

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

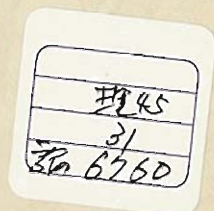
架橋系分子内電荷移動化合物の 合成と性質

—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 をアクセプトーとする化合物	21
§2.3 ジシア / エタレン をアクセプトーとする化合物	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 電子スピンクトルの帰属	58
3.1.1 TCNQ をアクセプトーとする化合物	58
3.1.2 キノン をアクセプトーとする化合物	60
3.1.3 ジシア / エタレン をアクセプトーとする化合物 (CT-transition for symmetry forbidden CT-interaction)	63
3.1.4 ジシア / エタレン をアクセプトーとする化合物 (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 偏光スピ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

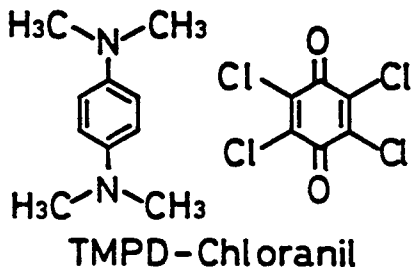
第1章 序

§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ゝれに対する理論的解釈は、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-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-フェニレンジアミン(TMPD) -



ラメチル-p-フェニレンジアミン(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-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、 μ とつ錯体を作っている。

オニに、この錯体は、両成分若に、それぞれの計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

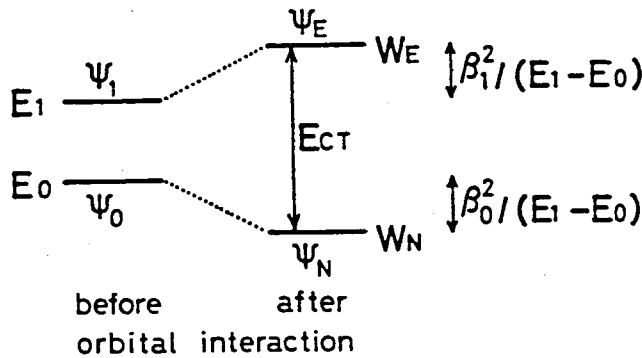
この式をもとに、各状態のエネルギーを求めると、(1.2) 式のようになる。

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

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

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

H : ドナー, アクセプターを含む, 系全体に対する
ハミルトニアン



(Fig.-1.1) Schematic Representation of orbital interaction

(1.2)式で与えられる関係を
図示すると, Fig.-1.1のようにな
る。これを見ればわかるよう
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
するようになる。これが, 錯
体形成の推進力, CT-forceで
ある。

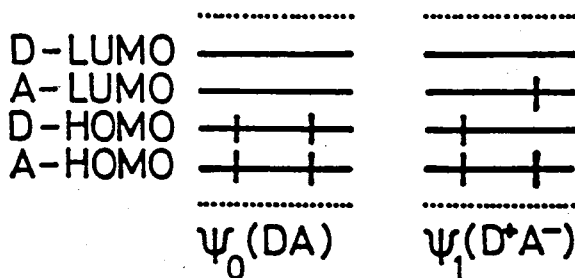
次に, CT-吸収帯と呼ばれる錯体形成に伴な, て生じる新たな電子遷移の
遷移エネルギーについて述べる。全波動関数を用いて求めると, それは,
 ψ_N, ψ_E のエネルギー差であるから,

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

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,

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

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, 各々の
波動関数と言う, ドナー HOMO

→アウセプト - 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。¹⁶⁾

実験値として f の吸収帯の強度は、面積強度として与えられ、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
 N : Avogadro数
 c : 光速
 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 f は、遷移の始状態、終状態の全波動関数が、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。

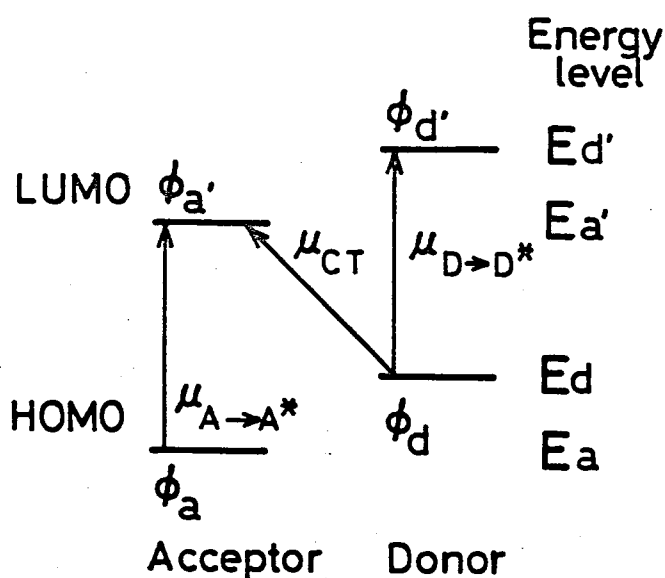
1.6) H.H.Jaffé and M.Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy" John Wiley and Sons., Inc, New York(1962) p.115

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。

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

更に付け加えれば、遷移モーメント M_{if} について、それと $\psi_i = \psi_f$, 即ち、ひとり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、基本とうり、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にまとめたいのを用いる。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



"a" 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、下のように表記することにす。すなわち
ドナー-HOMO \rightarrow ドナー-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

1.7) J.N.Murrell, J. Am. Chem. Soc., 81, 5037 (1959)

アクセプター-HOMO → 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 → 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 μ_N , 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。また式の誘導に因しては, 原報¹⁷⁾ 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¹⁷⁾ 中にも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

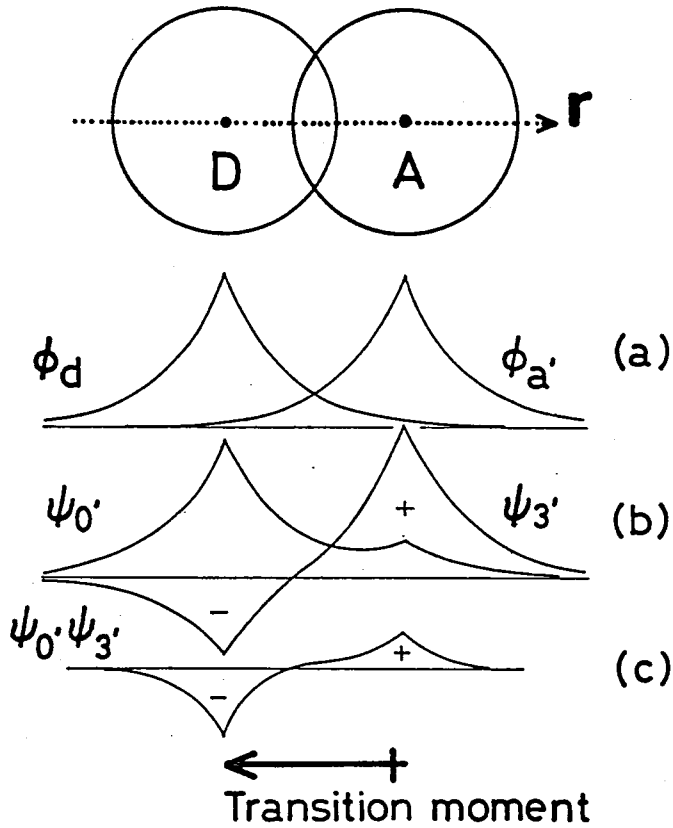
MOすべてを考慮する方法によつて初めて現われる項である。そして、これは、CT遷移の遷移モーメントに、ドナー、アクセプターの局在励起のそれが寄与し得ることを示すものである。すなわち、局在励起吸収帯とCT吸収帯の同じ強度の貸し借りの起ることを示している項である。また、これら、才三、才四項は、CT相互作用による基底状態の安定化が無くとも、零でない有限の値をとり得る。そして Murrell は、これら二項がいわゆる Contact CT と呼ばれる、極端に弱い錯体 (loose complex) における発色の原因であると考えた。詳細は省くが、彼は原報^{1.7)}において、loose complex 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

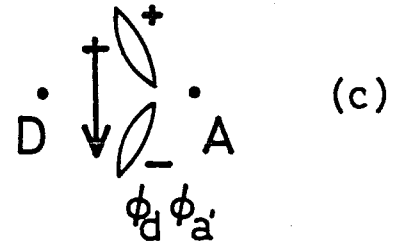
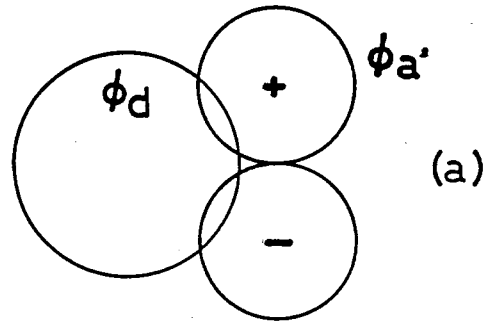
前節まででは、CT遷移にかかわる軌道について、その対称性を無視して来たが、これについて考慮すると、興味あることがわかる。このことについては、前節でその論文を紹介した Murrell が、わかりやすい解説を提出しているのだから、それを紹介する。^{1.8)}

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' のみを持つものとする。そして、まずはじめに、それぞれこのMOは、s-軌道、即ち、球対称である場合を考へる。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、 ϕ_A' が節面を持つ p-軌道であり、その相対配置が、Fig.-1.6 (a) に示したキのである場合を挙げてみる。この時、 ϕ_D 、 ϕ_A' は対称性が異り、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。

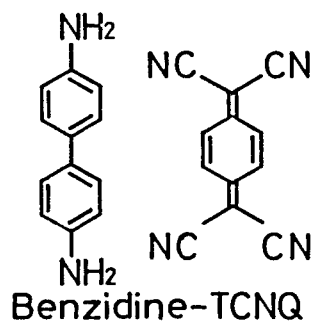
以上ふたつの CT-遷移について、前節で述べた Murrell の式、(1.9) 式に戻って考え直すと、CT-相互作用が対称許容な場合、すべての項が零でない値をとり得る。一般には、 μ_{CT} を決めよう。一方、CT-相互作用が対称禁制の場合、 μ_{CT} は、 μ_{CT} を除いて零となり、残る μ_{CT} に対して

する寄与がかわら、て来る=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部分が大きくなる=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。

と云うで, 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 eV 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, 二の高

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。

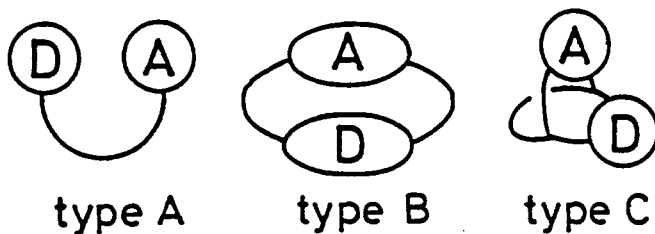
-
- 1.9) a) 田仲二郎, 化学と工業, 17, 605 (1964) b) 黒田晴雄, 化学の領域, 23, 41 (1969)
- 1.10) a) K. Yakushi, M. Iguchi, and H. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 3180 (1979) b) T. Amano, H. Kuroda, and H. Akamatsu, *ibid.*, 42, 671 (1969)

このように、Murrell の理論の発表以降、現在までには、実験的に明瞭な
 事実で、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(2, 2)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間錯体は、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 によつ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、どの様な方法がある
 かを考へてみる。そのひとつとしては、直接共役させる方法がある¹¹⁾
 が、この様な系は、本論文では扱われない。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、分子間CT-錯体同様、 π -
 軌道がある程度重なりあつて起る場合を考へる。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。



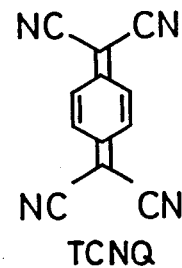
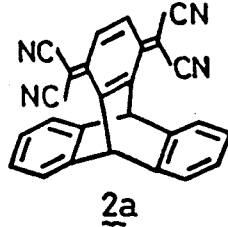
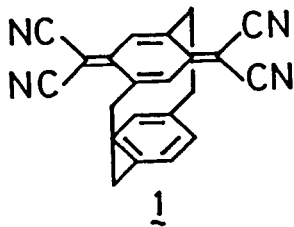
(Fig.-1.7) Three types of homoconjugated intramolecular CT-compounds

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)

連結したキのである。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、ベンゼン型ドナーとし、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、より大きなキとなる。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。

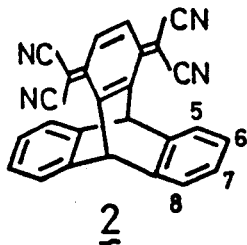
さて、著者らの研究室においては、以前より分子内CT-化合物について、その基礎的知見を得る為、type Cに属する化合物を合成し、その物性につい

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)

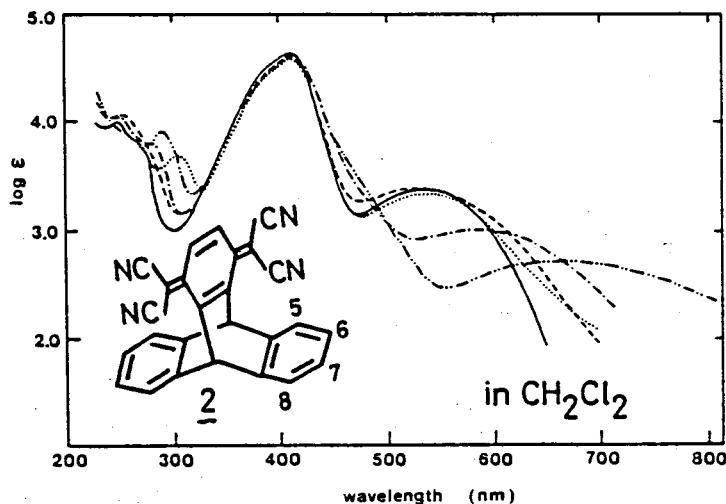
1.13) a) K.Yamamura, T.Nakazawa, and I.Murata, Angew.Chem., 92, 565(1980), Int.Ed.Engl., 19, 543(1980) b) S.Inagaki, K.Yamamura, K.Nakasuji, T.Nakazawa, and I.Murata, J. Am. Chem. Soc., 103, 2093(1981)

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 を含むトリアチセン型化合物 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
a	H	H	H	H	H
b	H	OMe	H	H	H
c	OMe	H	H	H	H
d	H	OMe	OMe	H	H
e	OMe	H	H	OMe	H



(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ころ、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

(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、アチセン

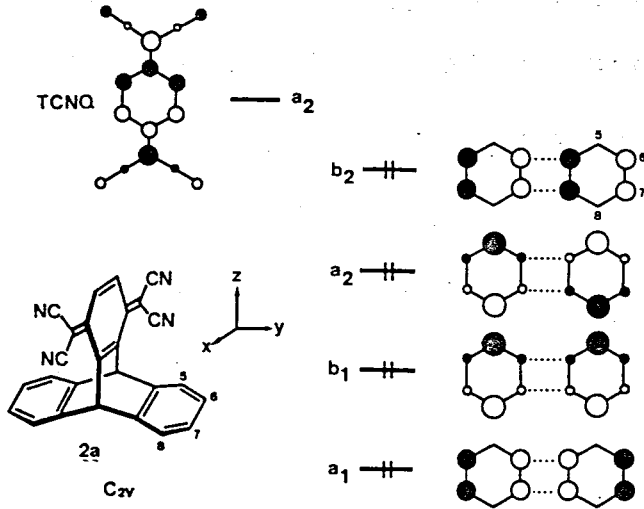
タ-である TCNQ の LUMO, π^* ,

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



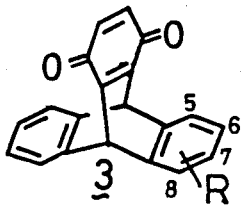
(Fig.-1.9) The high-lying MO's of electron-donating benzene rings and the LUMO of TCNQ in 1,4-dihydro-1,4-bis(dicyanomethylene)-triptycene (2a).

(Table-1.2) Selection rules for $2a$

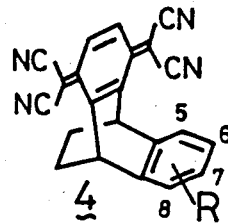
symmetry	CT interaction	CT transition
$b_2 \rightarrow a_2$	forbidden	allowed (x)
$a_2 \rightarrow a_2$	allowed	allowed (z)
$b_1 \rightarrow a_2$	forbidden	allowed (y)
$a_1 \rightarrow a_2$	forbidden	forbidden

ベンゼンのそれぞれ二重縮重した HOMO_s 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, 二種の四種の HOMO_s と, アクセフター²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², 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, このトリフチセン型化合物²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, アクセフ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²の, 実例の少ない²のタイプ(9頁参照)の遷移である。この様な 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²において



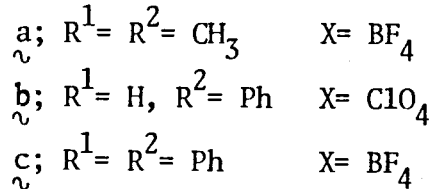
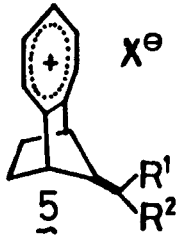
- a; R= H
- b; R= 5-Me
- c; R= 6-Me
- d; R= 5,8-Me₂
- e; R= 6,7-Me₂
- f; R= 5,8-(OMe)₂
- g; R= 6,7-(OMe)₂



- 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、いかにいふと同様、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アターとする一連の分子内CT-化合物を合成してきた。その中で、エチンメチレン部分を持つものを合成した^{1.17)}。これらの



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、このことが確認されている。^{1.18)}

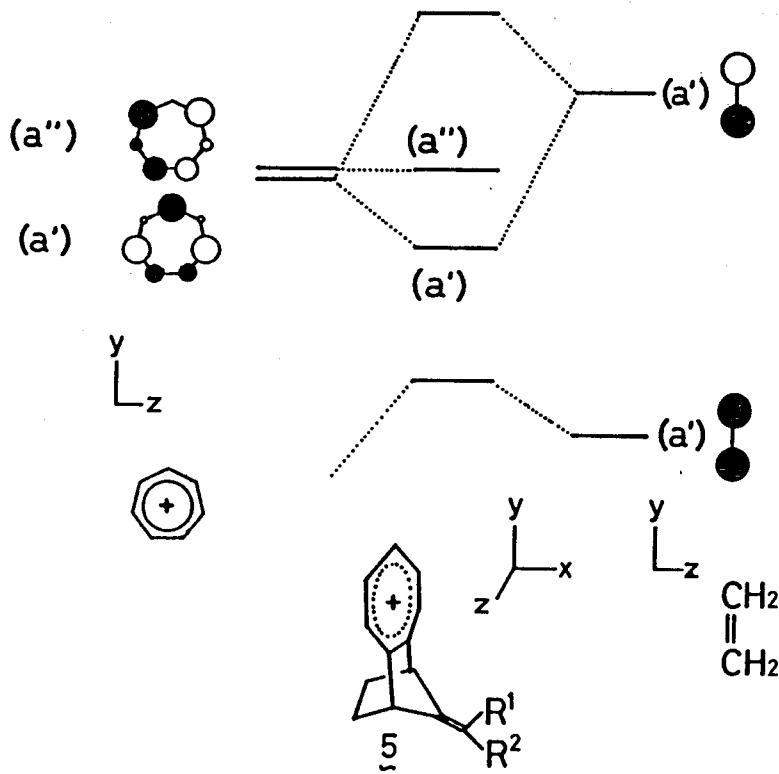
また、このようなふたつのCT-遷移が現われる理由を考えると以下の様になる。化合物5は、次頁Table-1.3にその指標の表を示したところ、点群 C_s に属する対称性を有する。また、アクセアターであるトロピリウムは、Fig.-1.10に示したように、もともと、そのLUMOは二重縮重している。そこで、これらのLUMOsに対し、ドナーであるエチレンからのthrough-space-interactionを考えると、これは主に、エチレンLUMOからの擾動が有効であると考えられる。すると実在分子5においては、Fig.-1.10の中央に示したように、もともと縮重していたLUMOsは、比較的小さな分裂をしていくものと考えられる。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. Commun., 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の理論に端を究げたCT-現象に関する研究は, 分子間CT-錯体の対なるが, 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, ベンチジン-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ゐ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、現在知られる範囲では、分子間、分子内を問わず、実験的に明瞭な材料で帰属された CT-吸収帯は、ほとんど 10 のタイフのものがある。換言すれば、明瞭な材料で、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) のタイフの 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適切なドナー、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、これらを合成し、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は、具体的には、CT-吸収帯の分子極方向を実験的に決定するという事に等しい。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、実験的に証明するという事は、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。

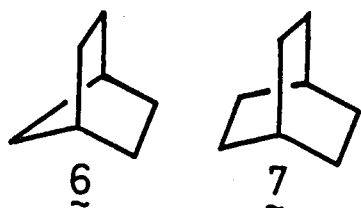
第2章 系の選択とその合成

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，分子設計を行わねばならない。ここでは架橋系分子内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²¹⁾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，



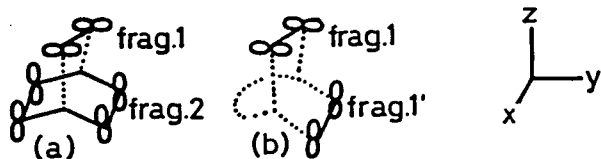
分子設計を行う段階において，対称面を持った構造を考慮すべきなのである。すなわち，これは点群C_sに属する化合物群である。また，ある時には，これと直交するもう一枚の対称面を持つ

化合物も考え得る。これは，点群C_{2v}に属する化合物群である。

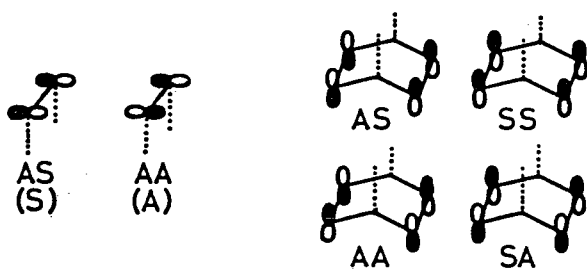
まず，ドナー，アクセプター-両クロモフォア間で相互作用を考慮する時，定性的には，その最近接部分についての考慮がよい。ここでは，架橋系分子内CT-化合物については，それに組込まれたドナー，アクセプター-両クロモフォアのうち，架橋部分のみに着目すれば，定性的には，全体を見渡したのと同じことになる。

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えてみる。まず，以下のfragmentのD₂が，それ

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 に属す場合、それぞれ Fig.-2.1 (a), (b) の様になる。次に、これらに対し、



(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、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、そ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つて他は対称禁制となる。また、CTTについては、定性的に遷移律を導くが、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、すべし両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にも現われているのである。

==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-遷移については、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ことができると言える。

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た場合、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りという大きな差異を持っている。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、与る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決できない事実はある。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、大きな寄与を有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

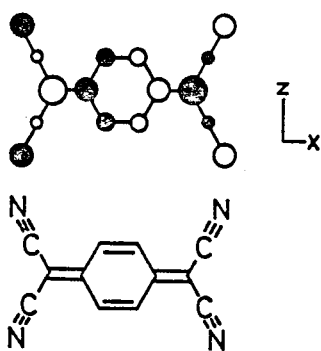
のイオニ化ポテンシャル, 電子親和力, 及び, 局在励起吸収帯の吸収極大とモル吸光係数が, ある程度の予想なら出来る。4°については, 直感的な予想以外は, 実際には化合物を合成してみないとわからない点である。

また, CT-遷移が, CT-相互作用対称許容区⁶ 対称禁制な軌道間⁷ 起るもの⁸を比較検討するには, 出来るだけ似た系を比較することは, 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⁹の組み合わせ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検討が必要となる。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¹⁰を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

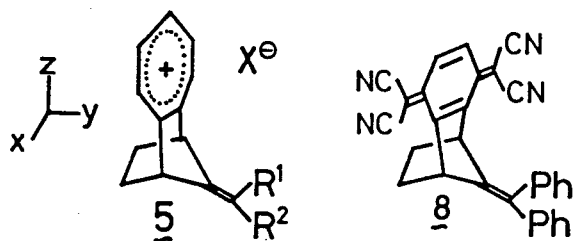


(Fig.-2.3) LUMO of TCNQ
see Appendix 2

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

アクセプターの候補としては, TCNQがある。TCNQは, Fig.-2.3に示したような縮重した¹¹ LUMOを持つ(付録2, 参照)。これ

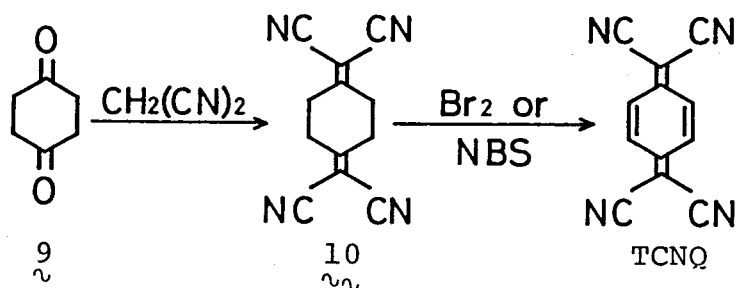
を先に紹介した¹² "一般化" と言う fragment 1 と見れば, AA (C_{2v}-系) 或いは, A (C_s-系) の対称性を持つ fragment となる。そこで, まず C_s-系分子内 CT-化合物として, CT-相互作用対称禁制な軌道間での CT-遷移を示す分子を設計すると, ドナーとしては, そのHOMOが yz-面に対してδ¹³ 対称性を持つものを組み込むことになる(18頁参照)。



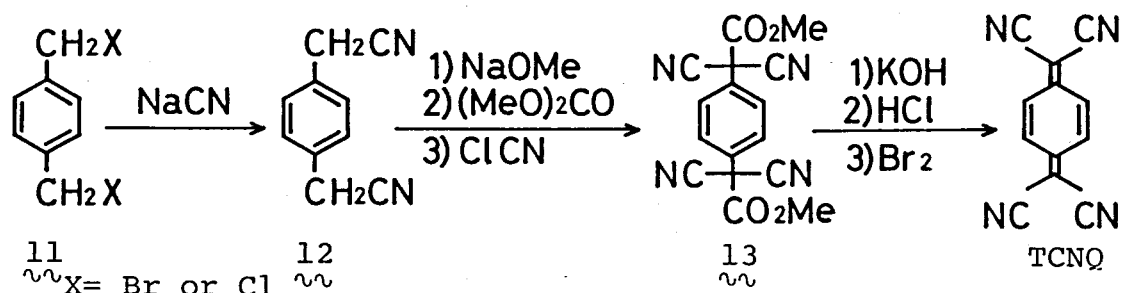
22, = の ψ_2 -面に對して δ となる
 HOMO を持つドナーとして は, どの様な
 基の が 考 え ら れ る であ る っ か。
 とい っ ば, 5.1.4 2° 紹介 し た 5 の 持つド

ナー クロモフォア, エキソメチレンである。 = の場合, ドナー クロモフォア
 の どの 様な 軌道も, ψ_2 -面に對して δ となる。 具体的には, 目標化合物
 として, 8 が 考 え ら れ る。 = の場合, 5 2° 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 = とを 考 えた。 = の化合物は, 見方を変えれば, 5 のアセトアテ-
 トロピリウイにおいて, 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, 他方を除いた基の 2° である。 可なり,
 分子内 CT 化合物として, より単純化したモデル 2° ありと言えよう。

と 3 2°, TCNQ 自身については, 大きく分けると, 2 通りの合成法が知られて
 あり, それぞれ Scheme-2.1^{2,3)}, Scheme-2.2^{2,4)} に示した。



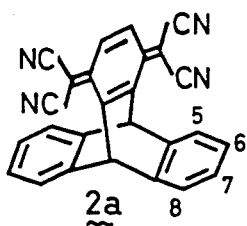
(Scheme-2.1) Synthesis of TCNQ - Acker method



(Scheme-2.2) Synthesis of TCNQ - Wheland method

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

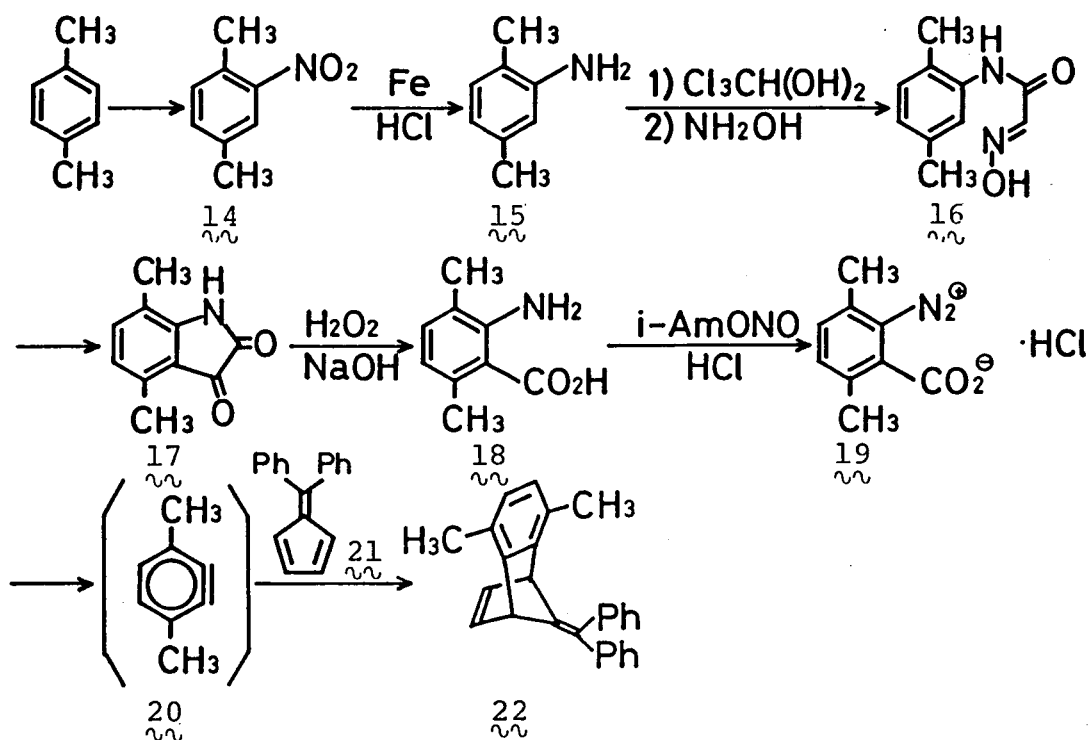
2.4) R.C.Wheland and E.L.Martin, J.Org.Chem., 40, 3101 (1975)



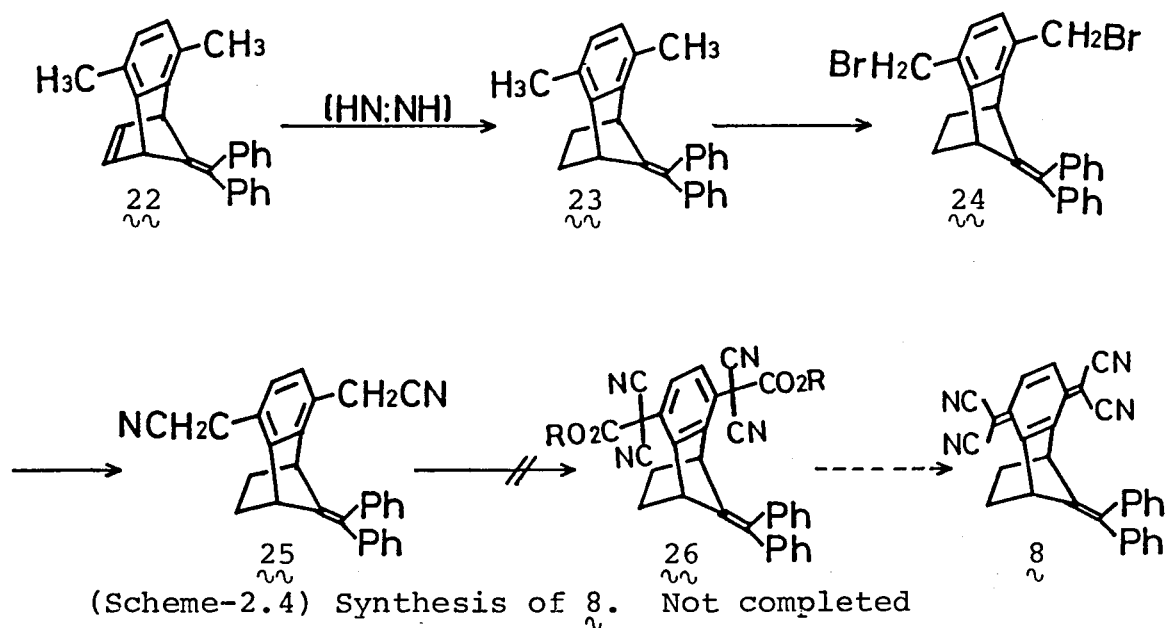
これらのうち, Scheme-2.2に示した Wheland 法は, §1.4 (12頁)で紹介した, Yamamura のトリホセニ型TCNQ, 22 の合成にも用いられる方法である。

そこで, この方法を 8 の合成にも用いることを試みた。

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



(Scheme-2.4) Synthesis of 8. Not completed

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 のジアゾニウム塩^{2.5)}が、これからのベンザイン^{2.6)}の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、常法に従って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^{2.6)}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)}に従って、飽水ウラールとの縮合、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^{2.7)}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^{2.7)}を、34%の収率で得た。

このアントラニル酸^{2.7)}からは、通常のジアゾニウム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、ジフェニルベンゼン^{2.8)}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。

上の様に、Scheme-2.3に従って合成した付加体^{2.9)}において、オレフィン^{2.9)}は、ふたつのフェニル基を持つエキソメチレンと、エテラ橋を成すエンドオレフィン^{2.9)}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は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^{2.9)}に対応する。

この^{2.9)}は、アゾジカルボン酸塩を用いるジアゾ還元により、エンドオレフィン^{2.9)}

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

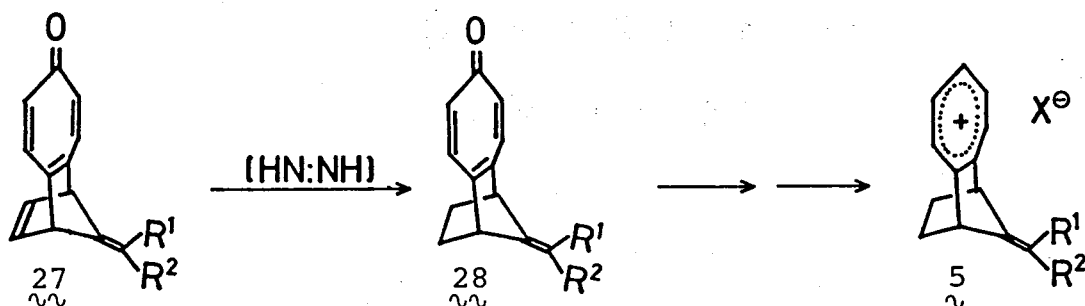
2.6) H.Koopman, Rec.Trav., 80, 1075 (1961)

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]

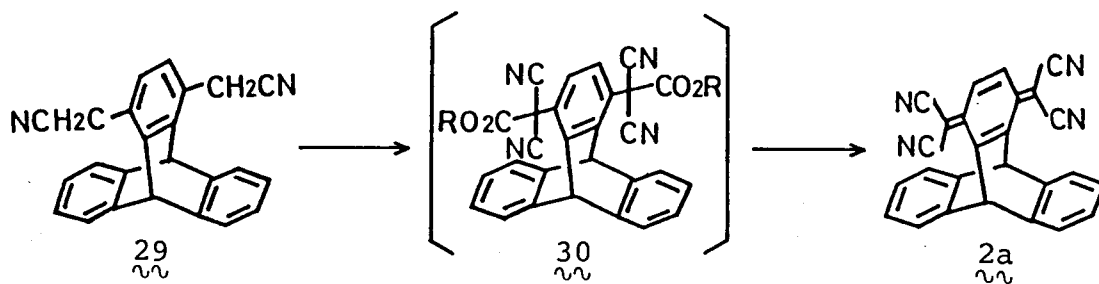


(Scheme-2.5) Synthesis of 5

この片が還元され 28 を与えた。従って、Scheme-2.4 の片一投目で行なったアゾジカルボン酸塩を用いる還元^{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、臭素からシアノ基への変換を行ない、25 を 58% の収率で得た。^{2.4)}

この様にし得られたシアノ体 25 であるが、これを、Yamamura 等^{2.13)} Scheme-2.6 に従い、トリチセン型 TCNQ 化合物 2a を合成した時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^{2.13)}の代わりに、



(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

り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1体²⁵に、炭酸ジメチル存在下、ナトリウムメトキドを作用させ、原料の消失を確認(TLC)した後、フロムシアンを加えた。トリアチセン型の²⁹に、この操作を行なうと、中間体³⁰が止まらず、³²が生成するのであるが、今回のシア1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の反応性の差に由来するものと考え、より強力な \oplus CN基、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わりに、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、³²等の目的物は全く得られなかった。

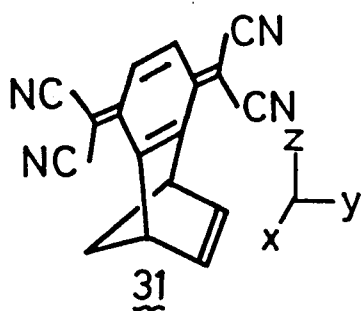
この原因については、現在も不明であるが、ひとつ考えられる理由は、実験のスケールが小さかったことである。Yamamuraによるフロムシアンを用いたトリアチセン型TCNQ、²⁹の合成においては、原料である²⁹を約1g

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1体²⁵が、大量に得られたいという点があり、その検討を中止したままになっている。

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 にうつってかとも、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でのCT-遷移を示す可成化合物を合成することにあり、という観点に立、下中なのである。

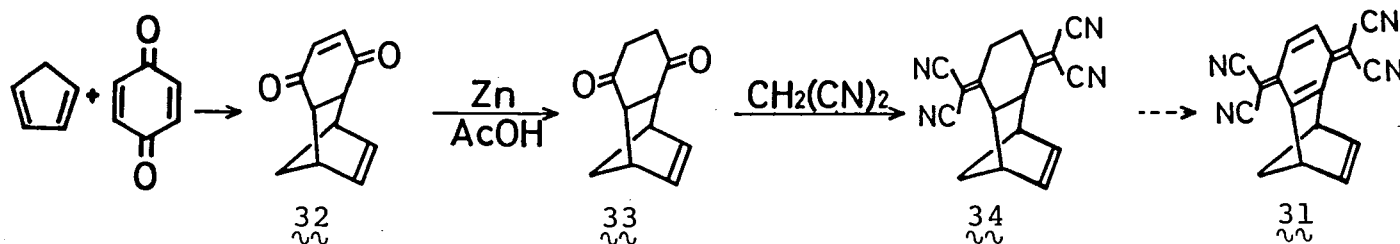


具体的には、より単純で、短かい合成経路の考えられる 32 の合成を考えた。この場合は、ドナーとし、エチル架橋を成すエチレンを挿入し、その HOMO は、 ψ_2 -面には 2 の対称性を持つ。従って、これも先の架橋 TCNQ と同じく、CT-相

相互作用対称禁制な軌道間でのCT-遷移を示す可成と予想される。

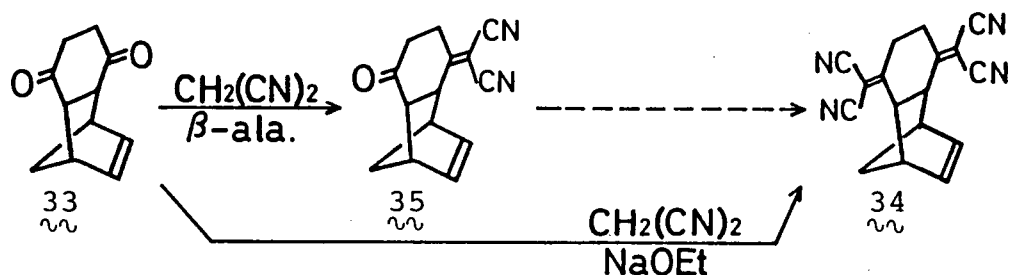
この 31 の合成経路としては、Scheme-2.7 に示したように、Acker 法 (Scheme-2.1 参照) を用いることを考えた。これは、先にも述べた様な、Wheland 法による架橋系-TCNQ 化合物合成法における難点を避ける為である。この Scheme-2.7 の経路においては、33 までは既知化合物であり、大量合成が可能なることが有利な点である。

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	Pyperidine	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)

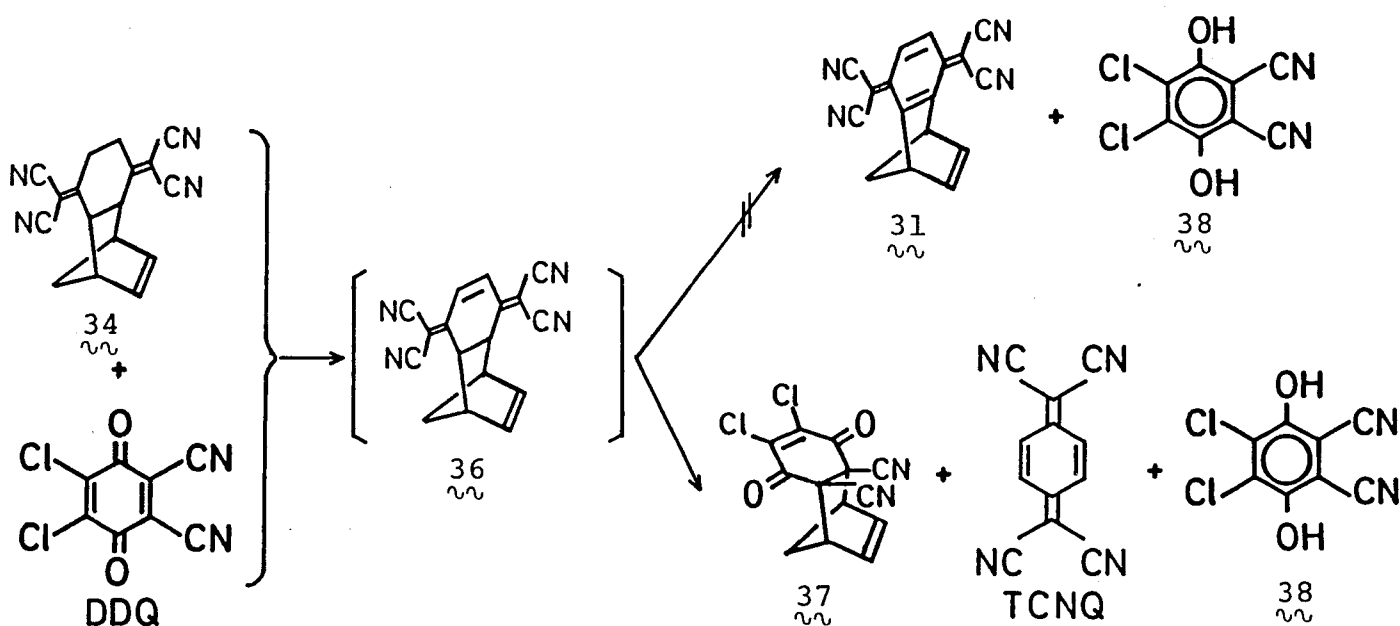
2.17) a) T.Nakazawa, Y.Niimoto, and I.Murata, Tetrahedron Lett., 569(1978) b) J.Diekman, W.R.Hartler, and R.E.Benson, J.Org.Chem.,28,2719(1963) c) S.Chatterjee, J.Chem.Soc. (B),1170(1967) d) F.S.Prout, R.J.Hartmann, E.P.-Y.Huang, and C.J.Kroupics, Org.Synth.,col.vol.4,93(1963) e) H.Fisselmann and W.Ehmann, 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)

