

# 目次

第一章.....	2
序論.....	3
導入.....	4
第二章.....	6
結果.....	7
2,2-di(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)indane-1,3-dione について.....	7
4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra( <i>tert</i> -butyl)tetraphenylmethane について.....	28
3,3',5,5'-tetra- <i>tert</i> -butyl-trispiro(bis[2,5]cyclohexadiene-1,1":1',2"-cyclopropane-3",9"-fluorine)-4,4'-dione について.....	46
4,4'-xanthen-9-ylidenebis(2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol)について.....	51
理論計算.....	52
第三章.....	55
考察.....	56
第四章.....	58
まとめ.....	59
第五章.....	61
実験装置について.....	62
実験の部.....	64
参考文献.....	73
謝辞.....	74

# 第一章

## 序論と導入

## 序論

光や熱による応答性を有する磁性体は新しい記憶材料やスイッチングデバイスへの応用が期待されている。これらの応答性は、電子対のみで構成される反磁性化学種からラジカルや三重項カルベン、三重項ニトレンなどの常磁性化学種の発生、光励起状態から緩和の遅い準安定状態の利用、配位子に特徴を持たせた錯体のスピン源相互作用の変化、スピントロスオーバーによるスピン量子数の変化などの現象が利用される可能性がある<sup>1)</sup>。

しかし、常磁性は主に無機化合物に特徴的なものである。鉄やコバルトといった遷移金属、ガドリニウムやテルビウムといった希土類金属はスピンを持つ磁性原子など、磁気モーメントが大きく、磁石となる転移温度も室温以上であるため、幅広く応用されている。

近年、機能性分子の開発はナノデバイス構築へ向けて非常に興味を持たれているが、その中の一つに分子磁性の分野がある。我々が普段から目にする磁石などは無機磁性体であるのに対して、分子磁性体とは有機化合物を主骨格とした磁性体のことである。磁気的な材料開発に有機物を用いることにより、無機化合物に比べ、柔軟性、軽量性、加工成形性に優れた物質の開発が可能である。また、有機骨格の多様性により様々な機能を持たせることも期待されている。そのため、有機化合物は合成高分子、色素や液晶といった材料に応用されている。

しかし、超伝導材料、磁性材料を有機材料で実現することは有望視されているが<sup>2)</sup>、実用には至っていない。それは、有機化合物のほとんどは閉殻構造であって電子スピンを持たないため、磁気的に反磁性だからである。奇数個の電子からなる開殻構造の有機ラジカルも存在するが、これらのほとんどは反応中間体で化学的に不安定であった。ラジカルの非局在化や置換基の立体障害などにより、安定に存在しうる有機ラジカルも報告されている<sup>3)</sup>。このように安定なラジカルを用いて外部刺激による応答性を有する磁性体を創出することは、挑戦するに値する課題である。

本研究では、ジフェニルメチレンやニンヒドリン-2,2-ジイルを用いたシクロプロパン誘導体を合成し、分子間での磁気的相互作用が存在する固体状態、及び磁気的相互作用が存在しない溶液状態での熱及び光によるラジカル発生の確認とスピン定量を行った。その結果より、分子構造とラジカル発生の相関について考察を行った。

## 導入

ninhydrin に 2,6-di-*tert*-butylphenol を二つ導入した物質、2,2-di(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)indane-1,3-dione (ninhOH, Fig. 1) はビラジカルの前駆体である。ninhOH から 2H だけ酸化した ninhO は熱により閉殻構造で反磁性を示すシクロプロパン構造から開殻構造で常磁性を示すビラジカル構造が発生することが確認されている<sup>4)</sup>。しかし、この物質について光による変化や逆方向である常磁性から反磁性への変化は未確認であった。

そこで、本研究においてはこの物質の追合成を行い、電子スピン共鳴(ESR)装置を用いて、光または熱によるシクロプロパン構造からビラジカル構造の発生の確認とそのスピン定量によるラジカルの発生率の調査を行った。また、光の照射、消灯の繰り返しや熱の上昇、下降によるスピン数の変化の確認を行い、可逆性の有無について調査を行った。

さらに、benzophenone に 2,6-di-*tert*-butylphenol を二つ導入した物質 (dpmOH)<sup>5)</sup> についても同様の調査を行い、dmpOH を 2H 酸化して得られる dpmO の分子構造とラジカルの発生の関係について考察を行った。この物質は ESR による研究の対象であったが、スピン定量の観点から研究されたことはなかった。

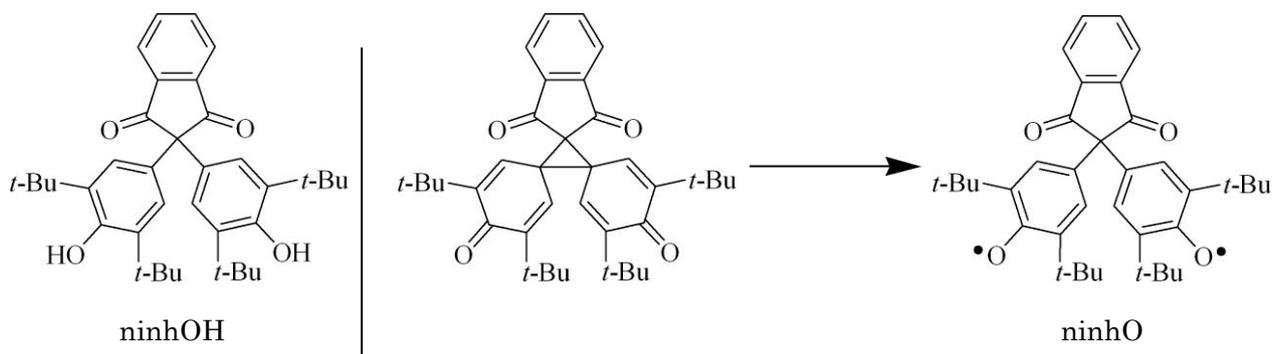


Fig. 1 左 ninhydrin 骨格物質の酸化前 右 酸化後の外部刺激による構造変化

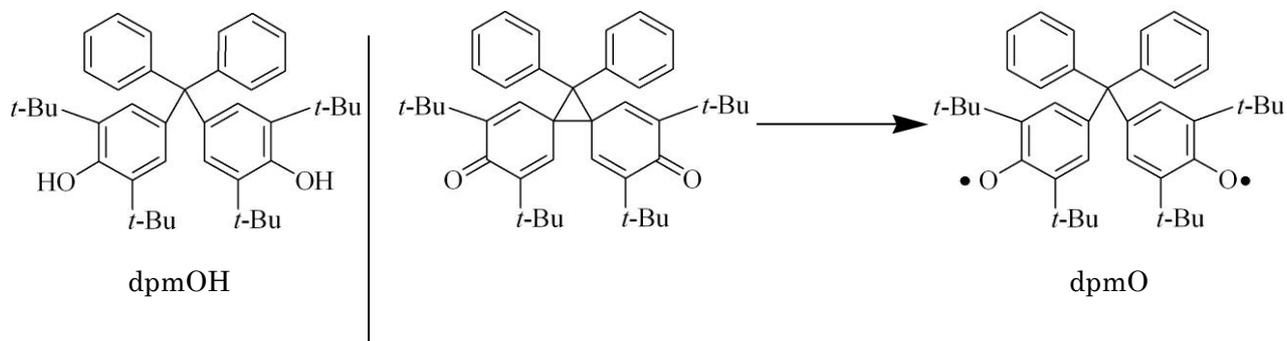


Fig. 2 左 diphenylmethane 骨格物質の酸化前 右 酸化後の外部刺激による構造変化

さらに、diphenylmethane 骨格についてはシクロプロパンとスピロ結合させることにより結合角に変化を与え、シクロプロパン構造の生成しやすさを変化させることを検討した。具体的には 9-fluorenylidene<sup>6)</sup>及び 9-xanthenylidene を利用した (それぞれ fluoOH を酸化した fluoO、xantOH を酸化した xantO、Fig. 3)。これにより、それぞれ五員環、六員環とスピロ結合となり、ninhydrine 骨格に近づくと予想した。

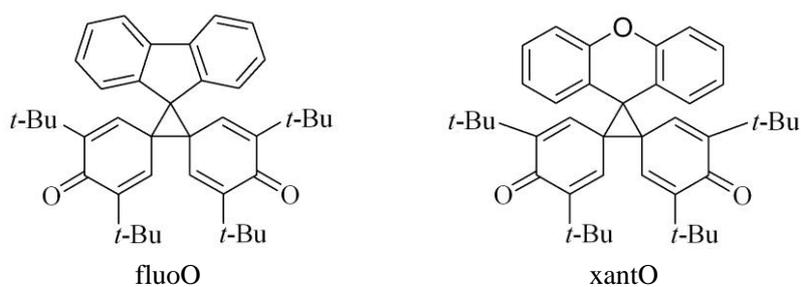


Fig. 3 9-fluorenylidene (左) 及び 9-xanthenylidene (右)を用いたシクロプロパン構造

これらの物質について実際に測定した結果と MOPAC を用いた理論計算を用いて比較した。

## 第二章

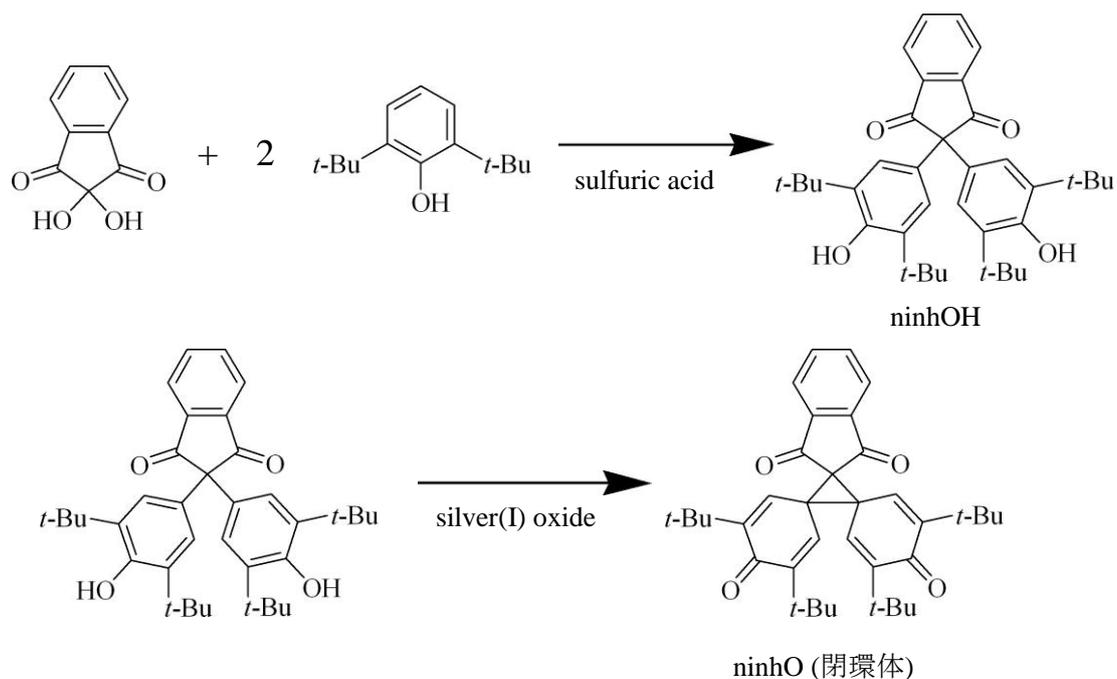
# シクロプロパン誘導体を用いた 熱と光によるラジカルの発生の確認及び そのスピン定量

## 結果

### 3,3',5,5'-tetrakis(*tert*-butyl)- trispiro(bis[2,5]cyclohexadiene- 1,1':1',2''-cyclopropane- 3'',2''-[2*H*]indene)-1''',3''',4,4'- tetrone (以下 **ninhO**)の合成

Ref. (4)を参考に合成を行った。

ninhydrin と二等量の 2,6-di-*tert*-butylphenol を三口フラスコに入れた。これを acetic acid で溶解させた後、sulfuric acid を少量加え 50 °C にて反応させた。この合成物をシリカゲルカラムにて生成し前駆体である 2,2-di(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)indane-1,3-dione(以下 **ninhOH**)を得た。この **ninhOH** を chloroform に溶かして silver(I) oxide にて酸化した。反応に用いる silver(I) oxide は酸化反応をする直前に silver(I) nitrate 水溶液と sodium hydroxide 水溶液を混ぜて調製した<sup>4)</sup>。(Scheme 1)

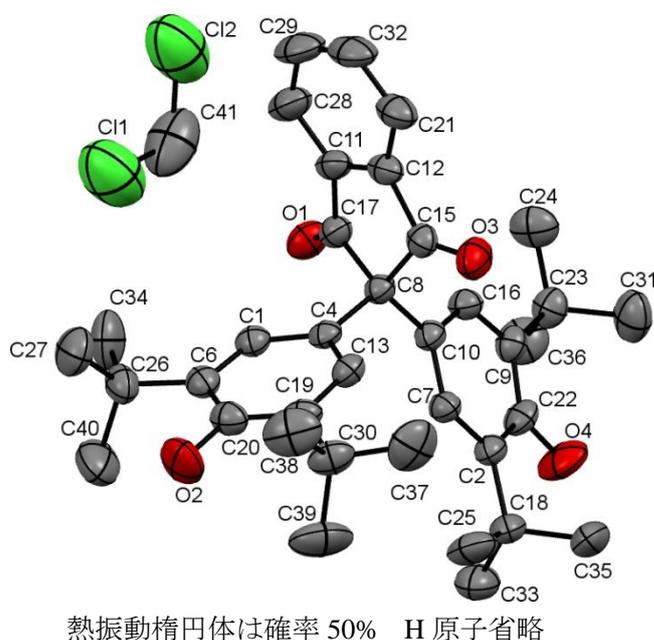


Scheme 1

ninhO の合成

## ninhOH の X 線結晶構造解析

dichloromethane を用いて再結晶を行った。結晶構造は Fig. 4 に示したように、ninhOH の結晶中に dichloromethane が一つ入った構造になっていた。また、酸化した際に結合する炭素間距離は 2.575(3) Å (C4 --- C10)、中心となる炭素と ninhydrin 骨格が成す角は 100.79(18)° (∠C17-C8-C15)、シクロプロパンを形成する炭素が成す角は 113.49(18)° (∠C4-C8-C10) となった。

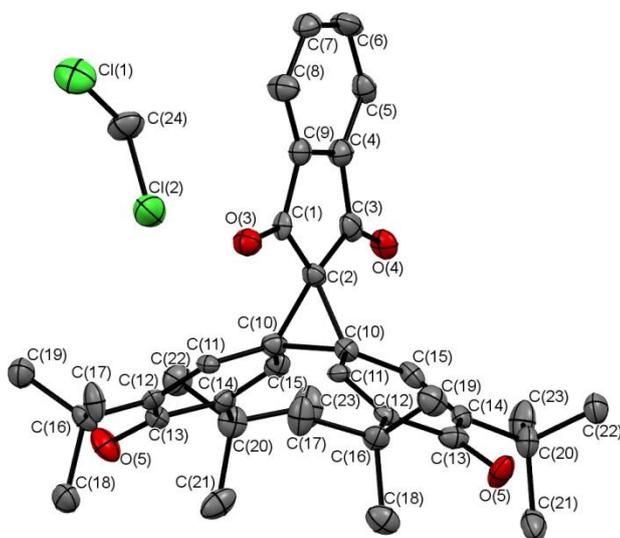


<b>Formula</b>	C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>Crystal system</b>	triclinic
<b>Space group</b>	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> / Å	10.1248(3)
<i>b</i> / Å	11.0978(4)
<i>c</i> / Å	16.794(2)
<i>a</i> / deg	108.228(4)
<i>β</i> / deg	90.015(4)
<i>γ</i> / deg	93.559(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1788.5(2)
<i>Z</i>	2
<i>R</i> ( <i>F</i> ) ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0749
<i>T</i> / K	296

Fig. 4 ninhOH の結晶構造(左)とパラメータ(右)

## ninhO の X 線結晶構造解析(Ref. 4 から引用)

dichloromethane を用いて再結晶を行ったものが報告されている<sup>4)</sup>。結晶構造は Fig. 5 に示したようになっていた。また、酸化して結合した炭素間距離は 1.595(7) Å (C(10) (右)-C(10) (左))、中心となる炭素と ninhydrine 骨格が成す角は 105.7(6) ° (∠C(1)-C(2)-C(3))、シクロプロパンを形成する炭素が成す角は 61.3(4) ° (∠C(10) (右)-C(2)-C(10) (左))となっていた。



熱振動楕円体は確率 50% H 原子省略

<b>Formula</b>	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
<b>Crystal system</b>	orthorhombic
<b>Space group</b>	<i>Pn</i> cm (#57)
<b><i>a</i> / Å</b>	9.692(3)
<b><i>b</i> / Å</b>	16.725(4)
<b><i>c</i> / Å</b>	23.261(7)
<b><i>α</i> / deg</b>	90.0000
<b><i>β</i> / deg</b>	90.0000
<b><i>γ</i> / deg</b>	90.0000
<b><i>V</i> / Å<sup>3</sup></b>	3770.58
<b><i>Z</i></b>	4
<b><i>R</i>(<i>F</i>) (<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>))</b>	0.086
<b><i>T</i> / K</b>	223

Fig. 5 ninhOH の結晶構造(左)とパラメータ(右)

この物質を見てみると、キノンを形成している六員環がベンゼン環から結合長の変化は生じていたものの、歪みがほとんどなく、平面性を維持していることが確認できた。

## ninhO の ESR 測定

溶液状態での光照射測定と熱変化測定、固体状態での光照射測定と熱変化測定を行った。結果は以下のようになった

### 溶液熱測定

ninhO (閉環体) を toluene に溶かして、3.401 mmol/L に調製した溶液を 0.25 mL 用いて測定を行った。測定は 300 K から始め、温度降下、上昇、再び降下という順番に行った。測定は 20 K ごとに行った。その結果は Fig. 6 ~ 8 のようになった。

