

北里大学大学院理学研究科

平成 27 年度博士論文

酸化還元活性な $\pi$ 共役分子からなる新規大環状化合物の  
効率的合成および性質

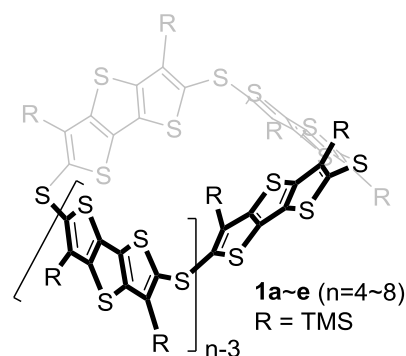
井上 亮太 (DS-12901)

指導教授 分子機能化学 真崎 康博



酸化還元活性な $\pi$ 共役分子からなる新規大環状化合物の  
効率的合成および性質  
分子科学専攻 分子機能化学  
DS-12901 井上 亮太

【緒言】近年、シクロパラフェニレン(CPP)をはじめとする三次元環状オリゴアレーン類が、曲面状の共役系や大きな内部空孔を有する等の特徴から盛んに研究されている。一方でベンゼン環以外の芳香環、例えば容易な電子授受が期待できるチオフェン環を用いた同様の三次元環状分子は、その酸化還元挙動や電子物性が興味深いものの報告例は少ない。我々は、ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンを硫黄原子で架橋した大環状化合物 **1** を合成し、それらの構造や酸化還元特性、包接能について調査した。

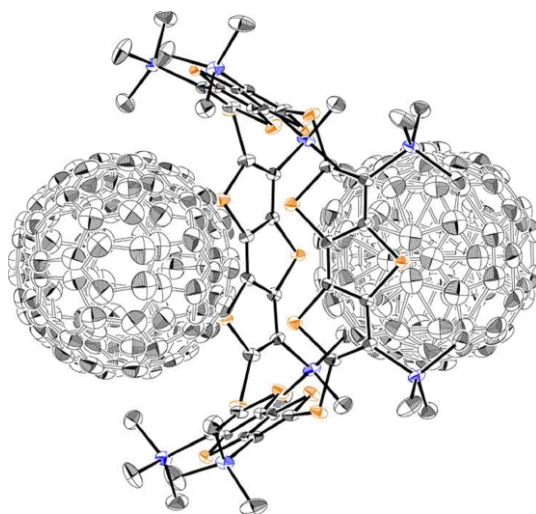


【結果・考察】環状体 **1** は、2,6-ジブロモジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェン誘導体とビス(トリブチルスズ)スルフィドの Stille クロスカップリングを行うことで合成した。反応混合物から四~八量体 **1a~e** までを単離し、各種スペクトルより同定した。環化の総収率は約 75% であり、一段階で行う環化反応としては非常に良好であった。四量体 **1a**、五量体 **1b** に関しては X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。

四量体 **1a** は一辺が約 9 Å のシクロブタン様の対称性の高い構造をとり、分子間に出来た空間に再結晶溶媒であるクロロベンゼンを 4 分子内包していた。一方、**1b** は約 12 Å の空孔を有する envelope 型の構造であり、結晶中の分子間にも広い空間が存在するが、それぞれには溶媒分子は取り込まれていなかった。

化合物 **1a~d** の CV 及び DPV を測定した結果、それぞれ 3 段階、5 段階、6 段階、6 段階の可逆的な酸化還元波が観測され、複数の酸化種の存在が示唆された。また分光電気化学的測定からも、酸化状態において架橋部位の硫黄原子を介して電荷が環状に非局在化していることが示唆された。

最後に、クロロベンゼン中における **1a~c** とフラレン C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> との会合挙動について調査した。**1b** 及び **1c** は、いずれも 1:1 の錯形成を行うことがわかり、その会合定数はそれぞれ 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>, 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup> であった。一方、四量体 **1a** はフラレンとの錯体が難溶性のため溶液物性の評価が困難だったが、単結晶の作製に成功した。X 線結晶構造解析によれば、**1a** は 1 分子につき 2 つの C<sub>60</sub> を包接していることがわかった(Figure 1)。また、結晶中で C<sub>60</sub> は結晶軸に沿って、秩序正しく配列していた。



**Figure 1** Structure of **1a**@2C<sub>60</sub> (Solvent molecules are omitted.)





## 目次

論文要旨	1
第 1 章 序論	5
第 2 章 酸化還元活性な $\pi$ 共役分子からなる新規大環状化合物の効率的合成および性質	
2-1 背景	11
2-2 目的	23
2-3 本論	
2-3-1 新規大環状化合物 <b>1</b> の合成	25
2-3-2 環状四量体 <b>1a</b> の分子構造	33
2-3-3 環状五量体 <b>1b</b> の分子構造	36
2-3-4 理論計算	40
2-3-5 紫外可視吸収スペクトル	44
2-3-6 酸化還元特性	48
2-3-7 <b>1a-c</b> の包接挙動 ~フラーレン $C_{60}$ および $C_{70}$ ~	63
2-3-8 フラーレン錯体の還元電位比較	76
2-3-9 四量体 <b>1a</b> と $C_{60}$ 錯体の結晶構造	79
2-3-10 四量体 <b>1a</b> と $C_{70}$ 錯体の結晶構造	85
2-4 第 2 章のまとめ	88
2-5 参考文献	89

第3章 複数の水素結合部位を有するテトラチアフルバレン誘導体から得られる多様な集積構造	
3-1 背景	93
3-2 目的	109
3-3 ピリダジンジオール縮環型テトラチアフルバレン(TTF) <b>2a-d</b> の合成	111
3-4 メチルチオ基を有するピリダジンジオール縮環型 TTF <b>2a</b>	
3-4-1 Crystal <b>I</b> の結晶構造解析	113
3-4-2 Crystal <b>I</b> の含まれる包接分子の脱離	119
3-4-3 結晶 Crystal <b>II</b> の構造解析	123
3-4-4 紫外可視吸収スペクトルにおける濃度依存性	129
3-4-5 ゲル化とヒドラジンの関連性	132
3-4-6 ゲル-結晶転移	136
3-4-7 ゲル-結晶転移によって得られた結晶の構造解析	138
3-4-8 ゲル-結晶転移を利用した構造制御	143
3-4-9 電気伝導度と結晶構造の関連性	145
3-5 長鎖アルキル基を有するピリダジンジオール縮環型 TTF <b>2c</b> ( $R = C_{12}H_{25}$ )	
3-5-1 温度可変 $^1H$ NMR 測定	147
3-5-2 蒸気圧浸透圧法を用いた束一的分子量の測定	148
3-5-3 紫外吸収スペクトル	150
3-5-4 酸化還元特性	154
3-5-5 ナノ構造の構築	155
3-5-6 電気伝導度測定	167
3-6 第3章のまとめ	169
3-7 参考文献	170
第4章 総括	173
第5章 実験の部	175
論文目録	210
謝辞	211

## 第1章 序論

有機分子は医薬品、色素など身の回りに多く存在し、我々の日常生活を支えている。一方で、最近では記録材料や太陽電池などのエネルギー変換材料、有機 EL、液晶などのディスプレイの素材としても重要な役割を果たしている。有機分子は一般に金属に比べて、HOMO-LUMO ギャップが大きく、電気を通さない。したがって古くから、導線の被覆材料などのいわゆる絶縁体としての利用が主たるものであった。しかしながら、1954 年にペリレン-臭素錯体が高い電気伝導性( $1.3 \text{ Scm}^{-1}$ )を示すことが報告されたこと<sup>1)</sup>や、1977 年に Shirakawa らによる導電性ポリアセチレン膜の発見を境に<sup>2)</sup>、有機分子を電子材料へと応用する研究が盛んになった(Fig. 1-1)。それから現在に至るまで、新規有機電子材料の研究・開発は活発に行われている。

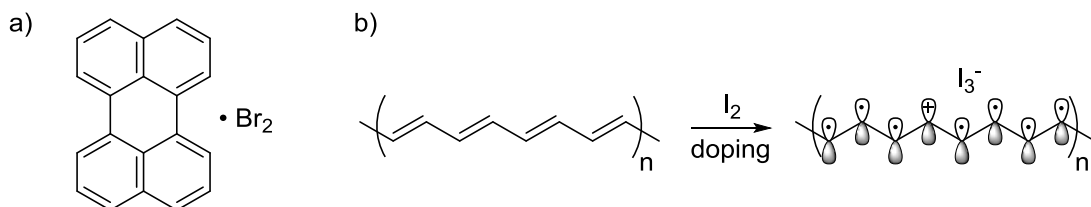


Fig. 1-1 a) ペリレン-臭素錯体, b) ポリアセチレン

有機化合物を電子材料へ応用する場合、比較的高い HOMO あるいは低い LUMO を持つ分子、すなわち酸化・還元が起きやすいことが必要となってくる。有機化合物の HOMO, LUMO の準位を上下させる方法として、ヘテロ原子を組み込むことが考えられる。ヘテロ原子を導入することで、基本物性や酸化還元の起こりやすさ、分子間での相互作用など、 $\pi$ 共役分子の特性を大きく変えることが可能となる。例えば、テトラフェニレンのベンゼン環をチオフェン環へ変えた場合、顕著な HOMO レベルの上昇と LUMO レベルの低下が起こる(Fig. 1-2)。実際、現在研究されている有機電子材料の多くには含硫黄系・含窒素系の芳香族化合物が導入されている<sup>3)</sup>。

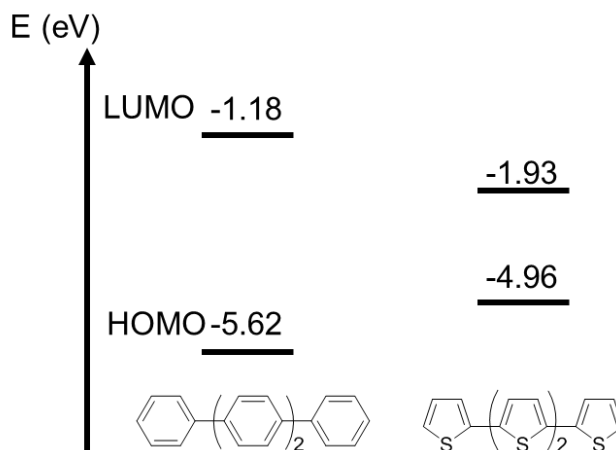


Fig. 1-2 HOMO, LUMO レベルの変化

そういったいわゆる「酸化還元ユニット」の代表的なものとしては、テトラチアフルバレン(TTF), チオフェン(オリゴチオフェン), ビオロゲンなどが挙げられる (Fig. 1-3)。

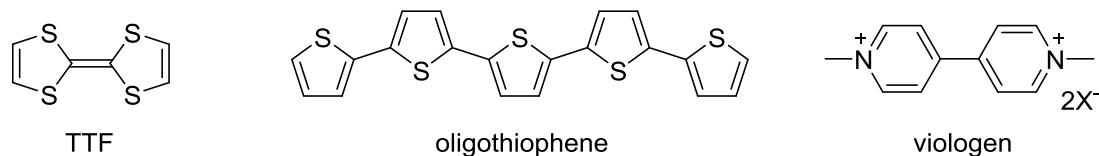


Fig. 1-3 酸化還元ユニットの例

例えば、軸不斉をもつアレンに TTF を導入した Fig. 1-4 の分子は、大きな構造変化を伴うことなく、酸化還元による電子授受のみでそのキロオプティカル特性を制御することが可能である<sup>4)</sup>。酸化還元ユニットを導入することで、そのような酸化還元に基づく物性制御や電気伝導性などを付与することが可能となり、より顕著な機能の発現・幅広い応用が期待できると考えられる。

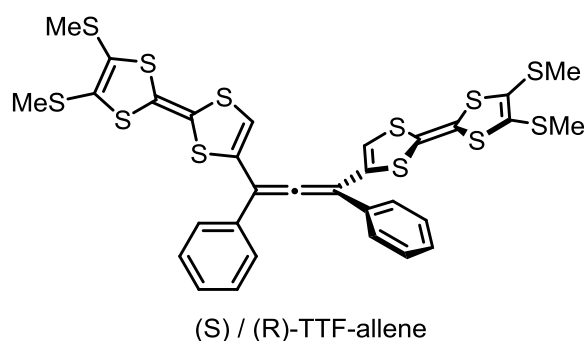


Fig. 1-4 テトラチアフルバレンル-アレン

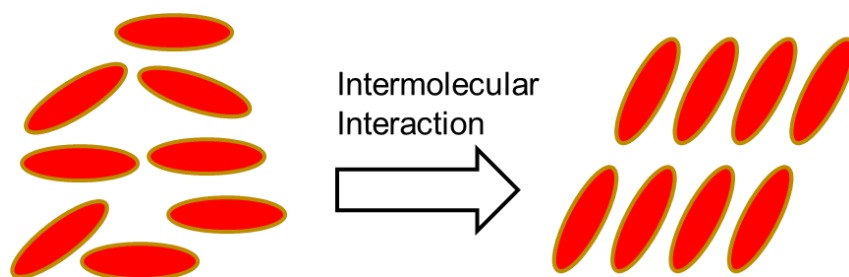
他にも機能性を高めるための分子設計としては、 $\pi$ 電子系の拡張や、 $\pi$ 共役分子の配列の制御、 $\pi$ 共役分子の次元性の拡張が挙げられる。昨今における遷移金属触媒を用いたカップリング反応や理論計算の目覚ましい発展もこれら研究の進歩に大きく貢献している。

#### $\pi$ 電子系の拡張

オリゴマー・ポリマー化し、 $\pi$ 系を伸ばすことで HOMO-LUMO ギャップを小さくすることによって顕著な光・電子物性を発現させる。ただ単に直線的に伸ばすだけでなく、拡張部位としてオレフィンやアセチレンユニットを導入することで、より巨大で複雑な多環構造の構築も可能となる。

#### $\pi$ 共役分子の配列の制御

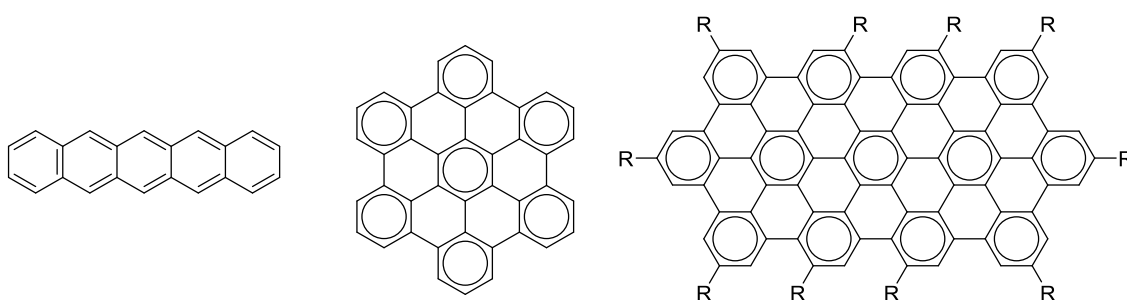
平面分子の $\pi$ - $\pi$ スタッキング、長鎖アルキル基間の van der Waals 力、カルボン酸やアミドを導入することで生じる水素結合等の分子間相互作用で分子の配列を制御し、一定方向への規則性を持たせた集積構造を形成させる (Fig. 1-4)。デバイス作成には分子の配列が重要になる場合が多々あり、そのような配列は、例えば良好な伝導パス等になり得る。



**Fig. 1-5** 分子配列の制御

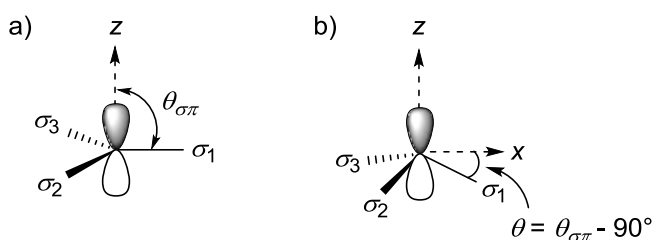
### $\pi$ 共役系の次元性の向上

二次元に拡張した例としては、グラフェンあるいは有限長のグラフェンモデルである多環芳香族炭化水素(PAH)が挙げられる (Fig. 1-5)<sup>5)</sup>。



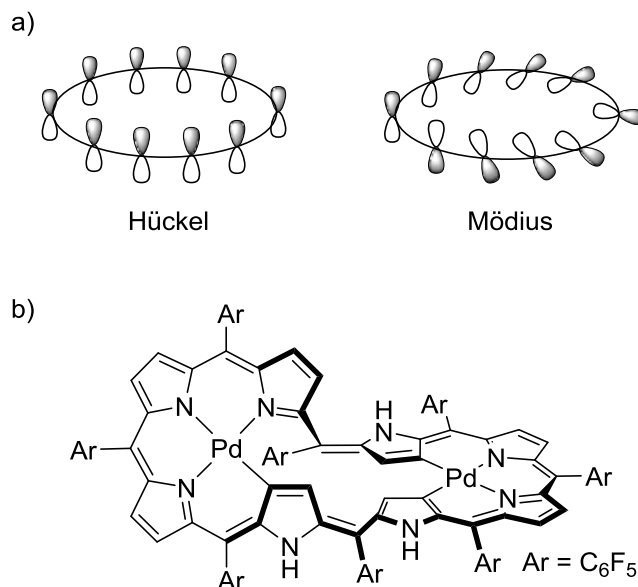
**Fig. 1-6** PAH の例

平面への拡張だけでなく近年ではフラーレンの発見を境に、次元性を向上させた三次元構造を有する分子や、湾曲した共役 $\pi$ 電子系の研究が増加してきた。三次元的に広がった共役、非平面の共役系は、通常の $\pi$ 共役系分子と異なり、その  $p$  軌道のローブが外側に偏って大きく広がっているため、今までにはない特異な物性や反応性等が期待できる<sup>5)</sup>。また分子そのものだけでなく、その曲がった構造を活かしたホスト-ゲスト化学や、分子が集積することで生じる空間も興味深い。



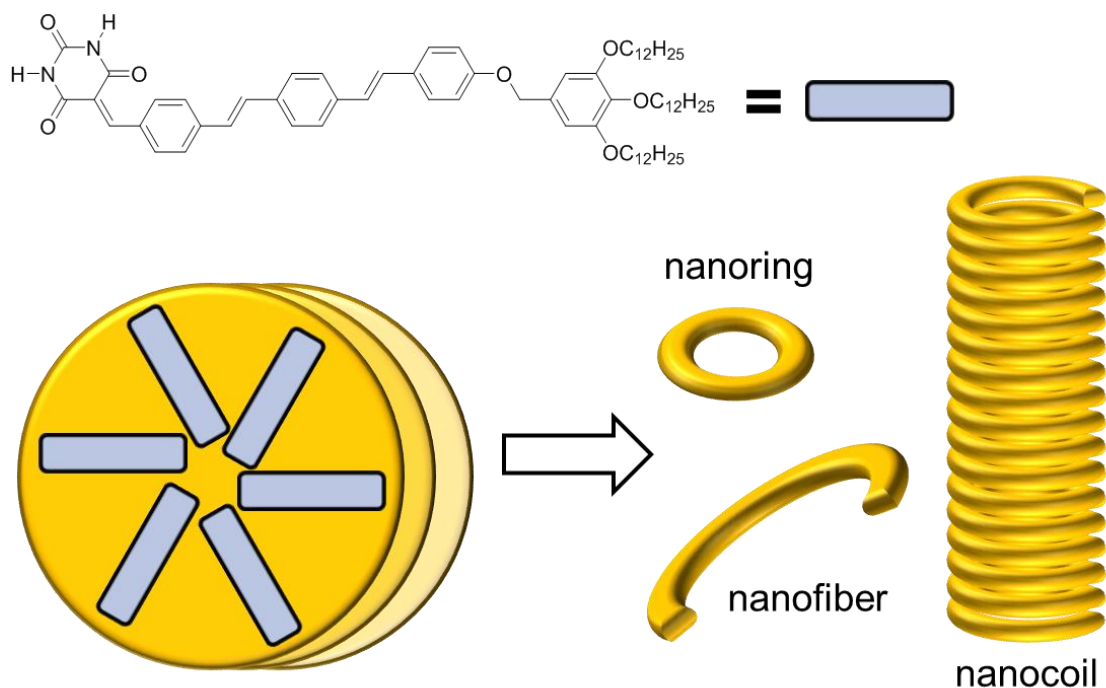
**Fig. 1-7** a) 通常の  $p$  軌道 b) 曲面状共役系における  $p$  軌道

他にも、捻じれた環構造がメビウスの輪のように一周した分子は、その位相が反転し Hückel 則とは芳香族性の傾向が逆転する Möbius 系という特殊な環状共役系となる (Fig. 1-7a)<sup>6)</sup>。Möbius 芳香族性は近年では特に拡張ポルフィリン類において盛んに研究されている (Fig. 1-7b)<sup>7)</sup>。



**Fig. 1-8** a) Hückel 系と Möbius 系, b) Möbius 芳香族性を示す拡張ポルフィリン

また、分子そのものの次元性を拡張するという方法のほか、二次元的な分子を集積させ三次元の巨大な構造体を形成するアプローチもある。Fig. 1-8 のバルビツール酸誘導体は水素結合により、ディスク状の六量体を形成する。更に濃度上昇とともに、それらが積層してナノリングやナノファイバー、最後にはナノコイルというような巨大な三次元構造体へと成長していく性質を示す<sup>8)</sup>。



**Fig. 1-9** バルビツール酸誘導体の自己会合から生じる三次元構造体

本研究では、特に「次元性の拡張」と「酸化還元ユニットの導入」、この2つの要素に着目した。

酸化還元ユニットを三次元構造体へ組み込むことによって、酸化還元反応を用いた三次元的空間の物性制御が可能となり、三次元構造ならではの特異的な物性発現が期待できる。酸化還元ユニットを三次元空間に組み込む手法としては、電子授受が容易に起こる分子を導入した非平面型構造を持つ単分子を構築する方法、酸化還元ユニットを van der Waals 力や水素結合、ホストゲスト作用等超分子化学的な方法で三次元の構造体へ拡張させる方法、この2つを用いた。

第2章においては、チエノアセン類の一つであるジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンを硫黄原子で架橋したチアカリックス[n]ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンを合成し、分子そのものの次元性を拡張させることにした。その三次元的な構造の電子物性、酸化還元挙動、超分子化学的性質を調査した。

第3章においては、有機伝導性分子であるテトラチアフルバレンに水素結合ユニットを導入した分子を合成した。分子自体の次元性を高めるのではなく、分子間相互作用により、単分子を二次元・三次元的に集積させナノ構造体を構築した。

## 参考文献

- 1) H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **1954**, 173, 168
- 2) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578
- 3) 高田十志和, 村井利昭, 小川智, 佐藤総一, 現代有機硫黄化学 -基礎から応用まで-, 化学同人, **2014**.
- 4) M. Hasegawa, Y. Sone, S. Iwata, H. Matsuzawa, Y. Mazaki, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 4688-4691
- 5) R. Hoffmann, R. Gleiter, G. Haberhauer, *Aromaticity and Other Conjugation Effects*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**
- 6) T. Kawase, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4396 –4398
- 7) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 681 –684
- 8) S. Yagai, S. Kubota, H. Saito, K. Unoike, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Ajayaghosh, M. Kanosato, Y. Kikkawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5408–5410

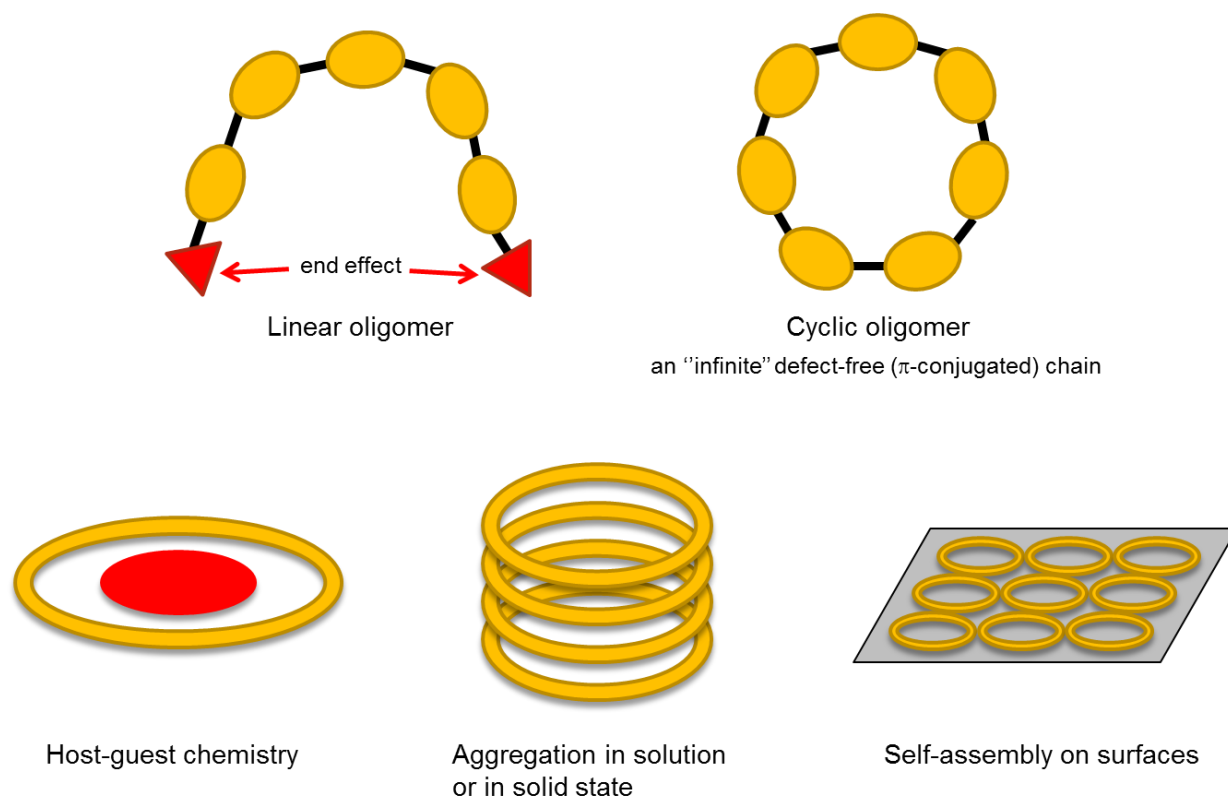


## 第2章 酸化還元活性な $\pi$ 共役分子からなる新規大環状化合物の効率的合成および性質

### 2-1 背景

#### <環状化合物>

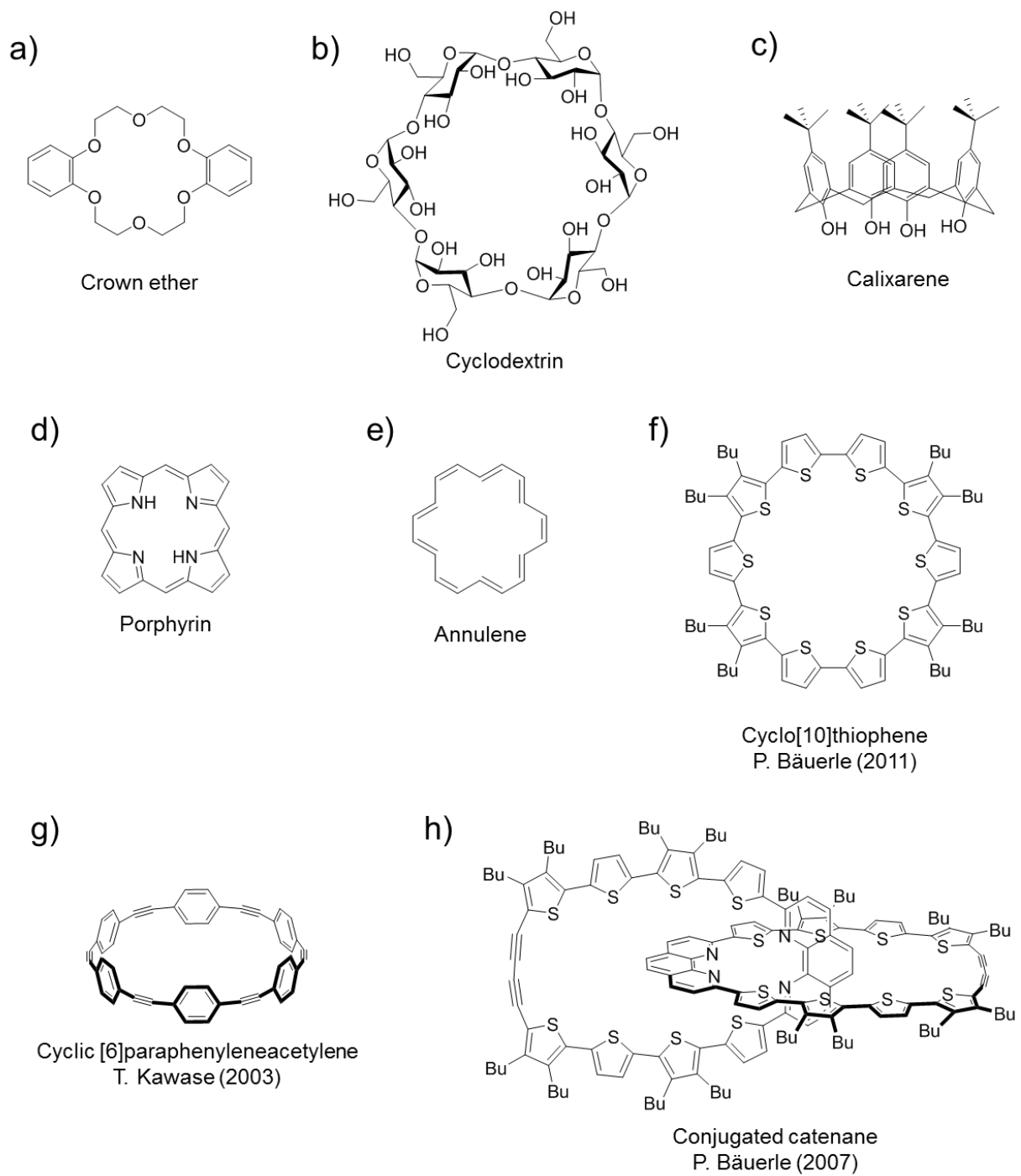
環状化合物は通常の直鎖状オリゴマー・ポリマーと比較した場合、1) 末端置換基の影響を受けない、2) 明確な形状を保った無限(共役)鎖長の分子である、3) 空孔を利用したホスト-ゲスト化学、溶液・固体状態あるいは基板表面上における特異的な自己集積能など、環状構造に起因した物性が期待できるという特徴をもっている (Fig. 2-1-1)<sup>1-4)</sup>。



**Fig. 2-1-1** 環状化合物の機能

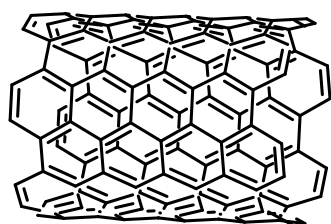
古くは、クラウンエーテル<sup>5)</sup>やシクロデキストリン<sup>6)</sup>、カリックスアレーン<sup>7)</sup>など超分子化学分野における代表的な環状分子をはじめとして、環状共役系分子としてはポルフィリンやその拡張系、アヌレン、環状オリゴチオフェンなど多岐にわたる (Fig. 2-1-2)<sup>2,3)</sup>。

環状共役系分子はポルフィリンのように平面構造を有するものが多かったが、近年では合成化学の発展に伴い、非平面型構造を有する環状共役系の合成 (Fig. 2-1-2g)<sup>8)</sup>や、かなり複雑な構造を有する Fig. 2-1-2h のような環状系の合成も達成されるようになってきた<sup>9)</sup>。そのような環状化合物の中で、特に研究が盛んになっている例としては、[n]シクロパラフェニレン ([n]CPP)が挙げられる<sup>10-17)</sup>。



**Fig. 2-1-2** 様々な大環状化合物

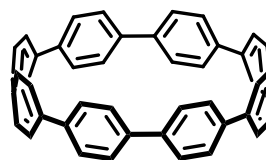
CPP はフラーレンやカーボンナノチューブ(CNT)等の三次元構造を持った曲面状 $\pi$ 共役分子のうち1つである (Fig. 2-1-3, 4)<sup>1, 18-29)</sup>。CPP はベンゼン環をパラ位で環状に繋げた分子であり、CNT やフラーレン等の曲面状 $\pi$ 共役シートの部分構造としても捉えることができる。湾曲した $\pi$ 共役面では、p 軌道のローブが外側(convex)に偏って大きく広がり、フラーレンや CNT が示す特異な物性や反応性の原因の一つとなっている。そのためシクラセンやシクロフェナセンとともに古くから有機化学や理論化学の注目を集めてきたが、その合成は最近まで達成されておらず、詳細な物性調査はなされていなかった。2008 年に Bertozzi, Jasti らによる初めての CPP 合成が報告されて以降、複数のグループによりその合成法の効率化やサイズ選択的な合成法等数多く報告されてきた<sup>1)</sup>。これら合成法や基礎物性の調査だけでなく、CPP の持つ巨大かつ整ったサイズの空孔を利用して、フラーレンをサイズ選択的に包接するという超分子化学に関する研究<sup>13, 14)</sup>や、ごく最近では CPP の酸化還元種に関する報告もある<sup>15, 26)</sup>。更には CPP をテンプレートとして、均一な構造を有する CNT を合成するという研究も報告されている(Fig. 2-1-5)<sup>17)</sup>。



Carbon nanotube  
(CNT)



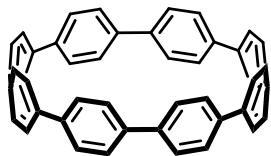
Fullerene



Cycloparaphenylene  
(CPP)

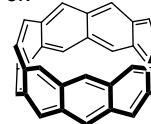
Fig. 2-1-3 曲面状 $\pi$ 共役分子

#### Cycloparaphenylene

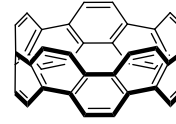


- Synthesis
- Curved Cyclic Conjugated System
- Electronic Property
- Host-Guest Chemistry

cf.



Cyclacene



Cyclophenacene

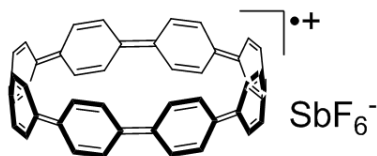
Fig. 2-1-4 シクロパラフェニレン

### Host-Guest Chemistry

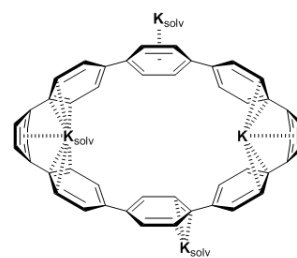


S. Yamago (2011)

### Redox Species



S. Yamago (2013)



R. Jasti (2013)

### CNT Growth from CPP Template

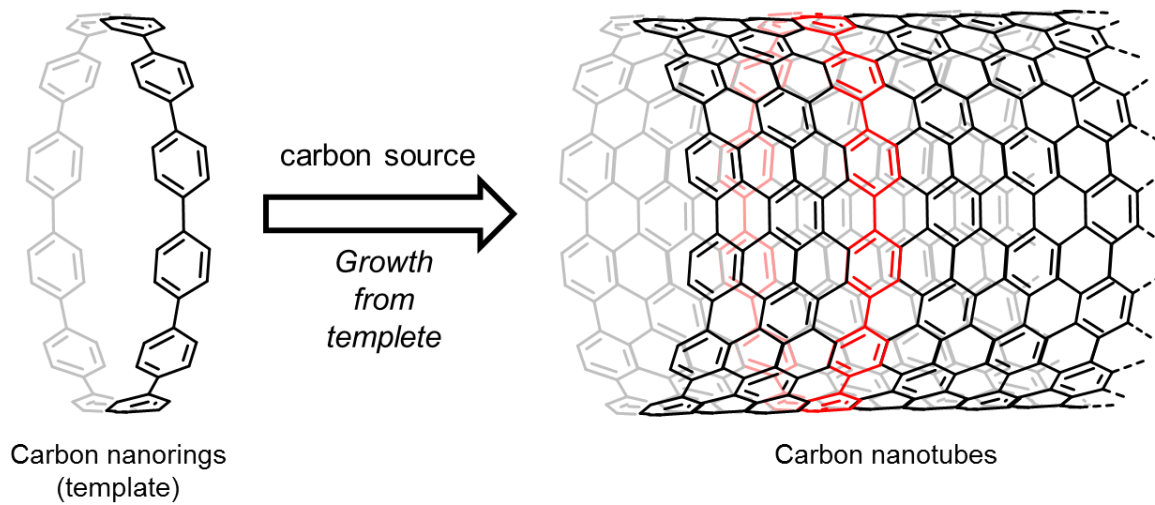
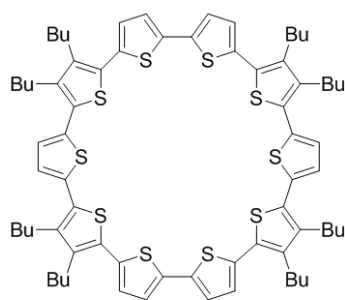


Fig. 2-1-5 CPP の関連研究

一方で、これら曲面状 $\pi$ 共役分子のカチオンラジカルやアニオンラジカル等の振る舞いやヘテロ原子の立体的な電子効果、それら環状構造が生み出す包接挙動など非常に興味深いものの未解明な部分も多い。そのような特性を調査する方法の一つとして、環状系にチオフェン環を導入することが挙げられる。

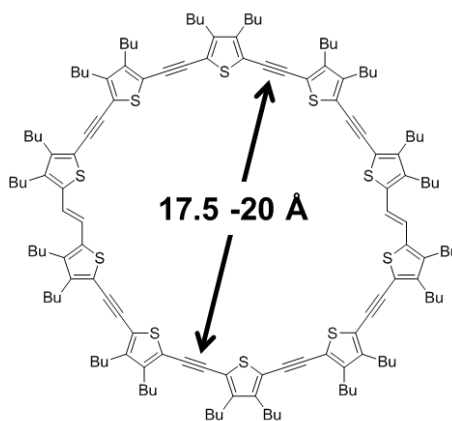
代表的な $\pi$ 電子系有機硫黄化合物であるチオフェンは、硫黄原子を持つことによる形状の違いにより、オリゴマー化した際に効果的に $\pi$ 電子系の拡張が可能となる。また、硫黄原子の電子的な効果によって、位置選択的な反応も可能である。これらの特徴からチオフェン誘導体あるいは含硫黄系芳香族分子は、有機電子材料に幅広く用いられている<sup>30-33)</sup>。また、直鎖状オリゴチオフェン類だけでなく、近年では環状オリゴチオフェン誘導体も数多く合成されており、それらの構造やカチオンラジカル種の特性、超分子化学の研究等報告されている(Fig. 2-1-6)<sup>34-37)</sup>。

**a) Cyclo[10]thiophene**

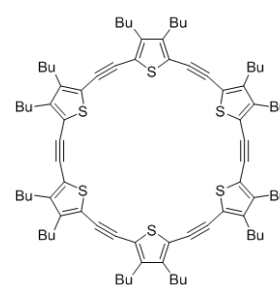


P. Bäuerle (2011)

**b)  $\pi$ -Expanded Macrocyclic Oligothiophene**



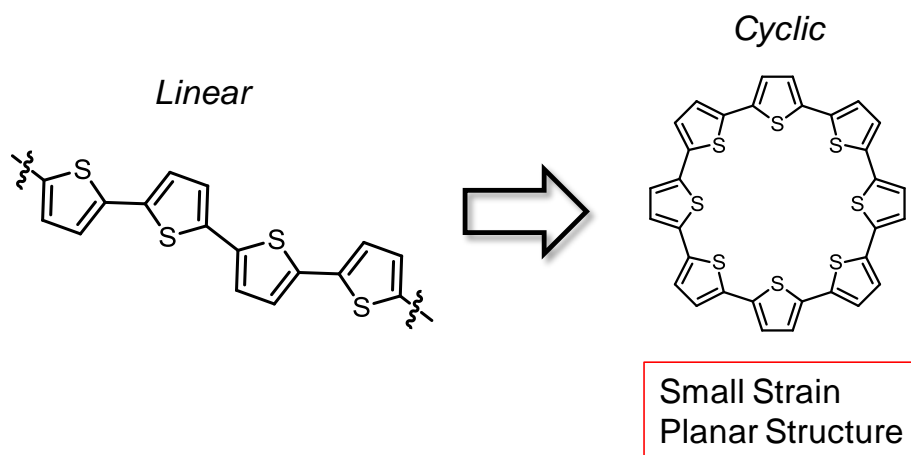
M. Iyoda (2006)



M. Iyoda (2014)

**Fig. 2-1-6** 環状オリゴチオフェン誘導体

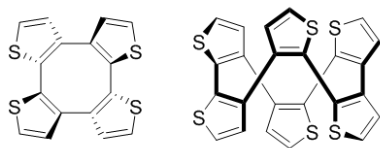
このような特徴を示すチオフェン環を非平面型共役系へ組みこんだ環状分子は、その反応性や電子物性など非常に興味深い。 $\pi$ 過剰芳香族であるチオフェンはベンゼン環に比べ酸化還元を受けやすいため、酸化還元種の生成が容易になり、それらの特性調査や伝導性、磁性等の物性も期待できる。しかしながら、チオフェン環はベンゼン環と形状が異なるため、チオフェン環を用いて環状化合物を構築した場合、Fig. 2-1-7のように平面構造をとると考えられる。実際、環状オリゴチオフェン誘導体はFig. 2-1-6のように平面型のものが多く、チオフェン環を用いた非平面型の大環状化合物は多くない。



**Fig. 2-1-7** チオフェン環を用いた環化

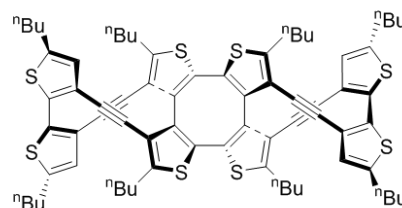
非平面型環状オリゴチオフェン類の例を Fig. 1-8 に示す。古くは、Kauffmann らが合成したシクロオクタテトラエン(COT)環のねじれを利用した三次元型チオフェン環状分子が挙げられる(Fig. 2-1-8a)<sup>38)</sup>。その後、Marsella らが COT 骨格は酸化還元により構造が変化することに着目し、このねじれたチオフェンマクロサイクルを用いて、分子アクチュエーターへの応用に関する研究を行った<sup>39)</sup>。同グループは更にこれをビルディングブロックとして、アセチレンで拡張した二重螺旋型のチオフェンマクロサイクルも合成している(Fig. 1-8b)<sup>40)</sup>。また、ごく最近になって Itami らは、CPP の合成をもとに、CPP にチオフェン環を導入した Fig. 2-1-8b の環状分子、シクロ-1,4-フェニレン-2',5'-チエニレン([n]CPT)の合成に成功した(Fig. 2-1-8c)<sup>41)</sup>。[4]CPT は結晶中でチューブ状に積層することが明らかになっており、この特徴的な積層からユニークな固体物性が期待できる。Kurata, Kubo は Fig. 2-1-8c のかご状オリゴチオフェンを合成した(Fig. 1-8d)。このかご状分子は、電気化学的測定より鎖状ユニット間における空間を介した電子的な分子内相互作用の存在が示唆されている<sup>42)</sup>。これらの例のようにチオフェン環を三次元的に拡張することによって興味深い物性が発現できる。

a) Tetra, Hexa[2,3-thienylene]