を模範し、ナトリウムエトキシドを用いる方法により、収率ながら、 35 を得る事が出来た。

この様にし得た 35 に対し、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 31 ではなく、 37 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 ^1H-NMR (60 MHz), IR が一致し、また、これは、文献^{2,18)}に報告された 37 の IR と一致した。

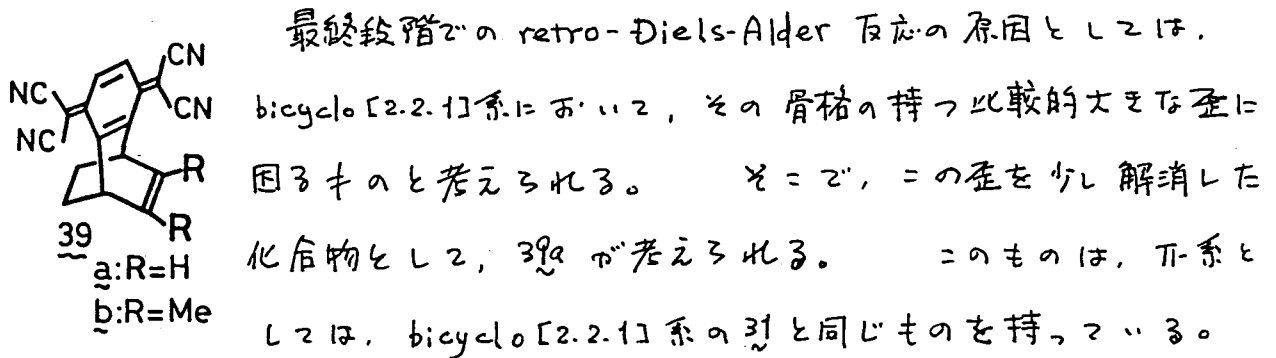
この事実は、後に述べる bicyclo[2.2.2]-系の $44a \rightarrow 46a$ なる反応 (31 頁参照) 2 , 35 に対応する、 $45a$ が単離されることを考慮すると以下のよう解釈される。すなわち、 34 の水素のうち、立体障害の少ない部分のみが DDQ の攻撃を受け、まず 36 が生成する。次に、これは retro-Diels-Alder 反応を起し、 $TCNQ$ と、シクロペンタジエンを生じる。このシクロペンタジエンが、系内にある DDQ と反応し、 37 を生じたと解釈される。

また、 34 からの脱水素反応による 31 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



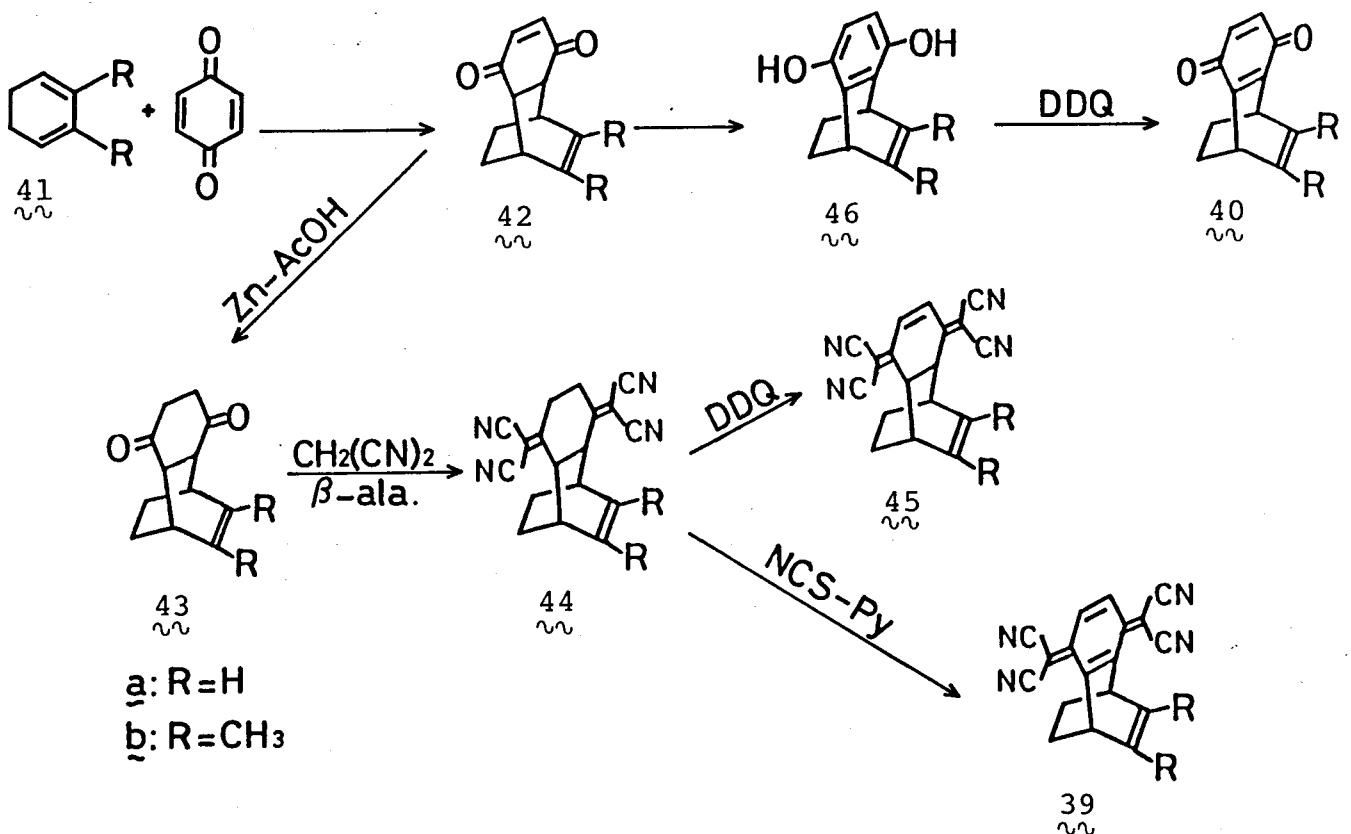
(Scheme-2.9) Reaction of 34 with DDQ

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。



ただし、ドナークロモフォア、エチレンと、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、この系に關して、ドナー-HOMO を上昇させる目的で、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

二の合成経路中, 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 (二のキオに712は, 次頁を参照のこと) と, p-ベンゾキノン^{2.15a), 2.20a)}を, メタノール中, 或いは, メタノール-ε-ブタノール-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), 2.20a)}を得る (収率, a; R=H 定量的, b; R=CH₃ 73%)。二の付加体^{2.15a), 2.20a)}は, 先の bicyclo-[2.2.1]系化合物^{2.16) 2.20a)}に対して行, たと同様, Clemensen還元^{2.20a)}の条件下, 43a^{2.16) 2.20a)}に導いた (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, 43から, 44a^{2.37)}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 (収率 a; 68%, b; 57%)。二にまず, R=H である 44a について DDQ 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, ていたものの, その ¹H-NMR (60MHz) より一分子に二脱水素された 45a であることがわかった (収率 43%)。二のことは, DDQ 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つ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, 異性化させることにより, 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, DDQ を用いて, 脱水素することにより, キノンを含む分子内CT-化合物^{2.20a)}を得ることに出来た (収率 a; 87%, b; 定量的)。

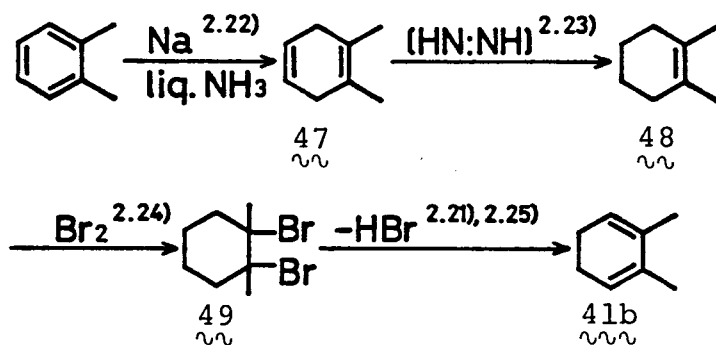
2.20) a) R.C.Cookson, R.R.Hill, and J.Hudec, J.Chem.Soc., 3043 (1964) see also b) D.Valentine, N.J.Turro, Jr., and G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc., 86, 5202 (1964)

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 の電子スペクトルは、報告されているものとよく一致した。

詳細については、§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、アセトフェノン-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、

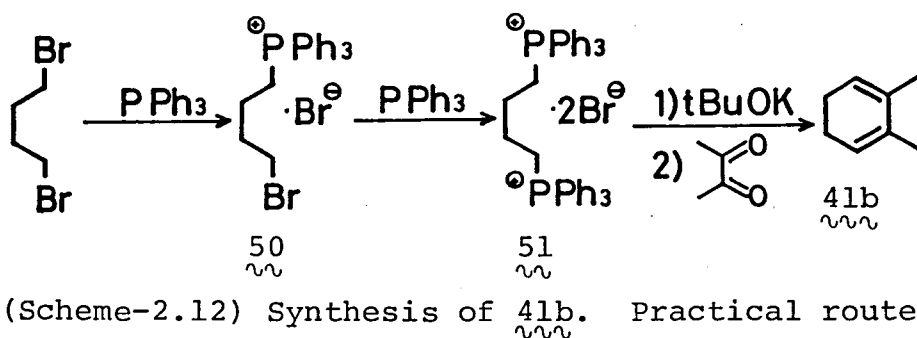
3° CT-吸収帯が、他の吸収帯から充分分離していること
という条件を満足していなかった。

ところで、Scheme-2.10 において出発原料としたジエン型について記してはなかつたので、ここに記す。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、合成したものを用了。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)



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。

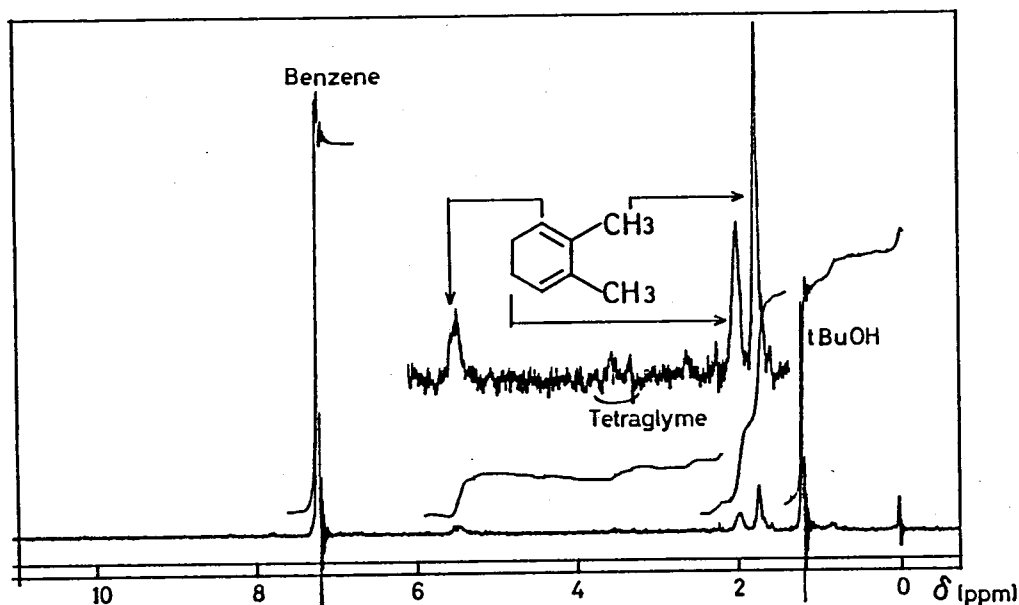
一方、Scheme-2.12 に示した経路は、Backer により報告された Wittig 反応を用いるものである。^{2.26)} すなわち、1,4-ジブromoブタンから出発し、二段階にわけ、ふたつのトリフェニルホスフィンを導入し、ビスホスホニウム塩 50 を得た。^{2.27)} この時、ジブromイドから、一段階でビスホスホニウム塩 50 に導くより、一旦、モノホスホニウム塩 50 を単離した方が、総収率は良いとの報告があり、今回は、これに従った(二段階で収率 86%)。

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-ホルミキシドを用いて、ビスイリドとし、減圧下生成するホルミノールを除いた後、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ホルミノールのうち、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ンに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)



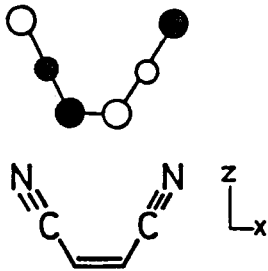
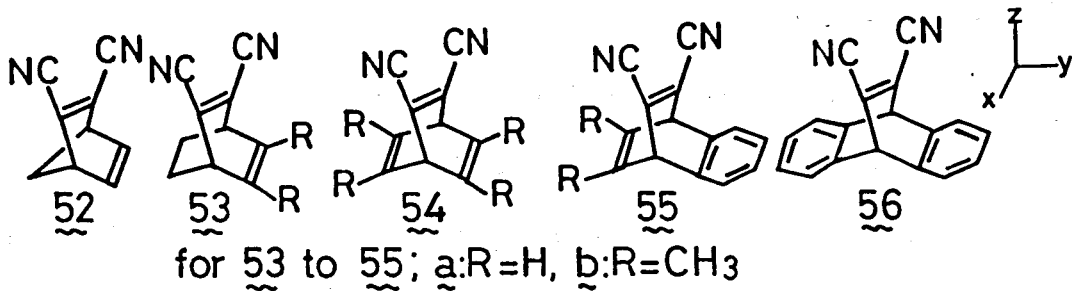
(Fig.-2.4) 60MHz $^1\text{H-NMR}$ of 2,3-dimethylcyclohexa-1,3-diene mixture. (diluted with CCl_4)

化合物は、そのまま水洗するにせよ、カーブ/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、水洗するにせよよく用いた。

3.2.3 ジシア/Aエチレンをアケアターとする化合物

前節で述べた架橋系分子内CT-化合物においては、CT-吸収帯が可成り、アケアター-クロモア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、アケア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、アケアターとしての強さ、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/エチレンをアケテラクターとする一連の化合物群^{2.28), 2.29)}について調べると、これらはすべて、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きた。

そして、これらのうち53a^{2.28a)}だけは、アケテラク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 に示した構に、*xy*-両方の面に反対称性、即ちAA(*G_v*-系)、或いはA(*C_s*-系)なる対称性となるLUMOを持つ(付録2参照)。すなわち、LUMOの対称性からすれば、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、次章を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、本論文では扱われないが、架橋系TCNQ化合物2aと同様に扱えるものと考えられる(§1.4参照)。

また、52, 53a, 54, 55aについては、上述のとおり、既に合成されており、その電子スペクトルについても報告されている。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)

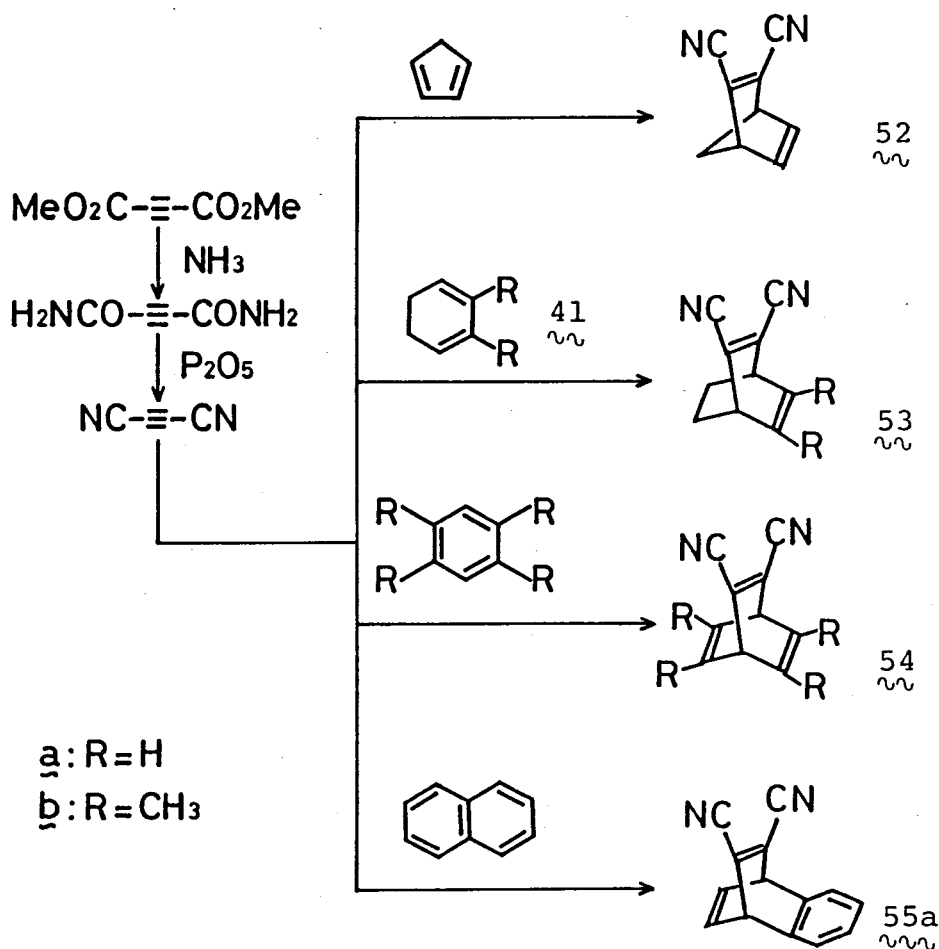
b) R.C.Cookson, J.Dance, and M.Godfrey, Tetrahedron, 24, 1529(1968)

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

を念めて合成するにとした。

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はないが、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


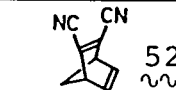
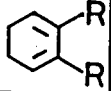
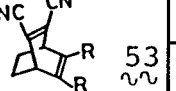
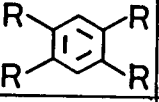
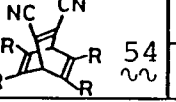
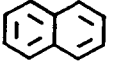
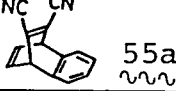


(Scheme-2.13) Diels-Alder reactions of dicyanoacetylene

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

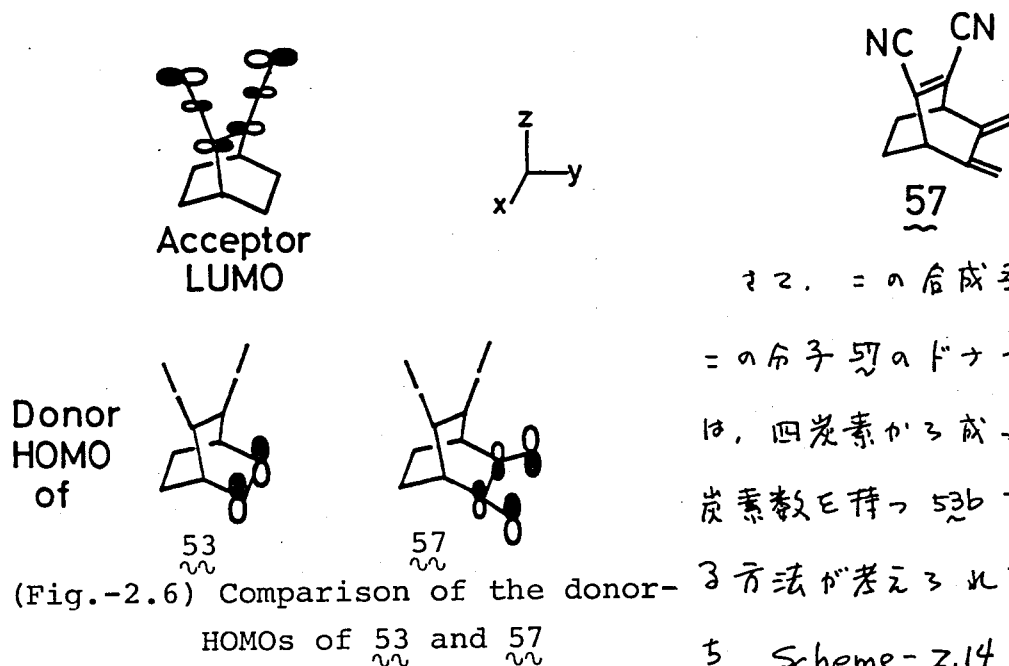
Diene	Product	Solvent	Condition	Yield [%]	
	 52 ~~~~	Hexane	0°, 15min. and then r.t., 1 hr.	90	
	 53 ~~~~	a	Hexane	r.t. 20.3 hr.*	96
		b	Bz-tBuOH	r.t. 1.5 hr.	90
	 54 ~~~~	a	---	r.t. 19 hr.**	61
		b	---	in sealed tube 150°, 15 hr.	14
	 55a ~~~~	CH ₂ Cl ₂	r.t. 24.5 hr.**	25	

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、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。

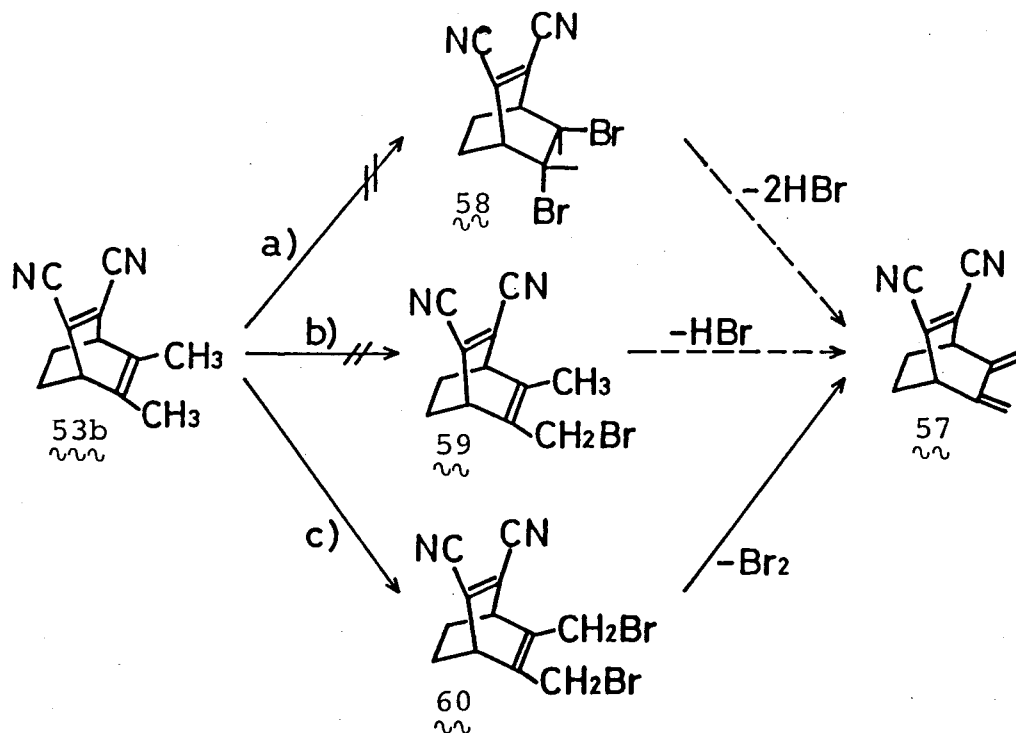
具体的には、上で得られた 52-55 のうちでも単純な 53 から出発して分子設計を行った。すなわち、53 は、点群 C_s に属する化合物であるから、各軌道の対称性については、yz-面についての考慮は不要。53 は、ドナー-HOMO は、この面に対して、s なる対称性を有している。そこで先の“一般化”からわかるように、これと逆の対称性、即ち A なる対称性となる HOMO を持つドナーを組み込めば、CT-相互作用が対称許容となる分子内 CT-化合物が設計できる。この様な HOMO を持つドナーとして、最も単純には、フタジエンが考えられ、これを組み込むと、53 なる具体的な分子となる(次頁、Fig.-2.6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



また、この合成経路があるが、この分子 57 のドナー軌道モーフオは、四炭素から成る 2 つあり、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、分解物を得るのみであった。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 の混合物を得るに終わった。そこで、NBS の量を増し、53b に二原子



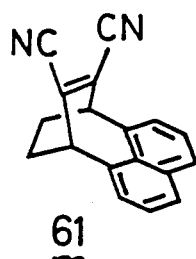
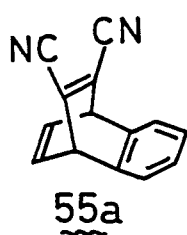
(Scheme-2.14) Synthesis of 57

の臭素を導入する=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=を、定量的に得る=が出来た。この=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=を77%の収率で得る=が出来た。

しかしながら、得られた=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=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=と、この項目を満たして=ない。

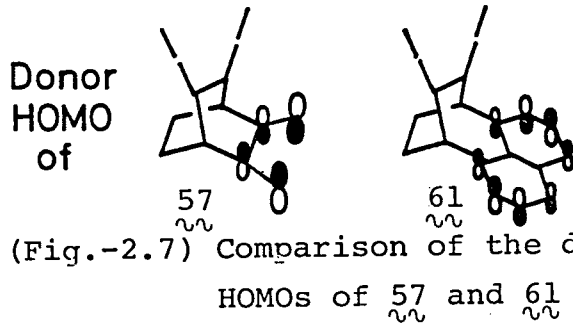
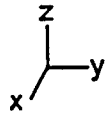
この=、=の不安定性について述べると、このものは、希薄溶液中では、比較的安定に存在するのであるが、濃縮状態において、徐々に難溶性の固体を生じた。この様な現象は、原料である=等においては、見られな=た=とあり、恐らく=においては、比較的反応性に富む=ジエ=ン部分が関与した重合が起=る=とと思われる。

従=て=に=ける不安定性を解消するには、ドナー=ドモ=ア=を、より安定な=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。畢竟ベンゼン=ドナーとした



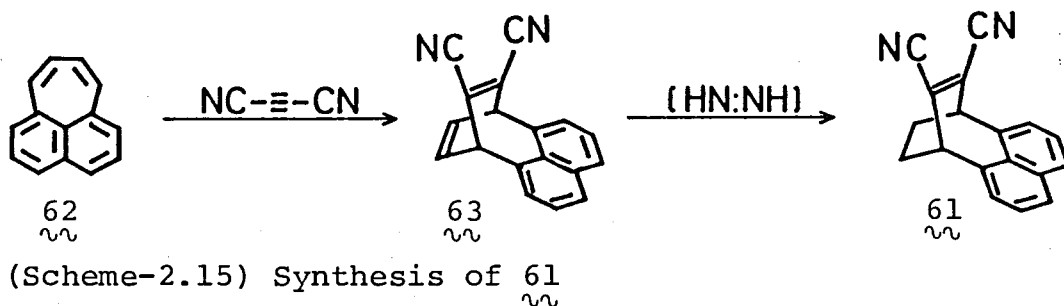
55a については、安定な結晶として得られる。この=で HOMO が、A なる対称性を持つドナーを探すと、たとえばナフタレンがある。これをドナーとして組み込み

異なる=子を考=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、=と=、今、分子設計した=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=て、軌道



の場合, 出発原料である γ -ブチラジエン, 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)}

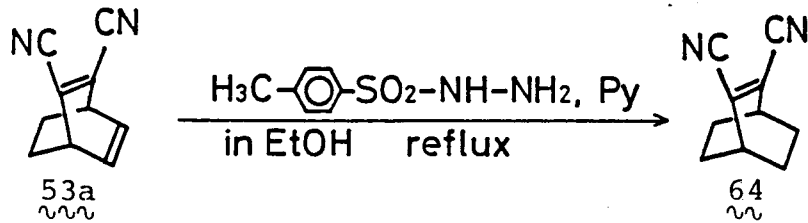
Scheme-2.14 について説明をしておく。 γ -ブチラジエン, 62 に対し, 2.5当量の ジシマ / アセチレン を無溶媒, 室温に2-晩反応させ, 12%の収率で付加体 63 を得た。この付加体の, エチ / 架橋を還元すれば, 目的物である 61 が得られる。この還元を行うべく, 先に $22 \rightarrow 23$ (Scheme-2.4, 23頁参照) なる還元を用いた, アゾジカルボン酸塩を用いる方法^{2,11)} を試み



- 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.Schields, 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)

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

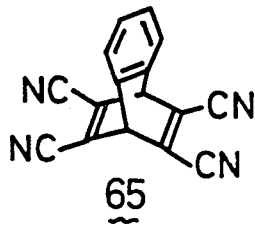
さて, 61 の合成方法であるが, ジシマ / アセチレンを用いた, Diels-Alder 反応による, 2 架橋系を構築する方法を考えると, Scheme-2.15 の方法が考えられる。



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

たが、原料を回収するにひとま、た。しかし、同じジイミド還元の範
ちゅうに入る、トシルヒドラジン-ポリリン系を用いる方法^{2,23a,b)}を行な、
たところ、70%の収率²⁾、目的とする⁶⁵⁾を得ることが出来た。この方法
ほまた、Scheme-2.16に示した様に、53aのドナー-アセトア²⁾である、エ
テリ架橋を還元することにも用いた方法^{2,34)}である。

§2.4 Tetracyanide (2,3-benzo-5,6,7,8-tetracyano-bicyclo[2.2.2]octane-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
か、"一般化"の応用を目的に合成した。65は、このものを標的
化合物として行な、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²⁾が、二重結合
とな、る。ところが、bicyclo[2.2.2]octane骨格⁶⁵⁾の vic-脱離
反応は、一般に比較的困難である。^{2,35)} 従、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、その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

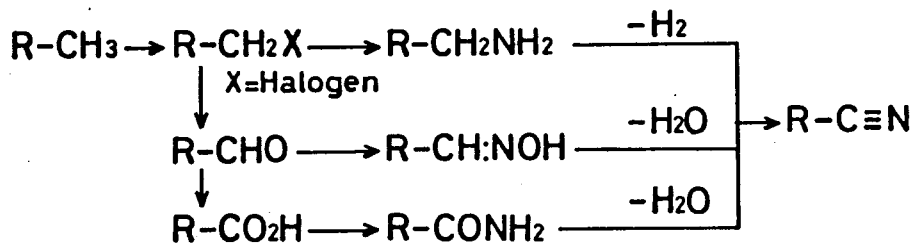
とは、得策^{2.36)}であるとは言えない。これは、架橋系分子においては、たとえば、Wagner-Meerwein 転位のように、架橋部分にカルベニウムイオン中心を発生させることにより、骨格転位の起る可能性があるのである。^{2.36)}

従、2. のような事態を避ける為、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1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つ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で、最終的には、シア1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つて来ることになる。即ち、最も単純には、メチル基を側鎖に持つて来ることになる。

ここで、シア1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1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されるはずのもののである。

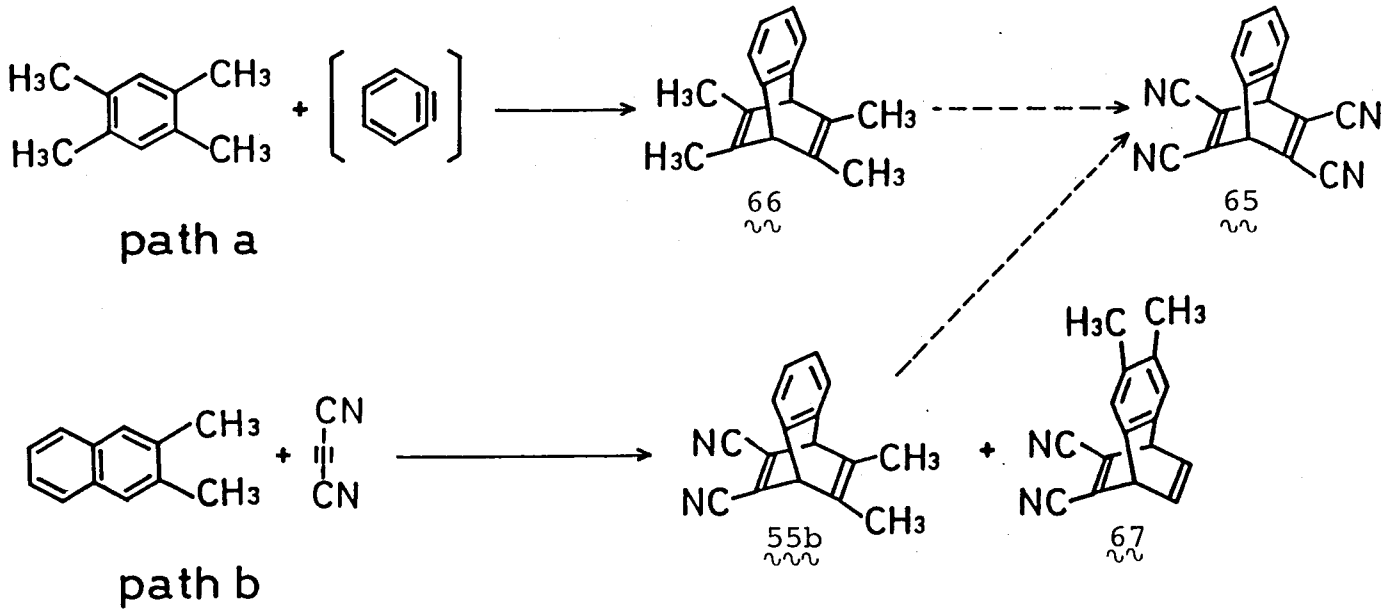
一方、架橋系構築時に Diels-Alder 反応を用いるのであれば、ジエン側にはメチル基を導入しておくと、その誘起効果により、この反応を促進させることになる。



(Scheme-2.17) Synthesis of cyano group

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

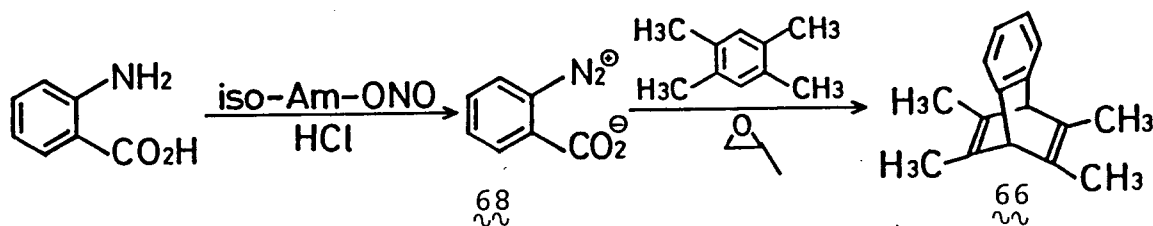
2.37) K.Friedrich and K.Wallenfels, "The Chemistry of the Cyano Group" John Wiley & Sons, New York(1970) Chapt.2



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

以上の様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、市販のジユレンと、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、総ていう合成中間体が、比較的大量に得られる方法である。ただし、後々、倒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はになる。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、総てを一旦単離し、これとジユレンとの Diels-Alder 反応を行なった。この時、幾通りかの条件について検討した。その中で、最も収率が良く、付加物、総てを与えりものは、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

添加するプロピレンオキシド^{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すると約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メチレンに比べて、極端に少なく、純粋に単離することは出来なかった。

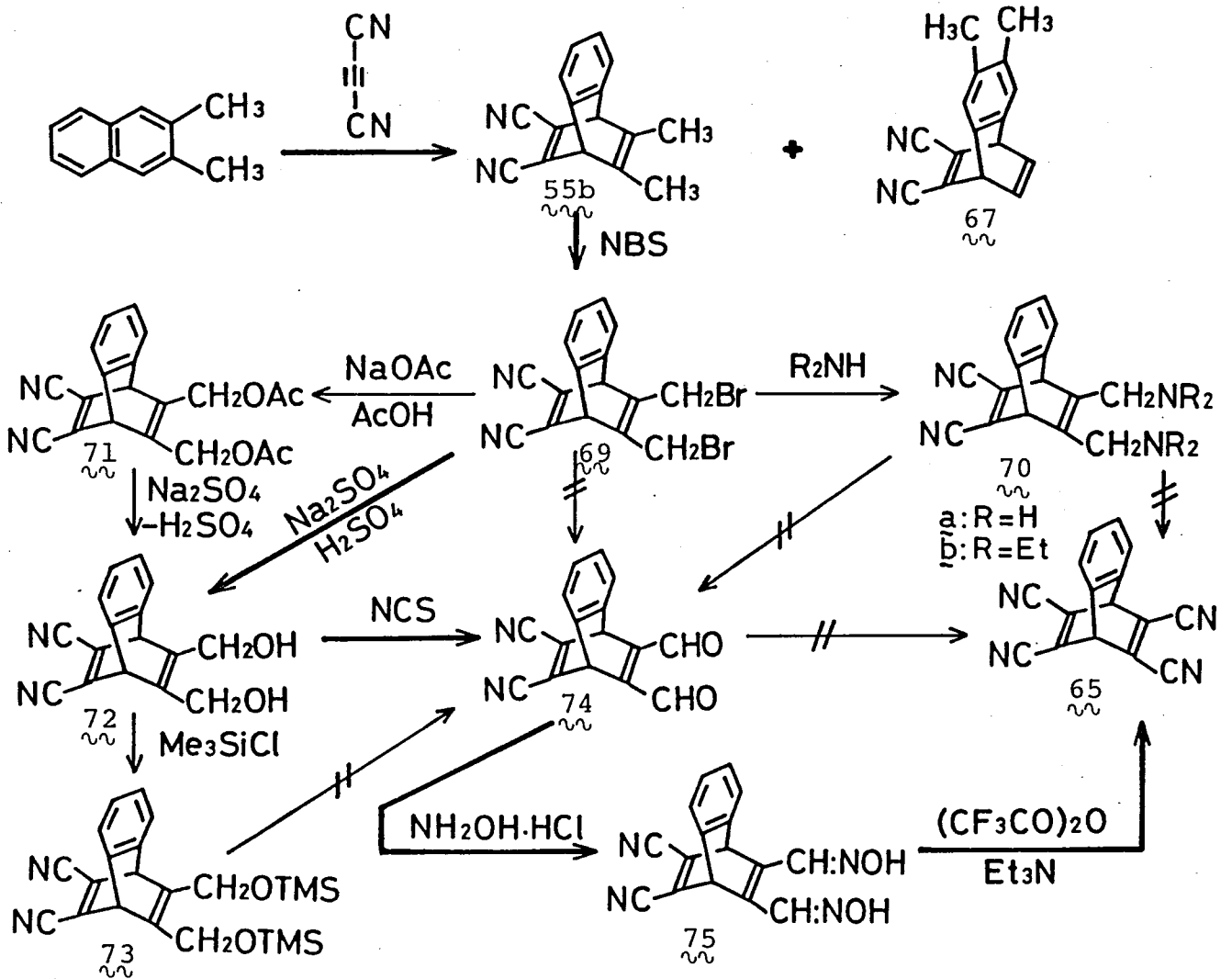
以上のことから、Scheme-2.18, path bを試みることにした。この場合、先に述べた様に、中間体55bの大量合成が困難であるという不利な点があり、かつ側鎖の官能基変換について、いくつかの難点もあり、総収率としては決して良いものではなかったが、次頁、Scheme-2.20に示した経路により、Tetracyanide, $\underline{65}$ を得ることが出来た。

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ラレンを用いている。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, $\underline{66}$, 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/アセチレンに対し、1.2当量の2,3-ジメチル+7ラレンを用い、封管中、110~120°C、三日間加熱することから、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)

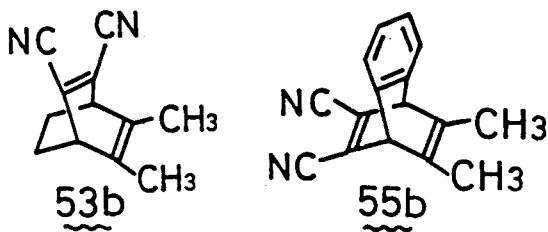


(Scheme-2.20) Synthesis of Tetracyanide 65

85:15 であることがわかった。これは前者は、高速液体クロマトグラフィーからクロマトグラフにおいて分離できるものの、TLC上では、全く分離できなかった。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、側鎖にあるメチル基に対する官能基変換があるが、42頁、Scheme-2.17 に示したどの経路をたどるにしろ、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、アリル位のヒドロシ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), *o*-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-テトラクロロエタン (沸点 146.5°) 中, 53b 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, 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やすい事 (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。

とすることで, 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_B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) を経る方法である。

この時、臭素化体の小さなフロモチル基は、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へられる。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、ヘキサメチルテトラミン(HMT)^{2.41)}を、臭素化体^{2.41)}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 と考へられる生成物を得た。^{2.42)} たゞし、このものについては、充分な精製を行な、確かめる、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。

これにせよ、このジアミン 70a と考へられる化合物について、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てかくはんする^{2.44)}等の反応を試みたが、Tetracyanide⁶⁵⁾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、唯一構造の同定をえたものは、2,3-ジシアノナフタレン、76)である

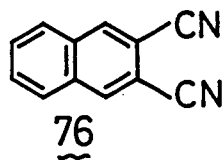
2.41) A.T.Bottin, V.Dev, and J.Klinck, Org.Synth., col.vol.5, 212(1973)

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、どのような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 へと導く事は可能である。この時、中間体として、アルデヒドとカルボン酸、いずれを走るかの選択であるが、付加体 55b の段階からすると、多量のサンゴルを得ることは、困難である。従つて、生成物の同定、精製について考へると、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走る経路が有利である。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、カウロマトグラフイーによる精製等が、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 を走る経路を検討した。具体的には、臭素化体、69 に対し、重クロム酸イオン、DMSO、或いは、2-ニトロプロピニ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。

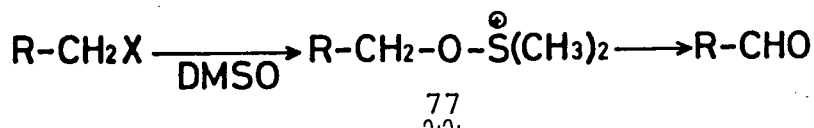
また、重クロム酸ビステトラフルオンモニウム、 $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を、クロホルム中、室温にて臭素化体 69 へ作用させた^{2.46)}。しかし、この反応の生成物中には目的とするアルデヒド、74 は含まれておらず、大半が構造不明の分解物であった。その中で、唯一構造が決定できる成分として少量の

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-ジシアノプロパン, 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, カルボニル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之た。

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-ジシアノプロパン, 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 を得る為に行なう Diels-Alder 反応では $110 \sim 120^\circ$, 此れから, アリル位の臭素化を行なう 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いものの, 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 へ導くようにとした反応, 64 ,

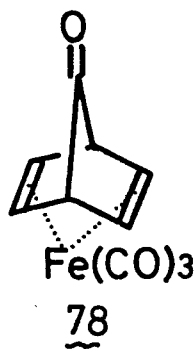
2.47) ref. 2.35) Chapt.19, p.1098

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

臭素化体⁶⁹から。ジアムシド⁷⁴の導心⁷⁵としてした反応では、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⁷⁶であるが、必ず少量の2,3-ジシアノブタジエン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、これらの目的物を得るに当たって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、 $Pb(OAc)_4$ 、 Bu_4N^+ 、 $CuCl$ 、臭素化体⁶⁹に対しては、 $(Bu_4N)_2Cr_2O_7$ 、 $AgBF_4$ とすべての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周期以降のものばかりである。このように、大きな原子に

