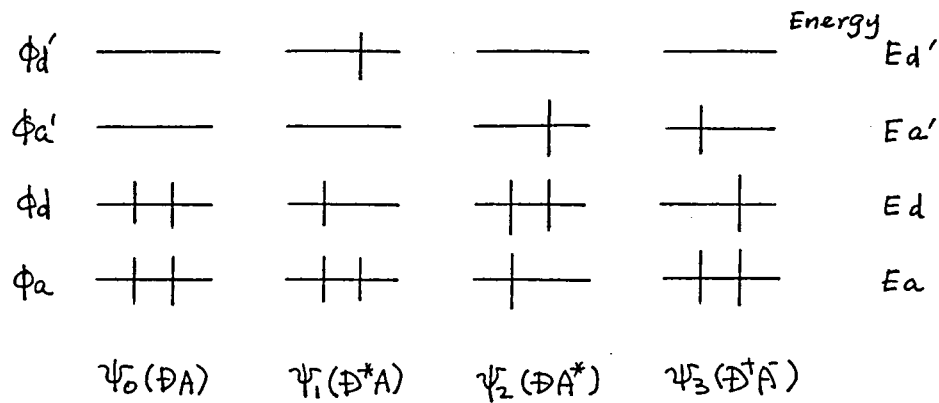
同様に考えれば, ドナー, アクセプター-モノクロモフォアの高励起状態,

$\Psi_1(D^*A)$, $\Psi_2(DA^*)$ も同様に表記できる。CT-状態も含めて, 与えらる

と, それぞれの状態は, 次頁 Fig.-A1.8 及び, (A1.11) で与えられる。

さ, 以上では, 各 MO, $\phi_d, \phi_d', \phi_a, \phi_a'$ は, すべての直交規格化されたセットであるかの如く扱ってきた。しかし, 本論文では, まず, ドナー, アクセプター-モノクロモフォアの π -MO を別々に計算し, それらを組み合わせ

“分子内 CT-化合物” の π -MO としとるのて, 上のことは一般に成立しない。



(Fig.-A1.8) Schematic representation of each state

$$\begin{aligned}
 \psi_0(DA) &= |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \\
 \psi_1(D^*A) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d(1) \bar{\phi}_d'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \\
 \psi_2(DA^*) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a'(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a'(4)| \right\} \\
 \psi_3(D^*A) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\}
 \end{aligned} \quad (A1.11)$$

すなわち，各クロモフォア内のMOについては，直交規格化条件は満たされているが，クロモフォア間でふたつのMOを見た時，直交条件は必ずしも成立しない。このように，ドナー，アクセプターそれぞれに属するMOが，直交条件を満たしていない時，数式(2)では，それらの線型結合を作り，新たに，直交系を成すセットを作ることも出来る。このことを言いかえると，各クロモフォアのMOが互いに混り合うことにより新たなMOのセットが生じることになるのである。すなわち，ドナー，アクセプターそれぞれに属するMOは，クロモフォア間では相互作用しあい，MOとして混り合う可能性があるのである。

ここでは，“全波動関数としての混り合い”という考え方で，数式の誘導を行う。

基底状態の全波動関数， $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3$ には，それぞれドナー，アクセプター両クロモフォアのMOを含んでいるので，すべてが混り合うことになる。

この時，各クロモフォアのMOの重なりは比較的小さい。たとえば，

1,3-ポル+ジエンにおいては，両エチレン間の重なり積分の値として，0.135

と計算されている。また、今考えている MO は、一般すべてエネルギー準位が異なる。よって、各軌道の混りあいは擾動として与えられる。

すなわち、各状態の全波動関数は、混りあう前の波動関数に対して、混りあった後、ほとんどそのまゝの形で残り、少し、他の状態が混りあったものとなる。そこで、擾動を考えた後の各状態の全波動関数を、それぞれ主となっている全波動関数に対応させて、 $\psi_0', \psi_1', \psi_2', \psi_3'$ と記すことにする。

まず、擾動後の基底状態 ψ_0' について考える。 ψ_0' を

$$\psi_0' = \psi_0 + a_{10}\psi_1 + a_{20}\psi_2 + a_{30}\psi_3 \quad (A1.12)$$

のかたちで表わすことにする。この時、 a_{i0} ($i=1, 2, 3$) は、 ψ_i が、どれだけ ψ_0' に寄与しているかを示す係数となる。これらの係数は、擾動論に従って、

$$a_{i0} = \frac{H_{0i} - S_{0i}H_{00}}{E_0 - E_i} \quad (A1.13)$$

$$H_{0i} = \langle \psi_0 | H | \psi_i \rangle$$

$$S_{0i} = \langle \psi_0 | \psi_i \rangle$$

$$E_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$$

H : 分子内 CT-化合物全体に対する

Hamiltonian

と書ける。更に、相互作用項 H_{0i} は、しばしば重なり積分 S_{0i} と、符号は逆にして、比例関係がありとして扱われる。よって (A1.13) 式の値は更に簡略化され、

$$a_{i0} \propto \left(\frac{-1}{E_0 - E_i} \right) S_{0i} \quad (A1.14)$$

比例定数は、 H_{0i} と S_{0i} のそれぞれ一致する

という関係が成立するとして扱える。

そこで、重なり積分、 S_{0i} ($i=1, 2, 3$) を求めておこうとしてみる。

まず、 S_{01} について、これは定義に従い (A1.15) 式のとうり書ける。

$$S_{01} = \langle \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(3) | \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | + | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \} \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \langle \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \rangle + \langle \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \rangle \right\} \quad (A1.15)$$

＝のうち， $\langle \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \rangle$ について考える。

これを①と表記し，変数をより明瞭な型で記す。

$$\textcircled{1} = \int |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \cdot |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| d\tau(1, 2, 3, 4)$$

すなわち，①の左の Slater 行列式，すなわち， $|\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)|$ を展開する。これを展開すると，先にも述べたように行列式の性質として， $4!$ 個の項の和として表現される。展開して出てくる項を列挙すると，たとえば，(A1.16) ~ (A1.19) 式 のようになる。

$$\frac{1}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| d\tau(1, 2, 3, 4) \quad (A1.16)$$

$$- \frac{1}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(2) \bar{\phi}_d(1) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| d\tau(1, 2, 3, 4) \quad (A1.17)$$

$$\frac{1}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(2) \bar{\phi}_d(3) \phi_a(1) \bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| d\tau(1, 2, 3, 4) \quad (A1.18)$$

$$- \frac{1}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(2) \bar{\phi}_d(3) \phi_a(4) \bar{\phi}_a(1) \cdot |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| d\tau(1, 2, 3, 4) \quad (A1.19)$$

＝の時，各項の前に付く符号は，行列式の性質から決まるものである。

＝で用いた Slater 行列式では，展開後の MO の積を $\phi_d \bar{\phi}_d \phi_a \bar{\phi}_a$ の順で記すため，電子の番号を，1, 2, 3, 4 の順にするのに必要な電子交換の回数， n により決まる。たとえば，(A1.19) 式の展開部分について考える。＝の時， $\phi_d \bar{\phi}_d \phi_a \bar{\phi}_a$ の順に MO をならべると，電子は，2, 3, 4, 1 の順に並んでいる。

これから出発すると，

$$\overset{\curvearrowright}{2, 3, 4, 1} \rightarrow \overset{\curvearrowright}{1, 3, 4, 2} \rightarrow \overset{\curvearrowright}{1, 2, 4, 3} \rightarrow 1, 2, 3, 4 \quad (A1.20)$$

という三回の操作に及ぶ，電子の番号は，1, 2, 3, 4 の順になる。＝とはなる。

よって $n=3$ ，符号は， $(-1)^n$ となるので，結局 (A1.19) 式の展開項は，負の符号を持つ。

＝2，たとえば，(A1.17) 式で与えられた項についてみると，その右側の，すなわち，未展開 Slater 行列， $|\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)|$ は，反対称の条件 (A1.6)

が満たされたままである。従って、

$$|\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| = -|\phi_d'(2)\bar{\phi}_d(1)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \quad (A1.21)$$

なる関係がある。これを、(A1.17)式に代入すると、

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{4!} \int \phi_d(2)\bar{\phi}_d(1)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4) \\ &= -\frac{1}{4!} (-1) \int \phi_d(2)\bar{\phi}_d(1)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d'(2)\bar{\phi}_d(1)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4) \\ &= \frac{1}{4!} \int \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4) \quad (A1.22) \end{aligned}$$

と、(A1.16)式と同じ値を持つことが導かれる。この(A1.22)式の一番最後

の変換は、電子が区別できないことを考えて行なっている。すなわち、

電子には番号づけは行なえるものの、積分値としては、(A1.22)式の二段目と、

三段目は同じスカラー量を与えるはずである。このように替えて行くと、

(A1.17) ~ (A1.19)式を代入

$$\textcircled{1} = \int |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \cdot |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4)$$

の左側の Slater 行列式の展開項は、すべて (A1.16)式と同じ値を持つことになる。

そして、このような項が、4!個、現われる。故に、

$$\textcircled{1} = \frac{4!}{4!} \int \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4)$$

という式になる。

次に、①の右側の行列式を展開する。この時、すでに展開した左側と

比べると、現われるMOは、 ϕ_d が ϕ_d' となり、というだけ、他は同じである。

①の積分は、電子1,2,3,4それぞれについての全空間積分であるから、各電子についての関数が、それぞれ独立している時にはわけて考えられる。

すなわち、たとえば一般に、

$$\int \theta(1)\Omega(2)\psi(3) d\tau(1,2,3) = \int \theta(1)d\tau(1) \int \Omega(2)d\tau(2) \int \psi(3)d\tau(3) \quad (A1.23)$$