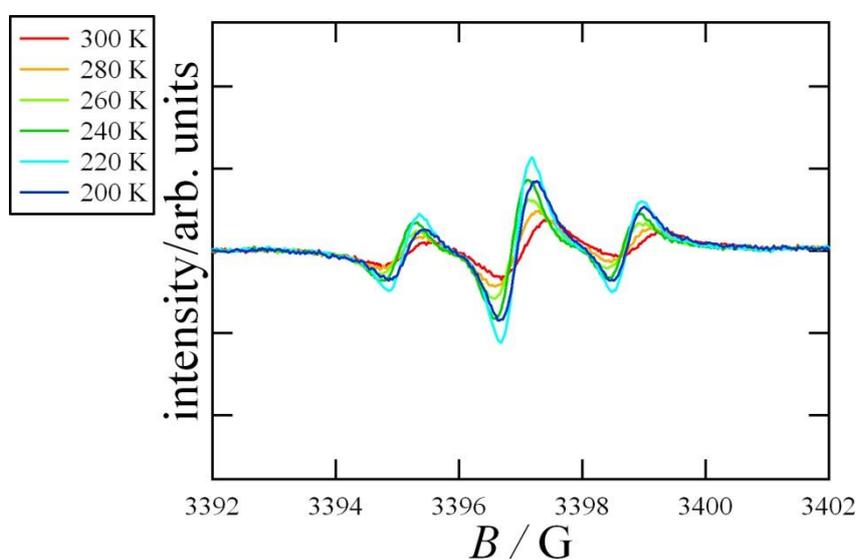


Fig. 6 ninhO の溶液熱変化測定 温度降下一回目

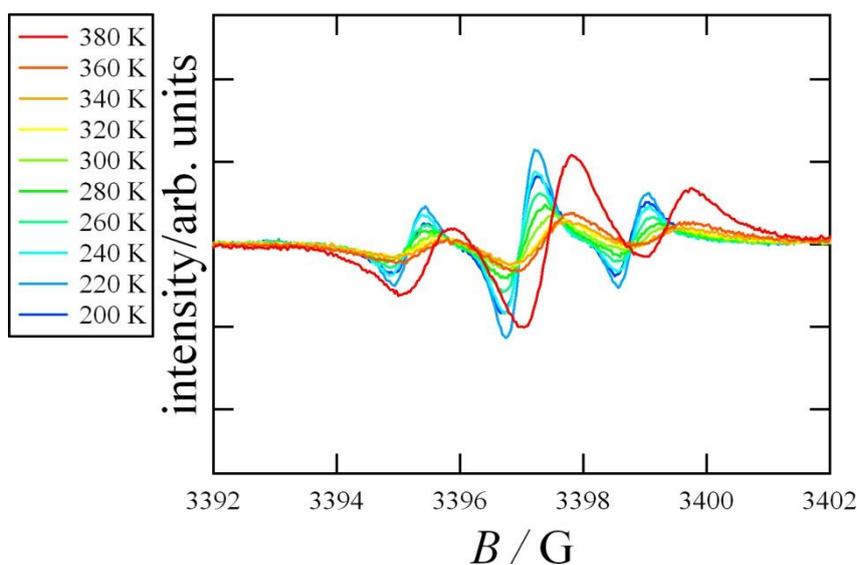


Fig. 7 ninhO の溶液熱変化測定 温度上昇

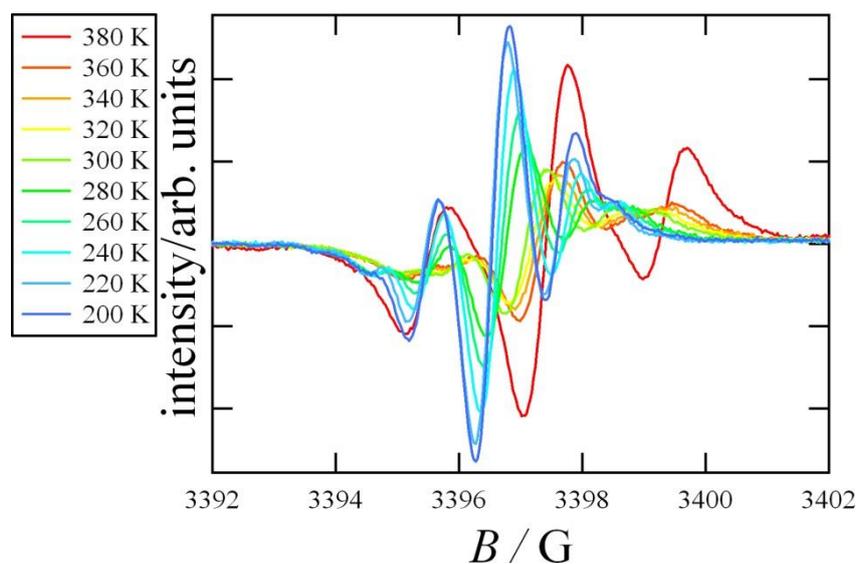


Fig. 8 ninhO の溶液熱変化測定 温度降下二回目

これらの結果から、温度変化させる前からスピが生じていることが確認できた。また、スピンは三本のシグナルで成り立っており、その高さは 1:2:1 であることから左右に存在しているフェノール(ベンゼン)環の 3, 5-位のプロトンによる超微細構造のみであることが確認できた。このことから、ラジカル同士では相互作用をしておらず、それぞれ独立して存在していることが確認できた。 $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0052$  及び  $a_H = 1.86 \text{ G}$  であった。また、各測定における ninhO のスピンの発生数をグラフにすると Fig. 9 のようになった。

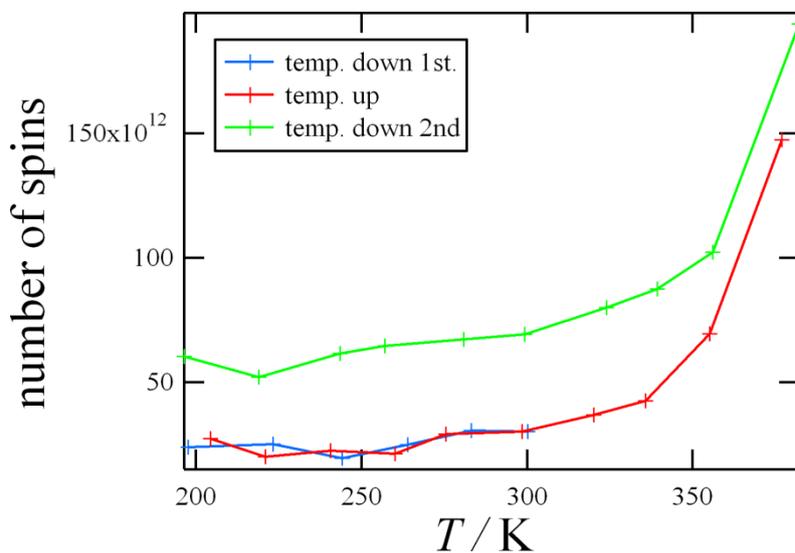


Fig. 9 ninhO の溶液熱変化測定 スピン数変化

このグラフから、室温から温度を下げていく段階ではスピンは発生しておらず一定になっていることがわかった。そして、温度を上昇させるとスピン数も上昇していることが確認できた。しかし、再び温度を下げていくと温度を上げる前よりもスピン数が多く観測され、元の状態には戻らなかった。

このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$3.401 \text{ mmol/L} \times 0.25 \text{ mL} \times N_A \times 2 = 1.0 \times 10^{18}$$

$$N_A: \quad \text{アボガドロ数}(6.022 \times 10^{23} / \text{mol})$$

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンが生じるため 2 をかけた。

これを用いてスピンが最大であった温度降下二回目での 380 K の結果を用いて、スピンのどのくらい生じたかを計算すると、

$$(1.941 \times 10^{14}) / (1.024 \times 10^{18}) \times 100 = 0.019\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンを 1 としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 10 のようになった。

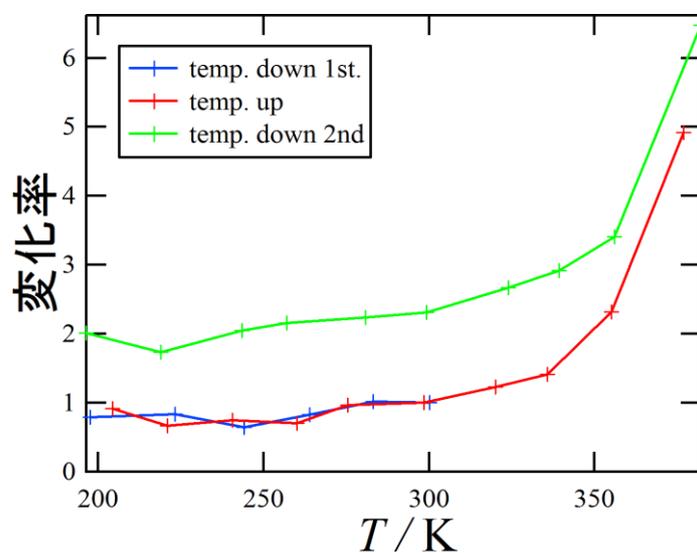


Fig. 10 ninhO の溶液熱変化測定 スピン変化率

このとき、変化率は

$$(\text{測定したスピンの数}) / (\text{測定開始時のスピンの数}) = \text{変化率}$$

とした。

この結果、350 K 付近からスピンの数は上昇し、382 K にて測定開始時の最大 6.5 倍まで上昇した。そして、温度を下げていくと 196.4 K にて測定開始時の 2.0 倍まで下がっていた。しかし、スピンの数の変化はなだらかであり、急峻な変化は確認できなかった。

### 溶液光照射測定

溶液は ninhO(閉環体)をトルエンに溶かしたものを用い、試料の濃度と量はそれぞれ 3.40 mmol/L と 0.20 mL であった。測定温度は 300 K で行い、光照射、光消灯、再度光照射の順で測定を行った。照射した光は波長 225 ~ 500 nm、強さは 2.5 W を用いた。その結果は Fig. 11 ~ 13 のようになった。

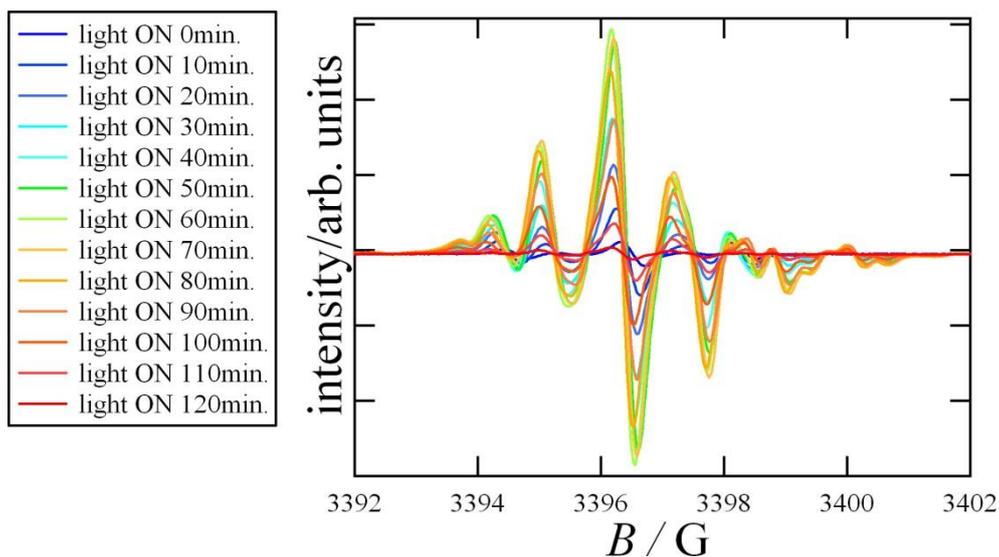


Fig. 11 ninhO の溶液光照射測定 光照射一回目

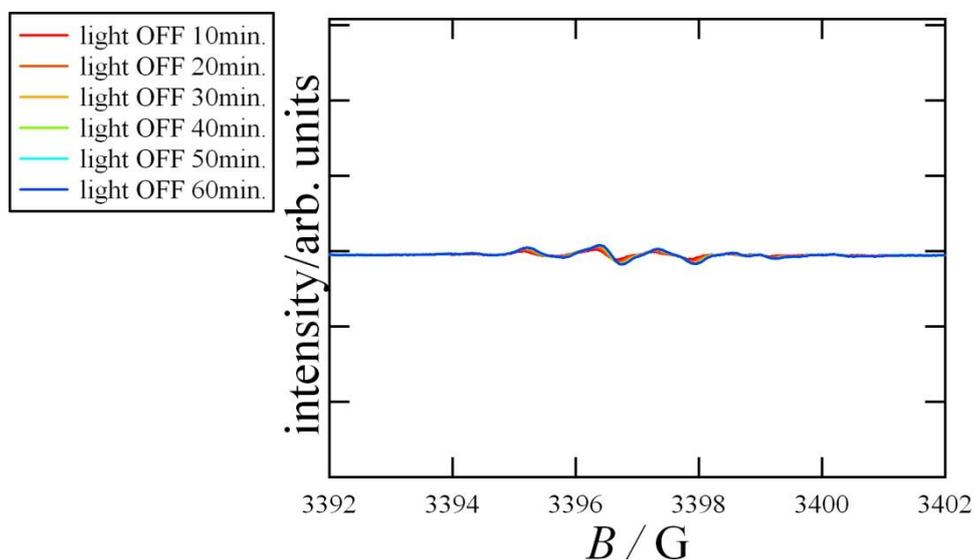


Fig. 12 ninhO の溶液光照射測定 光消灯

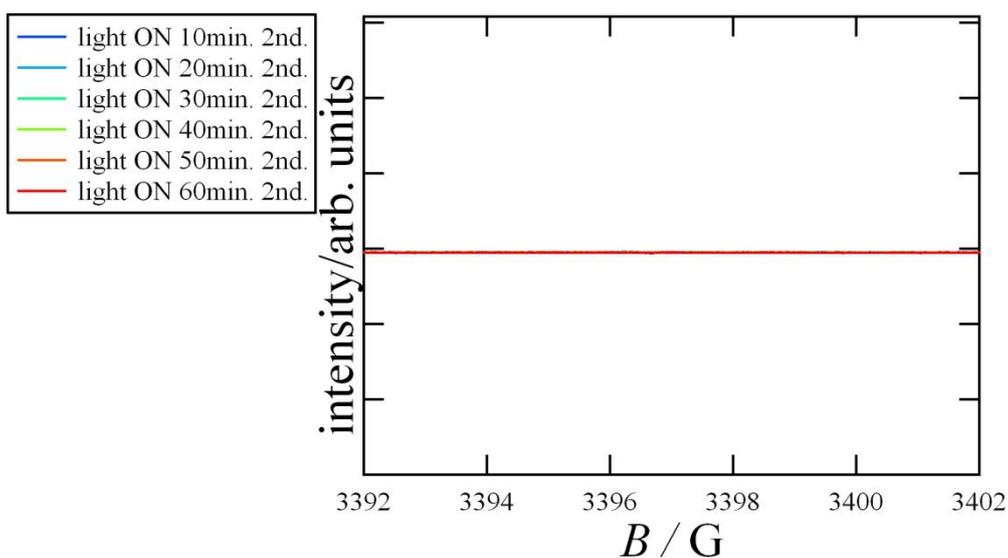


Fig. 13 ninhO の溶液光照射測定 光照射二回目

光照射一回目の時点ではスピンの発生していることが確認できた。しかし、光を当て続けるとシグナルが減少し、最後はほぼゼロになった。照射一回目の結果を詳しく見てみると、Fig. 14, 15 となった。

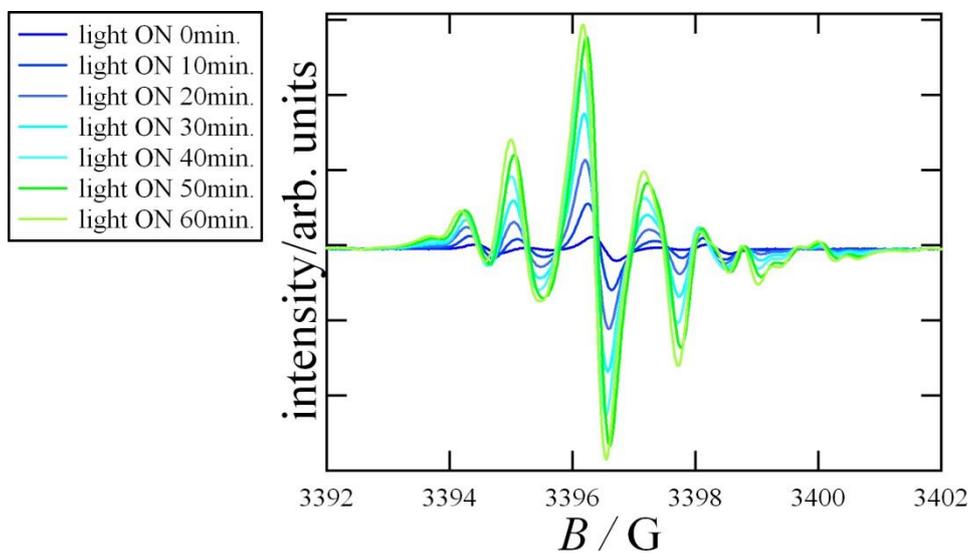


Fig. 9 ninhO の溶液光照射測定 光照射一回目 60min.まで

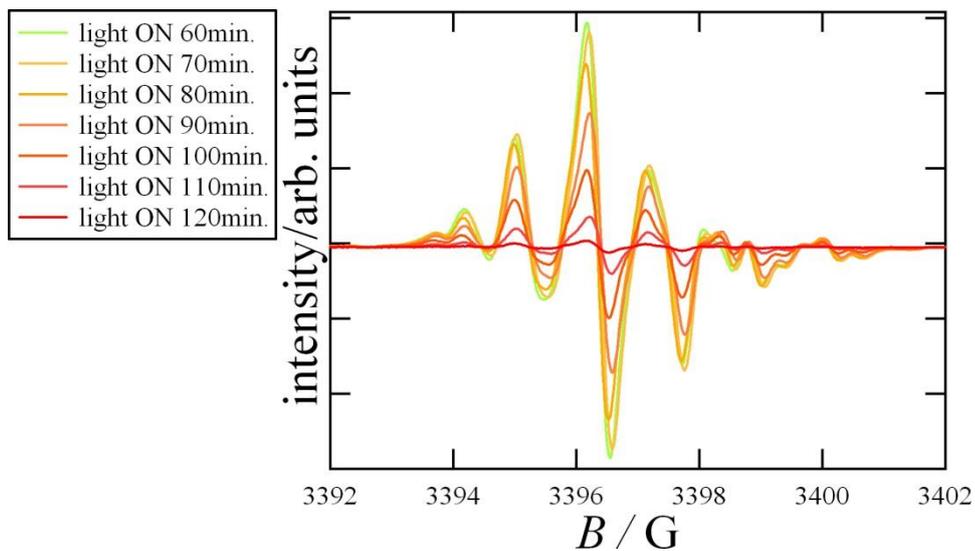


Fig. 15 ninhO の溶液光照射測定 光照射一回目 60min.まで

この事から、光によるスピンの発生と分解が光により発生し、スピンが発生したものの分解してしまったと考えられる。その後、光の消灯や光の再照射を行ったがスピンは発生しなかった。 $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0052$  及び  $a_H = 1.17 \text{ G}$  であった。

また、各測定における ninhO のスピンの発生数をグラフにすると Fig. 16 のようになった。

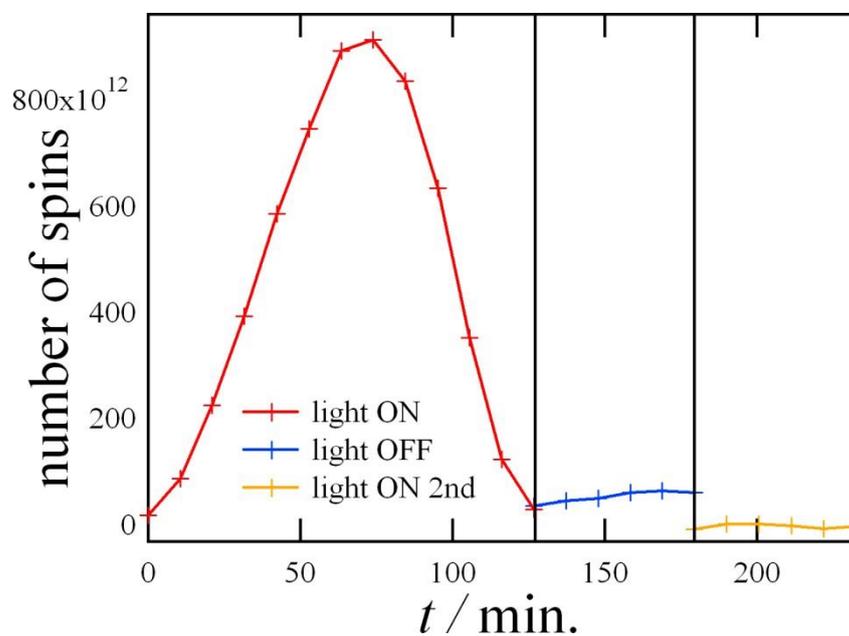


Fig. 16 ninhO の溶液光照射測定 スピン数変化

このグラフから、光照射によってスピンの発生と消失が生じていることが確認できた。そして、光消灯、再照射では再びスピンが発生することは確認できなかった。

このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$3.401 \text{ mmol/L} \times 0.20 \text{ mL} \times N_A \times 2 = 8.2 \times 10^{17}$$

$$N_A: \quad \text{アボガドロ数}(6.022 \times 10^{23} / \text{mol})$$

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンが生じるため 2 をかけた。

これを用いてスピンの最大であった温度降下二回目での 380 K の結果を用いて、スピンのどのくらい生じたかを計算すると、

$$(9.15 \times 10^{14}) / (8.2 \times 10^{17}) \times 100 = 0.11\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンを1としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 17 のようになった。

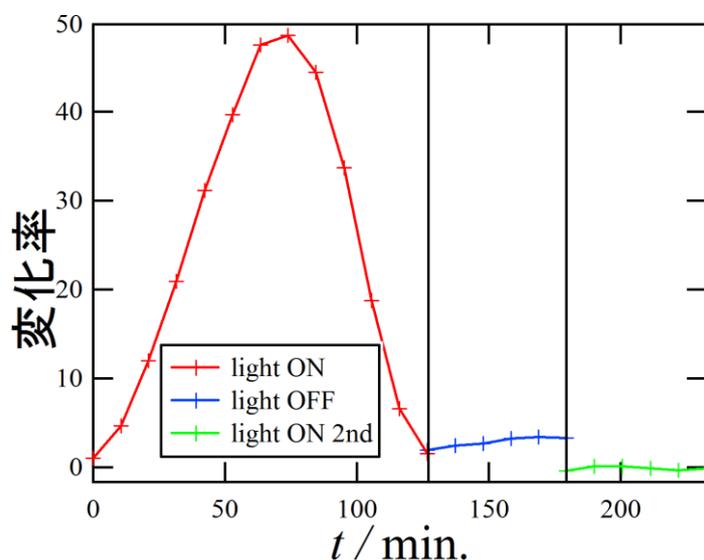


Fig. 17 ninhO の溶液光照射測定 スピン変化率

このとき、変化率は

$$(\text{測定したスピン数}) / (\text{測定開始時のスピン数}) = \text{変化率}$$

とした。

この結果、光照射していくと、70.3 min.まではスピンの数が上昇し、最大で測定開始時の49倍まで上昇した。しかし、そのまま光を当て続けるとスピンの数は減少していき、消灯直前で測定開始時の1.5倍まで下がってしまった。その後、光消灯及び光再照射ではスピンは発生しなかった。また、スピンの数の変化も温度変化よりも急峻ではあったが、なだらかな変化だった。