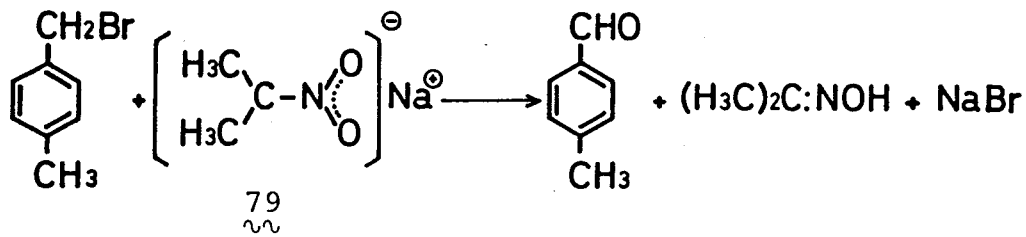


いは、たとえば、 π のようなビシクロ系化合物との π -錯体が単離されている。^{2.50)} すなわち、上述の試薬に含まれる重金属は、 π の化合物中における鉄原子のようなかたちであるかどうかはわからないが、原料として用いたジアミン^{70a}、或いは、臭素化体⁶⁹のエチレン架橋と何らかの相互作用を行なえるものと考えられる。従って、実験的、理論的な

証拠は無いのであるが、これらの重金属を含む試薬を、片回報からしている系、即ち、ふたつのエチレン架橋を持つ 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。

2.2. 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から直接アルデヒド^{70a}に導く方法として、2-ニトロプロパノ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-ニトロプロパノンから得られるアニオン⁷⁰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と、2-ニトロプロパノンのアニオンを、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⁷⁰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。

2.2. 臭素化体⁶⁹から、直接アルデヒド^{70a}に導くことは、2-ニトロナフタレン⁷⁰、別の官能基に変換した後、アルデヒド^{70a}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^{70b}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、¹H-NMR (60MHz), ¹³C-NMR, 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 74 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すべて置き、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下の反応となる。^{2.53)} しかし、この原料とする臭素化体, 69 にはシアル基が存在し、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 を加熱還流したとすると、^{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、¹H-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、¹H-NMR (60MHz), ¹³C-NMR, IR

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)

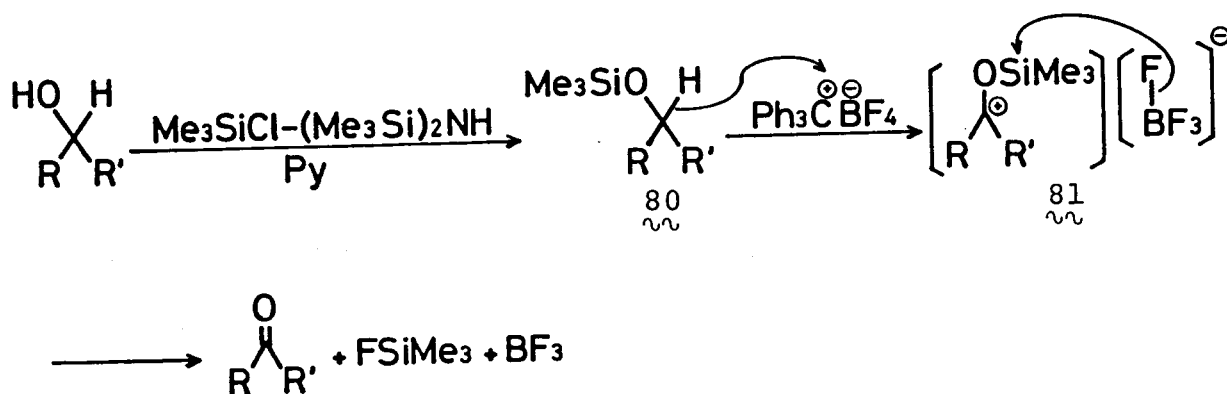
へうトルにより、構造を確認したのであるが、このアシル基を切断して、はじめ、目的とする中間体、アルコール、 22 となる。この手法としては、矢張り、塩基性条件を用いることは危険と考えられる。そこで、希硫酸を加えたエタノール中、アセテート、 21 を加熱還流したところ、50%の収率でアルコール、 22 を得ることが出来た。このもののことは、IRスペクトルにより水酸基及びニトリルの存在を確認した後、重アセトニトリル中の 1H -NMR (60MHz) を測定し、構造を確認した。

そこで、より収率良くアルコール、 22 を得る目的で、直接臭素化体、 23 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、 23 を加熱還流することにより、目的とするアルコール、 22 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、先のアセテート、 21 を経る方法(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、 24 を得ることが出来れば、あとは、オキシム、 25 を経、最終目的物、Tetracyanide、 26 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により報告されている。^{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、 22 をテトラメチルシリル化すると、71%の収率で、エーテル、 27 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、 27 に対して、塩化メチレン中、トリチルフルオロボレート²⁾を室温にて作用さ

2.56) M.E. Jung, J.Org.Chem., 41, 1479 (1976)



(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 を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 52 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)。この様なことから考え、アルコール, 72 の脱水素反応には NBS より酸化力の強い NCS とピリジンの組み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、NCS-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、酸性ニ酸化マンガンを作用させた^{2.58)} とする、かなり不純物の混った状態で算出した

2.57) C.A.Grob, and Hi.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%となるアルシキド, 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も含まれていた。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)} とこそ, アルシキド, 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, 分解させている系にも, 2好ましくないとはいえるであろう。

また一方, この様な重金属を含まない試薬として, 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とテトラフルアミンニウム^{2.61)}の組み合わせ^{2.61)}等の試薬により, アルコール, 78から, アルシキド, 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, これら重金属を含まない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, アルシキド, 74から, Tetracyanide, 65へ導くのであるが, このような反応において, 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)} アルシキド, 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, よりおだやかな条件下で進行する反応を検討した。

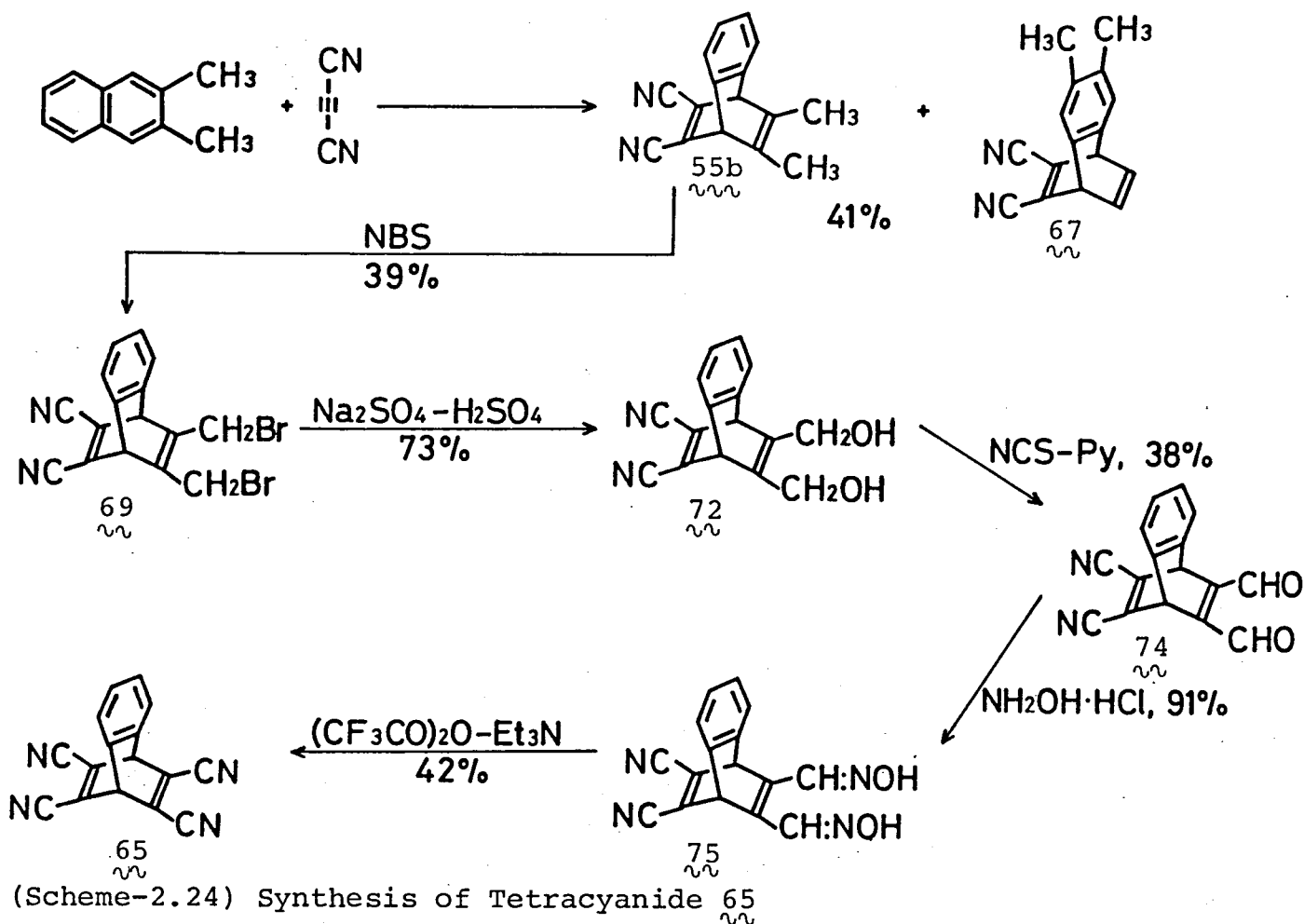
すなわち, アセトニトリル-水の混合溶媒中, 室温にてアルシキド, 74に対して, 大過剰のヒドロキシルアミン・塩酸塩を作用させた。この方法によ

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。たまたま、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)}

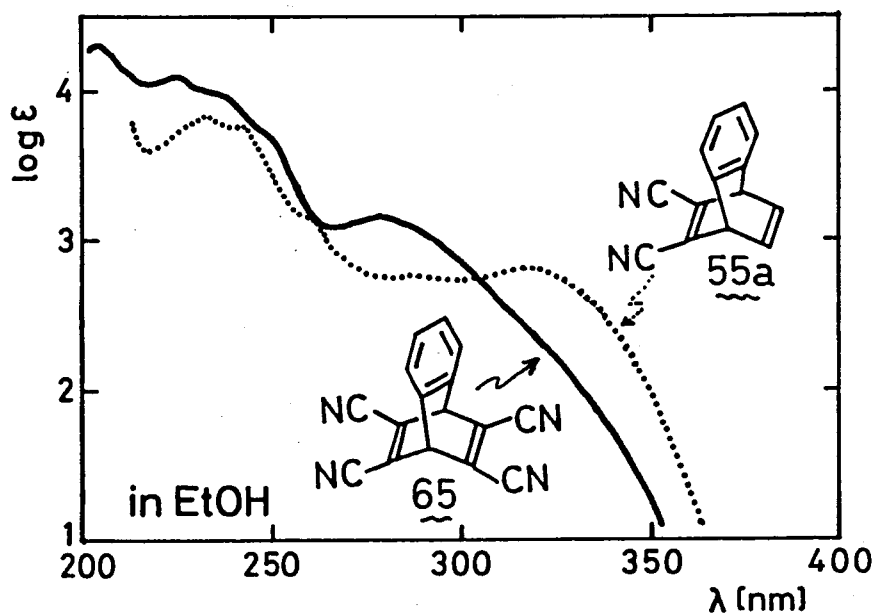
以上述べた Tetracyanide, 65 の合成経路について今一度まとめてみる。実際に合成目的に用いた反応のみを抜き書きすると、Scheme-2.24 の様になる。そして、この合成経路における基本的な考え方は、

- 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通り、

4) が、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
たい

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 のよう
にある。 図には、比較の爲 55a のそれも重ねて置いた。



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

(Table-2.4) Absorption maxima of 65

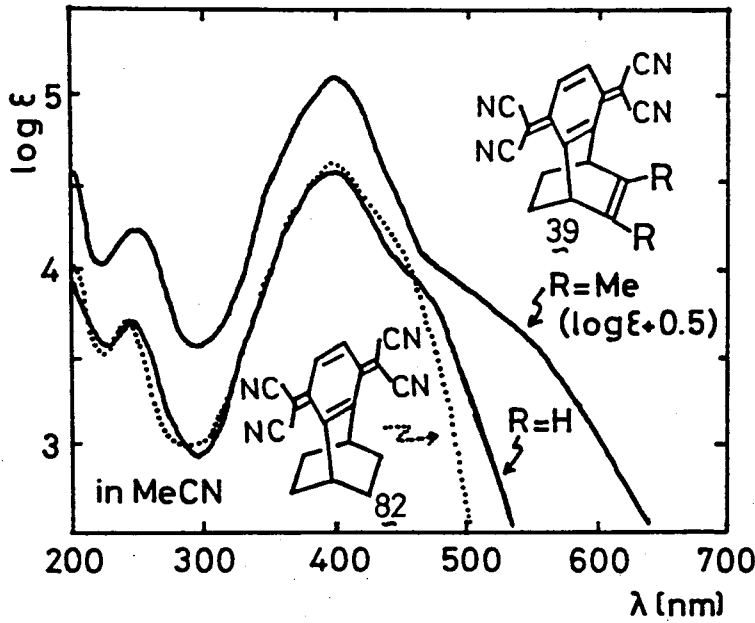
Solvent	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)$
CH ₃ CN	206(4.37) 218sh(4.16) 225(4.25)
	236sh(4.00) 248sh(3.49) 282(3.26)
EtOH	225(4.09) 236sh(3.99) 250sh(3.68)
	280(3.15)

オゾン章 モデル化合物の性質と考察

§3.1 電子受容体の帰属

3.1.1 TCNQ エアウセツク - とオゾン化合物

架橋TCNQ 39, 82^{3.1)} の電子受容体を, Fig.-3.1 及び Table-3.1に, まとめた. 短波長側に肩を持つ, 400nm付近の強い吸収帯は, 39, 82



(Fig.-3.1) Electronic spectra of bridged TCNQ in CH₃CN

お水にも観測されている。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 87

Compound	Solvent	λ _{max} [nm] (log ε)
39a ~~~~	CH ₂ Cl ₂	248 (3.77), 384sh (4.48) 405 (4.61), 464sh (4.03)
	CH ₃ CN	248 (3.77), 380sh (4.46) 401 (4.59), 460sh (3.98)
39b ~~~~	CH ₂ Cl ₂	252 (3.77), 386sh (4.48) 408 (4.63), 520sh (3.31)
	CH ₃ CN	252 (3.71), 384sh (4.47) 403 (4.60), 506sh (3.37)
82 ^{3.1)} ~~~~	CH ₃ CN	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)

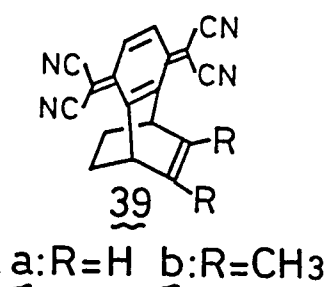
3.2) in acetonitrile, λ_{max}=395nm, log ε=4.80, see D.S.Acker and W.R.Hartler, J.Am.Chem.Soc., 84, 3370 (1962) [same as ref.2.3)]

レニは、ニの領域に吸収を有する^{3.3)}こと、及び、ニの肩の強度は、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-クドモフォアのイオン化ポテンシャルを考慮することにより、これも支持される。³⁹について得られた電子スハクトルを、カーギルバルド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-クドモフォアの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、ニの吸収帯が、ドナー-HOMO → アリセクサ-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。

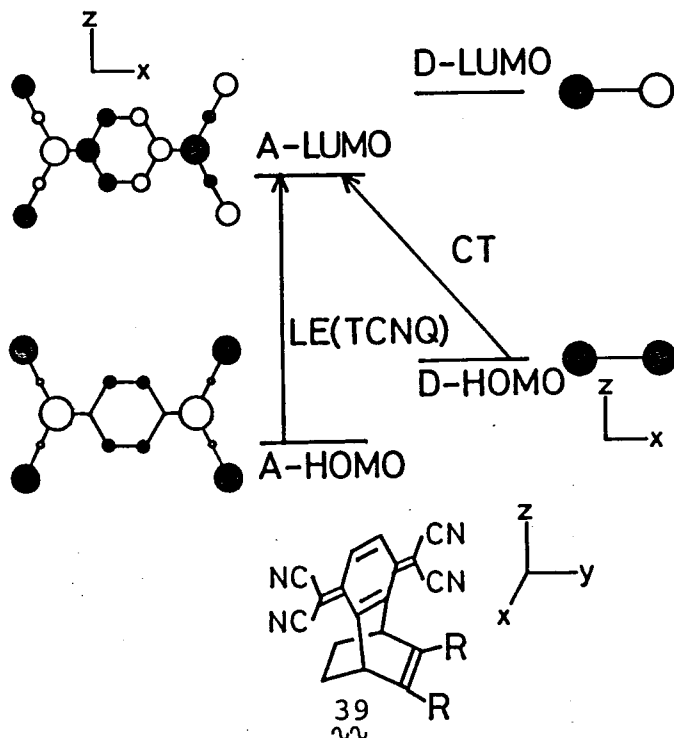
(Table-3.2) Resolved maxima of ³⁹ [nm]



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) 左とえば、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)}と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)

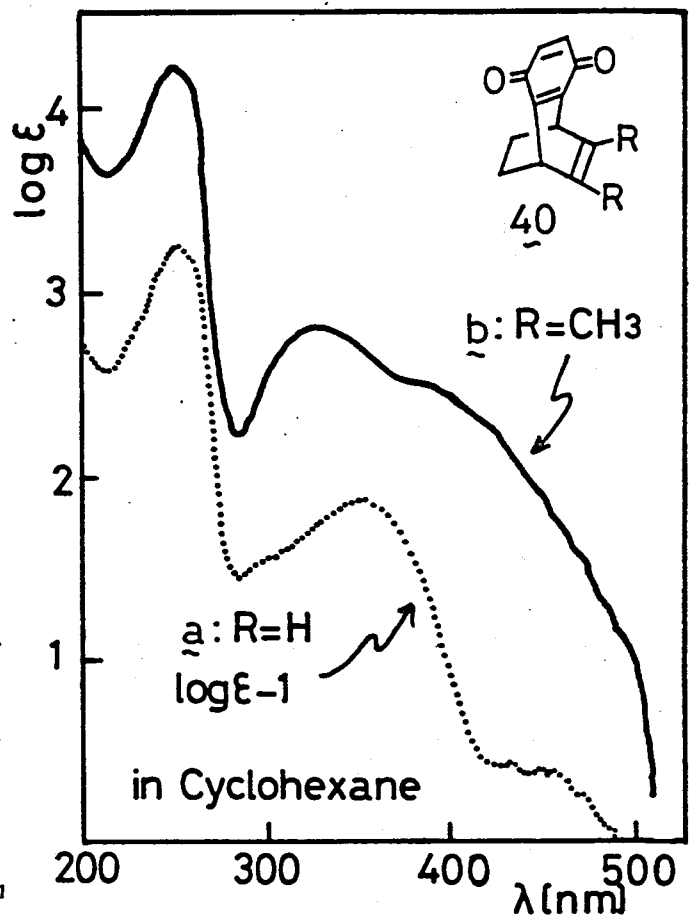


(Fig.-3.2) HMO diagram of 39

=A 時, 群論を用いると, LE(TCNQ), 及び, CT の両バンドは共に, z 軸方向に分極した, 許容遷移となることがわかる。

3.1.2 キノン型架橋キノン化合物

架橋キノン体, 40 の電子スペクトルを, Fig.-3.3 及び Table-3.3 にまとめられた。このうち, 40a については, 既知化合物であり, すなわち, Cookson による, 2 番吸収帯の帰属が為された。^{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ペクトルを比較して, 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]

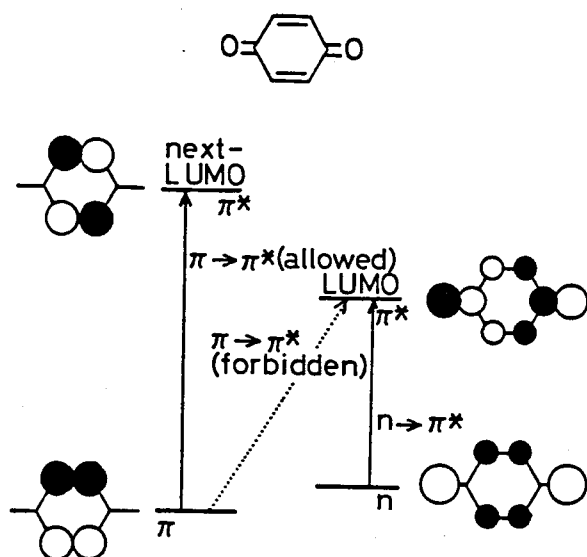
(Table-3.3) Absorption maxima of 40

Compound	Solvent	λ_{max} [nm] (log ϵ)
40a ~ (R=H)	Cyclohexane	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)
		261sh(4.11) 474sh(1.24)
	40b ~ (R=Me)	Cyclohexane
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、3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)	$n \rightarrow \pi^*$

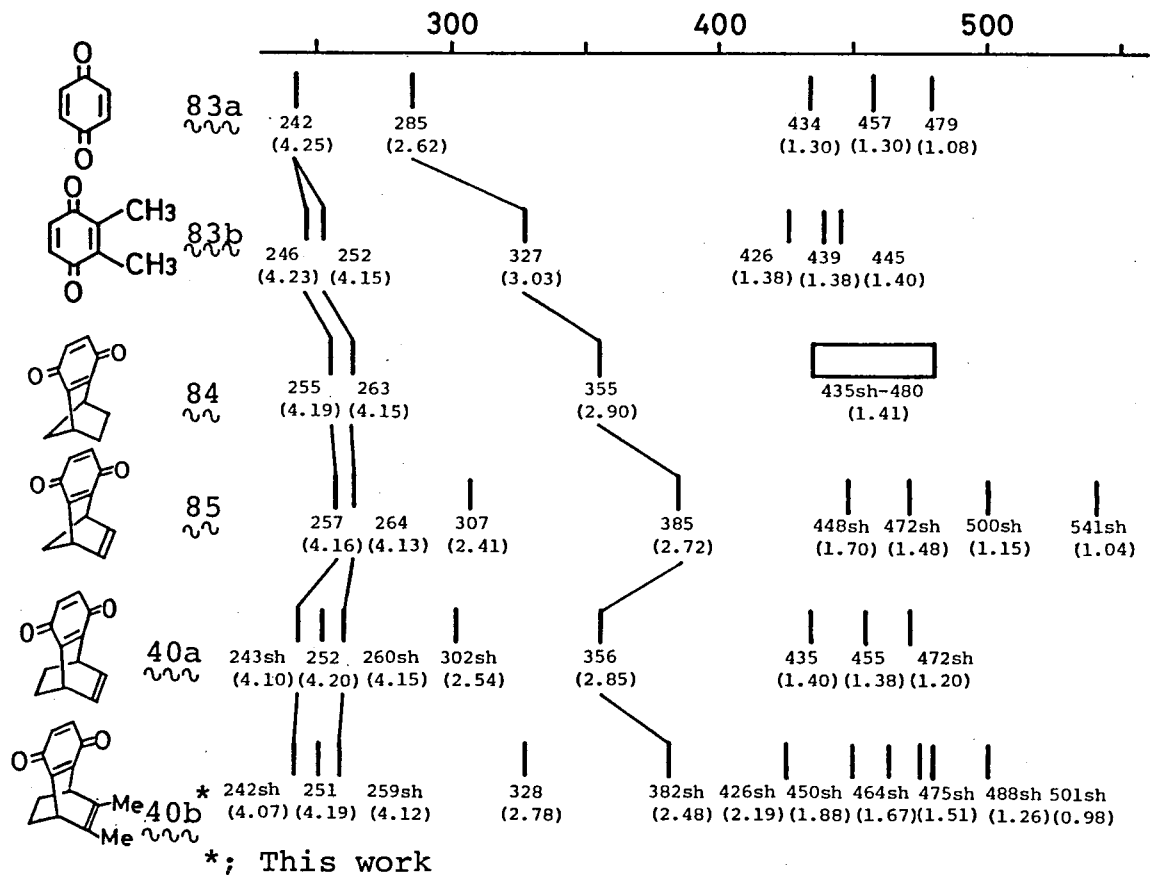
と帰属される (Fig.-3.4 参照)。そして、これらのうち、band II, band III



(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。これはわかるように、メチル基を導入すると ϵ は 5、 λ

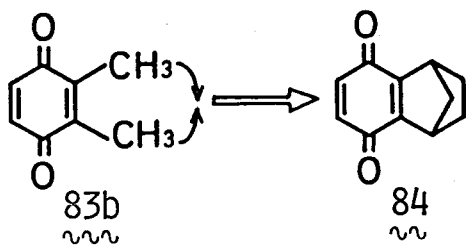


(Fig.-3.5) Summary of electronic spectra of some quinone derivatives in cyclohexane [nm] (log ε)

左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近づけ

るように歪をかけた化合物 84 において，

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，更に歪をかけた時とすると，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

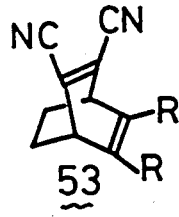
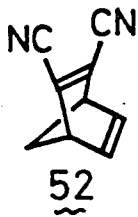
る = とにより, band II は, 短波長側にシフトするが, CT-吸収帯は, ほぼシフトしない。

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, ドナーのオキソニ化ポテンシャルが下る = とにより, 長波長シフトすると予想される。F₂, 2, 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つ弱い吸収帯が $n \rightarrow \pi^*$ 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 = とがわかる。

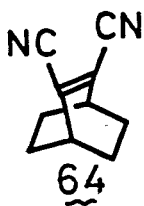
3.1.3 ジシアノエチレンをアクセラレーターとする化合物

(CT-transition for symmetry forbidden CT-interaction)

ドナー-HOMOに縮重の考えられる化合物で, 点群C_{2v}に属するものとして,



a: R=H
b: R=CH₃



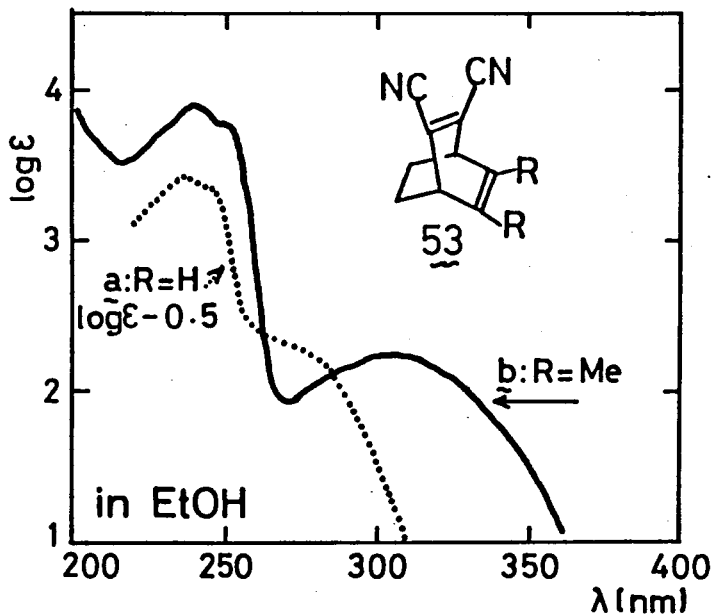
で, 52, 53 が挙げられる。これらの電子スペクトルは, ドナー-アクセラレーターを保持している。これと共に, Table-3.4 にまとめた。また, 53 については, Fig.-3.6 に図示した。

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)} これに倣えば, 250nm 付近の強い吸収帯は, アクセラレーター, 即ち, ジシアノ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 $\tilde{52}$, $\tilde{53}$, and $\tilde{68}$

Compound	Solvent	λ_{max} [nm] (log ϵ)				
$\tilde{64}$	EtOH	232sh(4.03)	237(4.06)	250sh(3.89)		
$\tilde{52}$	CH ₂ Cl ₂		254(3.79)	264sh(3.69)		296(2.86)
	EtOH		253(3.78)	263sh(3.68)		294(2.85)
$\tilde{53a}$	EtOH		237(3.92)	244sh(3.85)		266sh(2.85)
$\tilde{53b}$	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

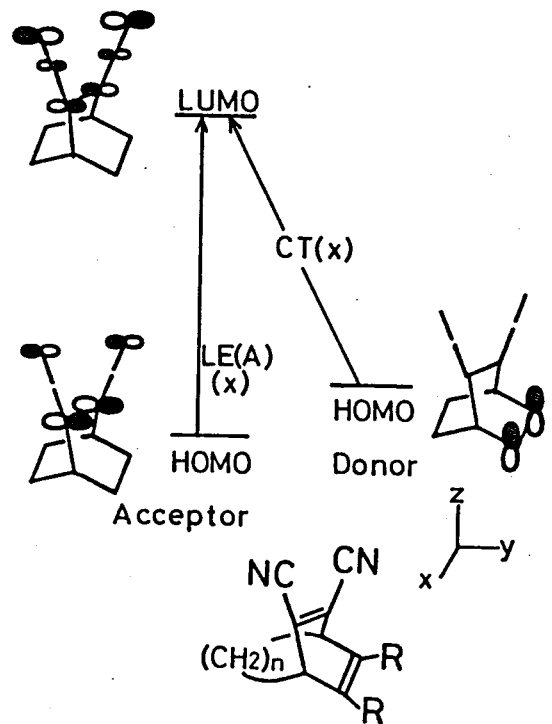


(Fig.-3.6) Electronic spectra of $\tilde{53}$ in EtOH

収帯, 即ち, $\tilde{53a}$ において, 266nm の肩,
 $\tilde{52}$ において, 300nm 付近の吸収帯が,

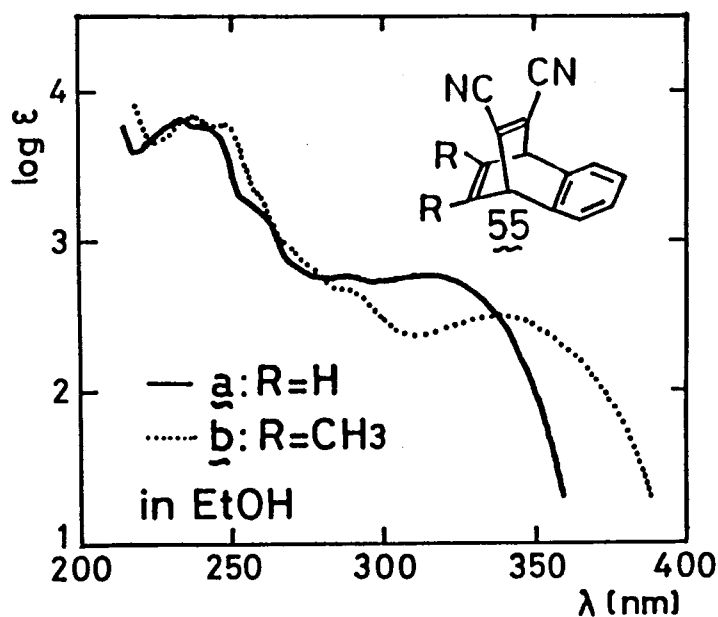
分子内 CT 吸収帯に帰属される。この類推として, $\tilde{53b}$ についても, 同様の帰属が行なえる。

また, HMO レベルを解釈すれば, 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, 奇論, 或いは, §2.1 の "一般化" を用いると, すべし, x-軸方向に右極した遷移となる。



(Fig.-3.7) HMO diagram of $\tilde{52}$ ($n=1, R=H$) and $\tilde{53}$ ($n=2, a; R=H, b; R=Me$)

次に、55について考へる。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、可成り、Cookson³⁾ が報告してあり、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、ベンゼン環吸収帯が重なっており、述べている。^{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



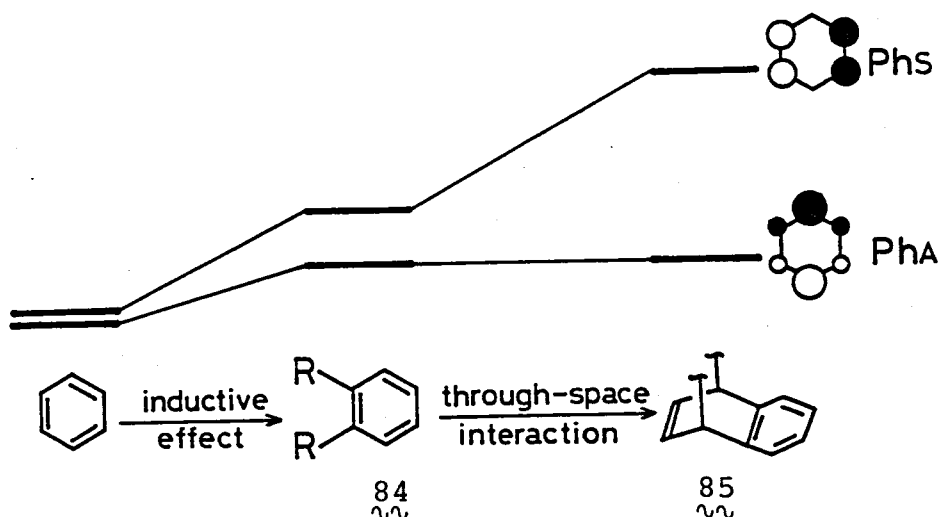
(Fig.-3.8) Electronic spectra of 55 in EtOH

チル基のような電子供与性置換基を導入しおくと、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	λ_{max} [nm] (log ϵ)
<u>55a</u> (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)
<u>55b</u> (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 $\overset{55}{\sim\sim}$

時、エチレンHOMOはその対称性に依り、ベンゼン核のPhs-軌道とのみ相互作用する。また、相互作用にあつた軌道の、相互作用前のエネルギーを考へる。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³⁷⁾、エチレン架橋側HOMOとしては、cis-2-ブチンの値から、 -9.36 eV をとる³⁴⁾。従つて、この場合、Phs-軌道が、より高いエネルギー準位を持つこととなる。

また、ドナー、アクセプターとしてのクロモフォアも、 $\overset{55a}{\sim\sim}$ 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。

以上のことより、 $\overset{55a}{\sim\sim}$ 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、 $\overset{55a}{\sim\sim}$ の電子スペクトルを $\overset{55b}{\sim\sim}$ のそれと比較することにより支持される。すなわち、 $\overset{55b}{\sim\sim}$ にあつたエチレン架橋にメチル基が導入されておき、その誘起効果によつて、このエチレン部分は、 $\overset{55a}{\sim\sim}$ 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-キシレンは 711 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 300$)^{a)}、シクロヘキサン中の、1,4-メチル-1,4-ジメチルアデナチン^{b)} なる報告がある。

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

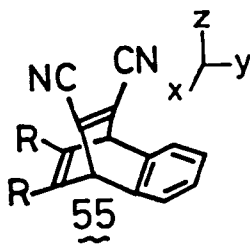
b) K. Yoshikawa, A. Matsui, and I. Morishima, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1057 (1977)

このエネルギー準位を持つこととなる。従って、55aよりも、メチル基の導入された55の方が、ベンゼン核Phs-軌道と、エテノ架橋HOMOのエネルギー準位差は小さくなる。このような状況を考えると、エテノ架橋が3の

through-space-interactionによる、ベンゼン核Phs-軌道が受ける高エネルギー側へのシフトは、メチル体55において、より大きくなる。

一方、ベンゼン核PhA-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のいずれにおいても、ほぼ同等のエネルギー準位を持つておらずである。

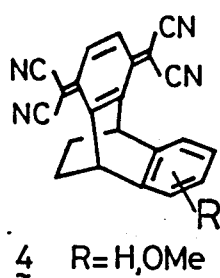
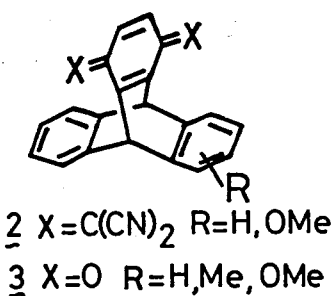
従って、先の55aの電子スワウトルの帰属が正しいものであれば、55a → メチル置換体55となる変化に伴い、π-C-T吸収帯は、大きく長波長シフトし、σ=C-T-吸収帯は、ほぼ同じ遷移エネルギーを持つておらずである。実験事実は、先に示したとおり、この予想とよく一致しており、この帰属の妥当性を支持している。



この時、群論、或いは5.2.1の“一般化”を用いて考えれば、Phs なる HOMO → アクセラル-LUMOの遷移は、x-軸方向、即ち、ドナー、アクセラルを結ぶ軸に垂直な方向に右極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らの記述のとおり、π=C-T-吸収帯と、ベンゼノイド吸収帯が重なりあっており、そのC-T-吸収帯とL2の部分には、y-及びz-軸方向、即ち、ドナー、アクセラルを結ぶ軸に平行に右極していると考えられる。

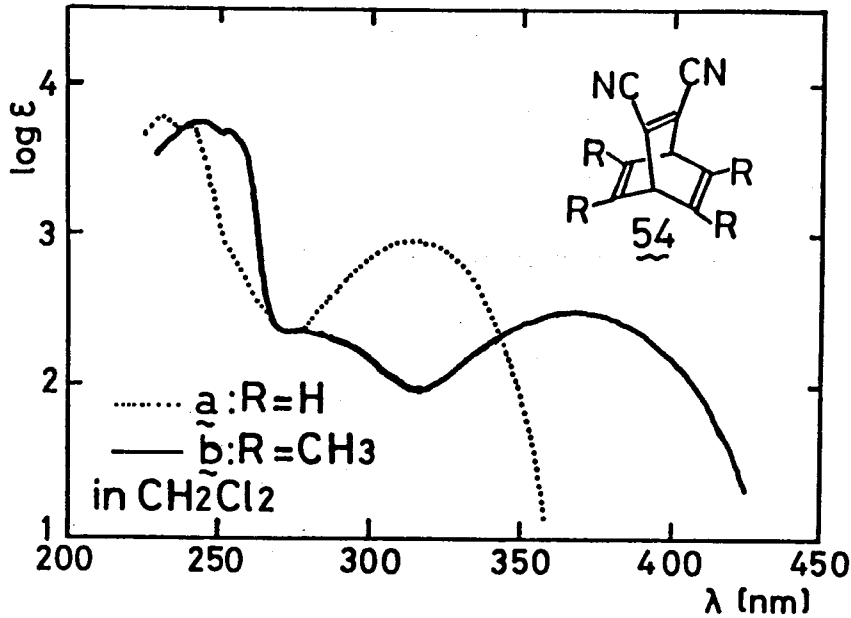
化合物55は、前述の53, 54と同じく、点群Csに属するが、MO的には、



より複雑な化合物である。しかし、ドナー-クロモフォアとして、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, ^{2,11)} 4 同様、C-T-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 個



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

(Table-3.6) Absorption maxima of 54

Compound	Solvent	λ_{max} [nm] (log ϵ)			
54a ~ (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)	
54b ~ (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	

については、Fig.-3.10, Table-3.6 にまとめられた。これは 54a^{3.12)}, 54b^{3.6)} について、既に報告された通り、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 吸収帯であると同属されている。

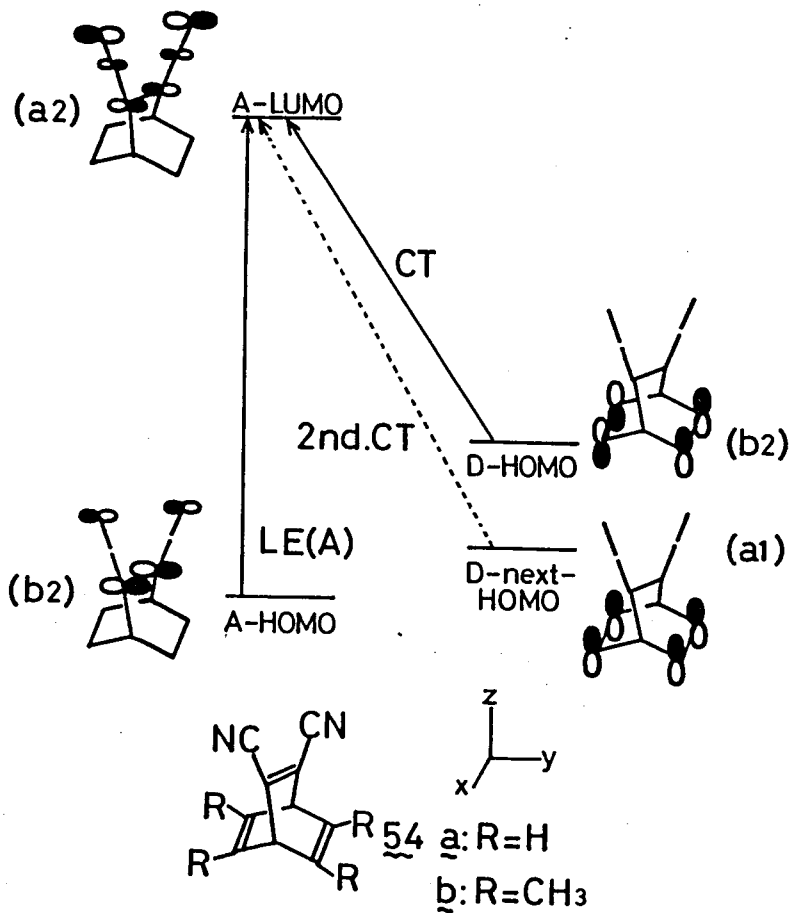
- 3.9) S.Inagaki, K.Yamamura, K.Nakasuji, T.Nakazawa, and I.Murata, J.Am.Chem.Soc., 103, 2093 (1981) [same as ref. 1.13b)]
- 3.10) K.Yamamura, K.Nakasuji, I.Murata, and S.Inagaki, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 396 (1982) [same as ref. 1.15)]
- 3.11) K.Yamamura, K.Nakasuji, H.Yamochi, I.Murata, and S.Inagaki, 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、ドナー^{3.13), 3.3a)}、アクセプター^{3.13)}、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 には、230nm 付近に、54b には、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 には、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 σ -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-ケロエチレンの振動構造の一部とは考えにくい。また、54a のドナー-ケロエチレンに対応する bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene の最長波長吸収帯は、n-π 遷移中 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ても、強度の点から、これの σ で、54a, 54b で問題となる肩を与え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、 σ -CT-注意可べきことは、54a, 54b が、点群 C_{2v} に属すると仮定する限り、 σ -CT-吸収帯は禁制遷移となることである。すなわち、右、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)} すなわち、 π -HOMO \rightarrow π -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、 σ -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、 π の振動等に
 対称性をくわし、より低次
 の点群に属するようには、
 π の遷移も許容となる。
 たとえば、Fig.-3.11 の π -
 面に対する対称性を保持し、
 点群 C_{2v} に属するようには、
 (a) だとすると、 z -軸方向に
 極した許容遷移となる。

まとめると、 π の最長波
 長吸収帯は、 z -軸方向に
 極した π -CT-吸収帯、次
 の肩 (54a 2は 260nm,
 54b 2は、280nm付近) は、
 対称禁制の π -CT-吸収帯
 (D-next HOMO \rightarrow A-LUMO)