ただし、 $\theta(1)$, $\Omega(2)$, $\psi(3)$ は、それぞれ、電子1,2,3
のみの座標のみにより決まる関数

なる関係が成立する。従って、たとえば、①の右側の Slater 行列式を展開

したうち、 $\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)$ なる電子配置を持つ項については、

(A1.24) 式'のようには積分が求められる。

$$\begin{aligned}
 & \frac{4!}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot \frac{1}{\sqrt{4!}} \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) d\tau(1, 2, 3, 4) \\
 &= \int \phi_d(1) \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \bar{\phi}_a(4) d\tau(1, 2, 3, 4) \\
 &= \int \phi_d(1) \phi'_d(1) d\tau(1) \int \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_d(2) d\tau(2) \int \phi_a(3) \phi_a(3) d\tau(3) \int \bar{\phi}_a(4) \bar{\phi}_a(4) d\tau(4)
 \end{aligned}
 \tag{A1.24}$$

よって、これは、ふたつの MO の積の全空間積分が、重なり積分である、 τ_1 と τ_2 を思い出せば、(A1.25) 式'に書きかえられる。

$$\langle \phi_d | \phi'_d \rangle \cdot \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_d \rangle \cdot \langle \phi_a | \phi_a \rangle \cdot \langle \bar{\phi}_a | \bar{\phi}_a \rangle = \langle \phi_d | \phi'_d \rangle \tag{A1.25}$$

すなわち、(A1.24) 式'は、 ϕ_d と ϕ'_d の重なり積分、 $S_{dd'}$ を示しているのとは異なるのである。次に、(A1.22) 式'の右側の Slater 行列式'を展開するに、

(A1.24) 式'以外の電子配置を割りふ、その場合を考える。たとえば、

$\phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(4) \phi_a(3)$ の電子配置を考えると、

$$\begin{aligned}
 & \frac{4!}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot \frac{(-1)}{\sqrt{4!}} \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(4) \bar{\phi}_a(3) d\tau(1, 2, 3, 4) \\
 &= - \int \phi_d(1) \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(3) \phi_a(4) \bar{\phi}_a(4) d\tau(1, 2, 3, 4) \\
 &= - \int \phi_d(1) \phi'_d(1) d\tau(1) \int \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_d(2) d\tau(2) \int \phi_a(3) \bar{\phi}_a(3) d\tau(3) \int \phi_a(4) \bar{\phi}_a(4) d\tau(4) \\
 &= - \langle \phi_d | \phi'_d \rangle \cdot \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_d \rangle \cdot \langle \phi_a | \bar{\phi}_a \rangle \cdot \langle \phi_a | \bar{\phi}_a \rangle
 \end{aligned}
 \tag{A1.26}$$

となる。この時、 $\phi_a \cdot \bar{\phi}_a$ という関数の積を考える、それは異なる 2 つの空間での関数の積である。従って常に零となる。すなわち、(A1.26) 式'は、全体として零である。

では、どのように異なる 2 つの空間での関数の積を作らないように、かつ、(A1.24) 式'とは異なる電子配置をとった場合はどうなるであろうか。たとえば、(A1.22) 式'の右側の Slater 行列式'の展開項のうちとくと、 $\phi'_d(1) \cdot \bar{\phi}_d(4) \cdot \phi_a(3) \cdot \bar{\phi}_a(2)$ を考える。この場合、積分は、

$$\begin{aligned}
 & \frac{4!}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot \frac{(-1)}{\sqrt{4!}} \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(4) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(2) d\tau(1, 2, 3, 4) \\
 &= - \int \phi_d(1) \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_a(2) \phi_a(3) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \bar{\phi}_d(4) d\tau(1, 2, 3, 4) \\
 &= - \int \phi_d(1) \phi'_d(1) d\tau(1) \int \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_a(2) d\tau(2) \int \phi_a(3) \phi_a(3) d\tau(3) \int \bar{\phi}_a(4) \bar{\phi}_d(4) d\tau(4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -\langle \phi_d | \phi_d' \rangle \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_a \rangle \underbrace{\langle \phi_a | \phi_a \rangle}_{=1} \langle \bar{\phi}_a | \bar{\phi}_d \rangle \\
 &= -\langle \phi_d | \phi_d' \rangle \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_a \rangle^2 \quad (A1.27)
 \end{aligned}$$

となる。これは、 $\bar{\phi}_d, \bar{\phi}_a$ の重なり積分の二乗が含まれている。重なり積分は常に1より小さく、その二乗は更に小さい。ほとんどの場合で無視して、ほとんど零と見做す。すなわち、(A1.27)式も全体として零となる。

このように考えをゆくと、(A1.22)式の右側に在る Slater 行列式の展開項のうち、すでに展開した左側の項と同じMOについては、同じ電子を配置した中の1つ、有限の値を持ち得なくなる。他は、すべて零となり、つまり、或いは、零と見做せ得る程、小さな値となる。従って、(A1.22)式で与えられる積分①の値は、(A1.28)式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} &= \int |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \cdot |\phi_d'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4) \\
 &= \frac{4!}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4) \\
 &= \frac{4!}{\sqrt{4!} \sqrt{4!}} \int \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot \phi_d'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) d\tau(1,2,3,4) \\
 &= \langle \phi_d | \phi_d' \rangle \quad (A1.28)
 \end{aligned}$$

以上のことから、小たつの Slater 行列式同士の重なり積分を求める時に、右々の Slater 行列式の中に含まれるMOが、ただひとつだけ異なっている時には、その異なったMOどうしの重なり積分を求めればよいことがわかる。

このことは、(A1.28)式でもわかるように、多電子の座標を用いた積分が、一電子積分に単純化(reduce)されることに他ならない。

さて、今、何をしようとしていたかを思い出すと、(A1.15)式で定義された Slater 行列式で与えられた全波動関数同士の重なり積分 S_{01} を求めようとしていたのである。今一度 (A1.15)式を記すと、

$$\begin{aligned}
 S_{01} &= \langle \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_d'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d(1) \bar{\phi}_d'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \} \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | |\phi_d'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \rangle \\
 &\quad + \langle \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | |\phi_d(1) \bar{\phi}_d'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \rangle \} \quad (A1.15)
 \end{aligned}$$

であった。こゝまで記したように、この前半については、

$$\langle \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) | \phi_d'(1)\bar{\phi}_d'(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \rangle = \langle \phi_d | \phi_d' \rangle \quad (A1.29)$$

と求められる。後半については、詳細を記す必要はないが、同様な手順により、

$$\langle \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) | \phi_d'(1)\bar{\phi}_d'(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \rangle = \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_d' \rangle \quad (A1.30)$$

と求まる。つまり、(A1.29)式と、(A1.30)式を見比べると、スピンを除いて、全く同じものである。すなわち、異なるスピンの空間での積分ではあるが、その結果与えるスカラー量は同じ値となる。従って、(A1.31)のように求まる。

$$S_{01} = \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \phi_d | \phi_d' \rangle + \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_d' \rangle \} = \sqrt{2} S_{dd'} \quad (A1.31)$$

つまり、 $\langle \phi_d | \phi_d' \rangle$ が、有限の値を持つているかのように扱っては来ているが、実は、これはドナー-アクセプターの HOMO, LUMO である。そして、各アクセプターに属する MO は、すべてに直交規格化されているので、

$$\langle \phi_d | \phi_d' \rangle = 0 \quad (A1.32)$$

となる。これは、本来求めようとした (A1.12) 式に現われる係数、 a_{10} が零となることを示している。

次に、 a_{20} を求めてみる。

$$a_{20} = \frac{H_{02} - S_{02}H_{00}}{E_0 - E_2} \approx \left(\frac{1}{E_0 - E_2} \right) S_{02} \quad (A1.33)$$

であるから、まず、 S_{02} について考える。すると、これは、(A1.34)式で与えられる。

$$S_{02} = \langle \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) | \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_d'(1)\bar{\phi}_d'(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) + \phi_d'(1)\bar{\phi}_d'(2)\phi_a'(3)\bar{\phi}_a(4) \} \rangle \quad (A1.34)$$

これを、 S_{01} を求めた時と同じように扱う。すなわち、与えられた Slater 行列式の重なり積分は、それぞれに含まれる MO のうち、異なる部分の積分で与えられることを考えると、(A1.35)式に単純化される。

$$S_{02} = \sqrt{2} \langle \phi_a | \phi_a' \rangle \quad (A1.35)$$

そして、これは、アクセプター-アクセプターの HOMO, LUMO の重なり積分で

ある故、零となる。 すなわち、

$$a_{20} = 0 \quad (A1.36)$$

ψ_0' に寄与する最後の係数, a_{30} を求める。

$$a_{30} = \frac{H_{03} - S_{03}H_{00}}{E_0 - E_3} \propto \left(\frac{1}{E_0 - E_3} \right) S_{03} \quad (A1.37)$$

$$S_{03} = \langle \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \rangle + | \phi_a(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \phi_a(4) \rangle \} \rangle \quad (A1.38)$$

よって、先と同様の取扱いを行なうと、 S_{03} は、(A1.39)式のように求まる。

$$S_{03} = \sqrt{2} \langle \phi_d | \phi_a' \rangle \quad (A1.39)$$

そして、これは、ドナー HOMO と アセトフェノン LUMO の重なり積分を表わしている。 すなわち、一般には、これは零ではない有限の値を与える。

また、(A1.37)式において、Hückel法のように、分子の全波動関数、 ψ_0 と ψ_3 の間において共鳴積分は有限の値として扱おうが、重なりは無視する、という近似を行なうと、 a_{30} は、(A1.40)式で近似される。

$$a_{30} = H_{03} / (E_0 - E_3) \propto -S_{03} / (E_0 - E_3) \quad (A1.40)$$

すなわち、 a_{10} , a_{20} が共に零であったことを思い出せば、摂動後の基底状態、 $\psi_0'(DA)$ は、(A1.41)式で与えられる。

$$\psi_0'(DA) = \psi_0 + \frac{\sqrt{2} H_{03}}{E_0 - E_3} \psi_3 \quad (A1.41)$$