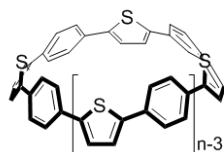
T. Kauffmann (1978)

b)  $\pi$ -Expanded Double Helical Macrocyclic



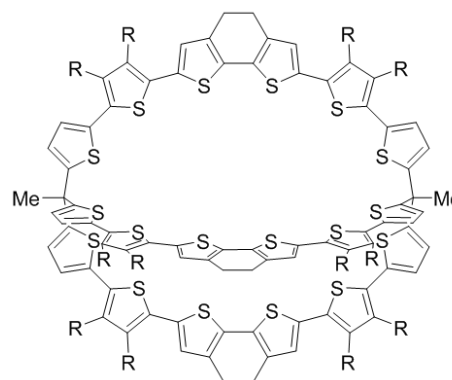
M. J. Marsella (2000)

c) [n]CPT



K. Itami (2015)

d) Cage-Shaped Oligothiophene

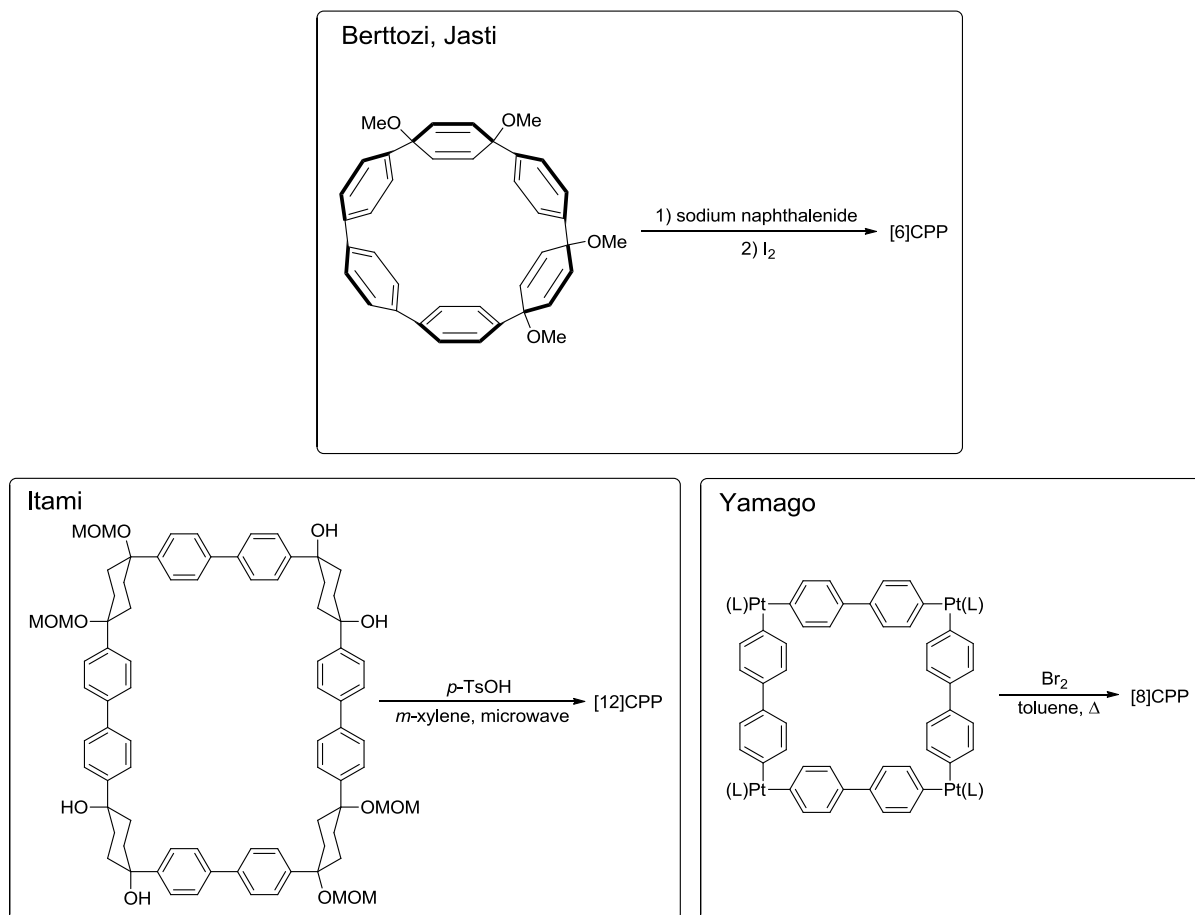


Kurata, Kubo (2014)

**Fig. 2-1-8** 非平面型環状オリゴチオフエン類

### <環状系の合成>

一般的に環状化合物の合成は、前駆体をどのように環化させるかが問題になってくる。しかしながら、特定の環状化合物の前駆体を合成するのは容易ではなく、多段階・低収率になる傾向にある。また環状化合物のサイズに対応した、異なる長さの直鎖状前駆体をそれぞれ合成しなければならない場合もある。**CPP** 合成に関しては、いずれのグループにおいても、ひずみを解消した環状前駆体を予め合成し、そこから **CPP** へ導くという手法がとられている(Fig. 2-1-9)<sup>10-12)</sup>。

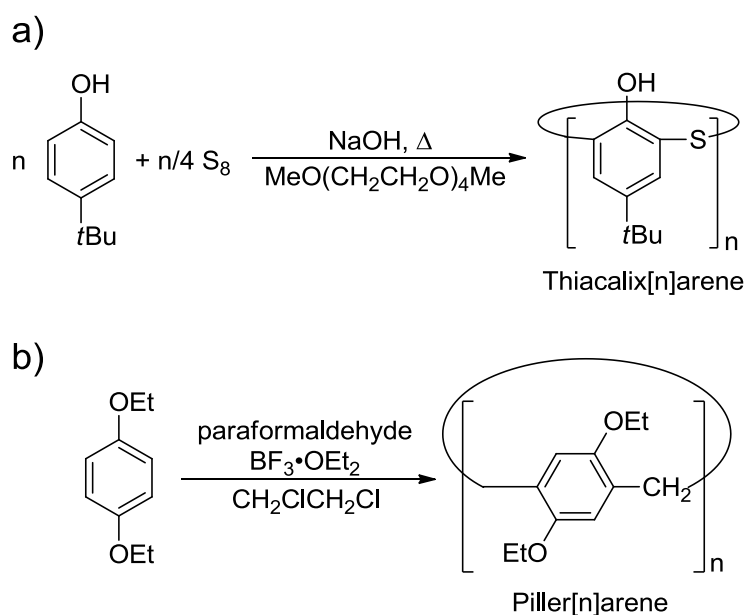


**Fig. 2-1-9** CPP の様々な合成方法

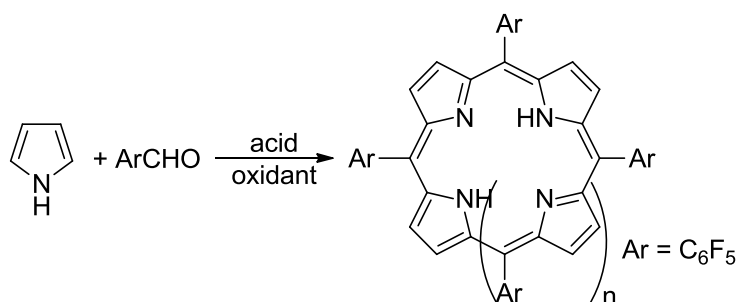


チアカリックス[n]アレーンやピラー[n]アレーンのような環状オリゴマーの場合は、芳香環と架橋部位原子とのワンポット **Friedel-Crafts** 反応や縮合反応により合成される (Fig. 2-1-10)<sup>43-47</sup>。この方法を用いると、一度に様々なサイズの環状オリゴマーが得られる。環状共役系である拡張ポルフィリン類の合成には、主に **Rothemund** 型の合成法が用いられるが (Fig. 2-1-11)、このように環状共役系をシンプルなユニットからワンポットで合成する方法は多くはない<sup>48-51</sup>。

環状化合物を合成する際に、いかにシンプルなユニットから簡便な方法を用いて環化を行うかは、現在でも重要な点である。

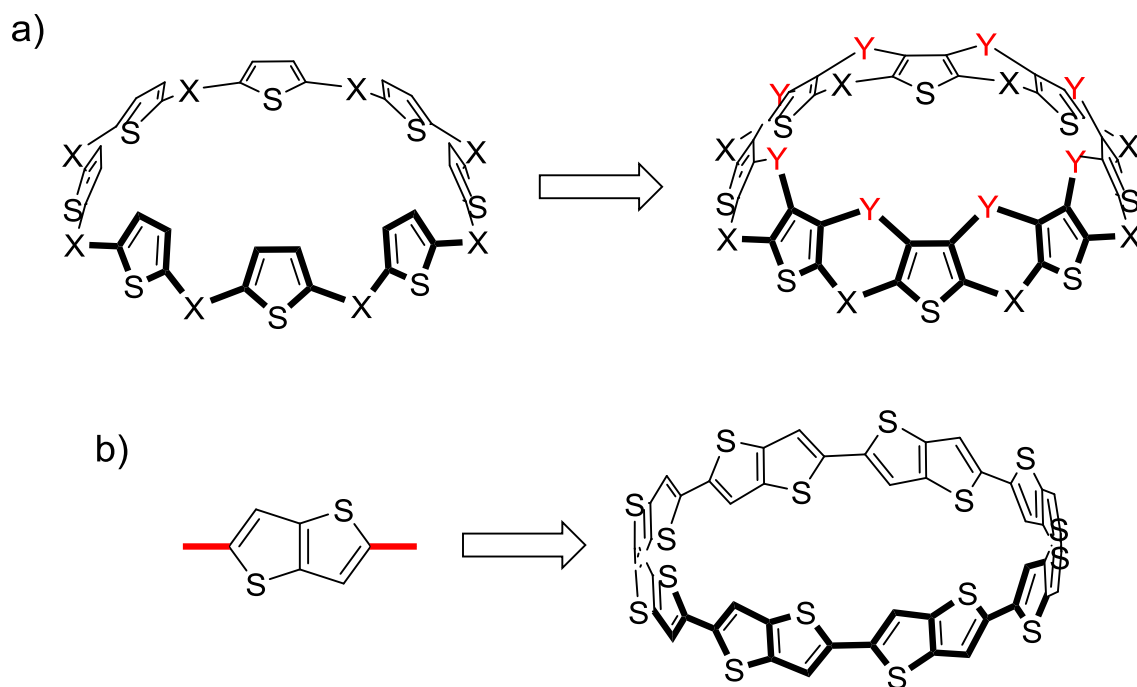


**Fig. 2-1-10** a) カリックス[n]アレーンの合成, b) ピラー[n]アレーンの合成



**Fig. 2-1-11** 拡張ポルフィリン誘導体の合成 (Rothemund 型合成法)

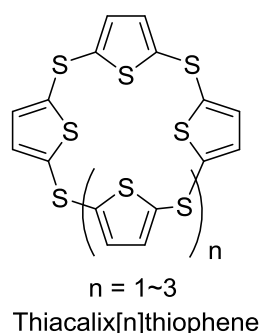
チオフェン環を用いて非平面型環状分子を合成する場合、前述したようにチオフェン環のみで構築するのは難しい。そのため、一か所ないし二か所で架橋し環状分子へ導く (Fig. 2-1-12a)、環を繋げる結合位置が正反対であるチオフェン誘導体 (例えばチエノチオフェン) を用いる (Fig. 2-1-12b) 等の分子設計を工夫する必要がある。また、Fig. 2-1-12a の方法においては、前駆体の X 架橋型環状分子をいかに効率良く合成するかが重要となってくる。



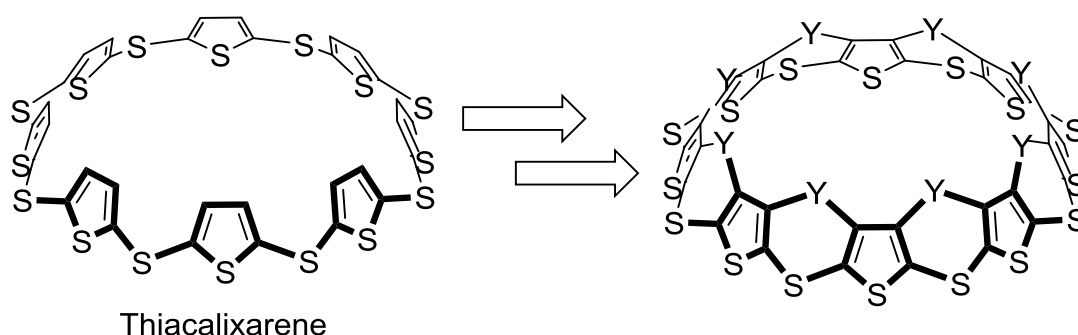
**Fig. 2-1-12** チオフェン環導入型ベルト状分子の合成戦略

### <チアカリックス[n]チオフエン>

チオフエンとスルフィド架橋からなるチアカリックス[n]アレーン類の一つ、チアカリックス[n]チオフエンは、1990年代後半に金属イオンのホスト分子として2つの研究グループから報告された (Fig. 2-1-13)<sup>52-54)</sup>。この環状分子の物性に関しては、合成及び基本物性の調査と金電極上において金属イオンのフィルターとして働くことが明らかになっている<sup>55)</sup>。これら硫黄架橋環状オリゴチオフエンは、ホスト分子としてだけでなく、架橋硫黄原子を介した新規な酸化還元活性環状共役分子としても興味深い。またこれらチアカリックス[n]チオフエンのβ位を修飾することによって、チアカリックス[n]チオフエンへの新たな物性の付与や、これらを前駆体として活用することで新規ベルト状分子の合成が可能となるかもしれない。具体的には前項目の Fig. 2-1-12a の合成戦略に記述したように、チアカリックス[n]チオフエンを合成した後、β位を随時修飾していき、最終的に二か所で架橋したベルト状分子への展開が可能であると考えた (Fig. 2-1-14)。



**Fig. 2-1-13** チアカリックス[n]チオフエン



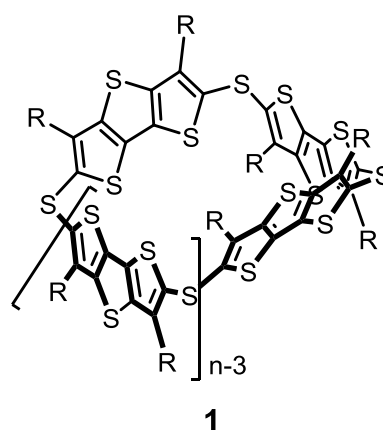
**Fig. 2-1-14** チアカリックス[n]チオフエンからベルト状オリゴチオフエンの合成



## 2-2 目的

本研究では、ベルト状環状オリゴチオフェンへの展開を目指し、その前駆体となり得るジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンを硫黄原子で架橋した非平面型環状化合物 **1** の簡便かつ高効率な環化反応を検討する。チオフェン誘導体からなる非平面型環状分子としての基礎物性や酸化還元挙動、超分子化学的な性質等を調査する。前述したチアカリックス[n]チオフェンでは、環サイズがそれほど大きくないため、金属イオン等の包接は可能だと思われるが、他の有機分子系とのホスト-ゲスト化学に関する調査は難しいと考えた。

そこでより $\pi$ 系を拡張したジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンに着目し、それを母骨格としたチアカリックス[n]ジチエノチオフェンを目的化合物とした。 $\pi$ 系を拡張したことで環サイズが大きくなるだけでなく、HOMO の上昇による酸化電位の低下や電荷の非局在化の範囲が広がることによる酸化種の安定化も見込める。また、環サイズの拡張により分子内でのクーロン反発も軽減され、多段階の酸化還元も容易になると思われる。





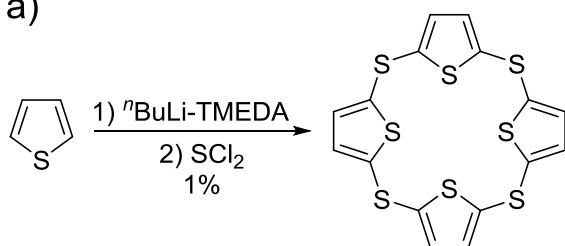
## 2-3 本論

### 2-3-1 新規大環状化合物 **1** の合成

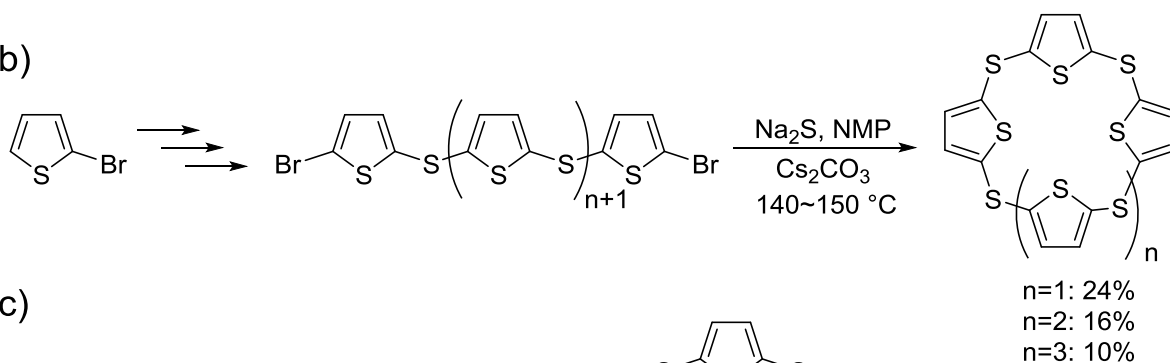
#### <合成計画>

過去に報告されたチアカリックス[n]チオフエンの合成方法は 2 種類ある。1997 年に König らは 2,5-チオフエンジアニオンと  $\text{SCl}_2$  からワンポットでチアカリックス[n]チオフエンの合成を試みたが、収率は 1% 以下と非常に低い (Scheme 2-3-1a)<sup>52)</sup>。同年、Nakayama らのグループは、希釈条件で直鎖状前駆体と硫化ナトリウムを反応させることで、チアカリックス[n]チオフエンの収率を改善した (Scheme 2-3-1b)<sup>54)</sup>。ただし、前駆体のユニットを短くすると環化の収率が極端に下がるため (Scheme 2-3-1c, d)、各ユニット数に対応した前駆体を用意する必要があり、また反応温度も 140~150 °C と比較的高めである。

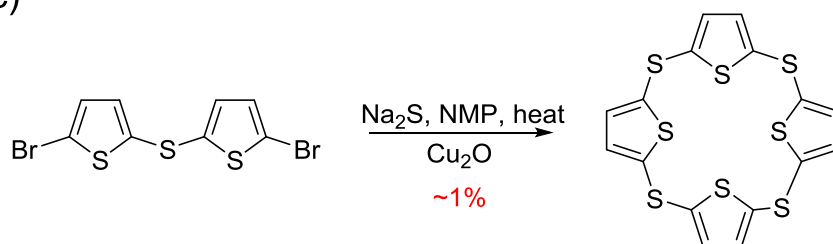
a)



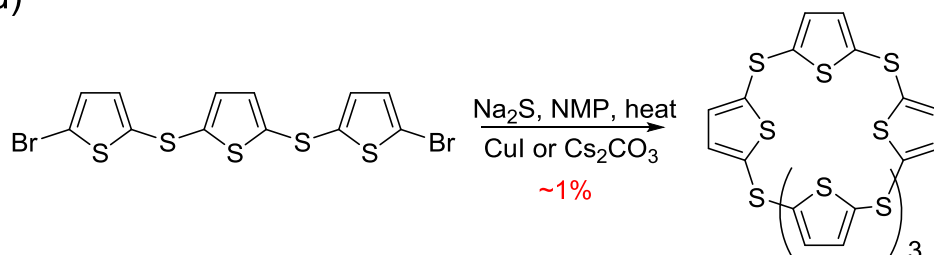
b)



c)



d)



Scheme 2-3-1 チアカリックス[n]チオフエンの合成方法

短いユニットを前駆体とした際に環化体が生成しにくい原因の一つとして、オリゴマーの立体配座の自由度の高さが考えられる。Fig. 2-3-1a のように、コの字型の構造で表すことは可能である。しかし実際は、反応の進行とともに生成していく直鎖状のオリゴマーは、各チオフェンユニットのβ位の立体反発が乏しいため、様々な配座をとり易いと考えられる。そのため分子内で反応が起こるよりもオリゴマーの伸長が有利になり、環化体の収率が低下することが推測される。したがって、チオフェンのβ位にある程度の嵩高い置換基を導入して、オリゴマーの立体配座に制限を加える必要がある。

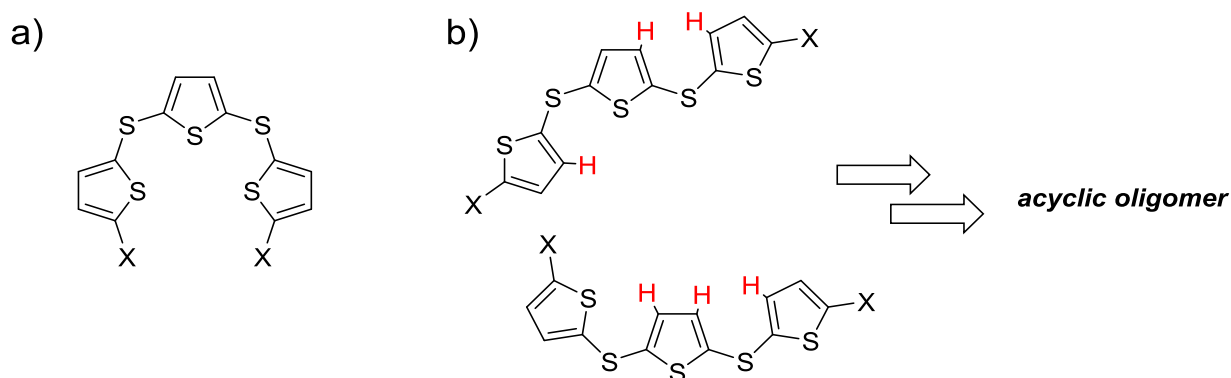
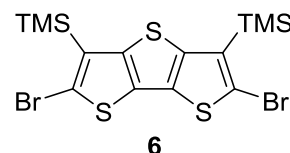


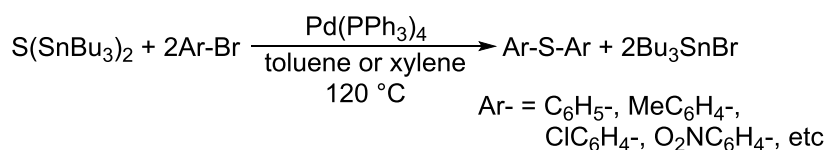
Fig. 2-3-1 反応中における直鎖状オリゴマーの伸長

また、母骨格はチオフェンを拡張したジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンであり、チオフェンは液体であるのに対し、ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンは白色固体である。ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンの有機溶媒に対する溶解性は十分であるものの、オリゴマー化際の溶解度の減少が懸念される。更には、将来的には環化体から更なる構造修飾も視野に入れているため、3,5-位に導入する置換基は官能基化が容易であることが望ましい。

以上より、ある程度の嵩高さがあり、同時に溶解度を向上させることができ、更には必要に応じて脱保護やハロゲン化等が容易であるアルキルシリル基を導入した前駆体 **6** を用いることとした。



次に、架橋硫黄部位の導入方法としては、ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンの合成にも用いるビス(トリブチルスズ)スルフィドに注目した。この試薬は、一般的な Stille クロスカップリングの条件下でビアリールスルフィドの合成に古くから利用されている (Scheme 2-3-2)<sup>56)</sup>。中性条件で温度もトルエン還流程度であるので、過去の例に比べれば温和な条件である。更にはこの試薬を環化反応に用いた報告例はなく、大環状分子に硫黄原子を導入する新しい環化方法であるともいえる。

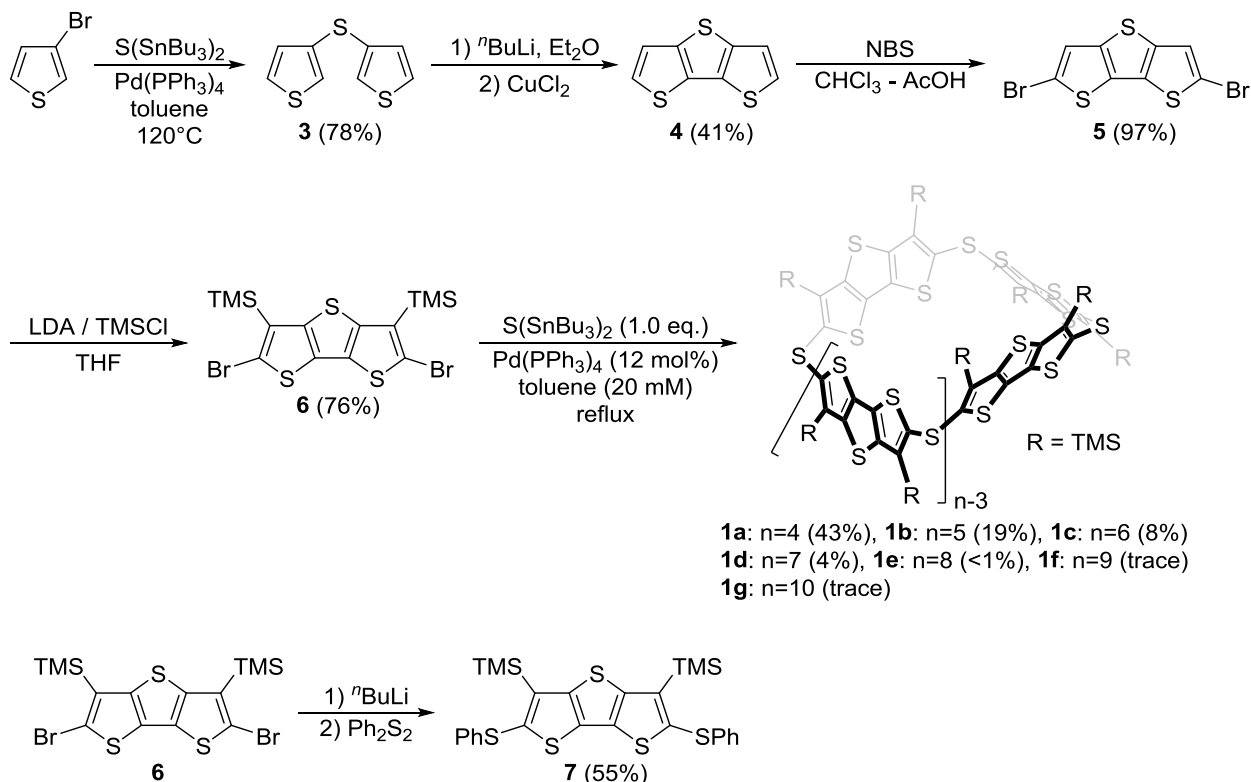


Scheme 2-3-2 S(SnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を用いたビアリールスルフィドの合成



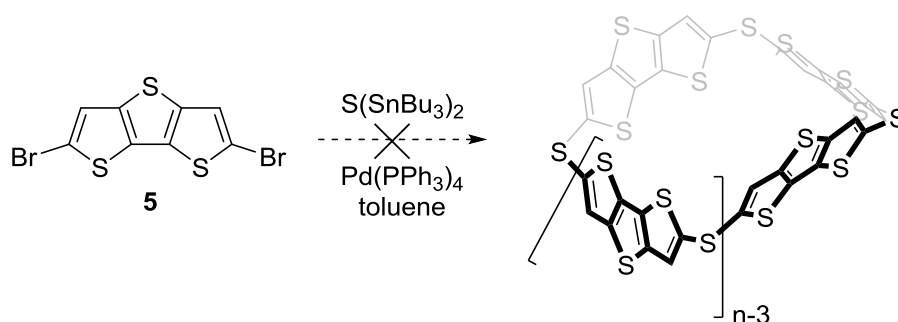
# <合成>

Scheme 2-3-3 に環状化合物 **1** の合成経路を示す。3-ブロモチオフェンとビス(トリブチルスズ)スルフィドを Pd 触媒下クロスカップリングさせることで、3,3'-ビチエニルスルフィド **3** を得た<sup>57)</sup>。化合物 **3** を Ullmann 型カップリングにより分子内環化して、ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェン **4** を合成した<sup>58)</sup>。酸性条件下 NBS ブロモ化を行い、2,6-ジブロモジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェン **5** へ変換した<sup>59)</sup>。最後に、文献既知の方法<sup>60)</sup>を改良して、前駆体 3,5-ビス(トリメチルシリル)-2,6-ジブロモジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェン **6** を合成した。**6** とビス(トリブチルスズ)スルフィドをモル比 1:1 で混合し、触媒量の Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 存在下 トルエン中(反応濃度は 20 mM)で反応させ、Stille 型のクロスカップリングにより環化体の合成を試みた (Table 2-3-1, Entry 1)。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、次いで GPC で精製することにより、環状四量体 **1a**, 五量体 **1b**, 六量体 **1c**, 七量体 **1d**, 八量体 **1e** を単離し、各種スペクトルにより同定した。また、環状九量体 **1f** 及び十量体 **1g** に関しては、単離には至らなかったものの質量分析より、ダブルチャージイオンのピークが観測できた。環化体の総収率は約 75%であり、1 段階で行う環化反応としては非常に高い収率である。一般的に大環状分子の合成は何らかの工夫をしない限り、合成が多段階になり低収率あるいはそもそも環化しない傾向にある。過去 2 グループから報告された合成法と比較すると、本合成法は簡便かつ高効率な環化反応であると言える。更に直鎖の前駆体を用いる方法と異なり、一度に様々なサイズの環化体が得られるため、環サイズによる物性の比較にも有用であると思われる。各物性測定の際の比較対照分子として SPh 体 **7** も **6** より合成した<sup>61)</sup>。



Scheme 2-3-3 大環状化合物 **1a-g** 及び比較対照分子 **7** の合成

3,5-位に TMS 基を導入したことによるユニット間の立体反発と、オリゴマーの溶解度の向上がこの環化反応に影響しているか確かめるため、ジブromo体 **5** から環化反応を試みた。その結果、不溶性の固体と原料 **5** を極少量回収したのみであった (Scheme 2-3-4)。したがって、当初期待した通り、TMS 基同士の立体反発と C-S-C 結合の角度( $\sim 110^\circ$ )、この2つの要因の組み合わせにより速度論的に環状構造が構築されたものと予測できる。環状四量体 **1a** の収率が他に比べ、顕著の高いのもこれに起因すると思われる。



Scheme 2-3-4 脱 TMS 体からの環化検討

Table 2-3-1 に反応条件の検討結果を示す。まず反応濃度に関しては、初めに行った 20 mM を基準にして、その半分の 10 mM 及び倍の 40 mM で反応を行った。その結果、濃度 10 mM 及び 40 mM においては、高次環化体あるいは直鎖状オリゴマーが比較的多く生成し、GPC のクロマトグラムも非常にブロードニングしてしまい単離も難しくなった。一方、20 mM の条件では前述した通り、直鎖状のオリゴマーはほとんど生成せず、各環状化合物を良好な収率で得ることができる。したがって、濃度に関しては、20 mM が最適である。

次に反応溶媒を検討した。トルエンよりは極性が高いが同程度の沸点である 1,4-ジオキサンの場合は、トルエンとほぼ同程度の実験結果となった。一方、同じエーテル系溶媒である THF においては、環化体の収率が下がり直鎖状オリゴマーの生成が増加した。THF は沸点が他の溶媒に比べて低いため、反応温度も低くなってしまったためだと考えられる。したがって反応温度は少なくとも 110 °C 以上は必要である。更に NMP や DMF のような極性の高い溶媒へ変更すると、四量体 **1a** の収率が向上した。特に DMF を溶媒に用いた場合、四量体生成の選択性が向上するだけでなく、五量体、六量体がほとんど生成しないという興味深い結果となった。GPC のクロマトグラムを比較しても、五量体、六量体に対応するピークが極端に減少しているのが確認できる。また、六量体以上の高次環化体あるいはオリゴマーが Entry 1 に比べ明らかに多く生成していた (Fig. 2-3-2c)。配位力の強い高極性溶媒で反応を行うと、酸化的付加した Pd 錯体に溶媒が配位して、Pd 錯体が安定化することがわかっている (Fig. 2-3-3)<sup>62</sup>。酸化的付加が促進することで反応が加速し、速度論的に安定な四量体 **1a** の生成が促進されたと思われる。また、反応の進行とともに、四量体 **1a** が反応混合物より沈殿しているのが確認できた。四量体以上の反応中間体の DMF に対する溶解度も低いことが予測されるので、環化が完了する前に沈殿してしまい、より大きなサイズの環の生成が妨げられたのではないかと考えられる。DMF-トルエン混合溶媒で反応を

行くと十分な溶解度を保てるため、五量体・六量体も少量生成し、総収率も格段に上昇した。

これに加えて、極性溶媒を用いた際の反応メカニズムの違いも関係していると思われる。ただし、本研究の環化反応は C-C 結合形成ではなく C-S 結合形成であり、また遷移状態や中間体について理論計算による裏付けを行っていないため、推測の域を出ないことを予め述べておく。

右田-小杉-Stille カップリングはトランスメタル化の段階において、次の 2 種類の遷移状態を経由することが提唱されている<sup>63-65</sup>。

a) Cyclic 型: X = ハロゲン、配位力の弱い溶媒を用いた場合 (Fig. 2-3-4a)

b) Open 型: X = ハロゲンまたは OTf、配位力の強い極性溶媒を用いた場合 (Fig. 2-3-4b)

DMF を用いた場合は、Open 型の遷移状態を経由する。Entry 6 の結果を踏まえると、Open 型の遷移状態は、環状四量体 **1a** が生成する際の分子内トランスメタル化には有利な構造である一方で、五量体以上が環化する際の分子内トランスメタル化には不利な構造であると予想できる(Fig. 2-3-5)。前者は環化反応がそのまま円滑に進行する。分子内トランスメタル化が妨害される後者は、分子内ではなく反応系中に存在する別のユニットと分子間トランスメタル化が起こり、分子鎖が伸長していく。その結果、**1b**, **1c** の収率が極端に下がり、高次のオリゴマーが比較的多く生成したのである。DMF-トルエン混合溶媒で反応を行うと少量であるが **1b**, **1c** も生成するが、これは Open 型と Cyclic 型の両方を経由し得るためと考えられる。

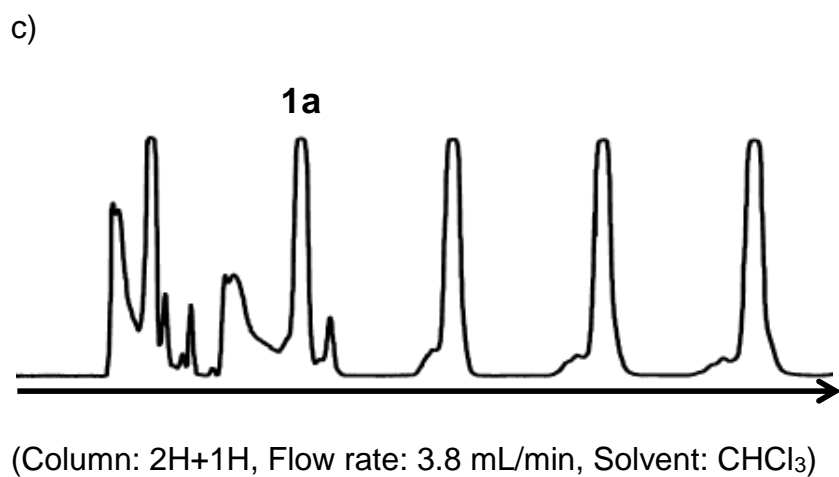
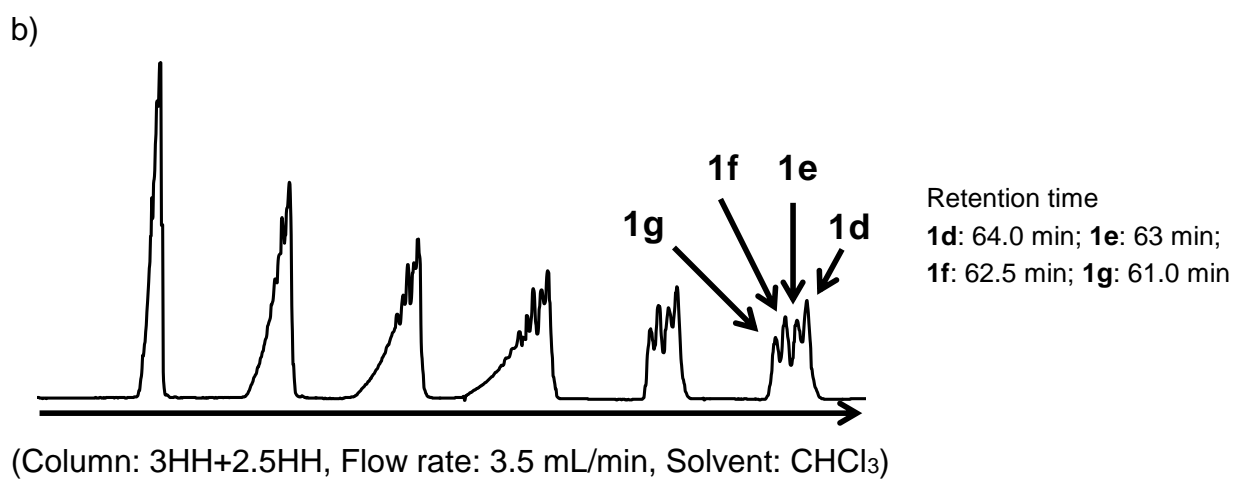
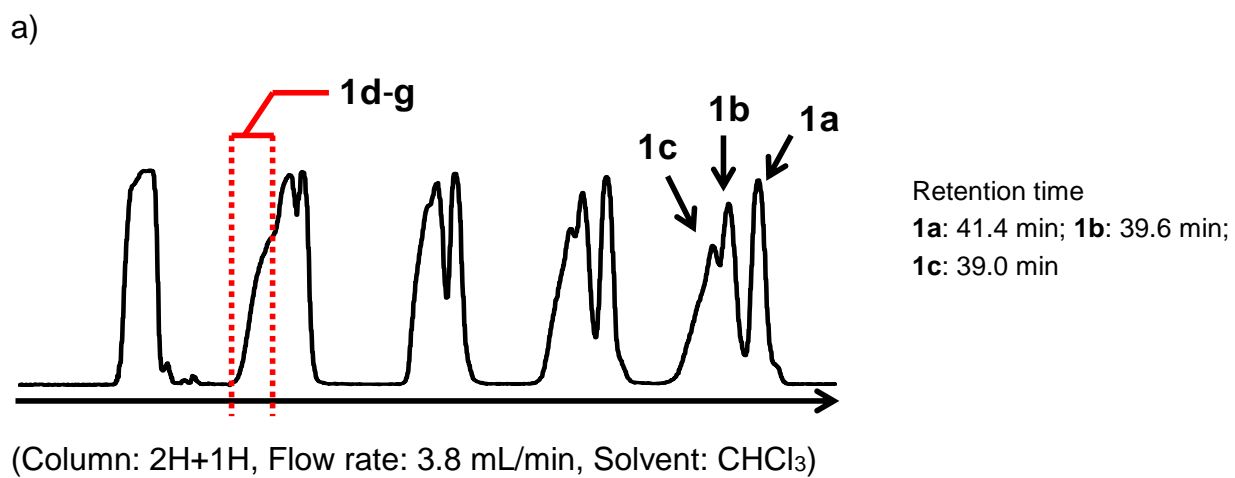
以上の条件検討より、複数の環化体を同時にかつ十分な収量で得たい場合は Entry 1 の条件が、環状四量体 **1a** のみ高収率で得たい場合は Entry 8, 9 の条件が最適である。

Table 2-3-1 環状化合物 **1** の条件検討<sup>a</sup>

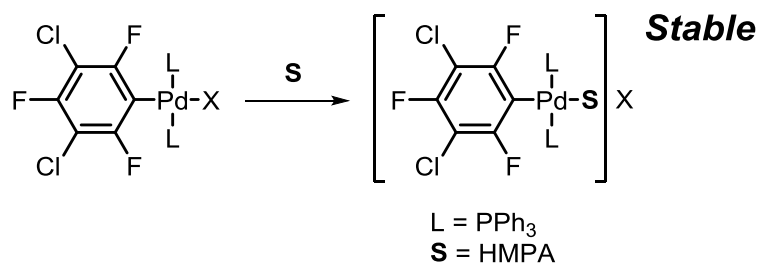
Entry	Solvent	Conc.(mM)	Temp.	Yield (%) <sup>b</sup>			
				<b>1a</b> (n = 4)	<b>1b</b> (n = 5)	<b>1c</b> (n = 6)	Total
1	toluene	20	reflux	43	19	8	75
2	toluene	40	reflux	4	-	-	4
3	toluene	10	reflux	16	11	8	35
4	1,4-dioxane	20	reflux	31	12	16	59
5	THF	20	reflux	9	5	4	18
6	DMF	20	120°C	56	-	-	56
7	NMP	20	120°C	59	9	5	73
8	DMF-toluene <sup>c</sup>	20	120°C	77	5	2	84
9	DMF-toluene <sup>d</sup>	20	120°C	74	5	2	81

<sup>a</sup>0.5 mmol of **6** and S(SnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and 0.06 mmol of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> were used. <sup>b</sup>Isolated yield after GPC separation.