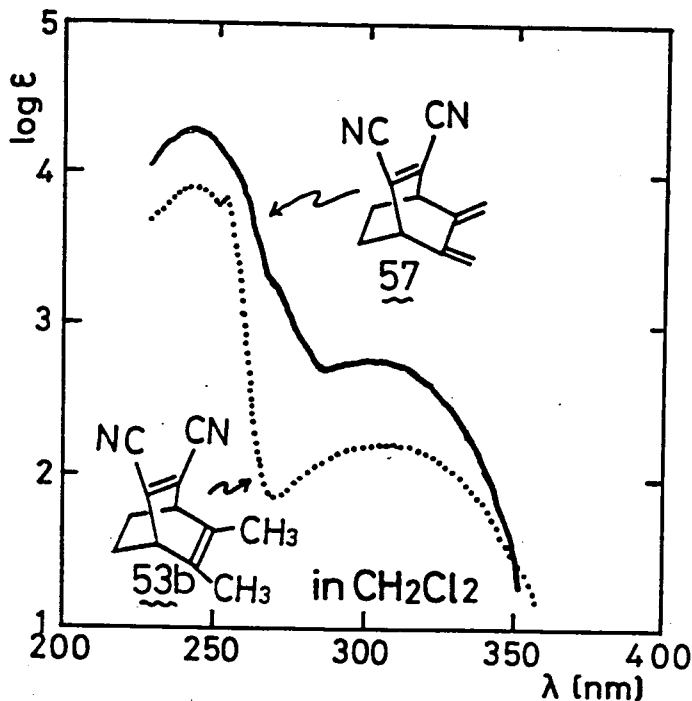
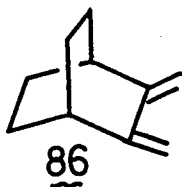
それと、短波長側の強い吸収帯が、ジシアリエンレンクロモフォアの局在励
 起吸収帯、と帰属される。

3.1.4 ジシアリエンレンをアケモラーとする化合物
 (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 π 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 π 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たりせず、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	λ_{\max} [nm] (log ϵ)		
CH ₂ Cl 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 CH₂Cl₂

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

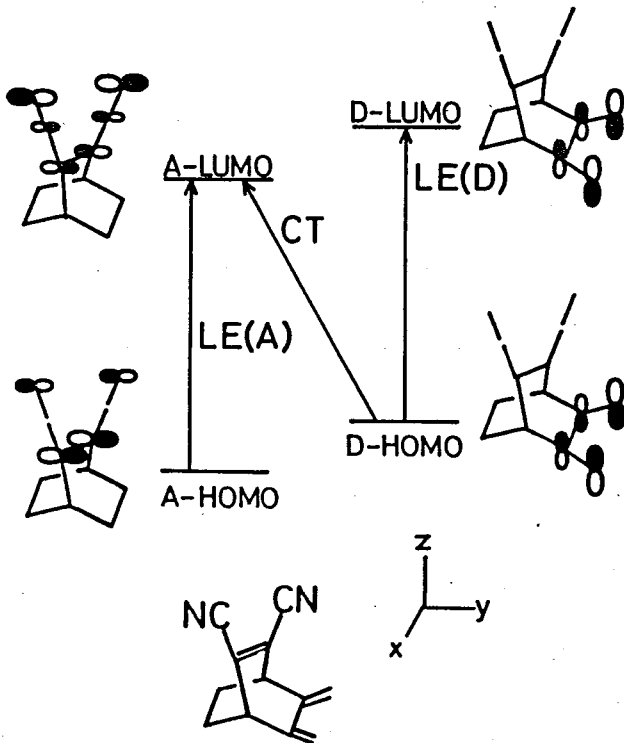
これらのことから、化合物57に関しては、そのドナー、アクセプター各々の局在励起は、240~250nmの領域に重なりあって現われることが予想され

ます、ドナー、アクセプターそれぞれが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、240~250nmの領域にlog ϵ = 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-7-メチルエニンは、2,3-ジメチルシクロ[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、各モテル化合物、即ち、53b, 86にたいしてあまり違わない。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、電子スプロクトルの300nm付近の領域では、約20nmの差と等価である。すなわち、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えない。

以上のように、化合物57については、53bをもとに、電子スプロクトルの1107-ンが予想できる。そして、実験のスペクトルはFig.-3.12のとうり、



57
(Fig.-3.13) HMO diagram of 57

この予想と良く一致している。よって、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遷移が重なりあつて現われたもの、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。

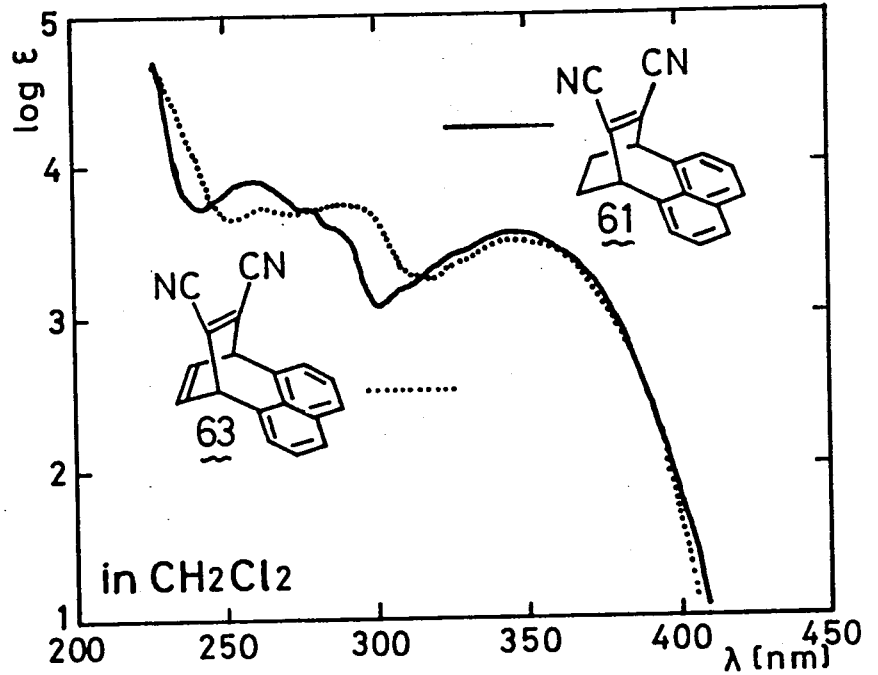
また、群論或いは2.1の“一般化”を用いればわかるとうり、ア

クセロ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軸方向に介在した奇形遷移である。

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記した。

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り



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

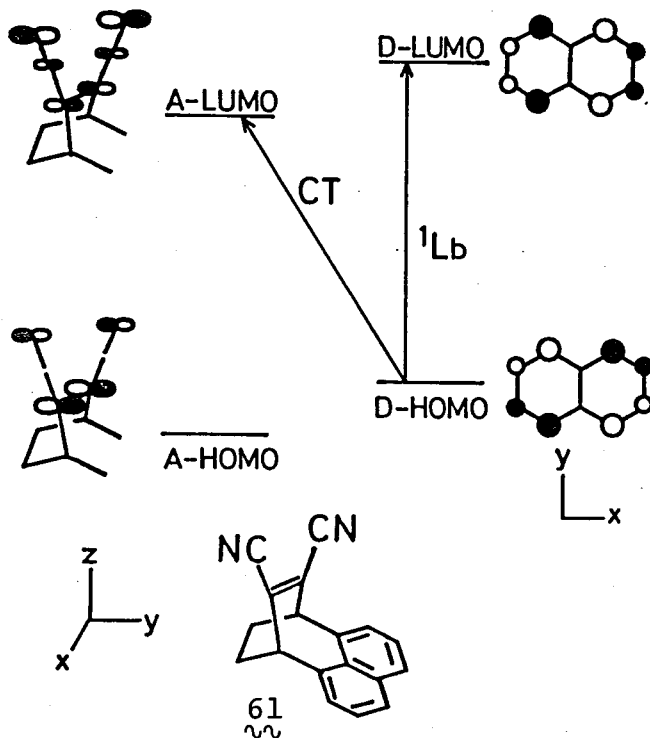
(Table-3.8) Absorption maxima of 63 and 61

Compound	Solvent	λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)			
63 ~	CH ₂ Cl 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 ₂ Cl ₂	259 (3.90)	310sh (3.19)	346 (3.56)	
		277sh (3.71)	325sh (3.40)		
		288sh (3.58)			
61 ~	EtOH	223 (5.00)	257.5 (3.88)	309sh (3.24)	342 (3.56)
			276sh (3.70)	324sh (3.44)	
			286sh (3.57)		
Assignment		¹ L _{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 (2) 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。また、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推定される。

次に、260 ~ 300 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。

アウセコタ-クロモチ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、そ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、アウセコタ-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、群論を用いて推定もわかるように、y-重心z-軸方向、即ち、ドナー、アウセコタ-を結ぶ軸方向に命極している。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 Ultra-violet Spectroscopy" John Wiley and Sons, Inc., New York (1962) [same as ref. 1.6)] p.308

いる 1L_b -吸収帯は、ナフタレン核の長軸方向、即ち、 x -軸方向に命極している。 1L_a , 1B_b については、それぞれナフタレン核の短軸、長軸方向に命極している。 すなわち、 1L_a は、 y -及び z -軸方向に、 1B_b は、 x -軸方向に命極している。

§ 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、常にふ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、考えている軌道間には存在する 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 さんが直感に訴える解説を行なっている。^{3.18)}

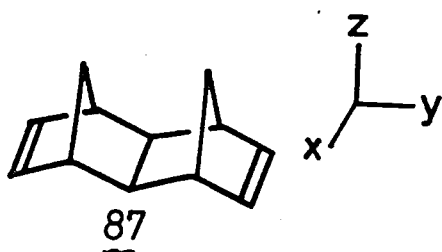


図 87 のふたつの π -軌道が、through-bond-interaction によって命裂し、ふたつのエネルギー準位を持つことを以下のように説明した。

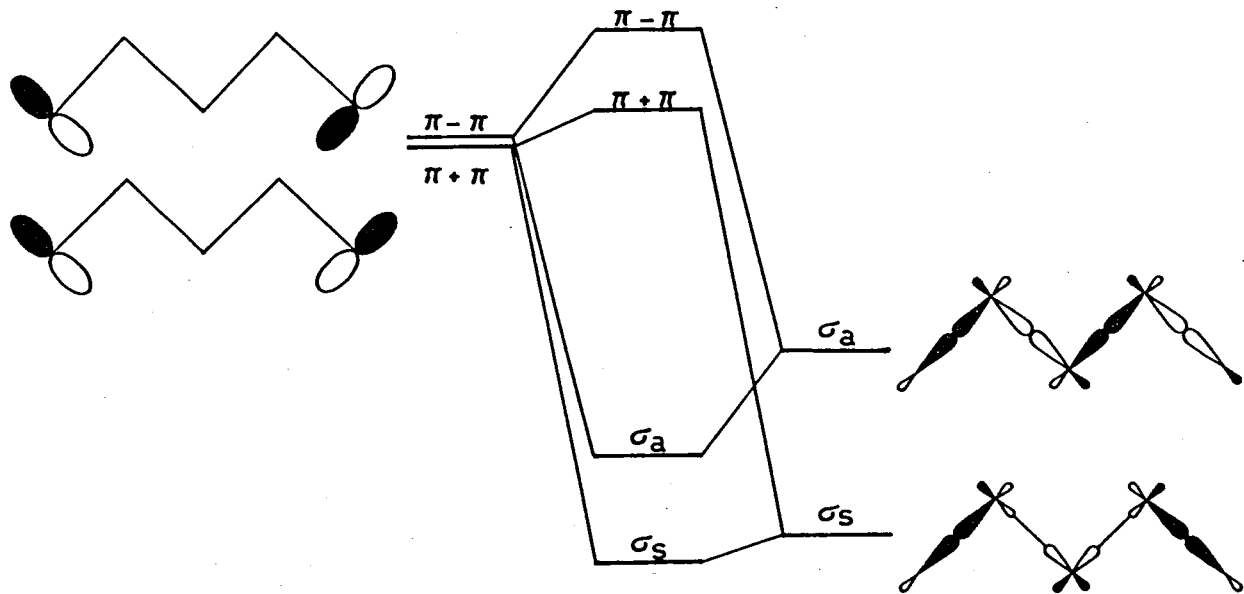
図 87 のふたつの π -軌道は、 σ -結合で結ばれている。

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間でのみ起り得る。 従って、 $\pi-\pi$ は、 σ_a と、 $\pi+\pi$ は σ_b と相互作用しあう。 この時、 σ_a の方が σ_b 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持っている。 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)

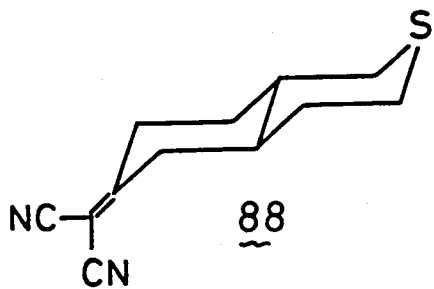


(Fig.-3.16) Through-bond-interaction in 87

$\pi+\pi$ よりも大きく不安定化する。 二の結果, 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)}

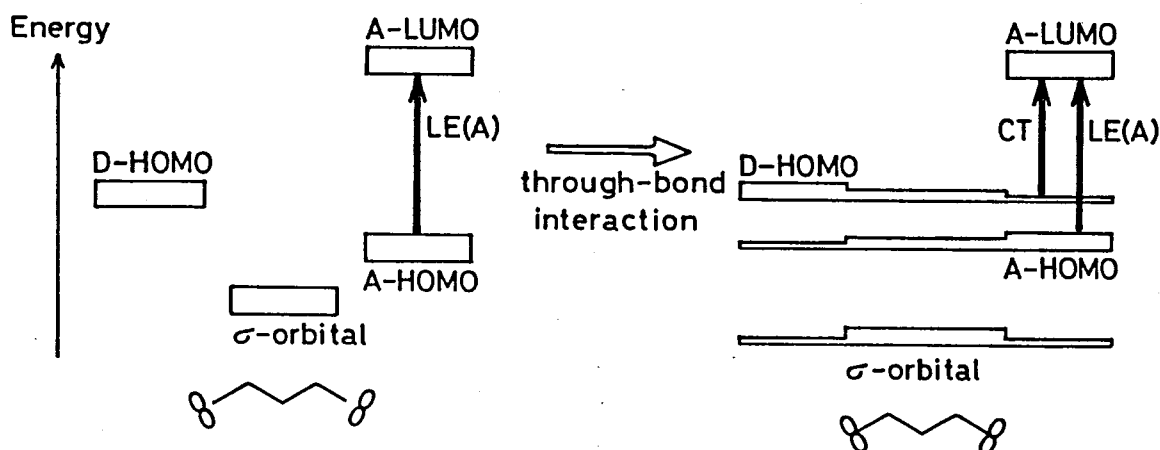


このような現象に対する解釈としては, Verhoeven らのものが理解しやすい。^{3.20)} 彼らの考え方を集約したものが, 次頁 Fig.-3.17 である。

ドナー, 及び, アクセプター上の軌道, 更には骨格の軌道が, 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, すべて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。

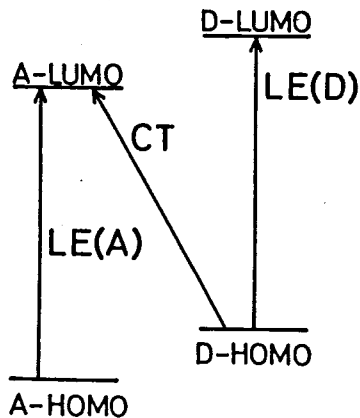
さて, 今回扱った, ジシアリエチレンをアクセプターとする一連の分子内CT-化合物について考えてみる。

前節で述べたように, すべての化合物について, CT-吸収帯と帰属された吸収帯は, 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 β , β' , β'' 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, β , β' , β'' については, 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, β , β' , β'' については, ドナーによるものと重なり合い, 或いは, その強度の故に, 実験的に埋没されていると考えられる。フウジエ

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、下方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、各吸収帯の波形、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となる。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、電子遷移による吸収強度の貸し借り(intensity borrowing)にも関わってくる。これを一言で言えば、遷移を惹起する、ふた組のMOのうち、互いに他の組のMOと相互作用できる存在、貸し借りも有り得る、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、相互作用しあうπ-MOは、同一の対称性を持つこととなる。本論文で扱っているような化合物については、若くはアクセプター間で、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。

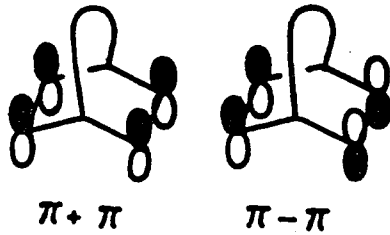
ところで、点群 C_{2v} に属する型はドナー-HOMOについては、注意を要する。これは、本来それが、ふたつのエチレンという縮重した軌道から生

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 ているものの、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、 $89(n)$ 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、



ふたつのエチレン間の相互作用として、through-space-interaction のみを考えれば、定性的には正しい結論が



得られる。従って、 $98(2)$ のメチレン鎖に對し、 π にあっては、これが、ジシアリ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

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

すべて、同じ位相、即ち、 $\pi-\pi$ なる位相のHOMOを持つと推定されるであろう。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には、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、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、ドナープロトンが、アクセプタープロトンへ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間には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の軌道の性質が混りこめる。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の性質が混りこめるということは、ドナー-クロモフォア上の電荷密度を減少させることとなる。この逆に、CT-相互作用により、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≡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≡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≡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、二重系線に存在ものの、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≡Nの結合次数とも関係づけられて説明されている。^{3.23)} したがって、今回報告し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ノエチレンも同様に、C≡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、

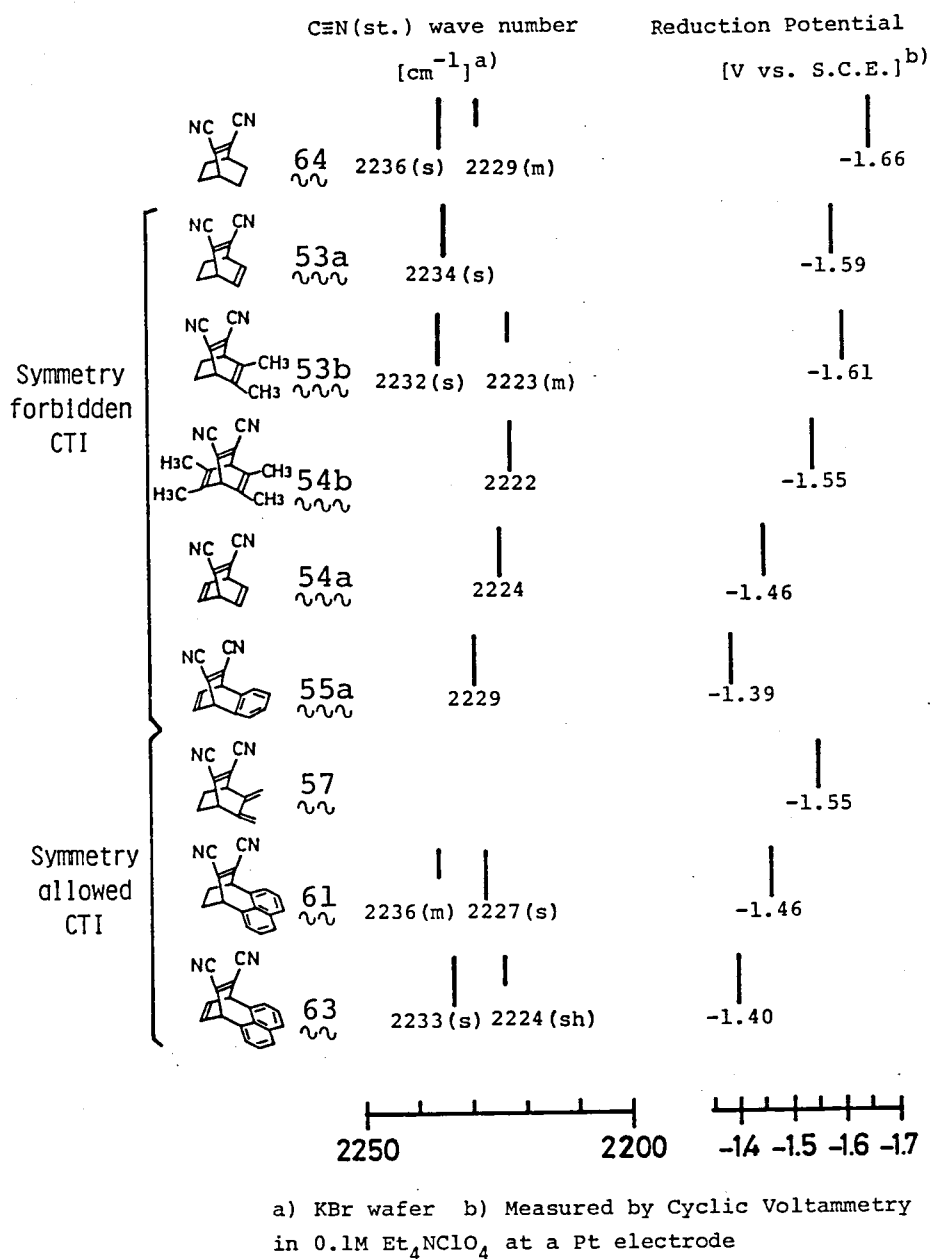
3.21) J.S.Chapprll, A.N.Bloch, W.A.Bryden, M.Maxfield, T.O.Poehler, and D.O.Cowan, J.Am.Chem.Soc., 103, 2442 (1981)

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、何かがレカ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、アウセアター-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

61, 63 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、サリリッリボルタメトリ-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るが、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, アウセアター-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、 $53a$ E 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 $55a$ E 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。

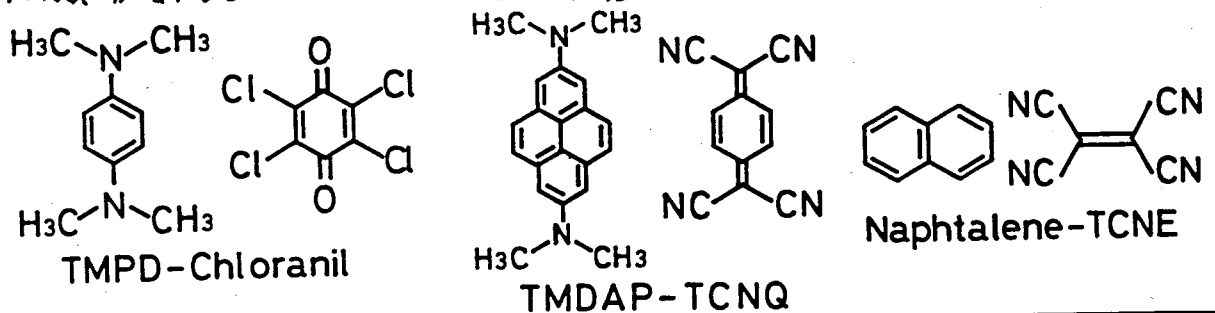
これらのうち、還元電位については、アウセフター-クロモフオア以外の部分について、誘起効果を考えたと説明ができる。たとえば、 $54b$ と、これからメチル基を除いた $53a$ を比べると、前者の方が、負に大きな還元電位を与えている。このことは、メチル置換体 $54b$ においては、 $54a$ に比べ、メチル基の誘起効果により、アウセフター-LUMO を含む、各MOのエネルギー準位が高くなっている為と考えられる。更にこのことは、CS-系化合物 53 , 57 , 58 , 59 比較化合物 53 を見ると、より明らかになる。すなわちこれらの中で、CT-相互作用が考えられるのは、 57 のみであり、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、 53 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-クロモフオ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32で、トロロリウイオンについては、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)} トロロリウイオン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、トアポリウムのイオン
 の LUMO が不安定化している。このことから類推して、今回 == 2 報が
 の化合物についても、LUMO のエネルギー準位は、ジシア / 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、今回報が、同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 π, π , π, σ についても、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-アクセプターのイオン化ポテンシャルと、アクセプター
 の電子親和力を考えても妥当なものである。Torrance 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
 より小さい方は "イオン性"、大きい方は "中性" の錯体になることを見
 出ししている。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らず変わってしまうが、境界付近の組み合わせと
 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。Torrance 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) 大阪
 3.25) J.B.Torrance, J.E.Vazquez, J.J.Mayerle, and V.Y.Lee,
 Phys.Rev.Lett., 46, 253 (1981)

性"がという區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こっていると思われる。その一方、IPD-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。

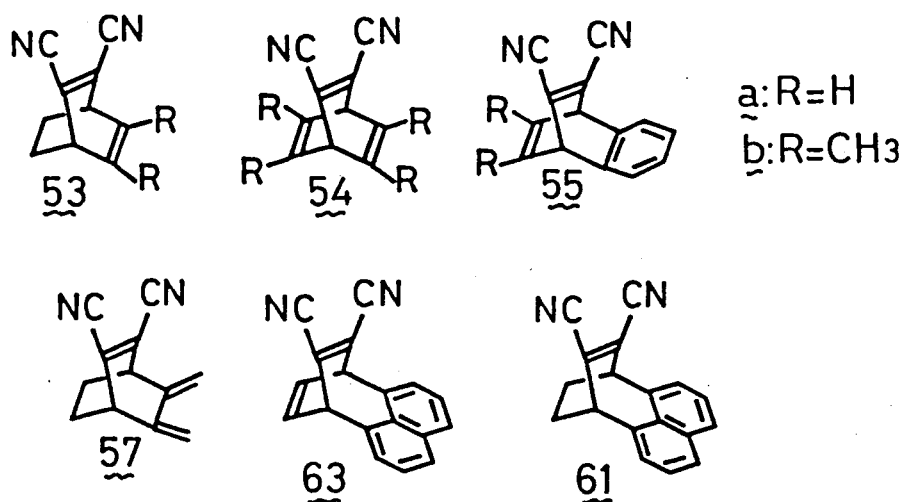
ナフタレン-TCNE に比べて、本論文で扱おうとしているアセトフェンとアセトフェンとを結合した化合物を挙げる。アセトフェンであるジシアニルエチレンは、その電子親和力についての実験値は未知であるが、Hückel MO法で考えれば、TCNE より弱いアセトフェンであると考えられる。すなわち、LUMO のエネルギー準位が高く、電子親和力、EA は小さいと考えられる(付録2 参照)。一方、ドナーとしてアセトフェンについては、次節で述べるが、点群 C_s に属する化合物について見れば、ナフタレンが最も強いものである。従って、本論文で扱おうとしている分子内CT-化合物については、そのドナーのイオン化ポテンシャルと、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、=C=C伸縮振動については、本来C=C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-相互作用が主となるアセトフェン-アセトフェンの性質を決定しているのでは無い時、その統一解は出来ない。しかしながら、その吸収波数が、 $\nu_{54}, \nu_{53a}, \nu_{53b}$ 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、興味ある事象である。

§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。

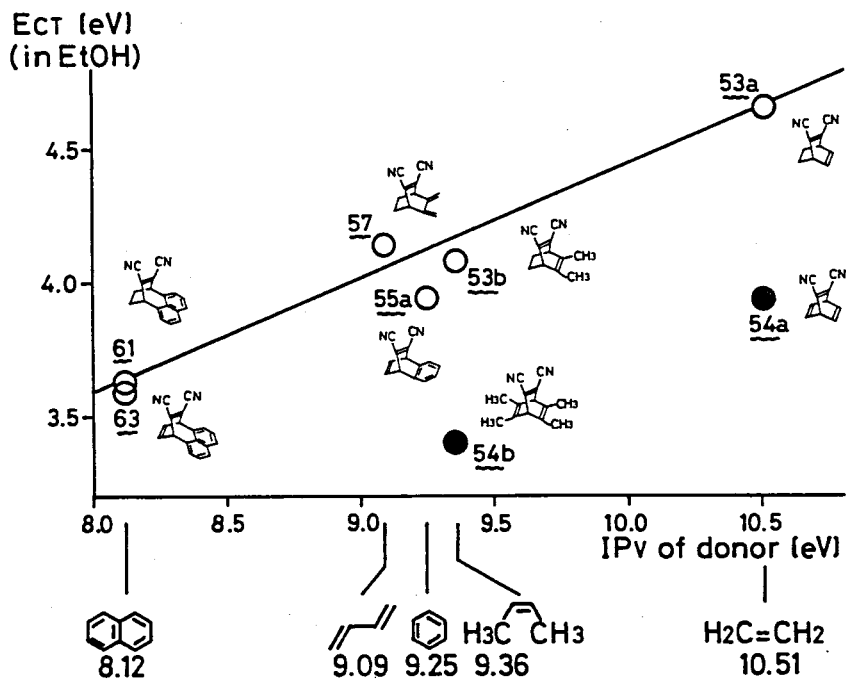
本節においては、アケセフター-クロモフォアとして、共通の部分構造、ジシアノエチレンを持つ化合物群について考察する。



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、アケセフター-LUMOのエネルギー差によって決まる。ここで、アケセフターは、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、すべてのアケセフター-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対応づくと、Fig.-3.21の様になる。ここで、53aのCT-吸収帯はアケセフター-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残るが、今回はCooksonらの報告した値^{3,6)}にそった。また、議論を単純化する為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 ●; c_{2v} -system

点群 C_s 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、 C_s -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、§1.1 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-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 §1.1 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)]

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

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5.1.1で述べたようにあるが, ψ_1, ψ_0 の電子配置を考えると, 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, それらの間には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

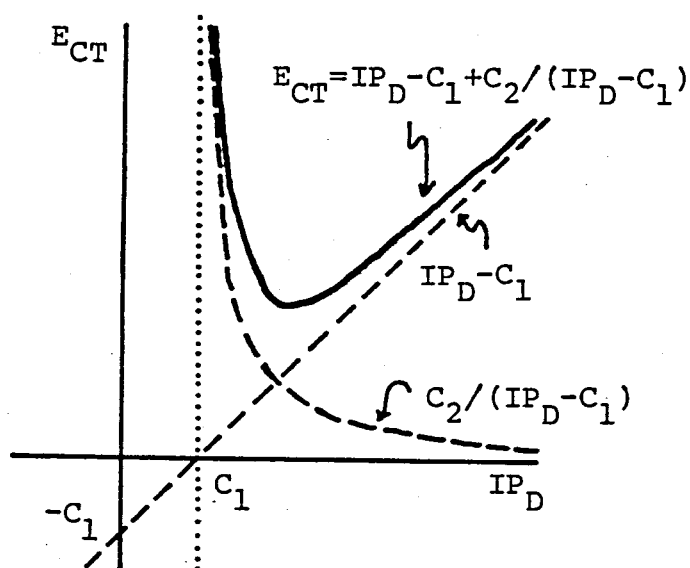
G_i : ψ_i におけるクーロンエネルギー ($i=0, 1$)

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ば, 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、数式の上からは、

$C_2 \ll (IP_D - C_1)$ 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。

以上のようには、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の直線関係を作成することが導かれる。

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。

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

(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はいかないのうに見える。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。

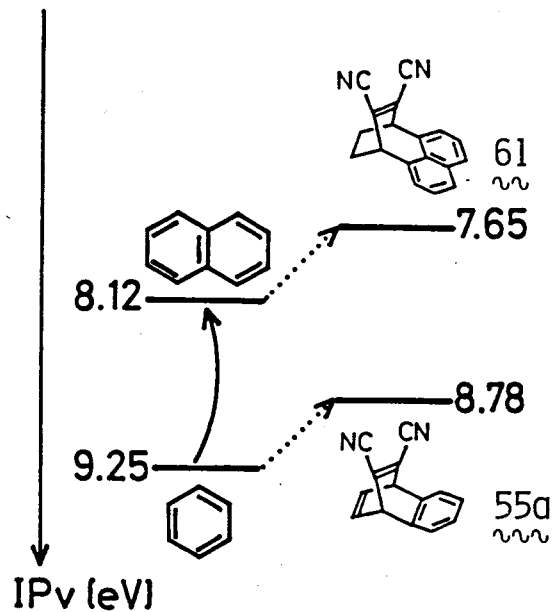
以下、この傾きについて考察する。 Haselbach らは、メチル置換ベンゼンと TCNE の分子間錯体について、ドナーのイオン化ポテンシャルと、塩化メチレン中測定した CT-吸収帯の遷移エネルギーをプロットした。^{3,28)} この時、メチル基の誘入により、ベンゼン HOMO の縮重が解けてくる場合、CT-吸収帯を分割し、それぞれを別個に扱っている。 その結果 (3.6) 式の関係を得た。

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

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い分散力を考慮し、更に溶媒効果を除く為、気相での電子スピンケットルへ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が実験的に決まっていること、及び、気相中のスピンケットルを測定していることから、Haselbach らのような補正は行わない。 しかし、置換ジシアニ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、たとえば先に述べたように、HMO 計算の結果から、TCNE より小さい値へと差えられる。

また、55a のオキソイオン化ポテンシャルが、オキシレンと同等で 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差えられる 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 と同様にオキソ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

3.28) H. Rossi, U. Buser, and E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1039 (1976)

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, \wedge 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, 本論文で扱った系を比較する。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, 成り立つ。本論文の方が, より範囲までを扱っている。また, アクセプター電子親和力は, 本論文の方が小さい。図 55a については, ドナー-HOMO と, アクセプター-LUMO の対称性が異なることから, CT 相互作用は禁制となる。他にについても, Haselbach 3 の系と同等の, CT 相互作用によるエネルギー変化が無かったとすると (3.3) 式にある $C_2 = I$ 頁, $C_2 / (IP_D - C_1)$ 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より小さくなることを考えるには無理がある。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, 図 55, 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, アクセプター-HOMO が同じ対称性を持つ。これらの点について考えると, アクセプター-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,


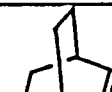



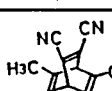
より大きなドナーについて, HOMO-HOMO相互作用を差えなかった時よりも, CT遷移エネルギーがより小さくなるという結果を示す。そして, これは $IP_D \sim E_{CT}$ の回帰直線の傾きを小さくするに他ならない。

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, アクセプタークロモフォアを持たないもののそれと代用した為, 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, アクセプター両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, アクセプター間の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, C_{2v} -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	$IP^{b)}$ [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				

シャルをまじめた。これかともわかるように、ドナークロモフォアE, uとπのエネルギーから, π, πのエネルギーにした時, 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下がっている。これに対し, CT-吸収帯の遷移エネルギーは, $\epsilon_{3a} \rightarrow \epsilon_{4a}$, 或いは, $\epsilon_{3b} \rightarrow \epsilon_{4b}$ いずれにおいても, 約0.7eV小さくなっている。これは四種の分子内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, $\epsilon_{3a} \rightarrow \epsilon_{4a}$ 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。 ϵ_{3a} 及び ϵ_{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, 傾き上の直線関係を成す。^{3.30)} 従って, $\epsilon_{3a} \rightarrow \epsilon_{4a}$ 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。

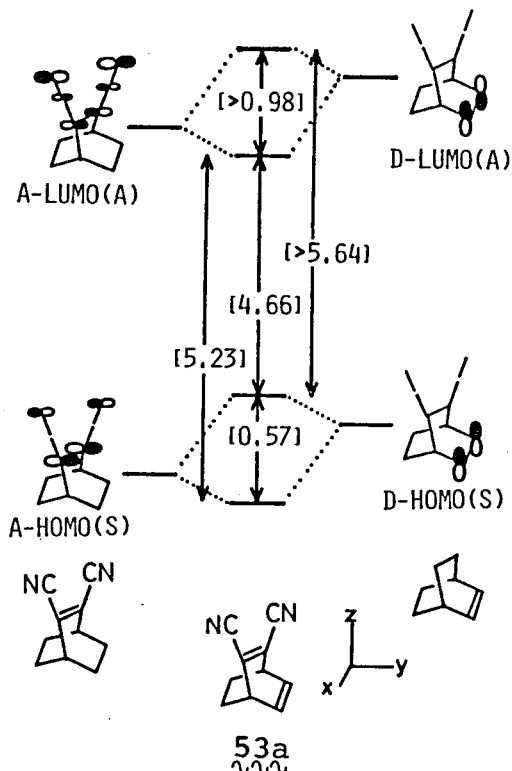
そこで, ドナー, アクセプター各クロモフォアのフロンティアMO全部を考慮する。この時を用いる分子軌道法としては, 最も粗いHückel法を用いるが, エネルギー準位としては, 何らかの実験値から得られたものを用いることにする。これは, 本来Hückel法が持つ, 定性的な性質を補う為であり, 特に, ジシアノエチレンについては, サツ素に対するパラメータの

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)

とリ方によつて、エネルギー準位が変わり、2 しまう=とを補う為である。
 一方、各 MO の位相については、Hückel 法によつて得たものを採用する。

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



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

いとは言え、CT吸収帯は、アウセフタードモフオア局左励起吸収帯より長波長側に現われたい。従つて、フロンティアMOについては、Fig.-3.24 に示したような準位、位相になつてゐると考えられる。この時、相対的なエネルギー準位の差は、以下のようによつて求めた。

まず、両方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、いふれも、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、より高いエネルギー準

位を持つ軌道の方が、ドナー側のMOの性格を強く持つといふと
 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つたMO
 は、アウセフタードモフオアの性格を強く持つといふと考えられる。

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
 る軌道の名前を記す。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。エタール中で観測された値、266 nm (sh)^{3.6)}を換算

$L2$, 4.66 eV と求まる。次に, アケマツ - HOMO と, アケマツ - LUMO の差について, 電子スパートル²⁾, アケマツ - 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, アケマツ - 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 ($10.51 \text{ eV}^{3.31}$) と, ジシマ / エケレン ($11.15 \text{ eV}^{3.31}$) 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, $54a, 54b$, 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 - フロモア^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, 是水から, 53 において, ドナー - フロモア^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 フロモア^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 §1.1 においては, 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 間においても出来る。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, この積の関数として, 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がえり。相互作用しあう MO が, ϕ_i と ϕ_j と縮重しあっている場合, 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, ϵ_i と ϵ_j なるエネルギー準位を持っており, 相互作用するに因って, ϵ_i', ϵ_j' のエネルギー準位になったとすると, せいは, (3.7) 式で関係づけられる。

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

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

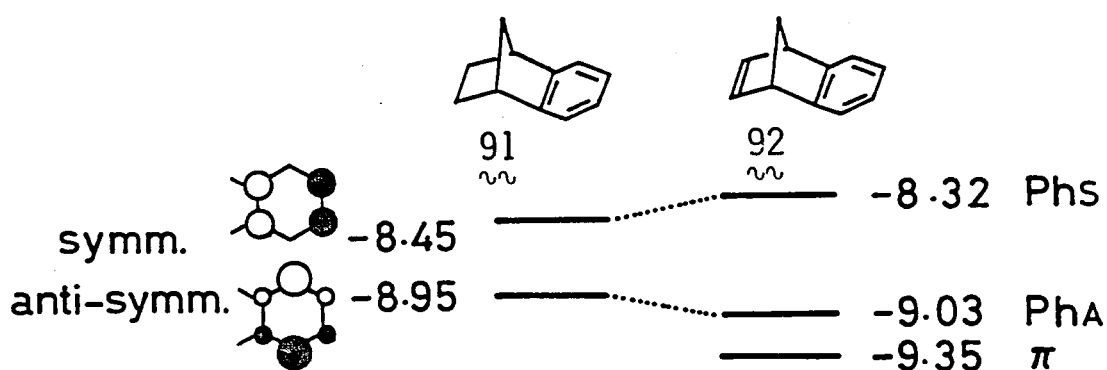
$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

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, 共鳴積分は考慮するが, 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, 相互作用のある軌道間の, 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が気になる。

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

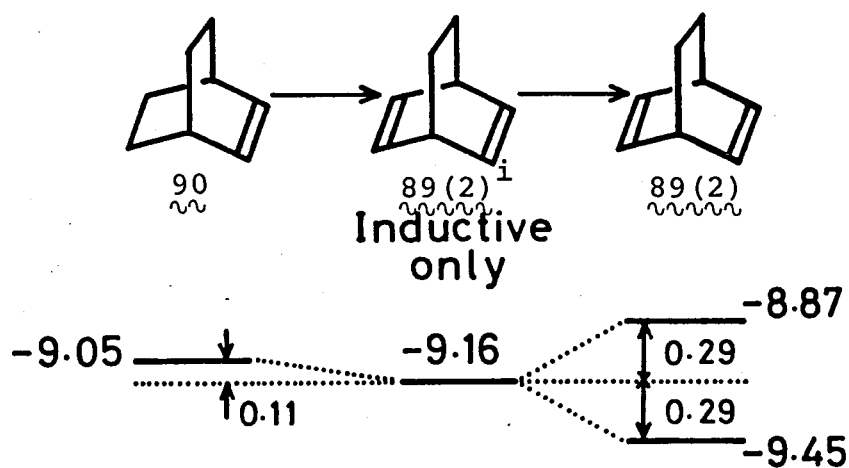


(Fig.-3.25) Energy level of 91 and 92 [eV]

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り, 縮重が解けてくる。この時, それぞれの π -MO, 即ち, ベンゼンの縮重した HOMO は, その縮重位における係数の 2 乗に比例した誘起効果を受けるとしていい。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, 架橋部分の電子授与性を強く受け, より高いエネルギー準位に押し上げられる。==に ϕ 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、 π -軌道が 0.04 eV 程度、低エネルギー側にシフトする。そして、こ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 σ 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 σ により、互いに 0.17 eV づつ準位がシフトし、実験結果を示したとしている。

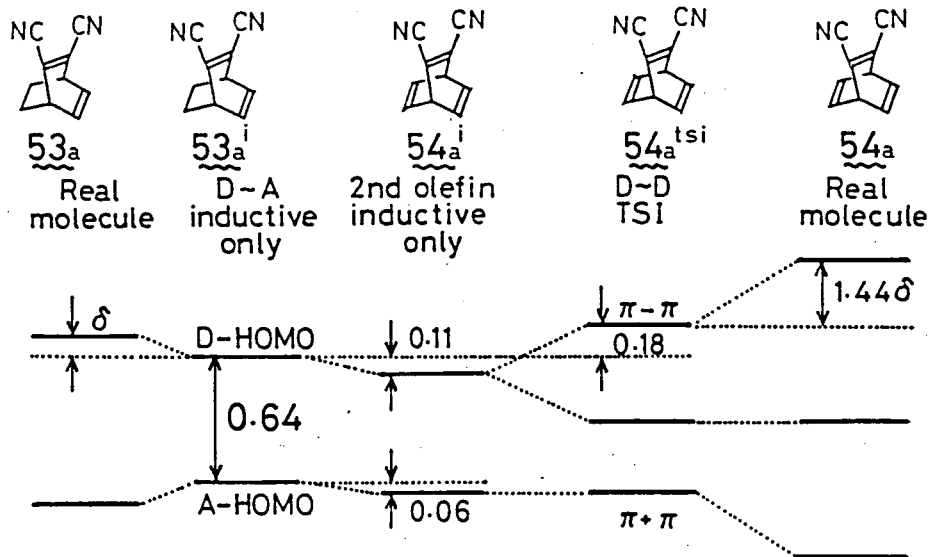
今、紹介した Houk の考え方で、 90° と $89(2)^\circ$ のカーボン化ポテンシャル差を解釈すると、以下のようなになる。 90° に、 σ のオレフィンを導入して、



(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 σ と σ 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ることになる。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 σ 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 σ のときは、 $89(2)^\circ$ の σ 、 σ 化ポテンシャルで、 $89(2)^\circ$ において、誘起効果だけを考えた時のオレフィンのエネルギー準位が決

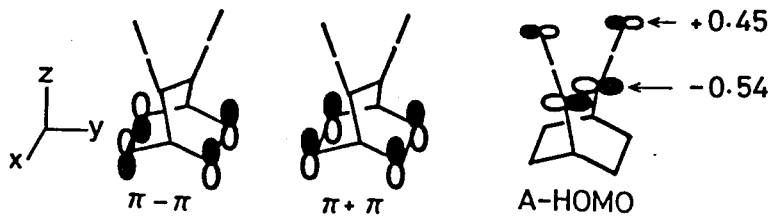
まる。 = のように考え2行くと, $90 \rightarrow 89(2)$ 存在変化によつて, π とあつたオレフィンのエネルギー準位は, 誘起効果によつて, 0.11 eV 下り, = の後, 0.29 eV づつ上下に分裂したと言える。