そして、同様に摂動後の $\psi_1'(D^*A)$, $\psi_2'(DA^*)$, $\psi_3'(D^+A^-)$ も算出できる。

以下には、その要点と結果だけを記す。

$$\psi_1'(D^*A) = \psi_1 + a_{01} \psi_0 + a_{21} \psi_2 + a_{31} \psi_3 \quad (A1.42)$$

$$a_{01} = \frac{H_{01} - S_{01}H_{11}}{E_1 - E_0} \propto \left(\frac{-1}{E_1 - E_0} \right) S_{01} = 0 \quad (A1.43)$$

$$a_{21} = \frac{H_{12} - S_{12}H_{11}}{E_1 - E_2} \propto \left(\frac{-1}{E_1 - E_2} \right) S'_{12} \quad (A1.44)$$

$$S_{12} = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \rangle + | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \phi_a(4) \rangle \} \right. \\ &\quad \left. \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \rangle + | \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a'(3) \bar{\phi}_a(4) \rangle \} \right. \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_a(4) | \bar{\phi}_d(4) \bar{\phi}_a'(2) \rangle + \langle \bar{\phi}_d(1) \phi_a(3) | \phi_d(3) \phi_a'(1) \rangle \} \end{aligned}$$

$$= S d a \cdot S d a' \simeq 0 \quad (A1.45)$$

$$a_{31} = \frac{H_{13} - S_{13} H_{11}}{E_1 - E_3} \propto \left(\frac{-1}{E_1 - E_3} \right) \cdot S_{13} \quad (A1.46)$$

$$S_{13} = \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_d'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \right. \\ &\quad \left. \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \right. \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \langle \bar{\phi}_d'(2) | \bar{\phi}_a'(2) \rangle + \langle \phi_d'(1) | \phi_a'(1) \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$= S d a' \quad (A1.47)$$

$$\text{5. 2. } \psi_1'(\mathcal{D}^* A) = \psi_1 + \frac{H d a'}{E_1 - E_3} \psi_3 \quad (A1.48)$$

$$\psi_2'(\mathcal{D} A^*) = \psi_2 + a_{02} \psi_0 + a_{12} \psi_1 + a_{22} \psi_3 \quad (A1.49)$$

$$a_{02} = \frac{H_{02} - S_{02} H_{22}}{E_2 - E_0} \propto \left(\frac{-1}{E_2 - E_0} \right) S_{02} = 0 \quad (A1.50)$$

$$a_{12} = \frac{H_{12} - S_{12} H_{22}}{E_2 - E_1} \propto \left(\frac{-1}{E_2 - E_1} \right) S_{12} \simeq 0 \quad (A1.51)$$

$$a_{22} = \frac{H_{23} - S_{23} H_{22}}{E_2 - E_3} \propto \left(\frac{-1}{E_2 - E_3} \right) S_{23} \quad (A1.52)$$

$$S_{23} = \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a'(4)| + |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a'(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \right. \\ &\quad \left. \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \right. \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \langle \bar{\phi}_d(2) | \bar{\phi}_a(2) \rangle + \langle \phi_d(1) | \phi_a(1) \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$= \langle \phi_d | \phi_a \rangle = S d a \quad (A1.53)$$

$$\text{5. 2. } \psi_2'(\mathcal{D} A^*) = \psi_2 + \frac{H d a}{E_2 - E_3} \psi_3 \quad (A1.54)$$

$$\psi_3'(\mathcal{D}^+ A^-) = \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{13} \psi_1 + a_{23} \psi_2 \quad (A1.55)$$

$$a_{03} = \frac{H_{03} - S_{03} H_{33}}{E_3 - E_0} \propto \left(\frac{-1}{E_3 - E_0} \right) S_{03} \quad (A1.56)$$

$$a_{13} = \frac{H_{13} - S_{13} H_{33}}{E_3 - E_1} \propto \left(\frac{-1}{E_3 - E_1} \right) S_{13} \quad (A1.57)$$

$$a_{23} = \frac{H_{23} - S_{23} H_{33}}{E_3 - E_2} \propto \left(\frac{-1}{E_3 - E_2} \right) S_{03} \quad (A1.58)$$

$$\text{5. 2. } \psi_3'(\mathcal{D}^+ A^-) = \psi_3 + \frac{\sqrt{2} H d a'}{E_3 - E_0} \psi_0 + \frac{H d a'}{E_3 - E_1} \psi_1 + \frac{H d a}{E_3 - E_2} \psi_2 \quad (A1.59)$$

零でない係数のみを残して、擾動後の全波動関数をまとめると、

$$\psi'_0(DA) = \psi_0 + a_{30}\psi_3 \quad (A1.60)$$

$$\psi'_1(D^*A) = \psi_1 + a_{31}\psi_3 \quad (A1.61)$$

$$\psi'_2(DA^*) = \psi_2 + a_{32}\psi_3 \quad (A1.62)$$

$$\psi'_3(D^+A^-) = \psi_3 + a_{03}\psi_0 + a_{13}\psi_1 + a_{23}\psi_2 \quad (A1.63)$$

$$\text{ただし, } a_{ij} = -a_{ji} \quad (A1.64)$$

或いは、

$$\psi'_0(DA) = \psi_0 + \frac{\sqrt{2}Hda'}{E_0 - E_2}\psi_3 \quad (A1.41)$$

$$\psi'_1(D^*A) = \psi_0 + \frac{Hda'}{E_1 - E_3}\psi_3 \quad (A1.48)$$

$$\psi'_2(DA^*) = \psi_0 + \frac{Hda}{E_2 - E_3}\psi_3 \quad (A1.54)$$

$$\psi'_3(D^+A^-) = \psi_3 + \frac{\sqrt{2}Hda'}{E_3 - E_0}\psi_0 + \frac{Hda'}{E_3 - E_1}\psi_1 + \frac{Hda}{E_3 - E_2}\psi_2 \quad (A1.59)$$

と与えられる。

次に、各状態間の遷移に対する遷移モーメントを求める。

まず、無擾動時の、 $\psi_0(DA)$ から、 $\psi_1(D^*A)$, $\psi_2(DA^*)$, $\psi_3(D^+A^-)$ への遷移モーメント、 $\mu_{D \rightarrow D^*}$, $\mu_{A \rightarrow A^*}$, μ_{CT} は、定義に依り以下のようになされる。

$$\mu_{D \rightarrow D^*} = \langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_1 \rangle = M_{01} \quad (A1.65)$$

$$\mu_{A \rightarrow A^*} = \langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_2 \rangle = M_{02} \quad (A1.66)$$

$$\mu_{CT} = \langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_3 \rangle = M_{03} \quad (A1.67)$$

ただし、 $\mathbf{r}$ は考慮している系に含まれる電子の位置ベクトルであり、全電子について、それぞれ計算し、和をとる。

擾動、即ち、軌道間相互作用を考えた後の、各状態間の遷移モーメントを差える。まず、CT-遷移、 $\psi'_0(DA) \rightarrow \psi'_3(D^+A^-)$ に対する遷移モーメント、 M'_{03} を求める。

$$M'_{03} = \langle \psi'_0 | e\mathbf{r} | \psi'_3 \rangle$$

$$= \langle \psi_0 + a_{30} \psi_3 | e_{1r} | \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{13} \psi_1 + a_{23} \psi_2 \rangle$$

$$= \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_3 \rangle + a_{03} \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_0 \rangle + a_{13} \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_1 \rangle$$

$$+ a_{23} \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_2 \rangle + a_{30} \langle \psi_3 | e_{1r} | \psi_3 \rangle + \text{二次項}$$

$$\simeq M_{03} + a_{03} M_{00} + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} + a_{30} M_{33} \quad (A1.68)$$

==2'', a_{03} なる係数について考える。まず, 擾動を差えた後には,

$\psi_0', \psi_1', \psi_2', \psi_3'$ は, 直交している。従って,

$$\langle \psi_0' | \psi_3' \rangle = 0 \quad (A1.69)$$

==2'', ψ_0', ψ_3' を (A1.60), (A1.64) で示すと以下のようになる。

$$\langle \psi_0 + a_{30} \psi_3 | \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{13} \psi_1 + a_{23} \psi_2 \rangle = 0 \quad (A1.70)$$

よって,

$$\begin{aligned} & \langle \psi_0 | \psi_3 \rangle + a_{03} \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + a_{13} \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle + a_{23} \langle \psi_0 | \psi_2 \rangle \\ & + a_{30} \langle \psi_3 | \psi_3 \rangle + a_{30} a_{03} \langle \psi_3 | \psi_0 \rangle + a_{30} a_{13} \langle \psi_3 | \psi_1 \rangle + a_{30} a_{23} \langle \psi_3 | \psi_2 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (A1.71)$$

(A1.71) 式において $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ 及び a_{ij} ($i \neq j$) は, 1より充分小さく, それらこれらの積は, 無視できるものと考えられる。従って, これは, 下のよう近似される。

$$\langle \psi_0 | \psi_3 \rangle + a_{03} + a_{30} = 0 \quad (A1.72)$$

$$\therefore a_{03} = -a_{30} - S_{03} \quad (A1.73)$$

これを, 先の (A1.68) 式に代入すると,

$$M_{03}' = M_{03} - (a_{30} + S_{03}) M_{00} + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} + a_{30} M_{33} \quad (A1.74)$$

$$M_{03}' = (M_{03} - S_{03} M_{00}) + a_{30} (M_{33} - M_{00}) + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} \quad (A1.75)$$

となり, Murrell の式が導かれる。この時, M_{00}, M_{33} は, それぞれ, $\psi_0 (DA), \psi_3 (D^+A^-)$ なる無擾動状態での双極子モーメントとなる。