### 固体熱測定

ninhO (閉環体)を精密天秤で三回測定し、その平均を取り試料の重さとした。熱測定では0.2 mg 用いて測定を行った。測定範囲は 200 ~ 400 K で、温度降下、温度上昇、再び温度降下の順で測定を行った。その結果は Fig. 18 ~ 20 のようになった。

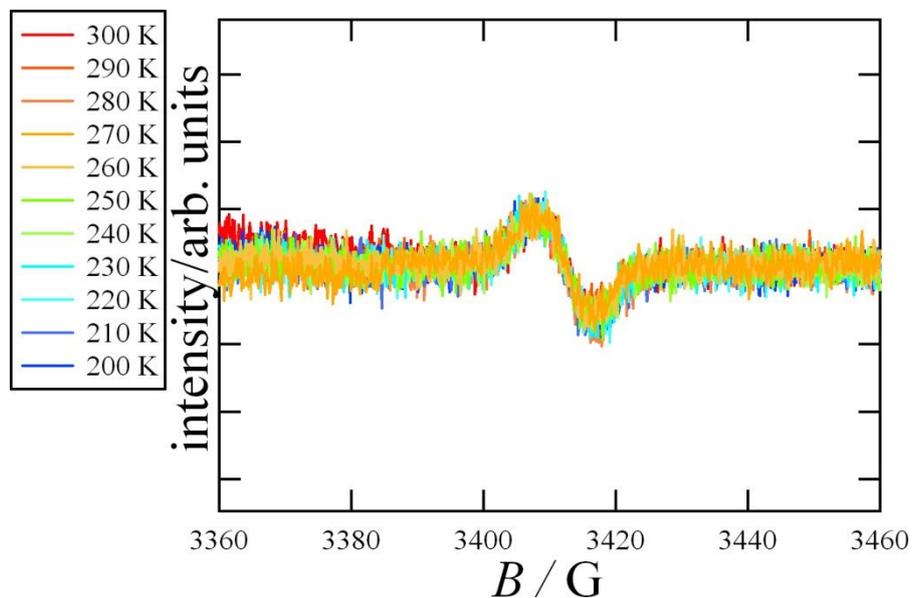


Fig. 18 ninhO の固体熱変化測定 温度降下一回目

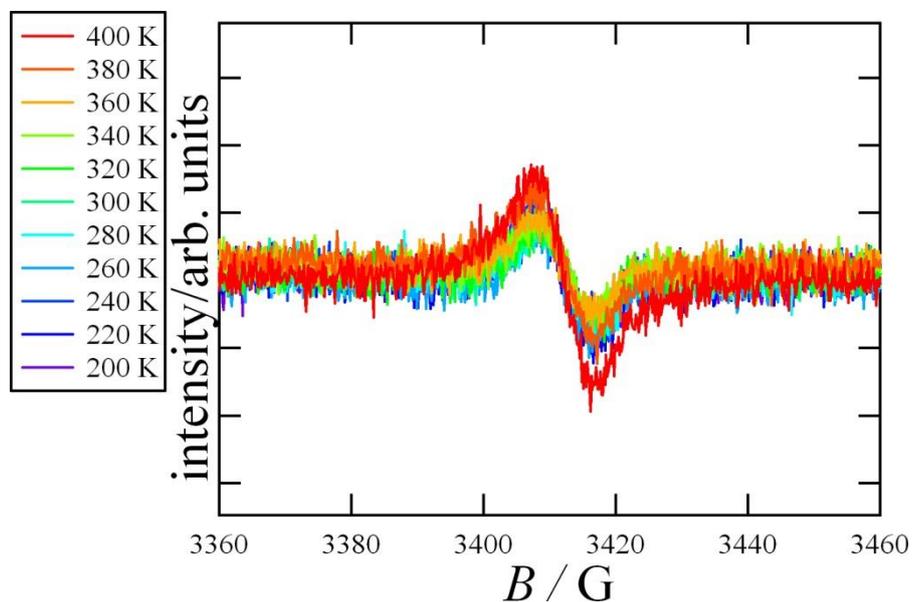


Fig. 19 ninhO の溶液熱変化測定 温度上昇

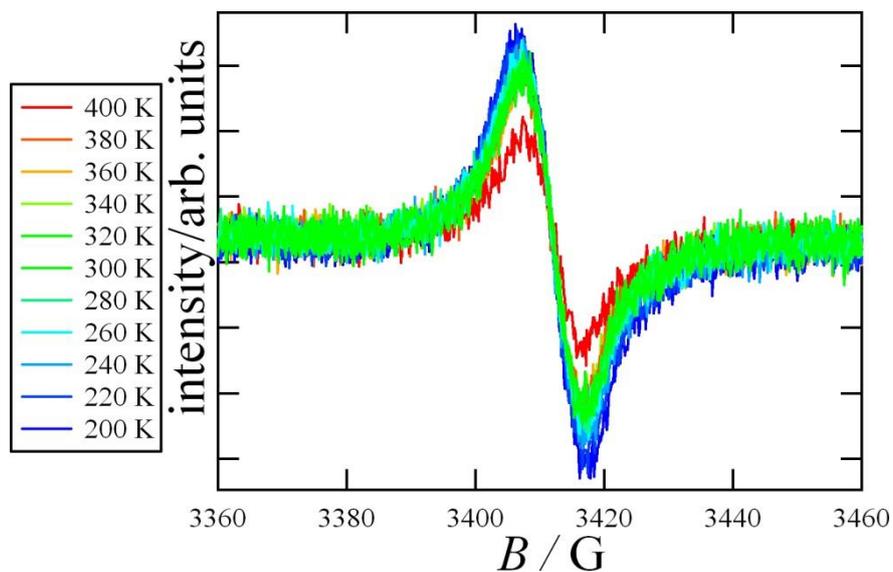


Fig. 20 ninhO の固体変化測定 温度降下二回目

これらの結果から、温度変化させることでスピンの生じていることが確認できた。これらの測定における  $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0041$  及び  $\Delta H_{p-p} = 9.4 \text{ G}$  であった。

また、各測定における ninhO のスピンの発生数をグラフにすると Fig. 21 のようになった。

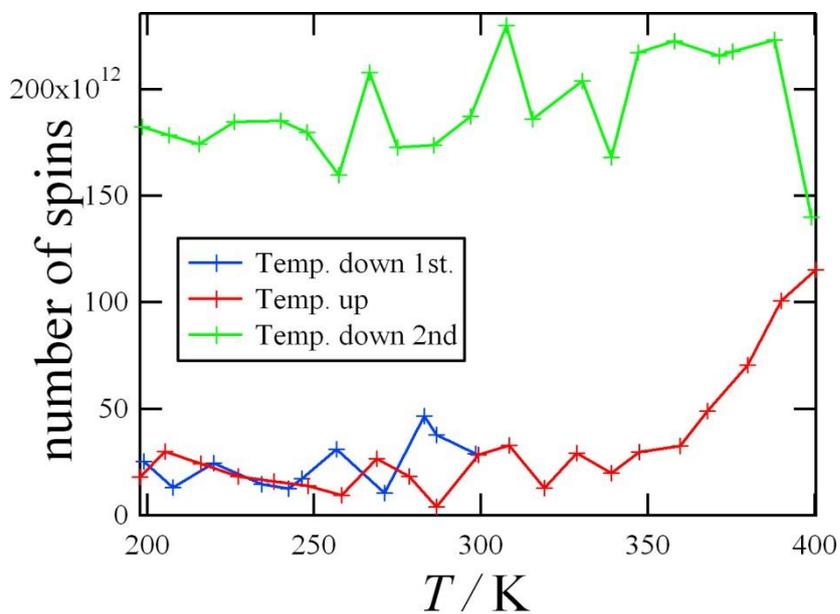


Fig. 21 ninhO の固体熱変化測定 スピン数変化

このグラフから、室温から温度を下げていく段階ではスピンは発生しておらず一定になっていることがわかった。そして、温度を上昇させるとスピン数も上昇していることが確認できた。しかし、再び温度を下げていくと温度を上げる前よりもスピン数が多く観測され、元の状態には戻らなかった。

このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$0.2 \text{ mg} / 552.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times N_{\text{A}} \times 2 = 4 \times 10^{17}$$

$N_{\text{A}}$ : アボガドロ数( $6.022 \times 10^{23}$  /mol)

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンが生じるため 2 をかけた。これを用いてスピンが最大であった温度降下二回目での 380 K の結果を用いて、スピンのどのくらい生じたかを計算すると、

$$(2.30 \times 10^{14}) / (4 \times 10^{17}) \times 100 = 0.05\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンの数を 1 としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 22 のようになった。

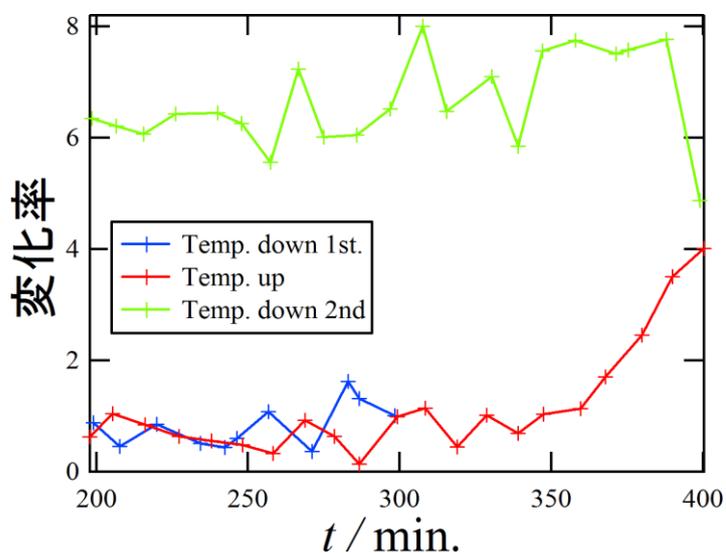


Fig. 22 ninhO の固体熱変化測定 スピン変化率

このとき、変化率は

$$(\text{測定したスピン数}) / (\text{測定開始時のスピン数}) = \text{変化率}$$

とした。

この結果、固体においても溶液での測定と同じように 350K 付近からスピンの数は上昇し、399 K にて測定開始時の最大 4.9 倍まで上昇した。しかし、固体では温度を下げてもスピンの数は減少せずに残ってしまった。温度を下けている最中でも 350 K 付近まではスピンの数は増加しており、最終的に 199 K にて測定開始時の 6.3 倍のスピンの数が残っていた。また、スピンの数の変化はなだらかであり、かつ減少は確認できなかった。

### 固体光照射測定

ninhO (閉環体)を精密天秤で三回測定し、その平均を取り試料の重さとした。光照射測定では 0.72 mg 用いて測定を行った。測定温度は室温で、光照射、光消灯、光照射の順で測定を行った。照射した光は波長 225 ~ 500 nm、強さは 2.5 W を用いた。その結果は Fig. 23 ~ 25 のようになった。

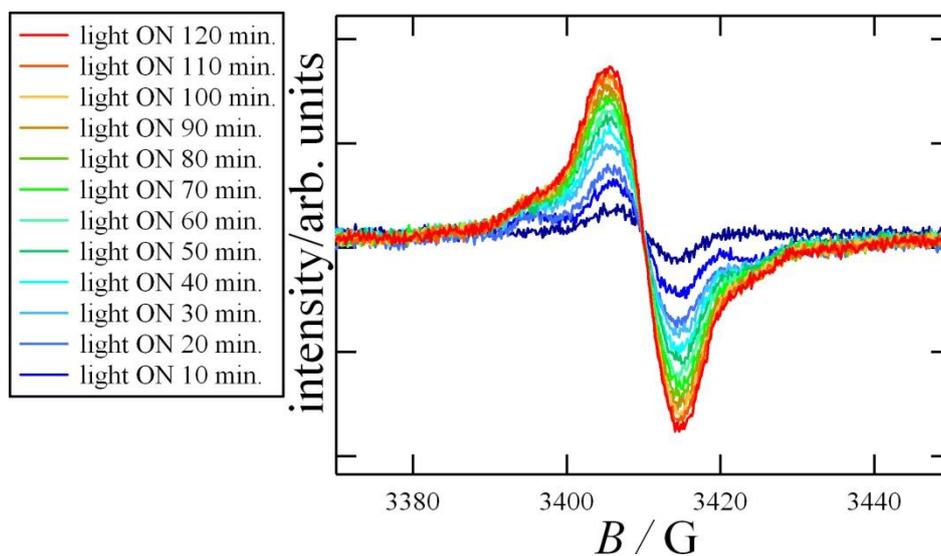


Fig. 23 ninhO の固体光照射測定 光照射一回目

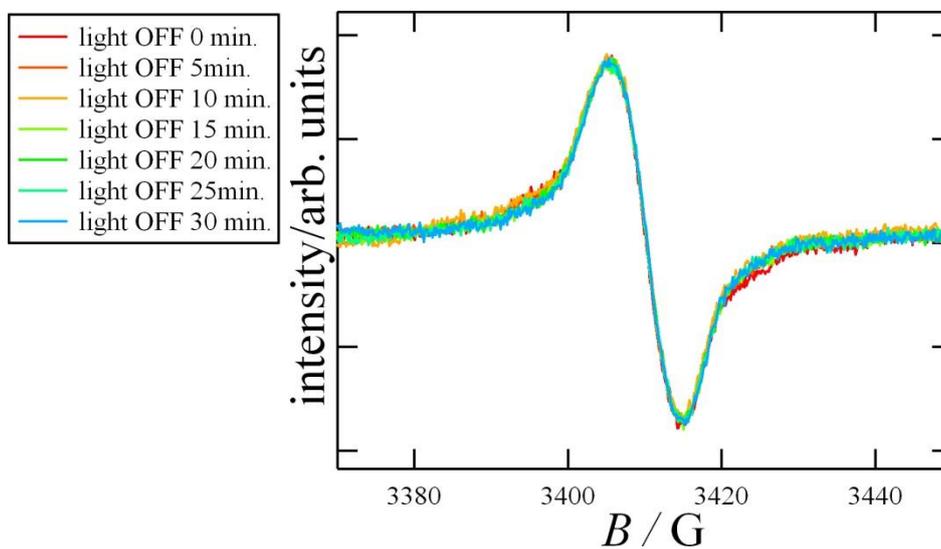


Fig. 24 ninhO の固体光照射測定 光消灯

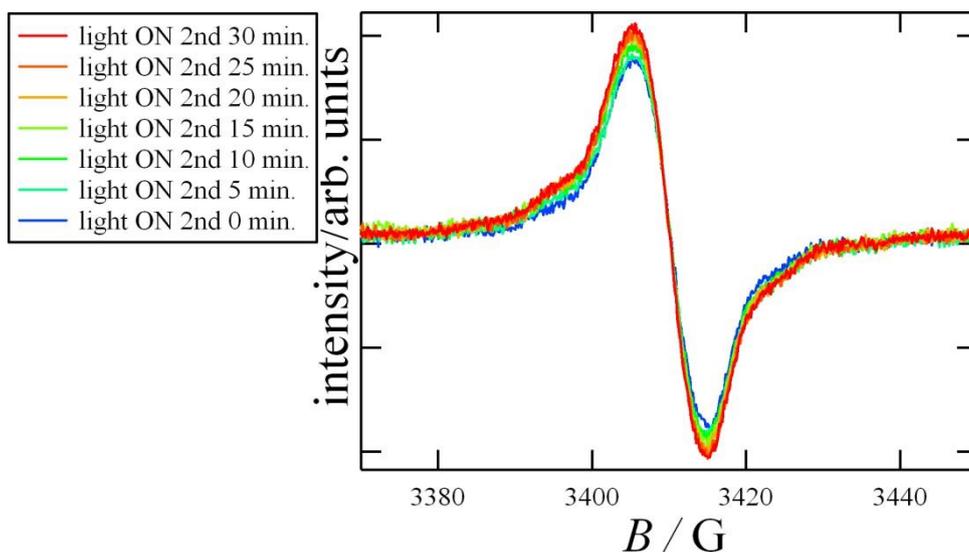


Fig. 25 ninhO の固体照射測定 照射二回目

照射一回目でスピンの発生していることが確認できた。しかし、光消灯、光再照射ではシグナルの変化をほとんど観測できなかった。測定での  $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0041$  及び  $\Delta H_{p-p} = 9.6 \text{ G}$  であった。

また、各測定における ninhO のスピンの発生数をグラフにすると Fig. 26 のようになった。

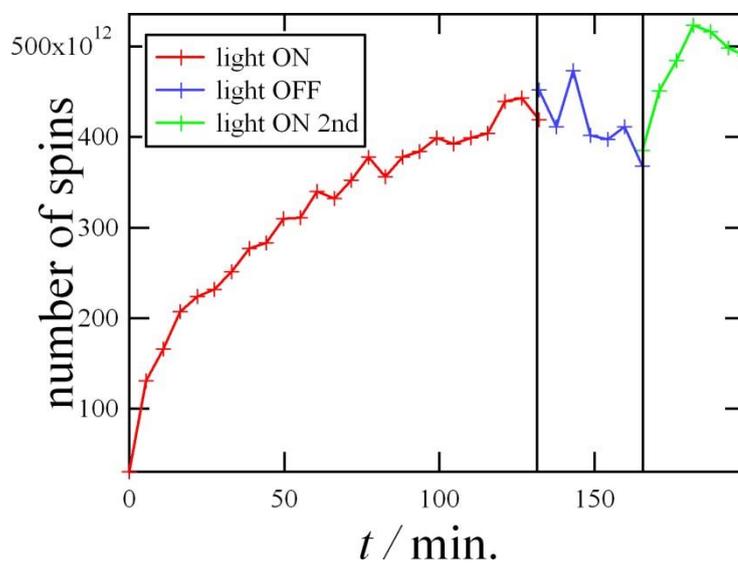


Fig. 26 ninhO の固体照射測定 スピン数変化

このグラフから、光照射によってスピンの発生と消失が生じていることが確認できた。そして、光消灯、再照射では再びスピンが発生することは確認できなかった。

このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$0.72 \text{ mg} / 552.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times N_{\text{A}} \times 2 = 1.6 \times 10^{18}$$

$$N_{\text{A}}: \quad \text{アボガドロ数}(6.022 \times 10^{23} / \text{mol})$$

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンが生じるため 2 をかけた。

これを用いてスピンの最大であった温度降下二回目での 380 K の結果を用いて、スピンのどのくらい生じたかを計算すると、

$$(5.23 \times 10^{14}) / (1.6 \times 10^{18}) \times 100 = 0.033\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンを 1 としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 27 のようになった。