(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-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-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/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-HOMO が $\delta \text{ eV}$ ($\delta > 0$) だけ上昇し, 実在分子 $53a$ のドナ-HOMO の準位となる。

一方, Cs-系仮想分子 $53a^c$ に, π のオレフィンを導入し, $54a^c$ とする。この時, $54a^c$ 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 とあつたドナ-HOMO は, 各 AO 上に, 0.71 の係数を持つ $2p$, Heilbronner の系, $90 \rightarrow 89(2)$ と同様



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

約 0.11 eV エネルギー準位が下ると考えられる。

一方、アウセワフ-2 であるジシアエチレンは、その HOMO の一つは、Fig.-

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、 σ のオレフィンによる誘起効果は、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、アウセワフ-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 $\tilde{54a}^i$ のドナーである、小エチレン間に 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る分子、 $\tilde{54a}^{tsi}$ を作る。この $\tilde{54a}^{tsi}$ と、 C_s -系仮想分子 $\tilde{53a}^i$ 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 $\tilde{53a}^i$ のドナー HOMO よりも、 C_{2v} -系、 $\tilde{54a}^{tsi}$ 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。

$\tilde{53a}^i$ 、 $\tilde{54a}^{tsi}$ をそれぞれドナー HOMO に対して、更にアウセワフ-HOMO との軌道間相互作用を考えると、それぞれ実分子 $53a$ 、 $54a$ となる。

まず、軌道の対称性を考える。 C_s -系仮想分子 $\tilde{53a}^i$ において、ドナー HOMO、アウセワフ-HOMO、どちらも yz -面に対して、対称 (S) である。 C_{2v} -系仮想分子 $\tilde{54a}^{tsi}$ 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 アウセワフ-HOMO は、共に AS となる。従って、 $\tilde{53a}^i$ 、 $\tilde{54a}^{tsi}$ において、ドナー、アウセワフ-間の HOMO-HOMO 相互作用は対称許容となる。つねに加えるなら、 C_{2v} -系仮想分子 $\tilde{54a}^{tsi}$ 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、アウセワフ-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, 相互作用した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, 似た 2 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。

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

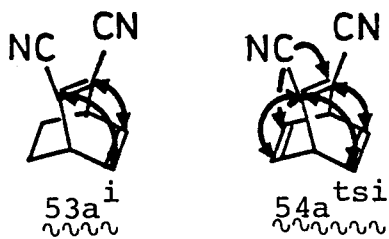
この時, 比例定数 $k (> 0)$ は, 厳密には, 対象としている化合物ごとに, わずかずつ異なることはあるが, ここでは化合物に依らず一定として扱う。

更に, MO として LCAO 近似により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。

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

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 上での係数

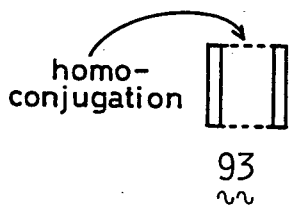
(3.9) 式において, $\langle \chi_r | \chi_s \rangle$ は, 異なる炭素上にある $2p$ -AO の重なり積分を表わす。AO として, どのような関数を用いるかにより, 差はあるものの, 似た 2 つの炭素原子間の距離の増大に対して, この値は急激に減少するはずである。そこで, 互に共役の位置にある炭素間でのみこの積分は有限の値を持ち, 他の組み合わせでは, すべて零として扱う。すなわち, C_{5s} -系の $53a^i$ では



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

= 100%, C_{2v} -系の $54a^{tsi}$ では、四重所、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] 骨格を以て、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。以上の仮定を行なうと、

各 AO 上の係数を考えると、アケタマタ-2 ありビシク口エチレンの HOMO については、 $53a^i$, $54a^{tsi}$ 2 双方同じほあである。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して生じた $\pi-\pi$ が HOMO となっている。この場合、ドナーを 1,3-ビスホモシク



ロケタジエン, 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り、2 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, アケタマタ-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、相互作用しある軌道間のエネルギー準位差、及び、重なり積分の相対的値が得られた。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、

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

$$(1.42)^2 / 0.64 \approx 3.15 \tag{3.10}$$

とすれば、 C_{2v} -系化合物 $54a^{tsi}$ においては、

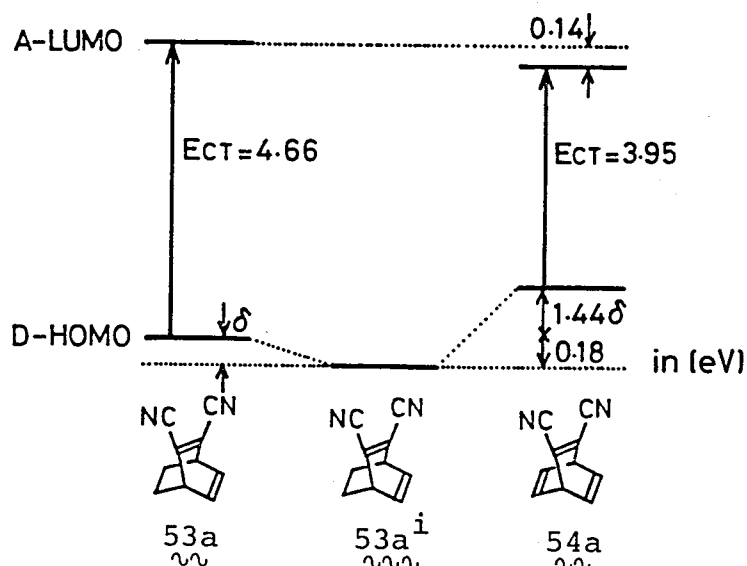
$$(2.0)^2 / 0.88 \approx 4.55 \tag{3.11}$$

となる。ドナー, アケタマタ-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、 C_s -系 $53a^i \rightarrow 53a^i$ において、

δ eV だったとすれば, C_{2v} -系化合物 $53a^{+3d} \rightarrow 54a$ における δ は, $(4.55/3.15)\delta = 1.44\delta$ となる。

すなわち, ドナー-HOMOが, アセトアセト-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 倍の大きさになる。

ここで, 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, 2 計る。また, $53a$ 及び $54a$ の, アセトアセト-LUMO のエネルギー準位差を見積もる。これは, 92 頁でも述べたように還元電



(Fig.-3.30) Schematic representation

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

すなわち, ドナー, アセトアセト-各リドモフォアが, 誘起効果の外を及ぼしあっている $53a^i$ 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。これは, アセトアセト-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, アセトアセト-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,

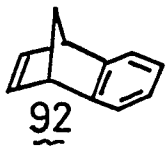
$$4.66 + \delta = 0.14 + 3.95 + 1.44\delta + 0.18 \quad [\text{eV}] \quad (3.12)$$

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

位の差を考えればよい。

$53a$ 及び, $54a$ の還元電位の実測値から, アセトアセト-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。

どが何だか思いつかぬ。これは、Cs-系化合物 53a における ドナー-HOMO と、アセトア- 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、アセトア- 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、絶対値はとまかく、ドナー、アセトア- 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 52 を比較する場合、CT-吸収帯の遷移エネルギーは、ドナー、アセトア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可とする。その原因は、ドナー-HOMO と、アセトア-HOMO の間にある軌道間相互作用を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、アセトア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、 π のドナー-クロモフォアを導入し、 C_{2v} -系化合物とすると、 π の変化に伴うドナー-クロモフォア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、 ν 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。いかにせよ、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、 π , π のそれぞれが、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がまた。

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

溶媒和の効果を若くは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、そ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。電子スピン軌道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、今一度まとめしておく。

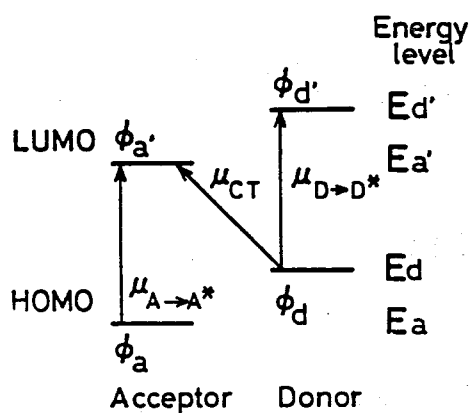
まず、実験的に求められる吸収帯の面積強度、 $\int \epsilon d\nu$ を、その吸収極大波数、 ν で割った値は、遷移モメントの二乗に比例する。そして、この時、遷移モメント M_{if} は、(1.7)式で定義される。^{3.32)}

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

$$M_{if} = \langle \psi_i | e r | \psi_f \rangle \tag{1.7}$$

ただし、 ψ_i, ψ_f : 始及び終状態での全波動関数
 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トリア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メントは、同図に示したものを用いる。更に相互作用を考えない時



(Fig.-1.3) Notation of FMOs

の、基底状態とCT状態、即ち、Mullikenの言うno-bond stateとdative stateとの双極子モメントを、 μ_N, μ_E と表記する。これらのフロントリアMO間に相互作用を考えた時の、即ち、実在のCT錯体におけるCT遷移の遷移モメント 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(2)より得られる。

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

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

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

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

H: 系全体に対するハミルトン演算子

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、ラジカル-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、 $S_{da'}$ 及び $H_{da'}$ 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。

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

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

と関係のない部分のみを取り出したものである。また、Murrell は導いて
 いるのであるが、余左の錯体のドナー、アクセプターの局在励起に許される遷
 移エネルギー $\mu_{D \rightarrow D^*}$, $\mu_{A \rightarrow A^*}$ を見ると、近似的には (3.14), (3.15) 式のよう
 に与えられる(付録 4 参照)。

$$\mu_{D \rightarrow D^*} = \mu_{D \rightarrow D^*} - \frac{V_{da}^2}{E_3(D^*A^-) - E_1(D^*A)} \mu_{CT} \quad (3.14)$$

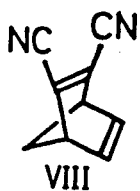
$$\mu_{A \rightarrow A^*} = \mu_{A \rightarrow A^*} - \frac{V_{da}^2}{E_3(D^*A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{CT} \quad (3.15)$$

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れば、
 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 = 与えられる。そして、
 強度を貸した側の吸収帯は、その割合に応じた強度が小さくなる。

また、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 = とを考へる。この = とについては、本論文中
 の多くの化合物について、初めて合成した Cookson らが、既に陰之目^{3,6)} 表現



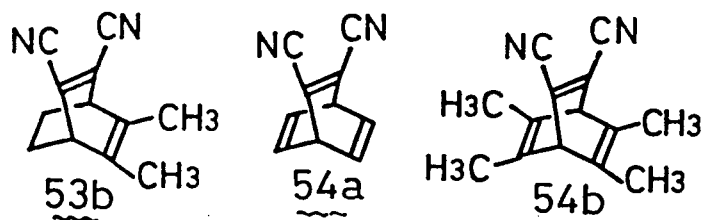
ではあるが、一部を論じている。すなわち、その論文^{3,6)}
 の中で、化合物 52 (彼らは、VIII と呼んでいる) について、
 以下のように記述している。

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 dicyano-
 ethylene 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ニア、エチレン誘導体と比較して、 π (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、このように述べられている。Cooksonらが、どの程度、MOの対称性や、CT-相互作用とCT-遷移の遷移エネルギー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、をいえることを示す。

この目的の為に、CT-吸収帯が、 π のセロタークドモフォアア局在励起吸収帯から充分分離した、53b, 54a, 54bの電子スルフトルと比較する。電子



スルフトルは、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 $\int \epsilon d\nu$ を用いて評価したくはならない。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^{3.34)}ことにし、その面積強度を求め、更に、これを(3.16)式を用いて、振動子強度 f を求めた。^{3.34)}

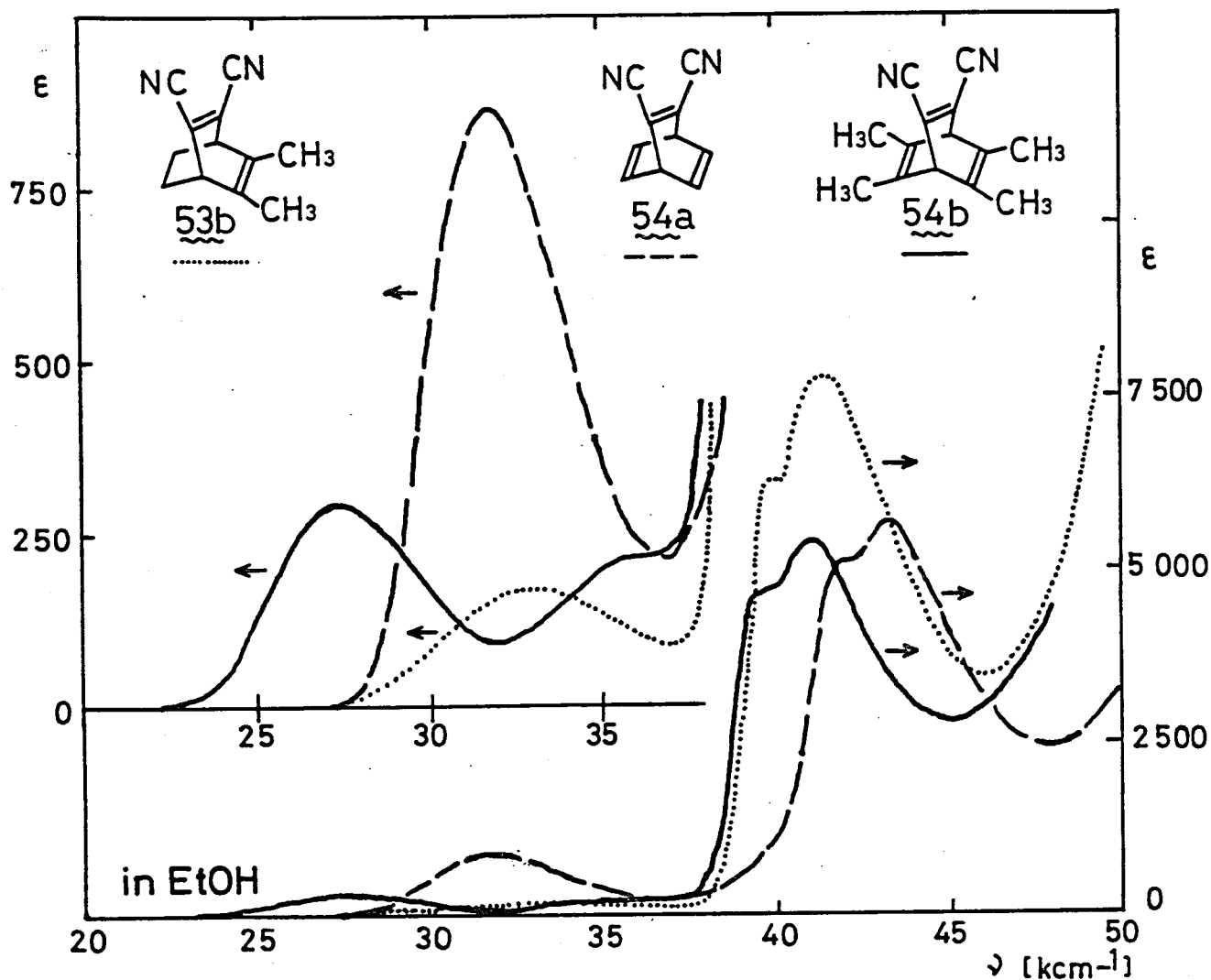
$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu \quad (3.16)$$

ただし、 ν : [cm^{-1}] 単位

以降の議論においては、遷移エネルギーのベクトルとしての方向と、大きさをについて論ずる。そこで、遷移エネルギー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。

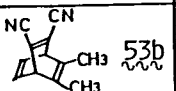
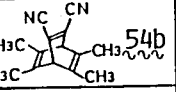

また、 C_{2v} -系化合物、特に54bにおいて明瞭に見られる、 σ -CT-吸収帯は、見かけ上、 π -CT-吸収帯と比較し得る程度の強度を持っている。

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)
 20-25 cm^{-1} region was expanded vertically (upper left)

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

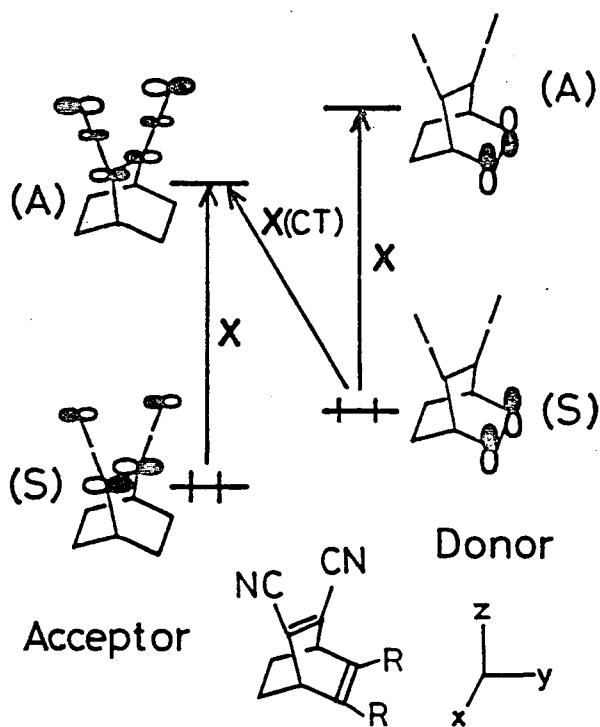
Compound	CT-band				LE of Acceptor			
	ν_{max} [cm^{-1}]	$\epsilon \times 10^3$	$\sqrt{\epsilon/\nu} \times 10^4$ [$\text{cm}^{1/2}$]	$\sqrt{\epsilon/\nu}$ (relative)	ν_{max} [cm^{-1}]	ϵ	$\sqrt{\epsilon/\nu} \times 10^3$ [$\text{cm}^{1/2}$]	$\sqrt{\epsilon/\nu}$ (relative)
 <u>53b</u>	33.0	4.55	3.71	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 regions 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 [cm^{-1}]

しかし、この遷移は、本来、対称禁制があり、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的にも、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ の $\pi \rightarrow \sigma^*$ の局在励起吸収帯のすそに乗る。従って、この $\pi \rightarrow \sigma^*$ 吸収帯、それ自身の面積強度は比較的小さいものと思われる。以降では、こ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、そのまゝ現われている。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 $\sqrt{f_{ij}}$ の値の変化は、化合物として、 $53b \rightarrow 54a \rightarrow 54a$ と変化するに従って、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 吸収帯については順次大きくなる。一方、 $\pi \rightarrow \pi^*$ の局在励起吸収帯については、 $54a, 54a$ はほぼ同等の大きさであるが、それは、 $53b$ のそれと比べ小さい。

この構想結果の解釈を行なうべく。まず、 C_{2v} -系化合物 $53b$ と、 C_{2v} -系化合物 $54a$ を比較する。いずれの場合においても、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 吸収帯の

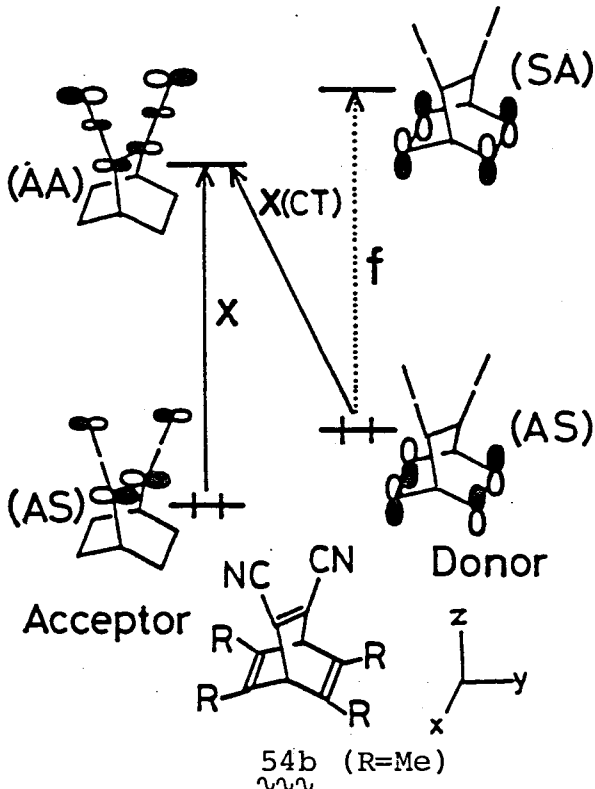


53b (R=Me)

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

$\pi \rightarrow \sigma^*$ 遷移モーメント、 μ_{CT} は、(3.13)式で与えられる。その中には、軌道間相互作用を考えた場合にはおける $\pi \rightarrow \sigma^*$ 遷移 $\mu_{D \rightarrow A^*}, \mu_{A \rightarrow A^*}$ が含まれている。そこで、まず、各遷移モーメントの方向を考える。これをまとめると、Fig.-3.32, Fig.-3.33 である。

すなわち、 C_{2v} -系化合物 $53b$ については、今考えているすべての遷移は、 x -軸方向に合極している。



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

言い換れば、すべての遷移は、混りあひ、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 -軸方向に励起している。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、本節で扱った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、すべて同じ骨格である。

ところが、与えられた実測値より得られる $\sqrt{F/D}$ 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強度を借り得る C_s -系化合物 54c のそれよりも大きい。これを換言すれば、 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、 ν_{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、 ν_{3b} , ν_{3c} , ν_{3d} について、
CT-吸収帯の遷移モーメントを与える式, (3.13)式は、更に単純化されて、
(3.17)式となる。

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

これは、一言で言えば、 ν_{3b} , ν_{3c} , ν_{3d} 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わけの例
を与えたかと言えよう。

先に述べたように、これらの三種の化合物について、 $\mu_{A \rightarrow A^*}$ の値は、同じ
であると仮定するとして、その係数、 $Hda / (E_3 - E_2)$ 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、これらの見積りを行
なう。

まず、この係数の分子である Hda について考える。これは、ドナー、ア
ルセフケタ-、両方のモルア周での 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、 ν_{3a} と、 ν_{3d}
について相対値を見積りした時、(99 頁以降参照) と全く同じ取扱いとなる。
すなわち、 ν_{3b} については、 $Hda = -1$ とすると、
 ν_{3c}, ν_{3d} については、 $Hda = -\sqrt{2}$ となる

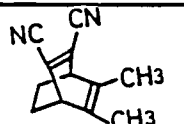
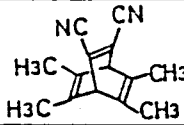
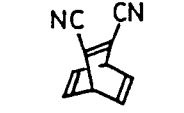
相対値が得られる。

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

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

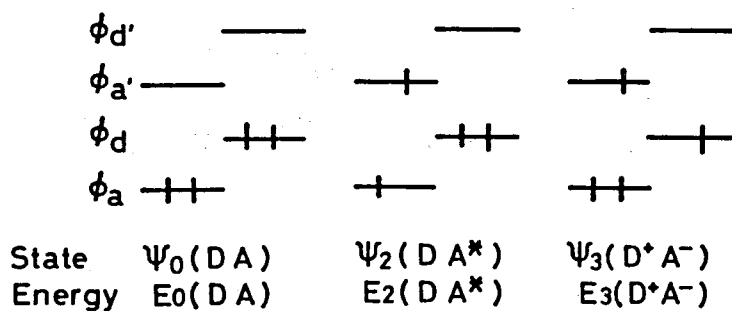
ただし、この時を用いる遷移エネルギーは、ドナー、アクセプター間の相互作用を考慮しない時の値である。そこでまず、軌道間相互作用による、各状態 ψ_i のエネルギー変化を無視して、実験の遷移エネルギー差をそのまま、 $E_{CT} - E_{LE(A)}$ なる値として用いてみる。この結果を、Table-3.11 にまとめめた。

(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)	$\sqrt{E/V}$ (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

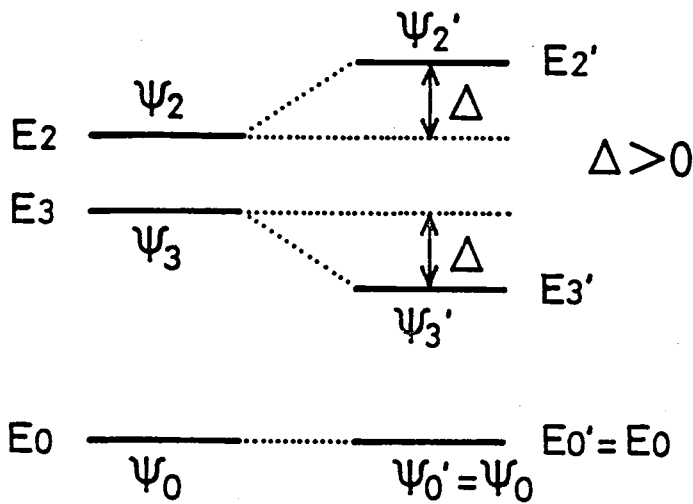
この表からもわかるとうり、CT-吸収帯の実測値としての μ'_{CT} 、即ち、 $\sqrt{E/V}$ の相対値と、計算値としての μ'_{CT} の相対値は、うまく対応しない。

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、アクセプター-LUMO, ϕ_a は対称性が異なり相互作用(あ



うとはない。従って、ドナー、アクセプタ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る、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。



before after
orbital interaction

(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、 π の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。

$$\left. \begin{aligned} \Psi_2' &= \Psi_2 + \delta \Psi_3 \\ \Psi_3' &= \Psi_3 - \delta \Psi_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.19)$$

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。可べち、これを ϵ を乗じたかたちで定式化すれば、 $\Psi_0'(DA) \rightarrow \Psi_2'(DA^*)$ 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 については、軌道相互作用により、系の全エネルギーは変化するのである。このことを群論を用いて考えれば、 C_s -系化合物 54b については、 Ψ_0 は A' に、 Ψ_2, Ψ_3 は A'' 分子表現に属している。また C_{2v} -系化合物 54a については、 Ψ_0 は A_1 に、 Ψ_2, Ψ_3 は B_1 分子表現に属している。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, $\psi_0'(\text{DA}) \rightarrow \psi_3'(\text{DA})$ 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, アクセロター-ロビソン下局左励起吸収帯と, 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。

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

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

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。 $\delta = 32\%$ 。

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, アクセロター-局左励起が, CT-遷移にどれほど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 CT の吸収帯の強度は, 遷移モメントの二乗と関係づけられるのであるから, 二二二報から三種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

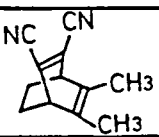
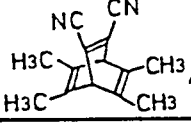
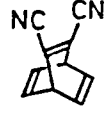
Compound	Calcd. μ'_{CT}		obs. μ'_{CT}
	$ \delta $	$ \delta _{rel.}$	$\sqrt{f/v}$ (rel.)
 53b \sim	0.179	1.00	1.00
 54b \sim	0.290	1.62	1.34
 54d \sim	0.430	2.40	2.09

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, 明瞭なところで, Murrell の理論を支持する, 典型的な例であると言えよう。

と云うので, 以上の議論は, $\psi_2(DA^*)$ 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る。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。

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

よって,

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

この (3.24) 式を用いて, 振動エネルギー, Δ を求めると,

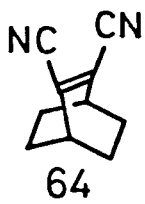
Cs-系化合物 53b については, 0.256 kcm^{-1} (0.03 eV)

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のと思われる。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, アクセロウ-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, アクセロウ-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予想されるのに対し, 実際はこれと異なっている。しかしながら, アクセロウ-クロモフォアのみを持つ化合物, 64



($\nu_{\max} = 42.2 \text{ kcm}^{-1}$, $\epsilon = 11 \text{ 500}$) の吸収帯はこれに, これら三種の化合物の示すアクセロウ-局在励起吸収帯は, すべて強度が小さい。従って, 上で報告し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, アクセロウ-クロモフォ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

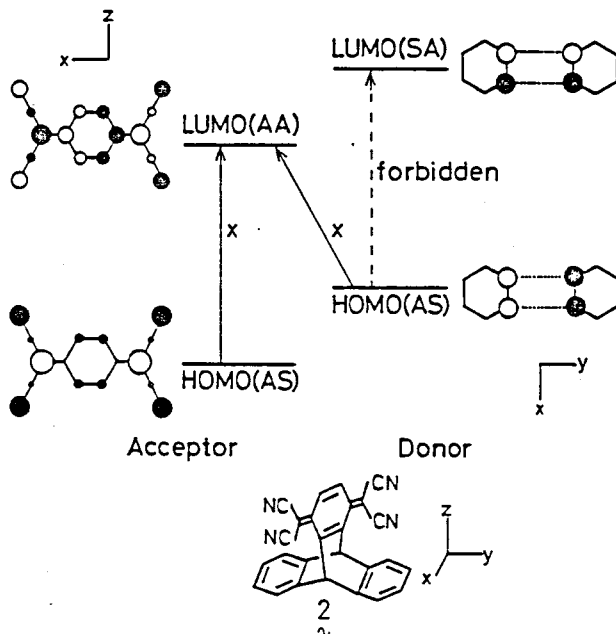
も無理のない方法であると思われる。

現在のところ、54b, 54c を比較した時の、アセトフェン-クロモフェン局在励起吸収帯の強度に関する解釈は行っていない。むしろの可能性としては、ドナー-クロモフェンが、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、=C=C 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ろう。そしてまた、今考えている遷移の合極方向が、=C=C 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きのと考えられる。

つねに加えるならば、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-アセトフェン間の HOMO-HOMO 相互作用による



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

遷移がなくては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、アセトフェン-クロモフェン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も、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、= 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、在電子エネルギーを考えた。この方法は、Murrell 自身がその理論を應用する時、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る分子設計を行なおうとする場合、得策とは言えない。さて、以降には $E_3 - E_2$ なるエネルギー差を、ドナー、アクセプター フロントiers MOs のエネルギー準位差におき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、電子間反撥を無視すれば、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。

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

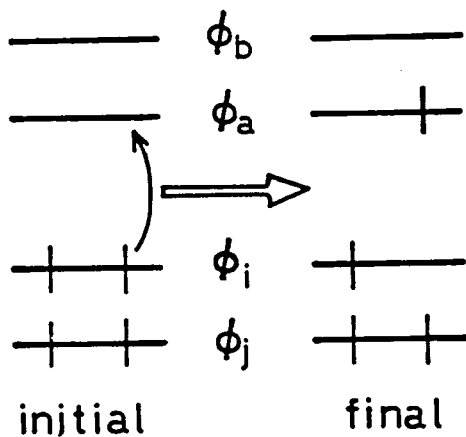
この式のうち、第三、第四項は、Intensity borrowing にかかわる項であるが、その係数を見ると、興味あることが直感的にわかる。すなわち、ドナー、アクセプター間で、LUMO-LUMO 相互作用が大きければ、ドナー局在励起から、HOMO-HOMO 相互作用が大きければ、アクセプター局在励起から、CT-吸収帯の強度を、より多く借りることはなる。

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、 ϵ の (3.27) 式を用いた方法で、 ϵ を用いた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、それには先立ち、(3.27) 式の妥当性について、検討しておく。すなわち、 ϵ の式は、 $E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)$ なる全電子エネルギー差を、電子間反発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お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、電子間反発をおろかに考慮した SCF-MO 法の結果によれば、その遷移エネルギー、 $\Delta E_{i \rightarrow a}$ は、一重項遷移について、(3.28) 式で与えられる。^{3.36)}

$$\Delta E_{i \rightarrow a} = \epsilon_a - \epsilon_i - J_{ia} + 2k_{ia} \quad (3.28)$$

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、 ϵ の場合、配置間相互作用は考慮されず、いわゆる Frozen Orbital Approximation である。

今、考えたい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は可能である。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)。 $\epsilon = \epsilon'$ 、 ϵ を用いた三種の遷移エネルギーを、(3.28) 式に従って表記すると、(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

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

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

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

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

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

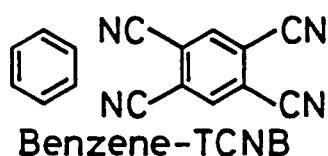
$$K_{aa'} = \int \phi_a(1) \phi_{a'}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \phi_{a'}(2) d\tau(1,2)$$

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 π 軌道と π^* 軌道とを結合する 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、 π 軌道と π^* 軌道とはあわせて、cis-ジシアリエンであった。このキの二つは、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、 $J_{da'}$ 、 $K_{da'}$ は、ドナー-HOMO と π 軌道と LUMO との間、ふたつの π 軌道と π^* 軌道との 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 らにより、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、ふたつの成分子が、 3.4 \AA はなれず平行に重なっており、 π 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 π 軌道と π^* 軌道と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, F_1 示したように, (3.31) 式中の電子相反捲部分が算出される。

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

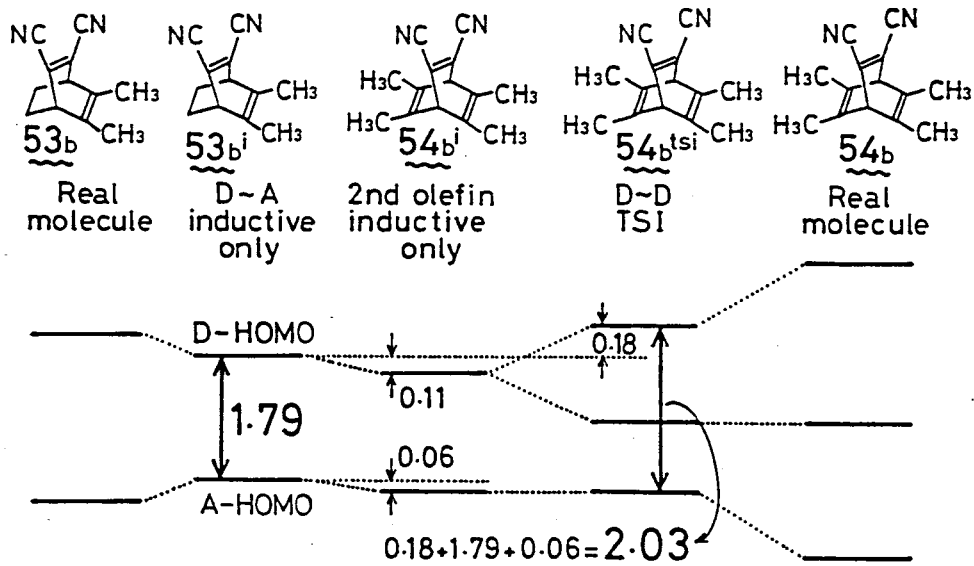
この値は, たとえば, C_s -系化合物 $53b$ について, ドナー-HOMO, アクセプター-HOMO のエネルギー準位, E_d, E_a とし, cis - 2 -ブテン^{3.4)} 及び, cis -ジシアレン^{3.31)} のイオン化ポテンシャルから得られる値, -9.36 eV 及び, -11.15 eV を用いると, その差は, 1.79 eV となる。従って, 電子相反捲を無視する近似は, 少なくとも極端に粗い近似とはならないと考えられる。そして, この近似を行うことにより, 先にも述べたように, Murrell の式をより直感的に理解できる。

以下, $E_3 - E_2 = E_a - E_d$ とし扱い, 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, C_s -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-両方のドモフォアが, 誘起効果のみ, 及びしあっていゝ仮想分子 $53b'$ から出発する。このための, 両方のドモフォア 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, 逆にた, 2いゝ)。

この後, Fig.-3.38 にまとめたように, 才こ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-軌道を7オア間、誘起効果のみが作用しているとする。そして、更に、ドナーであるふたつの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、メチル基の効果を無視すれば、53bⁱ → 54bⁱ → 54b^{tsi} なる変化に伴う、ドナー、アクセプター 両方のπ軌道の 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。

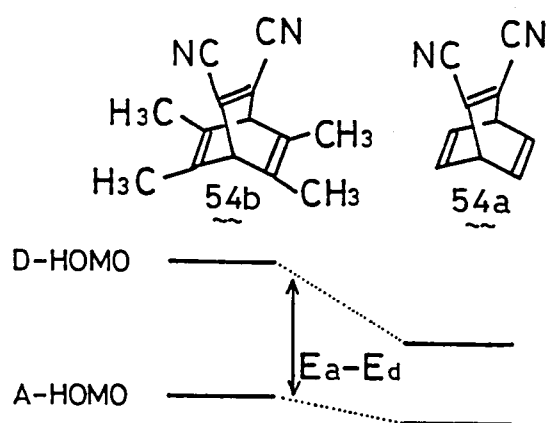
以上、得られた値を用いて、(3.27) 式にあてはめると、

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

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

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
 $0.697 / 0.559 = 1.25$ 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

更には、 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3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=εにより、CT-吸収帯の強度は、より大きくなると考えられる。

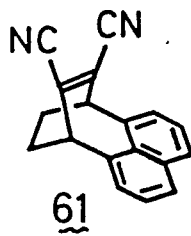
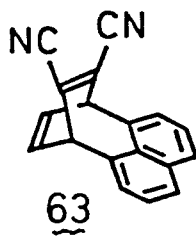
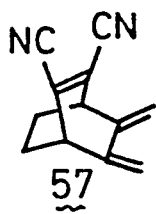
そして、このことは、実験のスペクトルから得られた結果と一致している。

后一度まとめると、少なくとも、57b, 54b, 59a 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 ψ_i 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うても、CT吸収帯の強度変化を定性的に解釈できた。

そして、この近似を行なうことはより、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向でのCT遷移について考察し、それが、Murrellの考えた機構に従って、局在励起吸収帯の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。

本論文で扱った化合物のうち、CT相互作用、対称許容な軌道向での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

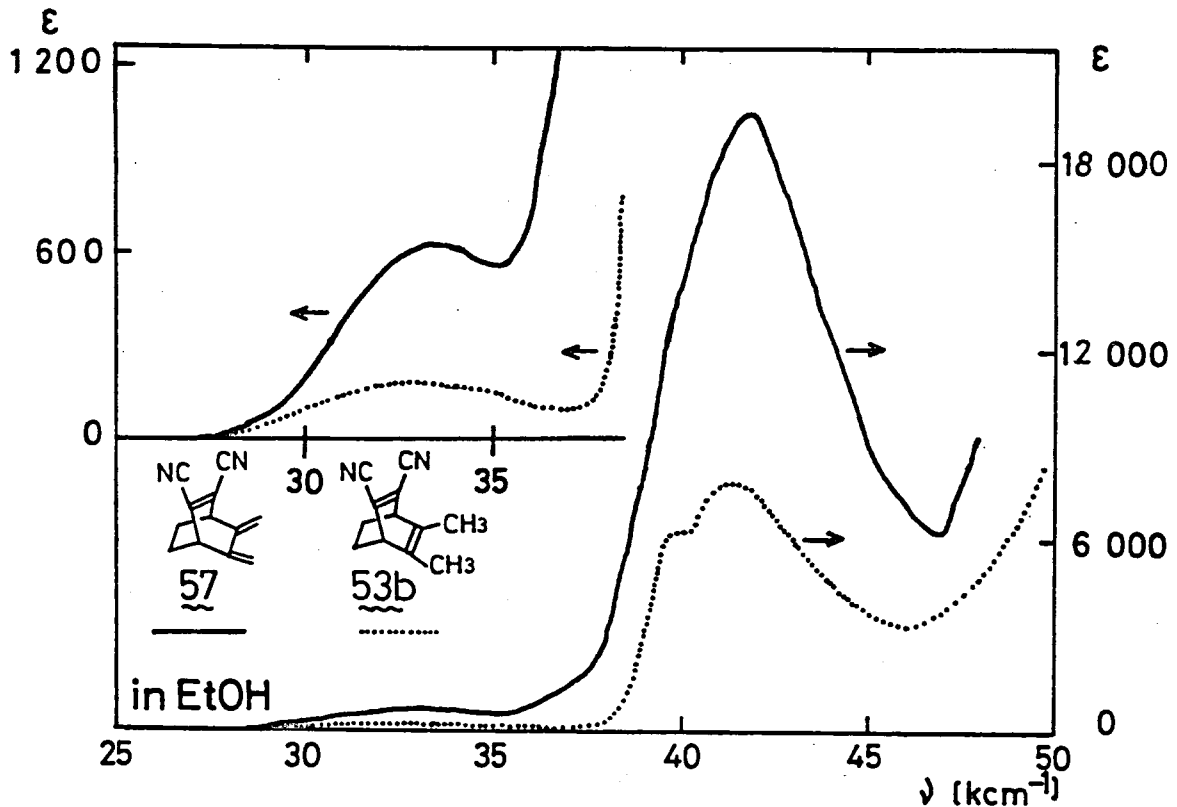
全なキののではない。しかしながら、§3.1.4でも述べたように、その吸収位置、波心、強度はほぼ等価なキのである。また、ドナー-アクセプター

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、アクセプター両アクセプターの局在励起吸収帯が重なっており、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)

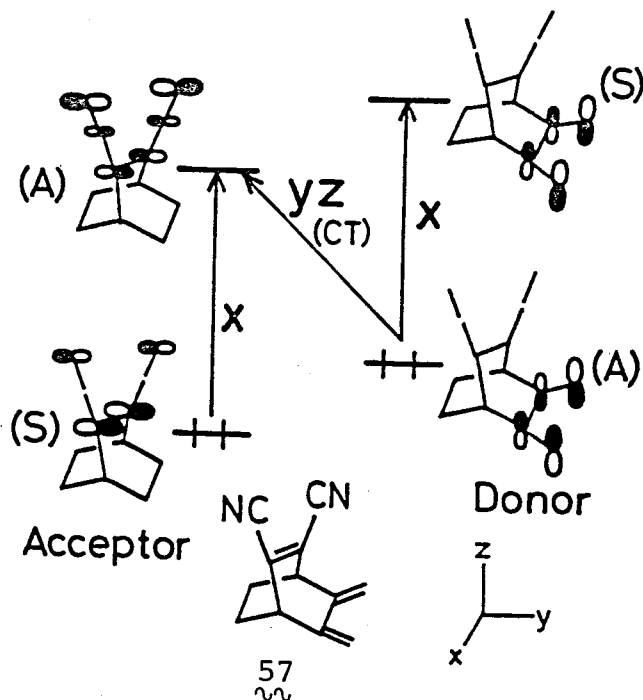
帯を与えている。また、CT-吸収帯についても、エタノール中での測定

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をまよめると、Fig.-3.41のようになる。

これは、CT-吸収帯と、ドナー、アセプター両クロモフォアの肩左側起吸収帯は、その遷移モーメントの



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

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、高圧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-周の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^{3.33}、(1.9)式は、エキソメチレン体、切りに関しては、(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。

従って、これについては、そのドナー-アクセプターであるナフタレンの高圧励起については、紫外部 ($> 200\text{nm}$) 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、これらの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 "有機化学講座, 総論 II, 電子スピン中心" 丸善, 東京, (1965) p. 292

52b, 54b, 58a と, 相互作用が許容となる軌道間での遷移を示す化合物57について考察した。ドナー, アセプター各々のHOMO, LUMO間の遷移を示す化合物57について考察した。ドナー, アセプター各々のHOMO, LUMO間の遷移を示す化合物57について考察した。