この (A1.75) 式は Murrell の原報の表記法をそのまま用いているが, これを, より直感的に理解しやすくする為, 記号を書きかえる。すなわち,

遷移モーメント M_{01}, M_{02}, M_{03} は, $\mu_{D \rightarrow D^*}, \mu_{A \rightarrow A^*}, \mu_{CT}$

双極子モーメント M_{00}, M_{33} は, μ_N, μ_E

とする。また、全波動関数の重なり積分 S_{ij} は、各 MO 間の重なり積分に単純化されるので、これを行なう。更に、全波動関数間での交差項 δ_{ij} も、重なり積分 S_{ij} に符号を逆にして比例する量として扱えば、これも各 MO 間での共鳴積分に単純化できる。各 MO 間での重なり積分、共鳴積分は、その MO の添字をつけて表記する。たとえば、 $S_{da'} = \langle \phi_d | \phi_{a'} \rangle$, $\delta_{da'} = \langle \phi_d | \delta | \phi_{a'} \rangle$ (これは、 $S_{da'}$ に符号を逆にして比例する) と表記する。すると Murrell の式、(A1.75) 式は、(A1.75') 式となり、軌道間相互作用を考慮した上での CT-吸収帯の遷移モーメント μ_{CT}' が与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_{CT}' = & (\mu_{CT} - \sqrt{2} S_{da'} \mu_N) + \frac{\sqrt{2} \delta_{da'}}{E_0(DA) - E_3(D^+A^-)} (\mu_E - \mu_N) \\ & + \frac{\delta_{da'}}{E_3(D^+A^-) - E_1(D^*A)} \mu_{D \rightarrow D^*} + \frac{\delta_{da}}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{A \rightarrow A^*} \end{aligned} \quad (A1.75')$$

この式が、§1.2 にあいて、(1.9) 式として記したものである。

また、§3 章では、CT-相互作用が対称禁制となる軌道間での CT-遷移を主として扱っている。以下では、この様な場合について、局在励起吸収帯も含めて述べる。

まず、本気で述べているが、CT-相互作用が対称禁制となる場合、 $S_{03}=0$ となり、従って、これと比例する a_{30} も零となる。よって、この場合、(A1.75) 式は、(A1.76) 式となる。

$$M_{03}' = M_{03} + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} \quad (A1.76)$$

$$\text{従って、} M_{03} = M_{03}' - a_{13} M_{01} - a_{23} M_{02} \quad (A1.77)$$

この時、右局在励起に対する遷移モーメントを考える。

$$\mu_{D \rightarrow D^*} = M_{01}' = \langle \psi_0' | er | \psi_1' \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \psi_0 + a_{30} \psi_3 | \text{er} | \psi_1 + a_{31} \psi_3 \rangle \\
&= \langle \psi_0 | \text{er} | \psi_1 \rangle + a_{31} \langle \psi_0 | \text{er} | \psi_3 \rangle \\
&\quad + a_{30} \langle \psi_3 | \text{er} | \psi_1 \rangle + a_{30} a_{31} \langle \psi_3 | \text{er} | \psi_3 \rangle \quad (\text{A1.78})
\end{aligned}$$

$a_{30} = 0$ 故, (A1.78) 式は, (A1.79) 式となる。

$$M_{01}' = M_{01} + a_{31} M_{03} \quad (\text{A1.79})$$

$= z''$, (A1.69) 式同様 $\langle \psi_1' | \psi_3' \rangle$ を考える。

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1' | \psi_3' \rangle &= \langle \psi_1 + a_{31} \psi_3 | \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{31} \psi_1 + a_{23} \psi_2 \rangle \\
&= \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle + a_{03} \langle \psi_1 | \psi_0 \rangle + a_{13} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + a_{23} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\
&\quad + a_{31} \langle \psi_3 | \psi_3 \rangle + \text{二次項} \\
&\simeq S_{13} + a_{13} + a_{31} \quad (\text{A1.80})
\end{aligned}$$

ψ_1', ψ_3' の直交条件より, (A1.80) 式は零となる故,

$$a_{31} = -(a_{13} + S_{13}) \quad (\text{A1.81})$$

(A1.79) 式に, (A1.77), (A1.80) 式を代入すると,

$$\begin{aligned}
M_{01}' &= M_{01} - (a_{13} + S_{13}) \cdot (M_{03}' - a_{13} M_{01} - a_{23} M_{02}) \\
&\simeq M_{01} - (a_{13} + S_{13}) M_{03}' \quad (\text{A1.82})
\end{aligned}$$

$= z''$, a_{13} は, (A1.57) 式で定義されるように, S_{13} に比べて, かつ = 0 より大きな量であるから, 近似的に (A1.82) 式が成立する。

$$a_{13} + S_{13} \simeq a_{13} \quad (\text{A1.83})$$

この近似は, 別の言い方をすれば, Hückel 法で, となりあわせの原子上にある 3 つの AO について, 共鳴積分 β はとるが, 重なり積分は無視したのと同じ近似である。この場合, (A1.82) 式は更に単純化され, (A1.84) 式となる。

$$M_{01}' = M_{01} - a_{13} M_{03}' \quad (\text{A1.84})$$

同様に, $\mu_{A \rightarrow A^*}$ について求めることも出来る。説明を省き, 式(1)をたどるべく。

$$\begin{aligned}
\mu_{A \rightarrow A^*} &= M_{02}' = \langle \psi_0' | e_{\mathbf{r}} | \psi_2' \rangle \\
&= \langle \psi_0 + a_{30} \psi_3 | e_{\mathbf{r}} | \psi_2 + a_{32} \psi_3 \rangle \\
&= \langle \psi_0 | e_{\mathbf{r}} | \psi_2 \rangle + a_{32} \langle \psi_0 | e_{\mathbf{r}} | \psi_3 \rangle \\
&\quad + a_{30} \langle \psi_3 | e_{\mathbf{r}} | \psi_2 \rangle + a_{30} a_{32} \langle \psi_3 | e_{\mathbf{r}} | \psi_3 \rangle \quad (A1.85)
\end{aligned}$$

$$a_{30} = 0 \text{ 故, } M_{02}' = M_{02} + a_{32} M_{03} \quad (A1.86)$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_3' | \psi_2' \rangle &= \langle \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{13} \psi_1 + a_{23} \psi_2 | \psi_2 + a_{32} \psi_3 \rangle \\
&= \langle \psi_3 | \psi_2 \rangle + a_{03} \langle \psi_0 | \psi_2 \rangle + a_{13} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + a_{23} \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \\
&\quad + a_{32} \langle \psi_3 | \psi_3 \rangle + \text{= 次項} \\
&\simeq S_{32} + a_{23} + a_{32} \quad (A1.87)
\end{aligned}$$

$$\therefore a_{32} = -(a_{23} + S_{32}) \simeq -a_{23} \quad (A1.88)$$

$$\begin{aligned}
M_{02}' &= M_{02} + a_{32} (M_{03}' - a_{13} M_{01} - a_{23} M_{02}) \\
&= M_{02} - a_{23} M_{03}' \quad (A1.89)
\end{aligned}$$

== 2" 注意すべき点は, (A1.79) $\rightarrow$ (A1.84), (A1.86) $\rightarrow$ (A1.89) なる変換において, (A1.79) 式を用いてゐる点である。これは, CT-吸収帯について, 無擾動時の強度を考慮してゐたものを, 擾動後の強度にあまがえたこととなる。

== 2" 行なつた誘導においては, 二次項を無視し, かつ擾動後の波動関数, $\psi_0', \psi_1', \psi_2', \psi_3'$ については, 直交条件は満たすものの, 規格化を行なつてゐない。

== のような, 粗い近似を行なつてゐる限り, 局在励起吸収帯の遷移モメントについては, (A1.79), (A1.86) 式のように与えても, (A1.84), (A1.89) 式のように与えても正しいと言える。

本論文では, より直感に訴ふる表記方法を用ゐることにした。今一度, まとめて記す。

$$M_{03}' = M_{03} + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} \quad (A1.76)$$

$$M_{02}' = M_{02} - a_{23} M_{03}' \quad (A1.90)$$

$$M_{01}' = M_{01} - a_{13} M_{03}' \quad (A1.91)$$

これを基に, (A1.75) 式から, (A1.75') 式に書きかえたと同じ変換する。

この時、ドナー、アクセプター間に軌道間相互作用を考えた時の遷移モーメント、 μ_{01} , μ_{02} を $\mu_{D \rightarrow D^*}$, $\mu_{A \rightarrow A^*}$ と記せば、(A1.76), (A1.90), (A1.91)の各式は、下のよう表記される。

$$\begin{aligned} \mu_{CT}' &= \mu_{CT} + \frac{Hda'}{E_3(D^+A^-) - E_1(D^+A)} \mu_{D \rightarrow D^*} \\ &\quad + \frac{Hda}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{A \rightarrow A^*} \end{aligned} \quad (A1.76')$$

$$\mu_{A \rightarrow A^*}' = \mu_{A \rightarrow A^*} - \frac{Hda}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{CT}' \quad (A1.90')$$

$$\mu_{D \rightarrow D^*}' = \mu_{D \rightarrow D^*} - \frac{Hda'}{E_3(D^+A^-) - E_1(D^+A)} \mu_{CT}' \quad (A1.91')$$

付録 1. の参考文献

(A1.75)式は、J. N. Murrell, J. Am. Chem. Soc., 81, 5037 (1959) において導びかれているものである。Slater行列式についての取扱いは、菊池修, "分子軌道法 電子計算機によるその応用" 講談社 (1971) の1章を参考にして行なった。