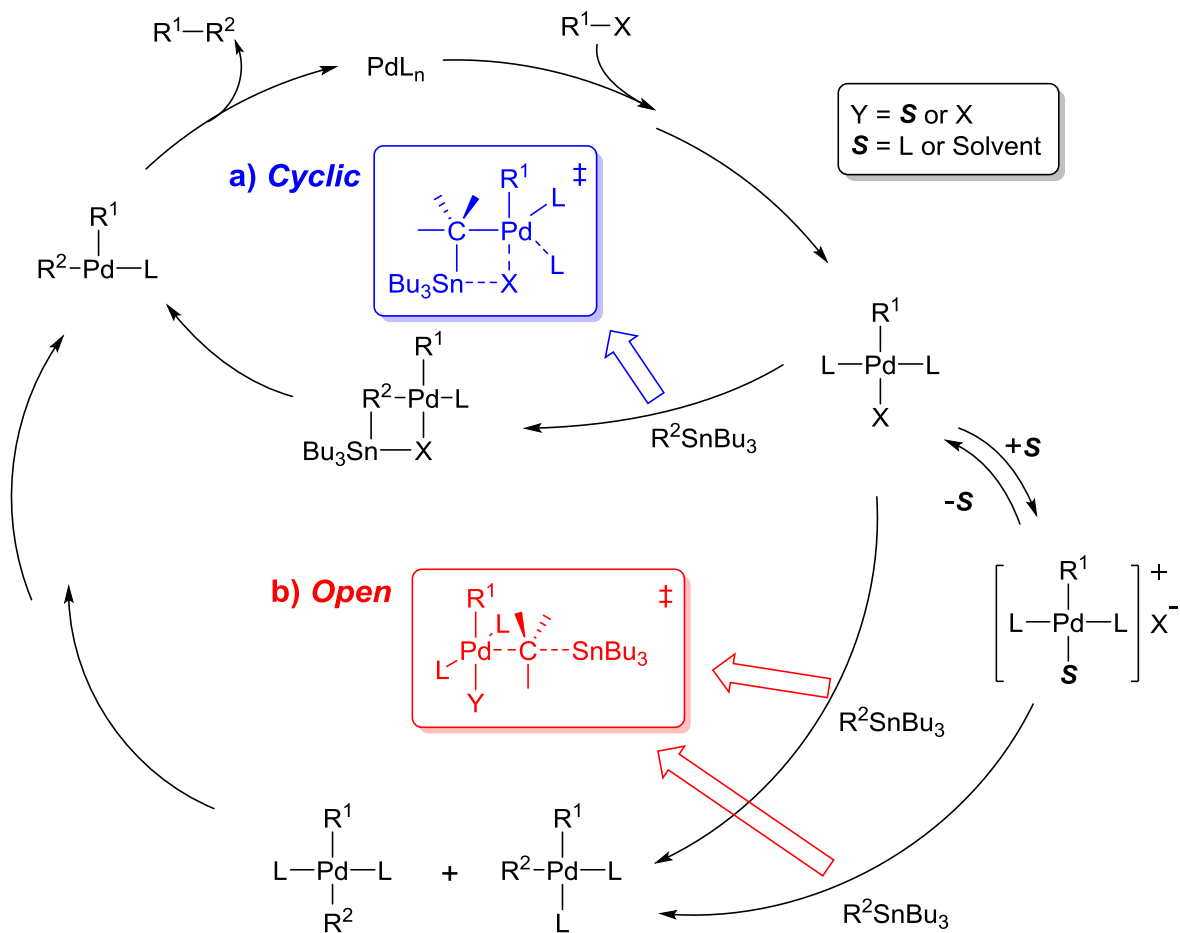
<sup>c</sup>v/v = 1. <sup>d</sup>v/v = 1/9



**Fig. 2-3-2** GPC クロマトグラム a, b) Table 1-1, Entry 1, c) Table 1-1, Entry 6

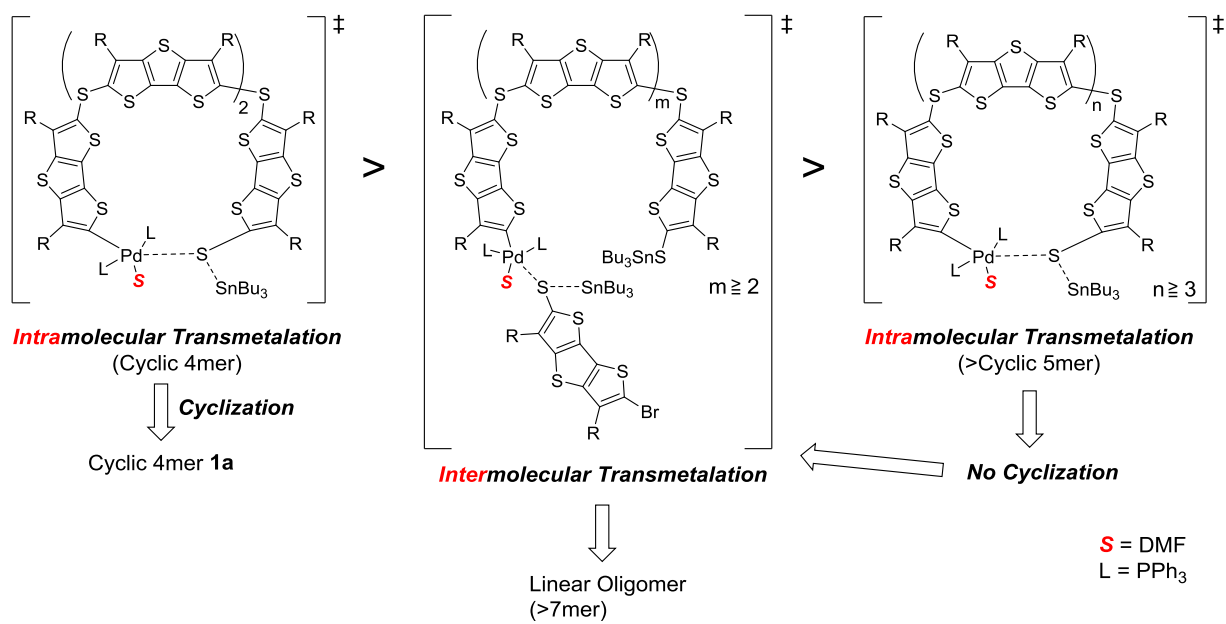


**Fig. 2-3-3** 極性溶媒の配位による Pd 錯体の安定化



**Fig. 2-3-4** 右田-小杉-Stille カップリングの反応機構 (トランスメタル化における 2 種類の遷移状態)

**More Stable?**



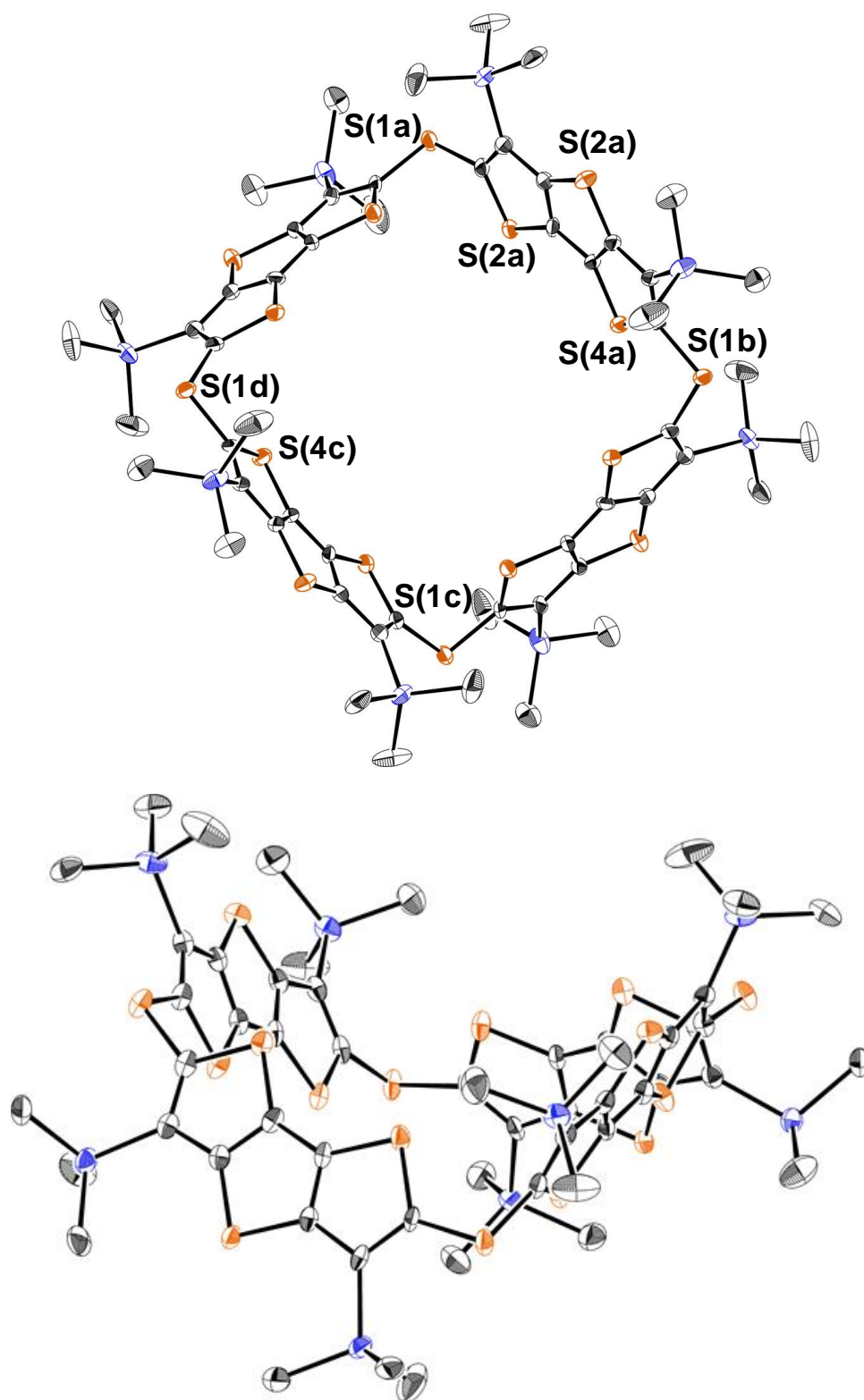
**Fig. 2-3-5** 推定される遷移状態の安定性と分子内・分子間トランスメタル化

### 2-3-2 環状四量体 **1a** の分子構造

クロロベンゼンより再結晶することで **1a** の単結晶を得た。得られた結晶は溶液から空气中へ取り出すと数分で表面が崩れてしまうため、結晶を流動パラフィンに浸した後、すぐにエポキシ系接着剤で固め、それをプローブに乗せて回折強度測定を行った。

Fig. 2-3-6 に **1a** の分子構造を示す。**1a** は空孔内に 4 回回映軸を持った  $S_4$  対称性を有している。ジチエノチオフェン環を繋ぐ 4 つの硫黄原子は同一平面上に存在しておらず、丁度シクロブタンのような構造をとっている。また 4 つのジチエノチオフェン環はそれぞれ TMS 基同士の立体反発により、TMS 基が互い違いに反転した *anti* 型になるように、ほぼ 1,3-alternating 型の構造を形成している。過去に報告されたチアカリックス[4]チオフェンは、結晶中では 1,2-alternating 型構造をとっており<sup>52)</sup>、**1a** が 1,3-alternating 型構造になったのは TMS 基の立体反発が主な原因である。四量体 **1a** は大きな空孔を有しており、対角線上の距離は約 12.8 Å ( $S1a \cdots S1c$ )、向かい合うジチエノチオフェン環同士の最短距離は約 8.6 Å ( $S2a \cdots S4c$ )であった。

Fig. 2-3-7 に結晶パッキングの様子を示す。結晶パッキングにおいては、**1a** 同士は空孔が綺麗に重なるように、*c* 軸方向へチャンネル状に積層していた。しかしながら、積層方向だけでなく *ab* 軸方向にも、**1a** 分子同士には  $\pi$ - $\pi$  相互作用や S-S 相互作用等の目立った相互作用は確認できない。DTT 環に嵩高い TMS 基が導入されているため、分子同士の接触が妨げられている。そのため、特に *c* 軸方向へはチャンネル状に積層しているものの、約 10 Å もの空間ができていた。また、**1a** 一分子に対して再結晶溶媒であるクロロベンゼンが四分子包接されている。このクロロベンゼンは、**1a** の環の空孔内ではなく、前述した **1a** の分子間の空間を埋めるように包接されている。クロロベンゼン以外の溶媒、例えばジクロロメタンからも同様な結晶を作製することが可能であり、解析結果から判断しても **1a** と溶媒分子間の相互作用は弱いと考えられる。**1a** の分子同士や溶媒分子に目立った相互作用がなく **1a** 自体も準安定な構造でパッキングしているため、結晶が崩れやすいと思われる。



$\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{S}_{16}\text{Si}_8 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ , 100 K, Tetragonal,  $I4_1/a$  (#88),  $a = 25.751(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.544(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 9466.1(18) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.331 \text{ g/cm}^3$ , Ref./Restrains/Param. = 4509/1/208,  $R_1 (\sigma > 2.0) = 0.0947$ ,  $wR_2 (\sigma > 2.0) = 0.2655$ ,  $R_1 (\text{all data}) = 0.1193$ ,  $wR_2 (\text{all data}) = 0.2878$ , GOF = 1.091

Fig. 2-3-6 1a の ORTEP 図 (溶媒は省略)



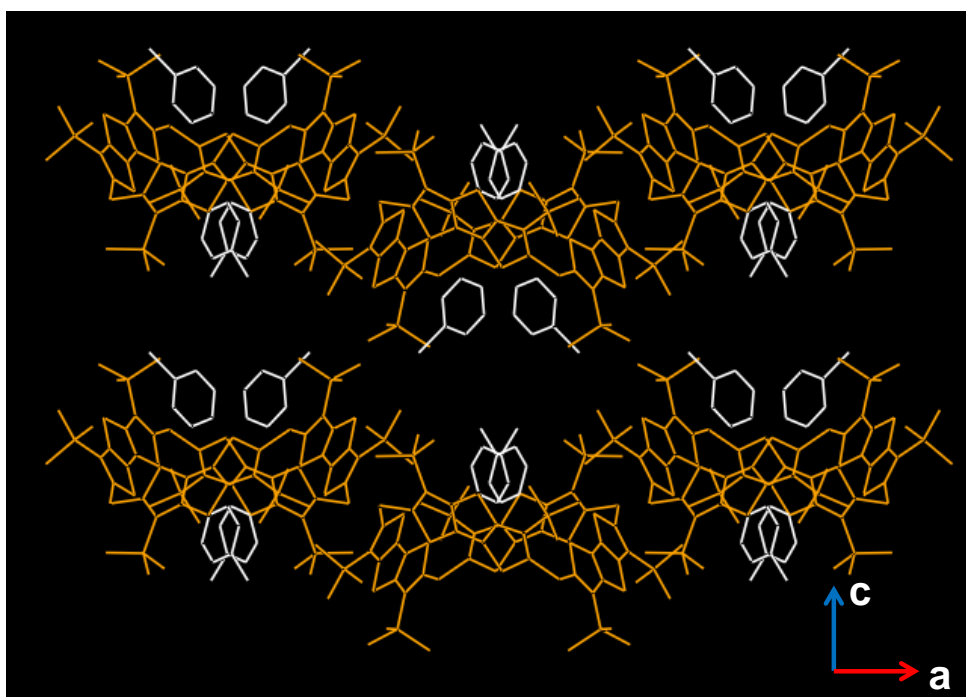
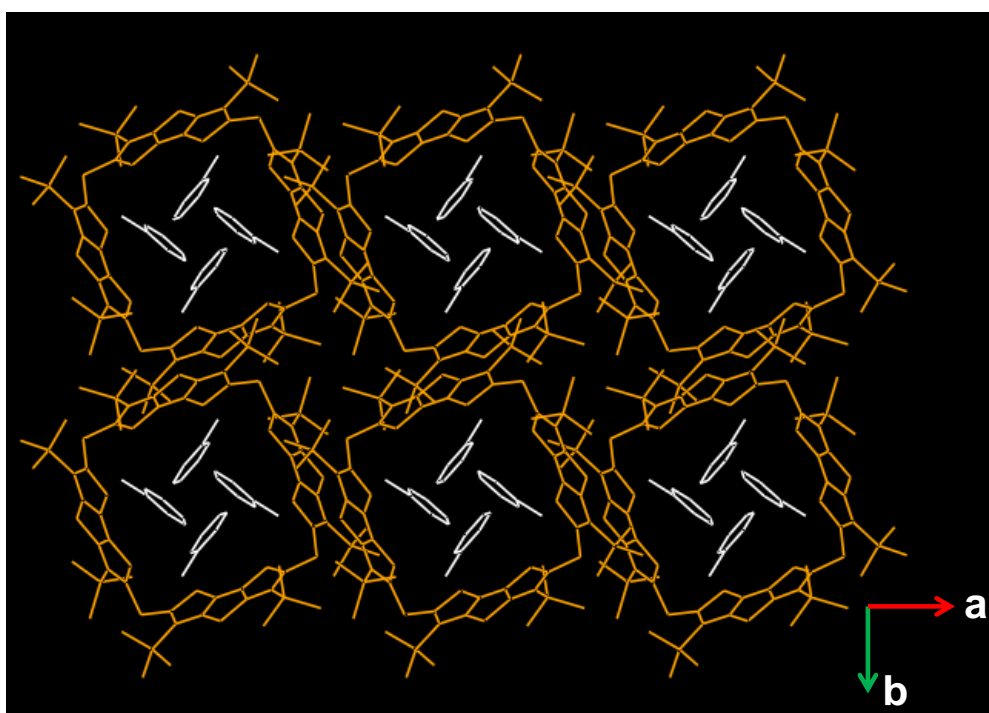


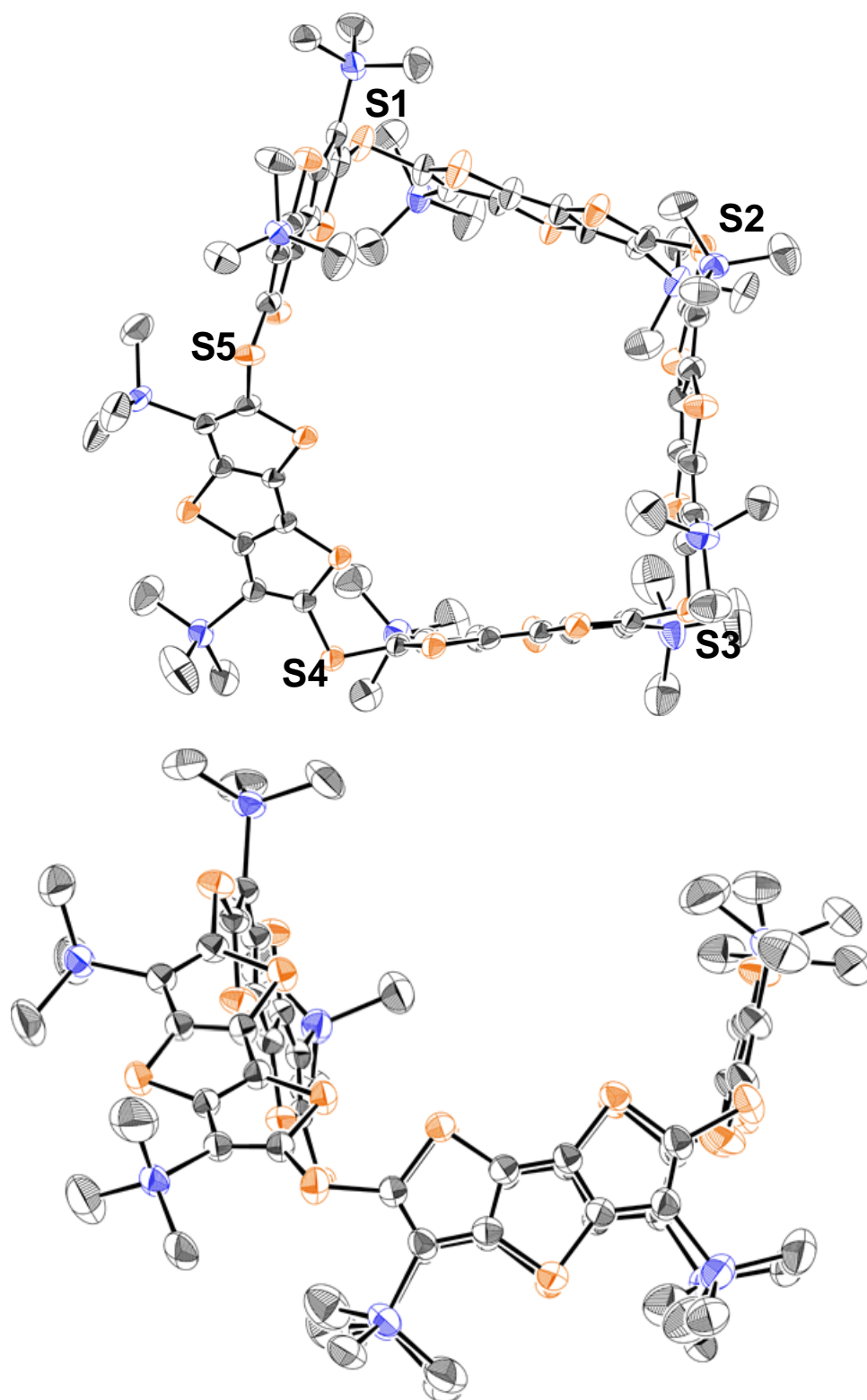
Fig. 2-3-7 1a の結晶パッキング

### 2-3-3 環状五量体 **1b** の構造

ジクロロメタンより再結晶することで **1b** の単結晶を得た。

Fig. 2-3-8 に **1b** の分子構造を示す。五量体 **1b** は、架橋部位の 5 つの硫黄原子のうち 4 つ (S1~4) がほぼ同一平面上に存在し、残りの 1 つ (S5) が平面から飛び出たいわゆる *envelope* 型の五角形状構造をとっている。4 つの硫黄原子が形作る平面内にある 3 つのジチエノチオフェン環は、四量体 **1a** の場合と同様に TMS 基同士が重なるのを避けるように互い違いに反転している。しかしながら、ユニット数が奇数であるため、全てのジチエノチオフェン環を *anti* 型にすることはできない。残りの 2 つのジチエノチオフェン環は、互いにほぼ直交し合っている。その結果、環状五量体 **1b** は単純な環の形ではなく、U 字型の空孔を形作っている。架橋硫黄原子の対角線上の距離を見積もると 13.2-15.6 Å 程度であった。

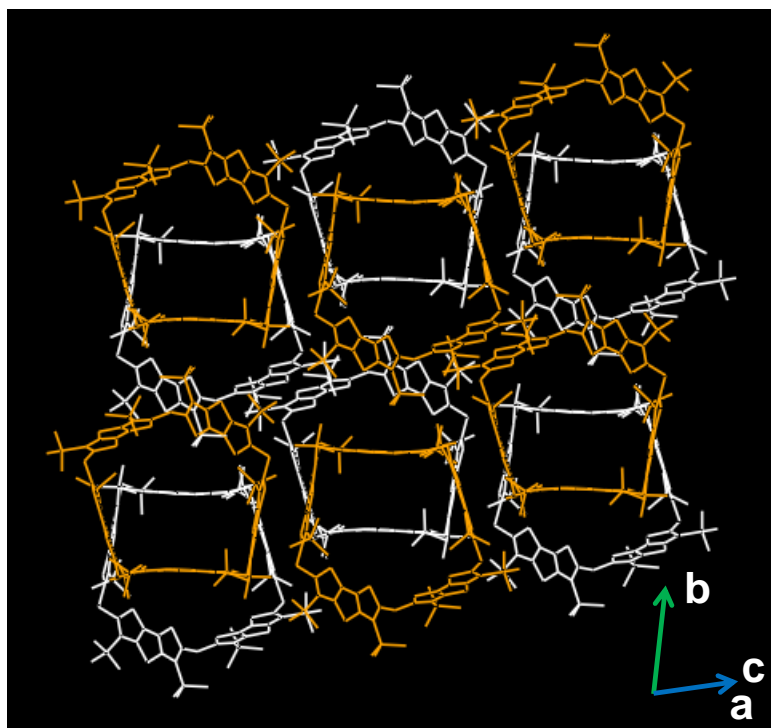
Fig. 2-3-9 に示すように、重なり合った分子は図の手前側と奥側で向きが反転して、空孔同士もずれて積層している。また、Fig. 2-3-9b に示した青色の **1b** 同士・橙色の **1b** 同士は *b* 軸方向へ沿って U 字型の空孔を互いに埋めあうように密にパッキングしているのに対し、青色 **1b** と橙色 **1b** の間には約 13 Å もの広い空間が出来ている。結晶構造解析の結果からは空孔内に幾つか弱い反射が見られたが、元素分析や <sup>1</sup>H NMR を測定しても溶媒が取り込まれているような証拠は無かったため、空間内に溶媒分子は何も取り込まれていないと考えられる。あるいは取り込まれていたとしても綺麗な整数比ではなく、ただ入り込んでしまっただけと思われる。このように大きな空間があるにも関わらず、結晶を空気中で放置しても **1a** のように結晶が崩れるということとはなかった。結晶中の **1a** と異なり、**1b** 同士には、vdW 半径よりも接近している箇所が多数見られるため、このような S···H-C のコンタクトや C-H···H、C-H···πコンタクトにより、このパッキング構造は見た目以上に強固なものであると考えられる(Fig. 2-3-10 の青破線)。



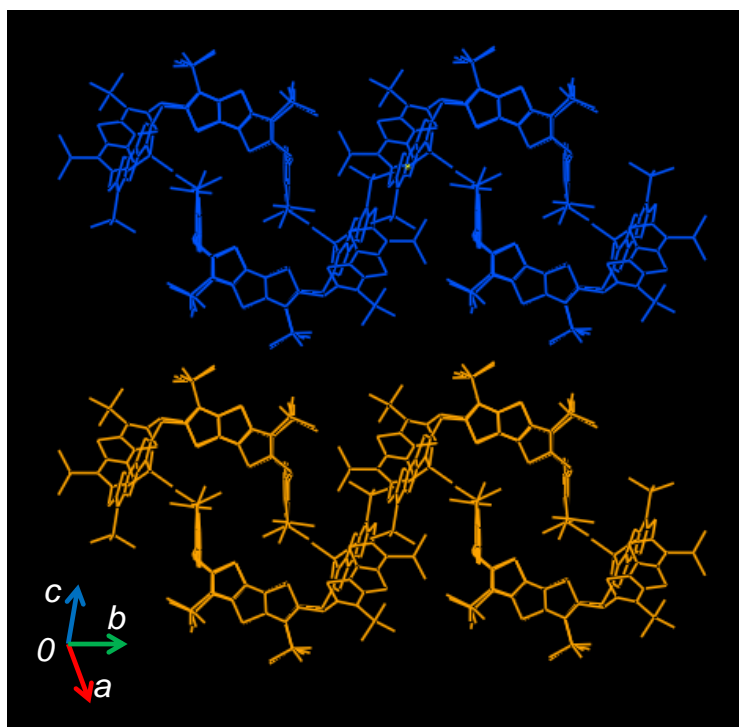
$\text{C}_{70}\text{H}_{90}\text{S}_{20}\text{Si}_{10}$ , 243 K, Triclinic,  $P\bar{1}$  (#2),  $a = 17.7033(6)$  Å,  $b = 18.8932(6)$  Å,  $c = 19.2296(5)$  Å,  $\alpha = 77.082(1)^\circ$ ,  $\beta = 70.309(1)^\circ$ ,  $\gamma = 77.4280(1)^\circ$ ,  $V = 5831.0(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.056$  g/cm<sup>3</sup>, Ref./Restraints/Param. = 12466/1518/975,  $R_1$  ( $\sigma > 2.0$ ) = 0.0650,  $wR_2$  ( $\sigma > 2.0$ ) = 0.2035,  $R_1$  (all data) = 0.1213,  $wR_2$  (all data) = 0.2398, GOF = 1.046

Fig. 2-3-8 1b の分子構造

a)



b)



c)

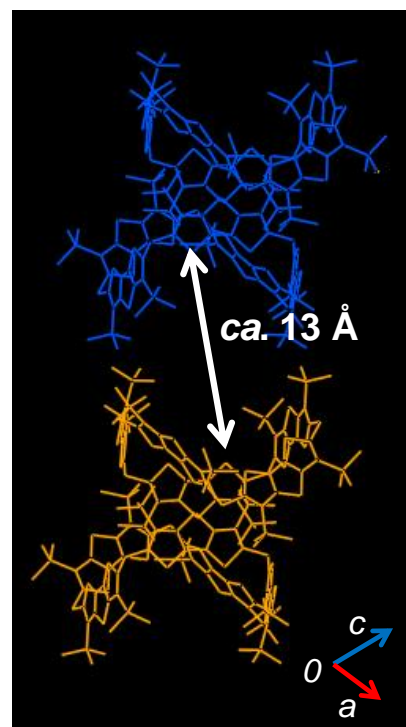


Fig. 2-3-9 1b の結晶パッキング

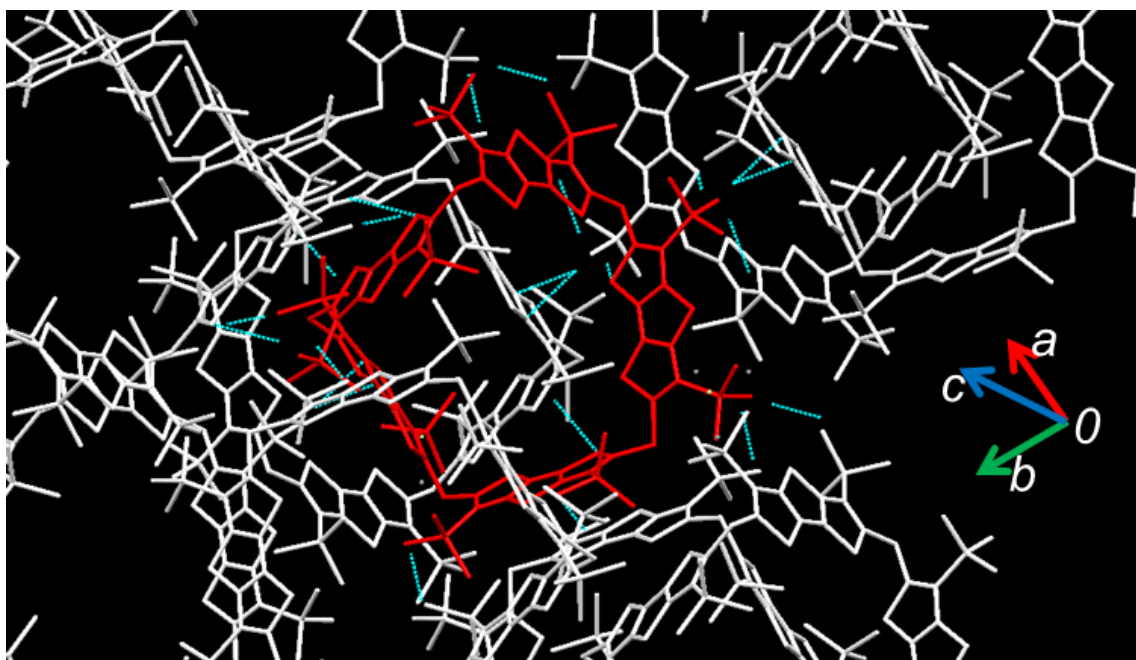


Fig. 2-3-10 結晶中における **1b** 同士の接触箇所 (青破線部分)

#### 2-3-4 理論計算

DFT 計算(B3LYP/6-31G(d) level)を用いて四量体 **1a** から六量体 **1c** の構造最適化を行った (Fig. 2-3-11~14)<sup>65)</sup>。四量体 **1a** と五量体 **1b** に関しては(1) z-matrix で初期構造を設定した場合と、(2) 結晶構造解析で得られた構造を初期構造として設定した場合の二種類に関して理論計算を行った。

四量体 **1a** は、(1), (2)ともに4つのジチエノチオフェン環が互い違いになった  $D_{2d}$  対称性を持つ 1,3-alternating 型構造が最安定であった。結晶中の **1a** とは異なり、架橋部位の硫黄原子が同一平面上に並んでいる構造に収束したため、結晶中では最密充填するために、準安定な構造でパッキングされているという考えが支持される。

次に五量体 **1b** に関しては、(1)では架橋部位の五つの硫黄原子が全て同一平面状に存在する構造に収束した。一方、(2)では概ね結晶構造解析で得られた構造を反映しており、 $C_1$  対称性を有する envelope 型の構造が計算から得られた。二つの構造の全エネルギーを比較した場合、約 1.3 kcal/mol ほど(2)の構造の方が安定であるため、より適した構造は(2)から得られた envelope 型構造であると思われる。この最適化構造は四量体の場合と異なり、結晶中の **1b** の構造に非常に近い。結晶中に広い空間が存在しているにも関わらず、**1b** の結晶が崩壊しないのは、分子間に複数の弱い分子間相互作用が存在しているからだけでなく、**1b** が最安定構造に近い形でパッキングされていることも少なからず影響していると思われる。

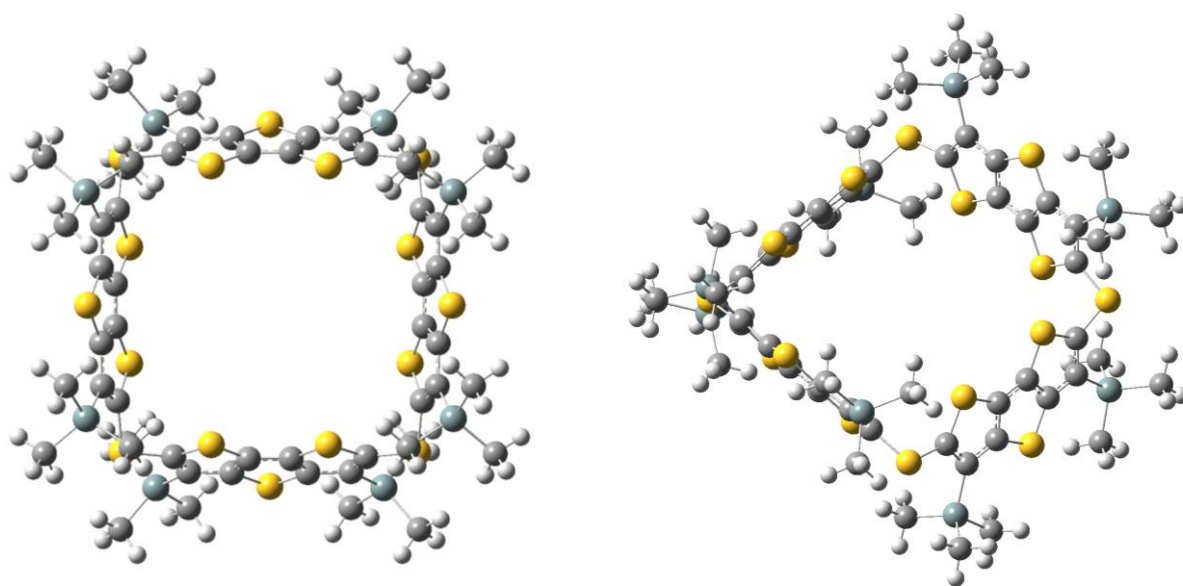
更に、単結晶が得られなかった六量体 **1c** の分子構造を計算した結果、 $D_{3d}$  対称性を有する六角形構造をとることがわかった。六量体 **1c** に関しても TMS 基同士の立体反発を避けるように、各ジチエノチオフェン環は互い違いに反転している。また架橋硫黄原子もほぼ同一平面上にある。対角線上にある架橋硫黄原子間の距離(S1a...S1d)が約 19.4 Å、向かい合ったジチエノチオフェン環の距離(S2a...S4d)が約 15.5 Å であり、**1a**, **1b** よりも更に空孔が広い。

Table 2-3-2 に **1a-c** の架橋スルフィドの C-S 結合距離と C-S-C 結合角をまとめた。ジアリールスルフィドは、芳香環の $\pi$ 電子と硫黄の非共有電子対との  $p\pi$ - $p\pi$  共鳴により、ジアルキルスルフィドに比べ C-S 結合長が短くなる。C-S 結合距離はいずれも 1.77 Å 前後であり、典型的なジアリールスルフィドの C-S 結合と同程度の長さであり、架橋硫黄原子を介した共役の広がりが見られる。一方、C-S-C 結合角はジアリールスルフィドの平均的な値よりも若干鋭角化していた。スルフィドの結合長や角度は、置換基、電子的な効果、歪みなど依存して様々な値をとることが知られており、結合角の鋭角化は環状構造を形成しているためだと思われる。また、環が大きくなるとともに結合角も徐々に広がっている。

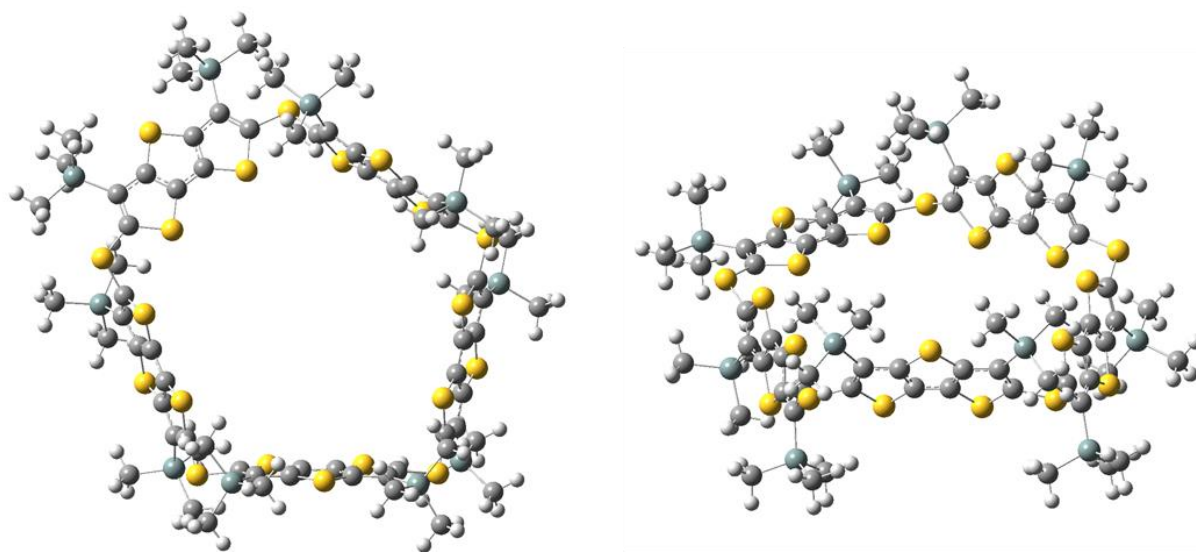
**Table 2-3-2** 架橋部位の C-S 結合距離と C-S-C 結合角の比較

Compound	C-S length (Å)	C-S length (Å)	C-S-C angle (°)	C-S-C angle (°)
	calculated	observed <sup>a</sup>	calculated	observed <sup>a</sup>
<b>1a</b>	1.776	1.768(8)	103.3	100.9(3)
<b>1b</b> (1)	1.771-1.784	1.750(5)-1.767(7)	104.4-106.7	100.7(3)-104.7(3)
<b>1b</b> (2)	1.768-1.786		103.8-106.5	
<b>1c</b>	1.775	-	107.2	-
dialkylsulfide <sup>b</sup>	<i>ca.</i> 1.82	-	105	-
diarylsulfide <sup>b</sup>	<i>ca.</i> 1.75	-	109-113	-

<sup>a</sup>The observed bond lengths and angles were extracted from X-ray analysis data. <sup>b</sup>ref. 67)



**Fig. 2-3-11 1a** の最適化構造 (B3LYP/6-31G(d))



**Fig. 2-3-12** 条件(1)における **1b** の最適化構造 (B3LYP/6-31G(d))



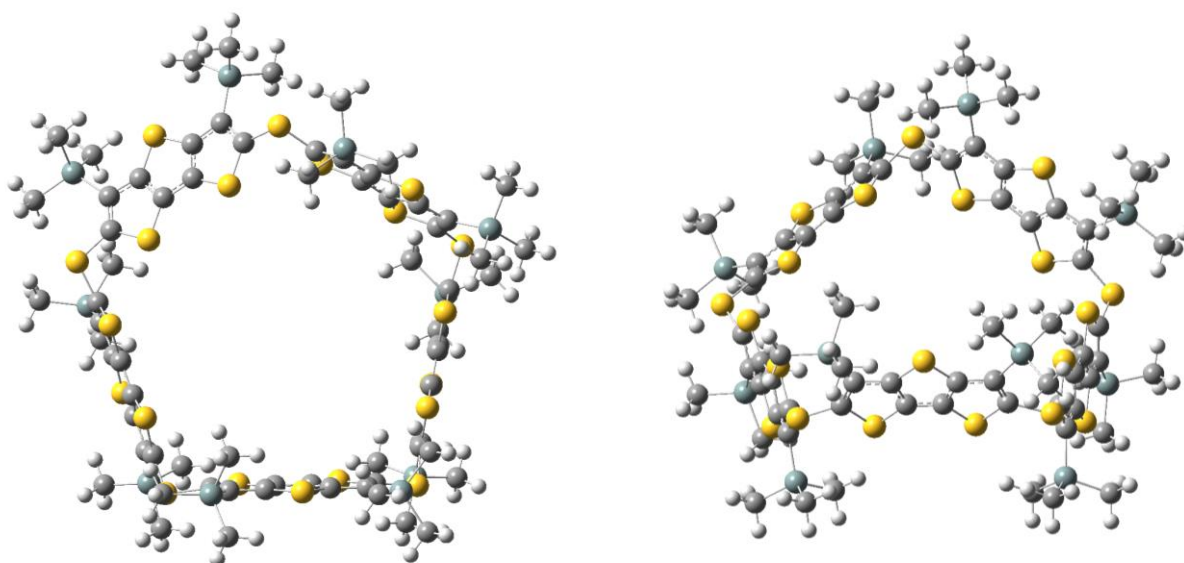


Fig. 2-3-13 条件(2)における **1b** の最適化構造 (B3LYP/6-31G(d))

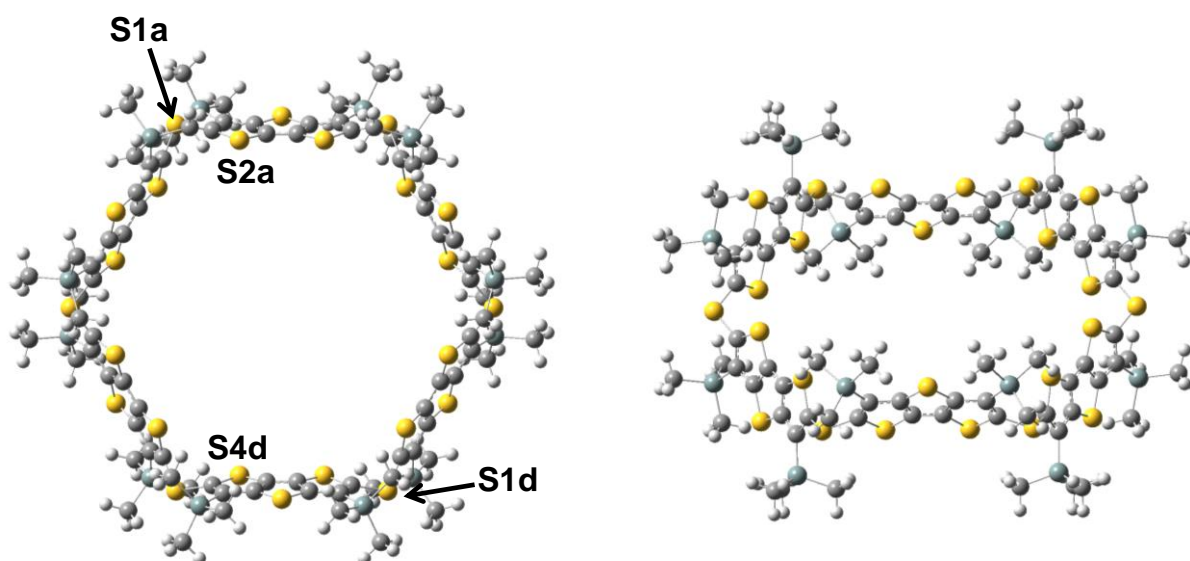
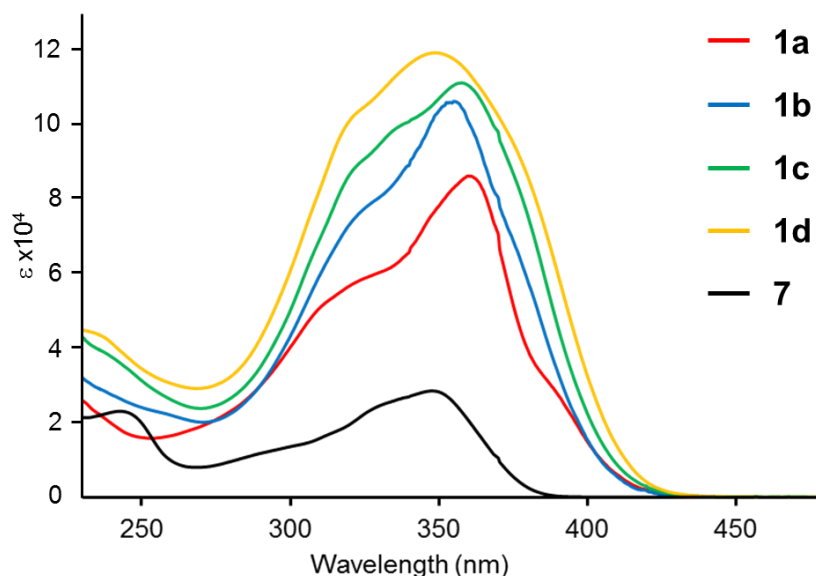


Fig. 2-3-14 **1c** の最適化構造 (B3LYP/6-31G(d))