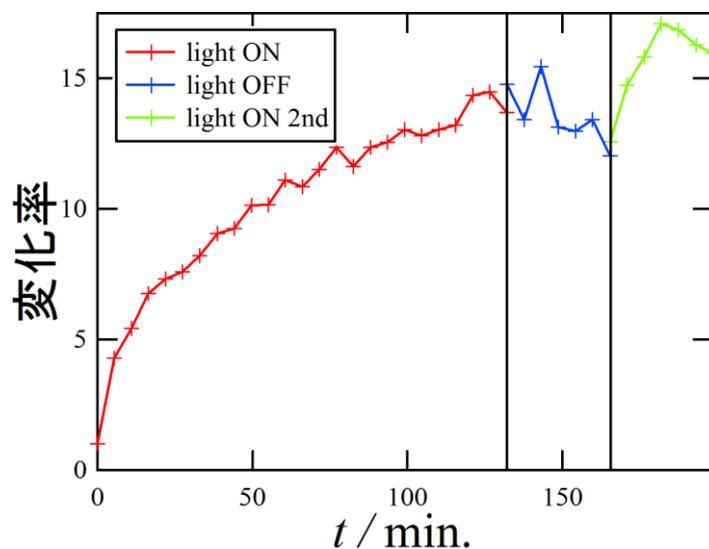


Fig. 27 ninhO の溶液光照射測定 スピン変化率

このとき、変化率は

$$(\text{測定したスピン数}) / (\text{測定開始時のスピン数}) = \text{変化率}$$

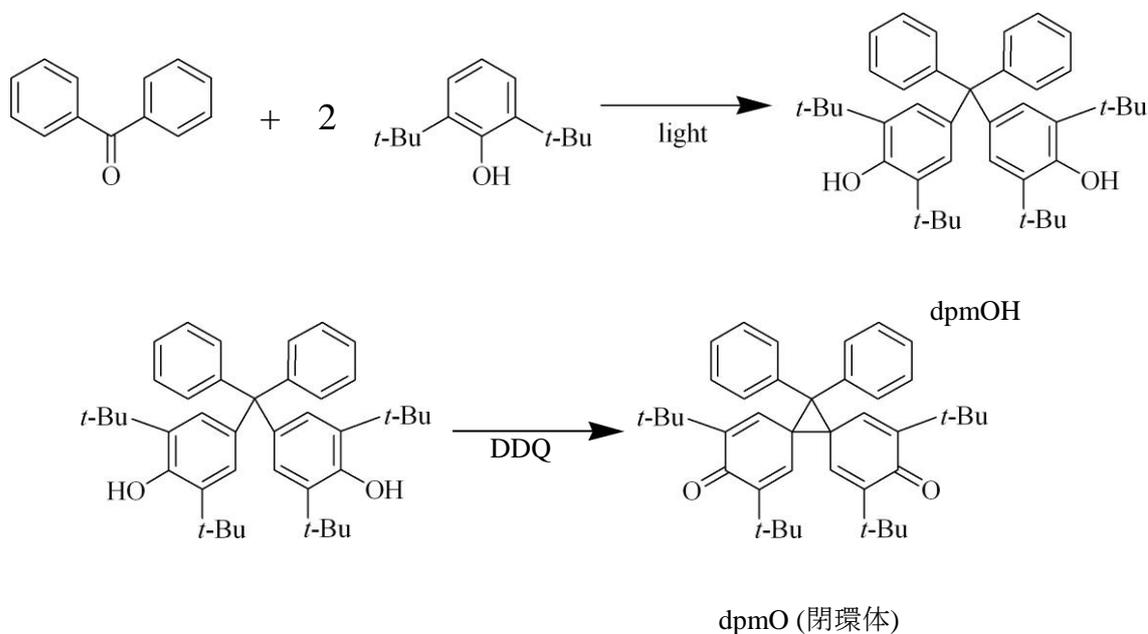
とした。

この結果、光照射していくと、スピンの数がなだらかに上昇していき、消灯直前の 127 min. で測定開始時の 14 倍まで上昇した。しかし、その後光を切ってもスピンの数は減少せずに残ってしまった。そして、再び光を当てるとさらにスピンの数が上昇し 182 min. で測定開始時の 4.9 倍まで上昇した。また、スピンの数の変化はなだらかな変化であり、かつ減少は確認できなかった。

**2,4,9,11-tetrakis(*tert*-butyl)-13,13-diphenyl-dispiro[5.0.5.1]trideca-1,4,8,11-tetraene-3,10-dione**  
(以下 **dpmO**(閉環体))の合成

Ref. (5)、(7)を参考に合成を行った。

benzophenone と 2,6-di-*tert*-butylphenol を光反応装置に入れ、methanol で溶かした。これに hydrochloric acid を少量加えて、窒素バブリング光を照射して反応を行った。この時、熱による反応を抑えるために周りを氷水で冷やしながらか反応を行った。反応後、生じた白色粉末を methanol で濾過して回収した。この回収した前駆体 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra(*tert*-butyl)tetraphenylmethane (以下 **dpmOH**) を 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ)にて酸化反応を行い、**dpmO**(閉環体)回収した。(Scheme 2)

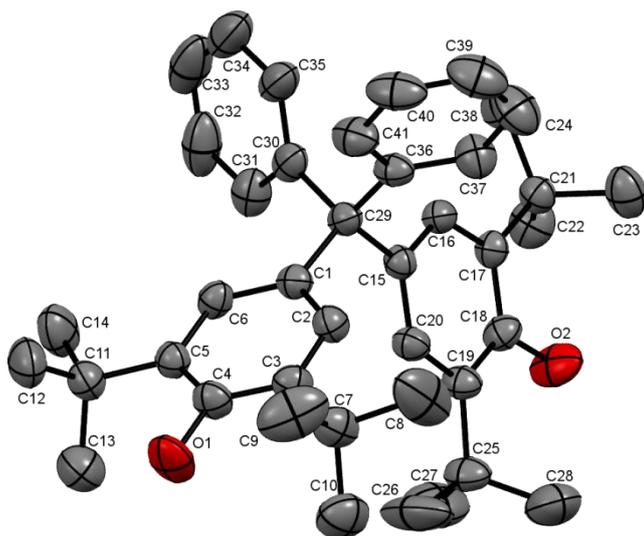


Scheme 2

**dpmO** の合成

## dpmOH の X 線結晶構造解析

chloroform と *n*-hexane を用いて再結晶を行った。結晶構造は Fig. 28 に示したような構造になっていた。また、酸化した際に結合する炭素間距離は 2.542(5) Å (C1---C15)、中心となる炭素と diphenylmethane 骨格が成す角は 110.0(2) ° (∠C30-C29-C36)、シクロプロパンを形成する炭素が成す角は 109.9(2) ° (∠C1-C29-C15) となった。



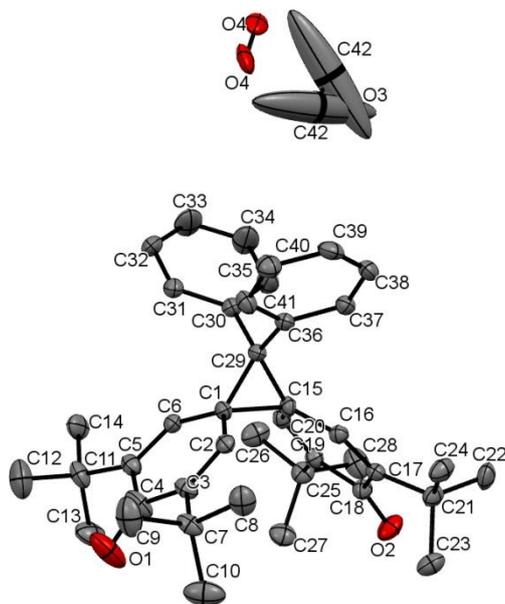
熱振動楕円体は確率 50% H 原子省略

<b>Formula</b>	C <sub>41</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>
<b>Crystal system</b>	triclinic
<b>Space group</b>	<i>P</i> -1 (#2)
<b><i>a</i> / Å</b>	10.9478(7)
<b><i>b</i> / Å</b>	11.163 (6)
<b><i>c</i> / Å</b>	16.085(5)
<b><i>a</i> / deg</b>	108.85(3)
<b><i>β</i> / deg</b>	106.641(3)
<b><i>γ</i> / deg</b>	94.836(3)
<b><i>V</i> / Å<sup>3</sup></b>	1748.6(2)
<b><i>Z</i></b>	2
<b><i>R</i>(<i>F</i>) (<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>))</b>	0.0565
<b><i>T</i> / K</b>	300

Fig. 28 dpmOH の結晶構造(左)とパラメータ(右)

## dpmO(閉環体)の X 線結晶構造解析

chloroform と *n*-hexane を用いて再結晶を行った。結晶構造は Fig. 29 に示したような構造になっていた。また、酸化して結合した炭素間距離は 1.668(4) Å (C1-C15)、中心となる炭素と diphenylmethane 骨格が成す角は 110.2(3) °(∠C30-C29-C36)、シクロプロパンを形成する炭素が成す角は 66.31(18) °(∠C1-C29-C15)となった。



<b>Formula</b>	C <sub>46</sub> H <sub>64</sub> O <sub>2</sub>
<b>Crystal system</b>	monoclinic
<b>Space group</b>	C2/c (#15)
<b><i>a</i> / Å</b>	20.139(2)
<b><i>b</i> / Å</b>	30.579(2)
<b><i>c</i> / Å</b>	11.8126(9)
<b>β / deg</b>	95.731(2)
<b><i>V</i> / Å<sup>3</sup></b>	1748.6(2)
<b><i>Z</i></b>	8
<b><i>R</i>(<i>F</i>) (<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>))</b>	0.1172
<b><i>T</i> / K</b>	100

熱振動楕円体は確率 50% H 原子省略

Fig. 29 dpmO の結晶構造(左)とパラメータ(右)

これらの結果から物質が酸化すると炭素間の距離が縮まり、新たに結合が生じていることが確認できた。ただし、結合長は 1.668(4) Å と一般的な単結合の長さ 1.535 Å<sup>8)</sup>よりも長かった。固体磁化率の測定(後述)からこの物質は反磁性であり、閉環体と開環体が混ざりあい、平均的描像で結合が長くなったわけではない。そのため、この結合は本質的に弱い結合であること反映していると考えられる。また、酸化した際に中心となる炭素と diphenylmethane 骨格がなす角はほとんど変化しなかったのに対し、中心となる炭素と二つの 2,6-di-*tert*-butylphenol がなす角は大きく変化していた。長い C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) 結合は、戸田<sup>9)</sup>および Kaupp 氏<sup>10)</sup>らの報告に詳しい。ヘキサフェニルエタンはラジカル解裂を伴って異常な二量体を与えることで有名であるが<sup>11)</sup>、X 線結晶構造解析されたヘキサアリアルエタンの中央の C-C 結合長は 1.67(3) Å と報告されている<sup>12)</sup>。この長さは dpmO のものに匹敵する。すなわち、dpmO もラジカル解裂する可能性に期待することができる。

キノンを形成している六員環が酸化する前のベンゼン環から結合長の変化は生じていたものの、歪みがほとんどなく、平面性を維持していることが確認できた。

## dpmO(閉環体)の ESR 測定

Ref. 5 によるとこの物質は 150 °C で常磁性を示すことが確認されている<sup>5)</sup>。しかしそれ以外の調査は行われていない。そこで、今回は熱変化または光照射によるスピンの発生の有無とその発生率を調査した。

測定は溶液状態での光照射測定と熱変化測定、固体状態での光照射測定と熱変化測定を行った。

結果は以下のようになった

### 溶液熱測定

溶液は dpmO(閉環体)をトルエンに溶かしたものを用い、試料の濃度と量はそれぞれ 12.5 mmol/L と 0.20 mL であった。測定は 300 K から始め、温度上昇、温度降下の順で測定を行った。測定した温度範囲は 200 ~ 380 K で行った。その結果は Fig. 30, 31 のようになった。

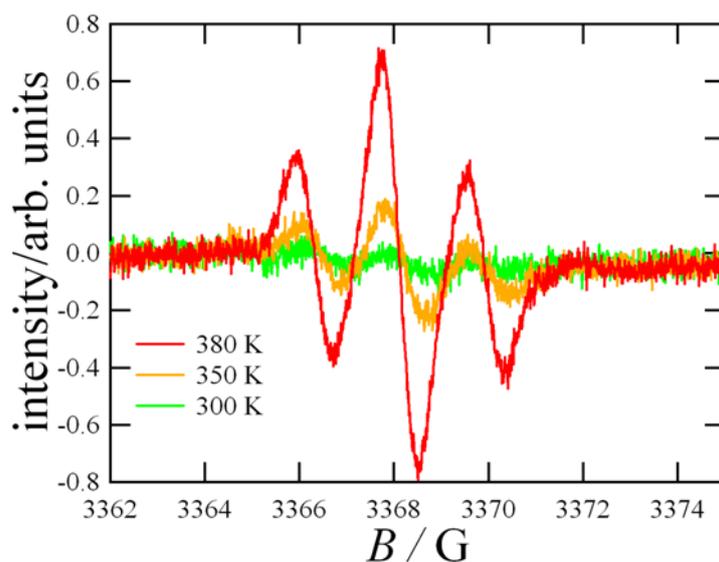


Fig. 30 dpmO の溶液熱変化測定 温度上昇

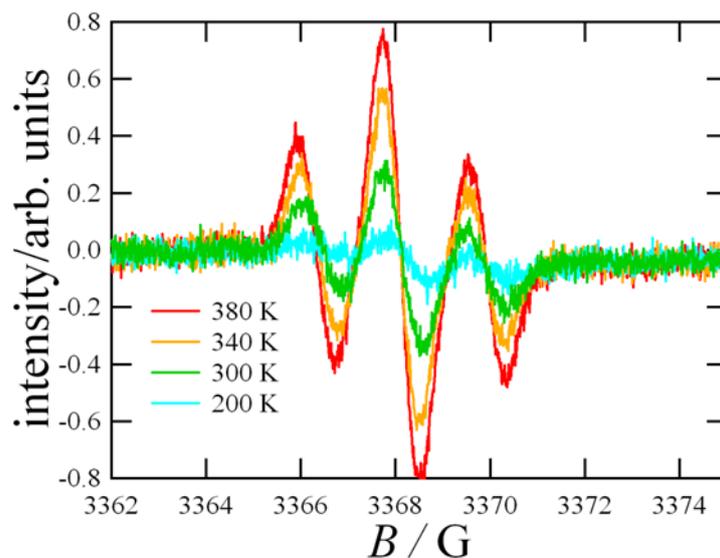


Fig. 31 dpmO の溶液熱変化測定 温度降下

この結果から、温度の上昇に伴いスピンの発生していることが確認できた。また、スピンは三本のシグナルで成り立っており、その高さは1:2:1であることから左右に存在している。このことから、ラジカル同士では相互作用をしておらず、それぞれが独立して存在していることが確認できた。 $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0050$  及び  $a_H = 1.75 \text{ G}$  であった。

また、各測定における dpmO のスピンの発生数をグラフにすると Fig. 32 のようになった。

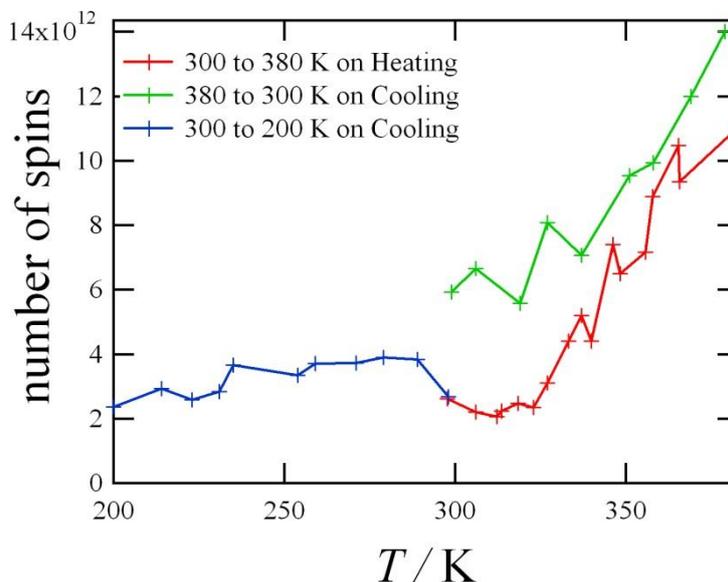


Fig. 32 dpmO の溶液熱変化測定 スピン数変化

このグラフから、室温から温度を上昇させるとスピンが発生していることがわかった。そして、温度を下げていくとスピン数が減少していき、300 K 以下では測定前と同じくらいの値になった。しかし、スピンは完全にはなくならず、一定の値で止まってしまった。

そして、このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$12.5 \text{ mmol/L} \times 0.20 \text{ mL} \times N_A \times 2 = 3.0 \times 10^{18}$$

$$N_A: \quad \text{アボガドロ数}(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンが生じるため 2 をかけた。これを用いてスピンの最大であった温度降下直前での 380 K の結果を用いて、スピンのどのくらい生じたかを計算すると、

$$(14.0 \times 10^{12}) / (3.0 \times 10^{18}) \times 100 = 0.00047\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンを 1 としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 33 のようになった。

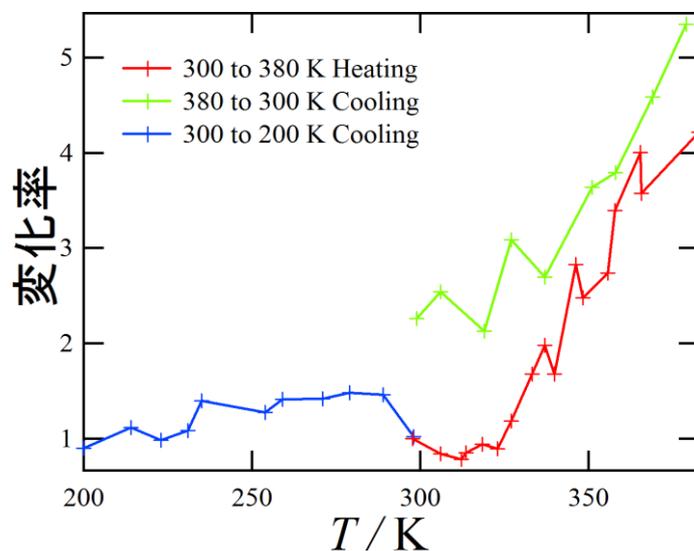


Fig. 33 dpmO の溶液熱変化測定 スピン変化率

このとき、変化率は

$$(\text{測定したスピンの数}) / (\text{測定開始時のスピンの数}) = \text{変化率}$$

とした。

この結果、330 K 付近からスピンの数は上昇し、379 K にて測定開始時の最大 5.3 倍まで上昇した。そして、温度を下げていくと 200 K にて測定開始時のよりも低い 0.9 倍まで下がっていた。しかし、スピンの数の変化はなだらかであり、急峻な変化は確認できなかった。

### 溶液光照射測定

溶液は dpmO(閉環体)をトルエンに溶かしたものを用い、試料の濃度と量はそれぞれ 12.5 mmol/L と 0.20 mL であった。測定温度は 300 K で行い、光照射、光消灯、再度光照射の順で測定を行った。照射した光は波長 225 ~ 500 nm、強さは 2.5 W を用いた。その結果は Fig. 34 ~36 のようになった。

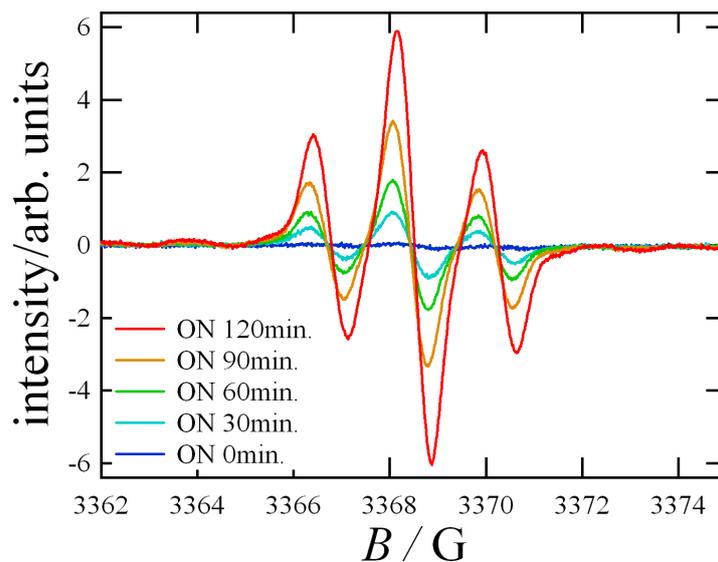


Fig. 34 dpmO の溶液光照射測定 光照射一回目

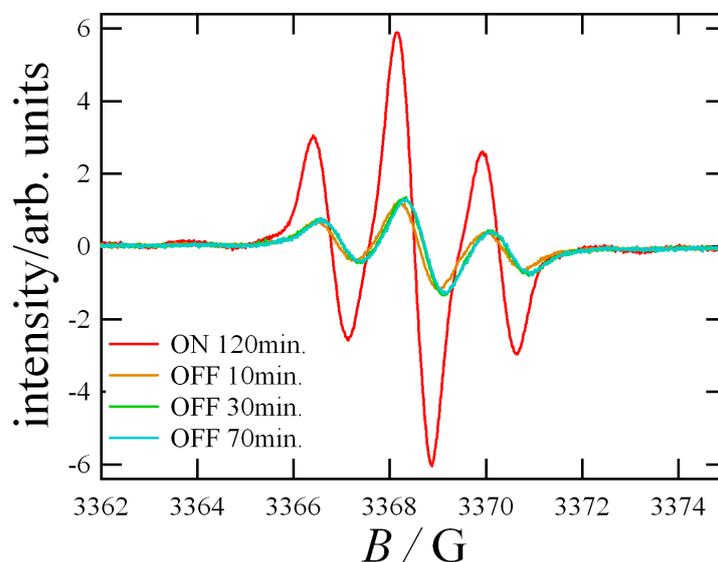


Fig. 35 dpmO の溶液光照射測定 光消灯

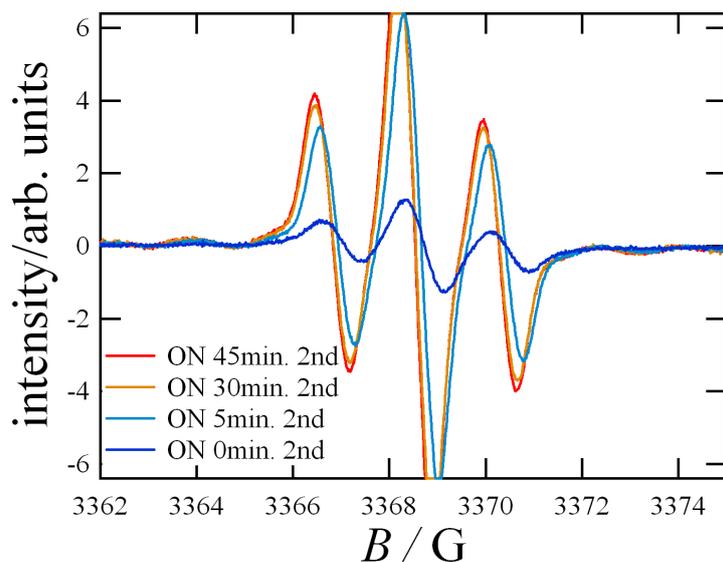


Fig. 36 dpmO の溶液光照射測定 光照射二回目

この結果から、光照射することでスピンの発生していることが確認できた。そして、光を消灯するとスピンが速やかに減少し、シグナルが小さくなっていった。その後、再度光照射すると今度は徐々にシグナルが大きくなり、一気に大きなシグナルが観測された。また、熱変化と同様にスピンは三本のシグナルで成り立っており、その高さは1:2:1であることから左右に存在している。このことから、ラジカル同士では相互作用をしておらず、それぞれが独立して存在していることが確認できた。これらの測定における  $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0050$  及び  $a_H = 1.77 \text{ G}$  であった。