付録 2 Hückel MO

本論文で扱ったドナー、アクセプター（クロモフォア）のうち、炭化水素については、Hückel法に従って、MOを求める限り、縮重軌道以外は必ず同じ結果を与える^{*1}。しかしながら、ハテロ原子を含む分子については、これ

に対する10うメーターを見積り、計算を行なうのが普通である。この、10うメーターとしては、幾種が提出されており、従って、そのうちの、どの10うメーターを用いるかによって、計算結果は若干異なってくる。

そこで、本論文で使用した10うメーターを明らかにする為、付録として、ハテロ原子を含む分子について、その10うメーターと計算結果を記した。10うメーターは、Van-Catledgeの論文から引用した^{*2}。ただし、この論文には、ニトリルの場合、素原子に対する10うメーターが与えられていないので、これについては、Pataiの成書を引用した^{*3}。

具体的な計算方法としては、マイクログンピューター、CASIO FP-1100を用い、Jacobi法により永年方程式を解いた。この時、内部19桁演算を行ない、また、非対角項の打ち切り限界は、 1×10^{-12} とした。プログラムは、FORTRANで書かれた、Kikuchiによるもの^{*4}を、ほぼそのまま、BASICに変換したものを用いた。ただし、縮重軌道を持つ分子については、適当な点群を仮定し、各表現に属する対称関数ごとに、永年方程式を解く方法をとった^{*5}。

以下、各分子について計算結果を列挙する。計算結果として与えられるエネルギー準位については、各MOのそれを、

$$E = \alpha + x\beta$$

ただし、 α : 炭素 2p-AOのクーロン積分
 β : C=Cの共鳴積分 (< 0)

と与えた時の、 x で記した。すなわち、 x が正に大きい程、安定な準位を持つMOとなる。

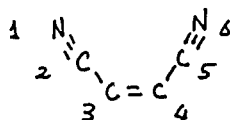
1,2-Dicyanoethylene

Used parameter

$$\alpha_N = \alpha + \beta$$

$$\beta_{CN} = 1.2\beta$$

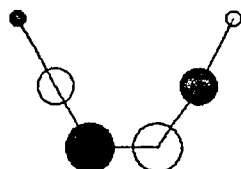
Notation of atoms



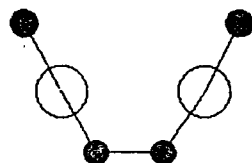
Energy and AO coefficients

	MO 1	MO 2	MO 3	MO 4	MO 5	MO 6
ENERGY	2.14012	1.91564	1.00000	-0.12852	-1.14012	-1.78712
COEFFICIENTS						
AO 1	0.43877	0.55036	0.45268	0.40496	0.32025	0.18196
AO 2	0.41688	0.41935	-0.00000	-0.38084	-0.57115	-0.42262
AO 3	0.36564	0.14403	-0.54321	-0.43700	0.26688	0.53692
AO 4	0.36564	-0.14403	-0.54321	0.43700	0.26688	-0.53692
AO 5	0.41688	-0.41935	-0.00000	0.38084	-0.57115	-0.42262
AO 6	0.43877	-0.55036	0.45268	-0.40496	0.32025	-0.18196

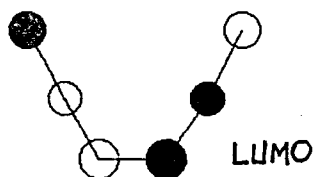
MO 6 ENERGY -1.78712



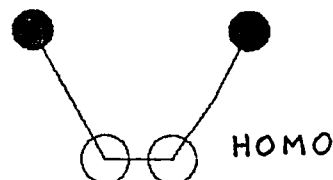
MO 5 ENERGY -1.14012



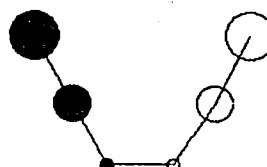
MO 4 ENERGY -0.12852



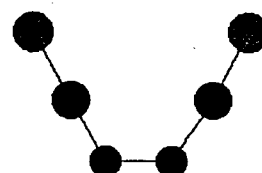
MO 3 ENERGY 1.00000



MO 2 ENERGY 1.91564



MO 1 ENERGY 2.14012



- *1 そのような計算結果をまとめた図書として、たとえば; C.A.Coulson, F.R.S, and A.Streitwieser, Jr. "Dictionary of π -Electron Calculations" W.H. Freeman and Company
- *2 F.A. Van-Catledge, J. Org. Chem., 45, 4801 (1980)
- *3 L.R. Melby "The Chemistry of the Cyano Group" Edited by Z. Rappaport, Interscience Publishers (1970) Chapt. 10
- *4 菊池修 "分子軌道法 電子計算機によるその応用" 講談社 (1971) 中2章
- *5 J.D. Roberts 著, 湯川, 三川, 伊藤 訳 "分子軌道法計算入門" 丸川書店 (1965) 中4章

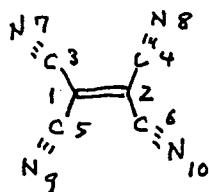
Tetracyanoethylene, TCNE

Used parameter

$$\alpha_N = \alpha + \beta$$

$$\beta_{CN} = 1.2\beta$$

Notation of atoms



Energy and AO coefficients

	MO 1	MO 2	MO 3	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7	MO 8
ENERGY	2.42094	2.24099	1.80000	1.80000	1.00000	0.12658	-0.80000	-0.80000

COEFFICIENTS

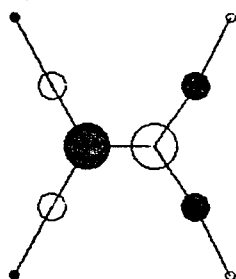
AO 1	0.42800	0.20613	0.00000	0.00000	0.45750	0.42015	0.00000	0.00000
AO 2	0.42800	-0.20613	0.00000	0.00000	0.45750	-0.42015	0.00000	0.00000
AO 3	0.30408	0.31341	0.27735	0.27735	-0.00000	0.23667	-0.41603	-0.41603
AO 4	0.30408	-0.31341	0.27735	-0.27735	-0.00000	-0.23667	-0.41603	0.41603
AO 5	0.30408	0.31341	-0.27735	-0.27735	-0.00000	0.23667	0.41603	0.41603
AO 6	0.30408	-0.31341	-0.27735	0.27735	-0.00000	-0.23667	0.41603	-0.41603
AO 7	0.25680	0.36129	0.41603	0.41603	-0.38125	-0.32516	0.27735	0.27735
AO 8	0.25680	-0.36129	0.41603	-0.41603	-0.38125	0.32516	0.27735	-0.27735
AO 9	0.25680	0.36129	-0.41603	-0.41603	-0.38125	-0.32516	-0.27735	-0.27735
AO 10	0.25680	-0.36129	-0.41603	0.41603	-0.38125	0.32516	-0.27735	0.27735

	MO 9	MO 10
ENERGY	-1.42094	-2.16757

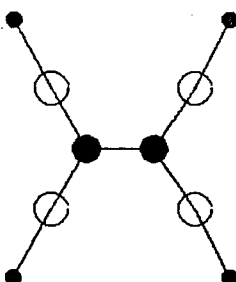
COEFFICIENTS

AO 1	0.32790	0.53008
AO 2	0.32790	-0.53008
AO 3	-0.39691	-0.30945
AO 4	-0.39691	0.30945
AO 5	-0.39691	-0.30945
AO 6	-0.39691	0.30945
AO 7	0.19674	0.11723
AO 8	0.19674	-0.11723
AO 9	0.19674	0.11723
AO 10	0.19674	-0.11723