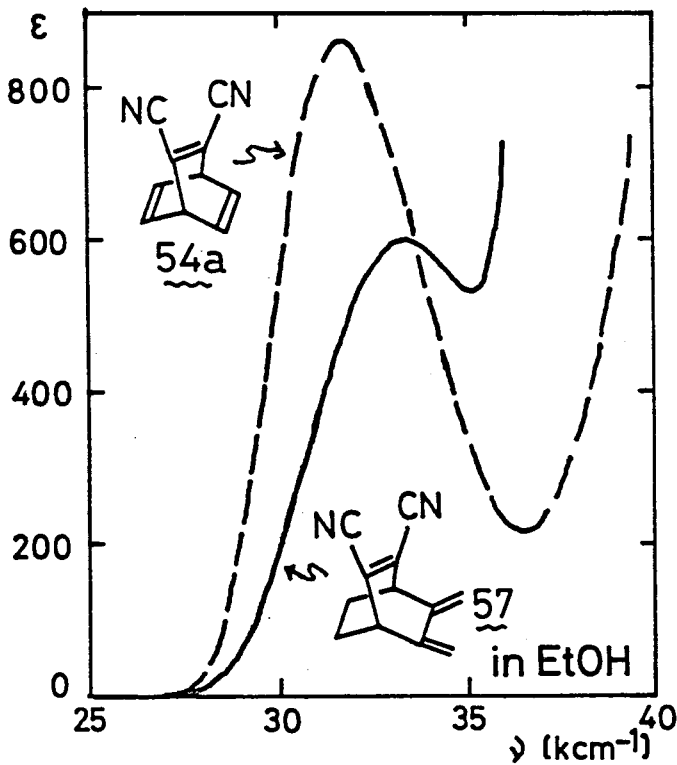
1) CT-相互作用が対称許容な時, 他の吸収帯から強度を借り得なくとも, CT-吸収帯は比較的大きな強度を持つ。

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になった。

さて, これらのうち, 1)については, ほとんどの分子間CT-錯体について, おそらく, そのまま当てはまることであると思われる。しかし, 2)の結論が, 一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, 第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。

更につけ加えるならば, 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-LUMO間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-LUMO間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-LUMO間の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)

57と、57のCT-吸収帯と比較すると、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、51.3で紹介した、ベンチジン-TCNQ錯体においても、 σ -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らなければ、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 偏光スホクトル用サンフォルとしての評価

前節までには、§2.1で紹介した“一般化”を用いて、 σ -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向き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、アクセプター両方のππ結合軸と直交し、後者は平行になると予想される。

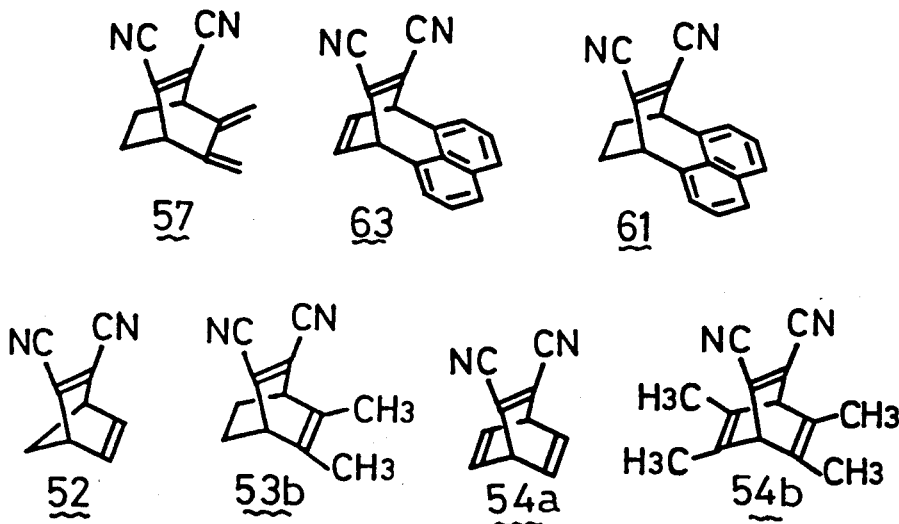
この予想が正しいことを証明するには、単結晶の偏光スホクトル等により、実験的に遷移モーメントの方向を決定することが必要である。また、この予想の正しさを証明することは、“一般化”そのものの妥当性を実験的に証明することになる。

現在、偏光スホ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ただく必要がある。

- 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、今回合成したサンフォル可バ2が



この条件を満たしていると言えよう。オ三の条件を考えると、ジシアリエチレンをアクセプターとした化合物が、偏光

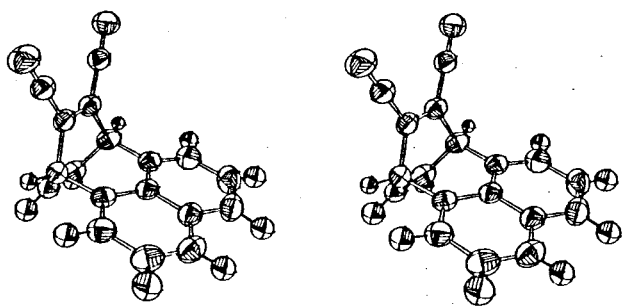
スペクトル用のサンプルとして適していると考えられる。 可なり。

CT-相互作用が対称許容軌道向での遷移を示していると考えられる^{53, 63} 及び、対称禁制軌道向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へる。 まず、CT-相互作用が対称許容系に⁷述べる。 例に⁷は、室温に²。比較的不安定な油状物であり、⁷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⁷と考へられる。 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、⁷の点を考慮し、⁶³を偏光スペクトル用サンプルとする⁷とした。

⁷で、偏光スペクトルを測定し、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。 ⁷の⁷は、X-線結晶構造解析が有効であり、また、それによつ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⁷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。 ⁷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。

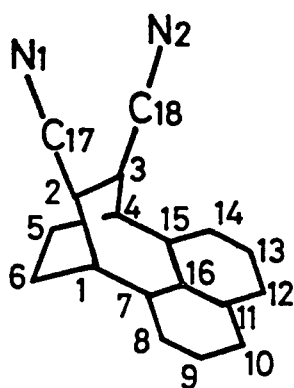
まず、⁶³の分子、⁷については、Fig.-3.43 に示したような、ORTEP図を与え、熱振動が特に大きな原子はなく、結晶の乱れも見られない。



(Fig.-3.43) ORTEP drawing of ⁶³
(stereo view)

若くは炭素原子、及び、⁷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。

前節までに報わつて来たよう



(Fig.-3.44) Notation of each atom of C_{63} see text

(Table-3.13) Van der Waals radii [\AA]^{3.42)}

H	1.2
N	1.5
CH_3	2.0
half-thickness of aromatic hydrocarbons	1.7



(Fig.-3.45) $2p\sigma$ - $2p\sigma$ type overlap between two 2p atomic orbitals

ドナーであるナフタレン核 (C7~C16), 及び, アラセフ-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° とある。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 $2p\sigma$ - $2p\sigma$ 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\AA よりも充分小さく, 亦も共役しあえる距離にある。

次に, この分子が, μ と ν の単位格子中に, どのように充填される

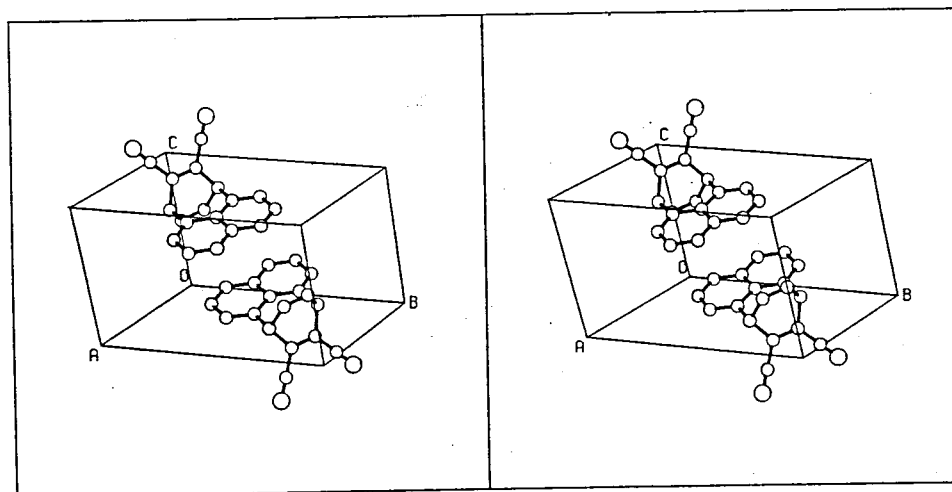
に, ドナー, アラセフ-両方の要素間の相互作用は, それらの面の最近接部分を考えれば, 定性的には議論できる。そこで, C2-C7, 及び, C3-C15 の原子間距離を算出すると, それぞれ $2.477(2)$, $2.453(2) \text{\AA}$ ^{3.41)} と求まる。一方,

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\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 C_{63} の場合,

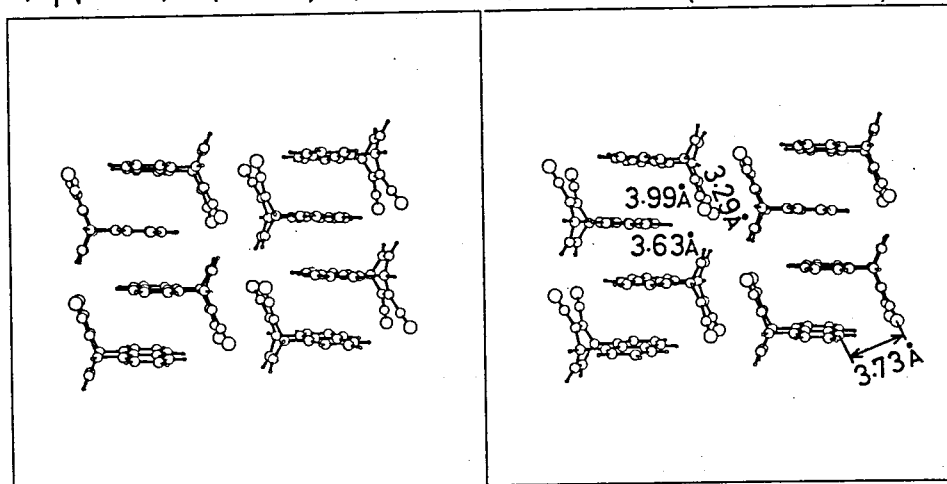
3.41) カッコ内は, 最終けたにおける標準偏差

3.42) A.J.Gordon and R.A.Ford ed., "The Chemist's Companion" John Wiley & Sons., New York(1972) p.109

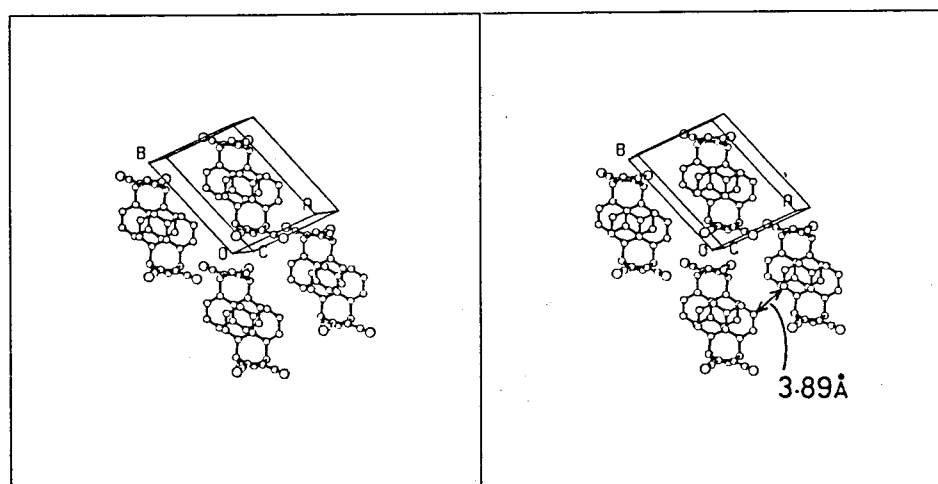


(Fig.-3.46) Packing of 63 in a unit cell. Viewed along the line from the point $[1, 0.5, 0.5]$ towards the origin. Hydrogens were omitted

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7枚重ねたキのか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7枚重ねたカラムを二組考え、その一部を抜き出したのが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、キのカラムを並べ、 $C1, C4$ を通る直線に沿って見たキのである。ドナーであるナフタレン核が、 3.63 \AA 及び 3.99 \AA の間隔で、7枚重ね、2つの様子がわかる。また、アクセプタークロモフォアの成す面は、各分子についてほぼ平行であり、 3.29 \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



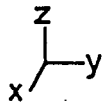
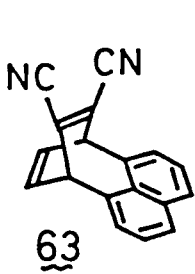
(Fig.-3.48) Crystal structure of 63. Projection onto the (001) plane

これに、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 Å となる。また、単位格子を ab -面上で並進させて得る格子四つ、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、とりのかうみの C14 と、3.89 Å となる。

以上をまとめると、化合物 63 の結晶において、アセチレン-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 Å 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 Å というアセチレン-クロモフォア同志の距離も、分子内での、ドナー、アセチレン-間の距離、2.45 ~ 2.48 Å に比べれば大きなものである。

更に、とりあう分子間における、アセチレン-クロモフォア同志の相互作用を考慮するにせよ、以下の理由で、この目的、即ち、CT-吸収帯の遷移モーメントの方向を決定するにせよ、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 π とまとめとして考えることに等しい。それは、前節までに、 C_{2v} -系化合物のドナー-クロモフォア HOMO が、ふたつのエチレン π -HOMO から

生じたキのとして扱われ、 π と σ と同じである。そして、 π の様に考える
と、 π の結晶中では、アケフタ-LUMOは隣接しあう二分子、それぞれ
水の持つジシア/エチレンLUMOから生じる π となる。しかし、 π の



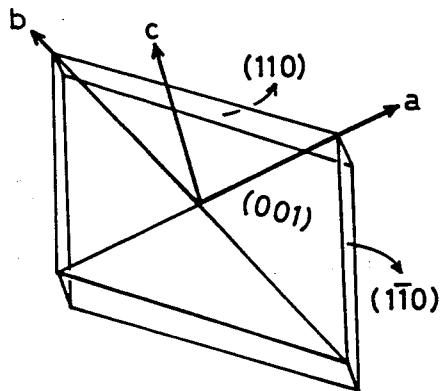
場合にも、C11, C16を含む、アケフタ-クロモフォ
アの成す面に垂直な面、即ち、前節まで言う π -面は
対する、アケフタ-クロモフォアLUMOの対称性は、
相互作用を考慮しなかつた時の対称性を色濃く残して
いるキのと考えられる。

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- π と水のクロモフォアとの相
互作用も無視できるキのと考えられる。

従、 π 、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 π
については、結晶中でも、孤立分子と同様に扱えるキのと考えられる。

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 π の、結晶中での分子配列は上述の通りであるが、最後に
マクロ的の意味での、結晶中の分子がどのように配列しているかを述べよう。

π 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、 π の



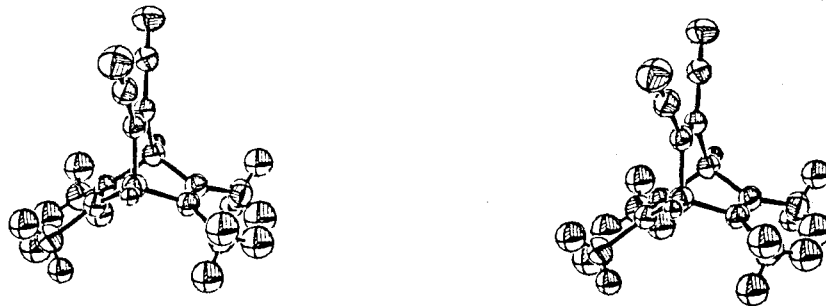
(Fig.-3.49) Plane indicies for the crystal of π

キの単結晶は、Fig.-3.49の様には、(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、
 π 、 π 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に依り、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。

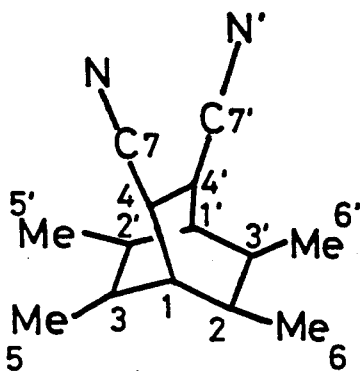
偏光スペクトル用サンプルとしての候補、即ち、52, 53b, 54a, 54b については、名古屋大学・理学部・田仲二郎研究室において吟味された。その結果、bicyclo[2.2.1]骨格を持つ、52については、X-線照射により分解する為、構造解析は行なえなかつた。他のサンプルについては、写真法による反射データの測定が出来た。この三種の化合物のうち、54b については、Nakagawa^{3,44)}により、結晶構造が解かれた。その結果を基に、計算を行なうと、以下のことがわかつた。



(Fig.-3.50) ORTEP drawing of 54b
(stereo view)

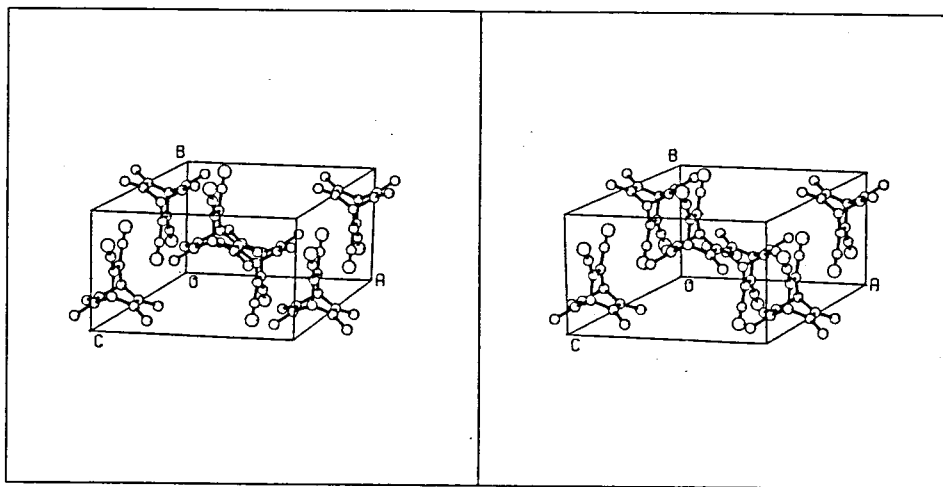
まず、一分子内での原子間距離を見ると、ドナーであるエチレンと、アクセプターである、ジシアノエチレンの最近接原子間距離、即ち、C2-C4, 及び C3-C4間の距離は、 2.45 \AA であり、先の62のホモ共役体のそれと、ほぼ同じになる。また、u七つの単位格子中には、四分子の54bが充填されたと

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



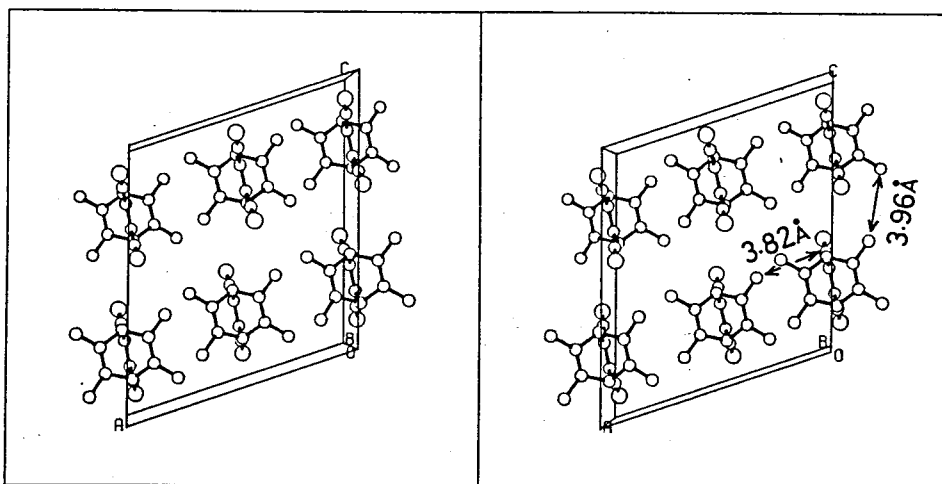
(Fig.-3.51) Notation of each atom for 54b

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、半分ずつ、単位格子が3はみ出してゐ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、いくつかの単位格子中での、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、キエの命

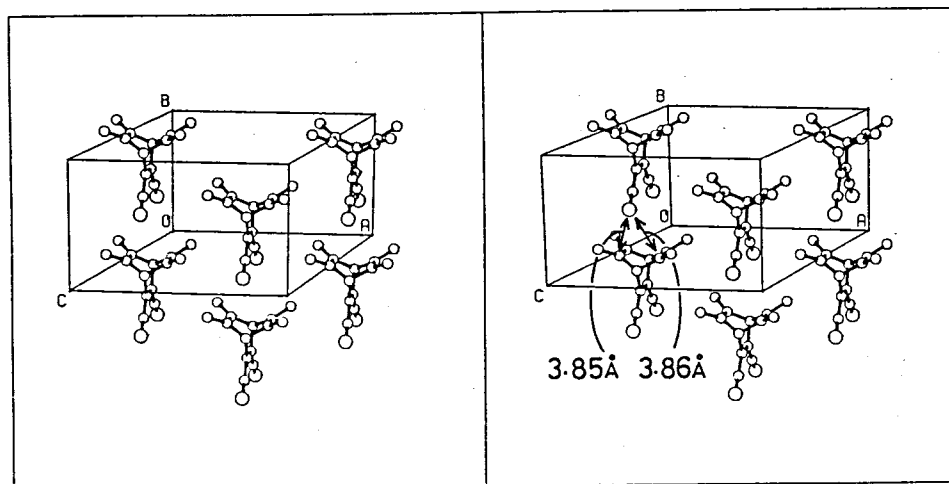


(Fig.-3.53) Packing of 54b in a unit cell. Viewed along the b-axis

子から、 a -軸に 0.5 , b -軸に -0.5 単位格子分おれた所にあるメチル炭素、 $C5$ 間の距離が、 3.82\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 -系に属してゐないことから、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、キートの分子と、これから c -軸方向に 0.5 単位格子分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\AA となり、メチル基の van der Waals 半径の和、 4.0\AA より、明らかに短くなるものの、 π -系には属してゐ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、 u と v の分子から、 a - b 面 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 -軸方向にお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、原点から、 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。

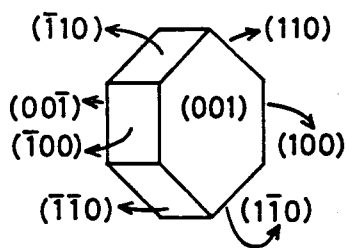
そして、これらの三分子と、それらから見て、一単位格子分、 b -軸に沿って、負側に並進した位置にある分子をえがくと、次頁、Fig.-3.54 のようになる。この図からもわかるように、アクセプター-うらそアであるジシア/エチレン-ちっ素と、その分子から b -軸方向に 1 単位格子分、た分子のドナー-うらそア、エチレン炭素の間が、となり合う単位格子に入、た分子間では近接してゐる。しかしこの場合も、原子間距離を計算すると、キートの分子のちっ素原子と、エチレン炭素 $C2, C3$ の間が、それぞれ $3.85, 3.86\text{\AA}$ となり、van der Waals 半径の和、 3.2\AA よりも大きな値となる。ちなみに、 π -系には属してゐないものの、同じちっ素原子から、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 \AA 程度であり、これも、van der Waals半径の和 3.5 \AA よりも、少し大きな値とな、ている。

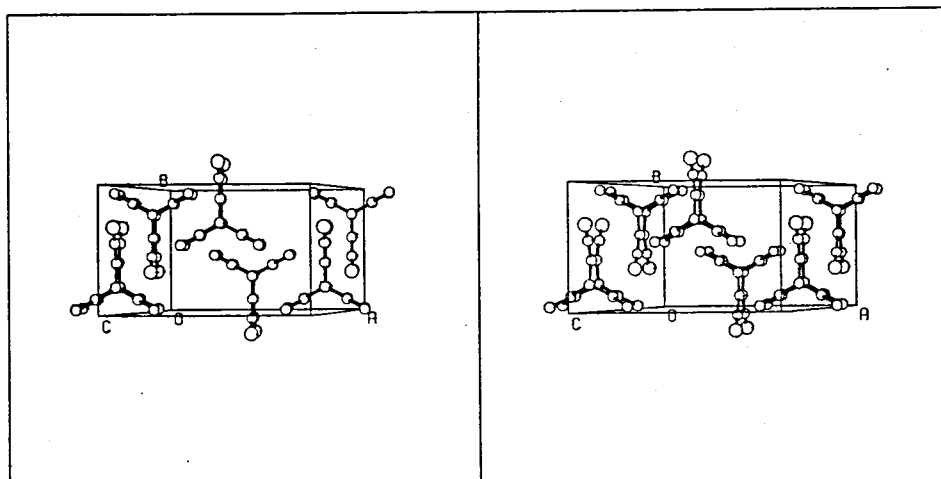
以上のことより、この分子 54b について、粗く近似して、軌道の重なりという観点からは、結晶中でも、孤立分子と同様に扱えるものと考えられる。また、このような結晶構造を持つ 54b であるが、この単結晶の荒達した面が、単位格子とどのように関係づけられるかを述べる。この点に関しては、この結晶の構造解析を行なった Nakagawa により、結晶の指数付けが行なわれ、その結果は、Fig.-3.55 に示した通りである。すなわち、



(Fig.-3.55) Plane indicies 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るといふを帰属している。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、 π -C-T 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予想している。しかしながら、Fig.-3.56 を見てもわかると



(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たいこととなる。

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。

ということとなる。

第4章 実験の都.

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型赤外線分光光度計

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

ハイブリッドポリグラフメトリック Yanako Polarographic Analyzer P1100
 XY Recorder: Watanabe 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、そのまま用了。カラムクロマトグラフ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、そのまま、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 [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 151" 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, オ一行目以降に, 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。
 二の時, 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] という具合には, [] 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, オ一行目には, 吸収波数 [cm^{-1}], 強度, 帰属を記した。
 二の時, 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, ニトリル伸縮層について, インテグレーションを用いた波数較正を行なった (精度, 約 1 cm^{-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, カッコ内には, その点での $\log \epsilon$ を記した。

質量分析スペクトル オバツ EI 法で測定した。各ピークの m/e 値と, カッコ内には強度 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, 本節の末にまとめられた。

Scheme-2.3 及び 2.4

3,6-ジメチルベンザリジン, 29 と, 6,6-ジフェニルフルベン, 32 の反応

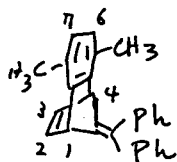
文献^{2,7)}に従い合成した 3,6-ジメチルアントラニル酸 1.68g (10.2 mmol) を, 26 ml のエタノール中に溶解させ, 二に 1.02 ml (12.2 mmol) の濃塩酸を加えた後, 氷浴を用いて冷却した。磁気かくはん子によりかくはんしつつ, 二の茶色けんたろ液が 4°C 以下に保たれる速さで, 2.5 ml (18.7 mmol) の亜硝酸イソアミルを滴下した (約 15 分を要した)。氷冷下, 30 分間かくはんを続けた後, 30 ml のエタノールを加え, 更に 50 分間かくはんした。得られた黄色けんたろ液を濾過, 沈殿を, 洗液が透明になるまで, エタノールで洗浄

後, 40分間真空乾燥した。 1.84g (収率: 85%) のジブチニウム塩, 19を黄色固体として得た。^{2.9)}

ここで得た 1.84g (8.67 mmol) のジブチニウム塩, 19, 2.42g (10.5 mmol) の 6,6-ジブチニルフルベン^{2.8)}, 及び, 4.4ml (65.1 mmol) の 70% ピレニオキシドを, 22ml の 1,2-ジクロロエタン中, ち, 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, 赤味があった茶色の残さを, 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

Calcd. for	found	C 93.56%	H 6.67%
C ₂₆ H ₂₂		93.37	6.63
Δ		+0.19	+0.04



22

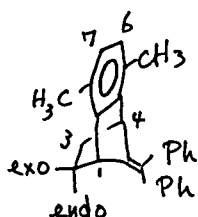
¹H-NMR (60 MHz in CCl₄)
2.23 (s, 6H; Me), 4.38 (t-like, 2H; H_{1,4})
6.55 (s, 2H; H_{7,8}), 6.79 - 7.24 (m, 12H;
H_{2,3}, Ph, H_{2,3} = 6.85 ppm)

付加体 22 の エント = 重結晶の還元

滴下漏斗 及び かくはん機をつけた, 2ℓ ミツロウスコフ中, 2.49g (7.44 mmol) の付加体 22 を, 650 ml のメタノールに溶かした。 2.8, 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, 素気流下, 反応混合物を激しくかくはんしつつ, 2.8, 6.7ml (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, 洗液を濾過後, 減圧濃縮した。

この残土を、シリカゲルを用いたクロマトグラフィーにて5回精製（ヘキサン：ベンゼン = 9:1 に2回抽出）し、2.17g（収率 87%）の、無色固体として23を得た。

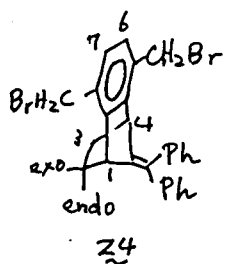
元素分析	ヘキサン5回再結晶		
	mp. 119.0 - 119.5°	無色針状晶	
	found. C 92.82%	H 7.24%	
	Calcd. for C ₂₆ H ₂₄	92.81	7.19
	Δ	+0.01	+0.05



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5回再結晶した NBS 1.05g (5.90 mmol), BPO 105mg (0.43 mmol), 及 臭素還元体 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、不溶物を分別し、沈殿を四塩化炭素で洗浄した。洗液と母液をあわせ、約 2ml まで減圧濃縮した。これをそのまま、シリカゲルを用いたクロマトグラフィーにて2回精製（ヘキサン：ベンゼン = 4:1 に2回抽出）し、1.22g（収率 96%）の目的物 24 を得た。

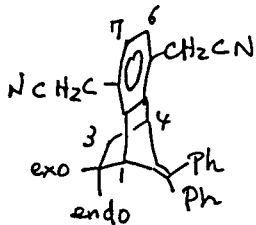


¹H-NMR (60MHz, in CCl₄)
 1.20 - 1.66 (m, 2H; H_{2,3}-exo)
 2.00 - 2.40 (m, 2H; H_{2,3}-endo)
 4.01 (m, 2H; H_{1,4}), 4.36 (s, 4H; CH₂Br)
 6.90 - 7.31 (m, 12H; H_{6,7}, Ph)

シアン化体 25 の合成 ^{2.6)}

蒸留後、エシキエーシ-74A 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。= = =, 43.4mg (885 μmol) のシアン化ナトリウムを加え、1時間 45分、43~45° に2回かくはんした。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 で抽出）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)

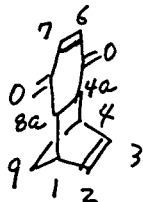
IR (A-100, KBr 法)
 2250 (cm; C≡N str.)

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了。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、次段の反応に用了。



32

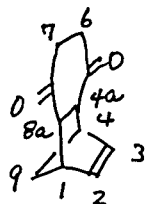
¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)
 1.48 (q-like, 2H; H₉), 3.18 (t-like, 2H; H_{8a}, 8a),
 3.51 (m, 2H; H_{1,4}), 6.01 (t-like, 2H; H_{2,3})
 6.52 (s, 2H; H_{6,7})

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三口フラスコ中、40.4g (0.61 Mol)

の亜鉛末を 200ml の水にけんたぐさせた。激しくかくはんしつゝ、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、濃縮するニ
 づく、6% 食水アルミナ、50g を充填したカラウを通した。この後、ニ
 のカラウに、更に 80ml の 70% エタノールを通じ、これを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、濾液を減圧濃縮後、一晚真空乾燥した。黄色
 油状物と (2, 32 を 28.1g (収率 80%) 得た。



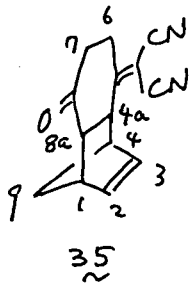
33

¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)
 1.42 (q-like, 2H; H_g), 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 s.t.)

32 の Knoevenagel 反応 (β-アラニンを触媒とする時)^{2,3) 2,196,c)}

ジオン体 32, 3.01g (17.1 mmol), アロニトリン 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ウを通じた (ヘンゼン: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 28° エタノール 32 の構造を持つものと推定された。



質量分析

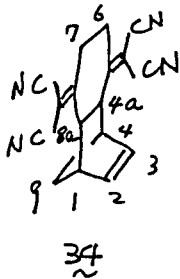
224 (2.5%, M⁺)ただし, M+26 (1.6%) 等, M⁺よりも大
きな m/e にもピークが検出された¹H-NMR (60 MHz, in CD₃CN)1.53 (AB-like, 2H; H₉), 2.19-3.27 (m, 5H;
H_{6,7,8a}), 3.40 (m, 2H; H_{1,4}), 3.81 (q-
like, 1H; H_{4a}), 5.95-6.32 (m, 2H;
H_{2,3})

IR (A-100, KBr 法)

2230 (s; C≡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 ミツロウフラスコ中, 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, カウム 3 号 (6% 食水アルミナ, 塩化メチレンに溶解) した。溶媒を減圧留去後, 残りを, 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 2 つの構造より, 33 の構造を持つと考えられた。

¹H-NMR (60 MHz, in CD₂Cl₂)1.71 (br-s, 2H; H₉), 2.75 (s, 4H; H_{6,7}),
3.71 (br-s, 4H; H_{1,4,4a,8a}), 6.23 (t-
like, 2H; H_{2,3})

IR (A-100, KBr 法)

2230 (s; C≡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), ベンゼン 56ml の混合物を, 14時間加熱還流した。析出した沈殿を濾取し, 約400ml の沸とうベンゼンで洗浄した。真空シキター中一晩乾燥させ, 103.7g (収率 99%) の白色固体として, モノホスホニウム塩^{2.27)}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^{2.27)}の合成

上で得たモノホスホニウム塩^{2.27)}, 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° ままで予熱しておいた油浴(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, カラス棒でかき混ぜた(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, 濃縮するとはなく, カラス濾過(6% 含水アルミナ, 100g 使用)した。濾過カラスを更に 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100ml)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。析出した沈殿を濾取, 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^{2.27)}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, 4b の合成^{2.26)}

ニオコックをつけた, 200ml ミクロフラスコに, 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 より蒸留したきの) 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⁾, シリコン油を用いた¹³⁾ による減圧下, 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¹⁴⁾ こと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, 氷浴をほかし, 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 4b, 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, 4a と *p*-ベンゾキノン^{2.15a)} の反応^{2.20a)}

ヘキサンより再結晶した *p*-ベンゾキノン 2.70g (24.5 mmol) と, 市販の 1,3-シクロヘキサジエン, 4a 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.)

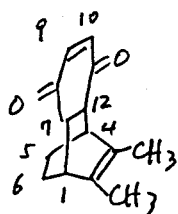
2,3-ジメチル-1,3-シクロヘキサジエン, 42b と p-トルキロンとの反応
 前述のようにして得た, 14.7 wt% の純度を有するジエン, 42b 3.82g (5.19 mmol), p-トルキロン 432mg (3.99 mmol) 及び 4 ml のトルエンの混合物を, 窒素流下 5 時間 20 分加熱還流した。 揮発成分を減圧縮去して得られた粗生成物を 1 キサンチンで再結晶した。 577 mg の緑がかった黄色結晶を得た。 更に, 母液を濃縮, 再結晶を行なった, 51 mg の目的物を得た。

(収率 合計 73%)

元素分析 上記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, 1 キサンチン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})

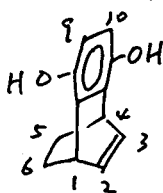
IR (A-100, KBr法)
 1658 (s; C=O st.)

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% エチルエーテルで再結晶し, 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%)



46a

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})

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 のエタノールに溶解し, 2.20a, 5% 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, 乾燥した。溶媒を減圧留去し, 得られた茶色の固体を, 1,2-ジクロルエタンで再結晶し, 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%)

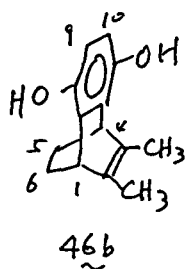
元素分析

更にベンゼンで再結晶

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
		-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})

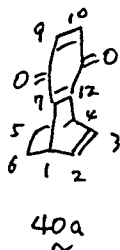
IR (A-100, KBr 法)
3290 (s; OH)

架橋キリン 40a の合成.

クロキリン体 46a 1.00 g (5.31 mmol), D₂O 1.81 g (18.0 mmol) を,
80 ml の 1,2-ジクロロエタン中, ち, 素気流下室温にて, 20 時間 30 分 かくは
らした。 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)。 この後, 更に飽和
食塩水 100 ml を 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)

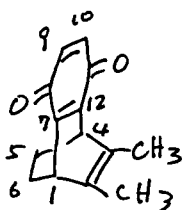
in EtOH 252 (4.19), 261 sh(4.11), 307 sh(2.51),
356 (2.97), 456 sh(1.43), 474 sh(1.24)

架橋キロン 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 42b 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, Δ キサン: 塩化キ
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



40b

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.)

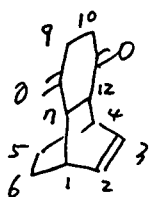
Electronic Spectra

in Cyclohexane 242 sh (4.07), 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 (2.90), 476 sh (1.77)

1,4-シクロヘキサジオン 42a の合成 (2.17)

亜鉛末 5.18 g (79.2 mmol), 水 25 ml, 付加体, 42a 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。可なり, 反応混合物に, 水 25 ml, 塩
化キチレン 40 ml を加えた後, 濾過した。沈殿を更に, 25 ml の塩化キチ
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 \times 3 回), 飽和食塩水 (30 ml \times 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 42a 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)

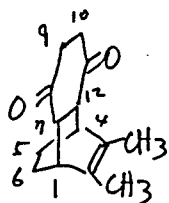
1700 (s; C=O st.)

1.4- ミクロン 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 (2, 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² 抽出) の後, 1 キサン⁵ 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)

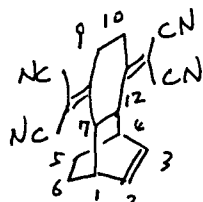
1698 (s; C=O st.)

ジオン 体 43a の Knoevenagel 反応^{2.3)}

ジオン 体 43a 2.99 g (15.7 mmol), マロンニトリル 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 ミクロフロー² 中, かくはん機⁵ により かくはんしつつ, 9 時間 68 - 70° の油浴上加熱した。ほぼ液相のなれた, 反応混合物を 250 ml の塩化メチレン² に加し, 硫酸マグネシウム⁵ 上乾燥した。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⁵ により再結晶し, 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 ₉ H ₁₂ N ₄	77.51	4.93	19.57	
Δ	-0.05	+0.04	+0.15	



44a

¹H-NMR (60 MHz, in CD₂Cl₂)
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})

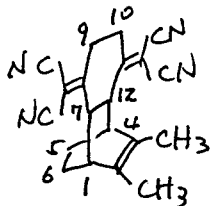
IR (A-100, KBr法)
2230 (s; C≡N st.)

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 ラニオン水溶液を用い, 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 カラメル過 (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

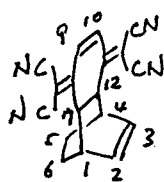
¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)
1.32 - 1.96 (m, 4H; H_{5,6}) 1.75 (s, 6H; Me)
2.59 - 2.89 (m, 6H; H_{1,4,9,10}) 3.41 (br-s, 2H; H_{7,12})

IR (A-100, KBr法)
2230 (s; C≡N st.)

44a と DDQ との反応

ちろ素気流下, 44a 53.7 mg (188 μmol), DDQ 106 mg (467 μmol) 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, 水層が淡黄色と存在まで洗浄した。更に飽和食塩水で洗浄後, 硫酸マグネシウムの上で乾燥した。溶媒を減圧留去し, 22.9 mg (収率 43%) の茶色がかつた黄色固体を得た。

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 1.15 ml (14.2 mmol) を 60 ml の 1,2-ジクロロエタン中、3時間30分、加熱還流した。溶媒を減圧除去後、残り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2回抽出し、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。

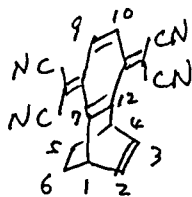
元素分析

メチレン再結晶

mp. 171.5-173.3°

赤色針状晶

	found	C	H	N
calcd. for C ₉ H ₁₀ N ₄		76.45%	3.61%	19.72%
		76.58	3.57	19.85
		-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

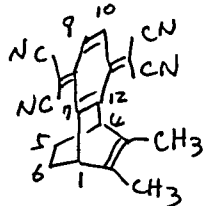
in CH₂Cl₂ 248(3.77), 384sh(4.48), 405(4.61), 464sh(4.03)in CH₃CN 248(3.71), 380sh(4.46), 401(4.59), 460sh(3.98)

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 と 50.1mg (収率 57%) の架橋TCNQ 39b を、
赤色ワイルド状物として得た。

元素分析 $\times 71$ -ルとリ再結晶
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 ($C_{1,4}$), 85.5
113.0 (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; $C\equiv N$ st.)