また、各測定における dpmO のスピンの発生数をグラフにすると Fig. 37 のようになった。

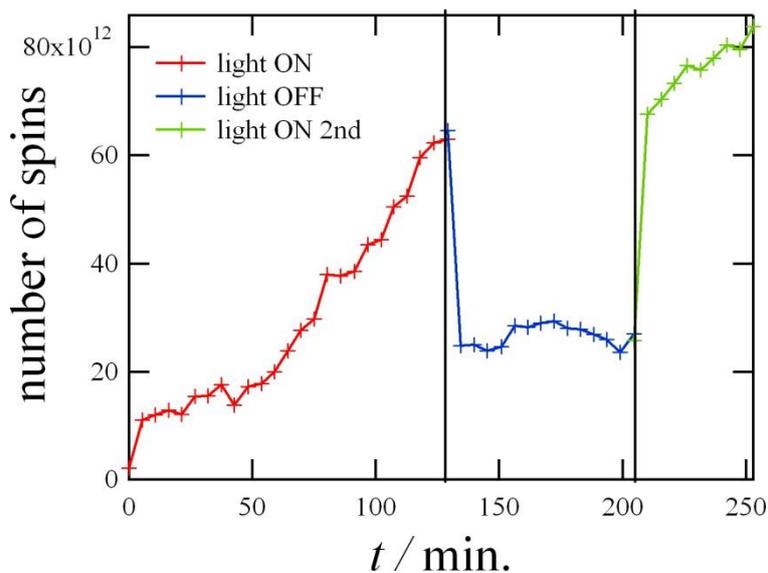


Fig. 37 dpmO の溶液光照射測定 スピン数変化

このグラフから、光照射することで徐々にスピンの発生していることがわかった。しかし、光を消灯するとスピン数は一気に減少し、かつ完全には落ちきらなかった。そして、光を再照射すると今度は一気にスピンの発生していることが確認できた。

そして、このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$12.5 \text{ mmol/L} \times 0.20 \text{ mL} \times N_A \times 2 = 3.0 \times 10^{18}$$

$$N_A: \quad \text{アボガドロ数}(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンの生じるため 2 をかけた。

これを用いてスピンの最大であった光照射二回目での 45 min.の結果を用いて、スピンのどのくらい生じたかを計算すると、

$$(83.8 \times 10^{12}) / (3.0 \times 10^{18}) \times 100 = 0.0028\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンを1としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 38 のようになった。

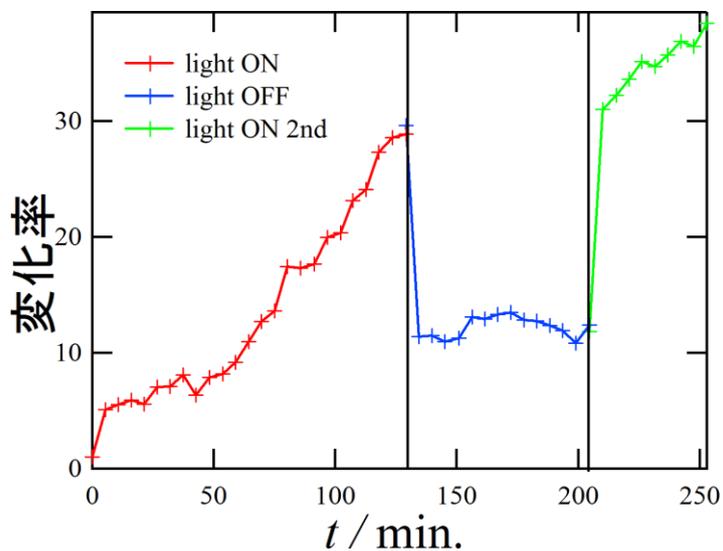


Fig. 38 dpmO の溶液光照射測定 スピン変化率

このとき、変化率は

$$(\text{測定したスピンの数}) / (\text{測定開始時のスピンの数}) = \text{変化率}$$

とした。

この結果、光照射していくと、スピンの数がなだらかに上昇していき、消灯直前の 129 min. で測定開始時の 29 倍まで上昇した。そして、光を切るとスピンの数は一気に減少し、135 min. で 11 倍になっていた。そして、再び光を当てると一気にスピンの数が上昇し 210 min. で測定開始時の 31 倍になった。その後光を当て続けるとさらにスピンの数が上昇し 253 min. で測定開始時の 38 倍まで上昇した。

### 固体熱測定

固体の dpmO(閉環体)は精密天秤で三回測定し、その平均を取り試料の重さとした。熱測定では 2.45 mg 用いて測定を行った。測定範囲は 300 ~ 380 K で、温度上昇、温度降下の準で測定を行った。その結果は Fig. 39, 40 のようになった。

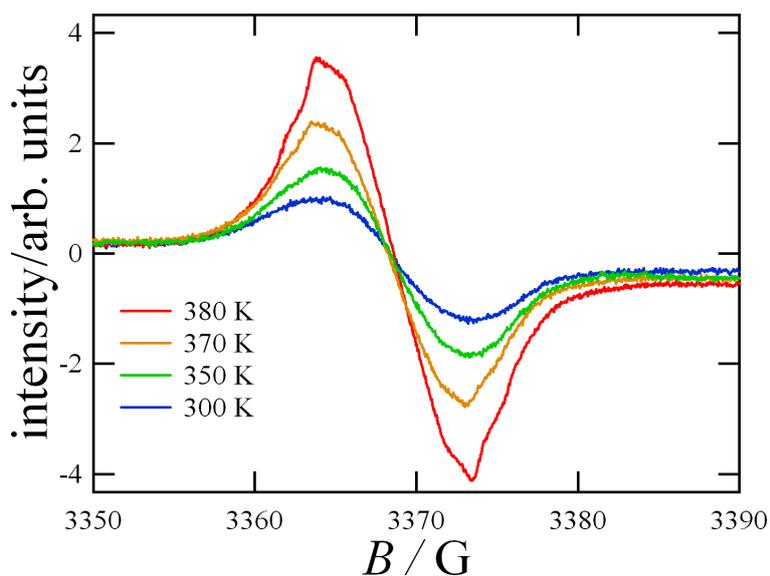


Fig. 39 dpmO の固体熱変化測定 温度上昇

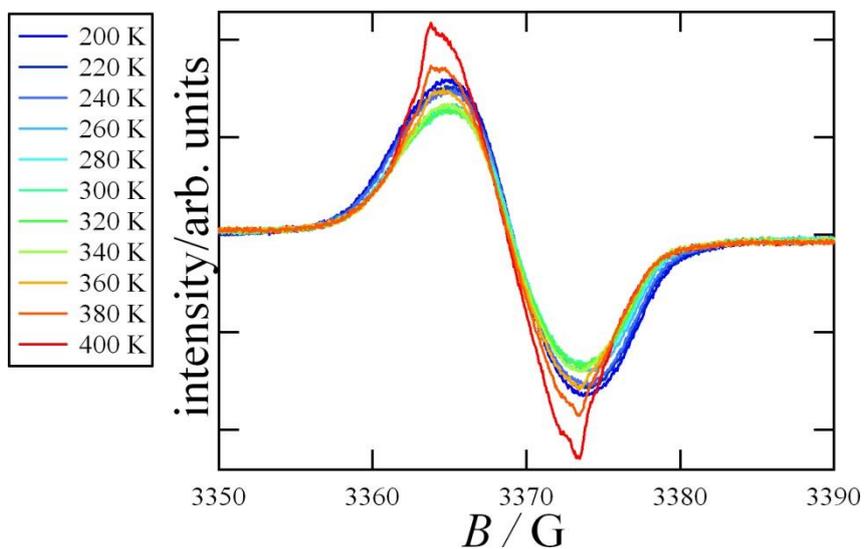


Fig. 40 dpmO の固体熱変化測定 温度降下

このグラフより始めからシグナルが生じていたものの温度上昇に伴いシグナルが大きくなっていることが確認できた。これらの測定における  $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0048$  及び  $\Delta H_{p-p} = 9.6 \text{ G}$  であった。スペクトルは微細構造または超微細構造がのっているように見える。詳細は現在検討中である。

また、この測定におけるスピンの発生数をグラフにすると Fig. 41 のようになった。

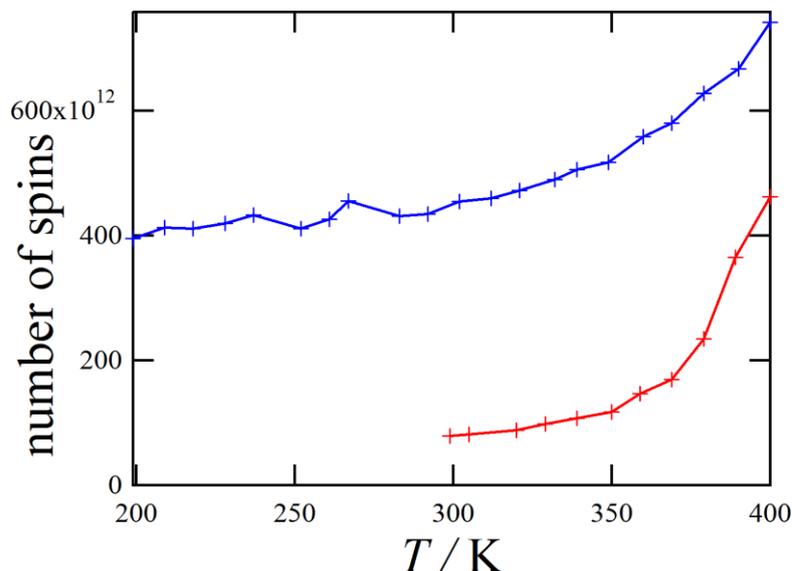


Fig. 41 dpmO の溶液光照射測定 スピン数変化

このグラフからも温度上昇に伴いスピン数が上昇していることが確認できた。しかし、温度を下げてスピン数はわずかに減少するにとどまり、多くのスピンの残留した。

そして、このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$2.45 \text{ mg} / 574.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times N_A \times 2 = 5.13 \times 10^{18}$$

$$N_A: \quad \text{アボガドロ数}(6.022 \times 10^{23} / \text{mol})$$

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンの生じるため 2 をかけた。

これを用いてスピンの最大であった 380 K の結果を用いて、スピンのどのくらい生じたかを計算すると、

$$(4.62 \times 10^{14}) / (5.13 \times 10^{18}) \times 100 = 0.00901\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンの数を 1 としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 42 のようになった。

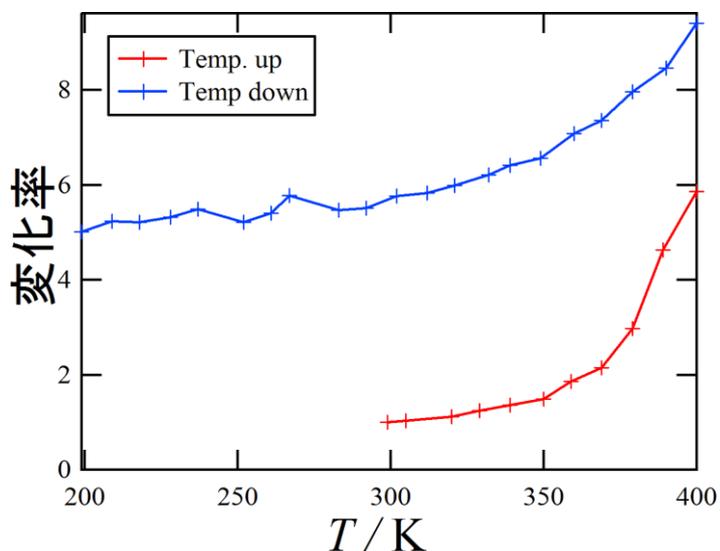


Fig. 42 dpmO の固体熱変化測定 スピン変化率

このとき、変化率は

$$(\text{測定したスピン数}) / (\text{測定開始時のスピン数}) = \text{変化率}$$

とした。

この結果、固体では溶液よりも高い温度である 350K 付近からスピン数が大きく上昇し、400 K にて測定開始時の最大 9.4 倍まで上昇した。しかし、固体では温度を下げてもスピン数はあまり減少せずに残っており、最終的に 199 K にて測定開始時の 5.0 倍のスピンが残っていた。また、スピン数の変化はなだらかであった。

### 固体光照射測定

固体の dpmO(閉環体)は精密天秤で三回測定し、その平均を取り試料の重さとした。光照射測定では 0.97 mg 用いて測定を行った。測定温度は室温で、光照射一回のみの測定を行った。照射した光は波長 225 ~ 500 nm、強さは 2.5 W を用いた。その結果は Fig. 43 のようになった。

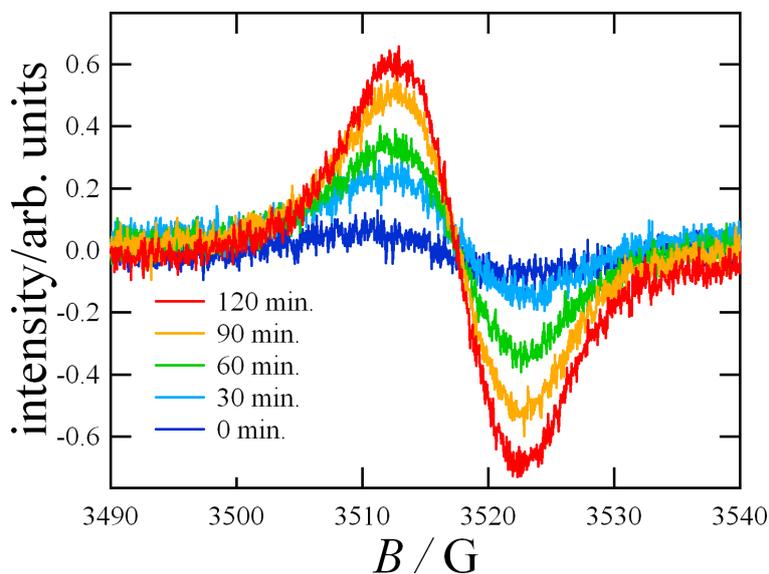


Fig. 43 dpmO の固体光照射測定 光照射

このグラフより始めから若干シグナルが生じていたものの光照射すると徐々にシグナルが大きくなっていることが確認できた。これらの測定における  $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0050$  及び  $\Delta H_{p-p} = 9.9 \text{ G}$  であった。

また、この測定におけるスピンの発生数をグラフにすると Fig. 44 のようになった。

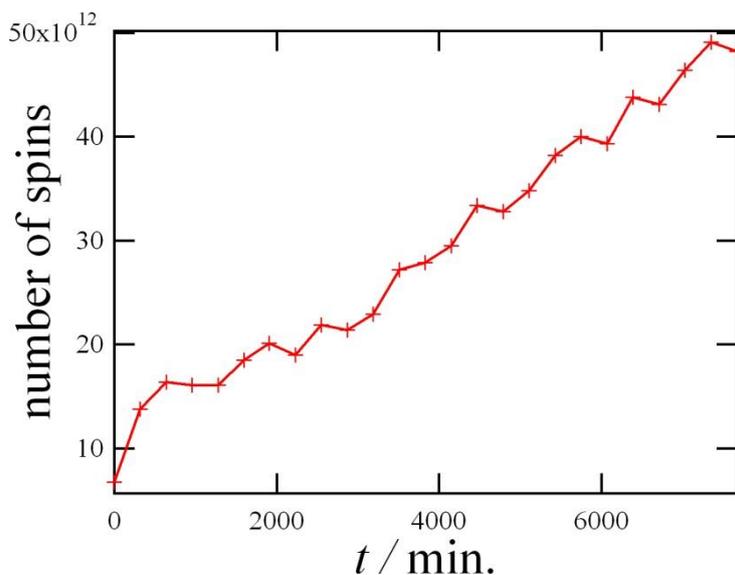


Fig. 44 dpmO の固体光照射測定 スピン数変化

このグラフからも光照射に伴いスピン数が上昇していることが確認できた。

そして、このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$0.97 \text{ mg} / 574.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times N_A \times 2 = 2.0 \times 10^{18}$$

$$N_A: \quad \text{アボガドロ数}(6.022 \times 10^{23} / \text{mol})$$

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンが生じるため 2 をかけた。

これを用いてスピンが最大であった 380 K の結果を用いて、スピンがどのくらい生じたかを計算すると、

$$(4.91 \times 10^{13}) / (2.0 \times 10^{18}) \times 100 = 0.0024\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンの数を1としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 45 のようになった。

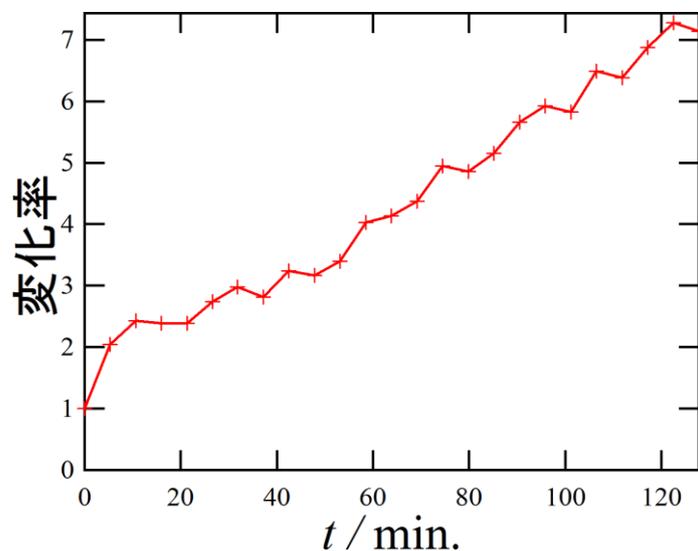


Fig. 45 ninhO の溶液光照射測定 スピン変化率

このとき、変化率は

$$(\text{測定したスピン数}) / (\text{測定開始時のスピン数}) = \text{変化率}$$

とした。

この結果、光照射していくと、スピンの数がなだらかに上昇していき、123 min. で測定開始時の7.3倍まで上昇した。また、スピンの数の変化はなだらかな変化であった。

## dpmO の SQUID 測定

固体状態での光照射測定と熱変化測定を行った。  
結果は以下のようにになった。

### 固体加熱測定

固体の dpmO(閉環体)は精密天秤で三回測定し、その平均を取り試料の重さとした。熱測定では 31.7 mg 用いて測定を行った。測定範囲は 200 ~ 400 K で、温度上昇、温度降下、温度上昇の順で測定を行った。その結果は Fig. 46 のようにになった。