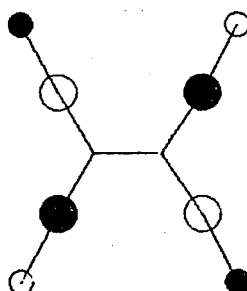
MO 10 ENERGY -2.16757



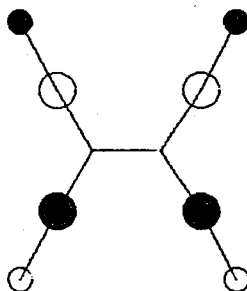
MO 9 ENERGY -1.42094



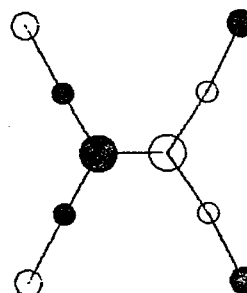
MO 8 ENERGY -0.80000



MO 7 ENERGY -0.80000

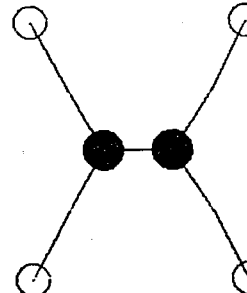


MO 6 ENERGY 0.12658



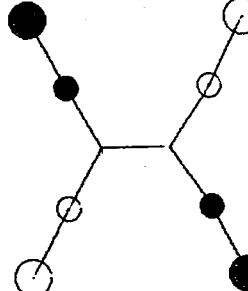
LUMO

MO 5 ENERGY 1.00000

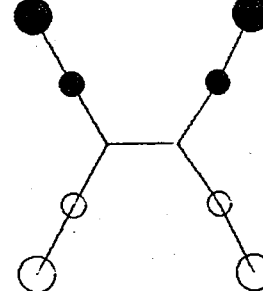


HOMO

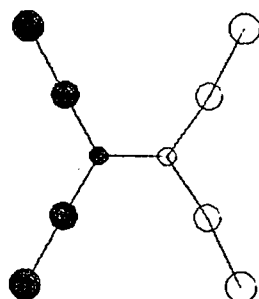
MO 4 ENERGY 1.80000



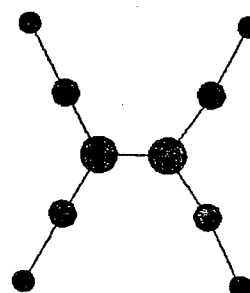
MO 3 ENERGY 1.80000



MO 2 ENERGY 2.24093



MO 1 ENERGY 2.42094



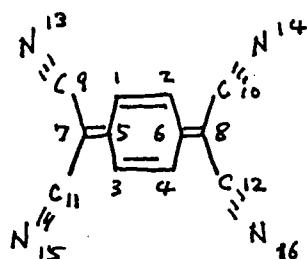
Tetracyanoquinodimethane TCNQ

Used parameter

$$\alpha_N = \alpha + \beta$$

$$\beta_{CN} = 1.2\beta$$

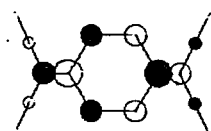
Notation of atoms



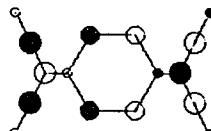
Energy and AO coefficients

	MO 1	MO 2	MO 3	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7	MO 8
ENERGY	2.41811	2.29206	1.91768	1.80000	1.80000	1.34293	1.00000	0.62139
COEFFICIENTS								
AO 1	0.22802	0.06294	0.30224	0.00000	0.00000	0.19556	0.50000	0.19782
AO 2	0.22802	-0.06294	0.30224	0.00000	0.00000	-0.19556	0.50000	0.19782
AO 3	0.22802	0.06294	0.30224	0.00000	0.00000	0.19556	-0.50000	0.19782
AO 4	0.22802	-0.06294	0.30224	0.00000	0.00000	-0.19556	-0.50000	0.19782
AO 5	0.32336	0.20721	0.27736	0.00000	0.00000	0.45819	0.00000	-0.07490
AO 6	0.32336	-0.20721	0.27736	0.00000	0.00000	-0.45819	0.00000	-0.07490
AO 7	0.32588	0.34905	-0.07259	0.00000	0.00000	0.22423	0.00000	-0.44217
AO 8	0.32588	-0.34905	-0.07259	0.00000	0.00000	-0.22423	0.00000	-0.44217
AO 9	0.23233	0.29642	-0.20828	0.27735	0.27735	-0.07853	0.00000	-0.09993
AO 10	0.23233	-0.29642	-0.20828	0.27735	-0.27735	0.07853	0.00000	-0.09993
AO 11	0.23233	0.29642	-0.20828	-0.27735	-0.27735	-0.07853	0.00000	-0.09993
AO 12	0.23233	-0.29642	-0.20828	-0.27735	0.27735	0.07853	0.00000	-0.09993
AO 13	0.19659	0.27530	-0.27235	0.41603	0.41603	-0.27474	0.00000	0.31673
AO 14	0.19659	0.27530	-0.27235	0.41603	-0.41603	0.27474	0.00000	0.31673
AO 15	0.19659	0.27530	-0.27235	-0.41603	-0.41603	-0.27474	0.00000	0.31673
AO 16	0.19659	-0.27530	-0.27235	-0.41603	0.41603	0.27474	0.00000	0.31673
	MO 9	MO 10	MO 11	MO 12	MO 13	MO 14	MO 15	MO 16
ENERGY	0.23160	-0.80000	-0.80000	-0.33241	-1.00000	-1.55010	-2.02477	-2.31655
COEFFICIENTS								
AO 1	0.21302	0.00000	0.00000	0.23730	0.50000	0.26861	0.10591	0.30045
AO 2	-0.21302	0.00000	0.00000	0.23730	-0.50000	-0.26861	0.10591	-0.30045
AO 3	0.21302	0.00000	0.00000	0.23730	-0.50000	0.26861	0.10591	0.30045
AO 4	-0.21302	0.00000	0.00000	0.23730	0.50000	-0.26861	0.10591	-0.30045
AO 5	0.26236	0.00000	0.00000	-0.45856	0.00000	-0.14776	-0.32034	-0.39555
AO 6	-0.26236	0.00000	0.00000	-0.45856	0.00000	0.14776	-0.32034	0.39555
AO 7	-0.36528	0.00000	0.00000	-0.04703	0.00000	-0.30817	0.43681	0.31542
AO 8	0.36528	0.00000	0.00000	-0.04703	0.00000	0.30817	0.43681	-0.31542
AO 9	-0.17348	-0.41603	-0.41603	0.25121	0.00000	0.31272	-0.28205	-0.16757
AO 10	0.17348	-0.41603	0.41603	0.25121	0.00000	-0.31272	-0.28205	0.16757
AO 11	-0.17348	0.41603	0.41603	0.25121	0.00000	0.31272	-0.28205	-0.16757
AO 12	0.17348	0.41603	-0.41603	0.25121	0.00000	-0.31272	-0.28205	0.16757
AO 13	0.27092	0.27735	0.27735	-0.15600	0.00000	-0.14716	0.11190	0.06063
AO 14	-0.27092	0.27735	-0.27735	-0.15600	0.00000	0.14716	0.11190	-0.06063
AO 15	0.27092	-0.27735	-0.27735	-0.15600	0.00000	-0.14716	0.11190	0.06063
AO 16	-0.27092	-0.27735	0.27735	-0.15600	0.00000	0.14716	0.11190	-0.06063

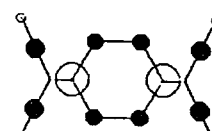
MO 16 ENERGY -2.31655



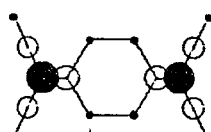
MO 14 ENERGY -1.55010



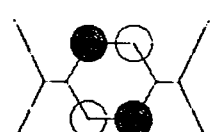
MO 12 ENERGY -0.93241



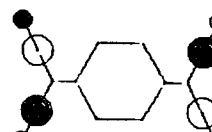
MO 15 ENERGY -2.02477



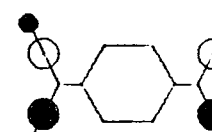
MO 13 ENERGY -1.00000



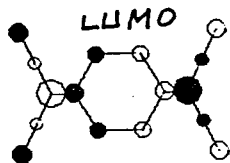
MO 11 ENERGY -0.80000



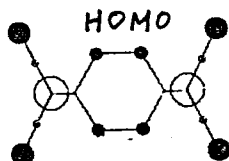
MO 10 ENERGY -0.80000



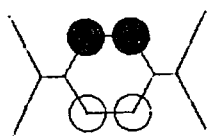
MO 9 ENERGY 0.23160



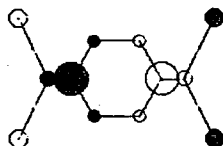
MO 8 ENERGY 0.62139



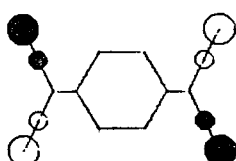
MO 7 ENERGY 1.00000



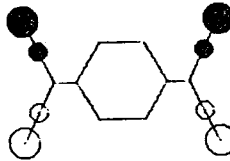
MO 6 ENERGY 1.34299



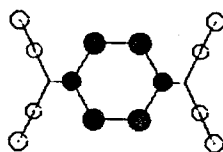
MO 5 ENERGY 1.00000



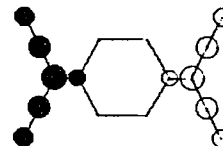
MO 4 ENERGY 1.00000



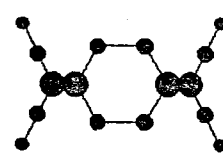
MO 3 ENERGY 1.91768



MO 2 ENERGY 2.29206



MO 1 ENERGY 2.41811

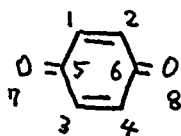
*p*-Benzoquinone

Used parameter

$$\alpha_0 = \alpha + 0.97\beta$$

$$\beta_{C=O} = 1.06\beta$$

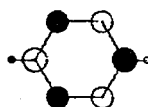
Notation of atoms



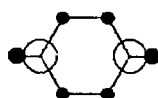
Energy and AO coefficients

	MO 1	MO 2	MO 3	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7	MO 8
ENERGY	2.32998	1.89914	1.00000	0.98073	0.20174	-1.00000	-1.34070	-2.13088
COEFFICIENTS								
AO 1	0.32130	0.15305	0.50000	0.29806	0.28413	0.50000	0.24068	0.38189
AO 2	0.32130	-0.15305	0.50000	0.29806	-0.28413	-0.50000	0.24068	-0.38189
AO 3	0.32130	0.15305	-0.50000	0.29806	0.28413	-0.50000	0.24068	0.38189
AO 4	0.32130	-0.15305	-0.50000	0.29806	-0.28413	0.50000	0.24068	-0.38189
AO 5	0.42732	0.44373	0.00000	-0.00574	0.34145	0.00000	-0.56335	-0.43188
AO 6	0.42732	-0.44373	0.00000	-0.00574	-0.34145	0.00000	-0.56335	0.43188
AO 7	0.33306	0.50622	0.00000	-0.56770	-0.47111	-0.00000	0.25843	0.14763
AO 8	0.33306	-0.50622	0.00000	-0.56770	0.47111	-0.00000	0.25843	-0.14763

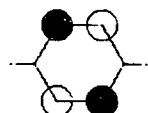
MO 8 ENERGY -2.13088



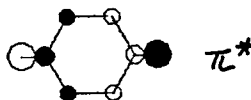
MO 7 ENERGY -1.34070



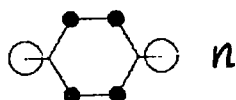
MO 6 ENERGY -1.00000



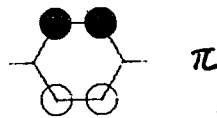
MO 5 ENERGY 0.20174



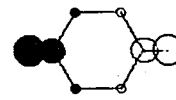
MO 4 ENERGY 0.98073



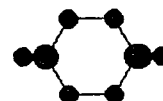
MO 3 ENERGY 1.00000



MO 2 ENERGY 1.89914



MO 1 ENERGY 2.32998



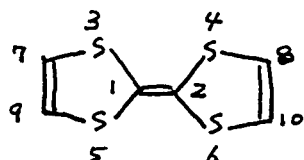
Tetrathiafulvalene TTF

Used parameter

$$\alpha_s = \alpha + 1.11\beta$$

$$\beta_{cs} = 0.69\beta$$

Notation of atoms



Energy and AO coefficients

	MO 1	MO 2	MO 3	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7	MO 8
ENERGY	2.25138	1.94022	1.31561	1.31561	1.00000	0.57978	-0.14138	-1.20561