### 2-3-5 紫外可視吸収スペクトル

Fig. 2-3-15 に環状体 **1a-d** と比較対照分子として合成した **7** の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  における紫外可視吸収スペクトルの結果を示す。いずれにおいても、モル吸光係数は異なるがほぼ同様の吸収バンドが観測できた。極大吸収波長と吸収端波長を比較すると、**1a-d** は全て **7** よりも長波長シフトしていた。これらの長波長シフトは、架橋部位の硫黄原子を介したジチエノチオフェン環同士の共役に起因すると思われる。また、TD-DFT 計算(B3LYP/6-31G(d))より、環状分子で観測された吸収バンドはそれぞれ、**1a, 1c**: HOMO から縮重した LUMO+1 及び LUMO+2 への電子遷移、**1b**: HOMO から LUMO+1 への電子遷移であることが見積もられた。各環状分子を比較すると、五量体 **1b** のみ若干ではあるが他よりも吸収極大が短波長にあることがわかる。これは、軌道計算の項で述べるように、分子軌道が環全体ではなく一部に局在化しているためであると考えられる。更に大きい環である七量体 **1d** に関しては、吸収端は長波長シフトしているものの極大吸収波長は **7** と同じ値であった。七量体 **1d** に関しての理論計算を他の環と同じ方法 (B3LYP/6-31G(d))で行うと、計算が収束しないため **1d** の最適化構造は明らかではない。しかしながら、分子模型や Chem3D 等を用いて TMS 基の立体反発を避けるように構造を組み立てていくと、六量体 **1c** までとは異なり、整った大環状構造を形作ることが難しく、八の字に捻じれたような構造ができる。そのため **1d** では、硫黄原子を介した分子全体に広がるような DTT 環同士の共役が妨げられ、1 ユニットの吸収すなわち **7** の吸収極大に近くなったのではないかと考えられる。



Compound	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
<b>1a</b>	360	85300
<b>1b</b>	355	106000
<b>1c</b>	358	110000
<b>1d</b>	349	119000
<b>7</b>	348	28600

Fig. 2-3-15 **1a-d** 及び **7** の吸収スペクトル (Solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Conc.:  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ )

それぞれの分子軌道を Fig. 2-3-16~18 に示す。偶数環である **1a** 及び **1c** はジチエノチオフェン環と架橋硫黄原子の 3p 軌道とのローブの緩やかな重なりが見られ、HOMO が環全体に広がっている。一方、奇数環 **1b** においては、架橋硫黄原子を介した共役は確認できるものの、HOMO やその他の軌道が明らかに一部ジチエノチオフェン環に局在化しているのがわかった。これは環状五量体の envelope 型構造が原因であると考えられる。

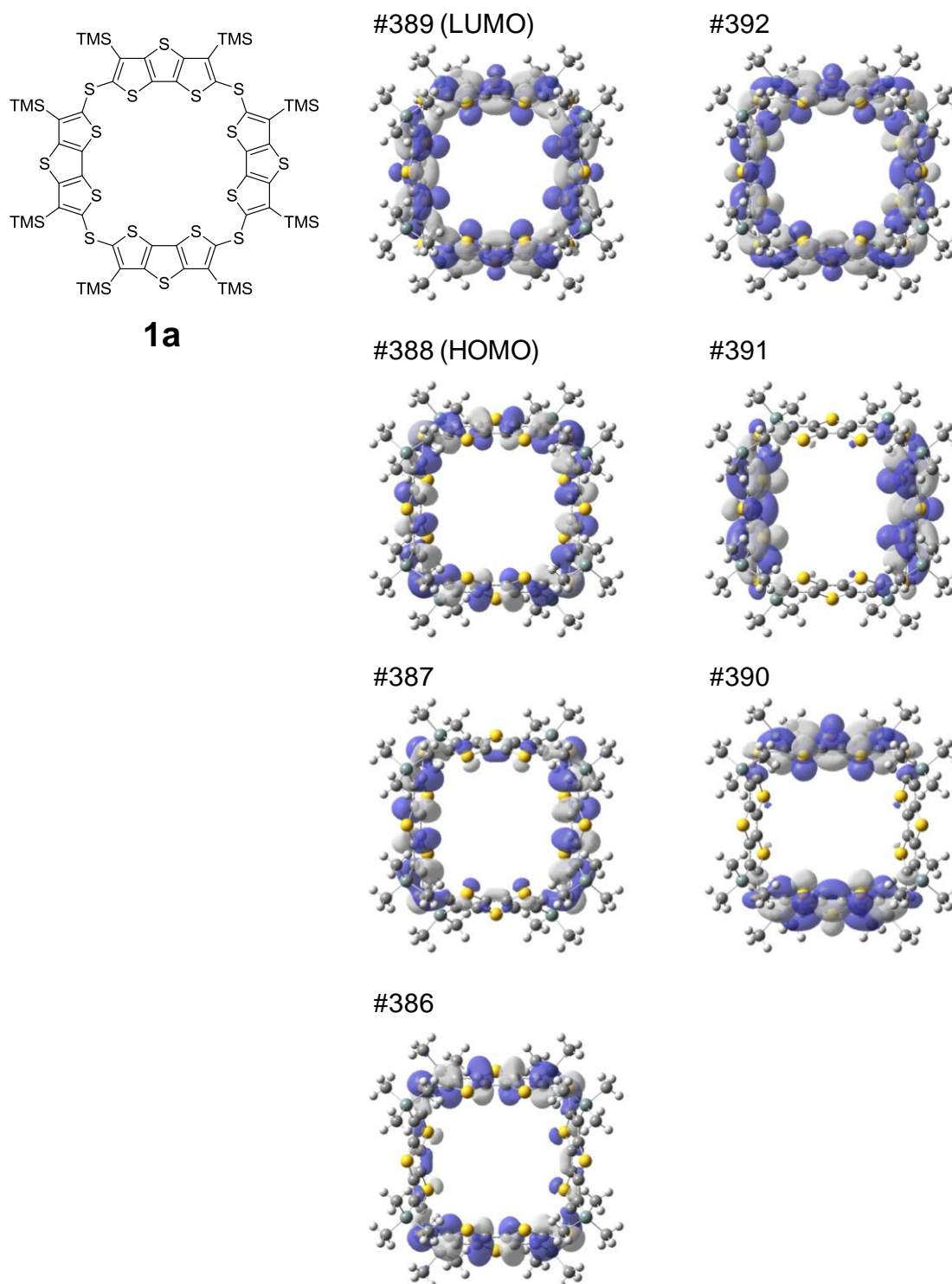
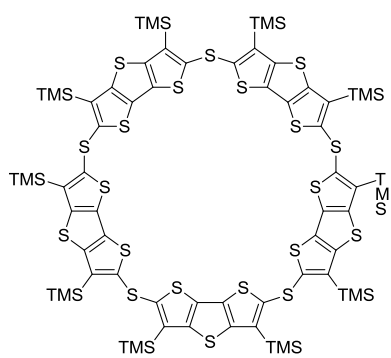
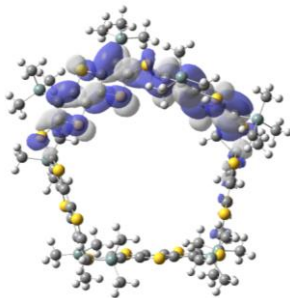


Fig. 2-3-16 **1a** の分子軌道

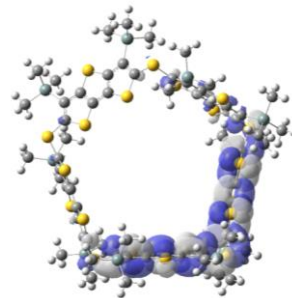


**1b**

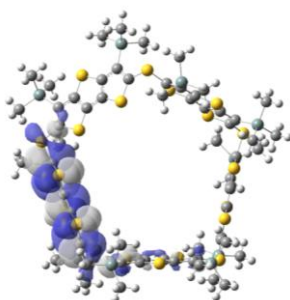
#487



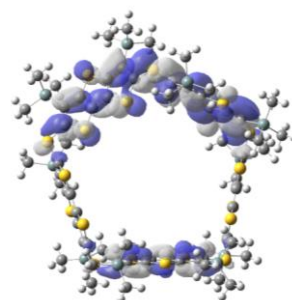
#490



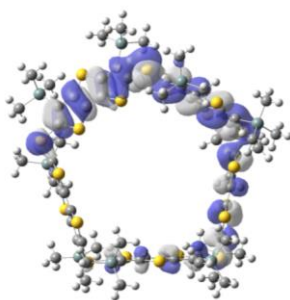
#486 (LUMO)



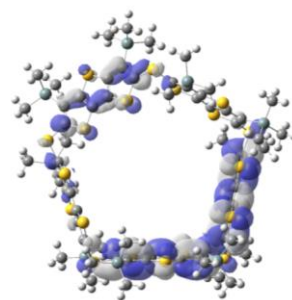
#489



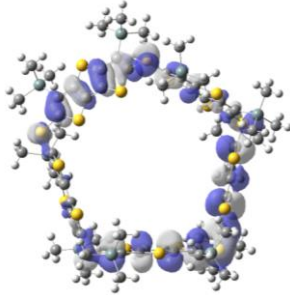
#485 (HOMO)



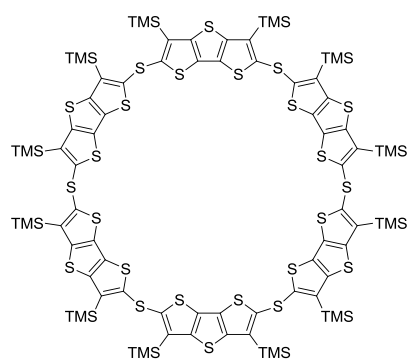
#488



#484

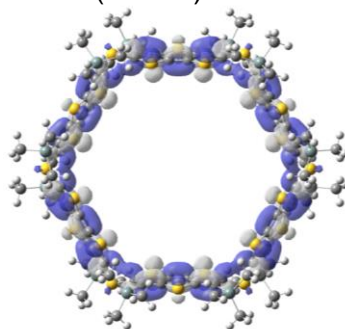


**Fig. 2-3-17 1b の分子軌道**

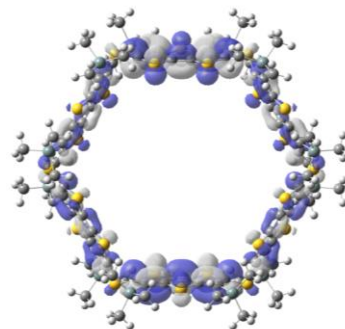


**1c**

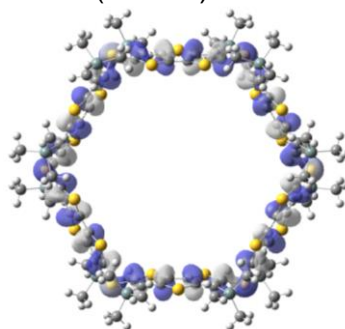
#583 (LUMO)



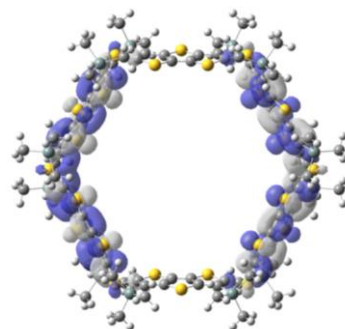
#585



#582 (HOMO)



#584



**Fig. 2-3-18 1c の分子軌道**

### 2-3-6 酸化還元特性

**1a-d** 及び **7** の酸化還元特性を調査するため、それぞれのサイクリックボルタンメトリー (CV) と微分パルスボルタンメトリー (DPV) を測定した。

CV 測定において、比較対照分子 **7** は 2 段階、各環状体は多段階の可逆的な酸化還元波が観測された (Fig. 2-3-19)。それぞれ酸化還元のサイクルを繰り返してもボルタモグラムの波形に乱れが生じなかったため、各酸化種は高酸化状態においてもある程度安定であることが示唆される。

CV からは酸化電位を見積もることが難しかったため、各サンプルの酸化電位については、DPV 測定より求めた (Fig. 2-3-20)。各酸化電位の値は Table 2-3-3 にまとめた。四量体 **1a** は 0.46, 0.54, 1.00 V に 3 つの酸化ピークを示した。また、作用電極に回転ディスク電極 (Rotating Disc Electrode: RDE) を用いた CV 測定を行い、各電位における酸化電子数を見積もった。回転ディスク電極による解析方法に関しては、p. 60~62 にその詳細を記した。その結果、第一酸化電位及び第二酸化電位においてはそれぞれ 1 電子ずつ、第三酸化電位では 2 電子の計 4 電子酸化が起きていると明らかになった。**7** に関しても同様に電子数を見積もった結果、0.52, 0.86 V において 1 電子ずつの酸化反応が起きていると見積もられた。これらの結果より、各サンプルの酸化還元は架橋部位の硫黄原子の数に対応しているものと推測できる。五量体以上に関しては、各酸化ピークが重なりあい連続している部分が多いため、回転ディスク電極を用いた解析方法では電子数を見積もることは困難であった。しかしながら、電子数が架橋部位の硫黄原子の数に対応していると考えれば、五量体では 1 電子 5 段階の酸化還元、六量体では 1 電子 6 段階の酸化還元が起きているものと推測できる。七量体 **1d** の場合は、他の環化体に比べ少し歪な酸化波が得られた。DPV では測定電位範囲においては、計 6 段階の酸化波が観測できたが、第一酸化電位が他の電位よりも幅広く、またその電流値も大きいことから、まず 2 電子分の酸化が起き、第二酸化電位からは 1 電子ずつの酸化が起きているのではないかと考えられる。よって、七量体も架橋硫黄原子に対応した合計 7 電子の酸化が起きると思われる。

次にそれぞれの酸化電位について比較する。四量体 **1a** と **7** の酸化電位を比較すると、第一酸化電位は **7** に比べ 0.06 V 低くなった。これは、架橋硫黄原子を介した共役により電子が環状へ非局在化し易くなり、カチオンラジカル種 **1a<sup>•+</sup>** の生成が容易になっていることを示唆している。次いで第二酸化過程においてジカチオン種 **1a<sup>2+</sup>** が生成し、第三酸化過程では **1a<sup>2+</sup>** からテトラカチオン種 **1a<sup>4+</sup>** への 2 電子酸化が起きている。

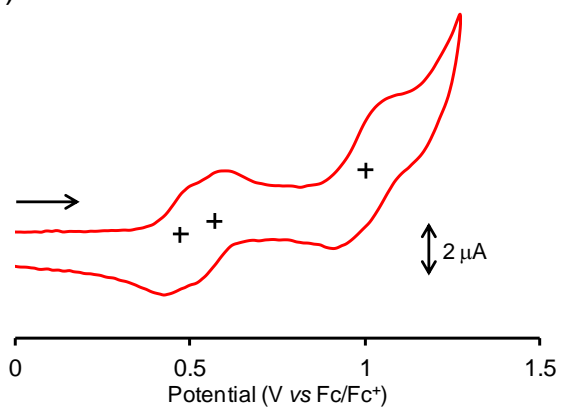
**Table 2-3-3 1a-d 及び 7 の酸化還元電位**

Compound	Redox potentials (V vs. Fc/Fc <sup>+</sup> )
<b>1a</b>	0.46 (1e <sup>-</sup> ), 0.54 (1e <sup>-</sup> ), 1.00 (2e <sup>-</sup> )
<b>1b</b>	0.50 (1e <sup>-</sup> ), 0.61 (1e <sup>-</sup> ), 0.76 (1e <sup>-</sup> ), 0.98 (1e <sup>-</sup> ), 1.21 (1e <sup>-</sup> )
<b>1c</b>	0.43 (1e <sup>-</sup> ), 0.65 (1e <sup>-</sup> ), 0.83 (1e <sup>-</sup> ), 0.95 (1e <sup>-</sup> ), 1.10 (1e <sup>-</sup> ), 1.25 (1e <sup>-</sup> ),
<b>1d</b>	0.50 (2e <sup>-?</sup> ), 0.71 (1e <sup>-</sup> ), 0.82 (1e <sup>-</sup> ), 0.95 (1e <sup>-</sup> ), 1.03 (1e <sup>-</sup> ), 1.23 (1e <sup>-</sup> )
<b>7</b>	0.52 (1e <sup>-</sup> ), 0.86 (1e <sup>-</sup> )

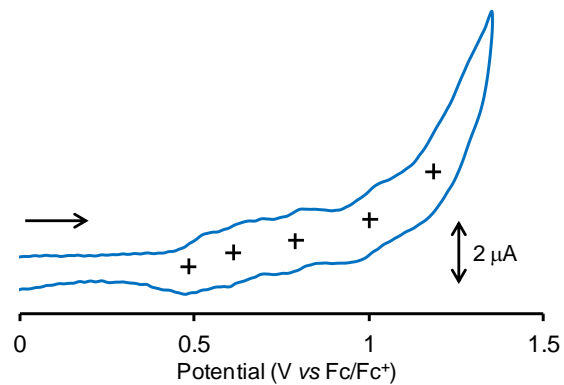
In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 0.1 M <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> at rt. WE: 1.6 mm Pt, CE: Pt wire, RE: Ag/Ag<sup>+</sup>

All potentials were obtained from DPV measurements.

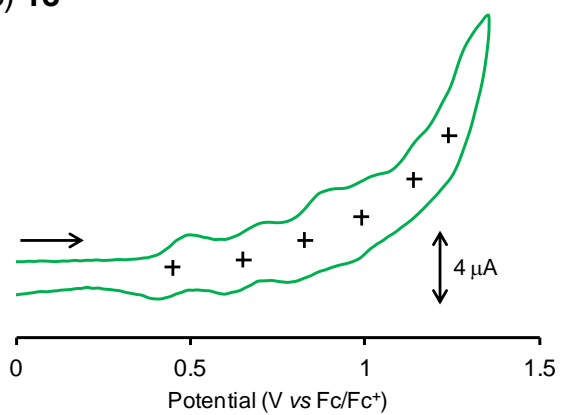
a) **1a**



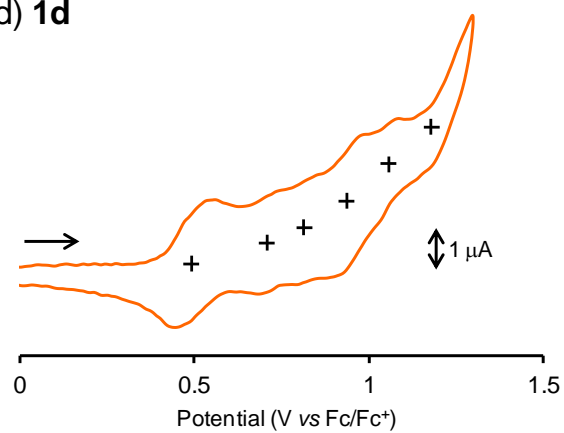
b) **1b**



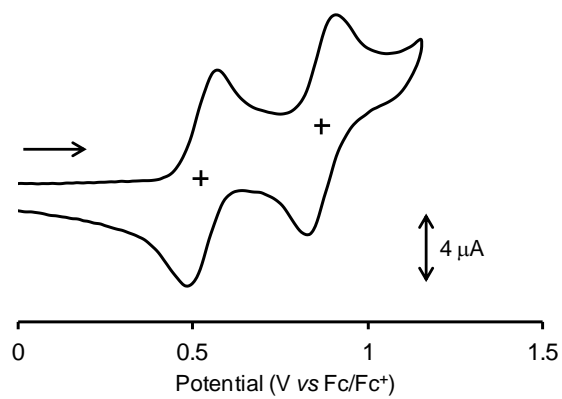
c) **1c**



d) **1d**

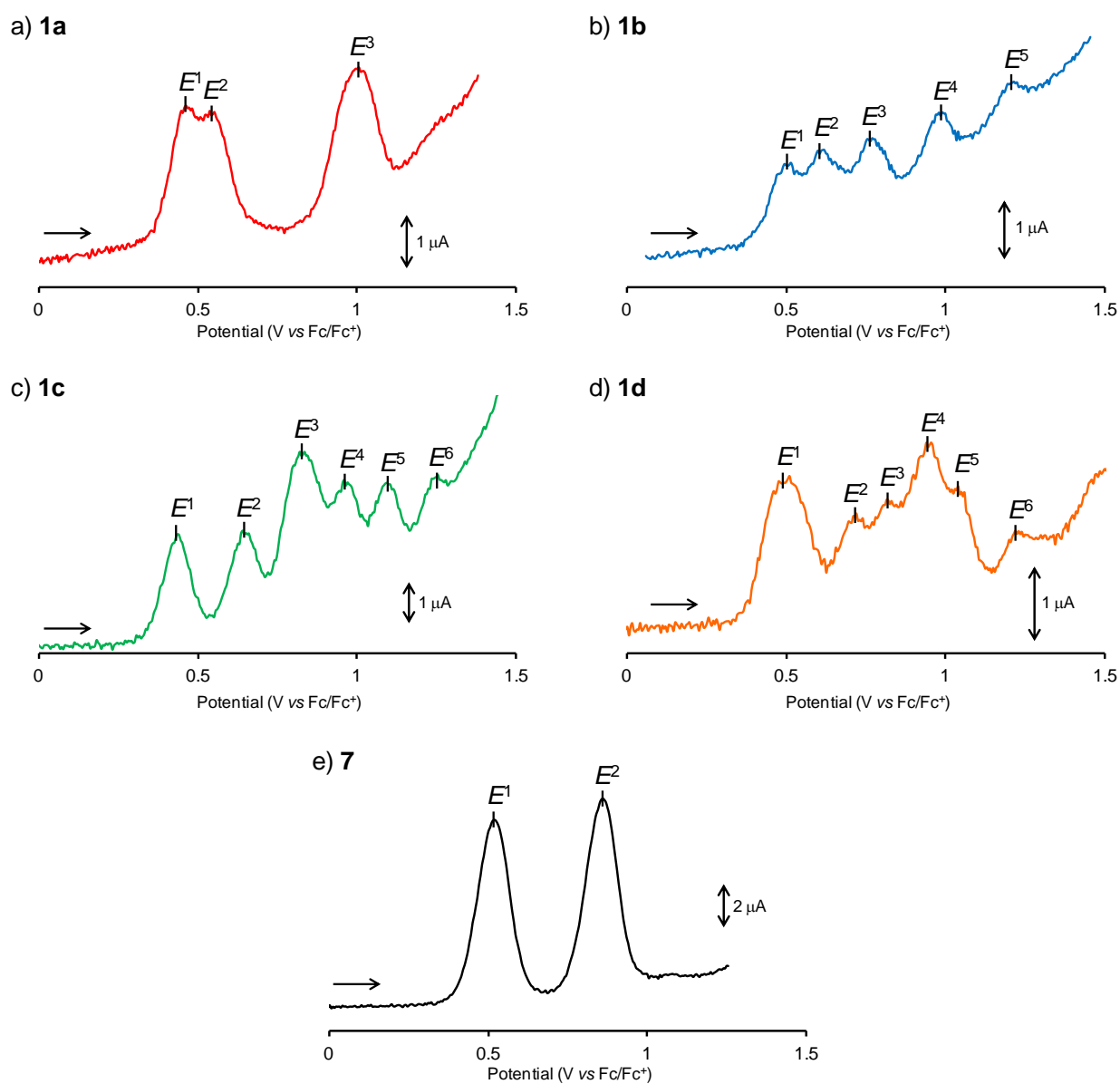


e) **7**



**Fig. 2-3-19** **1a-d** 及び **7** のサイクリックボルタモグラム (Solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Electrolyte: 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ )





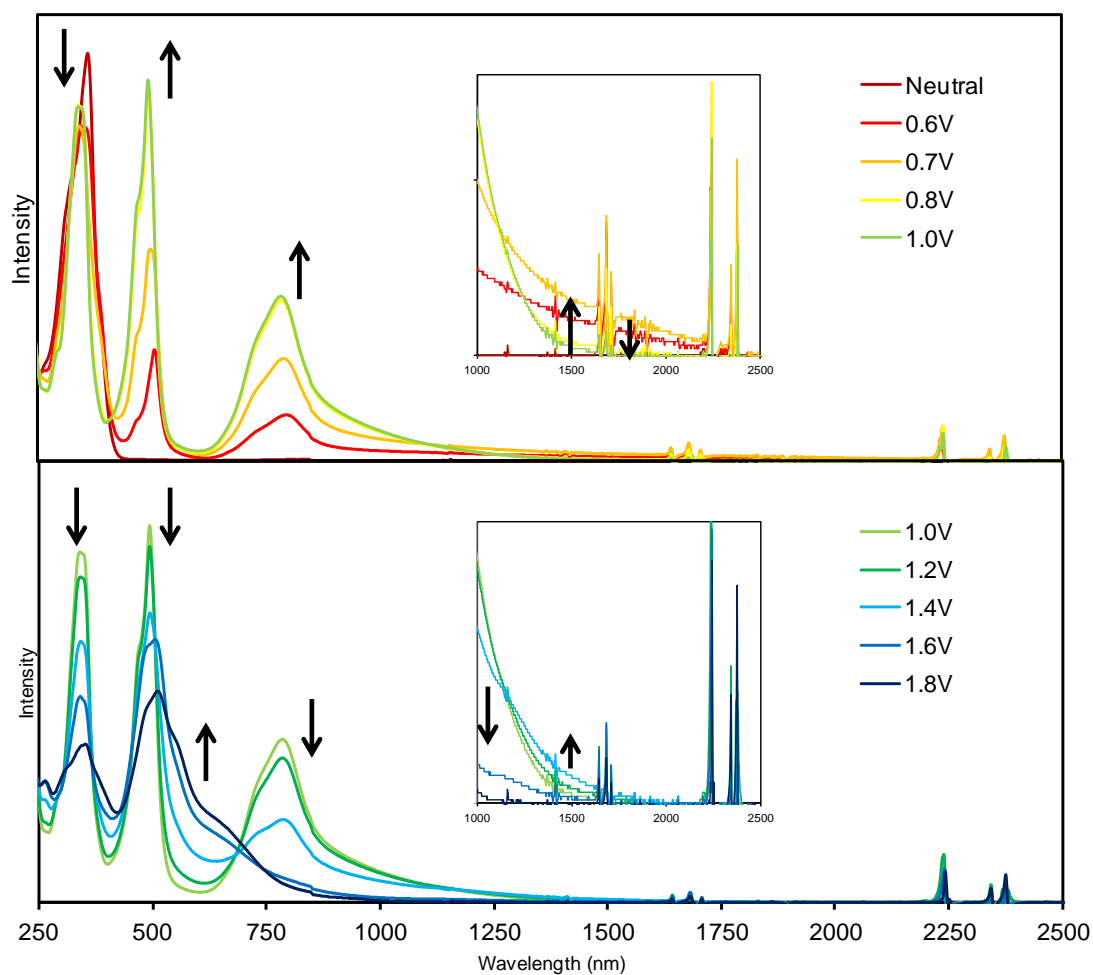
**Fig. 2-3-20** **1a-d** 及び **7** の DPV チャート (Solvent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Electrolyte: 0.1 M <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>)

これら酸化還元挙動は、分光電気化学測定からも支持されている。白金メッシュ電極を用いて一定電圧をかけながら吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 2-3-21 に示す。**1a** は電圧を加えていくと、0.6 V 付近で 500, 800 nm の吸収帯が出現した。また約 1500 nm に弱く幅広い吸収帯も見られる。この吸収帯は 0.8 V まで電圧を上げると消失することから、カチオンラジカル種における架橋硫黄を介したジチエノチオフェン環同士の電子の非局在化に由来するものだと考えられる。0.8 ~ 1.0 V の範囲で観測される吸収は、ジカチオン種由来であると考えられるが、スペクトルの形状がカチオンラジカル種からあまり大きく変化していないことがわかる。このことから、ジカチオン種においては、環全体に電荷が非局在化しているわけではなく、一部のユニット間のみで相互作用し、ジカチオンジラジカルの寄与があると予測している。更に電位を上げていくと、350, 500, 800 nm 付近の吸収が減衰し、500~750 nm に吸収帯が現れた。かなり高い電位をかけると出現するため、この吸収帯はテトラカチオン種 **1a**<sup>4+</sup> 由来であると思われる。**7**<sup>+</sup> に対応する吸収スペクトルの長波長側の吸収波長は 827 nm であり、**1a**<sup>•+</sup> において観測された 1500 nm 付近の幅広い吸収帯は確認できない (Fig. 2-3-22)。したがって、**1a**<sup>•+</sup> における吸収スペクトルの長波長シフトは、架橋硫黄原子を介した $\pi$ 共役によるものだと推測できる。

この幅広い吸収帯がカチオンラジカル種 **1a**<sup>•+</sup> に由来するものであることを確認するために、酸化剤を用いた化学的酸化も行い、その吸収スペクトルを追跡した (Fig. 2-3-23)。酸化剤として比較的酸化力が強い 1 電子酸化剤であるトリス(4-ブロモフェニル)アンモニウムイル ヘキサクロロアンチモナート (通称 magic blue) を用いた。酸化剤を加えていくと、電気化学的酸化で現れたものと同様の幅広い吸収帯が出現した。また、酸化剤を 1 当量以上加えると、この吸収帯は減衰していったため、この幅広い吸収帯がカチオンラジカル種 **1a**<sup>•+</sup> 由来であることが強く支持される。なお酸化剤滴定では過剰量加えてもこの吸収帯が消失するまでには至らなかったが、magic blue の酸化力では完全にジカチオン種を発生させることは難しいためである。

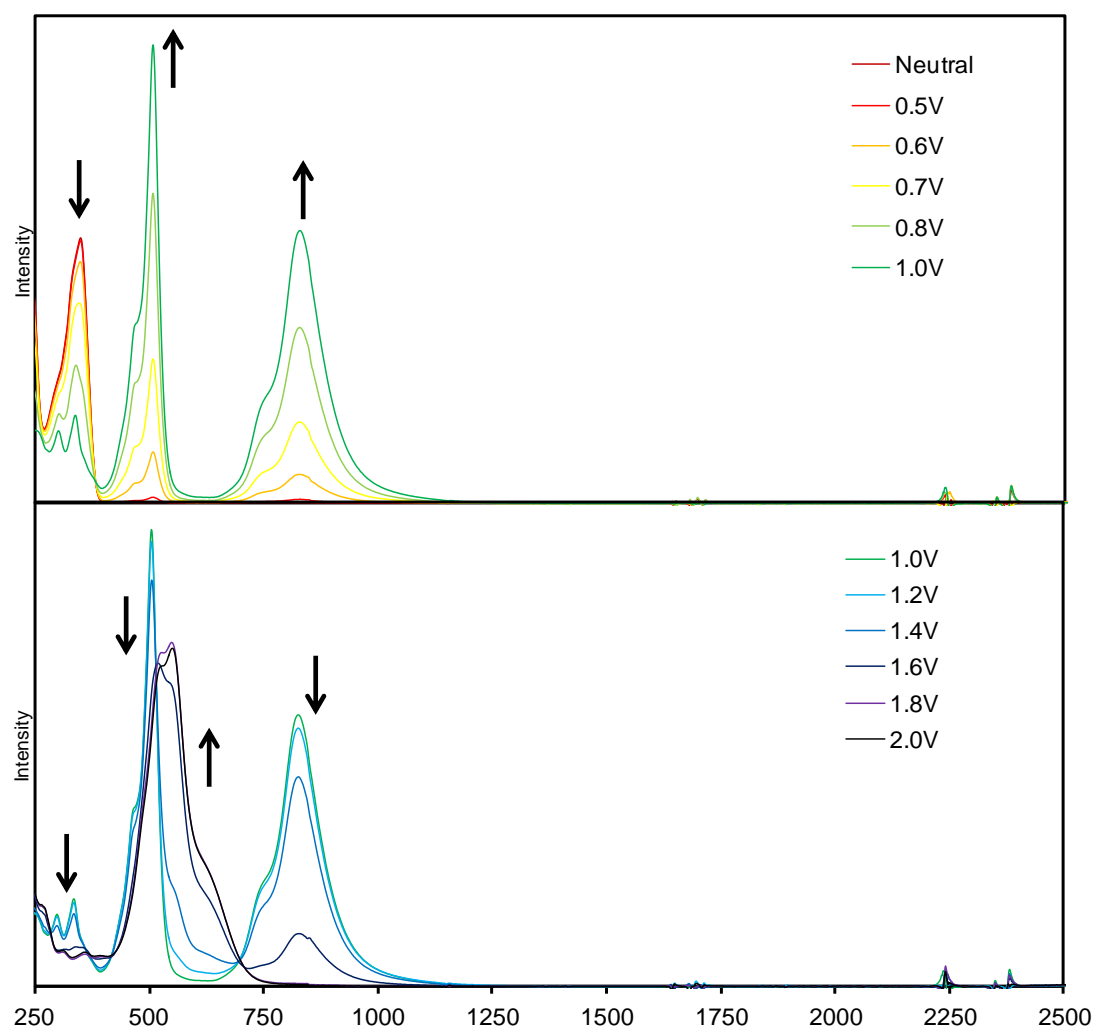
五量体以上に関しても、第一酸化電位は **7** よりも低電位側にシフトしており、架橋硫黄原子を介した電荷の非局在化が示唆される。偶数環(**1a**, **1c**)と奇数環(**1b**, **1d**)の第一酸化電位を比較すると、いずれも奇数環のほうが高電位側で酸化が起きている。軌道計算の項目で議論したように、架橋硫黄原子がほぼ共平面に存在する偶数環は架橋部位を介してジチエノチオフェン環同士が共役し、HOMO が環全体に広がっている。一方、U 字型構造を持つ **1b** 及び複雑な捻じれた構造を持つと思われる **1d** は HOMO が一部のユニットに局在化している。共役の伸長により HOMO が上昇することで、偶数環の方酸化電位が浅くなったものと思われる。また、四量体 **1a** よりも六量体 **1c** の第一酸化電位が 0.03 V 下がっている点については、架橋 C-S-C 結合の角度(**1a**: 103°, **1c**: 107°)が広がることで、硫黄の 3p 軌道を介した電荷の非局在化がし易くなりカチオンラジカル種がより安定化しているためだと考えられる。実際、**1c** の第一酸化電位と第二酸化電位の電位差は **1a** のそれより明らかに大きく、1 電子酸化種の安定性が示唆される。五量体 **1b** から七量体 **1d** の分光電気化学測定においても、カチオンラジカル種の電子の非局在化に由来する 2000 nm 付近までの幅広い弱い吸収帯を観測した (Fig. 2-3-24~26)。予想される酸化還元機構についてまとめると、Fig. 2-3-27

のように架橋部位の硫黄を介して、それほど広範囲ではないものの、電荷が複数のユニット間で非局在化していると思われる。



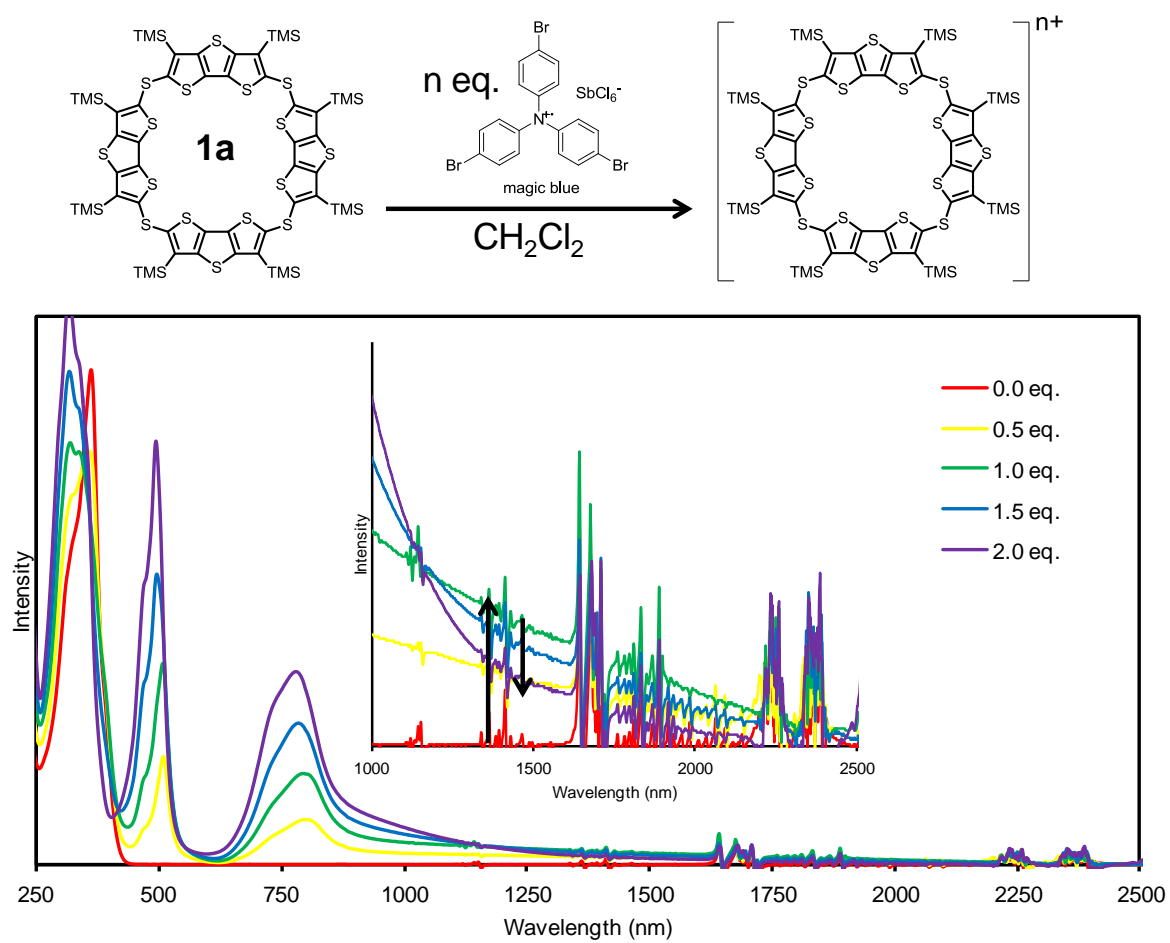
Potential	$\lambda$ / nm
0.7 V	507, 797, <i>ca.</i> 1500 (shoulder)
1.0 V	493, 785

Fig. 2-3-21 **1a** の分光電気化学測定 (Solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Conc.:  $1.1 \times 10^{-4}$  M, Electrolyte: 0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ )

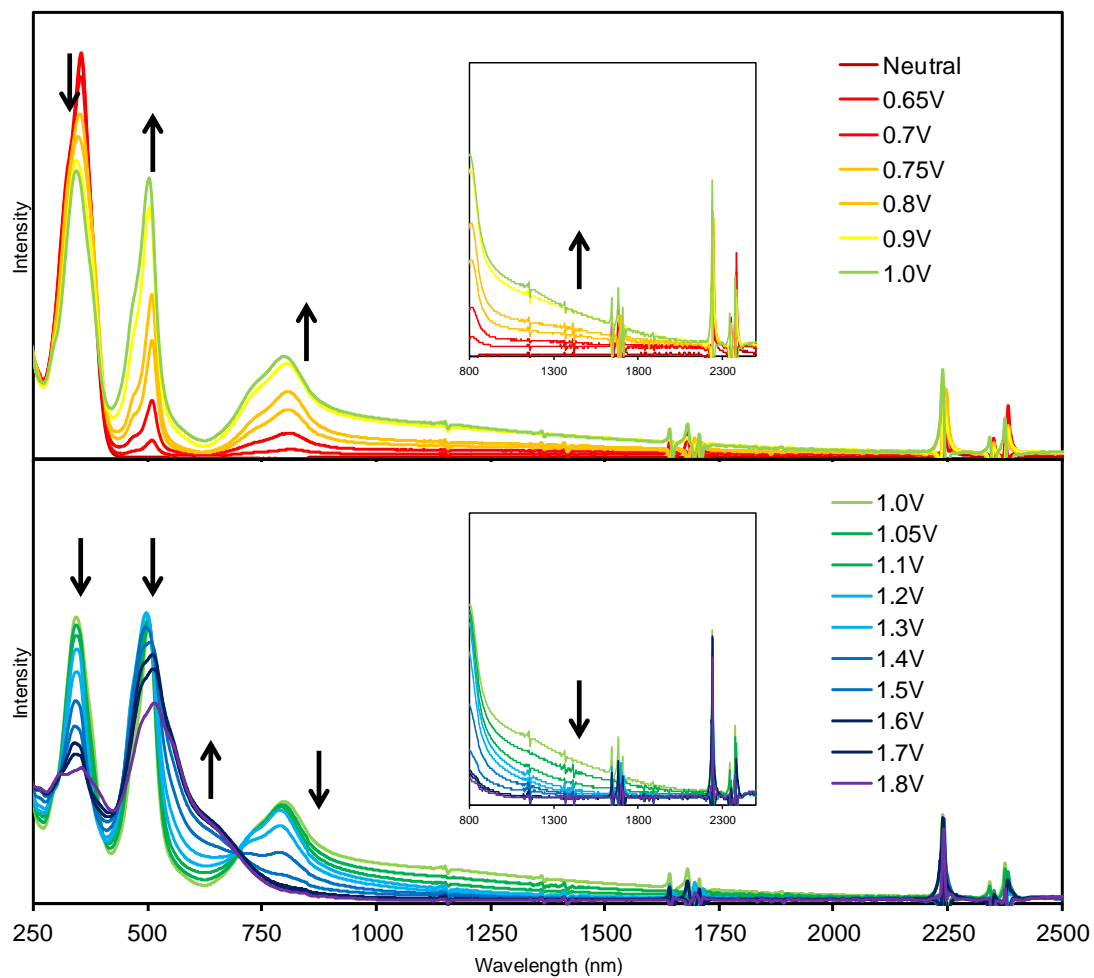


Potential	λ / nm
1.0 V	506, 827
1.8 V	340, 550

**Fig. 2-3-22 7** の分光電気化学測定 (Solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Conc.:  $4.0 \times 10^{-4}$  M, Electrolyte: 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ )

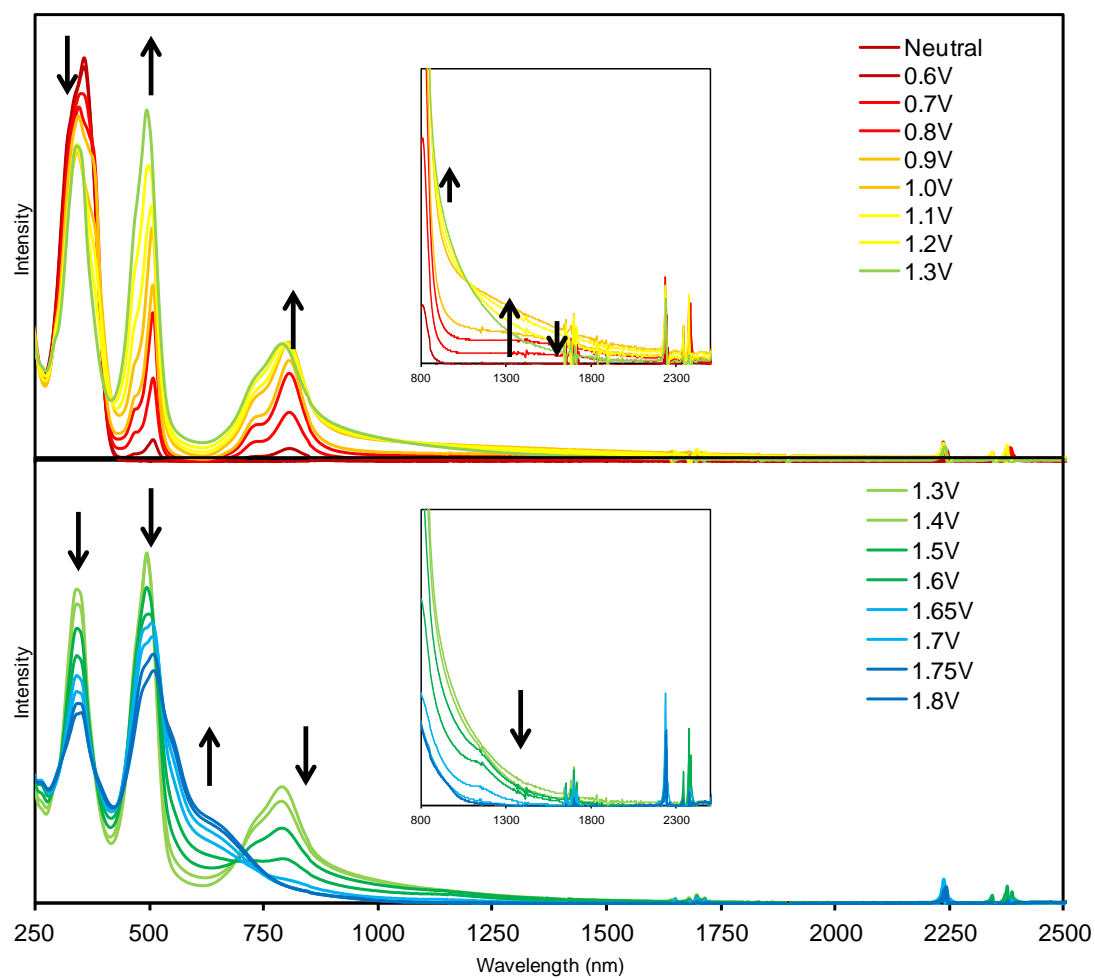


**Fig. 2-3-23** Magic blue を用いた **1a** の酸化とその吸収スペクトル (Solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )



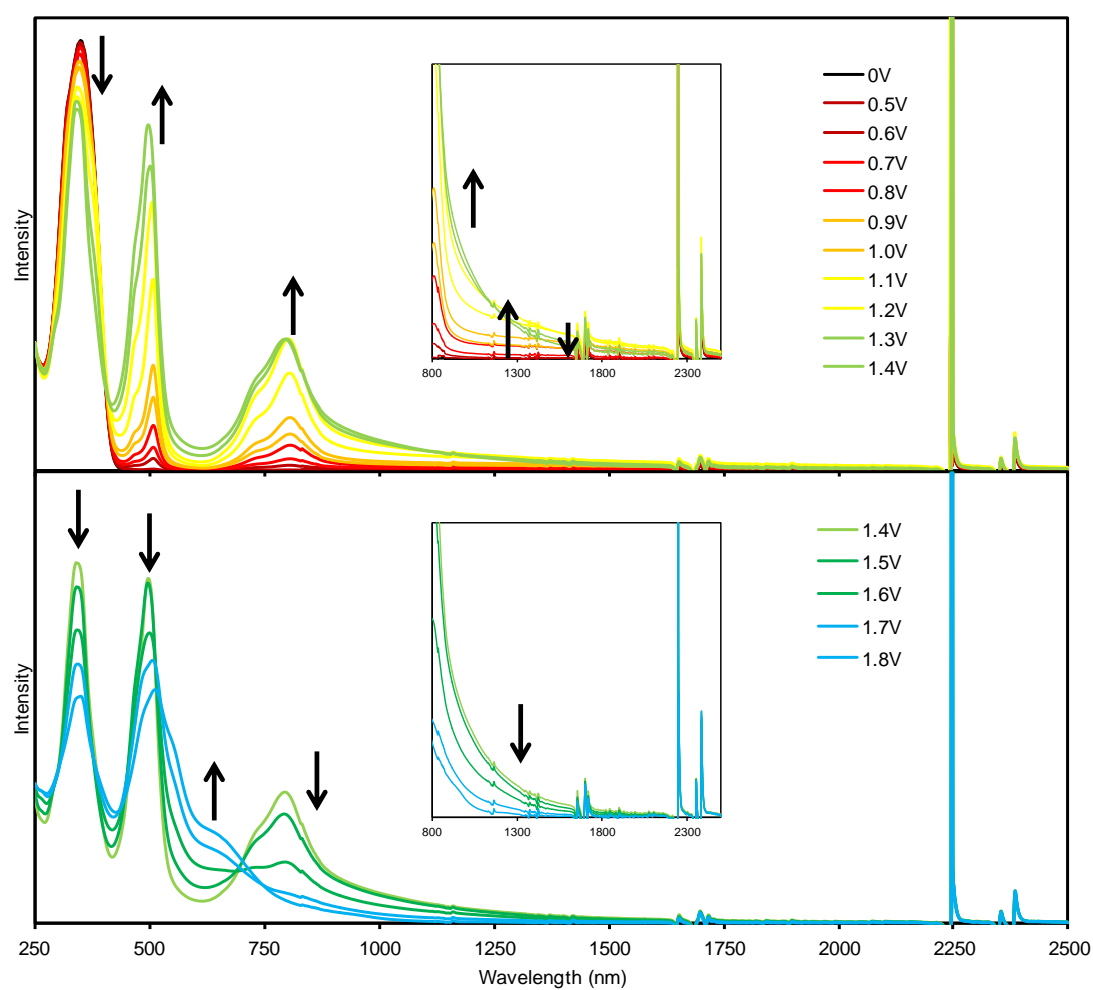
Potential	$\lambda$ / nm
0.8 V	508, 806, <i>ca.</i> 1300 (shoulder)
1.0 V	503, 798

**Fig. 2-3-24 1b** の分光電気化学測定 (Solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Conc.:  $3.9 \times 10^{-5}$  M, Electrolyte: 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ )



Potential	$\lambda$ / nm
1.1 V	507, 805, <i>ca.</i> 1600 (shoulder)
1.3 V	494, 790

**Fig. 2-3-25** 1c の分光電気化学測定 (Solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Conc.:  $1.0 \times 10^{-4}$  M, Electrolyte: 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ )



Potential	$\lambda$ / nm
1.2 V	505, 802, <i>ca.</i> 1600 (shoulder)
1.4 V	497, 795

**Fig. 2-3-26 1d** の分光電気化学測定 (Solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Conc.:  $1.9 \times 10^{-4}$  M, Electrolyte: 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ )



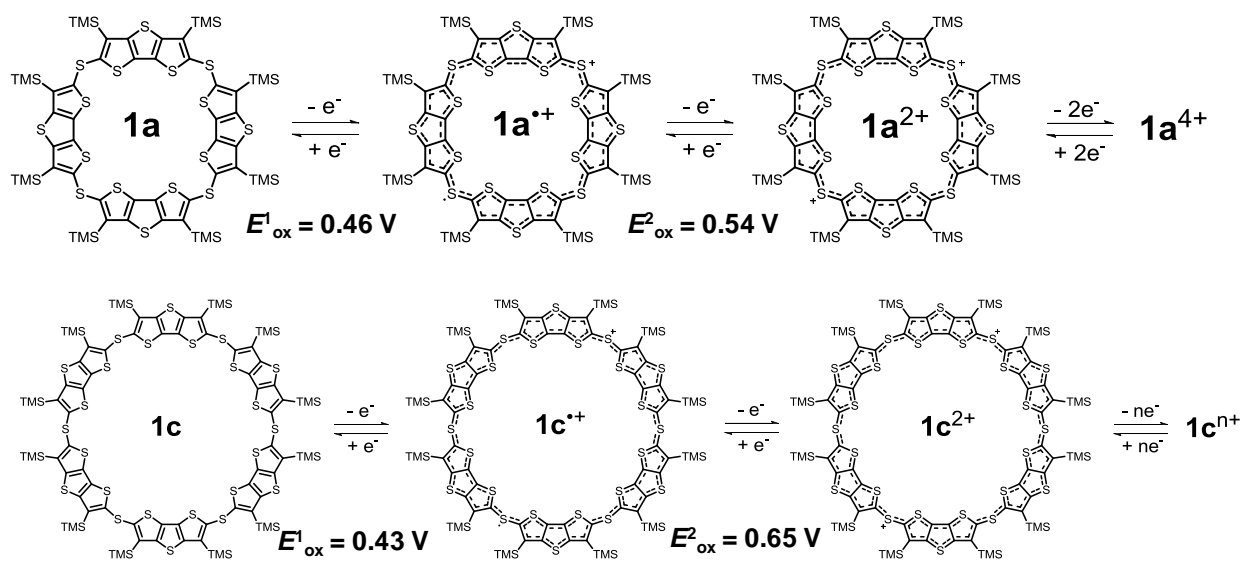


Fig. 2-3-27 1a と 1c の推定酸化還元機構

<酸化還元過程における電子数の解析>

25°C での CV 測定における可逆的な酸化還元波のピーク電流値( $i_p$  A)は、式(1)によって算出される。

$$i_p = 269 A n^{3/2} D^{1/2} C \nu^{1/2} \dots (1)$$

$A, n, D, C, \nu$  はそれぞれ、作用電極の面積( $\text{cm}^2$ )、電子数、拡散係数( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )、試料のバルク濃度( $\text{mol L}^{-1}$ )、そしてスキャン速度( $\text{Vs}^{-1}$ )である。 $A, C, \nu$  は同一の測定セルと試料濃度を用いれば定数扱いできるので、フェロセンのピーク電流値 ( $i_p(\text{Fc})$ )と、化合物のピーク電流値 ( $i_p(\text{Comp.})$ )の比は、 $n^{3/2}$  と  $D^{1/2}$  の割合に比例することになる(式(2))。

$$i_p(\text{Fc}) / i_p(\text{Comp.}) = (n(\text{Fc}) / n(\text{Comp.}))^{3/2} (D(\text{Fc}) / D(\text{Comp.}))^{1/2} \dots (2)$$

一方、回転ディスク電極を用いた解析(RDE ボルタンメトリー)の限界電流値( $i_l$  A)は式(3)で表される。

$$i_l = 0.62 n F A C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \dots (3)$$

$n, F, A, C, D, \nu, \omega$  はそれぞれ、電子数、Faraday 定数、作用電極の面積( $\text{cm}^2$ )、試料のバルク濃度( $\text{mol L}^{-1}$ )、拡散係数( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )、溶液粘度( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )、そして回転ディスク電極の角速度( $\text{rad s}^{-1}$ )である。こちらも同様に、 $F, A, C, \nu, \omega$  は同一条件下で測定を行った場合等しくなるので、フェロセンの限界電流値( $i_l(\text{Fc})$ )と、化合物の限界電流値( $i_l(\text{Comp.})$ )の比は、 $n$  と  $D^{2/3}$  の割合に比例する(式(4))。

$$i_l(\text{Fc}) / i_l(\text{Comp.}) = (n(\text{Fc}) / n(\text{Comp.})) (D(\text{Fc}) / D(\text{Comp.}))^{2/3} \dots (4)$$

**1a** の溶液に等モルのフェロセンを混ぜた状態で、CV 及び RDE をスキャン速度または回転速度を変化させて測定した(Table 2-3-4, Fig. 2-3-28)。なお、**1a** における 2 つの酸化還元過程  $E^{\text{ox1}}, E^{\text{ox2}}$  は重なりあっているため、電子数を見積もる際は 1 つの酸化還元過程として取り扱った。Fig. 2-3-28c は  $\nu^{1/2}$  に対する  $i_p$  のプロット、Fig. 2-3-28d は  $\omega^{1/2}$  に対する  $i_l$  のプロットである。直線の傾きから、電流値の比( $i_p(\text{Fc}) / i_p(\mathbf{1a})$ )と限界電流値の比( $i_l(\text{Fc}) / i_l(\mathbf{1a})$ )を求めると、それぞれ 1.31, 1.59 である。次に、電子数  $n$  が(i)  $n(\mathbf{1a}) = 1$ 、(ii)  $n(\mathbf{1a}) = 1$  であるがほぼ同じ電位で 2 つの 1 電子酸化過程が起きている、(iii)  $n(\mathbf{1a}) = 2$  の 3 種類のパターンにおける  $i_l(\text{Fc}) / i_l(\mathbf{1a})$  の予測値を  $i_p(\text{Fc}) / i_p(\mathbf{1a})$  の実測値より見積もった。 $n(\text{Fc}) = 1$ 、 $i_p(\text{Fc}) / i_p(\mathbf{1a})$

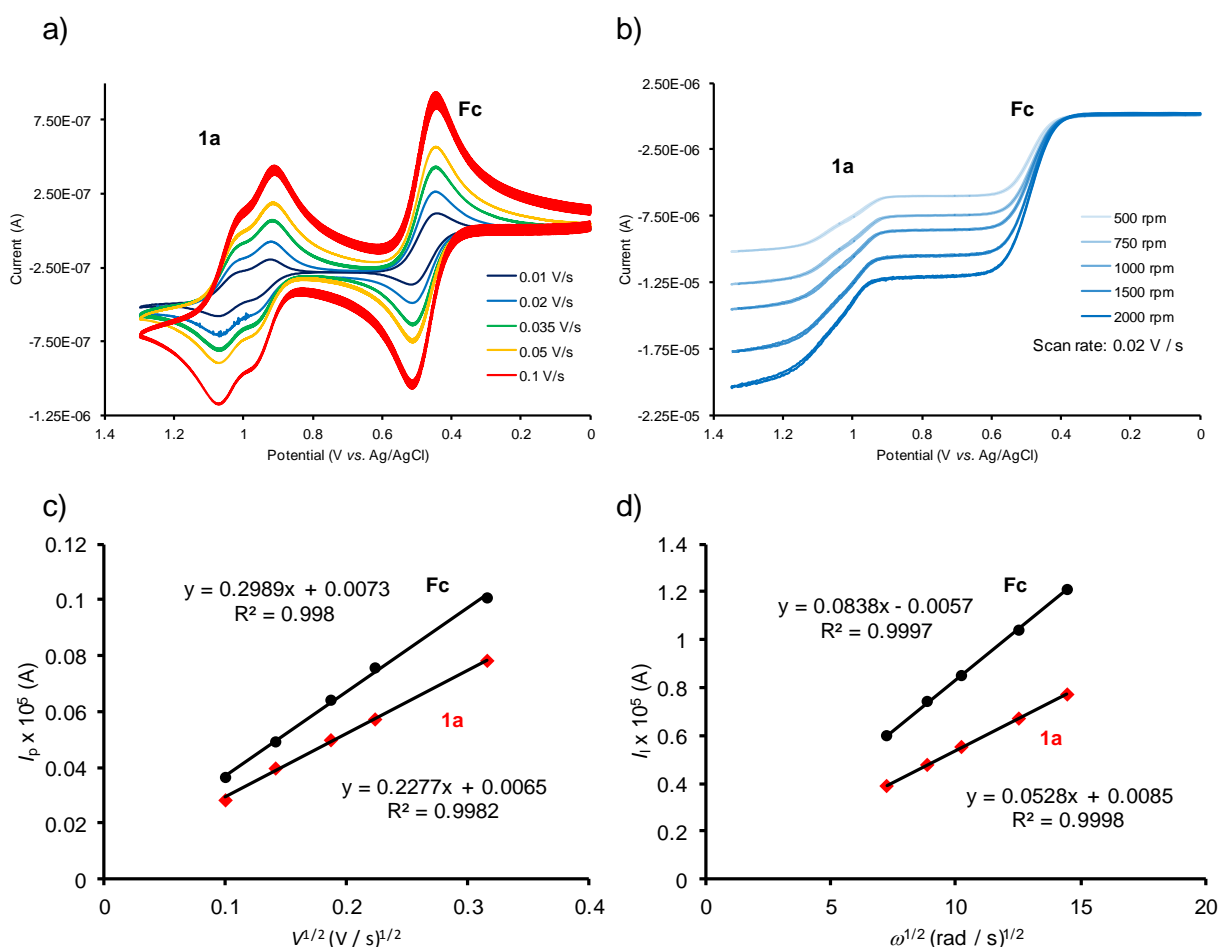
= 1.31 であるから、式(2)と式(4)より、 $i_l(\text{Fc}) / i_l(\mathbf{1a})$ の予測値はそれぞれ、case (i): 1.43, case (ii): 1.81, case (iii): 2.87 となった。 $i_l(\text{Fc}) / i_l(\mathbf{1a})$ の実測値は 1.59 であり、case (i)と case (ii)の間に収まる。よって **1a** の CV で観測された低電位側の酸化波では、1 電子酸化過程が 2 つ含まれていることが支持される。**7** に関しても同様に解析すると、第一、第二酸化過程ともに 1 電子酸化が起きていることがわかった (Table 2-3-5, Fig. 2-3-29)。より高次の環化体に関しては、各酸化ピークの重なりが大きいため同様の解析方法で電子数を見積もることは難しい。

**Table 2-3-4 1a** の酸化還元電位及びピーク電流値比  $i_p(\text{Fc}) / i_p(\mathbf{1a})$ ・限界電流値比  $i_l(\text{Fc}) / i_l(\mathbf{1a})$

$E^{\text{ox}}_{1/2} (\Delta E)$	Observed		Estimated $i_l(\text{Fc}) / i_l(\mathbf{1a})$		
	$i_p(\text{Fc}) / i_p(\mathbf{1a})$	$i_l(\text{Fc}) / i_l(\mathbf{1a})$	case (i) <sup>a</sup>	case (ii) <sup>a</sup>	case (iii) <sup>a</sup>
0.51 (159)	1.31	1.59	1.43	1.81	2.87

Concentration: 0.20 mM. Scan rate 0.02 Vs<sup>-1</sup>. Supporting electrolyte: 0.1 M <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NBF<sub>6</sub> in 1,2-dichloroethane.

<sup>a</sup>Case (i) corresponding to  $n(\mathbf{1a}) = 1$ , case (ii)  $n(\mathbf{1a}) = 1$  involving two one-electron oxidation process at (almost) same potential, and case (iii)  $n(\mathbf{1a}) = 2$ .



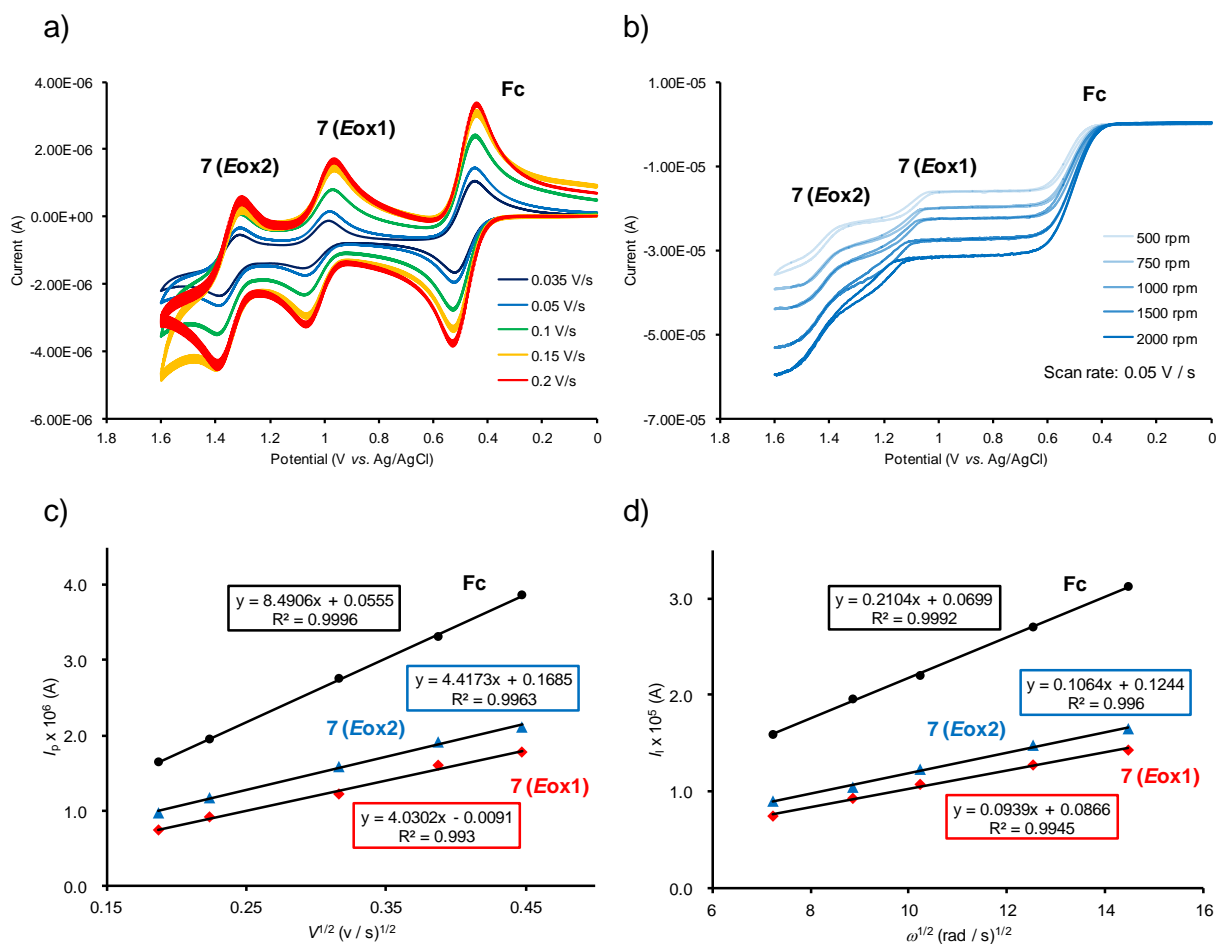
**Fig. 2-3-28 1a:Fc = 1:1 混合溶液の a) サイクリックボルタモグラム, b) RDE ボルタモグラム, c)  $V^{1/2}$  に対する  $I_p$  のプロット, d)  $\omega^{1/2}$  に対する  $I_l$  のプロット**

**Table 2-3-5** 7 の酸化還元電位及びピーク電流値比  $i_p(\text{Fc}) / i_p(7)$  ・ 限界電流値比  $i_l(\text{Fc}) / i_l(7)$

		Observed		Estimated $i_{\text{l(Fc)}} / i_{\text{l(7)}}$		
		$i_{\text{p(Fc)}} / i_{\text{p(7)}}$	$i_{\text{l(Fc)}} / i_{\text{l(7)}}$	case (i) <sup>a</sup>	case (ii) <sup>a</sup>	case (iii) <sup>a</sup>
$E^{\text{ox}1}_{1/2}$	0.57 (81)	2.11	2.24	2.71	3.41	5.41
$E^{\text{ox}2}_{1/2}$	0.90 (82)	1.92	1.98	2.39	3.01	4.77

Concentration: 0.46 mM. Scan rate 0.1 V s<sup>-1</sup>. Supporting electrolyte: 0.1 M <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NBF<sub>6</sub> in 1,2-dichloroethane.

<sup>a</sup>Case (i) corresponding to  $n(7) = 1$ , case (ii)  $n(7) = 1$  involving two one-electron oxidation process at (almost) same potential, and case (iii)  $n(7) = 2$ .



**Fig. 2-3-29** 7:Fc = 1:1 混合溶液の a) サイクリックボルタモグラム, b) RDE ボルタモグラム, c)  $V^{1/2}$  に対する  $I_p$  のプロット, d)  $w^{1/2}$  に対する  $I_l$  のプロット

### 2-3-7 1a-c の包接挙動~フラーレン C<sub>60</sub> 及び C<sub>70</sub>~

環状化合物 **1a-c** は巨大な空孔を有しているため、その空孔を利用したホスト分子としての働きが期待できる。空孔サイズは約 10~16 Å 程度であるので、フラーレン C<sub>60</sub> やその類縁体を包接するには十分なサイズである。また環状化合物 **1a-c** の酸化電位は比較的高いもののどちらかといえばドナー性分子であるため、アクセプター性のフラーレンとの相互作用も他の炭素系環状分子に比べれば大きいと思われる。更には、四量体 **1a** に関しては、そのチャンネル状のパッキング様式の空間にフラーレンを取り込むことができれば、フラーレンを三次元的に秩序高く配列させることも可能ではないかと考えられる。そのような結晶中における、フラーレン間の相互作用や光物性などは非常に興味深い。環状化合物 **1a-c** のフラーレン C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> に対する包接能について調査した。

環状化合物 **1a-c** の重クロロホルム溶液へ過剰量の C<sub>60</sub> 粉末または C<sub>70</sub> 粉末を直接加え、添加前後での化学シフトの変化を観察した。まず **1a** の溶液へフラーレンを加えた場合、いずれも <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて、TMS 基に対応する 1 本のシグナルが明確に低磁場シフトするのを確認できた。しかしながら、フラーレンを添加すると溶け残ったフラーレンとは別に、新たに暗赤色の沈殿が生じた。この暗赤色沈殿物は **1a** とフラーレンからなる錯体であると考えられるが、有機溶媒に不溶であったため、この錯体の溶液物性(会合定数の算出等)を調べるのは困難であると判断した。一方、**1b**, **1c** に関しても過剰量のフラーレン粉末を添加すると、同様に <sup>1</sup>H NMR のシグナルがそれぞれ C<sub>60</sub> では 0.03 ppm, 0.05 ppm、C<sub>70</sub> では 0.03, 0.06 ppm 低磁場シフトしたが、不溶性の沈殿物は析出しなかった (Fig. 2-3-30, 31)。更に C<sub>60</sub> の <sup>13</sup>C NMR シグナルも **1b** または **1c** と混合すると、高磁場シフトするのが確認でき、これは環状化合物の遮蔽効果あるいは **1** と C<sub>60</sub> との電荷移動(CT)相互作用によるものだと推測している (Fig. 2-3-32, 33)。

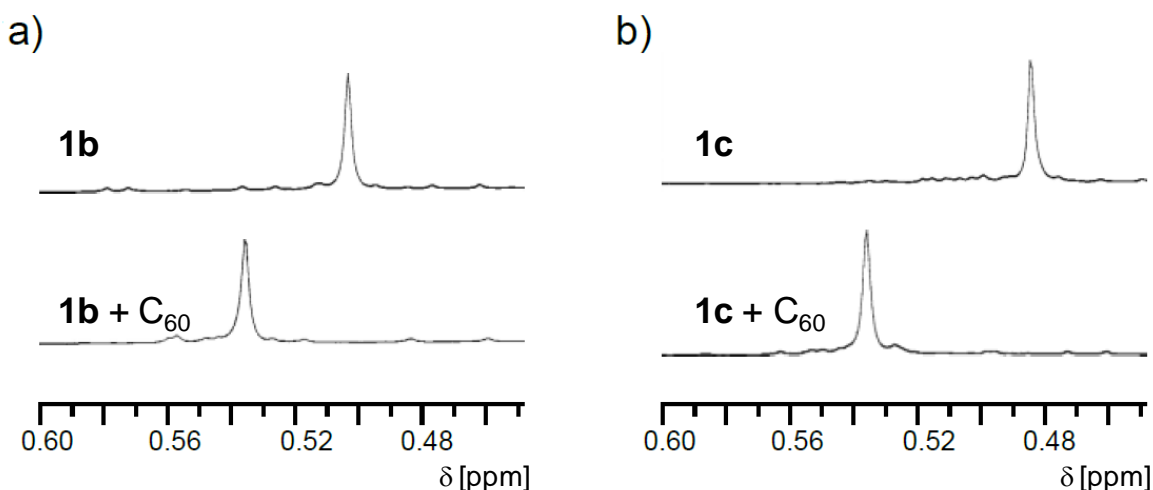
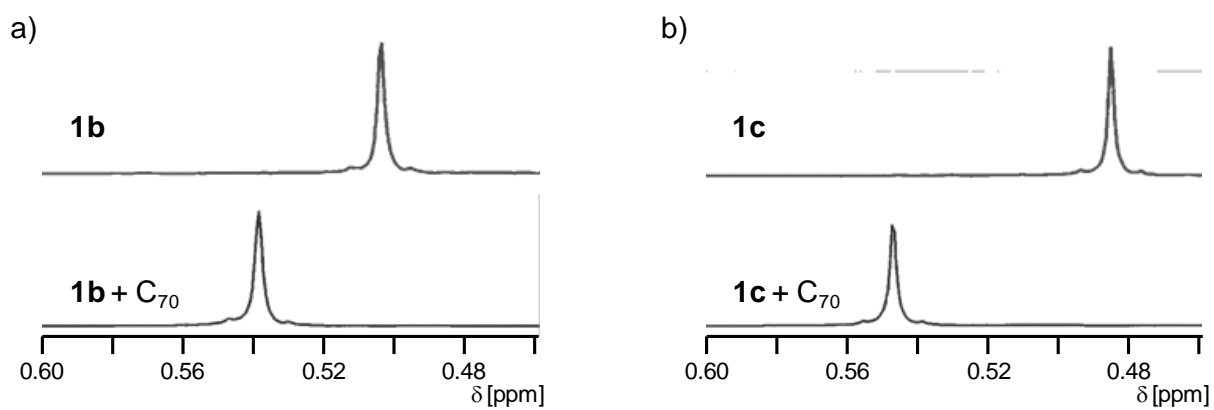


Fig. 2-3-30 C<sub>60</sub> を添加前後の <sup>1</sup>H NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)比較 a) **1b** + C<sub>60</sub>, b) **1c** + C<sub>60</sub>



**Fig. 2-3-31** C<sub>70</sub> を添加前後の <sup>1</sup>H NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>) 比較 a) **1b** + C<sub>70</sub>, b) **1c** + C<sub>70</sub>



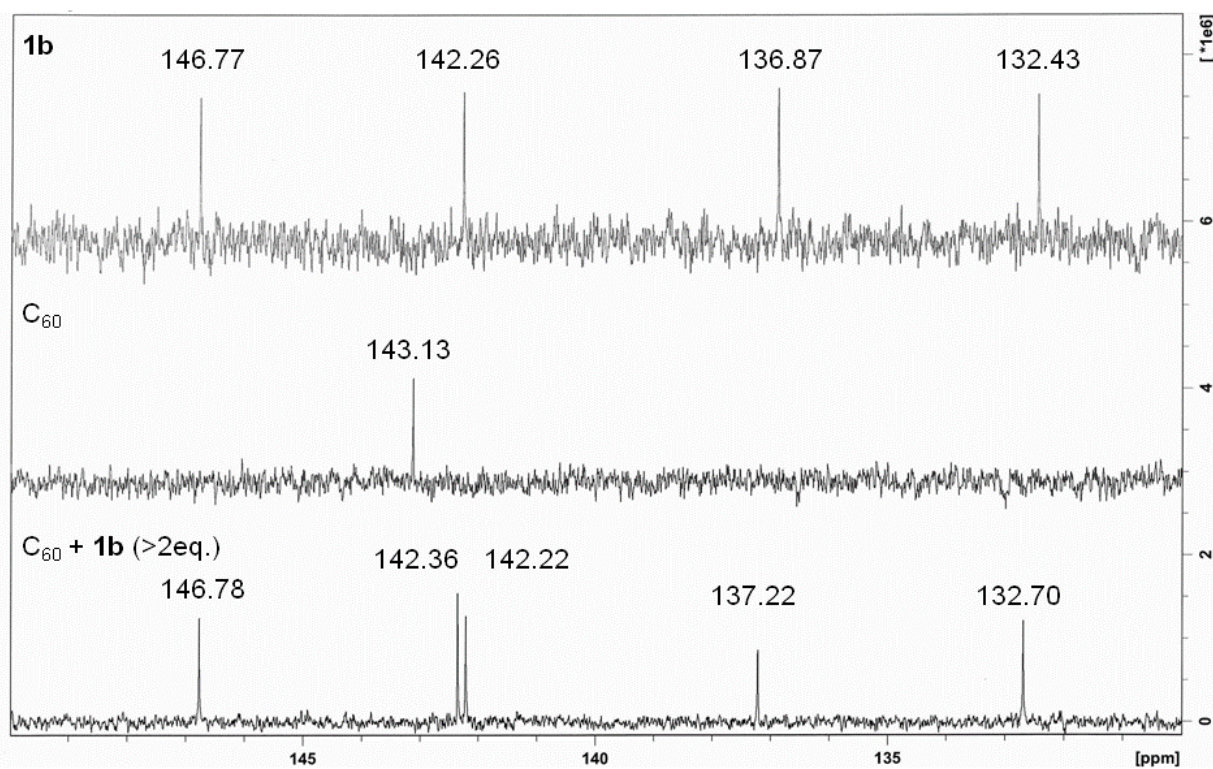


Fig. 2-3-32  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>)比較

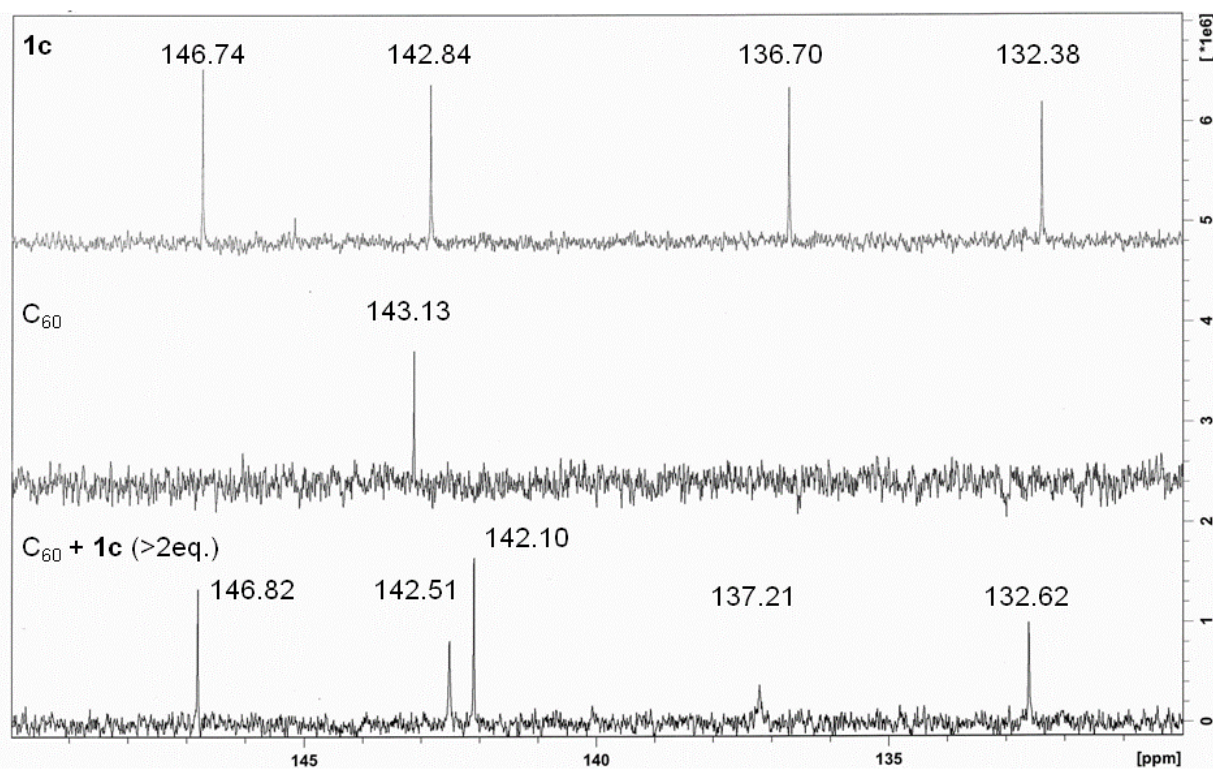


Fig. 2-3-33  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>)比較

沈殿が析出しなかった **1b** 及び **1c** と C<sub>60</sub> の吸収スペクトルの変化を調査した。Job plot を行うとモル分率が 0.5 の点で極大を示したため、**1b**, **1c** とともに C<sub>60</sub> とクロロベンゼン中で 1:1 錯体を形成していることがわかった(Fig. 2-3-34, 35)。また混合溶液の質量分析を行うと、1:1 錯体に対応する分子イオンピークを確認できた(Fig. 2-3-36)。C<sub>60</sub> のクロロベンゼン溶液へそれぞれの環化体の溶液を滴定していくと、400-600 nm 付近の吸収強度が増大していった (Fig. 2-3-37, 38)。ホストとゲストが 1:1 錯体を形成する場合、錯形成に伴うゲストの吸光度の変化 $\Delta\text{Abs}$  は式(1)で表すことができる<sup>68,69</sup>。

$$\Delta\text{Abs} = \Delta\text{Abs}_{\text{max}} [(1 + K[\text{H}]+K[\text{G}]) - \{(1 + K[\text{H}]+K[\text{G}])^2 - 4K^2[\text{H}][\text{G}]\}^{1/2}] / (2K[\text{G}]) \cdots(1)$$

$\Delta\text{Abs}_{\text{max}}$ : 1:1 錯体の吸光度からフリーのゲストの吸光度を差し引いた値

[H]: ホストの初濃度, [G]: ゲストの初濃度

480 nm における吸収強度変化を変化させたホストの初濃度[H]に対してプロットし、式(1)を用いたフィッティングより、1:1 錯体の会合定数  $K$  を求めた。その結果、会合定数  $K$  はそれぞれ  $K(\text{1b} \cdot \text{C}_{60}) = (1.6 \pm 0.08) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $K(\text{1c} \cdot \text{C}_{60}) = (5.3 \pm 0.44) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  であった。C<sub>70</sub> に関しても Job plot よりいずれも 1:1 錯体を形成することがわかった (Fig. 2-3-39, 40)。環化体の滴定とともに 450-500 nm における吸収強度の減衰と 500-700 nm における強度の増大が確認できた (Fig. 2-3-41, 42)。465 nm における吸収強度の変化より会合定数を求めると、それぞれ  $K(\text{1b} \cdot \text{C}_{70}) = (2.5 \pm 0.11) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ,  $K(\text{1c} \cdot \text{C}_{70}) = (3.2 \pm 0.21) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  であった。これら会合定数の値はそれほど大きくはないものの、[10]CPP $\cdot$ C<sub>60</sub> や [11]CPP $\cdot$ C<sub>70</sub> の会合定数と同程度の値である (Table 2-3-6)<sup>13, 14</sup>。五量体 **1b** よりも六量体 **1c** の会合定数が 10~30 倍ほど大きいので、**1c** 錯体のほうが安定である。

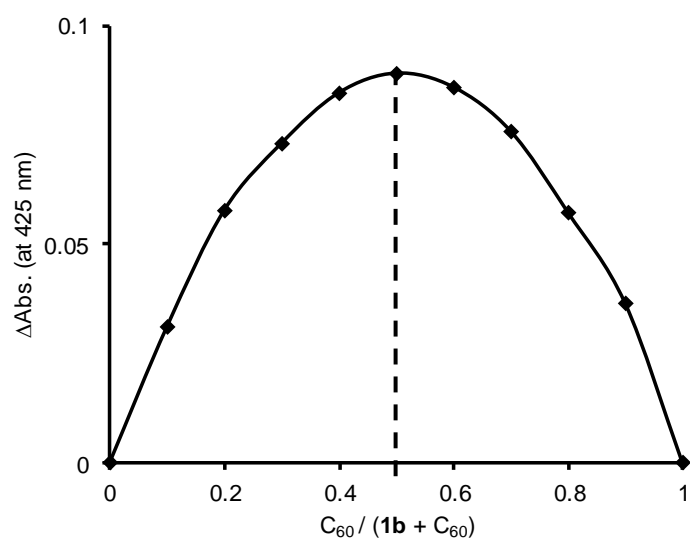
**1b** は U 字型から大きく外れた構造をとりにくいため、錯形成後も U 字型構造を保っていると考えられる。それを踏まえて、**1b** $\cdot$ C<sub>60</sub> 錯体の構造を予想した (Fig. 2-3-43)。まず空孔内部にフラーレンを入れたモデル (Fig. 2-3-43a)を考えると、ホスト-ゲスト間の距離が 3 Å を切るほど接近する箇所ができるため、斥力が大きくなり錯体の安定性が損なわれる。また、<sup>13</sup>C NMR の DTT 環に由来のピーク本数は、錯形成前後で 4 本のまま変化しない。**1b** は全ての DTT 環が等価になる構造をとるのは難しいため、交換が速くて DTT 環が全て等価に観測されていると考えるのが自然である。しかし Fig. 2-3-43a の構造では、分子運動はかなり制限されると思われる。したがって、Fig. 2-3-43a のような構造は妥当ではない。次に Fig. 2-3-43b の構造について考察する。この場合、**1b** の動きは、Fig. 2-3-43a よりは制限を受けていないと思われるので、<sup>13</sup>C NMR のピークは等価になり得る。また、**1b** が常に大きな動くことや、フラーレンの曲面と DTT 環平面で接触できる箇所が少ないことから、分子間相互作用が弱く、錯体の安定性もそれほど高くならなかったと考えられる。以上より、**1b** 錯体は Fig. 2-3-43b のように **1b** がフラーレンに覆いかぶさるような構造をとっている可能性が高い。

次に **1c** 錯体に関して考察する。**1c** の DFT 計算から得られた構造より、向かい合ったジチエノチオフェン環同士の距離を見積もると約 15.5 Å であり、C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> を取り込むには十分な

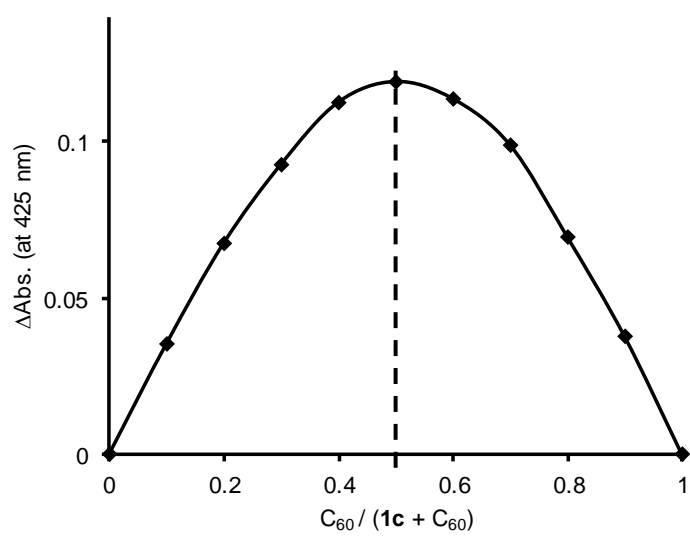


大きさである。**1c**の場合、Fig. 2-3-44のようにフラーレンは空孔内へ入り込んでいると思われる。分子間の距離は長いものの、フラーレンの曲面と平面で接触でき、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用や  $S$ - $\pi$ 相互作用が効果的に働くことで、錯体が**1b**よりも安定化していると考えられる。また TMS 基の存在も錯体の安定性を高めている。更に、**1c**と  $C_{70}$ の組み合わせが特に会合定数が大きくなった点について見解を述べる。 $C_{70}$ の長軸方向の長さとな一般的  $C\cdots C$ 間の vdW 距離の和と、**1c**内の向かい合った DTT 環同士の距離を測ると、比較的近い値になる。そのためより効果的な包接が可能となり、安定な錯体が形成することで会合定数も大きくなったと思われる(Fig. 2-3-45)。

錯体の吸収スペクトルから、**1b**または**1c**と  $C_{60}$ の吸収を差し引いた差スペクトルを Fig. 2-3-46 に示す。いずれの場合も 400-650 nm にかけて幅広い吸収帯が示された。これは CT 吸収帯であると予測しているが、吸収波長がそれほど長波長側ではないため、環状体と  $C_{60}$ 間の CT 相互作用は弱いと考えられる。 $C_{70}$ 錯体に関しても同様に差スペクトルを出すと、Fig. 2-3-47 に示すようになり、やはり CT 性はあまり強くないことがうかがえる。