Electronic Spectra

in CH_2Cl_2 252 (3.97), 386sh (4.48), 408 (4.63), 520sh (3.31)

in CH_3CN 252 (3.91), 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^{2,3)}

ドラフト内に 2, 500 ml ミツロウスコウ中, 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 $-18 \sim -12^\circ$ 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, 赤外吸収スロウト
ルにおいて, 3490, 1542, 1278, 1184, 1020, 832, 776 cm^{-1} に不純
物による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。

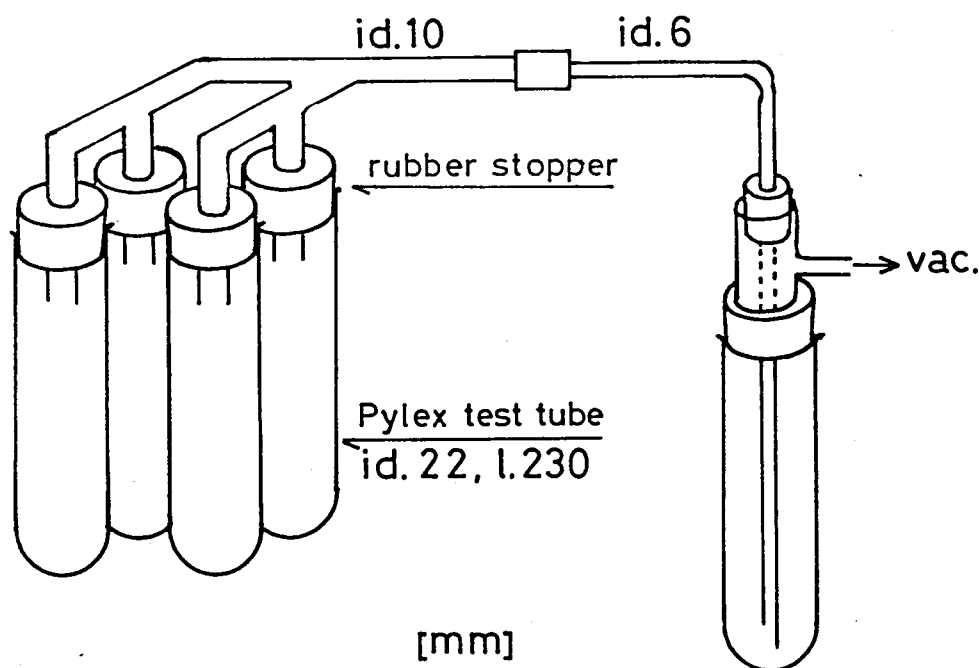
約 60ml のエタノールを加えた後、沈殿を浮取した。洗液が、ほぼ透明に
なるまで、沈殿をエタノールで洗浄した後、真空デシケーター中、塩化カルシウムを乾燥剤として、36時間、乾燥した。36.4g (収率 36%) の淡黄色固体を得た。mp. 204-206° dec. (封管中)

IR (A-100, KBr 法)
3270, 3090 (NH₂), 2790, 1664 (Amide I),
1610 (Amide II), 1398

ジシアノアセチレン (dicyanoacetylene) の合成^{2,31)}

窒素雰囲気下、ガラス製乳びんを用いて、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、ゴム栓をした。これを充分すりませ、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、素を導入する操作を、数回くり返した。この後、ち、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、素を導入するのと同時に、減圧を解除した。この後、油浴をはずし、室温にて、生成物が融解するのを待た^{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、素気流下氷冷した。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。この後、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、まがヘキサンでRf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、テカレーション等により、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、爆発性のあることを知られ^{5.9)} 従って、操作はすべて、ドラフト内で行なった。

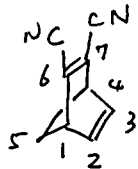
4.9) M.Fieser and L.Fieser, "Reagents for Organic Synthesis vol.2" Wiley-Interscience, New York (1969) p.124

4.10) ジエンが順序かすと、よく似た臭を揮つたので、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、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口口ホルムルイリ再結晶
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; H_{1,4})
6.92 (t-like, 2H; H_{2,3})

^{13}C -NMR (22.5 MHz, in $CDCl_3$)
55.4 (d; C_{4,4}), 75.0 (t; C₅), 113.3 (s; CN),
141.6 (s; C_{6,7}), 141.6 (d; C_{2,3})

IR (DS-402G; KBr 法)
2226, 2229 (s; C≡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)

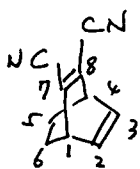
1,3-シクロ Δ キサンジエン 41a とジシアロアセチレンとの付加体 53a の合成 2.28), 2.34)

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, 氷冷下 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口口ホルムルイリ再結晶
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, 蛍光剤を含有シリカゲル (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 4**b** と、ジシアロアセチレンとの付加
 体 53**b** の合成 (2.28)

前述 53 の合成と同様の方法によった。ただし、ジエン 4**b** は、ベン
 ゼン、テトラヒドロム、トルエン-ル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 4**b**, 8.32g (14.1 mmol) と、ジシアロアセチレン
 585mg (7.69 mmol) を、1時間30分室温にて反応させた。^{4.8), 4.10)} 53 の合成
 と同様のカラムクロマトにより^{9.11)} 1.27g (収率 90%)の無色固体を得
 た。

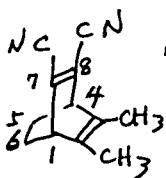
元素分析

ヘキサシロ再結晶

mp. 117.0 - 118.00

無色柱状晶

	found	C	H	N
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), 24.9 (C_{5,6}), 47.4 (C_{1,4}),
 114.2 (CN), 131.9, 132.3 (C_{7,8} and C_{2,3})

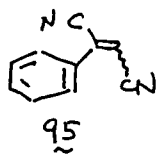
IR (DS-402G, KBr 法)
 2232 (s), 2223 (m) (C≡N st-)

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)}

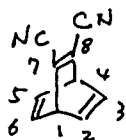
ドラフト内にて ^{4.8)} 調製直後のジシアノアセチレン 850mg (11.2mmol) を 30ml のナスフラスコ中、10ml のベンゼンに溶かした。 $\equiv\equiv$, 1.46g (11.0mmol) の無水塩化アルミニウムを加え、密栓をし、室温にて 10 時間かかはんした。更に 19 時間放置した後、反応混合物を、50ml の氷水に ^{9.12)} かけた。 $\equiv\equiv$ による、塩化メチレン抽出 (30ml \times 1回, 10ml \times 2回) を行った。有機層を、水洗 (50ml \times 3回) 後硫酸マグネシウム上乾燥した。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。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 1 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})

54a

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)
51.0 ([1]; C_{1,4}), 114.0 ([O]; CN)
137.8 ([O]; C_{7,8}), 138.9 ([1]; C_{2,3,5,6})

IR (DS-402G, KBr 法)
2224 (s; C≡N st.)

Electronic Spectra

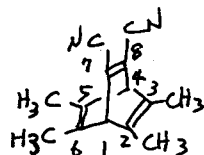
in CH ₂ Cl ₂	232(3.77), 240sh(3.73), 315(2.96)
in EtOH	231(3.75), 239sh(3.70), 314(2.94)

ジズレンとジシアシアセチレンの付加体 55b の合成, ^{2.28)}

外径 20mm, 内径 17.5mm, 硬質ニセ及びガラス管を用いて, マンツールを作
た。これに, 3.39g (25.2 mmol) のジズレンと, 調製直後のジシアシア
セチレン 760mg (9.99 mmol) を封入した。爆発時の飛散防止の爲, ニ
のマンツールを布で巻き, 更に油浴中で, マンツールが浮き上らないよう, 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, ハンゼンにより溶出し, Rf ≒ 1.0 のジズレン
と, Rf ≒ 0.5 の目的物 55b 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-700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	79.97	6.71	13.32
	Δ	-0.04	±0.00	-0.02



¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)

1.81 (s, 12H; Me)
4.25 (s, 2H; H_{1,4})

55b

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)

16.5 (Me), 62.8 (C_{1,4}), 114.5 (CN)
135.9 (C_{7,8}), 138.1 (C_{2,3,5,6})

IR (DS-402G, KBr法)

2222 (s; C≡N str.)

Electronic Spectra

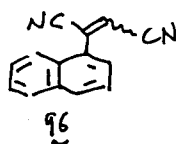
in CH ₂ Cl ₂	244 (3.75),	254 (3.68),	278sh (2.36),	367 (2.49)
in CH ₃ CN	243 (3.71),	253sh (3.64),	278sh (2.32),	366 (2.44)
in EtOH	243.5 (3.73),	253sh (3.67),	274sh (2.35),	365 (2.47)

ナフタレンとジシアシアセチレンの付加体 55a の合成 ^{2.29)}

ドラフト内にて, 調製直後のジシアシアセチレン 773mg (10.1 mmol) を,
30ml ナフラスコ中, 7.7ml の塩化メチレンと反応した。ニハ, 2.63g

4.12) この時, 未反応のジシアシ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。

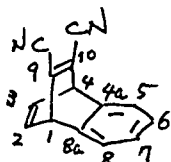
(10.3 mmol) のナフタレン及び 1.98 g (10.3 mmol) の無水塩化アルミニウムを加えた。密栓をし、室温にて24時間30分かくはんした。得られた暗赤色のけんたく液を、約50mlの水におけた後、塩化メチレン抽出(30ml × 1回, 20ml × 1回, 10ml × 1回)した。^{4.12)} 有機層を水洗(50ml × 3回)後、硫酸マグネシウムと乾燥した。溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。すなわち、ベンゼンに於て溶出し、 $R_f \approx 1.0$ のナフタレン核を除いた後、同じ溶媒で、 $R_f \approx 0.5$ の目的物55aを溶出した。この時も、96の構造を持つと推定される副生成物は、目的物55a



よりも、わずかに大きな R_f を持つ、2つた。暗赤色針状晶として、目的の付加体55aを、524mg(収率 25%)得た。

元素分析 アキサン-7プロホルムに於て2回、暗所にて再結晶
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 ₈ N ₂		82.34	3.95	13.72
Δ		-0.04	-0.03	-0.12



¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)
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})

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)
52.1 (C_{1,4}; C_{1,4}), 113.8 (C₁₀; CN), 123.9 (C₁; C_{5,8} or C_{6,7}), 125.7 (C₁; C_{6,7} or C_{5,8}), 137.2 (C₁₀; C_{9,10}), 138.2 (C₁; C_{2,3}), 141.9 (C₁₀; C_{4a,8a})

IR (DS-402G, KBr法)
2229 (m; C≡N str.)

Electronic Spectra

in CH ₂ Cl 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)

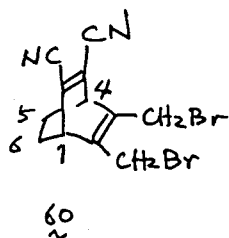
Scheme - 2.14

付加体 52b 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 52b, 359 mg (1.95 mmol) 及び BPO 81.9 mg (338 μmol) 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 (ハンセンにて溶出) により, 目的とする臭素化体を無色固体として, 685 mg (収率 定量的) 得た。

元素分析 x 3/1-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	
	+ 0.43	+ 0.10	+ 0.07	



1H -NMR (60 MHz, in CCl_4)
1.80 (d-like, 4H; H_{5,6})
4.00 (m, 2H; H_{1,4})
4.06 (s, 4H; CH₂Br)

IR (A-100, KBr 法)
2215 (s; C≡N st-)

ブツジエン体 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, CaH_2 784 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。不溶物を分別し, 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合液した。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 x 3 回), 飽和食塩水 (30 ml x 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 (ハンセンにて溶出) により精製し, 161 mg (収率 77%) の淡黄色結状物を得た。

得られた, ブツジエン体, 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。 各スノウトムの測定に際しては、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-ザー中保存したおいたサンプルを、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⁺ - CH₂CH₂)

高分解能

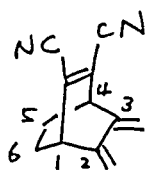
found

M⁺ = 182.0862calcd. for C₁₂H₁₀N₂

182.0843

d

1.9 m Mass

¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)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, CHCl₃ 溶液)

2230 (m; C≡N str.)

Electronic Spectra (半定量)

in CH₂Cl₂

241 (4.29), 246sh (4.26), 254sh (4.11)

275sh (3.05), 303 (2.78)

in EtOH

239 (4.28), 244sh (4.24), 253sh (4.06)

272sh (3.08), 299 (2.77)

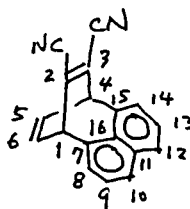
Scheme - 2.15

フロライジエン⁶²と、ジシアシアセチレンの反応

ドラフト内にて、文献に従って合成したフロライジエン⁶², ^{2.33a} 453mg (2.54 mmol)と、調製直後のジシアシアセチレン 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、ヘキサソ-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 (収率フロライジエンより72%)の付加体⁶²を得た。

元素分析 カラウテ過 (シリカゲル使用, バンゼンに2溶出) 後
 1キサン-7ク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	85.02	3.96	11.02
Δ	-0.29		+0.01	-0.02



1H -NMR (100 MHz, in CD_2Cl_2)

4.47 (t-like, 2H; $H_{1,4}$), 6.58 (t-like, 2H; $H_{5,6}$)

7.28-7.50 (m, 4H; Arom.), 7.91-7.92 (m, 2H; Arom-)

^{13}C -NMR (22.5 MHz, in $CDCl_3$)

49.4 (C17; $C_{1,4}$), 114.1 (C0; CN), 125.6 (C1),

126.4 (C0), 126.7 (C1), 127.6 (C0), 129.0

(C0), 130.1 (C1), 130.5 (C1), 136.1 (C0)

63

IR (DS-4024, KBr 法)

2233 (m), 2224 (shoulder) ($C\equiv N$ 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 (3.34),

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)

エタノール架橋の還元によるものの合成^{2,35)}

付加体 63, 1.03g (4.04 mmol), トリルヒドrazin 7.90g (42.4 mmol),
 コリジン 4.3 ml (53.2 mmol) を, 100 ml のエタノール中, 12 時間加熱還流
 した。反応混合物を, 650 ml 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 (100 ml), 飽和食塩水 (100 ml \times 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, シリカゲルカラウテ過マトグラフィー (バンゼンに2溶出) により
 精製し, 726 mg (収率 70%) の目的物 63 を得た。

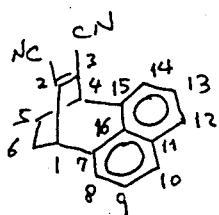
元素分析

1キサン-7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	84.35	4.72	10.93
Δ	-0.19		+0.02	-0.09



¹H-NMR (100 MHz, in CD₂Cl₂)
 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.)

61

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)
 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) (C≡N st.)

Electronic Spectra

in CH₂Cl₂ 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

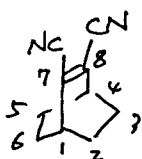
アウセマター-クロモチアのみを持つ化合物, 64 の合成 ^{2.34), 2.35)}

上述 61 の合成と同様の方法で行なった。付加体 53a 800mg (5.1mmol), トシルヒドラージド 9.52g (51mmol), コリジン 4.2ml (51mmol) を, 160ml のエタノール中反応させ, カウチクロマトグラフィー, トルエンで洗脱, 活性シリミナ (ベンゼンに2倍出) 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 45% 再結晶
 119.8 - 122.1° (封管中) 無色針状晶

	C	H	N
found	75.82%	6.37%	17.58%
calcd. for C ₁₀ H ₁₀ N ₂	75.92	6.37	17.71
Δ	-0.10	±0.00	-0.13



¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃)
 1.60 (AA'BB'-like, 8H; H_{2,3,5,6})
 2.99 (narrow-m, 2H; H_{1,4})

64

¹³C-NMR (22.5 MHz, in CDCl₃)
 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 232 sh (4.03), 237 (4.06), 250 sh (3.89)

Scheme-2.20

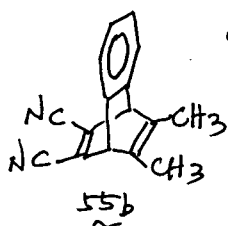
2,3-ジメチル+7タレンと, ジシアノアセチレンの反応^{2.39b)}

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+7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あり, 未反応の原料
を除いた。 すなわち, ベンゼンにてあり溶出し, R_f ≈ 1.0 の 2,3-ジメチル
+7タレンを回収した後, 更に同じ溶媒で溶出し, R_f ≈ 0.5 のスポットを集
めた。 これは, 目的物 55b と, その異性体 57 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, エタノールにてあり再結晶可
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 更にエタノールにてあり再結晶
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



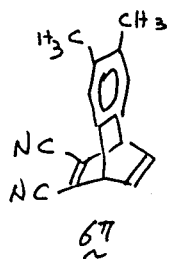
¹H-NMR (60 MHz, in CCl₄)
1.87 (s, 6H; Me), 4.70 (s, 2H; bridge head)
7.11 (AA'BB', 4H; Arom)

IR (A-100, KBr法)
2215 (s; C≡N st.)

Electronic Spectra
in EtOH 239 (3.83), 248.5 (3.78), 262 sh (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「たしか」, 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。残工を, シリカゲルからウクロマトグラフイー (ベンゼンにて溶出) 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。臭素化体は, 無色微細結晶として, 831mg (収率 39%) 得られた。

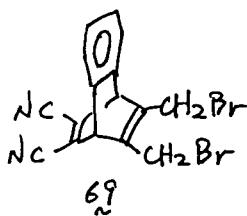
元素分析

7000 亦ル 4 511 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 st.)

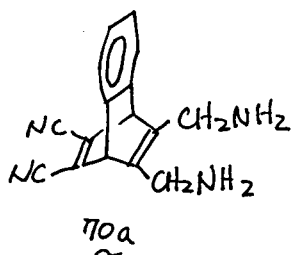
4.13) 反応の終了は, 更に¹H-NMR (60 MHz) により, 2キを確認した。すなわち, 反応混合物を, そのまま, 測定し原料 55b のメチル基による吸収が消失していることを確認した。

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、こ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、56ml のエタノール中にほとんどさせた。次に、45ml の濃アンモニア水を加え、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、50ml の水を加えた。これからベンゼン抽出 (60ml x 2 回) を行った。残った水層より更に塩化×チレン抽出 (100ml x 1 回, 50ml x 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×チレン層を水洗 (50ml x 2 回, 洗液はアルカリ性をそのまま) した後、硫酸マグネシウム上に乾燥した。溶媒を減圧除去し、188mg (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

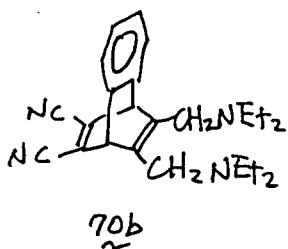
ドラフト内に 2, 122mg (314 μmol) の臭素化体 69, を 10ml のジエチルアミン中、密栓をしたフラスコ中で室温にて、1 時間 40 分かくはんした。反応混合物は、ほとんどいたままであったが、これをほぼ乾固するまで減圧

濃縮した。^{4.14)} 約20mlの塩化×チリンを加え水洗(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^{4.15)}

(ベンゼン=2溶出)により精製し, 淡い茶色の針状晶 110mg (収率 93%)
を得た。

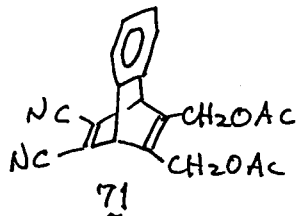


¹H-NMR (60MHz, in CCl₄)
 1.03 (t, J=6.9, 12H; CH₃ of Et)
 2.32 (q-like, J≠6.9; CH₂ of Et)
 3.06 (br-s, 4H; CH₂)
 5.28 (s, 2H; bridge head)
 7.12 (AA'BB', 4H; Arom.)

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 (2.13mmol), 酢酸ナトリウム 618mg (7.53mmol) を,
 30mlの酢酸中, 窒素気流下, 2時間40分加熱還流した。 冷却後, 水100ml
 塩化×チリンを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×チリンを用いて抽出した。 有機層をおわせ, 水(50ml
 ×1回), 飽和重曹水(100ml×1回), 水(100ml×7回)で洗浄した。 硫酸
 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.)

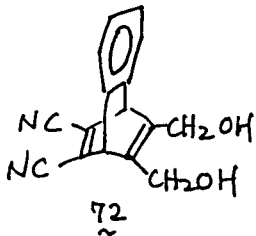
- 4.14) 反応混合物の一部をとり, 減圧濃縮後, ¹H-NMR (60MHz, in CDCl₃)
 を測定, 原料の消失を確認した。
 4.15) 2.8% マンモニウム水を, 重量百分率, 5% 吸収させたアルミナ
 を用いた。

アセテート型の加水分解によるアルコ-ル 72 の合成

アセテート型, 729mg (2.94mmol) を 140ml の 99% アルコ-ル中, 1.9ml の 5% 硫酸水溶液と共に窒素気流下, 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。 =水に, 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-ル 72 を得た。

元素分析 エタノールより再結晶
 mp. 243.0 - 243.5° dec. (封管中) 無色柱状晶

	found	C 72.65%	H 4.55%	N 10.59%
calcd. for C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂	72.72	4.58	10.60	
Δ	-0.07	-0.03	-0.01	



¹H-NMR (60MHz, 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, アルコ-ル 72 への直接変換

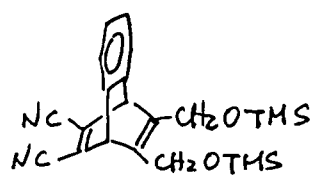
臭素化体 69, 1.17g (3.00mmol) と 無水硫酸ナトリウム 1.71g (12.0mmol) を, 56ml のアセトニトリル, 28ml の 5% 硫酸の混合溶媒中, 窒素気流下 11時間 加熱還流した。 反応混合物を, 250ml の水で希釈後, 酢酸エチルを用いて抽出 (200ml x 3回, 150ml x 2回) した。 有機層を, 水洗 (200ml x 3回) 後, 硫酸マグネシウムで乾燥した。 溶媒を減圧留去後, 残液を, クロロホルム (20ml) で洗浄し, 581mg (収率 93%) の無色固体として, アルコ-ル 72 を得た。

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の, コリジンは, 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, コリジンを, 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, ニニハ, 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, アスピレータに付着減圧下, 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 のペンゼンで洗浄し, 洗浄液を兩液系にて自然濾過した。この濾液を減圧濃縮し, 46.0 mg (収率 71%) の無色ワイル状物を得た。

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。ニニハ時, 反応混合物を, 一旦 3N 塩酸にて酢酸エチルの混合物に加え, 有機層をカンゾルとして TLC を展開すると, 原料のアルコール 72 のみが発見される。



73 (TMS = Me₃Si-)

¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃)
 0.14 (s, 18H; Me₃Si)
 4.20, 4.31 (AB, J = 13.4, 4H; CH₂)
 5.20 (s, 2H; bridge head)
 7.20 (AA'BB', 4H; Arom.)

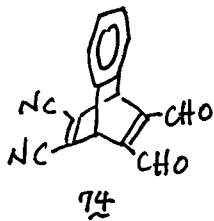
アルテロド 74 の合成^{2.57)}

アルコール 72, 396 mg (1.50 mmol), NCS 438 mg (3.28 mmol), コリジン 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 ¹H-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, ニ本のシンガレットが観測される。これらのうち, 低磁場側の信号

が、 pH の高さを、高磁場別のそれにならして、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。=水。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 x 5回)。有機層を硫酸マグネシ
 ムの上、乾燥した後、減圧濃縮した。5%含水シリカゲルを用いたカラ
 ムクロマトグラフィ(塩化メチレンに2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



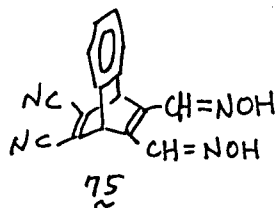
$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, in CDCl_3)
 5.94 (s, 2H; bridge head)
 7.33 (AA'BB', 4H; Arom.)
 10.51 (s, 2H; CHO)

IR (A-100, KBr 法)
 2225 (cm; $\text{C}\equiv\text{N}$ st.) 1670 (s; $\text{C}=\text{O}$ st.)

オキシム 75 の合成.

アルド 74, 265mg (1.02mmol) を 12ml のアセトニトリルに溶か
 した。=水, 570mg (8.20mmol) のピロキシルアミン塩酸塩を加え
 た後、激しくかくはんした。1.7ml の水を加えた。ろ過。室温
 に 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2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)}

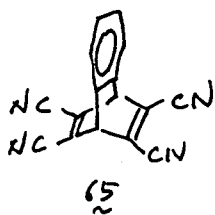
ち、素気流下、110mg (380 μmol) のオキシム 75 を、乾燥 THF (3.5 ml) に溶かし、 SiO_2 、0.53 ml (3.80 mmol) のトリエチルアミンを加えた。氷浴を用いて冷却し、反応混合物をかき回しつつ、2~4 $^\circ\text{C}$ に保ち、 SiO_2 、0.23 ml (1.63 mmol) の無水トリフルオロ酢酸を滴下した (約 1 分間を要した)。氷冷下、1 時間 40 分 かき回しを続けた。この間に、シリカゲル TLC (塩化メチレンにて展開) を用いて、原料の消失を確認した。ロータリーエバポレーターによる減圧下、氷浴をばかし、反応混合物を濃縮した。緑色を帯びた、暗赤色粉末状の残文に、30ml の水を加え、激しくかき回した。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、 SiO_2 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 厚に6%食水アルミナを用いた, 強制吸着型カラムの
ロマトグラフ後, アセトンより暗所, 真空気流下, 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

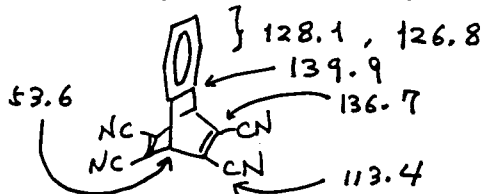
	found	C 75.41%	H 2.37%	N 21.74%
calcd. for C ₁₆ H ₆ N ₄	75.59		2.38	22.04
Δ	-0.18		-0.01	-0.30



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) (C≡N st-)
2243 (shoulder)

Electronic Spectra

in CH ₃ CN	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-tetrahydronaphthalene
- 24 5,8-bisbromomethyl-1,4-diphenylmethylenemethano-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene

- 325 5,8-biscyanomethyl-1,4-diphenylmethylenemethano-1,2,3,4=
-tetrahydronaphthalene
- 332 4a,5,8,8a-tetrahydro-5,8-methano-1,4-naphthoquinone
- 333 2,3,4a,5,8,8a-hexahydro-5,8-methano-1,4-naphthoquinone
- 334 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-methano-1,4,4a,5,6,7,8,8a=
octahydronaphthalene
- 335 5-dicyanomethylene-1,4-methano-8-oxo-1,4,4a,5,6,7,8,8a=
octahydronaphthalene
- 339a 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-1,4-dihydro=
naphthalene
- 339b 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-2,3-dimethyl-1,4=
dihydronaphthalene
- 400a 5,8-dihydro-5,8-ethano-1,4-naphthoquinone
- 400b 5,8-ethano-6,7-dimethyl-5,8-dihydro-1,4-naphthoquinone
- 420a 5,8-ethano-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthoquinone
- 420b 5,8-ethano-6,7-dimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphtho=
quinone
- 430a 5,8-ethano-2,3,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-naphthoquinone
- 430b 5,8-ethano-6,7-dimethyl-2,3,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4=
naphthoquinone
- 440a 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-1,4,4a,5,6,7,8,8a=
octahydronaphthalene
- 440b 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-2,3-dimethyl-1,4,4a,=
5,6,7,8,8a-octahydronaphthalene
- 450a 5,8-bisdicyanomethylene-1,4-ethano-1,4,4a,5,8,8a-hexa=
hydronaphthalene

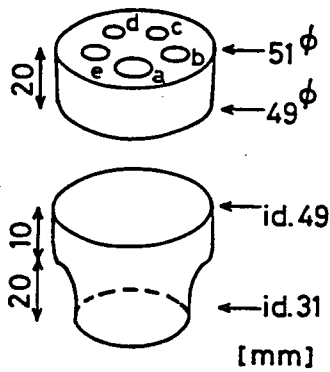
- 46a 1,4-ethano-5,8-dihydroxy-1,4-dihydronaphthalene
- 46b 1,4-ethano-5,8-dihydroxy-2,3-dimethyl-1,4-dihydro-
naphthalene
- 50 4-bromo-butyl-1-triphenylphosphonium bromide
- 51 1,4-tetramethylenebistriphenylphosphonium bromide
- 52 bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2,3-dicarbonitrile
- 53a bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene-2,3-dicarbonitrile
- 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
- 62 7,10-ethenocyclohepta[de]naphthalene-8,9-dicarbonitrile
- 63 bicyclo[2.2.2]oct-2-ene-2,3-dicarbonitrile
- 64 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-bistetramethylsiloxyetheno)-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

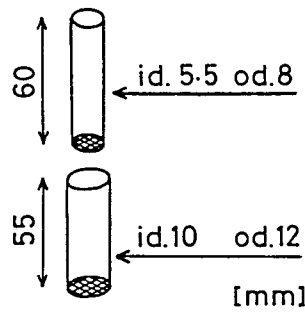
§ 4.2 還元電位の測定 (CV)

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

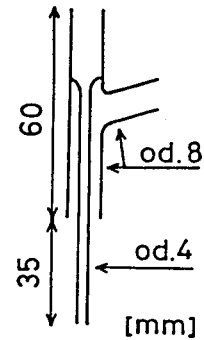
4.16) CV法については、a) D.H.Evans, K.M.O'Connell, R.A.Petersen,
and M.J.Kelly, J.Chem.Educ., 60, 290 (1983) b) 伊豆津公佑, 電気
化学および工業物理化学, 48, 530 (1980) c) 伊豆津公佑, 中村俊夫,
ibid., 48, 78 (1980) d) 佐藤祐一, 高木勉, ibid., 48, 221 (1980)
e) 高木勉, 佐藤祐一, ibid., 40, 265 (1972) f) 高木勉, ibid.,
39, 445 (1971)



(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、シリコンゴムの栓をしたきのを用いた。このシリコンゴム栓には、5個の穴をあけ、それぞれ以下のきのを挿入した。

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、口径の小きな方の中に、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:4.2A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、口径の小きな方のガラスフィルター-を挿入した。更に、この口径の小きな、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みこませた、酸素ガスを、三方コックを介して導入した。

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 程度出したきのを用いた。

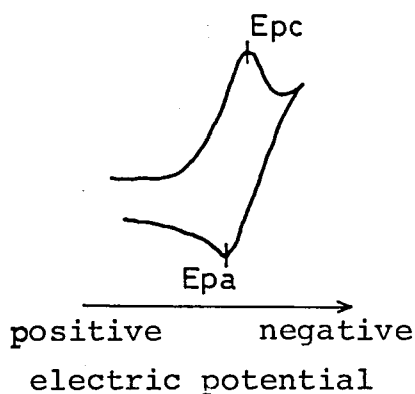
e: 外径 8mm, 内径 5.5mm のガラス管を挿入した。これは、系に導入

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，ポラログラフ用）0.1 M/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ルさせた。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。



$$E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa}) / 2$$

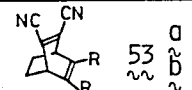
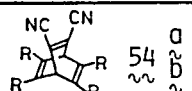
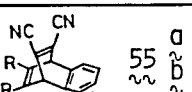
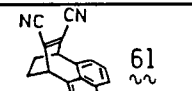
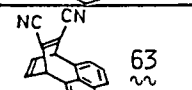
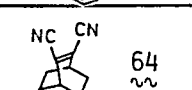
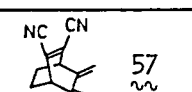
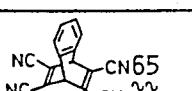
$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$$

(Fig.-4.5) Cyclic voltammogram

また，参照電極の較正を行なう代りに，その測定日には，TCNQ（醌醌エチルより再結晶，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

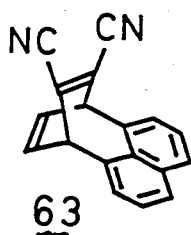
Sample	Scan rate [mV/sec.]	$E_{1/2}$ [V]	ΔE_p * [mV]
TCNQ	100	+0.18	59
	20	-1.59	78
	100	-1.61	95
	200	-1.46	74
	100	-1.55	93
	200	-1.39	82
	100	-1.44	69
	200	-1.46	80
	100	-1.40	91-128
	100	-1.66	102
	100	-1.55	185-220
	200	-0.88 -1.30	82 80

a; R=H, b; R=CH₃

*; see Fig.-4.5

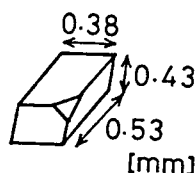
い、還元電位, $E_{1/2}$ 及び ΔE_p を定義した。

§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) 杉井敏有 著 "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 $\overset{63}{\sim\sim}$

(Table-4.2) Crystal data of $\overset{63}{\sim\sim}$

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. $D_c = 1.32 \text{ g/cm}^3$	

結晶学データを, Table-4.2 にまとめました。

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 0.1g 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 γ_{300} フィルター - 使用(4.19)

線吸収係数： $\mu_{CuK\alpha} = 7.35$

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 - ω 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、P1 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 P1 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つはそれぞれ解が得られず、MULTAN 80,^{4.22)} により+F-F-L-核及び側鎖の一部、合計、1分子のうち14原子について等当な座標を得た。

その後、2041点の独立な反射のうち、200かう4の範囲で消滅するもの6点、及び $|F_o| \geq 3.0(F_o)$ 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、F-F-L-近似最小二乗法による精密化と、F-F-L合成、差の合成を行った。^{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、等方性温度因子を用い、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、重関数 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, F-F-L-近似最小二乗法、及びF-F-L合成 HBL5-V & RHO, 大阪大学, 1979, ref. b) の改訂版

b) T.Ashida, (1979) HBL5 V, The Universal Crystallographic Computing System - Osaka, p.53 The Computing Center, Osaka University

(Table-4.3) Final coordinates and temperature factors of 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 \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	0.58412	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	0.08923	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 \AA^2 , B in \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に示した。

更に、これらの値の妥当性を確認する為、座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のようにならされた。^{4.25)}

(Table-4.5) Coordinates and standard standard deviations S(R) of atoms of C_6H_{14} (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、本章の立体図は、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われた。

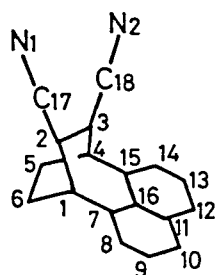
構造決定、及び、作図には、NEC ACOS 900 大型計算機を用いた。

4.24) T.Ashida, FMLS ref. 4.23b) p.60

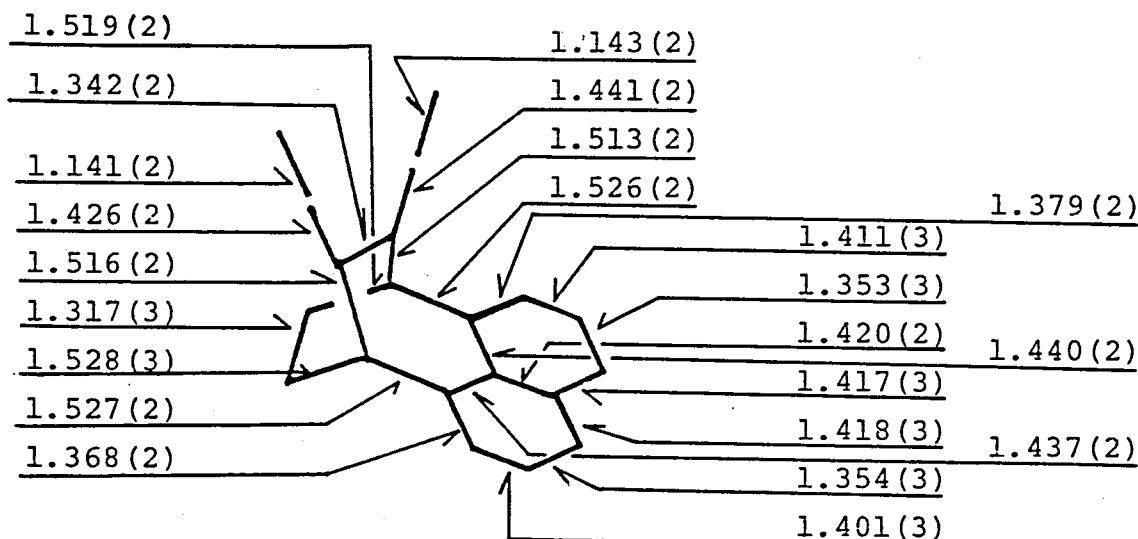
4.25) T.Ashida, DAPH ref. 4.23b) p.61

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					ANGLE					ANGLE				
ESD					ESD					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	-C2	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	-C11	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は, 行なっている。このことは, 以下の様に考えれば妥当であろう。

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, これは小さな値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⁵⁷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⁵⁷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⁵⁷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説明できる。すなわち, ^{53a}, ^{53b} における LUMO-LUMO 相互作用は小さな値と考えられる。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、なほご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よ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、電子スハウ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っていただきました Shamim Akhtar 修士に感謝します。また、中川敦史 博士には、結晶解析を行なっ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りました、守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は感謝します。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木正巳博士、くつき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、測定を行なっていただいた、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、質量分析室の守達元氏、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。

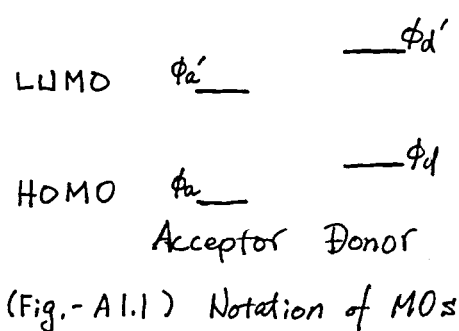
昭和59年 11月

矢持 秀起

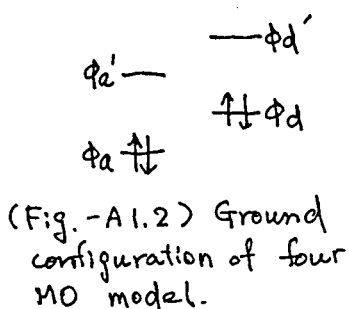
付録 1 電子スピン軌道に於ける

Intensity borrowing について,

本文にもあるように, π と σ は, ドナー, アクセプター - それぞれの HOMO, LUMO の軌道を考へる。また Murrell が行なつたように, π と σ の内容を考慮するときは, π と σ は行なわぬ。すなわち, 波動関数としての分子軌道の軌道を考へ, π と σ の電子スピン軌道に於ける各吸収帯の強度の貸し借りを導く。



また, 分子の電子状態を表記する方法を考へる。 π と σ は, 前述のとうり, 四つの分子軌道の軌道を考へてゐる。



それとこれについて, 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 " π " をつける。すると, π と σ の四つの 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ときのようになる。

π の時, 各被占軌道にある電子は, 互いに逆スピンになる。 σ の二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ほつてゐる 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ほつた MO は, そのまま ϕ_d と記し, β -スピンの持つ電子のほつた MO は $\bar{\phi}_d$ と, σ は " π " をつけて記す。また, 電子については, その充填される MO によつて, エネルギー準位及びスピンの指定をせしめる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 $\phi_d, \bar{\phi}_d, \phi_a, \bar{\phi}_a$ に充填される。

次に, π と σ の状態の全波動関数を, どう表記するかを考へる。 π と

には、各被占軌道 (2 コンまで考慮した MO) の積をとる = ε 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、

$$\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \phi_d(4) \quad (A1.5)$$

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。

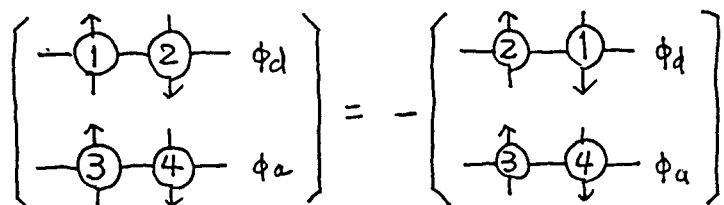
すなわち (A1.3) 式は、(A1.1), (A1.2) 等に対応する状態は、すべて $1/\sqrt{4!}$ の

重畳を付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、そのとたりの列を入れかえたと、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。 = の左右両辺の行列式を、よく見ると、電子の番号1,2



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る、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

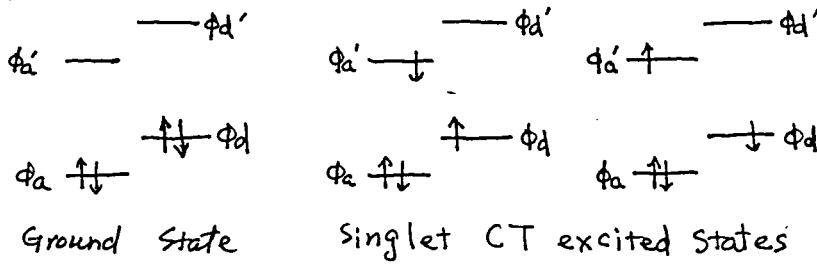
Antisymmetrized Molecular Orbital (ASMO) としての条件も満たしている。

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2つの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_1 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、励起状態としても必ず、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 -2p-コンを持つ電子が、アクセプター-LUMO, ϕ_a に励起

それ、 α -スピンを持つようにはなるが、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へる。



(Fig.-A1.7) Schematic representation of Ground and two CT states

数式上では、

$$| \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \rightarrow | \phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \quad (A1.8)$$

$$| \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \rightarrow | \phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \quad (A1.9)$$

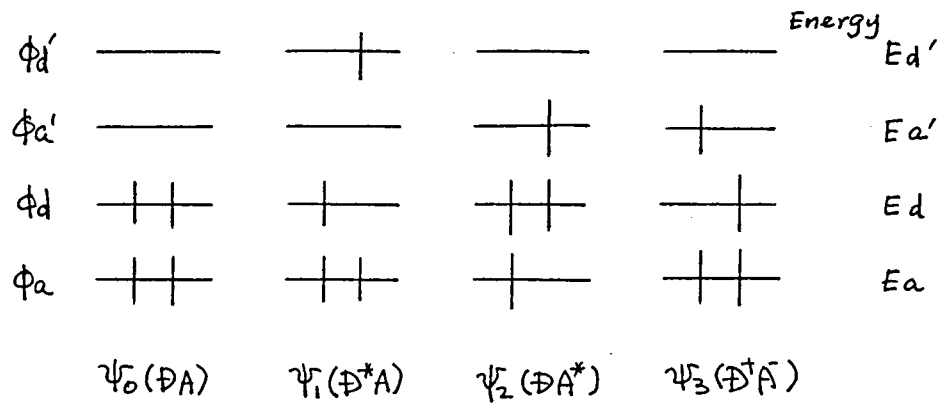
なる、ふたつだけ考へるとはなる。 二つのふたつの励起は、同じ確率が起るはあがある。 よ、2, CT-状態2のふたつの状態、換言すれば、Slater行列式の重みは同じである。 従、2, それらの和として、CT-状態は表現できる。 各々のSlater行列は、すでに規格化されている。

よ、2, 全波数として、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。

$$\Psi_3(D^+A^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | \phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | + | \phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) | \} \quad (A1.10)$$

同様に考へれば、ドナー、アクセプター-各クロモフォアの局在励起状態、 $\Psi_1(D^*A)$, $\Psi_2(DA^*)$ も同様に表記できる。 CT-状態も含めてまとめると、それぞれの状態は、次頁 Fig.-A1.8 及び、(A1.11)式にまとめられる。

よ、2, 以上では、各MO, $\phi_d, \phi_d', \phi_a, \phi_a'$ は、すべて直交規格化されたセットであるかの如く扱って来た。 しかし、本論文では、まず、ドナー、アクセプター-各クロモフォアの π -MO を別々に計算し、それらを組み合わせる“分子内CT-化合物”の π -MO とし“る”ので、上のことは一般に成立しない。



(Fig.-A1.8) Schematic representation of each state

$$\begin{aligned}
 \psi_0(DA) &= |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \\
 \psi_1(D+A) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d(1) \bar{\phi}_{d'}(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \\
 \psi_2(DA^*) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_{d'}(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_{d'}(4)| \right\} \\
 \psi_3(D+A) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_{d'}(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_{d'}(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\}
 \end{aligned}
 \quad (A1.11)$$

すなわち、各クドモフオア間のMOについては、直交規格化条件は満たされ
 ているが、クドモフオア間でふたつのMOを見た時、直交条件は必ずしも成
 立っていない。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(1)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ということが出来る。このことを言いかえると、
 各クドモフオア間の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、クドモフオ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
 各クドモフオアのMOを含んでいるので、それらが混り合えることになる。

この時、各クドモフオア間のMOの重なりは比較的小さい。たとえば、

1,2-ボルト+ジエンにおいては、両エチレン間の重なり積分の値は(2, 0.135

と計算されている。また、今考えている MO は、一般に「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、それぞれ主として、混りあう前の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

$$\psi_0' = \psi_0 + a_{10}\psi_1 + a_{20}\psi_2 + a_{30}\psi_3 \tag{A1.12}$$

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、これだけ ψ_0' に混りあっ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、

$$a_{i0} = \frac{H_{0i} - S_{0i}H_{00}}{E_0 - E_i} \tag{A1.13}$$

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

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

$$E_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$$

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、 L は「 L 」重なり積分 S_{0i} と、符号は逆にして、比例関係が成り立つとして扱われる。よって (A1.13) 式の値は更に簡略化され、

$$a_{i0} \propto \left(\frac{-1}{E_0 - E_i} \right) S_{0i} \tag{A1.14}$$

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。

まず、 S_{01} について、これは定義に従って (A1.15) 式のとおり書ける。

$$S_{01} = \langle \phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(3) \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) + \phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \} \right. \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \langle \Phi_d(1) \bar{\Phi}_d(2) \Phi_a(3) \bar{\Phi}_a(4) | | \Phi_d(1) \bar{\Phi}_d(2) \Phi_a(3) \bar{\Phi}_a(4) \rangle + \langle \Phi_d(1) \bar{\Phi}_d(2) \Phi_a(3) \bar{\Phi}_a(4) | | \Phi_d(1) \bar{\Phi}_d(2) \Phi_a(3) \bar{\Phi}_a(4) \rangle \right\} \quad (A1.15)$$

= のうち, $\langle \Phi_d(1) \bar{\Phi}_d(2) \Phi_a(3) \bar{\Phi}_a(4) | | \Phi_d(1) \bar{\Phi}_d(2) \Phi_a(3) \bar{\Phi}_a(4) \rangle = 1$ として考える。