COEFFICIENTS

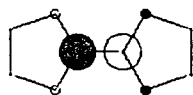
AO 1	0.39875	0.18277	0.00000	0.00000	0.40825	0.21630	0.41753	0.00000
AO 2	0.39875	-0.18277	0.00000	0.00000	0.40825	-0.21630	0.41753	0.00000
AO 3	0.36153	0.38940	0.47918	0.47918	-0.00000	0.24761	-0.34533	0.14279
AO 4	0.36153	-0.38940	0.47918	-0.47918	-0.00000	-0.24761	-0.34533	0.14279
AO 5	0.36153	0.38940	-0.47918	-0.47918	-0.00000	0.24761	-0.34533	-0.14279
AO 6	0.36153	-0.38940	-0.47918	0.47918	-0.00000	-0.24761	-0.34533	-0.14279
AO 7	0.19938	0.28577	0.14279	0.14279	-0.40825	-0.40657	0.20876	-0.47918
AO 8	0.19938	-0.28577	0.14279	-0.14279	-0.40825	-0.40657	0.20876	-0.47918
AO 9	0.19938	0.28577	-0.14279	-0.14279	-0.40825	-0.40657	0.20876	0.47918
AO 10	0.19938	-0.28577	-0.14279	0.14279	-0.40825	-0.40657	0.20876	0.47918

	MO 9	MO 10
ENERGY	-1.20561	-1.41000

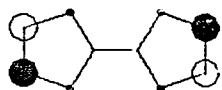
COEFFICIENTS

AO 1	0.00000	0.64793
AO 2	0.00000	-0.64793
AO 3	0.14279	-0.19250
AO 4	-0.14279	0.19250
AO 5	-0.14279	-0.19250
AO 6	0.14279	0.19250
AO 7	-0.47918	0.05511
AO 8	0.47918	-0.05511
AO 9	0.47918	0.05511
AO 10	-0.47918	-0.05511

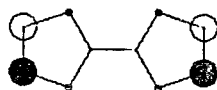
MO 10 ENERGY -1.41000



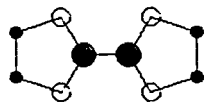
MO 9 ENERGY -1.20561



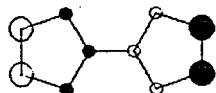
MO 8 ENERGY -1.20561



MO 7 ENERGY -0.14138

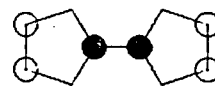


MO 6 ENERGY 0.57978

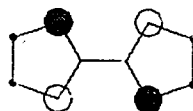


HOMO

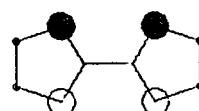
MO 5 ENERGY 1.00000



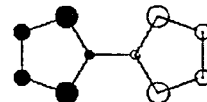
MO 4 ENERGY 1.31561



MO 3 ENERGY 1.31561



MO 2 ENERGY 1.94022



MO 1 ENERGY 2.25138



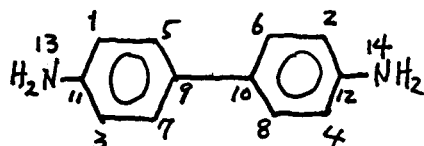
Benzidine

Used parameter

$$\alpha_N = \alpha + 1.37\beta$$

$$\beta_{CN} = 0.89\beta$$

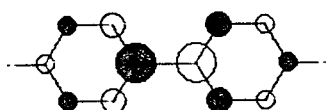
Notation of atoms



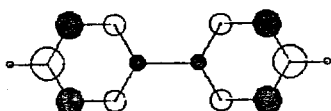
Energy and AO coefficients

	MO 1	MO 2	MO 3	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7	MO 8
ENERGY	2.36924	2.20967	1.89912	1.43610	1.00000	1.00000	0.87228	0.44931
COEFFICIENTS								
AO 1	0.22481	0.24625	0.05549	0.17890	0.35355	0.35355	0.29694	0.21297
AO 2	0.22481	-0.24625	0.05549	-0.17890	0.35355	-0.35355	0.23694	-0.21297
AO 3	0.22481	0.24625	0.05549	0.17890	-0.35355	-0.35355	0.23694	0.21297
AO 4	0.22481	-0.24625	0.05549	-0.17890	0.35355	0.35355	0.01796	-0.22913
AO 5	0.24743	0.15521	-0.17060	0.29085	0.35355	-0.35355	0.01796	0.22913
AO 6	0.24743	-0.15521	-0.17060	0.29085	-0.35355	-0.35355	0.01796	-0.22913
AO 7	0.24743	0.15521	-0.17060	0.29085	-0.35355	0.35355	0.01796	0.22913
AO 8	0.24743	-0.15521	-0.17060	0.29085	0.35355	0.35355	-0.01796	-0.22913
AO 9	0.36141	0.09671	-0.37947	0.23878	0.00000	0.00000	-0.28127	-0.31606
AO 10	0.36141	-0.09671	-0.37947	0.23878	0.00000	0.00000	-0.28127	0.31606
AO 11	0.28519	0.30892	0.27597	-0.03392	0.00000	0.00000	0.24105	0.32495
AO 12	0.28519	-0.30892	0.27597	-0.03392	0.00000	0.00000	0.24105	-0.32495
AO 13	0.25402	0.41223	0.46420	-0.45677	0.00000	0.00000	-0.43103	-0.31432
AO 14	0.25402	-0.41223	0.46420	0.45677	0.00000	0.00000	-0.43103	0.31432
	MO 9	MO 10	MO 11	MO 12	MO 13	MO 14		
ENERGY	-0.81872	-1.00000	-1.00000	-1.43081	-1.95191	-2.29488		
COEFFICIENTS								
AO 1	0.08771	0.35355	0.35355	0.25607	0.31704	0.21546		
AO 2	0.08771	-0.35355	-0.35355	-0.25607	0.31704	-0.21546		
AO 3	0.08771	-0.35355	-0.35355	0.25607	0.31704	0.21546		
AO 4	0.08771	0.35355	0.35355	-0.25607	0.31704	-0.21546		
AO 5	0.31219	-0.35355	-0.35355	0.07973	-0.24878	0.28716		
AO 6	0.31219	-0.35355	0.35355	-0.07973	-0.24878	0.28716		
AO 7	0.31219	0.35355	0.35355	0.07973	-0.24878	0.28716		
AO 8	0.31219	0.35355	-0.35355	-0.07973	-0.24878	0.28716		
AO 9	-0.34330	0.00000	0.00000	0.37016	0.16856	0.44353		
AO 10	-0.34330	0.00000	0.00000	0.37016	0.16856	-0.44353		
AO 11	-0.38400	0.00000	0.00000	0.44612	-0.37006	0.20730		
AO 12	-0.38400	0.00000	0.00000	0.44612	-0.37006	-0.20730		
AO 13	0.15615	0.00000	0.00000	0.14176	0.09915	0.05034		
AO 14	0.15615	0.00000	0.00000	-0.14176	0.09915	-0.05034		

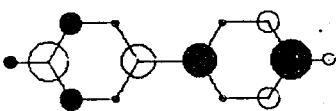
MO 14 ENERGY -2.29488



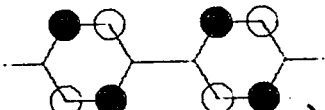
MO 13 ENERGY -1.95191



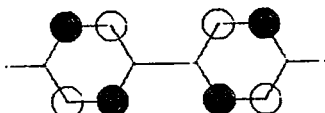
MO 12 ENERGY -1.43081



MO 11 ENERGY -1.00000



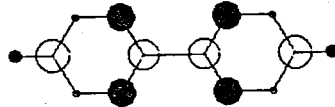
MO 10 ENERGY -1.00000



degenerate

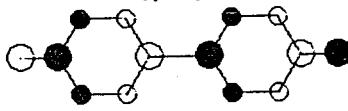
MO 9 ENERGY -0.81872

LUMO

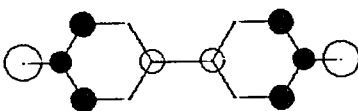


MO 8 ENERGY 0.44931

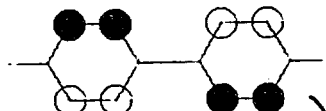
HOMO



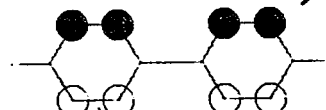
MO 7 ENERGY 0.87228



MO 6 ENERGY 1.00000

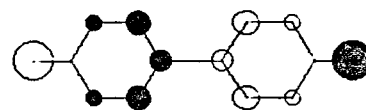


MO 5 ENERGY 1.00000

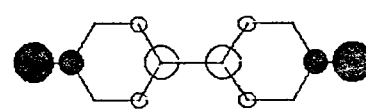


degenerate

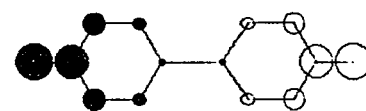
MO 4 ENERGY 1.43610



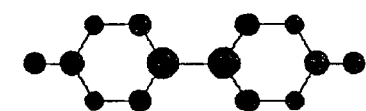
MO 3 ENERGY 1.89912



MO 2 ENERGY 2.20967

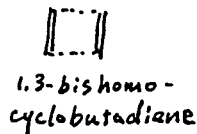
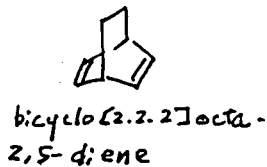