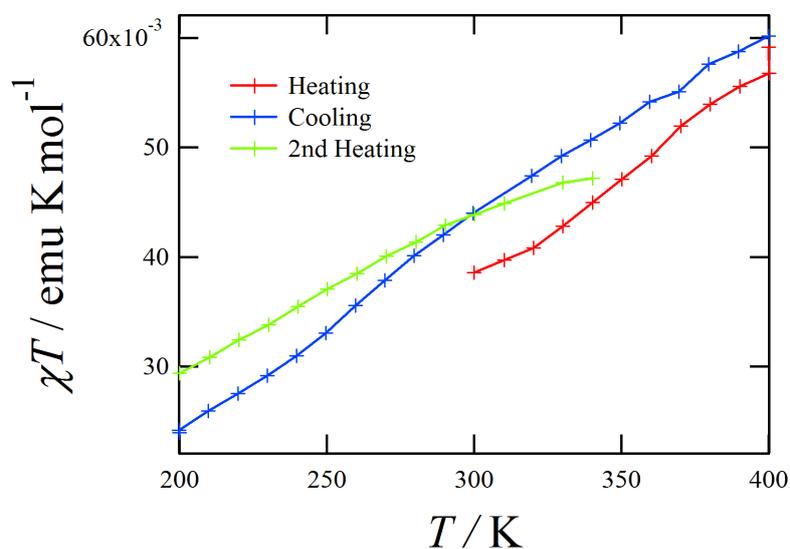


Fig. 46 dpmO の固体熱変化測定 磁化率変化

このグラフを見てみると温度上昇に伴う磁化率の上昇、温度降下に伴う磁化率の降下の双方が確認された。また、再度温度上昇させることにより磁化率が上昇することも確認できた。

### 固体光照射測定

固体の dpmO(閉環体)は精密天秤で三回測定し、その平均を取り試料の重さとした。光照射測定では 1.23 mg 用いて測定を行った。測定温度は 300 K で、光照射、光消灯、光照射の順で測定を行った。その結果は Fig. 47 のようになった。

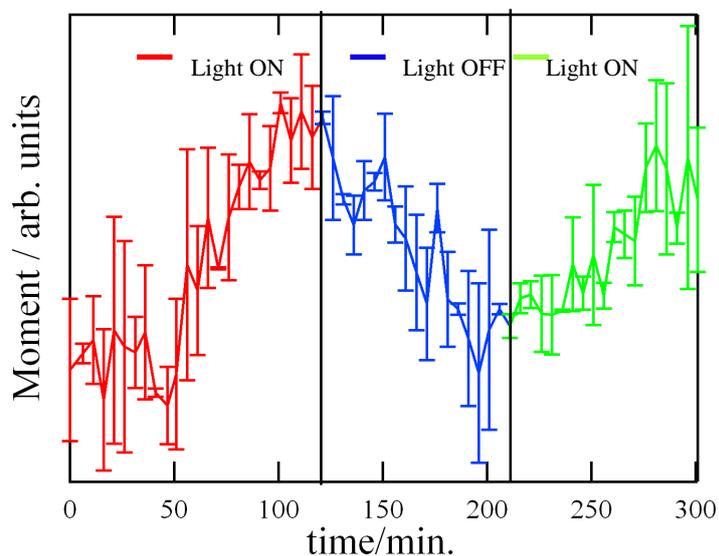


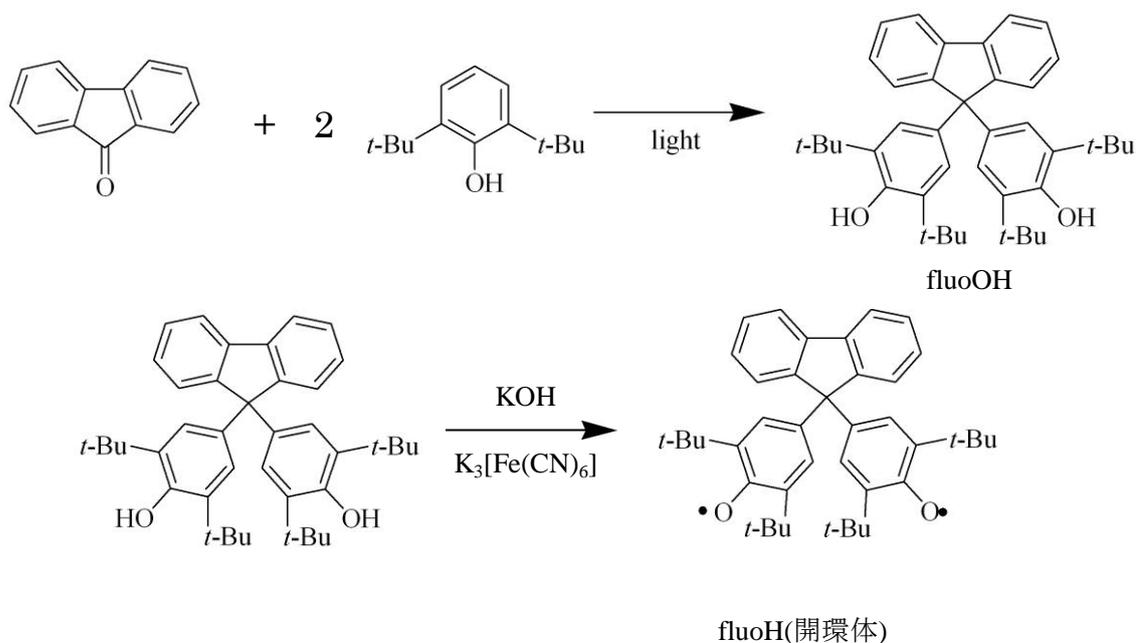
Fig. 47 dpmO の固体光照射測定 磁化率変化

このグラフを見てみると光照射に伴う磁化率の上昇、光消灯に伴う磁化率の降下の双方が確認された。また、再度光照射させることにより磁化率が上昇することも確認できた。しかし、エラーバーが非常に大きく、実測値も非常に小さかった。

**3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-trispiro(bis[2,5]cyclohexadiene-1,1':1',2''-cyclopropane-3'',9'''-fluorene)-4,4'-dione** (以下 **fluoO**(開環体))の合成

fluorenone と 2,6-di-*tert*-butylphenol を光反応装置に入れ、methanol で溶かした。これに hydrochloric acid を少量加えて、窒素バブリング光を照射して反応を行った。この時、熱による反応を抑えるために周りを氷水で冷やしながらか反応を行った。反応後、生じた黄色粉末を methanol で濾過して回収した。この回収した前駆体 4,4'-fluorene-9-ylidenebis(2,6-di-*tert*-butylphenol) (以下 **fluoOH**) を potassium ferricyanide ( $K_3[Fe(CN)_6]$ )にて酸化反応を行い、**fluoO**(開環体)を含む粉末を回収した<sup>6)</sup>。(Scheme 3)

この物質は ESR にてラジカルが存在していることが確認できたものの、ビラジカル構造が不安定であるため、再結晶ができなかった。



Scheme 3

fluoO の合成

## fluO の固体熱変化 ESR 測定

fluO の精製ができなかったため、合成後の試料をそのまま測定した。重さの測定は精密天秤で三回測定し、その平均を取り試料の重さとした。その結果 1.57 mg 用いて測定を行った。測定範囲は 200 ~ 400 K で、温度降下、温度上昇、再び温度降下の順で測定を行った。その結果は Fig. 48 ~ 50 のようになった。

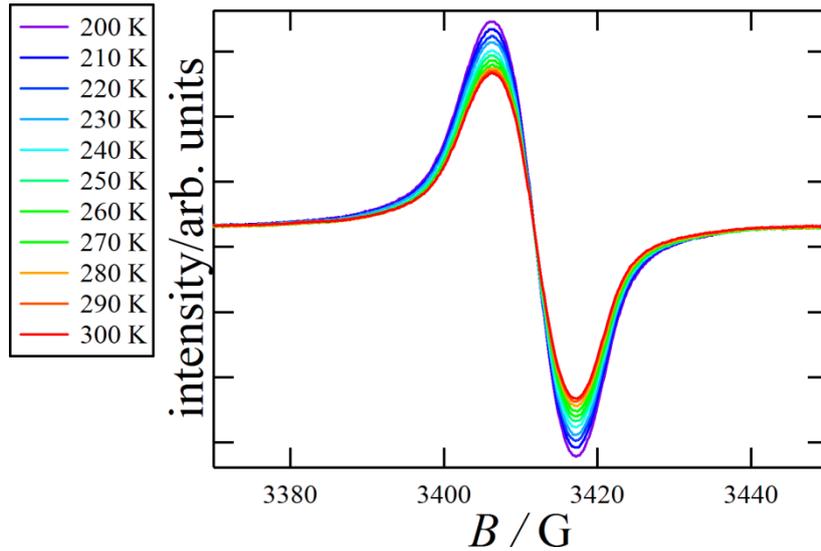


Fig. 48 fluO の固体熱変化測定 降温過程一回目

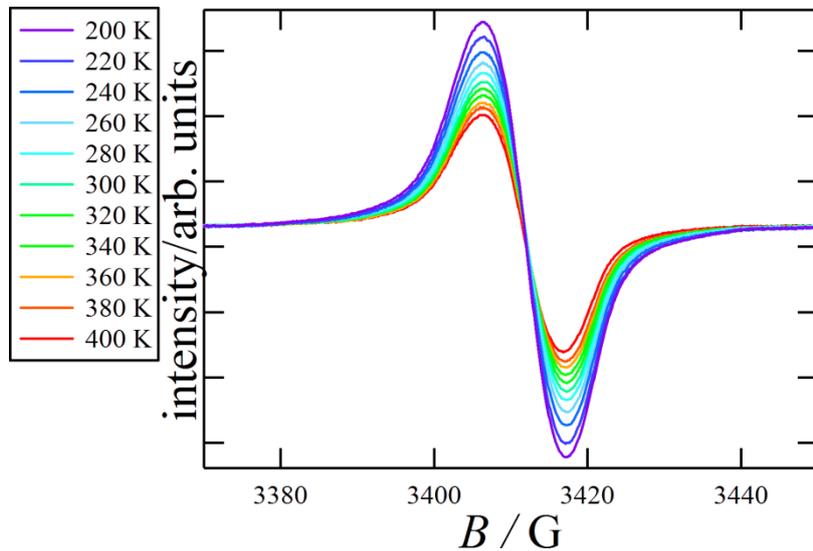


Fig. 49 fluO の固体熱変化測定 昇温過程

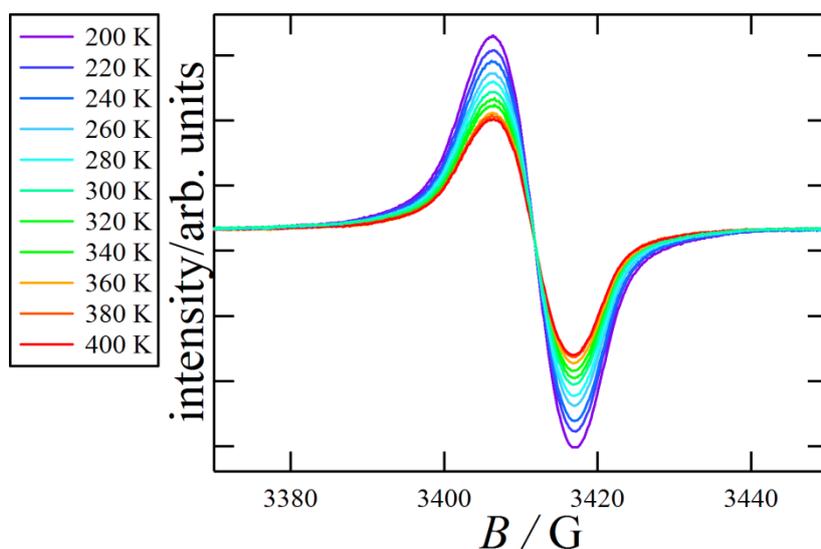


Fig. 50 fluoO の固体熱変化測定 降温過程二回目

このグラフより始めからシグナルが生じており、温度変化により多少のシグナルの変化が確認できた。これらの測定における  $g$  値とシグナルの幅は  $g = 2.0047$  及び  $\Delta H_{p-p} = 11 \text{ G}$  であった。

また、この測定におけるスピンの発生数をグラフにすると Fig. 51 のようになった。

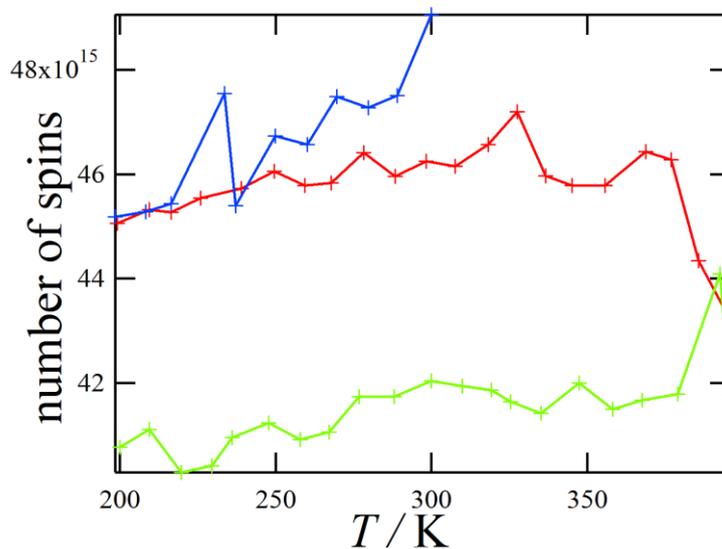


Fig. 51 fluoO の固体熱変化測定 スピン数変化

このグラフから温度変化を行うと、降温過程でも昇温過程でもスピンの数が減少していることが確認できた。

そして、このスピンの発生率を計算すると、最大で発生し得るスピンの数は濃度や測定に用いた試料の量より、

$$1.57 \text{ mg} / 572.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times N_A \times 2 = 3.30 \times 10^{18}$$

$$N_A: \quad \text{アボガドロ数}(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

となった。この時、一分子あたり 2 個ずつスピンが生じるため 2 をかけた。

これを用いて測定直後の 300 K の結果と最低値である降温過程二回目の 220 K での結果を計算すると、

測定直後(300 K)

$$(4.91 \times 10^{16}) / (3.30 \times 10^{18}) \times 100 = 1.49\%$$

最低値(降温過程二回目 220 K)

$$(4.03 \times 10^{16}) / (3.30 \times 10^{18}) \times 100 = 1.22\%$$

であった。

また、測定開始時のスピンの数を1としたとき、スピンの何倍になったかを変化率としてグラフにすると Fig. 52 のようになった。

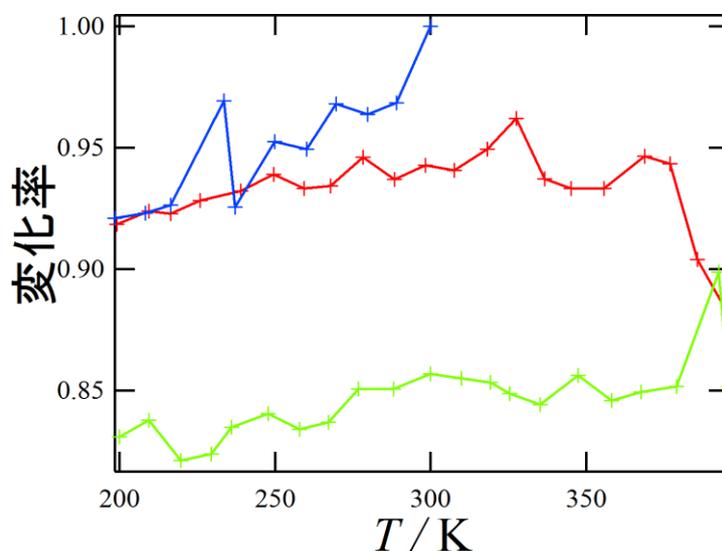


Fig. 52 fluoO の固体熱変化測定 スピン変化率

このとき、変化率は

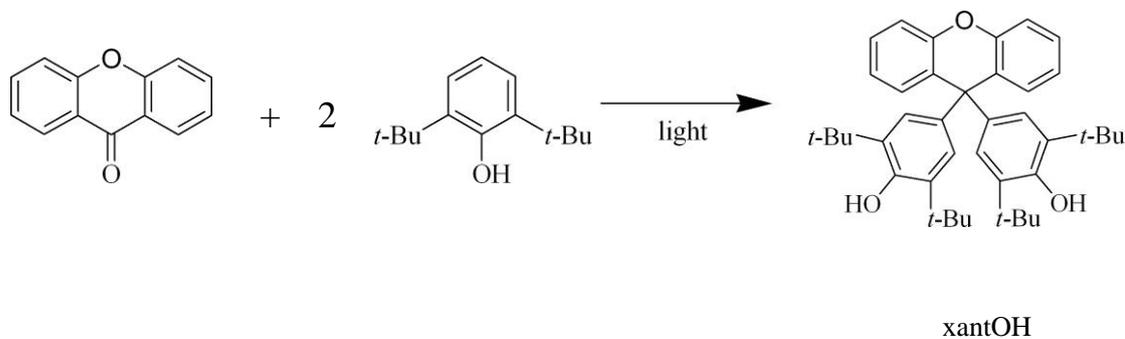
$$(\text{測定したスピン数}) / (\text{測定開始時のスピン数}) = \text{変化率}$$

とした。

この結果、始めは温度を下げていってもスピンの数が減少したが、昇温過程においては 370 K 付近までスピンの数は反化を示さなかった。そして、それ以降はスピンの数が減少していった。また、再び温度を下げていってもスピンの数が変化せず、低い値のままであり 219.7 K にて測定開始時の 0.82 倍まで減少した。このことから fluoO はシクロプロパン構造に変化した後、元のビラジカル構造に戻ることができていない不可逆な反応、またはビラジカル構造が分解し、反磁性に変化したものであると予想される。

#### 4,4'-xanthen-9-ylidenebis(2,6-di-*tert*-butylphenol) (以下 xantOH)の合成

xanthone と 2,6-di-*tert*-butylphenol を光反応装置に入れ、methanol で溶かした。これに hydrochloric acid を少量加えて、窒素バブリング光を照射して反応を行った。この時、熱による反応を抑えるために周りを氷水で冷やしながらか反応を行った。反応後、生じた薄黄色粉末を methanol で濾過して回収し、シリカゲルカラムと液体クロマトグラフィーで生成した。この物質の酸化を行うと、薄緑色の粉末を得ることができた。この色はピラジカルが生じていると考えられるが、白色の粉末と混ざっているようになっており、かつ再結晶は上手くいっていないため、詳細は分からなかった。(Scheme 4)



Scheme 4

xantOH の合成

## 理論計算

Chem3D を用いて理論計算を行った。方法は、MOPAC の PM3 法にて各物質の Heat of formation を用いて構造最適化を行い求めた。計算を行った対象は ninhO (開環体)、ninhO (閉環体)、dpmO (開環体)、dpmO (閉環体)、fluoO (開環体)、fluoO (閉環体)、xantO (開環体)、xantO (閉環体)の八個について行った。この時、各構造においてラジカル化する酸素の向きにより結果が大きく異なった。今回、閉環体では Heat of formation での結果が低く、かつ結合性軌道が確認できるものを採用した。また、開環型はベンゼン環の構造にゆがみが無く、平面性を維持している結果を用いた。その結果は Table 1 のようになった。

Table 1 各構造の計算結果

計算した構造名	Heat of formation (kcal/mol)	開環体と閉環体の差 (kcal/mol)
ninhO (開環体)	-37.86474	46.33073
ninhO (閉環体)	-84.19547	
dpmO (開環体)	55.87576	56.43146
dpmO (閉環体)	-0.55570	
fluoO (開環体)	55.73822	48.11103
fluoO (閉環体)	7.62719	
xantO (開環体)	38.04512	54.91307
xantO (閉環体)	-16.86795	

この結果より、全ての構造において閉環体の方が安定性が高いことが確認できた。この結果から開環体と閉環体で平衡状態になった際、より安定である構造に傾く可能性が高いと予想される。また、開環体と閉環体の差から、dpmO と ninhO では ninhO の方が構造間での差が小さく、dpmO よりも変化しやすいと考えられる。この事は溶液、固体それぞれの熱変化 ESR 測定の結果からも確認できる。しかし、fluoO と xantO は計算においては閉環体が安定という結果が得られたが、実際に酸化した時には緑色の粉末が得られている。また、fluoO については ESR 測定でシグナルが得られるなど、開環体である可能性が高い。そのため、計算と実際とは異なる結果となった。