= 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。

展開された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 ついてくる符号は, 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 $\Phi_d \bar{\Phi}_d \Phi_a \bar{\Phi}_a$ の順で記すとした, 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。この

時, $\Phi_d \bar{\Phi}_d \Phi_a \bar{\Phi}_a$ の順に MO をたどると, 電子は, 2, 3, 4, 1 の順に並んでいる。

= これから出発すると,

$$2, 3, 4, 1 \xrightarrow{\curvearrowright} 1, 3, 4, 2 \xrightarrow{\curvearrowright} 1, 2, 4, 3 \xrightarrow{\curvearrowright} 1, 2, 3, 4 \quad (A1.20)$$

という 3 回の操作により, 2, 電子の番号は, 1, 2, 3, 4 の順になる。これは

よ, $n=3$, 符号は, $(-1)^n$ となる。結局 (A1.19) 式の展開項は, 負の符号を持つ。

= 2, たとえば, (A1.17) 式で与えられる項についてみると, 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)

が満たされたいままである。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、

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(2)\bar{\phi}_d(1)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{4!}} (-1) \int \phi_d(2)\bar{\phi}_d(1)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d'(2)\bar{\phi}_d(1)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \cdot |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4) \quad (A1.22) \end{aligned}$$

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へて行なう。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、三段目は同じような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)式を合算

$$\textcircled{1} = \int |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \cdot |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4)$$

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、

$$\textcircled{1} = \frac{4!}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| d\tau(1,2,3,4)$$

というようになる。

次に、 $\textcircled{1}$ 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、現われるものは、 ϕ_d が ϕ_d' となるだけ、他は同じである。

$\textcircled{1}$ 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、 $\textcircled{1}$ 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'のほうに積分が求められる。

$$\begin{aligned} & \frac{4!}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot \frac{1}{\sqrt{4!}} \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) d\tau(1,2,3,4) \\ &= \int \phi_d(1) \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \bar{\phi}_a(4) d\tau(1,2,3,4) \\ &= \int \phi_d(1) \phi'_d(1) d\tau(1) \int \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_d(2) d\tau(2) \int \phi_a(3) \phi_a(3) d\tau(3) \int \bar{\phi}_a(4) \bar{\phi}_a(4) d\tau(4) \end{aligned} \quad (\text{A1.24})$$

よって、これは、ふたつの MO の種の全空間積分が、重なり積分である、 T_2 を思い出せば、(A1.25) 式'に書きかえられる。

$$\langle \phi_d | \phi'_d \rangle \cdot \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_d \rangle \cdot \langle \phi_a | \phi_a \rangle \cdot \langle \bar{\phi}_a | \bar{\phi}_a \rangle = \langle \phi_d | \phi'_d \rangle \quad (\text{A1.25})$$

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。他に他なるものがある。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、 T_2 場合を考へる。たとえば、

$\phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(4) \phi_a(3)$ の電子配置を考へると、

$$\begin{aligned} & \frac{4!}{\sqrt{4!}} \int \phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4) \cdot \frac{(-1)}{\sqrt{4!}} \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(4) \bar{\phi}_a(3) d\tau(1,2,3,4) \\ &= - \int \phi_d(1) \phi'_d(1) \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(3) \phi_a(4) \bar{\phi}_a(4) d\tau(1,2,3,4) \\ &= - \int \phi_d(1) \phi'_d(1) d\tau(1) \int \bar{\phi}_d(2) \bar{\phi}_d(2) d\tau(2) \int \phi_a(3) \bar{\phi}_a(3) d\tau(3) \int \phi_a(4) \bar{\phi}_a(4) d\tau(4) \\ &= - \langle \phi_d | \phi'_d \rangle \cdot \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_d \rangle \cdot \langle \phi_a | \bar{\phi}_a \rangle \cdot \langle \phi_a | \bar{\phi}_a \rangle \end{aligned} \quad (\text{A1.26})$$

となる。この時、 $\phi_a \cdot \bar{\phi}_a$ という関数の積を考へると、これは異なる 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、このように異なる 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る場合はどうなるだろうか。たとえば、(A1.22) 式'の右側の Slater 行列式'の展開項のうちとると、 $\phi'_d(1) \cdot \bar{\phi}_d(4) \cdot \phi_a(3) \cdot \bar{\phi}_a(2)$ を考へる。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。

このように考えれば、(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L0、有限の値を持つ得なくなる。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、小さな Slater 行列式同士の重なり積分を求める時は、右側の 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 行列式で与えられる波動関数間の重なり積分 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、

$$\begin{aligned}
 S_{01} &= \langle |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \mid \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d(1)\bar{\phi}_d'(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \} \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \mid |\phi_d'(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \rangle \\
 &\quad + \langle |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \mid |\phi_d(1)\bar{\phi}_d'(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \rangle \} \quad (A1.15)
 \end{aligned}$$

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、同様の手順でよい。

$$\langle \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) | \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) \rangle = \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_d' \rangle \quad (A1.30)$$

と求まる。ここで、(A1.29)式と、(A1.30)式を見比べると、スピンを除いて、全く同じ式である。すなわち、異なるスピンの空間での積分ではあるが、その結果与える値は全く同じ値となる。従って、(A1.31)のよう求められる。

$$S_{01} = \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \phi_d | \phi_d' \rangle + \langle \bar{\phi}_d | \bar{\phi}_d' \rangle \} = \sqrt{2} S_{dd'} \quad (A1.31)$$

ここで、 $\langle \phi_d | \phi_d' \rangle$ が、有限の値を持つているかのように扱っては来ないが、これは、これはドナー-アクセプター間の HOMO, LUMOである。そして、

2. 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} を求めよう。

$$a_{20} = \frac{H_{02} - S_{02}H_{00}}{E_0 - E_2} \approx \left(\frac{1}{E_0 - E_2} \right) S_{02} \quad (A1.33)$$

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、1, 2の Slater 行列式の重なり積分は、それぞれに含まれる MO のうち、異なる部分の積で与えられることを考えれば、(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、ドナー-アクセプター間の 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。

$$a_{30} = \frac{H_{03} - S_{03}H_{00}}{E_0 - E_3} \propto \left(\frac{1}{E_0 - E_3} \right) S_{03} \quad (A1.37)$$

$$S_{03} = \langle \phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4) | \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| + |\phi_a(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_d(3)\phi_a(4)| \} \rangle \quad (A1.38)$$

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。

$$S_{03} = \sqrt{2} \langle \phi_d | \phi_a' \rangle \quad (A1.39)$$

よって、これは、ドナー HOMO と受容体 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、小行列の全波動関数、 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か、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、 $\psi_0'(\text{DA})$ は、(A1.41)式で与えられる。

$$\psi_0'(\text{DA}) = \psi_0 + \frac{\sqrt{2}H_{03}'}{E_0 - E_3} \psi_3 \quad (A1.41)$$

よって、同様に摂動後の $\psi_1'(\text{DA}^*)$, $\psi_2'(\text{DA}^*)$, $\psi_3'(\text{DA}^*)$ も算出できる。

以下には、その要点と結果だけを記す。

$$\psi_1'(\text{DA}^*) = \psi_1 + a_{01}\psi_0 + a_{21}\psi_2 + a_{31}\psi_3 \quad (A1.42)$$

$$a_{01} = \frac{H_{01} - S_{01}H_{11}}{E_1 - E_0} \propto \left(\frac{-1}{E_1 - E_0} \right) S_{01} = 0 \quad (A1.43)$$

$$a_{21} = \frac{H_{12} - S_{12}H_{11}}{E_1 - E_2} \propto \left(\frac{-1}{E_1 - E_2} \right) S'_{12} \quad (A1.44)$$

$$S_{12} = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \} \right. \\ &\quad \left. \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d(1)\bar{\phi}_d(2)\phi_a(3)\bar{\phi}_a(4)| \} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \bar{\phi}_d(2)\bar{\phi}_a(4) | \bar{\phi}_d(4)\bar{\phi}_a(2) \rangle + \langle \bar{\phi}_d(1)\phi_a(3) | \phi_d(3)\phi_a(1) \rangle \} \end{aligned}$$

$$= S d a \cdot S d a' \simeq 0 \quad (A1.45)$$

$$a_{31} = \frac{H_{13} - S_{13} H_{11}}{E_1 - E_3} \propto \left(\frac{-1}{E_1 - E_3} \right) \cdot S_{13} \quad (A1.46)$$

$$S_{13} = \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle$$

$$= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_d'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_d'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \right. \\ \left. \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \right. \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \langle \bar{\phi}_d'(2) | \bar{\phi}_a'(2) \rangle + \langle \phi_d'(1) | \phi_a'(1) \rangle \right\}$$

$$= S d a' \quad (A1.47)$$

$$\text{So, } \psi_1'(\mathcal{D}^+ A) = \psi_1 + \frac{H d a'}{E_1 - E_3} \psi_3 \quad (A1.48)$$

$$\psi_2'(\mathcal{D}^+ A^*) = \psi_2 + a_{02} \psi_0 + a_{12} \psi_1 + a_{22} \psi_3 \quad (A1.49)$$

$$a_{02} = \frac{H_{02} - S_{02} H_{22}}{E_2 - E_0} \propto \left(\frac{-1}{E_2 - E_0} \right) S_{02} = 0 \quad (A1.50)$$

$$a_{12} = \frac{H_{12} - S_{12} H_{22}}{E_2 - E_1} \propto \left(\frac{-1}{E_2 - E_1} \right) S_{12} \simeq 0 \quad (A1.51)$$

$$a_{22} = \frac{H_{23} - S_{23} H_{22}}{E_2 - E_3} \propto \left(\frac{-1}{E_2 - E_3} \right) S_{23} \quad (A1.52)$$

$$S_{23} = \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle$$

$$= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a'(4)| + |\phi_d(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a'(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \right. \\ \left. \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\phi_d(1) \bar{\phi}_a'(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| + |\phi_a'(1) \bar{\phi}_d(2) \phi_a(3) \bar{\phi}_a(4)| \right\} \right. \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \langle \bar{\phi}_d(2) | \bar{\phi}_a(2) \rangle + \langle \phi_d(1) | \phi_a(1) \rangle \right\}$$

$$= \langle \phi_d | \phi_a \rangle = S d a \quad (A1.53)$$

$$\text{So, } \psi_2'(\mathcal{D}^+ A^*) = \psi_2 + \frac{H d a}{E_2 - E_3} \psi_3 \quad (A1.54)$$

$$\psi_3'(\mathcal{D}^+ A^-) = \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{13} \psi_1 + a_{23} \psi_2 \quad (A1.55)$$

$$a_{03} = \frac{H_{03} - S_{03} H_{33}}{E_3 - E_0} \propto \left(\frac{-1}{E_3 - E_0} \right) S_{03} \quad (A1.56)$$

$$a_{13} = \frac{H_{13} - S_{13} H_{33}}{E_3 - E_1} \propto \left(\frac{-1}{E_3 - E_1} \right) S_{13} \quad (A1.57)$$

$$a_{23} = \frac{H_{23} - S_{23} H_{33}}{E_3 - E_2} \propto \left(\frac{-1}{E_3 - E_2} \right) S_{03} \quad (A1.58)$$

$$\text{So, } \psi_3'(\mathcal{D}^+ A^-) = \psi_3 + \frac{\sqrt{2} H d a'}{E_3 - E_0} \psi_0 + \frac{H d a'}{E_3 - E_1} \psi_1 + \frac{H d a}{E_3 - E_2} \psi_2 \quad (A1.59)$$

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,

$$\psi_0'(\mathcal{D}A) = \psi_0 + a_{30}\psi_3 \quad (\text{A1.60})$$

$$\psi_1'(\mathcal{D}^*A) = \psi_1 + a_{31}\psi_3 \quad (\text{A1.61})$$

$$\psi_2'(\mathcal{D}A^*) = \psi_2 + a_{32}\psi_3 \quad (\text{A1.62})$$

$$\psi_3'(\mathcal{D}^+A^-) = \psi_3 + a_{03}\psi_0 + a_{13}\psi_1 + a_{23}\psi_2 \quad (\text{A1.63})$$

$$\text{ただし, } a_{ij} = -a_{ji} \quad (\text{A1.64})$$

或いは,

$$\psi_0'(\mathcal{D}A) = \psi_0 + \frac{\sqrt{2}Hda'}{E_0 - E_2}\psi_3 \quad (\text{A1.41})$$

$$\psi_1'(\mathcal{D}^*A) = \psi_0 + \frac{Hda'}{E_1 - E_3}\psi_3 \quad (\text{A1.48})$$

$$\psi_2'(\mathcal{D}A^*) = \psi_0 + \frac{Hda}{E_2 - E_3}\psi_3 \quad (\text{A1.54})$$

$$\psi_3'(\mathcal{D}^+A^-) = \psi_3 + \frac{\sqrt{2}Hda'}{E_3 - E_0}\psi_0 + \frac{Hda'}{E_3 - E_1}\psi_1 + \frac{Hda}{E_3 - E_2}\psi_2 \quad (\text{A1.59})$$

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, $\psi_0(\mathcal{D}A)$ から, $\psi_1(\mathcal{D}^*A)$, $\psi_2(\mathcal{D}A^*)$, $\psi_3(\mathcal{D}^+A^-)$ への遷移モーメント, $\mu_{\mathcal{D} \rightarrow \mathcal{D}^*}$, $\mu_{A \rightarrow A^*}$, μ_{CT} は, 定義に依り以下のようになされる。

$$\mu_{\mathcal{D} \rightarrow \mathcal{D}^*} = \langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_1 \rangle = M_{101} \quad (\text{A1.65})$$

$$\mu_{A \rightarrow A^*} = \langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_2 \rangle = M_{102} \quad (\text{A1.66})$$

$$\mu_{CT} = \langle \psi_0 | e\mathbf{r} | \psi_3 \rangle = M_{103} \quad (\text{A1.67})$$

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考へる。まず, CT-遷移, $\psi_0'(\mathcal{D}A) \rightarrow \psi_3'(\mathcal{D}^+A^-)$ に対する遷移モーメント, M_{03}' を求める。

$$M_{03}' = \langle \psi_0' | e\mathbf{r} | \psi_3' \rangle$$

$$= \langle \psi_0 + a_{30} \psi_3 | e^{i\mathbf{r}} | \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{13} \psi_1 + a_{23} \psi_2 \rangle$$

$$= \langle \psi_0 | e^{i\mathbf{r}} | \psi_3 \rangle + a_{03} \langle \psi_0 | e^{i\mathbf{r}} | \psi_0 \rangle + a_{13} \langle \psi_0 | e^{i\mathbf{r}} | \psi_1 \rangle$$

$$+ a_{23} \langle \psi_0 | e^{i\mathbf{r}} | \psi_2 \rangle + a_{30} \langle \psi_3 | e^{i\mathbf{r}} | \psi_3 \rangle + \text{二次項}$$

$$\simeq M_{03} + a_{03} M_{00} + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} + a_{30} M_{33} \quad (\text{A1.68})$$

== 2'', a_{03} なる係数に、いゝを考へる。まず、擾動を差した後に、 $\psi_0', \psi_1', \psi_2', \psi_3'$ は、直交している。従つて、

$$\langle \psi_0' | \psi_3' \rangle = 0 \quad (\text{A1.69})$$

== 2'', ψ_0', ψ_3' を (A1.60), (A1.64) 式で示すと以下のようになる。

$$\langle \psi_0 + a_{30} \psi_3 | \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{13} \psi_1 + a_{23} \psi_2 \rangle = 0 \quad (\text{A1.70})$$

よつて、

$$\begin{aligned} & \langle \psi_0 | \psi_3 \rangle + a_{03} \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + a_{13} \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle + a_{23} \langle \psi_0 | \psi_2 \rangle \\ & + a_{30} \langle \psi_3 | \psi_3 \rangle + a_{30} a_{03} \langle \psi_3 | \psi_0 \rangle + a_{30} a_{13} \langle \psi_3 | \psi_1 \rangle + a_{30} a_{23} \langle \psi_3 | \psi_2 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (\text{A1.71})$$

(A1.71) 式において $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ 及び a_{ij} ($i \neq j$) は、1 以外の値をとり、それら以外の積は、無視できるものと考へられる。従つて、これは、下のよう近似される。

$$\langle \psi_0 | \psi_3 \rangle + a_{03} + a_{30} = 0 \quad (\text{A1.72})$$

$$\therefore a_{03} = -a_{30} - S_{03} \quad (\text{A1.73})$$

これを、先の (A1.68) 式に代入すると、

$$M_{03}' = M_{03} - (a_{30} + S_{03}) M_{00} + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} + a_{30} M_{33} \quad (\text{A1.74})$$

$$M_{03}' = (M_{03} - S_{03} M_{00}) + a_{30} (M_{33} - M_{00}) + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} \quad (\text{A1.75})$$

となり、Murrell の式が導かれる。この時、 M_{00}, M_{33} は、それぞれ、 ψ_0 (DA), ψ_3 (D^+A) なる無擾動状態での双極子モメントとなる。

この (A1.75) 式は Murrell の原報の表記法をそのまま用いておくが、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、これを打ち消す。更に、全波動関数間での交差項 H_{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、 $S_{da'} = \langle \phi_d | \phi_{a'} \rangle$, $H_{da'} = \langle \phi_d | H | \phi_{a'} \rangle$ (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。

$$\mu_{CT} = (\mu_{CT} - \sqrt{2} S_{da'} \mu_N) + \frac{\sqrt{2} H_{da'}}{E_0(DA) - E_3(D^+A^-)} (\mu_E - \mu_N) + \frac{H_{da'}}{E_3(D^+A^-) - E_1(D^*A)} \mu_{D \rightarrow D^*} + \frac{H_{da}}{E_3(D^+A^-) - E_2(DA^*)} \mu_{A \rightarrow A^*} \quad (A1.75')$$

この式が、§1.2 にあいて、(1.9) 式として記述されている。

また、第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。

また、本文で述べられているが、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) 式と等しい。

$$M_{01}' = M_{01} + a_{31} M_{03} \quad (\text{A1.79})$$

$= 2$ ". (A1.69) 式同様 $\langle \psi_1' | \psi_3' \rangle$ を考へる。

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1' | \psi_3' \rangle &= \langle \psi_1 + a_{31} \psi_3 | \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{31} \psi_1 + a_{23} \psi_2 \rangle \\
&= \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle + a_{03} \langle \psi_1 | \psi_0 \rangle + a_{13} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + a_{23} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\
&\quad + a_{31} \langle \psi_3 | \psi_3 \rangle + \text{二次項} \\
&\simeq S_{13} + a_{13} + a_{31} \quad (\text{A1.80})
\end{aligned}$$

ψ_1', ψ_3' の直交条件より, (A1.80) 式は零と等しい故.

$$a_{31} = - (a_{13} + S_{13}) \quad (\text{A1.81})$$

(A1.79) 式に, (A1.77), (A1.80) 式を代入する。

$$\begin{aligned}
M_{01}' &= M_{01} - (a_{13} + S_{13}) \cdot (M_{03}' - a_{13} M_{01} - a_{23} M_{02}) \\
&\simeq M_{01} - (a_{13} + S_{13}) M_{03}' \quad (\text{A1.82})
\end{aligned}$$

$= 2$ ". a_{13} は, (A1.57) 式で定義されるように, S_{13} は ψ_1, ψ_3 の重なり積分, ψ_1 と ψ_3 の直交性から, 近似的に (A1.83) 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, と等しいおわせの原子Eにある。たつの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一近似である。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)をたるとおこ。

$$\begin{aligned}
\mu_{A \rightarrow A^*} &= M_{02}' = \langle \psi_0' | e_{1r} | \psi_2' \rangle \\
&= \langle \psi_0 + a_{30} \psi_3 | e_{1r} | \psi_2 + a_{32} \psi_3 \rangle \\
&= \langle \psi_0 | e_{1r} | \psi_2 \rangle + a_{32} \langle \psi_0 | \psi_3 \rangle \\
&\quad + a_{30} \langle \psi_3 | e_{1r} | \psi_2 \rangle + a_{30} a_{32} \langle \psi_3 | \psi_3 \rangle \quad (A1.85)
\end{aligned}$$

$$a_{30} = 0 \text{ 故, } M_{02}' = M_{02} + a_{32} M_{03} \quad (A1.86)$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_3' | \psi_2' \rangle &= \langle \psi_3 + a_{03} \psi_0 + a_{13} \psi_1 + a_{23} \psi_2 | \psi_2 + a_{32} \psi_3 \rangle \\
&= \langle \psi_3 | \psi_2 \rangle + a_{03} \langle \psi_0 | \psi_2 \rangle + a_{13} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + a_{23} \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \\
&\quad + a_{32} \langle \psi_3 | \psi_3 \rangle + \text{= 次項} \\
&\simeq S_{32} + a_{23} + a_{32} \quad (A1.87)
\end{aligned}$$

$$\therefore a_{32} = -(a_{23} + S_{32}) \simeq -a_{23} \quad (A1.88)$$

$$\begin{aligned}
M_{02}' &= M_{02} + a_{32} (M_{03}' - a_{13} M_{01} - a_{23} M_{02}) \\
&= M_{02} - a_{23} M_{03}' \quad (A1.89)
\end{aligned}$$

== 2" 注意する" 点は, (A1.79) \rightarrow (A1.84), (A1.88) \rightarrow (A1.89) なる変換にかゝり, (A1.79) 式を用いて導く点である。これは, CT-吸収帯

にかゝり, 無擾動時の強度を考慮して導く点のを, 擾動後の強度にあてかえ

たことにする。== 2" 行な, 誘導にかゝりは, 二次項を無視し, かつ

擾動後の波動関数, $\psi_0', \psi_1', \psi_2', \psi_3'$ にかゝりは, 直交条件は満たすもの

規格化を行な, 導く。== のように, 粗い近似を行な, 導く限り,

局在励起吸収帯の遷移エネルギー \times 強度にかゝりは, (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いることにした。今一度,

まとめ記す。

$$M_{03}' = M_{03} + a_{13} M_{01} + a_{23} M_{02} \quad (A1.76)$$

$$M_{02}' = M_{02} - a_{23} M_{03}' \quad (A1.90)$$

$$M_{01}' = M_{01} - a_{13} M_{03}' \quad (A1.91)$$

== これを基に, (A1.75) 式から, (A1.75') 式に書きかえたことと同じ変換する。

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エネルギー、 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) による導びかれしているものである。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) 第1章 を参考にして行った。

付録 2 Hückel MO

本論文で扱ったギナー, アクセプトン (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 10×10 を見積り, 計算を行なうのが普通である。この 10×10 としは, 幾種か提出されており, 従って, そのうちの, どの 10×10 を用いるかによつて, 計算結果は若干異なってくる。

そこで, 本論文で使用した 10×10 を明記する為, 付録として, ハテロ原子を含む分子について, その 10×10 と計算結果を記した。 10×10 は, Van-Catledge の論文から引用した。^{*2} ただし, この論文には, ニトリルのうち, 素原子に対する 10×10 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, マイクロコンピュータ, 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了。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⁵ とし, 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,

$$E = \alpha + \lambda\beta$$

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, λ で記した。すなわち, λ が正に大きくなる程, 安定な準位を持つ MO となる。

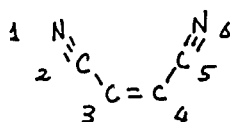
1,2-Dicyanoethylene

Used parameter

$$\alpha_N = \alpha + \beta$$

$$\beta_{CN} = 1.2\beta$$

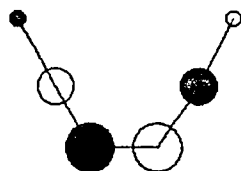
Notation of atoms



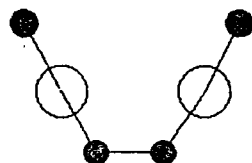
Energy and AO coefficients

	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

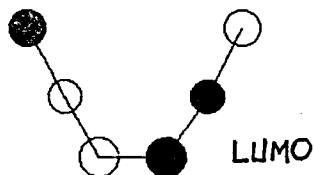
MO 6 ENERGY -1.78712



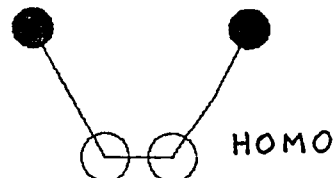
MO 5 ENERGY -1.14012



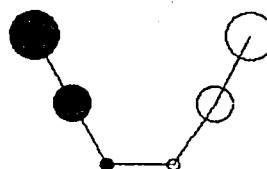
MO 4 ENERGY -0.12852



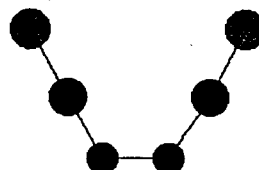
MO 3 ENERGY 1.00000



MO 2 ENERGY 1.91564



MO 1 ENERGY 2.14012



- *1 そのおりに計算結果をまとめた原著として、たて之に；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. Rappoport, 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

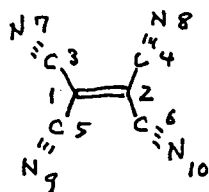
Tetracyanoethylene, TCNE

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	2.04099	1.80000	1.80000	1.00000	0.12658	-0.80000	-0.80000

COEFFICIENTS

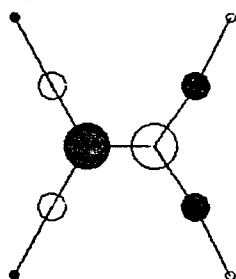
AO 1	0.42800	0.29613	0.00000	0.00000	0.45750	0.42015	0.00000	0.00000
AO 2	0.42800	-0.20613	0.00000	0.00000	0.45750	-0.42015	0.00000	0.00000
AO 3	0.30408	0.31341	0.27735	0.27735	-0.00000	0.23667	-0.41603	-0.41603
AO 4	0.30408	-0.31341	0.27735	-0.27735	-0.00000	-0.23667	-0.41603	0.41603
AO 5	0.30408	0.31341	-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

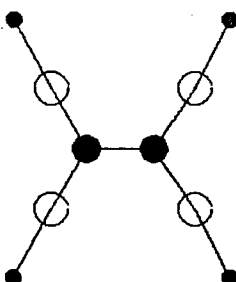
COEFFICIENTS

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

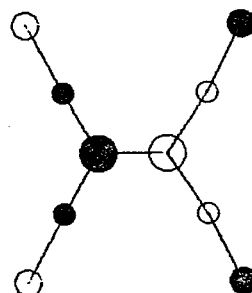
MO 10 ENERGY -2.16757



MO 9 ENERGY -1.42094

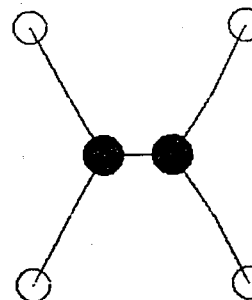


MO 6 ENERGY 0.12658



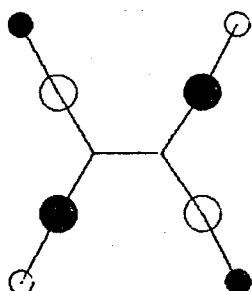
LUMO

MO 5 ENERGY 1.00000

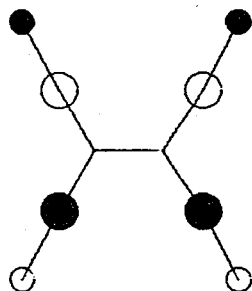


HOMO

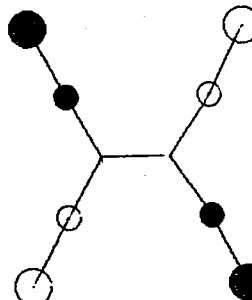
MO 8 ENERGY -0.80000



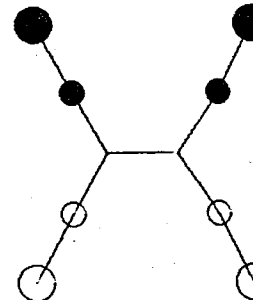
MO 7 ENERGY -0.80000



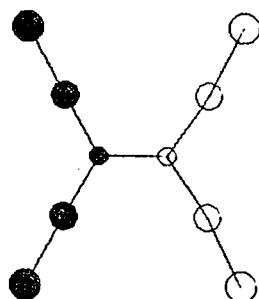
MO 4 ENERGY 1.80000



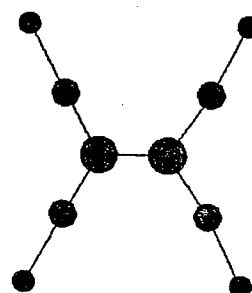
MO 3 ENERGY 1.80000



MO 2 ENERGY 2.24093



MO 1 ENERGY 2.42094



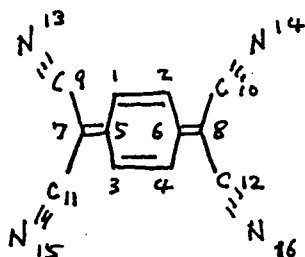
Tetracyanoquinodimethane TCNQ

Used parameter

$$\alpha_N = \alpha + \beta$$

$$\beta_{CN} = 1.2\beta$$

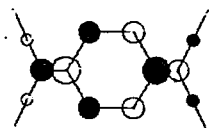
Notation of atoms



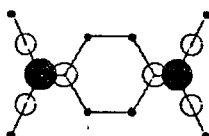
Energy and AO coefficients

	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	0.62193
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	-0.93241	-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

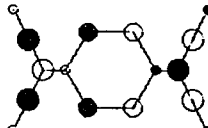
MO 16 ENERGY -2.31655



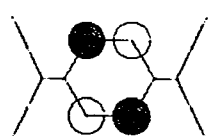
MO 15 ENERGY -2.02477



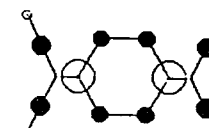
MO 14 ENERGY -1.55010



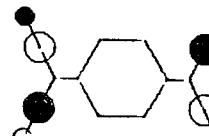
MO 13 ENERGY -1.00000



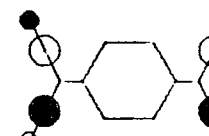
MO 12 ENERGY -0.93241

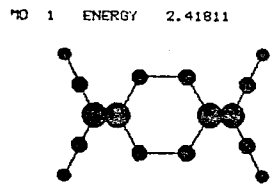
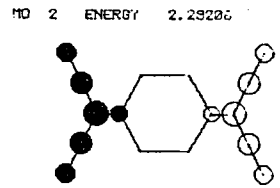
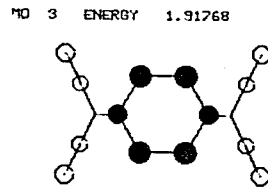
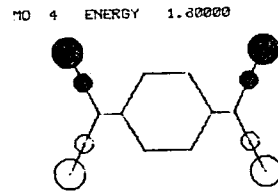
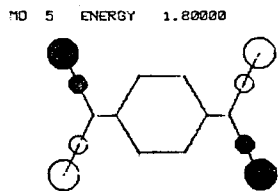
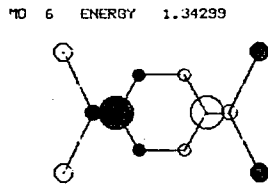
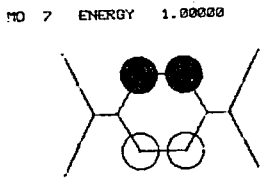
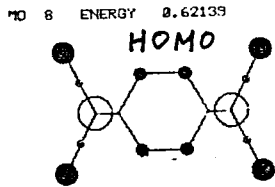
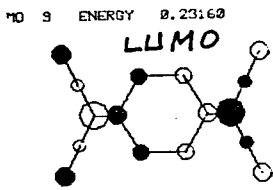


MO 11 ENERGY -0.80000



MO 10 ENERGY -0.80000





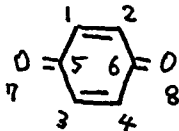
p-Benzoquinone

Used parameter

$$\alpha_0 = \alpha + 0.97\beta$$

$$\beta_0 = 1.06\beta$$

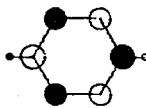
Notation of atoms



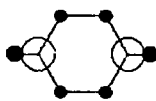
Energy and AO coefficients

	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

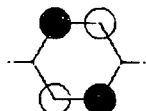
MO 8 ENERGY -2.13088



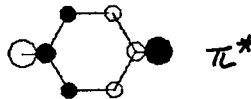
MO 7 ENERGY -1.34070



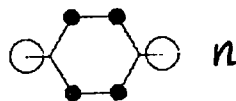
MO 6 ENERGY -1.00000



MO 5 ENERGY 0.20174



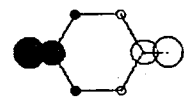
MO 4 ENERGY 0.98073



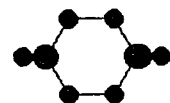
MO 3 ENERGY 1.00000



MO 2 ENERGY 1.89914



MO 1 ENERGY 2.32998



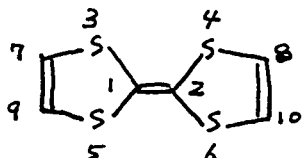
Tetrathiafulvalene TTF

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

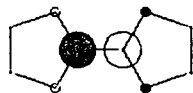
AO 1	0.39875	0.18277	0.00000	0.00000	0.40825	0.21630	0.41753	0.00000
AO 2	0.39875	-0.18277	0.00000	0.00000	0.40825	-0.21630	0.41753	0.00000
AO 3	0.36153	0.38940	0.47918	0.47918	-0.00000	0.24761	-0.34533	0.14279
AO 4	0.36153	-0.38940	0.47918	-0.47918	-0.00000	-0.24761	-0.34533	0.14279
AO 5	0.36153	0.38940	-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	-0.40857	0.20876	-0.47918
AO 8	0.19938	-0.28577	0.14279	-0.14279	-0.40825	-0.40857	0.20876	-0.47918
AO 9	0.19938	0.28577	-0.14279	-0.14279	-0.40825	-0.40857	0.20876	0.47918
AO 10	0.19938	-0.28577	-0.14279	0.14279	-0.40825	-0.40857	0.20876	0.47918

	MO 9	MO 10
ENERGY	-1.20561	-1.41000

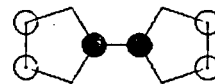
COEFFICIENTS

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

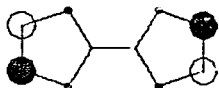
MO 10 ENERGY -1.41000



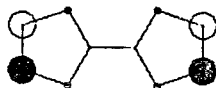
MO 5 ENERGY 1.00000



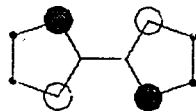
MO 9 ENERGY -1.20561



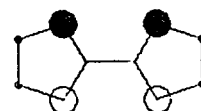
MO 8 ENERGY -1.20561



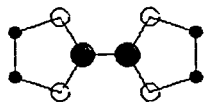
MO 4 ENERGY 1.31561



MO 3 ENERGY 1.31561



MO 7 ENERGY -0.14138

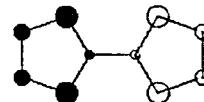


HOMO

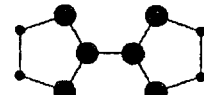
MO 6 ENERGY 0.57978



MO 2 ENERGY 1.94022



MO 1 ENERGY 2.25138



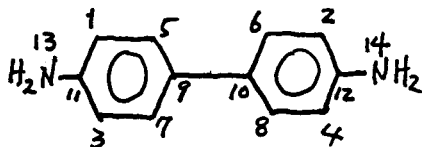
Benzidine

Used parameter

$$\alpha_N = \alpha + 1.37\beta$$

$$\beta_{CN} = 0.89\beta$$

Notation of atoms



Energy and AO coefficients

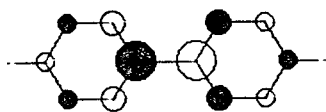
	MO 1	MO 2	MO 3	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7	MO 8
ENERGY	2.36924	2.20967	1.89912	1.43610	1.00000	1.00000	0.87228	0.44991

AO	1	2	3	4	5	6	7	8
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	0.23694	-0.21297
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	0.38892	0.27597	-0.03392	0.00000	0.00000	0.24105	0.32495
AO 12	0.28519	-0.38892	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

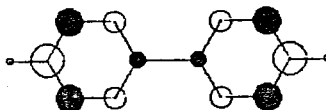
	MO 9	MO 10	MO 11	MO 12	MO 13	MO 14
ENERGY	-0.81872	-1.00000	-1.00000	-1.43081	-1.95191	-2.29488

AO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
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								

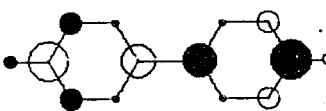
MO 14 ENERGY -2.29488



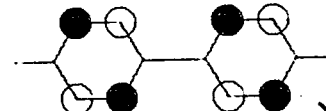
MO 13 ENERGY -1.95191



MO 12 ENERGY -1.43081

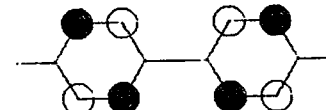


MO 11 ENERGY -1.00000



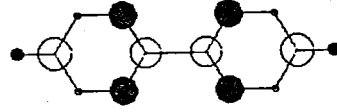
degenerate

MO 10 ENERGY -1.00000



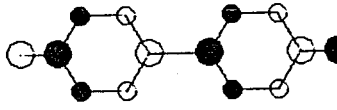
MO 9 ENERGY -0.81872

LUMO

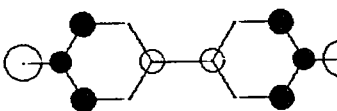


MO 8 ENERGY 0.44991

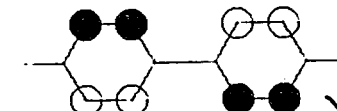
HOMO



MO 7 ENERGY 0.87228

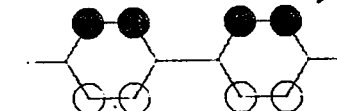


MO 6 ENERGY 1.00000

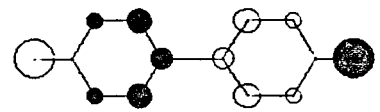


degenerate

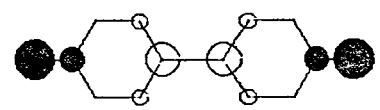
MO 5 ENERGY 1.00000



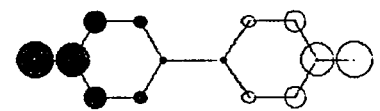
MO 4 ENERGY 1.43610



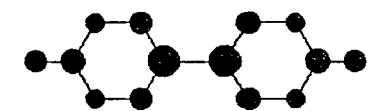
MO 3 ENERGY 1.89912



MO 2 ENERGY 2.20967

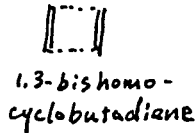
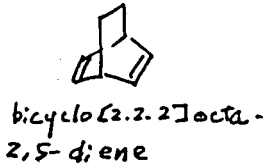


MO 1 ENERGY 2.36324



付録 3. 1,3-ビニルホモシクロブタジエンの Hückel MO

シクロブタジエン [2.2.2] オウゴン - 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-ビニルホモシクロブタジエンと等価である。前者にあては、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 である。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。

$\epsilon = 2$, 1,3-ビニルホモシクロブタジエンの HMO を解く。

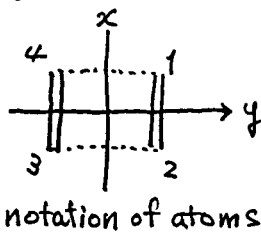
(Table-A3.1) Character table

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

$\epsilon = 2$, 普通に Hückel 法に従って、2 解を出す。四次の行列を展開していかなくともよいが、係数を求めればよいと

目的の為に煩雑となる。 $\epsilon = 2$ である。この方法については、HMO の教科書等^{*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。

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。



教科書に従って、また原子の番号付けを左のように行なう、これは、対称操作によって、どのように移動するかをまとめる。この時、点群としては、本文

で扱った化合物にあわせて、 C_{2v} を仮定する。また、各軸の x, y 方向、それに沿って、上のようになす。すると、対称操作による移動は、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" 丸井 (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	$\psi_2(xz)$	$\psi_3(xz)$	$\psi_4(yz)$
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

= の表の最下段, 対称操作は σ_v

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, $\psi_2 \rightarrow \psi_3$ の

対称関数が属する = ψ 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。

$$\left. \begin{aligned}
 A_1 \quad \phi_4 &= \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4) \\
 A_2 \quad \phi_3 &= \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4) \\
 B_1 \quad \phi_2 &= \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4) \\
 B_2 \quad \phi_1 &= \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4)
 \end{aligned} \right\} \quad (A3.1)$$

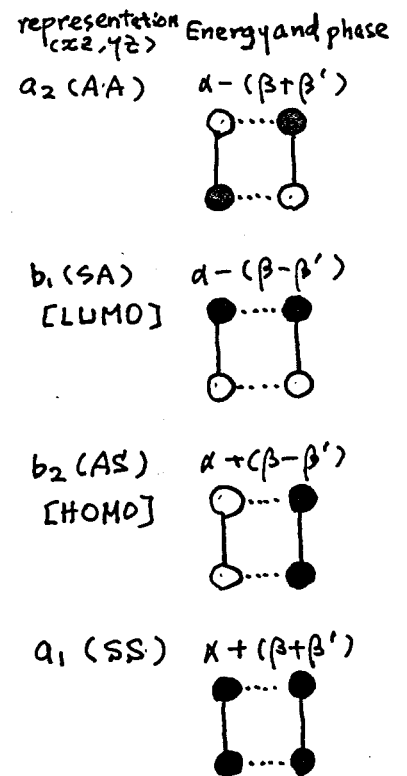
ただし, ϕ_i : 規格化した MO ($i=1, 2, 3, 4$)
 χ_j : 炭素 2p-AO ($j=1, 2, 3, 4$)

すなわち, ψ_2 の MO は ψ_3 , ψ_4 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2, 点線で示した箇所) の共鳴積分を β' ($\beta < \beta' < 0$) とおくと, 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,

$$\left. \begin{aligned}
 \phi_4 \quad E_4 &= \alpha + (\beta + \beta') \\
 \phi_3 \quad E_3 &= \alpha - (\beta + \beta') \\
 \phi_2 \quad E_2 &= \alpha - (\beta - \beta') \\
 \phi_1 \quad E_1 &= \alpha - (\beta + \beta')
 \end{aligned} \right\} \quad (A3.2)$$

と求まる。= ψ 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 σ_v (2面,



及 ψ_2 -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る, ψ = ψ を作る時に用いた表現) は ψ を記した。

この計算からわかるとうり, 13- σ 系モシウロフ σ ジェンにア σ 2 σ 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 -軸方向に合極した許容遷移となる。そして, 2 σ は,
同じ方向に合極してゐる為, 遷移として認め合える(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形蛍光光度計を用いた。この光度計については, 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, 上の補正を行って得たものである。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 [cm^{-1}] $\Delta\nu = \nu_a + \nu_{fl}$

Sample	Solvent											
	Hexane			CH ₂ Cl ₂			THF			EtOH		
	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 nonfluorescent CT-band		
 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、 ϵ の値を示す。

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結については、その局在励起吸収極大波長で励起した。また、53a, 69については、上述の方法で蛍光を抽出できなかったため、更に励起光として、合光したキの ϵ 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、たが、蛍光は観測されなかった。試料溶液の濃度は、蛍光を発するキの ϵ については、吸収スペクトルにあいて、 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、更に希薄なキの ϵ を用いた。53a, 69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变化的に増大した。従って、この蛍光は、結晶のキの ϵ ではなく、その光分解物からのキの ϵ 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キの ϵ 、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、励起スペクトルキ、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、励起スペクトルにあいてよりキ、吸収スペクトルにあいて、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結が、蛍光を示さない ϵ と対応しているキの ϵ と考えられる。