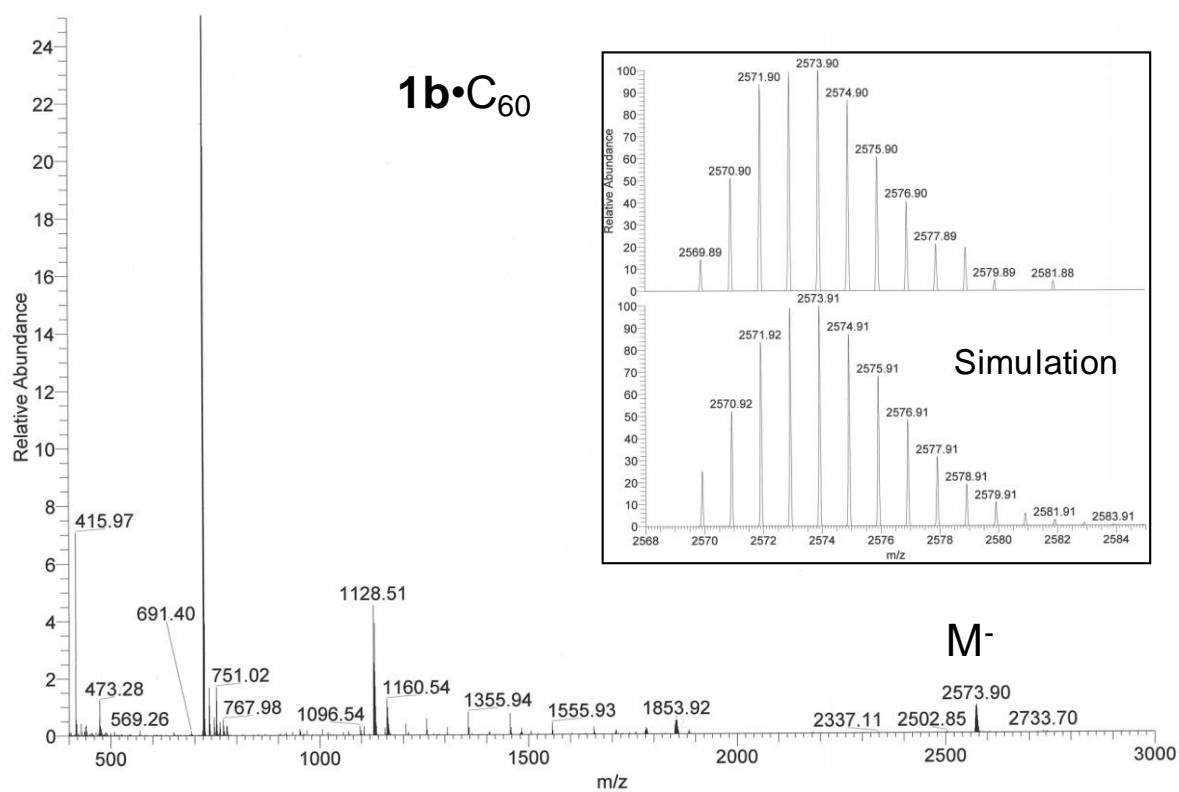


**Fig. 2-3-34** **1b** +  $C_{60}$  の Job plot (in  $C_6H_5Cl$ ,  $[1b] + [C_{60}] = 2.0 \times 10^{-4}$  M)



**Fig. 2-3-35** **1c** +  $C_{60}$  の Job plot (in  $C_6H_5Cl$ ,  $[1b] + [C_{60}] = 8.8 \times 10^{-5}$  M)

a)



b)

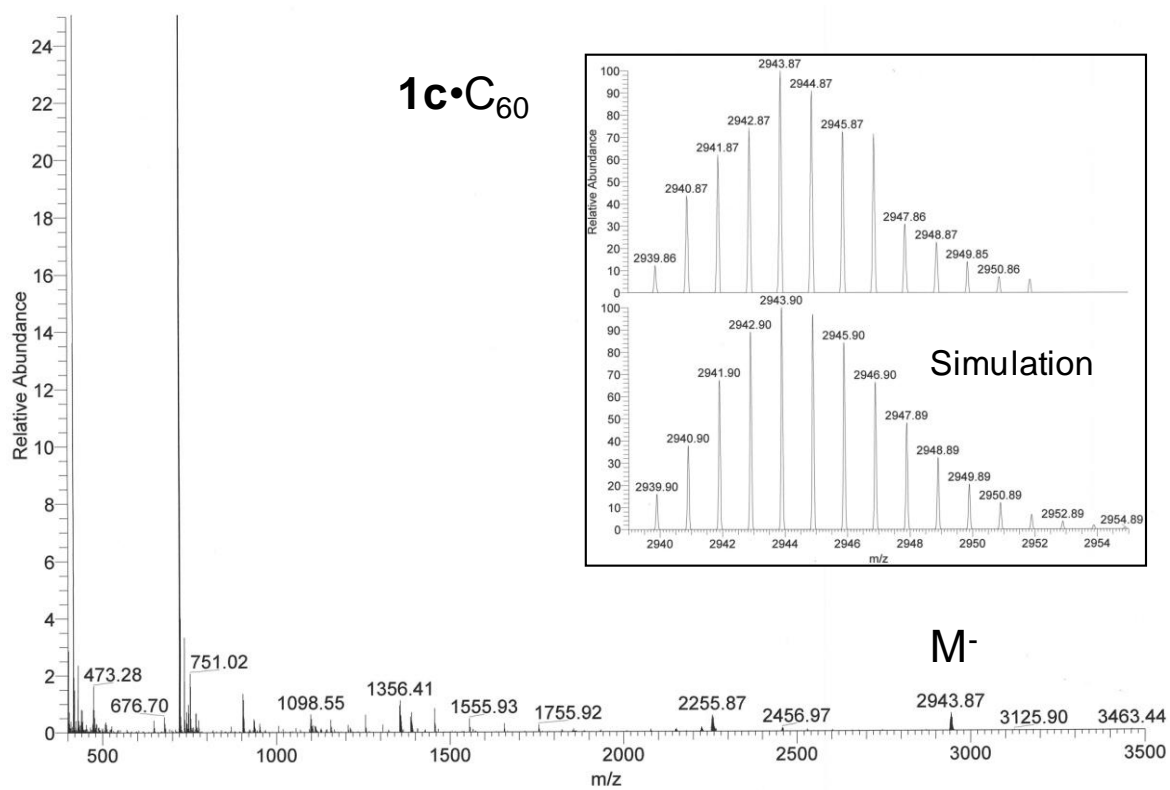
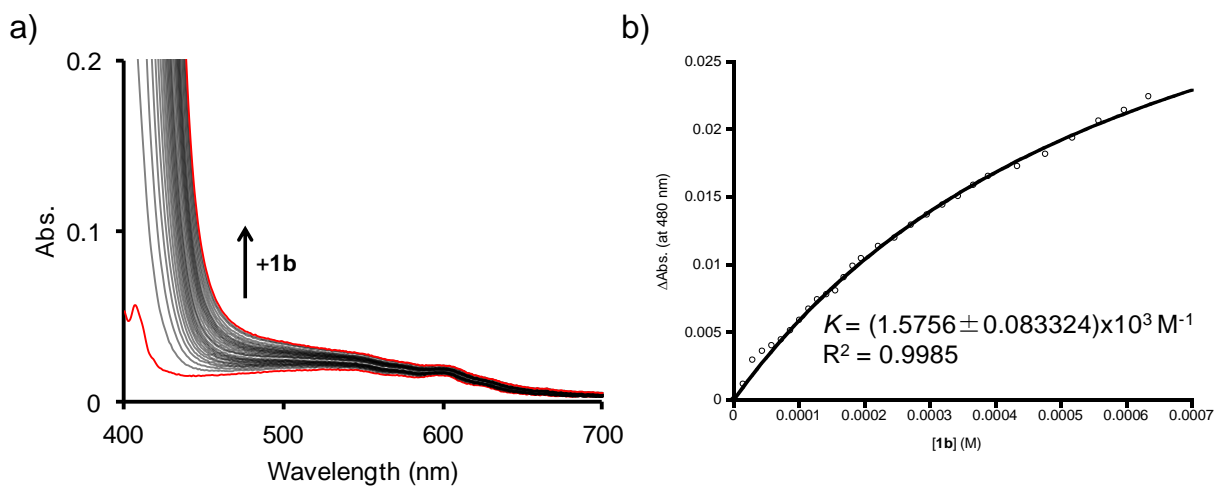
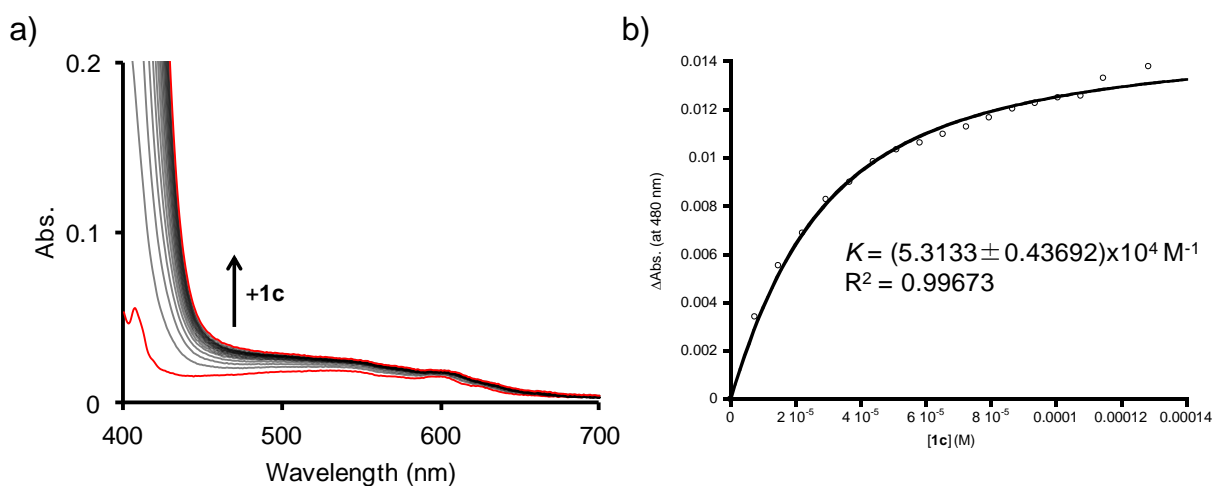


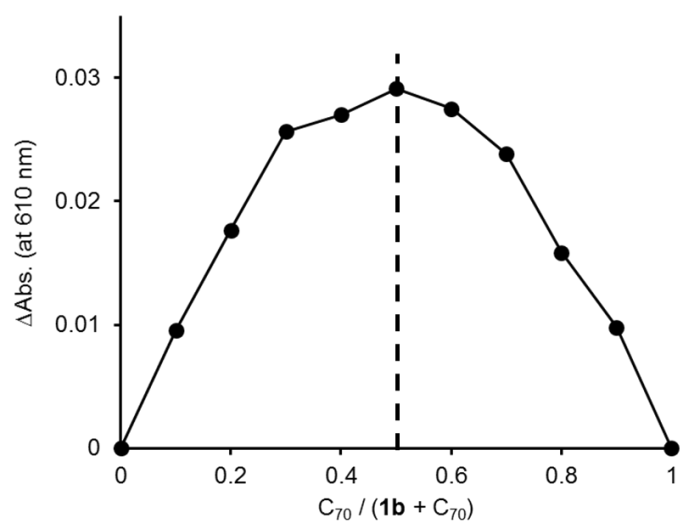
Fig. 2-3-36 APCI-MS (ネガティブモード) a) **1b•C<sub>60</sub>**, b) **1c•C<sub>60</sub>**



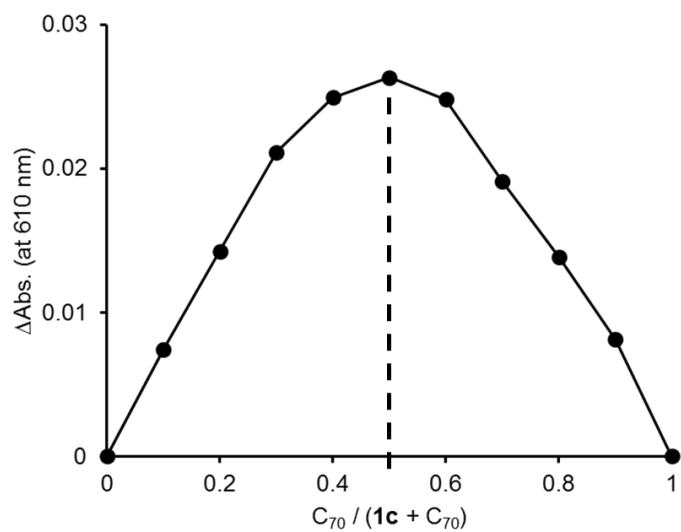
**Fig. 2-3-37** a)  $C_{60}$  に対する **1b** の滴定実験, b) 吸光度の変化量のプロット (in  $C_6H_5Cl$ ,  $[1b] = 2.98 \times 10^{-3}$  M,  $[C_{60}] = 1.49 \times 10^{-5}$  M)



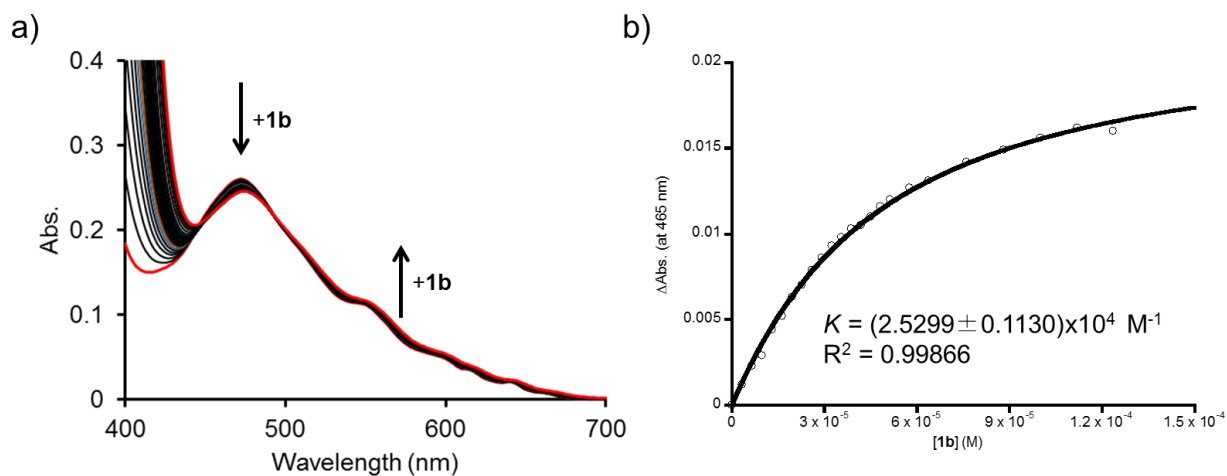
**Fig. 2-3-38** a)  $C_{60}$  に対する **1c** の滴定実験, b) 吸光度の変化量のプロット (in  $C_6H_5Cl$ ,  $[1c] = 3.69 \times 10^{-3}$  M,  $[C_{60}] = 1.48 \times 10^{-5}$  M)



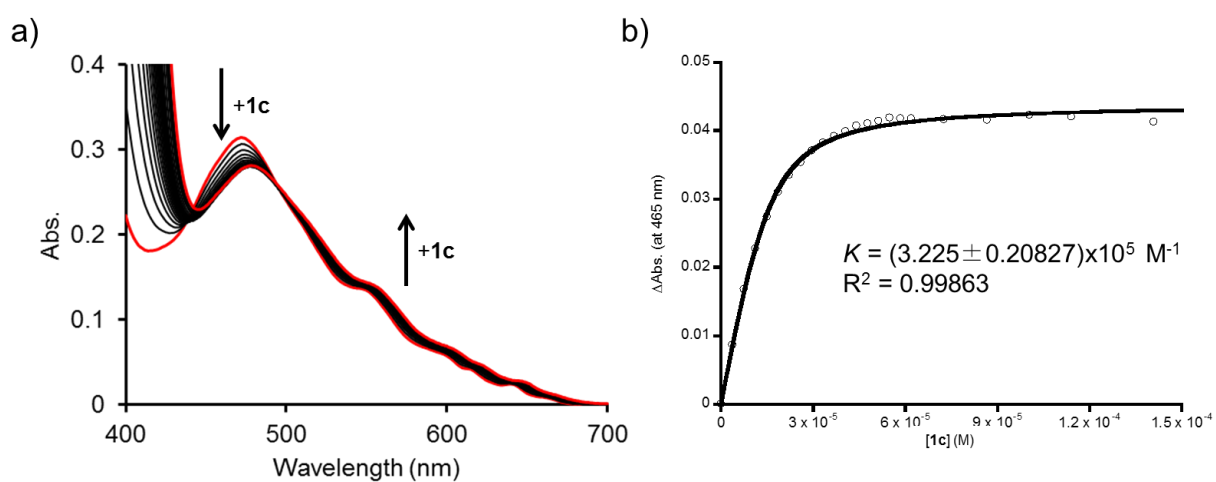
**Fig. 2-3-39** **1b** +  $C_{70}$  の Job plot (in  $C_6H_5Cl$ ,  $[\mathbf{1b}] + [C_{70}] = 2.0 \times 10^{-4}$  M)



**Fig. 2-3-40** **1c** +  $C_{70}$  の Job plot (in  $C_6H_5Cl$ ,  $[\mathbf{1c}] + [C_{70}] = 9.0 \times 10^{-5}$  M)



**Fig. 2-3-41** a)  $C_{70}$  に対する **1b** の滴定実験, b) 吸光度の変化量のプロット (in  $C_6H_5Cl$ ,  $[1b] = 2.06 \times 10^{-3}$  M,  $[C_{70}] = 1.30 \times 10^{-5}$  M)

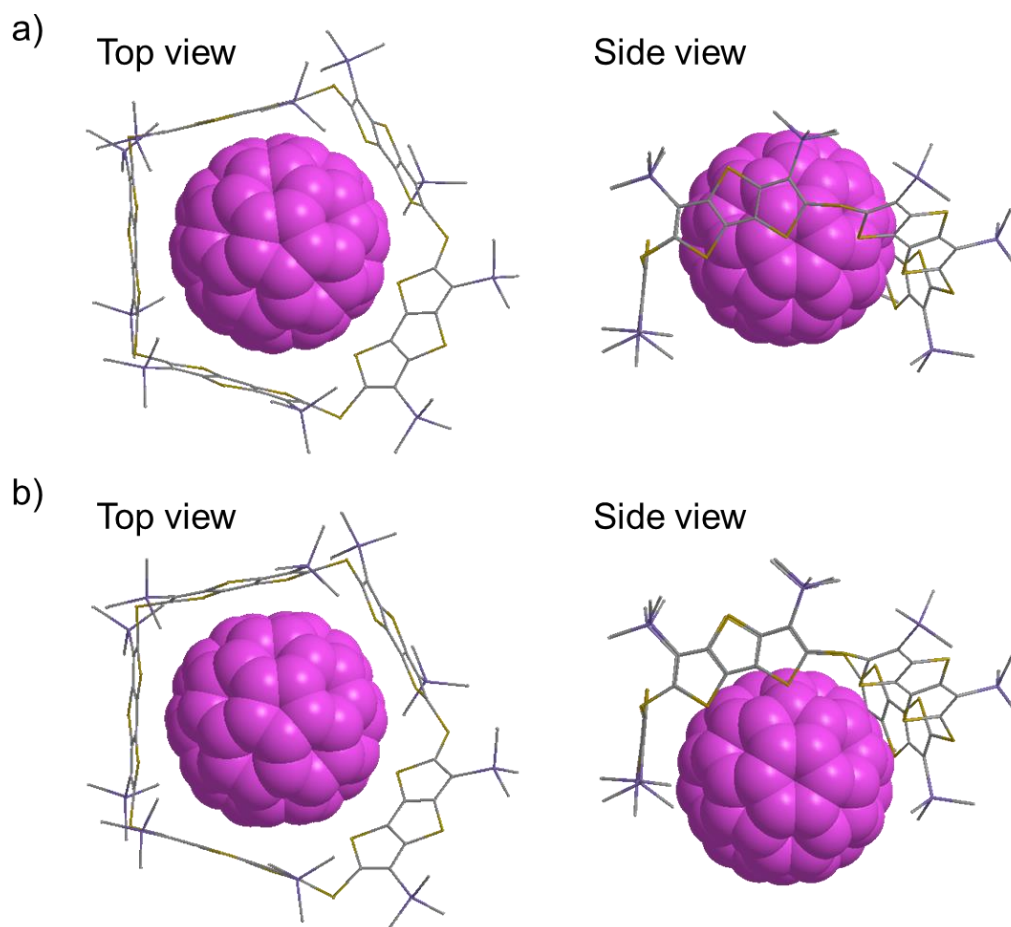


**Fig. 2-3-42** a)  $C_{70}$  に対する **1c** の滴定実験, b) 吸光度の変化量のプロット (in  $C_6H_5Cl$ ,  $[1c] = 2.34 \times 10^{-3}$  M,  $[C_{70}] = 1.51 \times 10^{-5}$  M)

**Table 2-3-6 1a-c** または CPP とフラーレン類との錯形成比率および会合定数

	Ratio of host and guest	Binding constants $K$ ( $M^{-1}$ )
<b>1a</b> $\supset C_{60}$	brown precipitate	-
<b>1b</b> $\supset C_{60}$	1 : 1	$(1.6 \pm 0.08) \times 10^3$
<b>1c</b> $\supset C_{60}$	1 : 1	$(5.3 \pm 0.44) \times 10^4$
[10]CPP $\supset C_{60}$	1 : 1	$^a(2.79 \pm 0.03) \times 10^6$ $^b(6.0 \pm 0.2) \times 10^3$
[11]CPP $\supset C_{60}$	n.d.	-
<b>1a</b> $\supset C_{70}$	brown precipitate	-
<b>1b</b> $\supset C_{70}$	1 : 1	$(2.5 \pm 0.11) \times 10^4$
<b>1c</b> $\supset C_{70}$	1 : 1	$(3.2 \pm 0.21) \times 10^5$
[10]CPP $\supset C_{70}$	1 : 1	$^a(8.4 \pm 0.3) \times 10^4$ $^b(8.5 \pm 0.2) \times 10^3$
[11]CPP $\supset C_{70}$	1 : 1	$^a(1.5 \pm 0.06) \times 10^5$ $^b(6.7 \pm 0.3) \times 10^3$

Binding constants were obtained in  $^a$ toluene and  $^b$ 1,2-dichlorobenzene.



**Fig. 2-3-43 1b**  $\supset C_{60}$  の推定構造

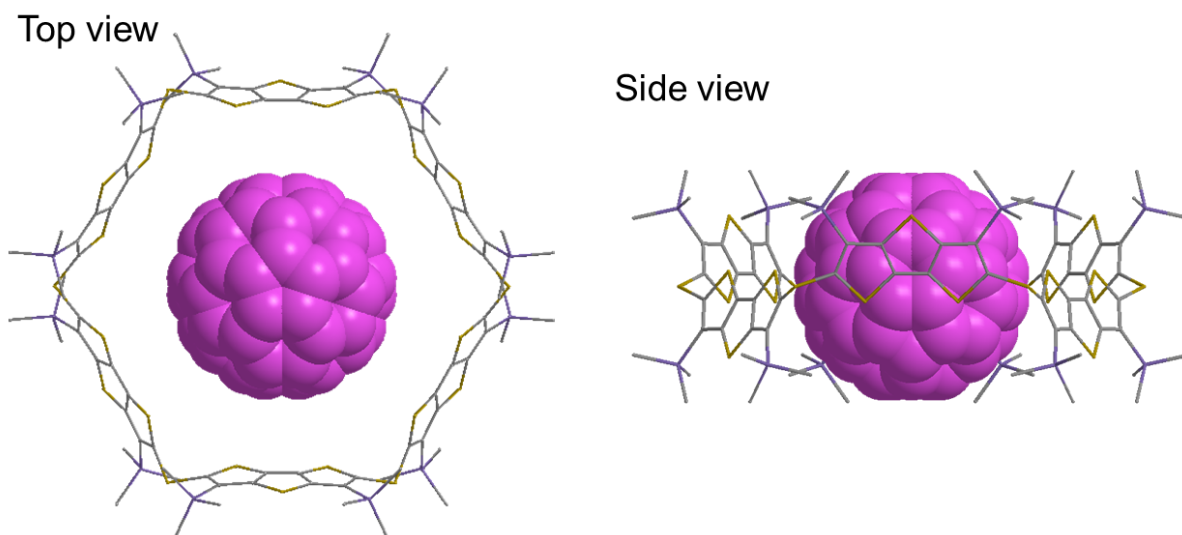


Fig. 2-3-44 1c $\supset$ C<sub>60</sub> の推定構造

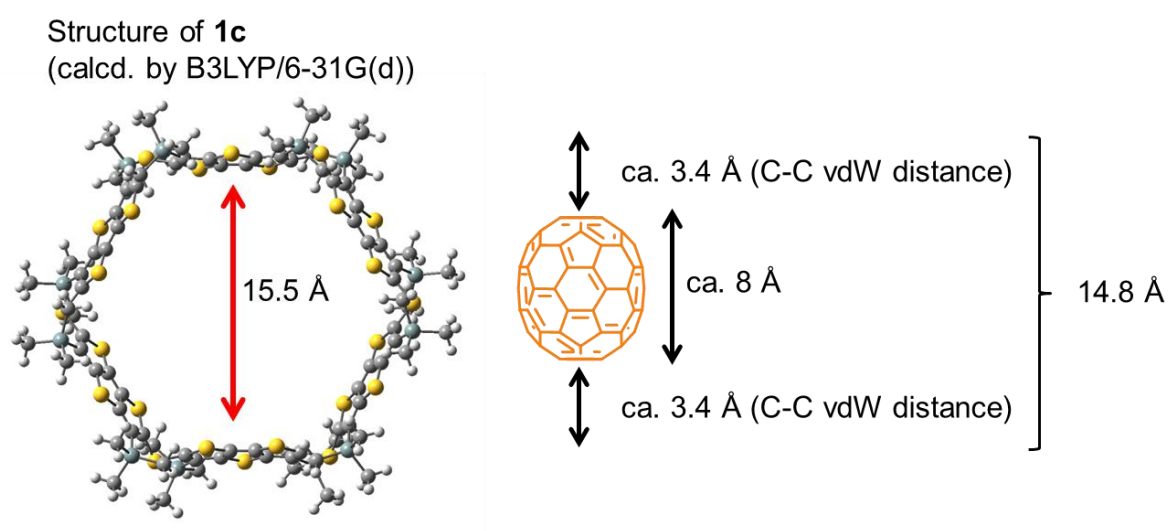
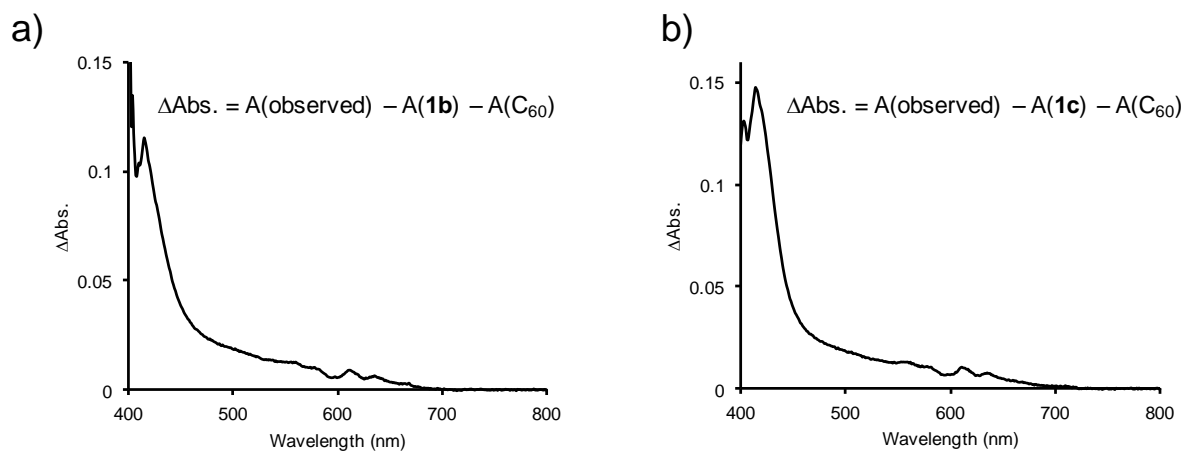
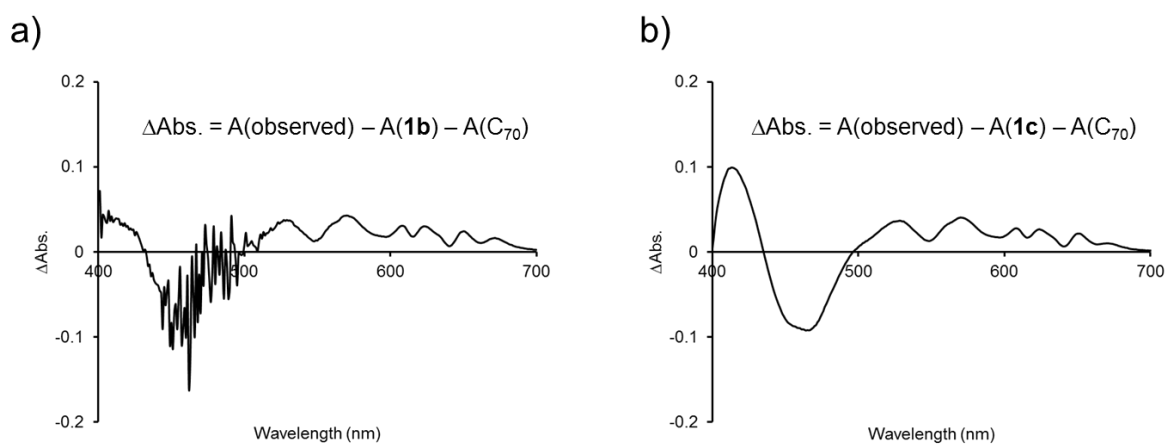


Fig. 2-3-45 1c の空孔サイズと C<sub>70</sub> の包接





**Fig. 2-3-46** 差スペクトル a) **1b** と  $\text{C}_{60}$ , b) **1c** と  $\text{C}_{60}$



**Fig. 2-3-47** 差スペクトル a) **1b** と  $\text{C}_{70}$ , b) **1c** と  $\text{C}_{70}$

### 2-3-8 フラーレン錯体の還元電位比較

環化体 **1b**, **1c** とフラーレン間との電荷移動相互作用の有無について調べるために、フラーレン単独の場合と錯体における第一還元電位を比較した (Table 2-3-7)。滴定実験の条件にできるだけ近づけるために、溶媒は  $C_6H_5Cl$  を用いた。

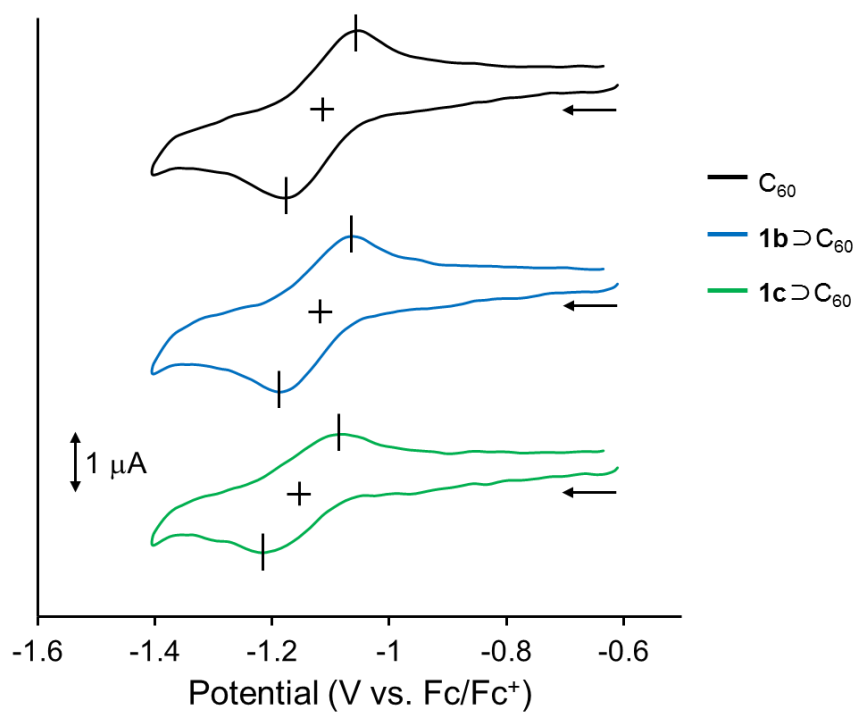
はじめに、 $C_{60}$  単独溶液と各混合溶液の第一還元電位を比較すると、**1b** 錯体で 10 mV、**1c** 錯体において 35 mV ほど還元電位が深くなっていることがわかった (Fig. 2-3-48)。 $C_{70}$  に関しても同様に還元電位を比較すると、**1b** 錯体で 20 mV、**1c** 錯体で 50 mV ほど還元電位が深くなっていた (Fig. 2-3-49)。類似した環状分子と錯形成した際の、フラーレンの還元電位の変化を Fig. 2-3-50, Table 2-3-8 に示す<sup>70, 22)</sup>。[10]CPP においては、錯形成前後において  $C_{60}$  の還元電位に変化は見られないため、[10]CPP と  $C_{60}$  間には CT 相互作用はほとんどないと述べられている。一方、アントラセンが組み込まれた環状分子 **A** ( $R = H$ ) 及び **A'** ( $R = O^tBu$ ) と錯形成した場合、ともに還元電位が深くなることが明らかとなっている。特に **A'** と  $C_{60}$  間には強い CT 相互作用の存在が示唆されている。これらの例と比較すると、環化体 **1b** 及び **1c** とフラーレン間にも、それほど大きくはないものの CT 相互作用が存在していることが考えられる。還元電位のシフト値が大きい、つまり CT 相互作用の強い組み合わせほど、会合定数も大きな値をとっており、錯体が安定性も高いことがわかる。

**Table 2-3-7** フラーレン  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  と各錯体の還元電位

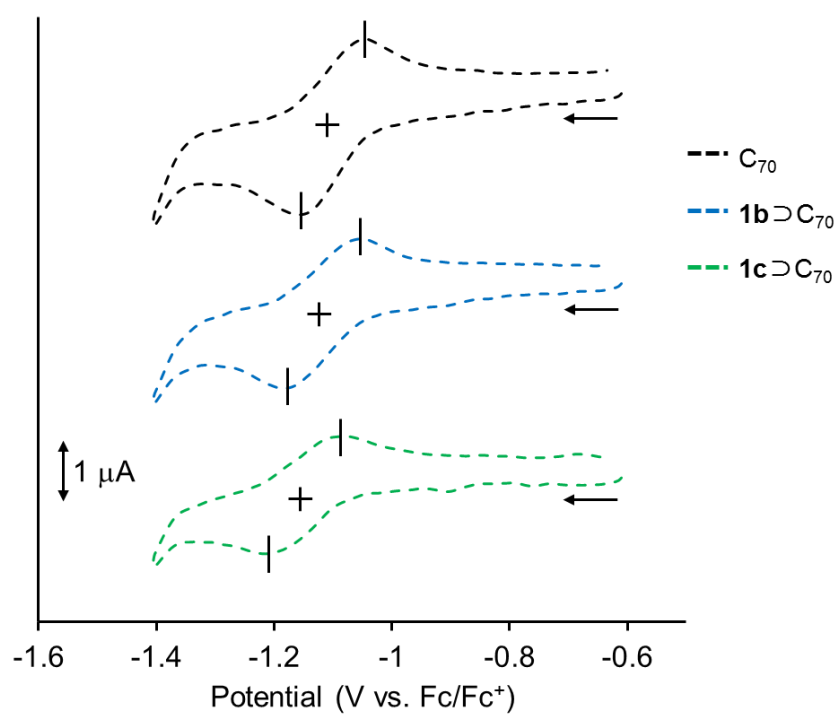
	$E^{\text{red}}$ (V)	$\Delta E$ (mV)
$C_{60}$	-1.115	-
<b>1b</b> $\supset C_{60}$	-1.125	10
<b>1c</b> $\supset C_{60}$	-1.150	35
$C_{70}$	-1.100	-
<b>1b</b> $\supset C_{70}$	-1.120	20
<b>1c</b> $\supset C_{70}$	-1.150	50

In  $C_6H_5Cl$  containing 0.1 M  $nBu_4PF_6$  at rt. WE: 3.0 mm Pt, CE: Pt wire,

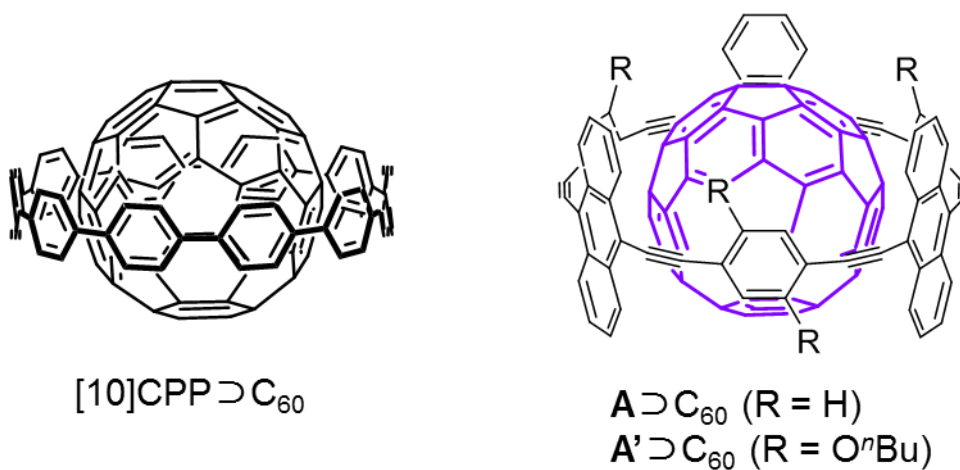
RE: Ag/AgCl/KCl (Luggin capillary)



**Fig. 2-3-48**  $C_{60}$  及び錯体のサイクリックボルタモグラム



**Fig. 2-3-49**  $C_{70}$  及び錯体のサイクリックボルタモグラム



**Fig. 2-3-50**  $[10]\text{CPP} \supset \text{C}_{60}$  と  $\text{A} \supset \text{C}_{60}$  及び  $\text{A}' \supset \text{C}_{60}$

**Table 2-3-8**  $\text{C}_{60}$  と各錯体の還元電位及び会合定数

	$E^{\text{red}}$ (V vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )	$\Delta E$ (mV)	$K_{\alpha}$ ( $\text{M}^{-1}$ )
$^a\text{C}_{60}$	-1.10	-	-
$^a[10]\text{CPP} \supset \text{C}_{60}$	-1.10	0	$^b6 \times 10^3$
$^c\text{C}_{60}$	-1.103	-	-
$^c\text{A} \supset \text{C}_{60}$	-1.163	60	$5 \times 10^6$
$^c\text{A}' \supset \text{C}_{60}$	-1.290	187	$> 5 \times 10^6$

$^a$ In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing 50 mM  $^n\text{Bu}_4\text{NNTf}_2$

$^b$ In *o*-dichlorobenzene

$^c$ In *o*-dichlorobenzene containing 0.1 M  $^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

### 2-3-9 四量体 **1a** と C<sub>60</sub> 錯体の結晶構造

四量体 **1a** と C<sub>60</sub> の錯体の溶解性の低さを利用して、錯体の単結晶作成を試みた。種々検討した結果、Fig. 2-3-51 に示す CS<sub>2</sub>-1,4-ジオキサン-キシレンからなる三層溶液を、ゆっくり分散させ **1a** と C<sub>60</sub> を混合することで、良質な暗赤色単結晶を得ることができた。

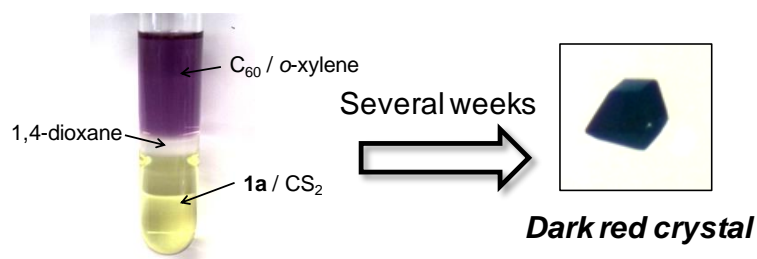
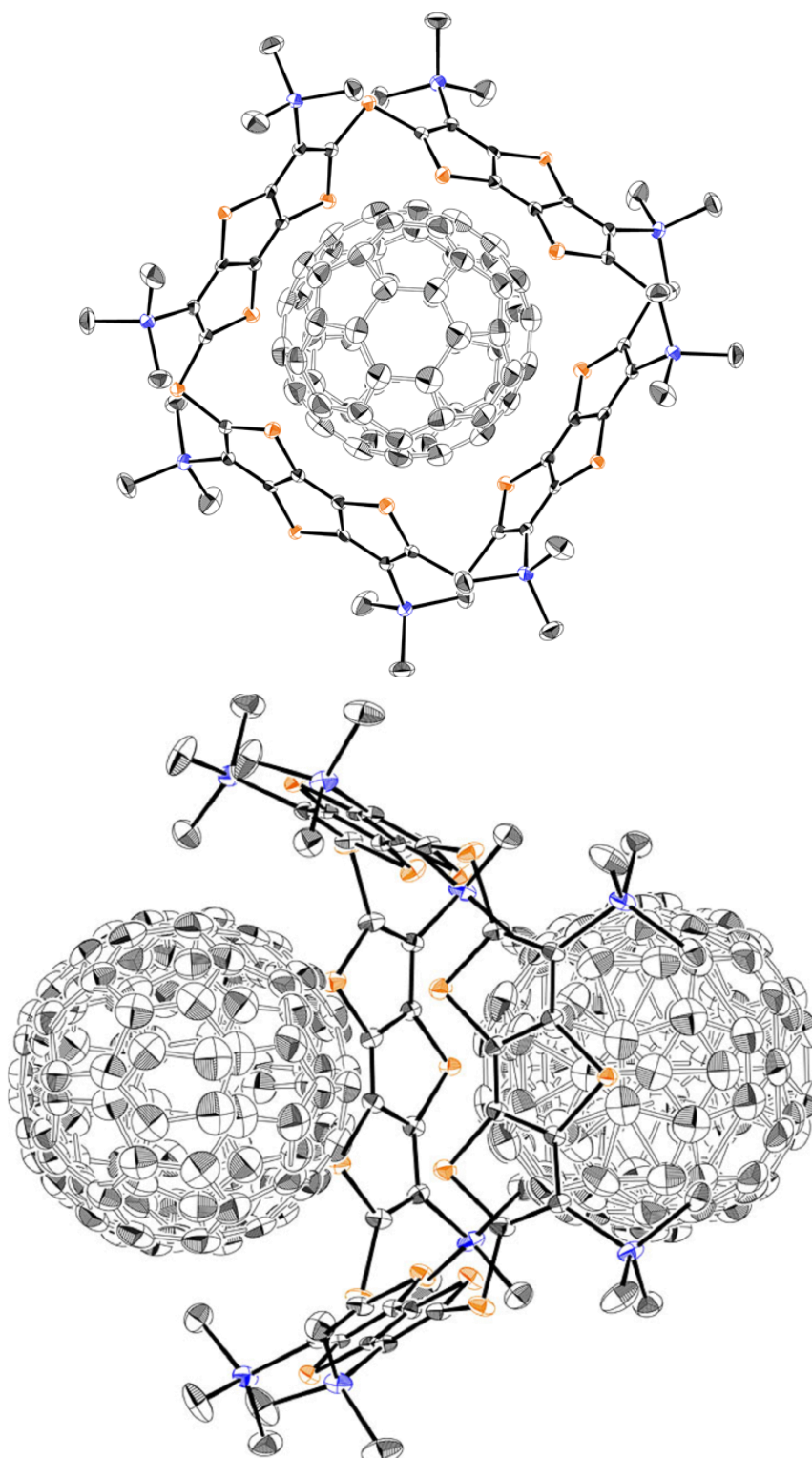