構造最適化の際、キノンの歪みの有無や酸素の向きにより Heat of formation の値や HOMO が変化した。そのパターンは四つあり、(1) 酸素が両方外側に向く場合、(2)酸素が両方内側に向く場合、(3)酸素が内側と外側に一つずつ向く場合、そして(4)キノンの歪みがない場合であった。

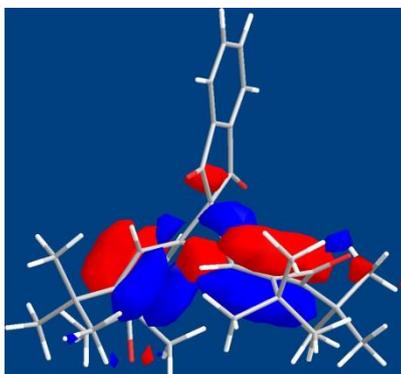
今回の結果では、それぞれの閉環体は、ninhO は酸素が内側と外側に一つずつ、dpmO、fluoO、xantO は両方内側が安定かつ HOMO にて炭素間の結合を確認できた。このとき、fluoO と xantO は酸素が内側と外側に一つずつ向く場合が再安定であったが HOMO を確認すると、

キノンの間ではなく、キノンと骨格(fluoO ならば fluorene 骨格、xantO ならば xanthene 骨格)に軌道があるものが最も安定であった。この結合が確認できなかった時の Heat of formation の値は fluoO が 7.12711 kcal/mol 、 xantO が -22.46507 kcal/mol であった。

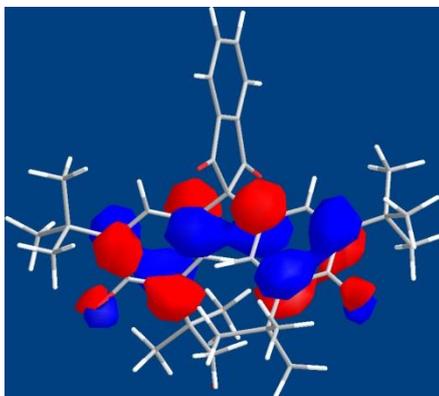
開環体にもラジカル酸素の向きにより結果は異なっていた。今回はすべての構造で確認でき、軌道の形が一致したベンゼン環が歪んでいないものを用いた。他のベンゼン環が歪んだ構造の方が Heat of formation の値は低く、安定である事が多かったがこれらの結果はラジカルと骨格との間に軌道があるものや閉環体と同じ軌道であった。fluoO や xantO これらの軌道を考慮すると開環体の方が安定であった。そのため、実際にはベンゼン環が自由に形を変えることにより安定化していると考えられる。

今回表に用いた計算結果での軌道は Fig. 53 のようになった。

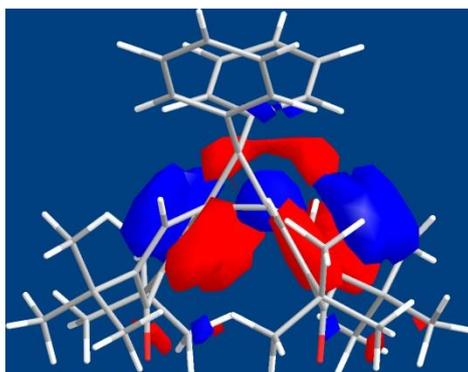
この結果、閉環体はキノンであり二重結合の存在する箇所と炭素間に存在する結合箇所に軌道が大きく分布していることが確認できた。それに対し、開環体はラジカルが結合している炭素を中心に考えると、ラジカル酸素上とオルト位とパラ位の炭素上に軌道が分布していた。この時、全ての構造でラジカルが結合しているベンゼン環が傾いており、左右二つの軌道が重なり合う、あるいはかなり近くになっていることが確認できた。この事から、開環体から閉環体になる際はベンゼン環が回転することにより軌道の重なり増加し、結合が生じているものでありと考察できる。



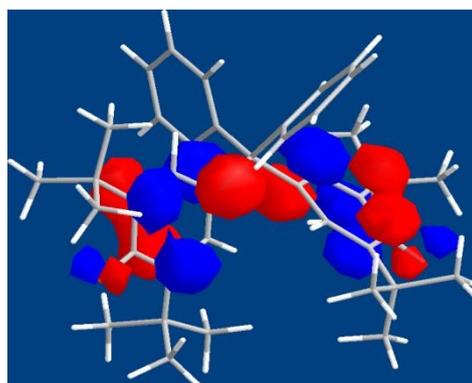
ninO (閉環体)の HOMO



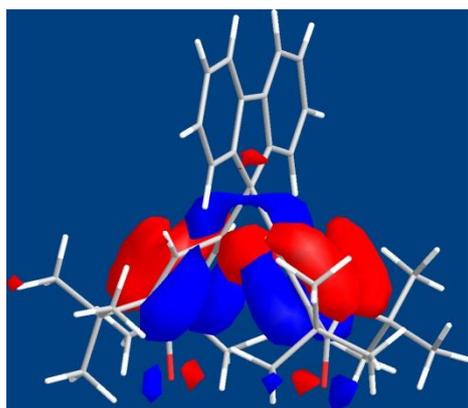
ninO (開環体) の HOMO



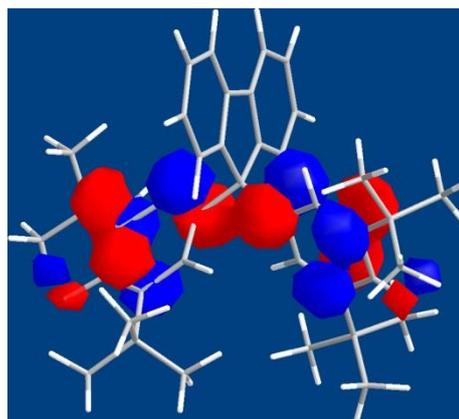
dpmO (閉環体)の HOMO



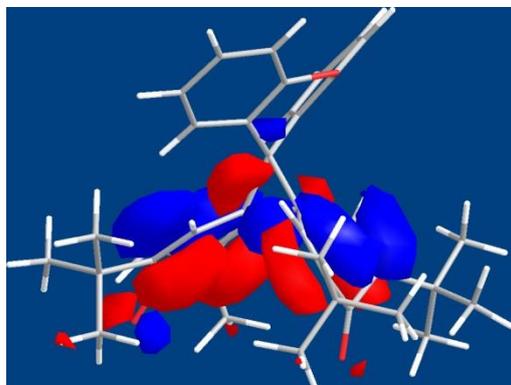
dpmO (開環体)の HOMO



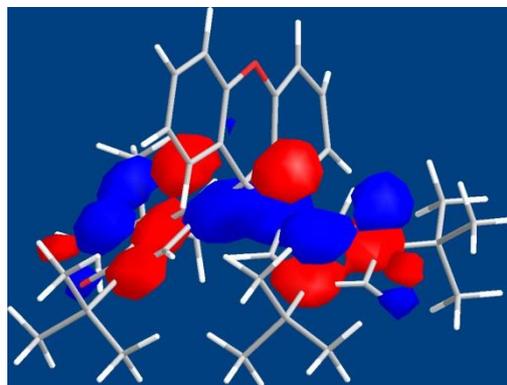
fluoO (閉環体)の HOMO-1



fluoO (開環体)の HOMO



xantO (閉環体)の HOMO-1



xantO (開環体)の HOMO

Fig. 53 各構造の構造最適化結果及び軌道の種類

## 第三章 考察

## 考察

ninhO は ESR での溶液熱変化測定の結果より、温度による反磁性から常磁性への変化が生じていることが確認できた。また、温度降下に伴うスピン数の減少から逆方向である常磁性から反磁性への変化も生じていると考えられる。この時、二回目の温度降下の際にスピンが残ってしまった原因としては ninhydrin 骨格とラジカルとの結合が切れたことによる不可逆的な常磁性物質の発生が原因であると考えられる。

dpmO に関しては ESR での溶液熱変化測定及び溶液光照射測定から、反磁性から常磁性への変化と逆方向である常磁性から反磁性への変化の双方が生じていることが確認できた。固体測定についても SQUID 測定より同様の変化が生じていることが確認された。しかし、ESR 測定において ninhO と同様に変化後に元の状態には完全には戻らず、スピンが残ってしまうことが確認できた。そのことから、dpmO においても diphenylmethane 骨格とラジカルとの間の結合が切れ、常磁性物質が生じてしまっていると考えられる。

ESR での溶液熱変化測定についてこの二つの物質の結果を比較してみると、ninhO の方が dpmO に比べて高い温度でスピンの発生していることがわかる。また、スピンの発生率についても双方 0.1%未満という低い値ではあったものの ninhO は 0.019%、dpmO は 0.0028% と約 6.8 倍も ninhO の方が大きかった。

このことを X 線結晶構造解析の結果と比較してみると、前駆体である OH 体における酸化した際に結合する炭素間距離は、ninhOH は 2.573 Å、dpmOH は 2.542 Å であった。また、シクロプロパン構造での新たに生じた結合長は、それぞれ、ninhO が 1.596 Å、dpmO が 1.666 Å であった。この炭素間距離とシクロプロパンを形成する中心炭素とそれぞれの骨格の炭素が成す角(表中 角 A)、中心炭素と結合が生じる炭素が成す角 (表中 角 B)、そして酸化する前と後の数値を比較したものを表でまとめると Table 2 のようになった。

Table 2 各構造のパラメータ及びその差

	炭素間距離 (Å)	距離の差 (Å)	角 A (deg.)	角 A の差 (deg.)	角 B (deg.)	角 B の差 (deg.)
ninhOH	2.573(4)	-0.978	100.9(2)	4.8	113.5(2)	-52.2
ninhO <sup>1)</sup>	1.595(7) <sup>1)</sup>		105.7(6) <sup>1)</sup>		61.3(4) <sup>1)</sup>	
dpmOH	2.542(5)	-0.874	110.0(2)	0.2	109.9(2)	-43.59
dpmO	1.668(4)		110.2(3)		66.31(18)	

この結果を見てみると **nihydrin** 骨格の方が **diphenylmethane** 骨格よりも炭素間距離の変化が大きいことが確認できる。この事から、**diphenylmethane** 骨格の結合長の方が長く、切れやすいためより低い温度で結合が切れたと考えられ、ESR の熱変化測定の結果と一致した。

また、各骨格と中心炭素のなす角についてみてみると、**diphenylmethane** 骨格はほとんど変化していないのに対し、**nihydrin** 骨格は角度が広がっていることが確認できる。私は研究開始時、骨格の形が炭素間距離の変化をあたえ、より構造の自由度の高い方が変化が大きく、炭素間距離に変化が生じると考えていた。しかし、今回の結果を見てみると、自由度の低い **nihydrin** 骨格の方が構造の変化が大きいことが確認できた。その理由として、**diphenylmethane** 骨格は自由度が高過ぎたため、エネルギー的に安定な構造をとり続けてしまい、シクロプロパンの構造変化と連動しなかったと考えられる。

しかし、**nihydrin** 骨格はすべての ESR 測定において急峻な変化は確認できず、スイッチング材料には適していないと考えられる。それに対し、**diphenylmethane** 骨格は溶液状態で光により急峻な変化を示した。この事から、**dpmO** は光によるスイッチング材料に用いることができる可能性を示した。

理論計算の結果を見てみると、**nihydrin** 骨格、**diphenylmethane** 骨格双方ともに閉環体安定である事が確認でき、実際の結果と一致した。それに対し、**fluO** と **xantO** 今回採用した結果では閉環体が安定であると実際とは異なるものとなった。その理由として、今回採用した結果はキノン同士、ラジカル同士で軌道があるかを中心にみている。二つの構造ではキノンと骨格またはラジカルと骨格での軌道があるものが安定であることが確認できた。また、開環体ではベンゼン環の歪みがほぼない構造においてベンゼン環が捻じれて軌道の重なりや接近が確認できた。その為、ビラジカル構造からシクロプロパン構造に変化する際にはこのベンゼン環の捻じれによる軌道の重なりから結合が生じていると考えられる。この開環体に関してもベンゼン環の歪みにより **Heat of formation** の値が低く、安定化するものが多かった。しかし、軌道を見てみると閉環体と同じ軌道を持つものやキノン同士、ラジカル同士だけでなく、骨格も含めた軌道により安定化が生じるものであった。特に **fluO** と **xantO** は骨格も含めた軌道により安定化により閉環体よりも開環体の方が低い値となっていた。そのため、実際にはこの二つではキノン同士、ラジカル同士だけでなく、骨格も含めた軌道により安定化が生じることにより、開環体であるビラジカル構造が安定化していると考えられる。これらのことから、理論計算ではキノンやベンゼン環の歪みにより構造が自由に変化することが確認でき、構造の安定化に関わると考えられる。

## 第四章 まとめ

## まとめ

ninhOH と dpmOH の酸化を行い、シクロプロパン構造を持つ ninhO と dpmO の合成を行った。これらのシクロプロパン構造を熱変化や光照射などの外部刺激を加えた結果、ninhO では熱による常磁性-反磁性の可逆的な変化、dpmO においては熱と光の両方で常磁性-反磁性の可逆的な変化が観測された。

このことから ninhO と dpmO は外部刺激によりシクロプロパン構造とビラジカル構造の二つの構造に変化していることが確認された。

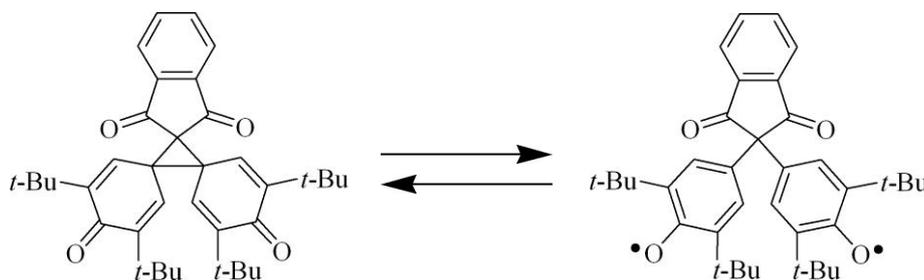


Fig. 54 ninhO の外部刺激による構造変化

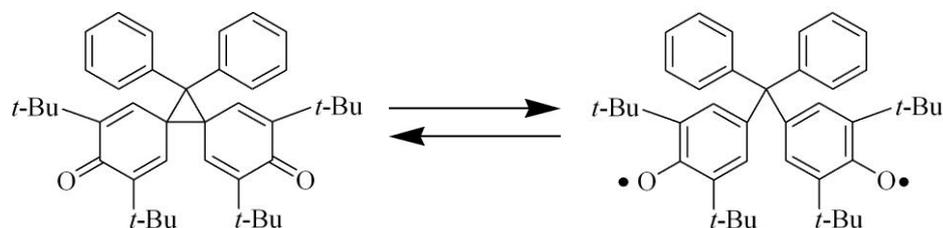


Fig. 55 dpmO の外部刺激による構造変化

また、ビラジカルの発生率は双方ともに 0.1%未満と非常に低い値であった。また、発生率、変化率を ninhO と dpmO とを比較すると ninhO の方がラジカルが発生しやすいことが確認できた。しかし、ninhO の変化は全てなだらかな変化でありスイッチング材料としては適さないことが判った。それに対し、dpmO は溶液の光照射測定にて急峻な変化を示していた。実際の測定では、光を付けた状態から光を消すことによりスピンの数が 0.39 倍に減少し、再び光を照射することにより 2.5 倍にスピンの数が上昇した。また、熱変化測定では dpmO は 330 K 付近からスピンが大きく上昇していたのに対し ninhO は 350 K 付近から上昇していた。このことから、dpmO の方がより低い温度で構造が変化していることが確認でき、X 線構造解析の結果と一致した。

さらに、理論計算の結果から ninhO と dpmO が閉環体が安定である事が確認できた。ま

た、開環体の計算結果からベンゼン環の捻じれにより軌道の重なりが生じ、軌道が形成されることが示唆される結果を得ることができた。また、fluoO や xantO はキノン同士やラジカル同士の軌道だけでなく、骨格も含めた軌道により構造が安定化していると考えられる結果を得られた。

このことから、シクロプロパン構造とビラジカル構造の間での構造変化は分子骨格から大きな影響を受けていると予想され、構造の自由度を調整し、閉環体と開環体との安定性を調整することによりラジカルの発生挙動を制御できる可能性が確認できた。

# 第五章 実験の部

## 実験装置について

### [核磁気共鳴分光測定]

サンプルを試薬メーカーより購入した各種重溶媒に溶解させ、ガラス製サンプルチューブを用い 500 MHz 超伝導フーリエ変換 NMR(日本電子株式会社製 ECA-500)を使用し、室温で測定を行った。

### [質量分析測定]

サンプルを methanol に溶解させ、ESI-TOF 型質量分析装置(Electron spray ionization - Time of flight)(日本電子株式会社製 JMS-T100AccuTOF)を用いて測定を行った。

### [磁化率測定]

磁気測定は超伝導量子干渉型磁束計(Quantum Design 社製 MPMS-XL7)を使用して測定した。熱変化測定ではサンプルを日本薬局製ゼラチンカプセルに詰めて測定を行い、空のカプセルの測定結果をバックグラウンドとして処理した。光照射測定ではセロテープに試料をつけ、そこに光ファイバーで導入した光を当てて測定を行い、何もついてないセロテープでの測定結果をバックグラウンドとして処理した。

### [単結晶 X 線構造解析]

株式会社リガク製イメージングプレート単結晶自動 X 線構造解析装置 Rapid R-AXIS を使用し、ターゲットには Mo( $K\alpha$ : $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )を使用した。構造解析には株式会社リガク製 CRYSTALSTRUCTURE プログラムを使用した。

### [赤外光吸収スペクトル測定]

Thermo Scientific 社製 Nicolet 6700 にて、固体サンプルをダイヤモンドセルを用いた ATR(Attenuated Total Reflection)法にて測定した。

### [電子スピン共鳴分光測定]

試料を各種溶媒に溶解させ、石英チューブを用い、窒素ガスでバブリングを行ったのち、Bruker 社製 ELEXSYS を用いて測定した。測定際、条件を統一するために常に液体窒素による温度コントローラーを装着し、キャビティーは円筒キャビティーを用いた。

スピン定量は装置にあるプログラムを用いて計算した。方法としては測定シグナルを二回積分を行い、その値と各種パラメータの値を基に計算を行った。

[紫外可視吸収スペクトル]

トルエンに溶かした溶液試料をニッポンテクノクラスタ株式会社の NanoPhotometer(Version 7122 V2. 2. 3)を用いて測定した。測定範囲は波長 200 ~ 800 nm で行った。

[理論計算]

Cambridge Soft Corporation の Chem 3D Ultra (Ver. 8.0)内の MOPAC (Molecular Orbital PACKage)の PM3 法を用いて行った。PM3 で構造最適化を行い、RHF の SCF エネルギーを求めた。

[光反応装置]

反応にはアリオン社製高圧水銀ランプ AHH400S を使用した。反応装置は図のように組み立てた。

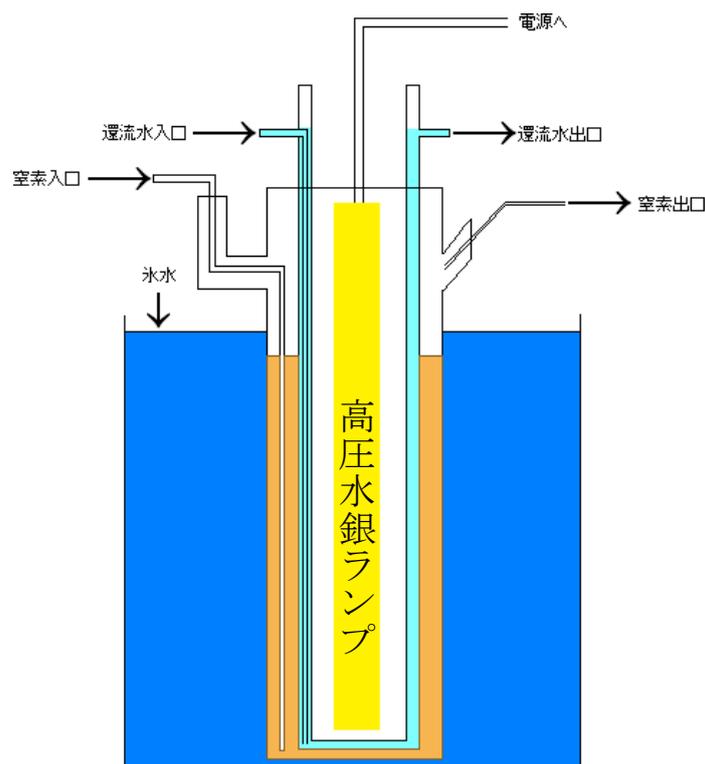
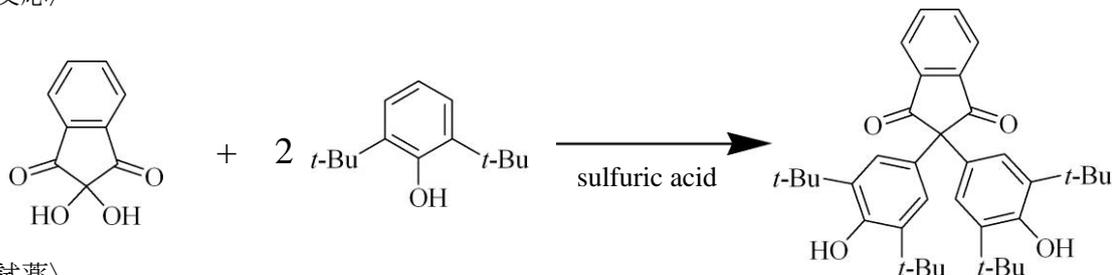