MO 1 ENERGY 2.36324



付録 3. 1,3-ビスホモシクロブタジエンの Hückel MO

ビシクロ [2.2.2] オクタ-2,5-ジエン 1 番 A0 上の係数を求める目的であるが、 π -系だけを見れば、これは、1,3-ビスホモシクロブタジエンと等価である。前者においては、ふたつのエチレンの p -軌道は平行ではなく、架橋側より、その反対側で、より大きく重なる。



2 いる。しかし、このような事情は、HMO 近似下では考慮する必要はない。

そこで、1,3-ビスホモシクロブタジエンの HMO を解く。

(Table-A3.1) Character table

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	transition moment
A_1	+1	+1	+1	+1	x
A_2	+1	+1	-1	-1	
B_1	+1	-1	+1	-1	x
B_2	+1	-1	-1	+1	y

そこで、普通に Hückel 法に従って、解く。

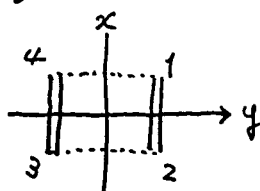
うとすると、四次の行列を展開していかなくともなるが、係数を求めればよいとい

う目的の為に煩雑となる。

簡単化する方法を用いることにする。

書等^{*1}を参照された。

今回用いた指標の表は、Table A3.1 のとおりである^{*2}。



notation of atoms

教科書に従って、まず原子の番号付けを左のように行ない、これらが、各対称操作によって、どのように移動するかをまとめる。

で扱った化合物にあわせて、 C_{2v} を仮定する。

それにそって、上のようにとおく。

は、Table-A3.2 のようになる。

*1 たとえば、J.D. Roberts 著、湯川、三川、伊藤、訳 "分子軌道法計算入門" 丸川 (1965) 第4章

*2 H.H. Jaffé and M. Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy" John Wiley and Sons, Inc., (1962) p.599, 以下、H. Eyring, T. L. Walter and G. E. Kimball "Quantum Chemistry" John Wiley & Sons, Inc., (1944) p.384

(Table-A3.2) Conversion of AOs

operation original AO	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
χ_1	χ_1	χ_3	χ_4	χ_2
χ_2	χ_2	χ_4	χ_3	χ_1
χ_3	χ_3	χ_1	χ_2	χ_4
χ_4	χ_4	χ_2	χ_1	χ_3
number of atoms converted to itself	4	0	0	0

この表の最下段, 対称操作による

2 も位置をかわる。原子数から,

右表現, A_1, A_2, B_1, B_2 に属する対称

関数が求まる。すなわち, A_1 ,

A_2, B_1, B_2 , 各々に, 4 つの

対称関数が属する = とがわかる。

Table-A3.2 と, 指標の表から, 右表

現に属する対称関数を求めると, (A3.1)式に示した, 四つの式が出る。

$$\begin{aligned}
 A_1 \quad \phi_4 &= \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4) \\
 A_2 \quad \phi_3 &= \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4) \\
 B_1 \quad \phi_2 &= \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4) \\
 B_2 \quad \phi_1 &= \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4)
 \end{aligned} \quad (A3.1)$$

ただし, ϕ_i : 規格化された MO ($i=1, 2, 3, 4$)
 χ_j : 炭素 2p-AO ($j=1, 2, 3, 4$)

すなわち, すべての MO において, すべての AO 係数の絶対値は, 0.5 と
なる。

次に, ホモ共役部分 (前頁の図で, 点線で示した所) の共鳴積分を β' ($\beta < \beta' < 0$) とおいて, 各 MO のエネルギー準位を
計算すると, $E_i = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$ 故に,

$$\begin{aligned}
 \phi_4 \quad E_4 &= \alpha + (\beta + \beta') \\
 \phi_3 \quad E_3 &= \alpha - (\beta + \beta') \\
 \phi_2 \quad E_2 &= \alpha - (\beta - \beta') \\
 \phi_1 \quad E_1 &= \alpha - (\beta + \beta')
 \end{aligned} \quad (A3.2)$$

と求まる。これを対称性の表示と共に図示する

と, 右図のようになる。この時, 対称性をいとは,

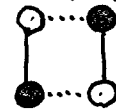
xz , 及び yz -面に対する, 対称 (S), 反対称 (A) と共

に, 点群 C_{2v} における表現 (対称関数の表現であって

これを作る時に用いた表現ではない) を記した。

representation Energy and phase

$a_2 (AA)$ $\alpha - (\beta + \beta')$



$b_1 (SA)$ $\alpha - (\beta - \beta')$
[LUMO]



$b_2 (AS)$ $\alpha + (\beta - \beta')$
[HOMO]



$a_1 (SS)$ $\alpha + (\beta + \beta')$



この計算からわかるとうり, 1,3-ビニルシクロブタジエンに於いては,
HOMO $\rightarrow$ LUMO なる電子遷移は対称禁制となる*3

更に, HOMO (b_2) $\rightarrow$ next LUMO (a_2) 及び next HOMO (a_1) $\rightarrow$ LUMO (b_1)
なる遷移は, x-軸方向に同極した許容遷移となる。そして, これは,
同じ方向に同極してゐる為, 遷移として組み合わせ(相互作用しあふ) =
とになる。

*3

*2, p441 参照.

付録 4. 溶液中での蛍光スペクトルについて.

蛍光スペクトルの測定には, 日立 650-0178形蛍光光度計データ処理部を付属した日立 650-40形分光蛍光光度計を用いた。この光度計においては, 光源としてのキセノンランプ, 及び, 励起側分光器の波長特性, ならびに, 光電子増倍管の波長特性を補正する。Table にまとめた測定結果のうち, *の印を付した値は, 上の補正を行なった値である。また, 使用した溶媒による散乱光等を除く為, 試料溶液の蛍光から, 溶媒のみの蛍光を差し引いた。差スペクトルの測定を行なった。Table 中, +の印を

(Table) Absorption maximum of CT-band(ν_a) and emission maximum(ν_{fl})

in $[kcm^{-1}]$

$$\Delta\nu = \nu_a + \nu_{fl}$$

Sample	Solvent			CH ₂ Cl ₂			THF			EtOH		
	Hexane											
	ν_a	ν_{fl}	$\Delta\nu$	ν_a	ν_{fl}	$\Delta\nu$	ν_a	ν_{fl}	$\Delta\nu$	ν_a	ν_{fl}	$\Delta\nu$
 64	---	---	---	---	---	---	---	---	---	no CT-band	nonfluorescent	
 53a	---	---	---	---	---	---	---	---	---	37.6 sh	nonfluorescent	
 53b	34.5	23.4	11.1	32.6	21.4	11.2	33.3	21.6	11.7	33.0	19.6	13.4
 54a	33.1	25.1	8.0	31.7	21.9	9.8	31.8	21.7	10.1	31.7	20.8	10.9
 54b	28.7	23.8 ⁺⁺	4.9	27.2	19.1 [*]	8.1	27.8	19.1 [*]	8.7	27.5	18.5 [*]	9.0
 55a	---	---	---	30.8	22.3	8.5	---	---	---	31.8	21.4	10.4
 55b	---	---	---	---	---	---	---	---	---	29.7	18.7	11.0
 57	34.5 sh	27.9	6.6	33.0	23.8	9.2	---	---	---	---	---	---
 63	---	---	---	28.7	22.2	6.5	29.2	23.0	6.2	---	---	---
 61	30.3	26.6	3.7	28.9	21.5	7.4	29.4	22.7	6.7	29.2	19.6	9.6
 65	---	---	---	??	nonfluorescent	---	---	---	---	??	nonfluorescent	---

---; not measured

付した値は、この溶媒補正を行な、正しいものを示す。

Table に示した測定結果について、更に注釈を加える。

一般に励起光の波長は、 α -CT吸収帯の吸収極大点付近とした。ただし、アウセマツ-クロモフォアのみを持つ色素については、その局在励起吸収極大波長で励起した。また、53a, 64については、上述の方法で蛍光を抽出できなかったもので、更に励起光として、合光したもののではなく、キセノンランプから得られる白色光による励起を行なったが、蛍光は観測されなかった。

試料溶液の濃度は、蛍光を発するものについては、吸収スペクトルにおいて、 α -CT吸収帯が、光路1cmのセルを用いて、吸光度1程度となる濃度($10^{-3} \sim 10^{-4}$ Mol/l)が、或いは、更に希薄なものを用いた。53a, 64については、更に濃い溶液を用いた。

Tetracyanide, 65については、最長波長吸収帯に対応する励起光を照射したところ、蛍光が観測されたが、この蛍光を用いた励起スペクトルは、吸収スペクトルと対応しなかった。エタール中で、くり返し蛍光スペクトルを測定すると、この蛍光の強度は経時変化的に増大した。従って、この蛍光は、発光のもののではなく、その光分解物からのものと思われる。

また、蛍光を発する試料については、その励起スペクトルを測定した。その結果、CT吸収帯に対する波長領域にはすべて、励起スペクトルが現われたものの、アウセマツ-クロモフォア局在励起吸収帯に対応する領域には、励起スペクトルは強度を持たなかった。ただし、55a, 55b, 57, 63, 61については、ドナー、アウセマツ-両クロモフォアの局在励起吸収帯が重なりあっており、励起スペクトルも、この領域で強度を持った。この時、CT吸収帯と、局在励起吸収帯の強度比を見ると、励起スペクトルにおいてより、吸収スペクトルにおいて、局在励起吸収帯の相対強度は大きかった。このことは、アウセマツ-クロモフォアのみを持つ色素が、蛍光を示さないことと対応しているものと考えられる。