Fig. 2-3-51 **1a**•2(C<sub>60</sub>)の錯体結晶

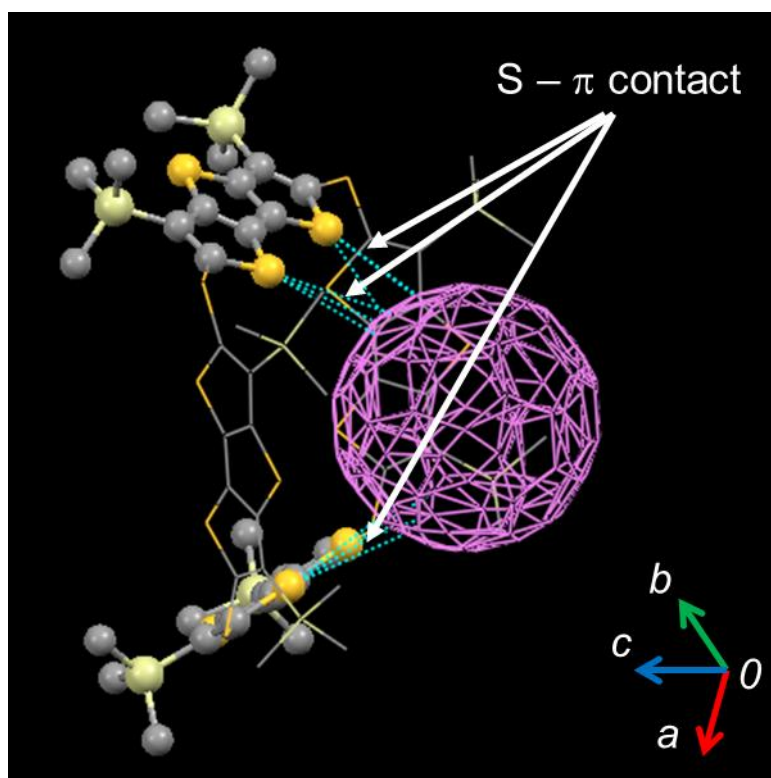
X 線結晶構造解析の結果、結晶中には **1a** 一分子に対して、2 つのディスオーダーした C<sub>60</sub> 分子と四分子の *o*-キシレンが含まれていた。2 つの C<sub>60</sub> 分子は、1,3-alternating 型になった **1a** の向かい合う 2 枚のジチエノチオフェン環の対に挟み込まれるようにして包接されていた。この包接結晶中における **1a** の分子構造は **1a** のみの結晶中での構造と異なり、架橋部位の硫黄原子がほぼ同一平面状に並んだ構造である。Fig. 2-3-52 に示すようにジチエノチオフェン環の対 1 つで C<sub>60</sub>1 分子を包接している。**1a** 自体の対称性やそれらの空孔の対称性も非常に高いため、包接された 2 つの C<sub>60</sub> 分子は結晶学的に等価であるのが特徴である。結晶中において、C<sub>60</sub> は **1a** のジチエノチオフェンユニットとの  $\pi$ - $\pi$  相互作用により包接されていると考えられ、また Fig. 2-3-53 に示すように van der Waals 半径の和よりも距離が短いことから、硫黄原子の軌道と  $\pi$  電子の相互作用もそれに寄与していると思われる。それらに加えて、**1a** の両サイドにある TMS 基が C<sub>60</sub> を取り囲むことで、更に安定化させているのではないかと考えられる。また錯体の FT-IR スペクトルと Raman スペクトルを測定し、**1a** と C<sub>60</sub> 間の CT 相互作用の有無を調べた (Fig. 2-3-55)。ホスト分子と C<sub>60</sub> の間に強い CT 相互作用がある場合、Raman スペクトルにおいて C<sub>60</sub> の A<sub>g</sub>(2)モード (1468 cm<sup>-1</sup>) が低波数シフトすると報告されている<sup>71, 72)</sup>。今回の結晶の場合、強度は変化しているものの、包接結晶のスペクトルはフリーの **1a** と C<sub>60</sub> の足し合わせであり、明確なピークのシフトは確認できなかった。したがって、**1a** と C<sub>60</sub> 間の CT 相互作用はかなり小さいことがうかがえる。これは **1b**, **1c** と C<sub>60</sub> との CT 相互作用はそれほど強くないという予測にも合致した結果であるといえる。結晶パッキング中では、C<sub>60</sub> 分子は三つの結晶軸に沿って、秩序正しく配列していた (Fig. 2-3-54)。**1a**•(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub> からなるカラム同士の直接の相互作用は無いが、溶媒分子の *o*-キシレンが **1a** 及びフラーレンと  $\pi$ - $\pi$  相互作用をし、分子間にできた空間を埋めており、各カラム同士を繋いだ  $\pi$  のネットワークができている。この結晶の安定化には、芳香族系溶媒が必要だということもわかっている。実際、溶媒の組み合わせを変更し *o*-キシレンの代わりにクロロベンゼン使った場合でも、ほぼ同じ結晶が得られた。しかしながら、芳香族

系溶媒がない組み合わせで単結晶の作製を試みると、Fig. 2-3-51 のような結晶は析出せず、針状の微結晶しかできなかった。**1a**は空孔サイズがフラーレンを取り込むには小さいため、フラーレンの半分ほどを挟み込むように包接する。残りの包み込み切れなかった範囲を芳香族系溶媒がの $\pi$ - $\pi$ スタッキングにより取り囲むことで、フラーレンの包接を強固にしている。更に芳香族系溶媒は、別の **1a** 分子とも $\pi$ - $\pi$ スタッキングしており、結果、三次元的に $\pi$ - $\pi$ 相互作用のネットワークが形成され、この結晶の安定化にかなり大きな役割を果たしていると思われる。フラーレンと環状化合物との錯形成に関する報告は数多くなされており、今回のような 1:2 錯体の例も少なくはない。しかしながら、1:2 錯体の結晶構造が報告された例は限られており、またこのような高い対称性を持った 1:2 錯体の配列構造は非常に珍しい<sup>73-76</sup>。



$\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{S}_{16}\text{Si}_8 \cdot 2(\text{C}_{60}) \cdot 4(\text{C}_8\text{H}_{10})$ , 100 K, Tetragonal, *I*-4 (#82),  $a = 18.953(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.754(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 7454.6(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.492 \text{ g/cm}^3$ , Ref./Restrains/Param. = 6117/1376/668,  $R_1 (\sigma > 2.0) = 0.0727$ ,  $wR_2 (\sigma > 2.0) = 0.2100$ ,  $R_1 (\text{all data}) = 0.0838$ ,  $wR_2 (\text{all data}) = 0.2217$ , GOF = 1.040

**Fig. 2-3-52**  $1\mathbf{a} \cdot 2(\text{C}_{60})$ の分子構造 (*o*-キシレンは省略)



**Fig. 2-3-53** フラレーンとの S- $\pi$ 相互作用



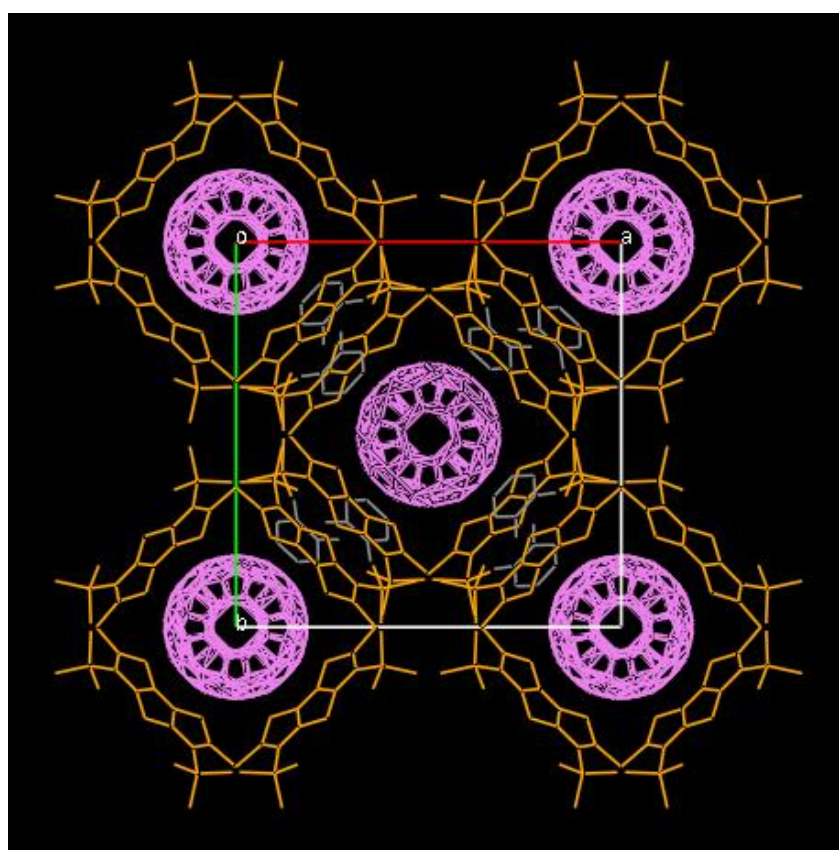
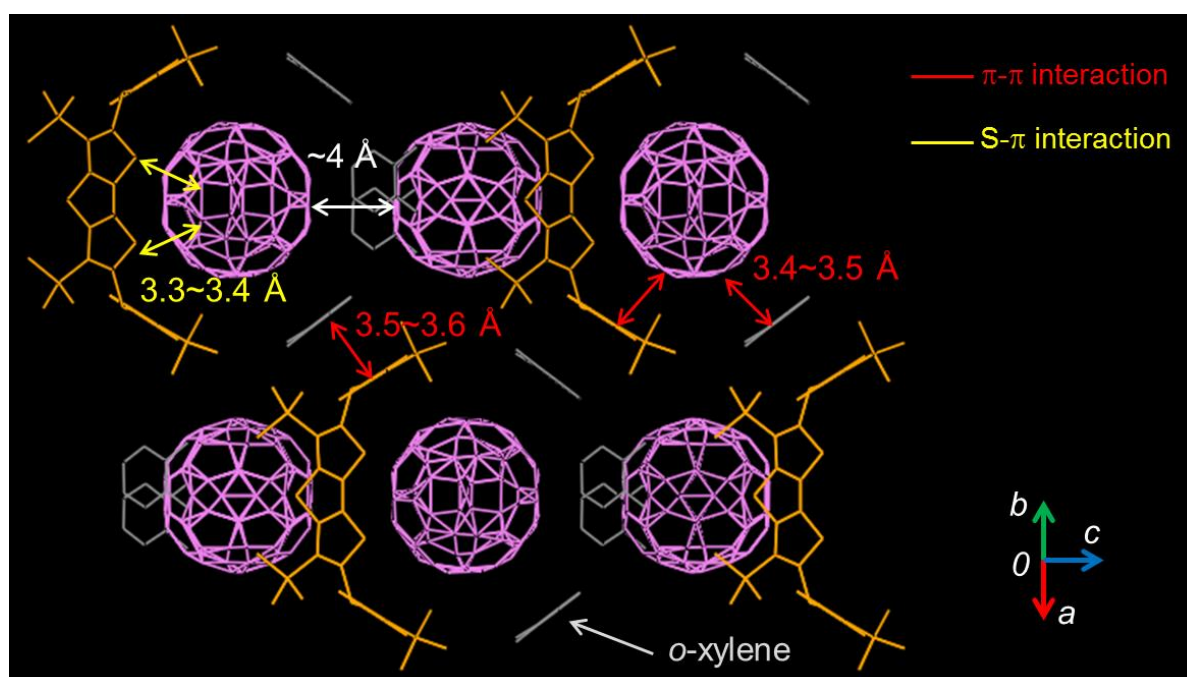
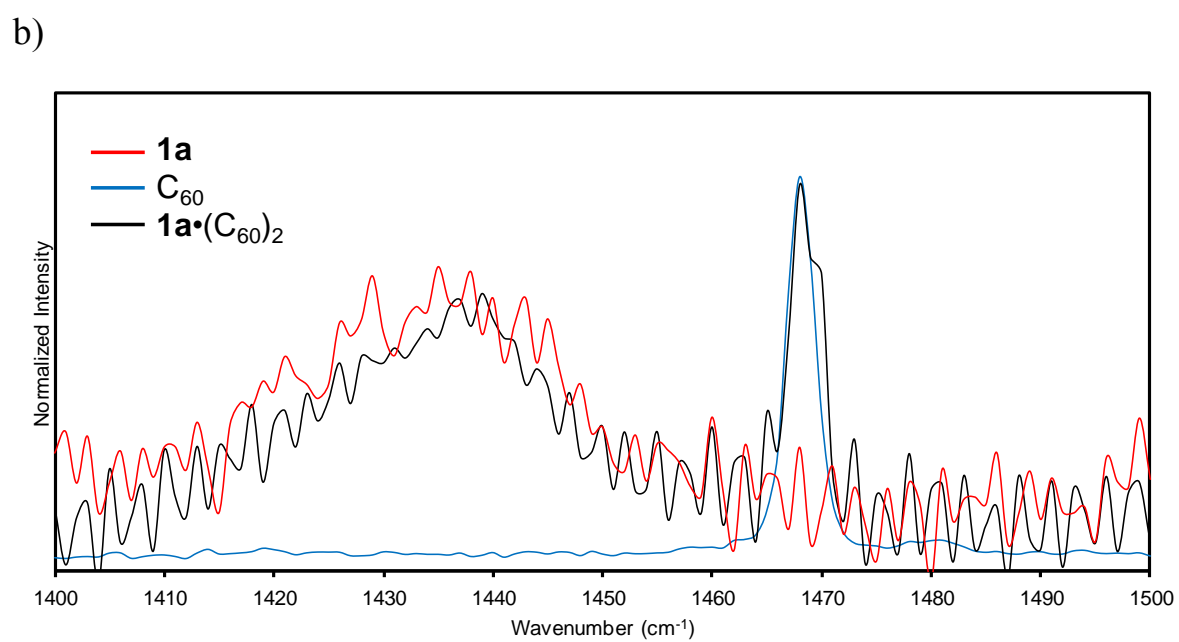
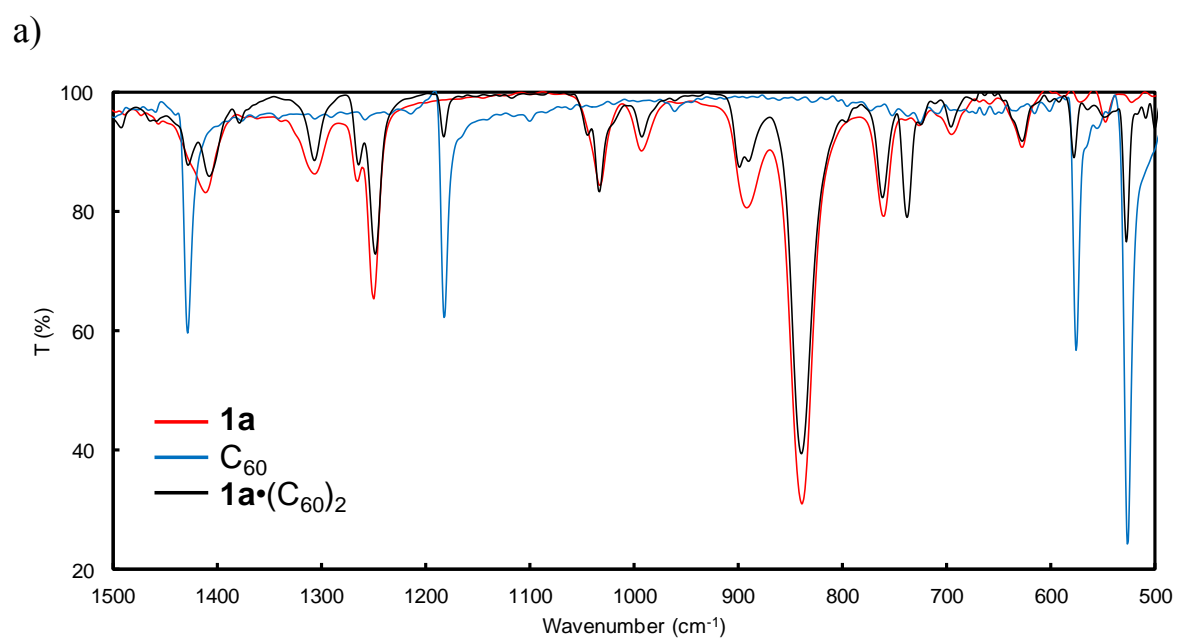


Fig. 2-3-54  $1a \cdot 2(C_{60})$ の結晶パッキング



**Fig. 2-3-55** **1a**,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{1a} \cdot 2(\text{C}_{60})$  の a) FT-IR スペクトル, b) Raman スペクトル (励起波長: 785 nm)比較

### 2-3-10 四量体 **1a** と $C_{70}$ 錯体の結晶構造

**1a**•( $C_{60}$ )<sub>2</sub> 錯体と同様に  $CS_2$ -1,4-ジオキサン-キシレンからなる三層溶液から、**1a** と  $C_{70}$  の錯体の結晶を作成した結果、暗赤色の単結晶を得た (Fig. 2-3-56)。X 線結晶構造解析の暫定的な結果を Fig. 2-3-57 に示す。環状化合物 **1a** の構造解析はできたものの、 $C_{70}$  のディスオーダーが激しく、またホスト分子の対称性の高さも相まって、これ以上の詳細な解析は困難であり、 $C_{70}$  の長軸・短軸方向の正確な断定もできていない。しかしながら、大まかなパッキング様式は  $C_{60}$  の場合に非常によく似ている。錯形成比は **1a**: $C_{70}$  = 1:2 であり、同じく結晶軸に沿って高い対称性を有したまま配列していた (Fig. 2-3-58)。また、**1a**•( $C_{60}$ )<sub>2</sub> 錯体に比べると有機溶媒に溶けやすいのも特徴である。ディスオーダーが激しかったので、結晶構造解析でははっきりとした像が現れていないが、<sup>1</sup>H NMR スペクトルより溶媒の *o*-キシレンも含んでいることも確認した。

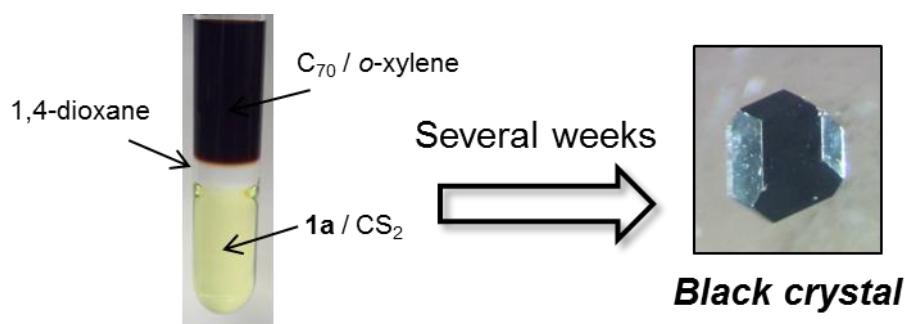
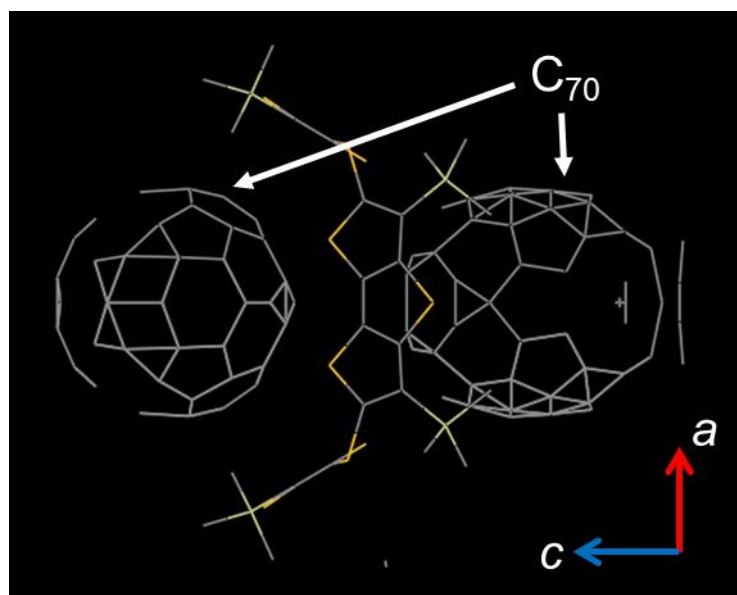


Fig. 2-3-56 **1a**•2( $C_{70}$ )の錯体結晶



273 K, Orthorhombic, *Fmm2* (#209),  $a = 26.8297(10)$  Å,  $b = 27.1764(10)$  Å,  $c = 21.7924(9)$  Å,  $V = 15889.6(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.240$  g/cm<sup>3</sup>, Ref./Restrains/Para. = 7553/101/350,  $R_1$  ( $\sigma > 2.0$ ) = 0.1568,  $wR_2$  ( $\sigma > 2.0$ ) = 0.4240,  $R_1$  (all data) = 0.1689,  $wR_2$  (all data) = 0.4376, GOF = 2.044

Fig. 2-3-57 **1a**•2( $C_{70}$ )の分子構造

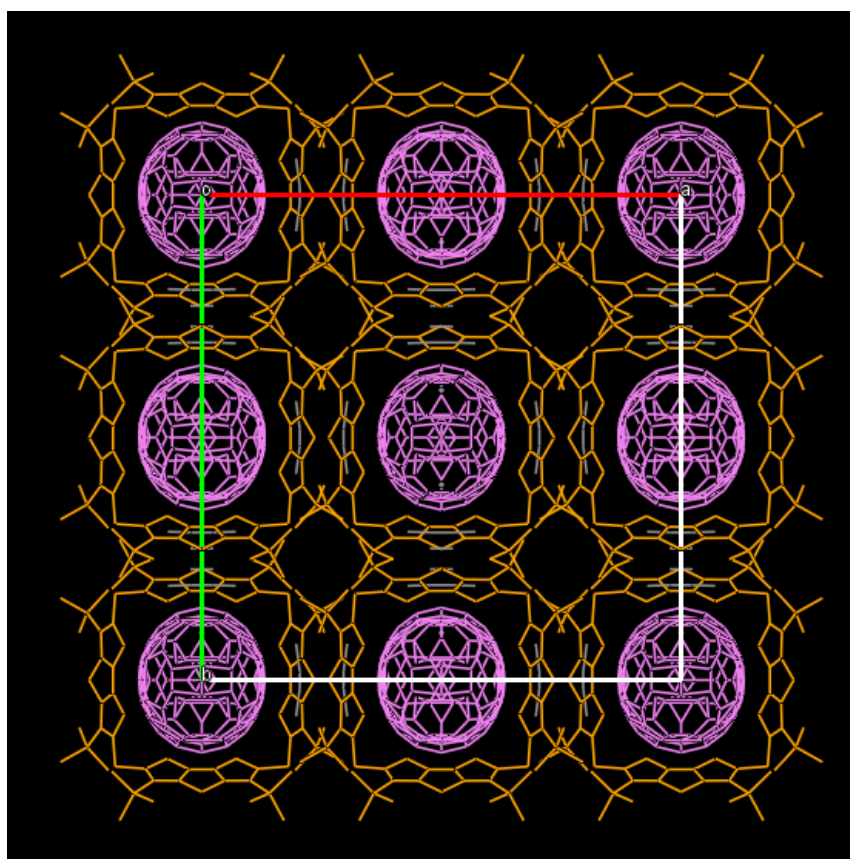
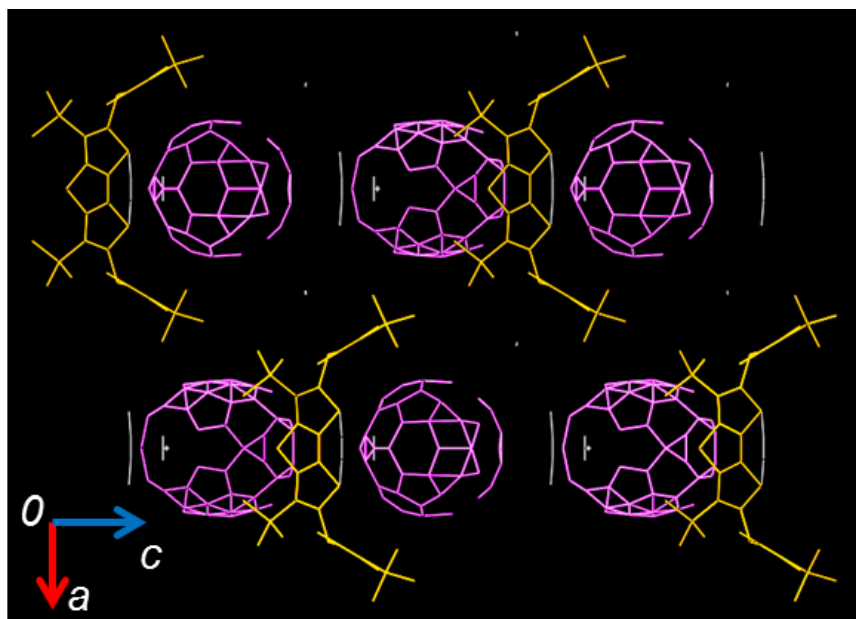


Fig. 2-3-58  $1a \cdot 2(C_{70})$ の結晶パッキング

今回の包接結晶においては、**Raman** 測定の結果より、ホスト-ゲスト間には電荷移動相互作用ほとんどはないことが示唆されているため、同様の結晶を作製する場合、ゲスト側のアクセプター性の強弱はあまり影響しないと考えられる。例えば、金属内包フラーレン  $C_{60}$  をゲストとした場合でも、その内包金属に依らず、ほぼ全て同じ結晶が得られる可能性が高い。また  $C_{60}$  と  $C_{70}$  ほどのサイズ・形状差ならば問題なく錯形成するため、例えば、フラーレンのダイマーや  $C_{60}$  の直径と同じ直径をもつカーボンナノチューブをゲストとした場合、どのような三次元的構造を形成するのか非常に興味深い。また、そのようにして得られた包接結晶における、結晶軸に沿って綺麗な配列したフラーレン間の電子的な相互作用、光物性や電荷の輸送能などにも興味を持たれる<sup>77)</sup>。

## 2-4 第2章のまとめ

- ・右田-小杉-Stille 型クロスカップリング反応による簡便な環化反応を用いて、環状化合物 **1** を合成し、環状四量体から環状八量体まで単離した。ワンポットの反応としては、非常に良好な収率で環化が進行し、条件を整えると変換率が 80%を超える。

- ・X 線結晶構造解析より、4 量体 **1a** 及び 5 量体 **1b** の構造を明らかにした。それぞれ 1,3-alternating 型の四角形環状構造、envelope 型の五角形環状構造であり、共に広い空孔を有している。

- ・理論計算や紫外可視吸収スペクトルの結果より、架橋部位の硫黄原子を介したユニット間の共役の存在が明らかになった。

- ・各種電気化学測定において、多段階の可逆な酸化還元波が観測された。また、架橋部位の硫黄原子を介して電荷も非局在化しており、活性種の安定化に寄与していると考えられる。

- ・**1b** または **1c** はフラーレン( $C_{60}$  or  $C_{70}$ )と溶液中で 1:1 の錯体を形成した。会合定数はそれぞれ **1b** が  $10^3 \sim 10^4 \text{ M}^{-1}$ 、**1c** が  $10^4 \sim 10^5 \text{ M}^{-1}$  であり、フラーレンの包接能としては中程度であると言える。UV-vis 吸収スペクトル及び CV 測定より、**1** とフラーレン間には弱い CT 相互作用の存在が示唆された。

- ・**1a** と  $C_{60}$  に関しては、正確な溶液物性を調べることは困難だったが、包接結晶の X 線構造解析より、**1a** が  $C_{60}$  2 分子を上下で挟み込むように包接した **1a**: $C_{60}$ =1:2 型の錯体を形成していることを明らかにした。非常に対称性が高い構造を有しており、結晶中で  $C_{60}$  は結晶軸に沿って秩序正しく配列していた。 $C_{70}$  との錯体に関しても暫定的ではあるが、 $C_{60}$  と同様に秩序正しく配列していることが示唆される結果を得た。フラーレンの 1:2 包接結晶において、このような綺麗な配列を示す例は少ない。秩序正しく並んだフラーレンの電子的物性・光物性など非常に興味深い。また、フラーレンと近いサイズ・構造の分子をゲストとした場合のホスト挙動にも興味を持たれる。

## 2-5 参考文献

- 1) M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522–10553.
- 2) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141–1276.
- 3) F. Davis, S. Higson, *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2011**.
- 4) F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski, *Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- 5) C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- 6) J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743-1753.
- 7) C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. R. Stewart, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 238-242; M. Takeshita, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1088-1097.
- 8) T. Kawase, Y. Seirai, H. R. Darabi, M. Oda, Y. Sarakai, K. Tashiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1621-1624.
- 9) P. Bäuerle, M. Ammann, M. Wilde, G. Götz, E. Mena-Osteritz, A. Rang, C. A. Schalley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 363-368.
- 10) R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
- 11) H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112.
- 12) S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757.
- 13) T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342 –8344.
- 14) T. Iwamoto, Y. Watanabe, H. Takaya, T. Haino, N. Yasuda, S. Yamago *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14061 – 14068
- 15) A. V. Zabula, A. S. Filatov, J. Xia, R. Jasti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5033-5036.
- 16) E. Kayahara, T. Kouyama, T. Kato, H. Takaya, N. Yasuda, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13722-13726.
- 17) H. Omachi, T. Nakamura, E. Takahashi, Y. Segawa, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 572.
- 18) S. Yamago, E. Kayahara, T. Iwamoto, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 84–100.
- 19) H. Omachi, Y. Segawa, K. Itami, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1378-1389.
- 20) G. J. Bodwell, *Nature Chem.* **2014**, *6*, 383–385.
- 21) T. Kawase, *Synlett*, **2007**, 2609–2626.
- 22) K. Miki, T. Matsushita, Y. Inoue, Y. Senda, T. Kowadaz, K. Ohe, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 9092.
- 23) T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1624–1628.
- 24) S. Hitosugi, T. Yamasaki, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12442–12445.
- 25) V. Sgobba, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 165–184.

- 26) H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, *Nature Commun.* **2011**, 2, 1-8.
- 27) E. H. Fort, L. T. Scott, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 1373–1381.
- 28) M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1097–1109.
- 29) F. Diederich, M. Gómez-López *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 263–277.
- 30) I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Handbook of THIOPHENE-BASED MATERIALS: Applications in Organic Electronics and Photonics Volume 1&2*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2009**.
- 31) 高田十志和, 村井利昭, 小川智, 佐藤総一, 現代有機硫黄化学 –基礎から応用まで–, 化学同人, **2014**.
- 32) D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 571-588.
- 33) 進化する有機半導体 有機エレクトロニクス創成へ向けた光・電子機能デバイスへの応用最前線, エヌ・ティー・エス, **2006**.
- 34) F. Zhang, G. Götz, E. Mena-Osteritz, M. Weil, B. Sarkar, W. Kaim, P. Bäuerle, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 781–784.
- 35) K. Nakao, M. Nishimura, T. Tamachi, Y. Kuwatani, H. Miyasaka, T. Nishinaga, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16740.
- 36) M. Iyoda, K. Tanaka, H. Shimizu, M. Hasegawa, T. Nishinaga, T. Nishiuchi, Y. Kunugi, T. Ishida, H. Otani, H. Sato, K. Inukai, K. Tahara, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2389–2396.
- 37) M. Iyoda, H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6411-6424.
- 38) T. Kauffmann, B. Greving, J. König, A. Mitschker, A. Woltermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 713.
- 39) M. J. Marsella, R. J. Reid, *Macromolecules* **1999**, 32, 5982.
- 40) M. J. Marsella, I. T. Kim, F. Tham, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 974.
- 41) H. Ito, Y. Mitamura, Y. Segawa, K. Itami *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 159–163.
- 42) K. Adachi, Y. Hirao, K. Matsumoto, T. Kubo, H. Kurata, *Org. Lett.* **2014**, 16, 5870-5873.
- 43) H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3971–3972.
- 44) P. Lhoták, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1675-1692.
- 45) R. Kumar, Y. O. Lee, V. Bhalla, M. Kumar, J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4824.
- 46) T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022.
- 47) T. Ogoshi, T. Yamagishi, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2961–2975.
- 48) J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4844–4870.
- 49) E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1651–1655.
- 50) T. Y. Gopalakrishna, J. S. Reddy, V. G. Anand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10984–10987.
- 51) J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7190–7191.



- 52) B. König, M. Rödel, I. Dix, P. G. Jones, *J. Chem. Res. (S)* **1997**, 69
- 53) J. Nakayama, N. Katano, Y. Sugihara, A. Ishii, *Chem. Lett.* **1997**, 897–898.
- 54) N. Katano, Y. Sugihara, A. Ishii, J. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 2695–2700.
- 55) S. Nakabayashi, E. Fukushima, R. Baba, N. Katano, Y. Sugihara, J. Nakayama, *Electrochem. Comm.* **1999**, 1, 550.
- 56) M. Kosuge, T. Ogata, M. Terada, H. Sano, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 3657–3658.
- 57) L. S. Miguel, W. W. Porter III, A. J. Matzger, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1005-1008.
- 58) F. de Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1645-1648.
- 59) S. A. Odom, K. Lancaster, L. Beverina, K. M. Lefler, N. J. Thompson, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, S. R. Marder, S. Barlow, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9637 – 9646.
- 60) J. Frey, A. D. Bond, A. B. Holmes, *Chem. Commun.* **2002**, 2424–2425.
- 61) C.-C. Chi, I.-F. Pai, W.-S. Chung, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 10869-10876.
- 62) A. L. Casado, P. Espinet, A. M. Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11771-11782.
- 63) A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**
- 64) A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**
- 65) P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4704-4734.
- 66) Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 67) S. Oae, *ORGANIC CHEMISTRY OF SULFUR*, Plenum Press, New York
- 68) H. Isla, M. Gallego, E. M. Pérez, R. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1772-1773.
- 69) 日本化学会生体機能関連化学部会, 生体機能関連化学実験法, 化学同人, **2003**.
- 70) H. Ueno, T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3707-3711.
- 71) D. V. S. Muthu, M. N. Shashikala, A. K. Sood, R. Seshadri, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 146–151.
- 72) B. Paci, G. Amoretti, G. Ruani, S. Shinkai, T. Suzuki, F. Uguzzoli, R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 5566–5569.

- 73) S.-X. Fa, L.-X. Wang, D.-X. Wang, L. Zhao, M.-X. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 3559–3571.
- 74) J. L. Atwood, L. J. Barbour, C. L. Raston, I. B. Sudria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 981–983.
- 75) J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 748–751.
- 76) J. Sun, X. Lu, M. Ishikawa, Y. Nakano, S. Zhang, J. Zhao, Y. Shao, Z. Wang, H. Yamochi, X. Shao, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 8071.
- 77) H. Nobukuni, F. Tani, Y. Shimazaki, Y. Naruta, K. Ohkubo, T. Nakanishi, T. Kojima, S. Fukuzumi, S. Seki, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 19694–19699.

### 第3章 複数の水素結合部位を有するテトラシアフルバレン誘導体から得られる多様な集積構造

#### 3-1 背景

##### <超分子化学><sup>1-4)</sup>

超分子は「複数の分子が弱い相互作用で会合し、その化学特性は個々の分子が持つ特性の単なる足し合わせではなく、分子系全体で独自の新しい特性を持つもの」と定義される (Fig. 3-1-1)。超分子化学の源流となる分子認識化学の直接的な端緒は 1894 年まで遡る。その年、Fischer は酵素とその作用を受ける基質は鍵と鍵穴のように構造を認識するという「鍵と鍵穴仮説」を提唱した。その後、分子認識能を有する人工化合物として 1967 年に Pedersen がクラウンエーテルを発見した。更に Cram はこれを様々な分子システムへ展開し、ホスト-ゲスト化学の分野を切り開いた。実際に超分子化学の定義付けがされたのは 1978 年 Lehn によってであり、「複数の分子が弱い非共有結合性の分子間力によって会合し、高秩序の分子集合体を形成することによって示される新しい機能を対象とする学問である。」と定義、自己集合体等も包括的に含んだ超分子化学の重要性を説いた。超分子化学の発展に著しく貢献した Pedersen、Cram、Lehn は 1987 年に揃ってノーベル化学賞を受賞した。

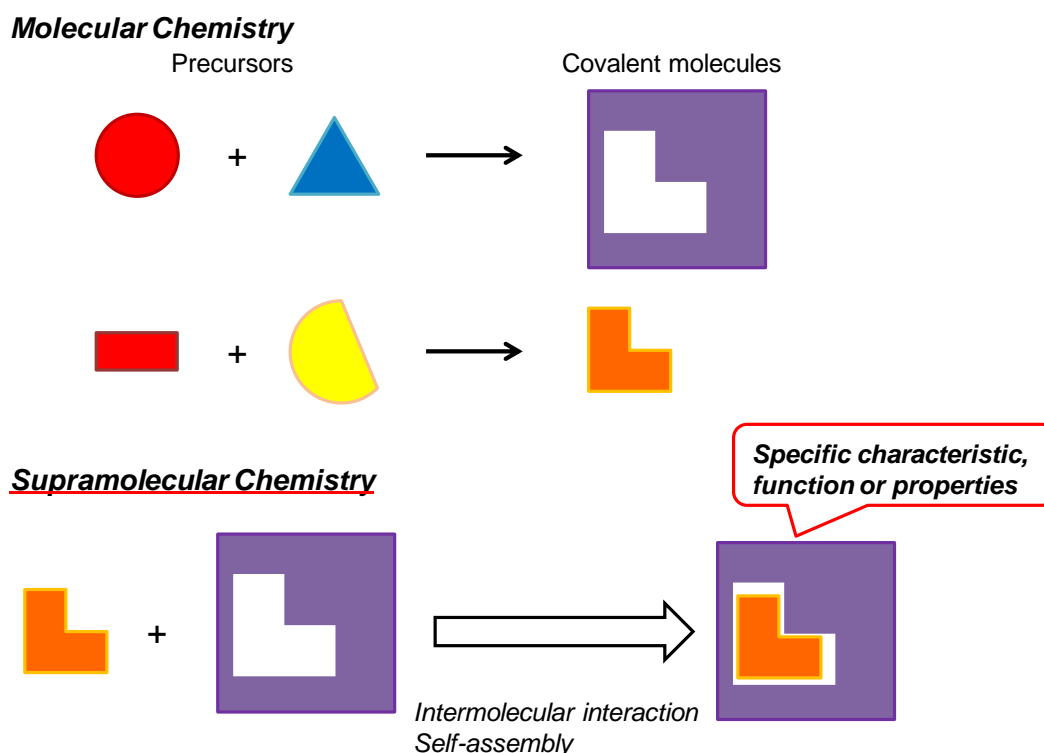


Fig. 3-1-1 分子化学と超分子化学

近年では、分子間相互作用を用いる超分子的手法によって有機分子を自己集積させ、ナノファイバーやミセル等の分子性材料を構築する試みが盛んになされてきている。例えば、Fig. 3-1-2 の親水部(トリエチレングリコール: TEG 鎖)と疎水部(*n*-ドデシル: C12 鎖)を併せ持つ両親媒性ヘキサベンゾコロネン(HBC)は、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングと van der Waals 相互作用により分子が積層し、らせん状に捻じれて、ナノチューブを形成する。更にこのナノチューブ同士が絡み合い、紙状の固体が析出する<sup>5)</sup>。このように分子間相互作用を効果的に利用することによって、単分子では起こりえないような興味深い性質を発現することが可能となる。

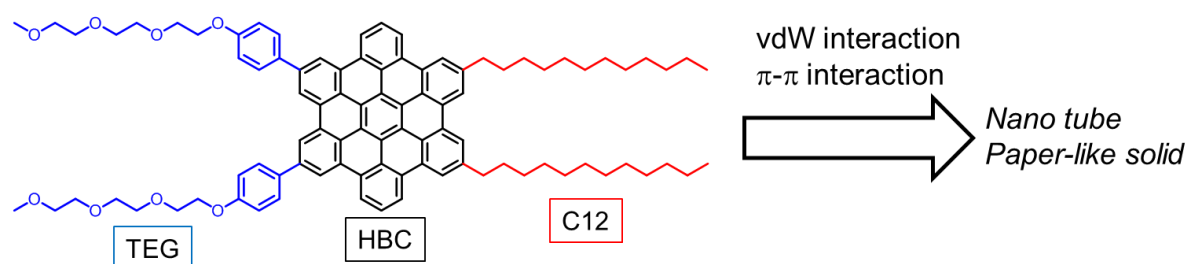


Fig. 3-1-2 HBC 誘導体

#### <分子間相互作用><sup>6-8)</sup>

分子の構造自体はその分子を構成する原子の化学結合によって決定されるが、分子の立体構造や液体中・固体中における分子の配列構造は、分子間相互作用に依存する。分子間相互作用は、DNA などの生体分子の性質や機能の発現、あるいは超分子化合物の構築や機能性材料の秩序化・配列制御等に欠かせないものである。代表的な分子間相互作用としては、静電相互作用、van der Waals 相互作用、電荷移動相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、 $d$ - $\pi$ 相互作用がある。

分子間相互作用の基となる分子間力はおおよそ 6 つに分類できる (Fig. 3-1-3)。よって、分子間相互作用のエネルギーはこれらの和として表される。

##### a) クーロン力(電荷-電荷)

クーロン力は点電荷間に働く相互作用力であり、距離に逆比例するので分子間力の中では最も遠くまで作用し、方向依存性がない。有機分子が部分的電荷を持つ場合、分子間または分子の一部と一部にクーロン力が働く。

##### b) 配向力(電荷-双極子、双極子-双極子)

永久双極子や四極子の間に働く弱い相互作用の総称。方向性に依存し、引力にも斥力にもなる。双極子間に働く相互作用エネルギーは、双極子モーメントの積に比例し、距離の 3 乗に逆比例する。点電荷と双極子間の相互作用も配向力と分類される。

c) 誘起力(電荷-誘起双極子、双極子-誘起双極子)

点電荷や双極子を持つ分子が無極性分子に接近すると、分極させ誘起双極子を生じる。誘起双極子の大きさは分子の分極率に比例し、強さは距離の 6 乗に逆比例する。

d) 分散力(誘起双極子-誘起双極子)

無極性分子であっても、分子内の電子の運動によって瞬間的に双極子を持つことがある。この瞬間的に生じた双極子と、これにより生じた隣接分子の誘起双極子間に働く引力が分散力である。希ガスでも低温で液化(He: 1 K 以下, Ar: 83.8 K)するのは、この分散力による引力のためである。分散力は分子間力の中で最も弱く、分子が離れているときはほとんど働かないが、van der Waals 相互作用の主体となり得る力である。

e) 電荷移動力

分子間で電子が非局在化することにより生じる引力。電子供与性分子(ドナー)の被占軌道と電子受容性分子(アクセプター)の空軌道が相互作用して系全体が安定化する。安定化エネルギーの大きさ及び電荷移動の割合は、軌道のエネルギー差と重なりに依存する。

f) 交換斥力

2つの分子の距離が近づくときに働く斥力であり、2つの被占軌道の相互作用による不安定化に基づいている。距離が近いと顕著になり、距離の 12 乗に反比例して急激に増大する。他の引力とこの交換斥力のバランスによって分子間の距離は決まることになる。嵩高い置換基の立体障害もこの交換斥力によって起こる。