Fig. 56 光反応装置概略図(反応試料はオレンジ色の部分)

## 実験の部

2,2-di(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)indan-1,3-dione (以下 ninhOH)の合成<sup>4)</sup>

〈反応〉



〈試薬〉

・ ninhydrin	(Mol. Wt. 178.1)	0.36 g	2.1 mmol
・ 2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	(Mol. Wt. 206.3)	0.90 g	4.4 mmol
・ acetic acid	(Mol. Wt. 178.1, Assay 99.9%)	2.0 mL	
・ sulfuric acid	(Mol. Wt. 178.1, Assay 95.0%)	10 滴	

〈実験内容〉

- ・ ninhydrin と 2,6-di-*tert*-butylphenol を 50 mL 三口フラスコに入れ、acetic acid で溶かした。
- ・ 攪拌しつつ sulfuric acid を一滴ずつ滴下した。すると、すぐに赤色に変化した。
- ・ シリカゲルプレートで TLC チェックをした。展開溶媒は dichloromethane を用いた。上から反応物、2,6-di-*tert*-butylphenol、ninhydrin。



- ・ 温度を 50 °C にセットして、19 h 反応させた。
- ・ 攪拌を止め、反応物を室温に戻してから 20 mL の飽和塩化アンモニウム水溶液に中身を出し、diethyl ether で分液した。
- ・ sodium sulfate で脱水、濾過をし、濾液を濃縮した。
- ・ シリカゲルプレートで TLC チェックをした。展開溶媒は dichloromethane : *n*-hexane = 4 : 1 溶液で行った。上から反応物、2,6-di-*tert*-butylphenol、ninhydrin。



- ・ シリカゲルカラムで R<sub>f</sub> 値 0.80 を分けとった。

収量 0.82 g (1.5 mmol、黄色粉末)

収率 74%

m.p. = 183-184 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ 8.69 (dd, 2H, Ar-H), 7.71 (dd, 2H, Ar-H), 7.04 (s, 4H, Ar-H), 5.17 (s, 2H, OH), 1.33 (s, 36H, *t*-Bu)

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

201.01, 153.26, 142.06, 135.75, 135.63, 128.38, 125.61, 123.98, 67.36, 34.45, 30.18.

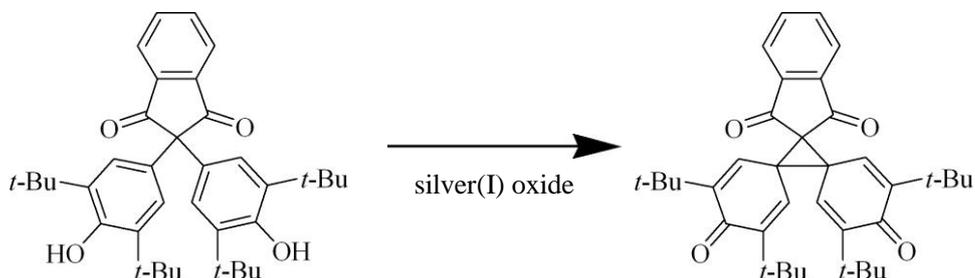
MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 577.39 (C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>).

IR (neat; ATR)

3625, 3602, 2956, 2871, 1741, 1703, 1594, 1433, 1390, 1360, 1327, 1255, 1238, 1210, 1157, 1119, 1099, 1026, 921, 887, 857, 816, 776, 700, 655, 622, 599, 575, 542, 500, 460, 408 cm<sup>-1</sup>.

## ninhOH の酸化

〈反応〉



〈試薬〉

• ninhOH	(Mol. Wt. 554.8)	0.055 g	0.098 mmol
• silver(I) nitrate	(Mol. Wt. 169.9)	1.3 g	2.0 mmol
• sodium hydroxide	(Mol. Wt. 39.99)	0.37 g	2.0 mmol

〈実験内容〉

- silver(I) nitrate と sodium hydroxide を量り取り、それぞれを 10 mL 程度の蒸留水に溶かした。
- silver(I) nitrate 水溶液を攪拌している状態で sodium hydroxide 水溶液を一気に加え、1 h 攪拌した。
- 生じた silver(I) oxide を濾過して回収した。その際、蒸留水、methanol、diethyl ether の順で洗浄を行った。
- ninhOH を chloroform 5 mL に溶かし、magnesium sulfate をスパチュラー杯加えた。
- silver(I) oxide を 0.1877 g を ninhOH 溶液に加えた。
- 窒素バブリングをして密閉し、5 h 攪拌した。
- 濾紙に magnesium sulfate を敷いた状態でろ過を行い、silver(I) oxide を取り除いた。
- 窒素バブリングし、密封して冷凍庫で保存した。
- 液体クロマトグラフィーで分けとった。

収量 0.026 g (0.047 mmol、薄黄色粉末)

収率 48%

m.p. = 178-180 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ 8.84 (s, 4H, Ar-H), 7.98 (dd, 2H, Ar-H), 7.84 (dd, 2H, Ar-H), 1.28 (s, 36H, *t*-Bu)

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, room temp.)

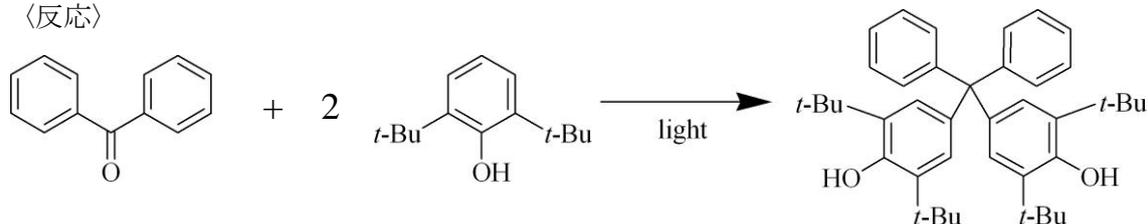
δ 141.98, 136.10, 123.43, 36.04, 29.47.

UV-Vis (toluene 溶液):

239, 276, 330 nm

4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyltetraphenylmethane(以下 dpmOH)の合成<sup>5)</sup>

〈反応〉



〈試薬〉

• benzophenone	(Mol. Wt. 182.2)	4.2 g	23 mmol
• 2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	(Mol. Wt. 206.3)	2.9 g	14 mmol

〈実験内容〉

- 2,6-di-*tert*-butylphenol を光反応装置に入れ methanol 55 mL、hydrochloric acid (Assay35.0~37.0% (m / m)) 0.1 mL を加え、30 min.ほど窒素バブリングをした。
- 窒素を流した状態のまま benzophenone を全体の 1/3 (約 1.4 g)ほど光反応装置に加えて、methanol に溶けたことを確認して水銀灯にて光照射をした。
- 1 h 後、さらに 1/3 (約 1.4 g)の benzophenone を加えた。
- さらに 1 h 後、残りの 1/3 (約 1.4 g)の benzophenone を加えた。
- さらに 1.5 h 照射した後にスイッチを切り、溶媒が減っていたため、methanol を 50 mL、hydrochloric acid (Assay35.0~37.0% (m / m)) 0.1 mL 追加した。
- アルミホイルを反応装置に巻き、さらに 6 h 光照射した。
- 反応容器の底に白色粉末が生じていたため、光照射を止めた。
- 白色粉末を methanol で濾過した。

収量 0.8160 g (1.472 mmol、白色粉末)

収率 73.6 %

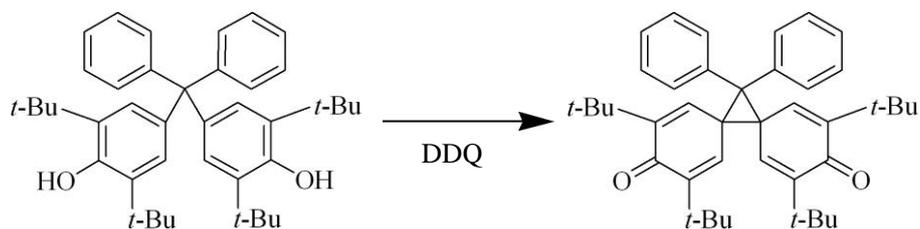
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ7.24 - 7.19 (m, 8H, Ar-H), 7.15 (t, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 4H, Ar-H), 5.03 (s, 2H, OH), 1.28 (s, 36H, *t*-Bu)

MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 599.44 (C<sub>41</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup>).

## dphOH の酸化<sup>7)</sup>

〈反応〉



〈試薬〉

- |  |                  |        |           |
|--|------------------|--------|-----------|
| • dpmOH  | (Mol. Wt. 574.4) | 0.29 g | 0.50 mmol |
| • 2,3-dichloro-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzoquinone | (Mol. Wt. 227.0) | 0.12 g | 0.52 mmol |

〈実験内容〉

- methanol 5 mL に dpmOH と DDQ を加えて 6 h 攪拌した。
- methanol 溶液を吸引濾過して粉末固体を分け取った。
- 真空引きをし、乾燥させるとオレンジ色の粉末固体を得た。

収量 0.27 g (0.47 mmol, オレンジ色の粉末固体)

収率 94 %

m.p. = 231-232 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ 7.38 (d, 4H, Ar-H), 7.31 (t, 4H, Ar-H), 7.24 (t, 2H, Ar-H), 6.63 (s, 4H, Ar-H), 1.18 (s, 36H, *t*-Bu)

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ 185.02, 148.86, 140.60, 129.59, 128.72, 127.86, 65.13, 35.57, 29.39.

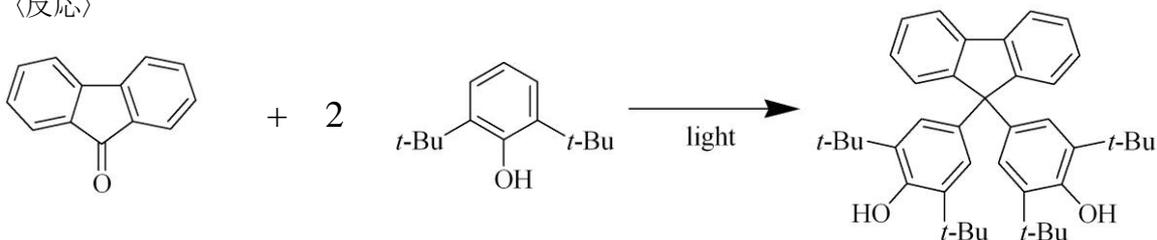
MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z*: 597.46 (C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup>).

UV-vis (toluene 溶液):

225, 245, 279 nm

4,4'-fluoren-9-ylidenebis(2,6-di-*tert*-butylphenol) (以下 fluoOH)の光反応

〈反応〉



〈試薬〉

• fluorenone	(Mol. Wt. 180.2)	3.6 g	20 mmol
• 2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	(Mol. Wt. 206.3)	9.1 g	44 mmol

〈実験内容〉

- 2,6-di-*tert*-butylphenol と fluorenone を methanol 200 ml に溶かし、光反応装置に入れた。
- hydrochloric acid (Assay35.0~37.0% (m / m))を 0.1 mL 程加えて窒素バブリングを開始した。
- 窒素バブリングをしながら光反応を 16 h 行った。
- 反応容器中に沈殿が生じていたため、光照射を止め、濾過して黄色固体を回収した。
- 濾液も濃縮して、生じた固体を回収した。
- 回収した固体をシリカゲルカラムで分けとった。
- 液体クロマトグラフィーで生成した。

収量 3.3 g (5.7 mmol)

収率 29%

m.p. = 231-232 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ 7.73 (d, 2H, Ar-H), 7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.24 (t, 2H, Ar-H), 6.92 (s, 4H, Ar-H), 5.00 (s, 2H, OH), 1.28 (s, 36H, *t*-Bu)

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ 152.94, 152.06, 137.86, 129.59, 129.03, 128.72, 128.22, 127.86, 65.13, 53.49, 35.57, 29.39.

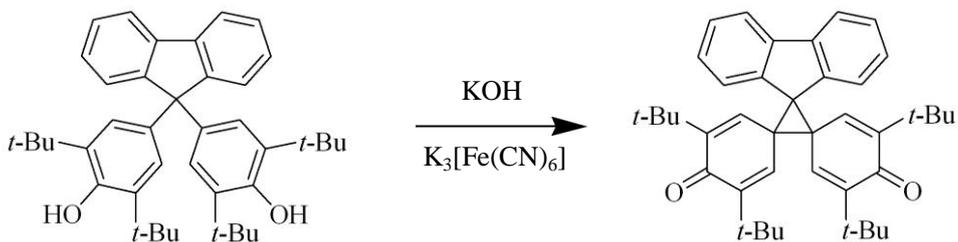
MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z*: 597.46 (C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup>).

IR (neat; ATR)

3626, 2952, 1432, 1314, 1235, 1210, 1148, 1121, 759, 752, 734, 670, 651, 615 cm<sup>-1</sup>.

## fluoOH の酸化<sup>6)</sup>

〈反応〉



〈試薬〉

• fluoOH	(Mol. Wt. 574.38)	0.29 g	0.50 mmol
• potassium ferricyanide( $K_3[Fe(CN)_6]$ )	(Mol. Wt. 329.24)	0.99 g	3.0 mmol
• potassium hydroxide	(Mol. Wt. 56.106)	0.16 g	2.9 mmol

〈実験内容〉

- fluoOH を量り取って、100 mL の三口フラスコに入れた。
- $K_3[Fe(CN)_6]$  と potassium hydroxide を量り取り、サンプル管に入れた。
- $K_3[Fe(CN)_6]$  を入れたサンプル管に蒸留水 12 mL を入れ、 $K_3[Fe(CN)_6]$  と potassium hydroxide を完全に溶かし、窒素バブリングを 30 min. くらい行った。
- 三口フラスコを窒素置換した。
- 三口フラスコに diethyl ether 10 mL をセプタムからシリンジを用いて加えた。
- 三口フラスコに先ほど作った  $K_3[Fe(CN)_6]$  水溶液をセプタムからシリンジを用いて加えた。
- 攪拌を 7 h 行った。
- 攪拌を止め、セプタムを外して上澄みの diethyl ether 層を回収した。
- magnesium sulfate を用いて脱水し、濾過して濾液を回収した。
- 濾液を濃縮した。すると、オイル混じりの緑色の固体が生じた。
- *n*-hexane で洗浄した。すると、濃緑色固体が生じた。
- 生じた固体を濾過して回収した。

収量 0.23 g (0.41 mmol)

収率 82%

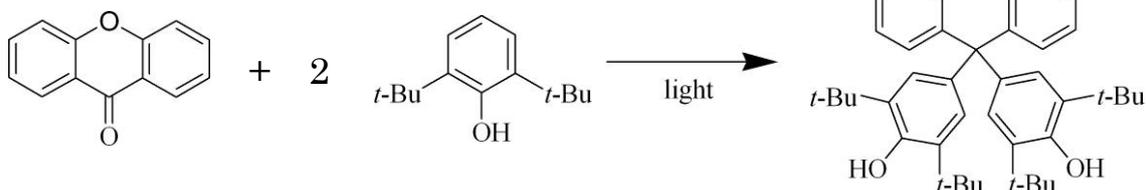
$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )

MS ( $ESI^+$ , MeOH) *m/z* :

4,4'-xanthen-9-ylidenebis(2,6-di-*tert*-butylphenol) (以下 xantOH)の光合成

〈反応〉

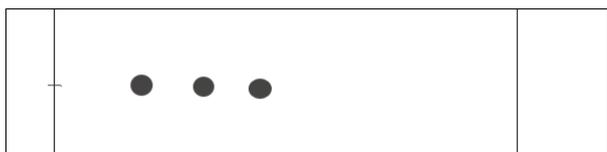


〈試薬〉

• xanthone	(Mol. Wt. 196.2)	2.0 g	10 mmol
• 2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	(Mol. Wt. 206.3)	4.6 g	22 mmol

〈実験内容〉

- 2,6-di-*tert*-butylphenol と hydrochloric acid を methanol 100 ml に溶かし、光反応装置に入れた。
- xanthone を 1/3 くらい(約 0.67 g)とり methanol 約 20 ml に溶かし、反応装置に加えた。
- 光反応装置のスイッチを入れ、1 h おきに残りの xanthone を 1/3(約 0.67 g)ずつ加えた。
- 光反応を合計 18 h 行った。
- 沈殿が生じていたため反応を終了した。
- 反応溶液を濃縮した。
- 濃縮した反応物を methanol で洗浄、濾過した。
- magnesium sulfate 脱水を行い、濾過した。
- シリカゲルプレートで TLC チェックをした。展開溶媒は *n*-hexane: dichloromethane = 9 : 1 で行った。



R<sub>f</sub><sub>1</sub> = 0.39(蛍光)、R<sub>f</sub><sub>2</sub> = 0.28、R<sub>f</sub><sub>3</sub> = 0.17(xanthone は 0.05、2,6-di-*tert*-butylphenol は 0.73)

- シリカゲルカラムで R<sub>f</sub><sub>3</sub> を分け取った。
- 液体クロマトグラフィーを用いて精製した。

収量 1.018 g (1.724 mmol)

収率 17 %

m.p. = 280 ~ 282 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ 7.22 (t, 2H, Ar-H), 7.13 (d, 2H, Ar-H), 7.01 (t, 2H, Ar-H), 6.90 (d, 2H, Ar-H), 6.67 (s, 4H, Ar-H), 5.07 (s, 2H, OH), 1.26 (s, 36H, *t*-Bu)

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  152.47, 151.82, 136.68, 134.52, 131.17, 130.11, 127.25, 126.81, 122.26, 116.10, 53.95, 34.34, 30.27

MS ( $\text{ESI}^+$ , MeOH)  $m/z$  : 613.40 ( $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{O}_3 + \text{Na}^+$ ).

IR (neat; ATR)

3627, 2953, 2868, 1599, 1473, 1434, 1360, 1316, 1303, 1281, 1236, 1208, 1208, 1151, 1119, 1093, 1041, 885, 755, 652, 523  $\text{cm}^{-1}$ .

## 参考文献

- 1) 森下 康彦 修士論文 電気通信大学(2006).
- 2) M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, M. Kinoshita, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 746.
- 3) T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4238.
- 4) S. Kiyohara, H. Ishizuka, H. Wakabayashi, H. Miyamae, M. Kamazumi, T. Kato, K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6877.
- 5) H. D. Becker, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2115.
- 6) E. A. Chandross, R. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 117
- 7) H. D. Becker, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 1203.
- 8) 理科年表国立天文台編, 丸善, p.487, (2009)
- 9) F. Toda, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1377.
- 10) G. Kaupp, J. Boy, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, 36, 48.
- 11) M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 22, 757.
- 12) B. Kahr, D. van Engen, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8305.

## 謝辞

本研究を行うにあたって、非常にやりがいのある研究課題と、逐一論理的で的確なアドバイスを頂いた石田尚行先生には厚く御礼申し上げます。

研究に携わるものとして知らなければならない常識や基礎のご指導など、様々な面でお世話になりました当研究室の先輩である、井田由美氏、金野拓也氏、本間雄太氏、村上里奈氏、金友拓哉氏、北田昇雄氏、野澤 明氏に感謝申し上げます。

苦楽を共に過ごした同輩である、餅田直剛氏、山崎 優氏、吉田瑞生氏に感謝申し上げます。

また、様々な事を気付かさされ、助けられることも多かった後輩である利根川朝人氏、川上日向子氏、中村健志氏、吉武 徹氏、大場翔平氏、押野 新氏、亀山響介氏、桑原潤一氏に感謝申し上げます。

最後に、いつでも味方でいてくれた家族に感謝します。

この大学で様々なことを学べたことに誇りを感じています。

6年間ありがとうございました。