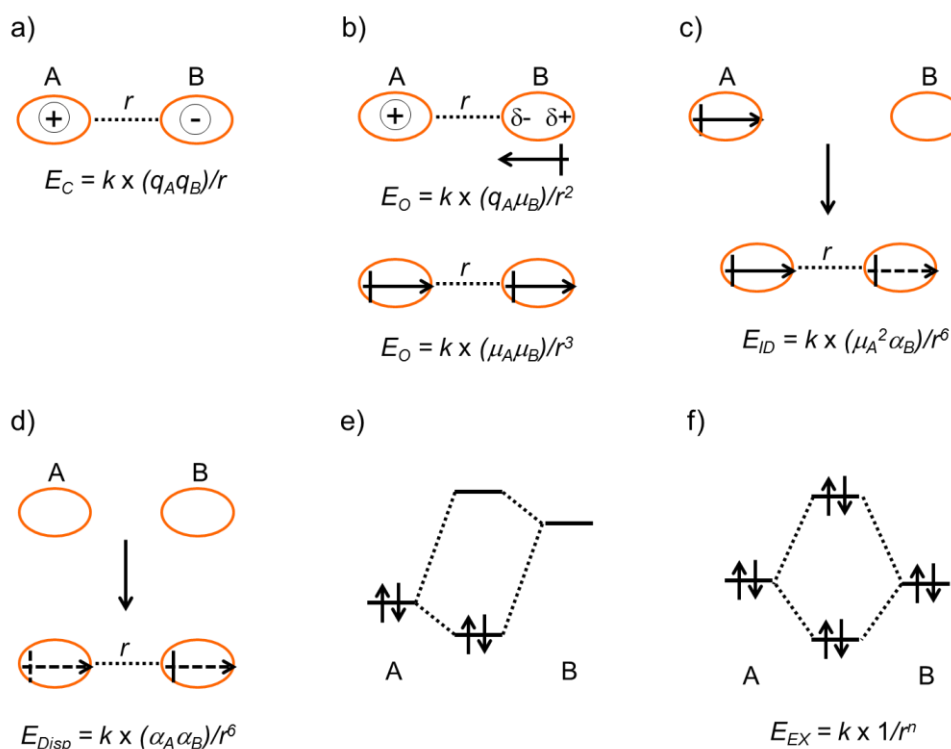


Fig. 3-1-3 分子間力

以下、代表的な分子間相互作用について説明する。

### 【水素結合】

$\text{O-H}\cdots\text{O}$  や  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  等に代表される水素結合は、異方性を持ち分子間相互作用の中でも比較的強いいため、超分子形成に重要な役割を担っている。実際に水素結合は生体内の核酸塩基間の分子認識(Fig. 3-1-4)やタンパク質の高次構造形成(Fig. 3-1-5)等に存在している。

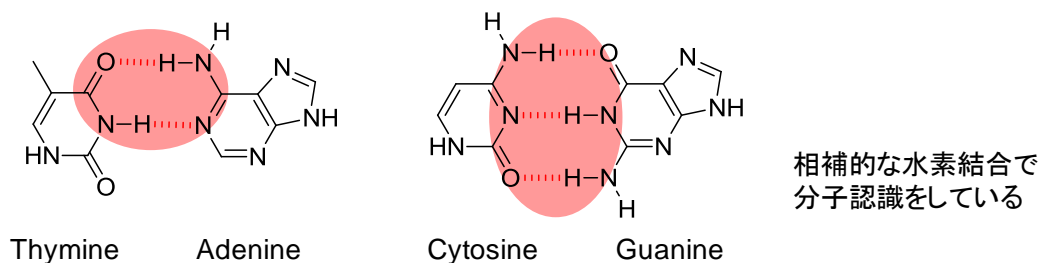


Fig. 3-1-4 核酸塩基対の水素結合様式

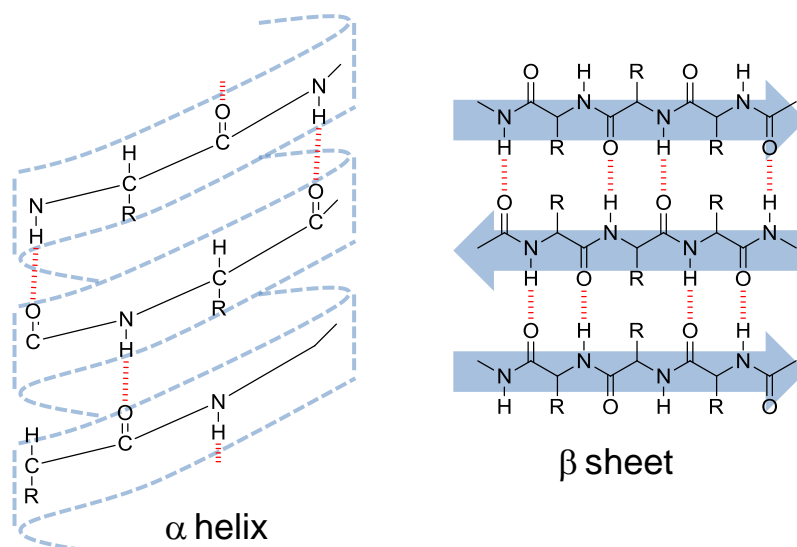


Fig. 3-1-5 タンパク質の2次構造における水素結合

Pauling の定義(1940 年)によると、水素結合というのは、電気陰性度の大きい原子  $\text{X}$  と共有結合した水素原子  $\text{H}$  が、電気陰性度の大きい原子  $\text{Y}$  との間にあり、 $\text{X-H}\cdots\text{Y}$  という形で結合していることを指す。クーロン力と配向力が主体であるが、電荷移動力も 15% 程度寄与していると考えられている。アルコールやアミンの沸点の高さや、カルボン酸が二量体を形成することなどは、この水素結合に由来している。水素結合の結合エネルギーは  $10\sim 30 \text{ kJmol}^{-1}$  であり、分子間相互作用の中でも最も強い (水:  $\sim 33 \text{ kJmol}^{-1}$ )。また  $\text{X-H}$  基或いは  $\text{Y}$  基が電荷を持つ場合、クーロン力の寄与が更に高まり  $40\sim 190 \text{ kJmol}^{-1}$  までにもなる。

また、近年では水素結合の概念は  $\text{CH}$  や  $\pi$  電子系の間の相互作用に拡張されており、 $\text{X-H}\cdots\pi$  相互作用、 $\text{C-H}\cdots\text{Y}$  相互作用、更には  $\text{C-H}\cdots\pi$  相互作用の概念に発展している (Fig. 3-1-6)。これらの相互作用エネルギーは一般に  $10 \text{ kJmol}^{-1}$  以下 ( $\text{C-H}\cdots\pi$  に関しては  $5 \text{ kJmol}^{-1}$  以下)

であり、検出は  $X-H\cdots Y$  系より困難であるが、各種解析により存在は明らかになっている。 $X-H\cdots Y$  系ではクーロン力と配向力が主に働いているのに対して、これらの相互作用では誘起力と分散力が主である。 $C-H\cdots\pi$ 相互作用では分散力が主体的となるので、van der Waals 相互作用と見なすこともできるが、一般的には区別される。

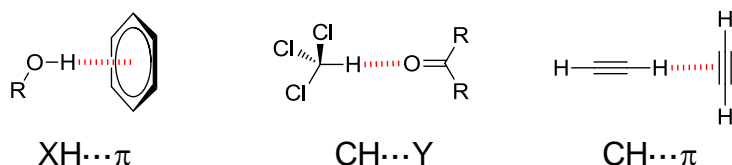


Fig. 3-1-6 弱い水素結合の例

### 【van der Waals 相互作用】

無極性分子に働く分子間相互作用の総称であり、有機分子においては主に  $CH$  基間に働く相互作用である。引力の大部分は分散力であるが、配向力や誘起力の寄与も存在する。分子間のポテンシャルは距離が近づくほど安定化するが、一定の距離を超えて近づくとき交換斥力が急激に増大する。そのため、斥力と引力が釣り合ったある分子間距離でポテンシャルが最小となる(van der Waals 距離)。相互作用エネルギーは分子間相互作用の中で最も弱く、 $1\text{ kJmol}^{-1}$  以下である。しかしながら、有機分子中には多くの  $CH$  基が存在するため相互作用エネルギーの総和は非常に大きい値となり、巨大分子や高分子においては共有結合以上の引力になり得る (Fig. 3-1-7)。

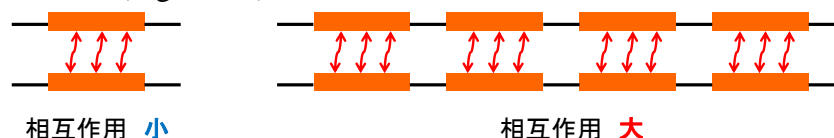


Fig. 3-1-7 分子間力の総和の違い

更に van der Waals 相互作用に限ったことではないが、分子間相互作用 1 つ 1 つは共有結合よりも弱いため、切断・組み換えがはるかに容易である。したがって、多重分子間相互作用により強い分子間結合を形成していても、分子間相互作用をそれぞれ逐次切断することで、分子全体の切り離しを行うことが可能である (Fig. 3-1-8)。

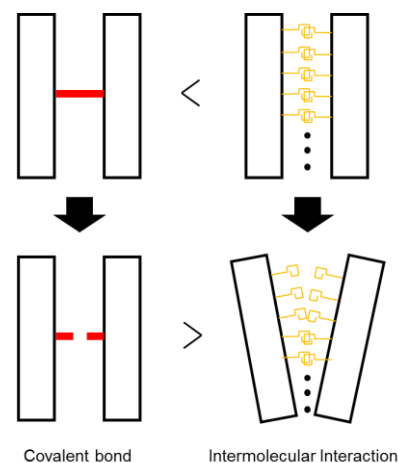


Fig. 3-1-8 結合の切断・組み換え

### 【電荷移動相互作用】

電荷移動力を主体とする相互作用であり、一般に van der Waals 相互作用より大きい。ドナー性軌道としては結合性 $\pi$ 軌道や非共有電子対  $n$  軌道が、アクセプター性軌道としては反結合性 $\pi^*$ 軌道、反結合性 $\sigma^*$ 軌道等の空軌道等が挙げられる。ドナー性分子とアクセプター性分子からなる複合体は分子間化合物、分子錯体、電荷移動錯体等と呼ばれている。Fig. 3-1-9 に示すように、エネルギー準位の高いドナーの HOMO と、エネルギー準位の低いアクセプターの LUMO が軌道間相互作用することで生じた新たな軌道に電子が収容されることで、安定化エネルギーを得ることができる。電荷移動相互作用を有する錯体が形成されると、この新たにできた軌道に由来する電荷移動吸収帯と呼ばれる新しい吸収帯が紫外可視部に観測されることが多い。

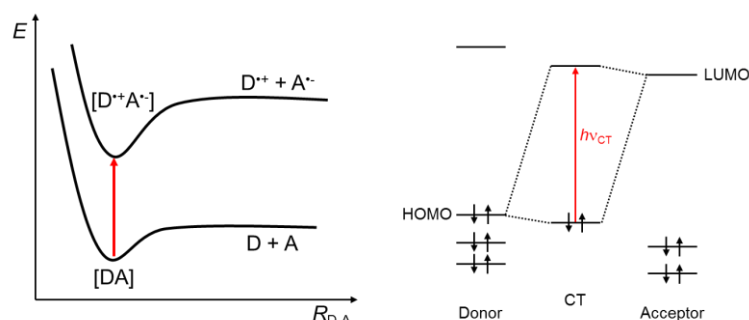


Fig. 3-1-9 CT 相互作用と CT 吸収帯

### 【 $\pi$ - $\pi$ 相互作用 ( $\pi$ - $\pi$ スタッキング)]

芳香族分子の芳香環平面の間に働く相互作用で、2 つの芳香環平面が平行に配置する形で安定化する。静電相互作用であるが、芳香族分子は分極率が大きいため分散力の寄与も大きい。小さい芳香環であるベンゼンの場合、結晶中では edge-to-face 型に配向(T 型スタッキング)しており、 $C-H \cdots \pi$ 相互作用が働いていると考えられる (Fig. 3-1-10a)。しかし $\pi$ 平面が広がると、 $\pi$ 電子が広く非局在化しているため分散力の効果が増大し、face-to-face 型のスタッキングが増大する (Fig. 3-1-10b)。 $\pi$ 電子間の相互作用により、電子は分子間にも非局在化し安定化される。同一芳香環では、完全に重なる ring-over-ring 型は $\pi$ 電子同士の交換斥力によって不安定になるので、ほとんどの場合芳香環が多少ずれた形で重なる (Fig. 3-1-10c)。ただし、2 種類の異なる芳香環、例えばドナー分子とアクセプター分子の場合だと、両者が交互に真上に積層した構造をとることがある(ベンゼン-フルオロベンゼン等)。規則的かつ周期的に $\pi$ - $\pi$ スタッキングが形成されると特異な固体物性を発現することがあるため、機能性材料開発において非常に重要である。

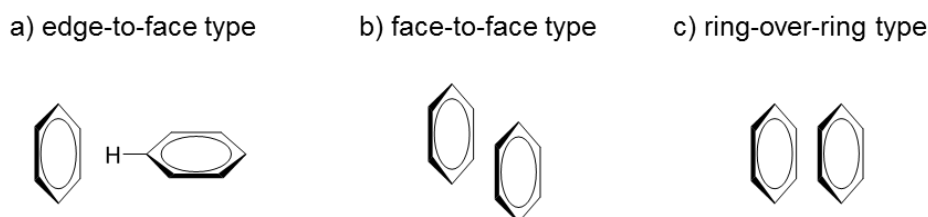


Fig. 3-1-10  $\pi$ - $\pi$ 相互作用



### 【疎水性相互作用(疎水効果)】

水に炭化水素等の非極性分子を加えると、それらは均一に混合することなく、炭化水素同士で集まる。また界面活性剤のように、分子内に疎水性部位と親水性部位を併せ持つ両親媒性分子の場合、水中では疎水性部位同士が会合してミセル等の集合体を形成する。このような相互作用を疎水性相互作用(疎水効果)と言う。

水に疎水性分子が溶解込むと、疎水性分子は水分子と水素結合を形成できないため、元々水分子間の水素結合で安定化していた系を不安定にしてしまう。そのため、疎水性分子同士は水分子との接触面積が可能な限り小さくなるように会合していく (Fig. 3-1-11)。この際、あたかも疎水性分子間に引力が働いているように見えるので疎水性相互作用と呼ばれている。実体のない相互作用ではあるものの、タンパク質の高次構造形成、界面活性剤や脂質の集合体形成等を考える際には重要な概念である。

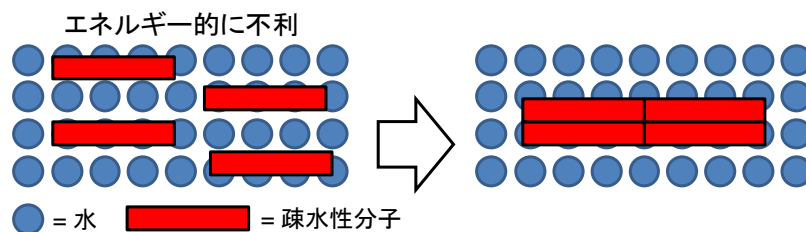
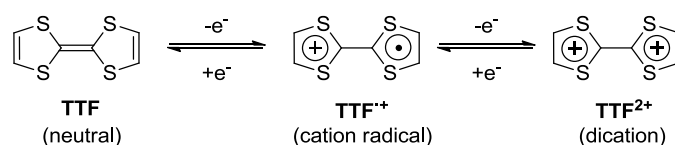


Fig. 3-11 疎水性相互作用

### <テトラチアフルバレン(TTF)>

テトラチアフルバレン(TTF)は、高いドナー性や可逆的な酸化還元能、S-S 相互作用や $\pi$ - $\pi$ 相互作用に由来する強い自己集積能を有しており、TTF を基にした分子性導体や機能性分子集合体等の研究が盛んになされている (Fig. 3-1-12)<sup>9)</sup>。

TTF の特徴である高いドナー性は、酸化還元反応時の構造変化に起因している。中性の TTF は非芳香族 14 $\pi$ 電子系であり、ボート型に多少折れ曲がっている( $C_{2v}$  対称)。しかし酸化状態になると、1 電子失った 1,3-ジチオール部位(1,3-ジチオリウムカチオン)が 6 $\pi$ 電子系となり芳香族性を獲得する( $D_{2h}$  対称)。それ故、TTF は容易に酸化されて安定なカチオンラジカルを形成する。ジカチオンになるとより芳香族性は増大するが、環同士の強いクーロン反発作用で不安定化する場合がほとんどである。



- Electron donating ability
- Strong self-association (strong  $\pi$ - $\pi$  stack)

Fig. 3-12 TTF の酸化還元スキーム

高いドナー性を持つ TTF はアクセプター分子としばしば電荷移動錯体を形成する。Fig. 3-1-13 に示した TTF $\cdot$ TCNQ の電荷移動錯体は有機化合物であるにも関わらず、非常に高い電気伝導性を示す。この高い伝導性は、ドナー・アクセプター間で 60%程度の部分電荷移動しか起こっていないこと(キャリア移動に伴うエネルギー障壁が生じない)、結晶中では同一成分が均一に強く相互作用して分離積層型カラムを形成していること(伝導性に有利な幅広いバンド形成)に起因する<sup>10)</sup>。

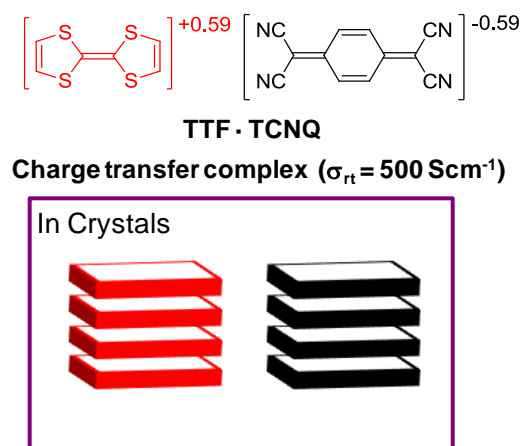


Fig. 3-1-13 TTF $\cdot$ TCNQ の CT 錯体と、その結晶中の配列

こうしたユニークな性質を持つ TTF は、上記の TTF $\cdot$ TCNQ 錯体が発見されて以来、注目を集め、有機伝導体の分野で盛んに研究が行われてきた。近年ではドナー性を利用した FET や太陽電池等に関する研究<sup>11, 12)</sup>、TTF を用いたナノ構造の構築や、更にはカテナンやロタキサンのビルディングブロックとして用いられる例もある。以下、本研究に関連する分野

を中心に TTF の研究例を紹介する。

・超伝導体<sup>13)</sup>

1979 年に Bechgaard らは TTF の硫黄をセレンに変換したテトラメチルテトラセレナフルバレン(TMTSF)を報告している(Fig. 3-1-14)。この分子の PF<sub>6</sub> 塩は有機物としては初となる超伝導体である(P<sub>c</sub> = 6.5 kbar, T<sub>c</sub> = 1.1 K)。Se⋯Se 接触を介した TSF カラム間の相互作用により軌道の重なりにより二次元性が増大し、結果、超伝導性を獲得するに至った。

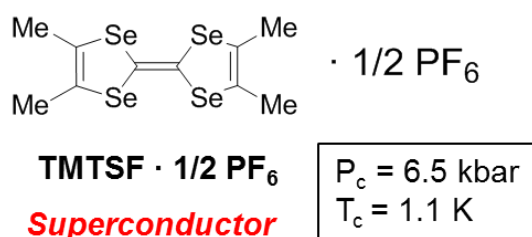


Fig. 3-14 TMTSF 塩

・π系拡張、ナノ構造構築<sup>14, 15)</sup>

TTF のπ系を拡張した分子は数多く報告されている。Fig. 3-1-15 は Iyoda らが報告したアセチレン導入型のπ拡張 TTF である。a)、b)共に強い分子間相互作用により分子が自己集合し、ナノ構造体を構築している。また、ナノ構造体は TTF に起因する導電性を示すことも報告されている。また、b)の TTF デヒドロアヌレンは溶液中での会合体形成により、サーモクロミズムやソルバトクロミズムを示すことも報告されている。

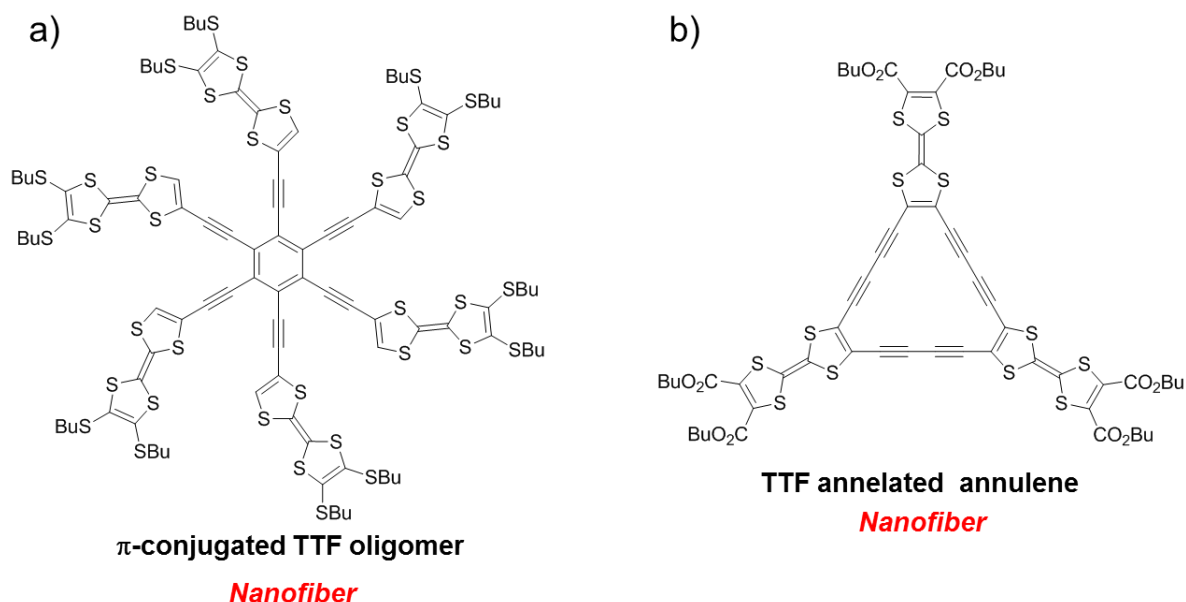


Fig. 3-1-15 π拡張型 TTF からなるナノ構造

・水素結合部位導入 (Fig. 3-1-16)

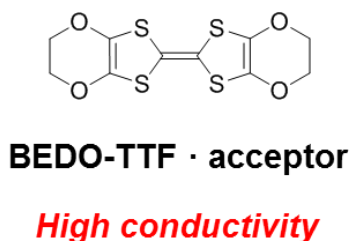
(a)TTF 誘導体として広く知られている BEDO-TTF のラジカル塩は、C-H $\cdots$ O 型の弱い水素結合と $\pi$ - $\pi$ 相互作用、S $\cdots$ S 相互作用が組み合わさり、次元性が高まることで高い電気伝導性を示す<sup>16)</sup>。

(b)イミダゾールを導入した TTF の場合は、アクセプター分子(*p*-クロラニル)との水素結合と、TTF 同士の S $\cdots$ S 相互作用によりネットワーク構造を構築している。TTF 同士の重なりも大きく、良好な電気伝導性を示した<sup>17)</sup>。

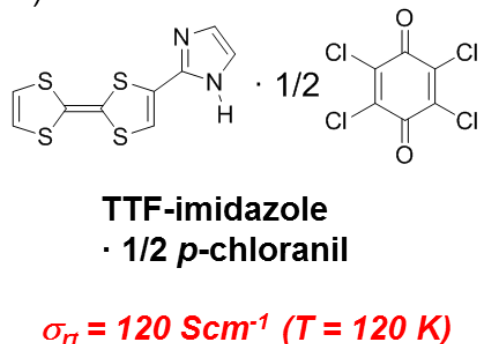
(c)最近では、TTF に長いアルキル基とアミド基を導入した分子のラジカル塩が、らせん状のファイバーを形成することが報告されている<sup>18)</sup>。

(d)また本研究の分子に類似した構造を持つ誘導体としてウラシル縮環 TTF があるが、結晶構造が 1 例報告されているのみである<sup>19)</sup>。

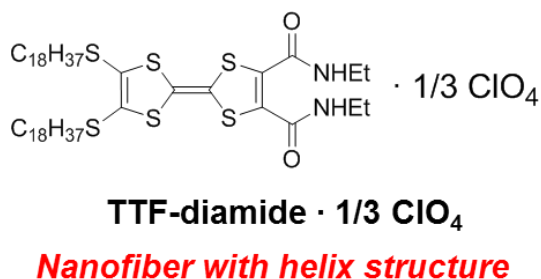
a)



b)



c)



d)

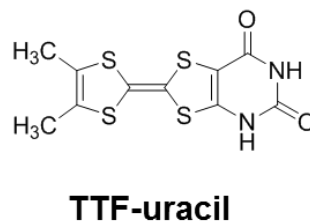
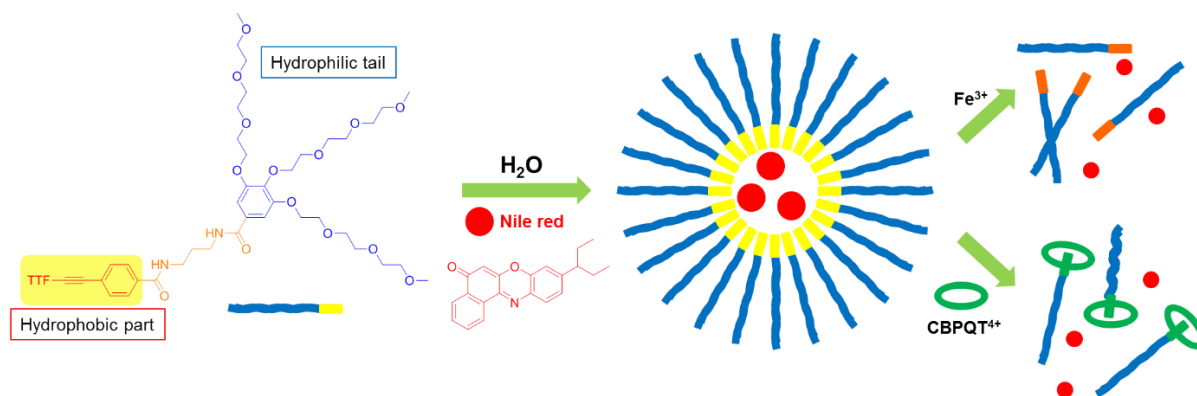


Fig. 3-1-16 水素結合部位を導入した TTF

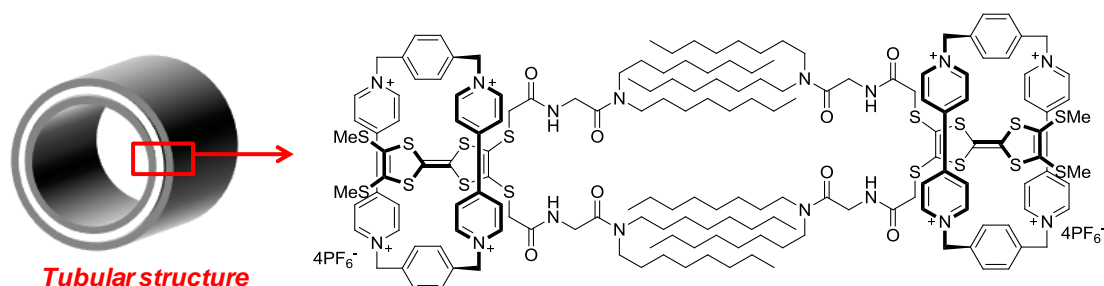
・その他<sup>20, 21)</sup>

Fig. 3-1-17 に示す両親媒性の TTF 誘導体は水中でミセルを形成し、更にミセル内には疎水性の色素（ナイルレッド）を取り込む。また、TTF 部位の化学的な酸化や Cyclobis(paraquat-p-phenylene) (CBPQT<sup>4+</sup>) との錯体形成によりミセル状態が崩れ、色素を放出することも可能である。



**Fig. 3-1-17** 両親媒性 TTF からなるミセル構造

また、Fig. 3-1-18 の例では、TTF 誘導体と CBPQT<sup>4+</sup>を混合すると擬ロタキサンを形成する。更にはその擬ロタキサンは、分子間相互作用で自己会合しマイクロチューブ状構造を形成することも明らかとなっている。



**Fig. 3-1-18** ビルディングブロックとして TTF を導入した擬ロタキサン

## <多形>

多様なコンフォメーションや複数の分子間相互作用を有する分子の場合、そのモチーフは多岐に亘るため多形を生じ易い(Fig. 3-1-19)<sup>22)</sup>。当然ながら結晶やナノ構造体中での分子の配列が異なれば、その構造に起因する機能性も異なるはずである。そのため、機能性材料を開発する上で多形を制御することは、非常に重要である。例えば、医薬品では、結晶多形と溶解性が密接に関係している。準安定多形は安定多形に比べ溶解度が高いために、水への溶解速度も大きくなる。溶解度は医薬品の体内濃度を左右し、体内における吸収速度とも関連しているため(bioavailability という)、準安定多形・安定多形を使い分けることで体内吸収速度を調節することができる。他にも結晶多形と物性が関連する物質は数多く存在する(Table 3-1-1)<sup>23)</sup>。機能性分子の多形を簡便に制御することが出来れば、必要に応じて特定の状態を作り出すことで、一つの分子に様々な役割を持たせることが可能となる。

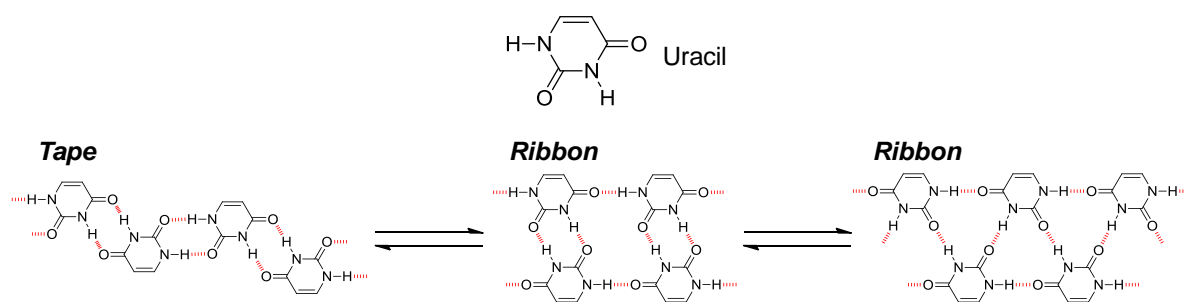


Fig. 3-1-19 多点水素結合により形成するウラシルの多形

Table 3-1-1 結晶多形と物性の違い

物質	多形と物性
食品油脂	$\alpha$ 型, $\beta$ 型 (準安定): 低融点・低密度 $\beta$ 型 (安定): 高融点・高密度
医薬品	準安定多形: 高溶解度 最安定多形: 低溶解度
アミノ酸 (L-グルタミン酸)	$\alpha$ 型 (準安定): バルク状 $\beta$ 型 (安定): 針状
顔料 (銅フタロシアニン)	$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ (青色の程度が異なる)

多形とその多形制御の試みを、Fig. 3-1-20~22 に示す。

Fig. 3-1-20 に示す 1-phenyl-3-(quinolin-5-yl)urea (PQ5U)は、硝酸銀との混合溶液からゲルを生じる。更に生成したゲルを密閉したサンプル管内で乾燥させると、溶媒に依存した構造の結晶が析出する(MeCN: Form I、EtOH: Form II、*i*-PrOH: Form III、MeOH: Form IV)。キセロゲル XRD パターンを比較すると、生成するゲルの構造が使用する溶媒によって異なっていることが示唆され、それ故に析出する結晶の構造も異なると考えられる<sup>24)</sup>。

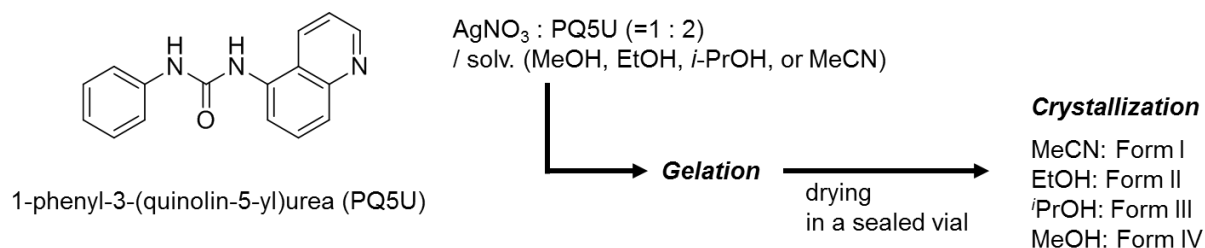


Fig. 3-1-20 PQ5U のゲルと結晶多形

Carbamazepine (CBZ)<sup>25)</sup>や 5-methyl-2-[(2-nitrophenyl)amino]-3-thiophenecarbonitrile (通称 ROY) も多形を生じ、特に ROY の場合は構造が解析されているものだけでも 7 種類の多形が存在する<sup>26)</sup>(Fig. 3-1-21)。Diao らはこれら分子の多形を PEGDA(polyethylene glycol diacrylate) から成るマイクロゲルを用いて制御しようと試みた。その結果、ポリマーの分子量 *M* (g/mol)を調整しゲルの網目のサイズを適切な大きさにすることで、多形制御に成功した (Fig. 3-1-22)<sup>27)</sup>。

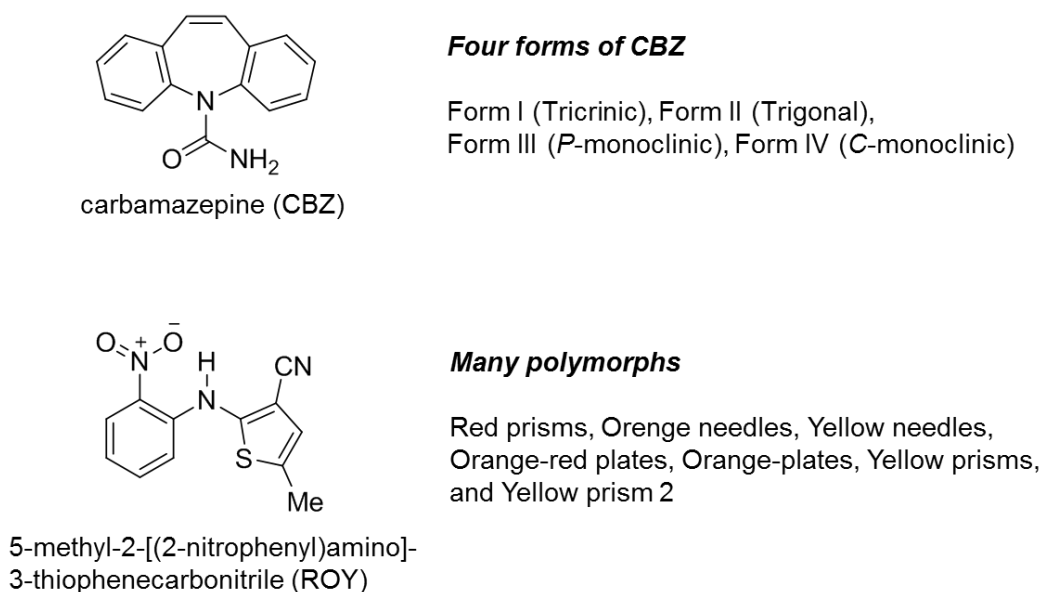
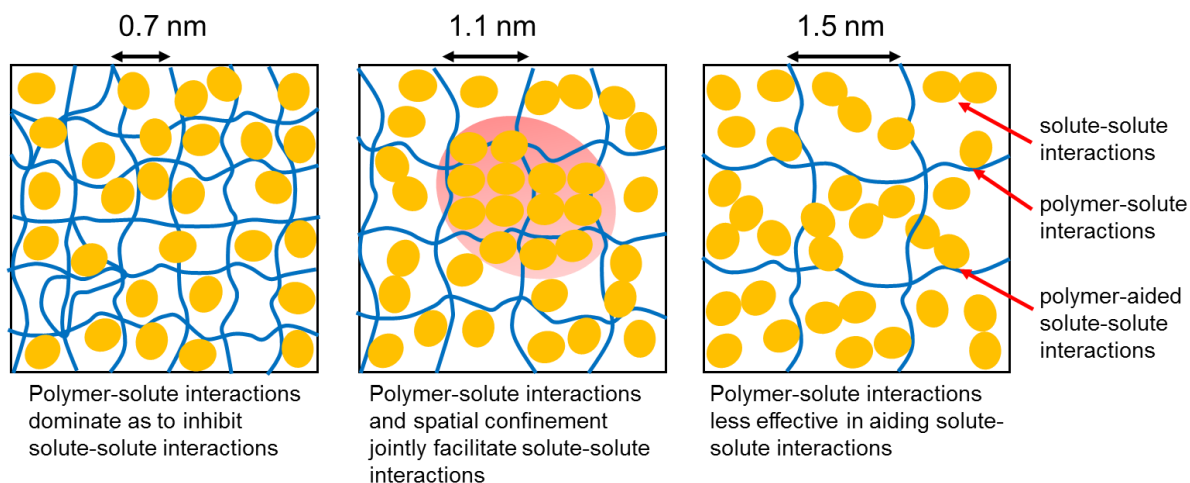


Fig. 3-1-21 CBZ, ROY の結晶多形



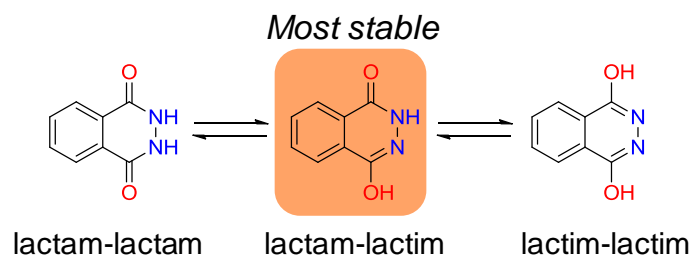
**Fig. 3-1-22** ポリマーゲルの網目構造を利用した多形制御

(ポリマーの分子量により、ゲルの網目サイズが異なる。網目があるサイズになると、ポリマー-溶質間の相互作用と溶質-溶質間の相互作用とのバランスが良くなり、特定の結晶核が成長しやすくなる。)



### <フタルヒドラジド>

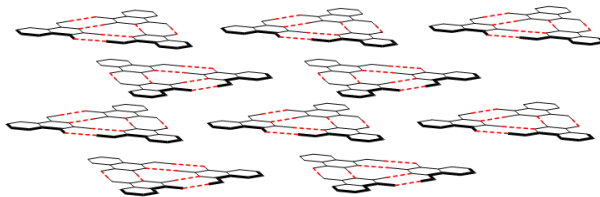
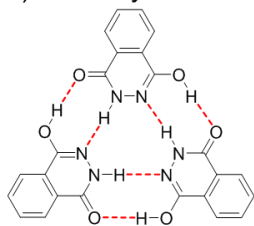
多点水素結合型の分子は数多く存在するが、ここでは本研究に関連するフタルヒドラジドとその誘導体について述べる。フタルヒドラジドは、互変異性に由来した強固な相補的水素結合様式をとる(Fig. 3-1-23)。この互変異性は分光学的研究により、lactam-lactim 構造が最も安定であると示されている<sup>28)</sup>。



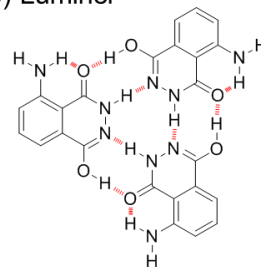
**Fig. 3-1-23** フタルヒドラジドの互変異性

結晶中でフタルヒドラジドは Fig. 3-1-24a に示す通り、最安定な lactam-lactim 構造でトリマー化している。こうした水素結合様式を持つ分子は天然にも存在しており、実際ルミノールも結晶中で同様のトリマー構造をとっていることが知られている(Fig. 3-1-24b)<sup>29, 30)</sup>。

**a) Phthalhydrazide**

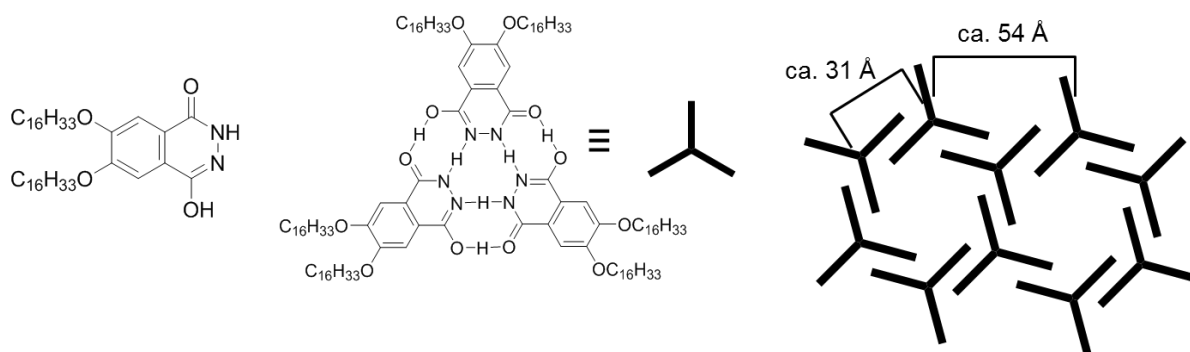


**b) Luminol**



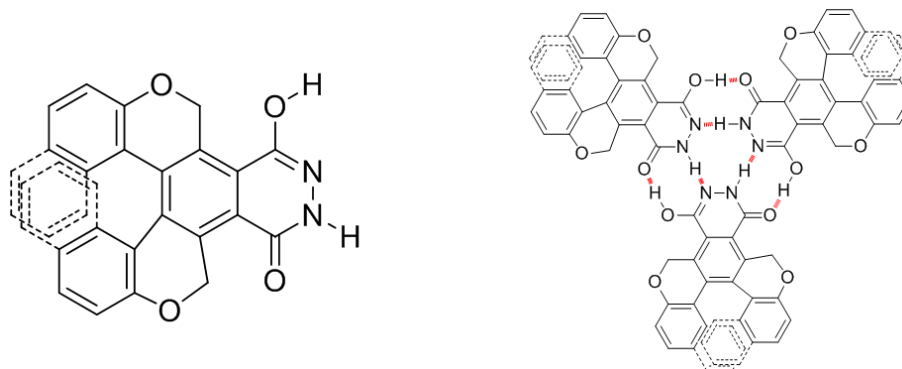
**Fig. 3-1-24** フタルヒドラジドとルミノールのトリマー構造

Lehn らはこのフタルヒドラジドに長いアルキル鎖や嵩高い置換基を導入した分子を合成し、それらが溶液中でトリマー化していることを報告している<sup>28)</sup>。また、熱分解グラファイトへ溶液をドロップキャストするとトリマーがアルキル鎖同士の相互作用により配列し、AFM でヘキサゴナルな模様が観察できることも明らかになっている(Fig. 3-1-25)<sup>31)</sup>。



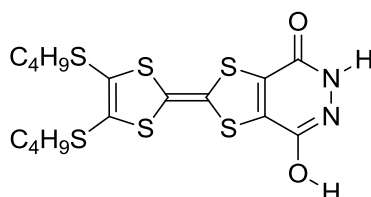
**Fig. 3-1-25** 長鎖アルキル基を導入したフタルヒドラジド

最近では **Takeuchi** らがフタルヒドラジド骨格を有するヘリセン類似体を合成し、フタルヒドラジド部位により形成するトリマーが捻じれて積層し、キラルなファイバーを形成することを報告している(**Fig. 3-1-26**)。また、ヘリセン部位に由来するエナンチオマー過剰率が、形成する集合体のモルフォロジーに影響することも明らかとなっている<sup>32)</sup>。



**Fig. 3-1-26** ヘリセン導入型フタルヒドラジド

更には2012年に **Kan, Yan** らのグループにより、ピリダジン-3,6-ジオールが縮環した **TTF** 誘導体の合成や構造、電子物性、酸化還元挙動等が報告された(**Fig. 3-1-27**)<sup>33, 34)</sup>。また、この分子から幾つかの誘導体合成もなされている。



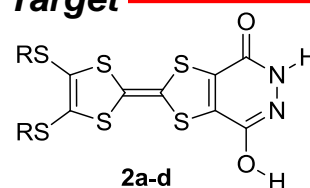
**Fig. 3-1-27** ピリダジンジオール縮環 TTF

しかしながら、他の研究例で報告されているような相補的水素結合や **TTF** 同士の相互作用に由来する会合挙動や、ナノ構造体の構築については未解明である。また、上述した例と異なり、**TTF** の物性に由来した酸化還元応答性や電気伝導性を有するナノ構造体の構築が期待できる。

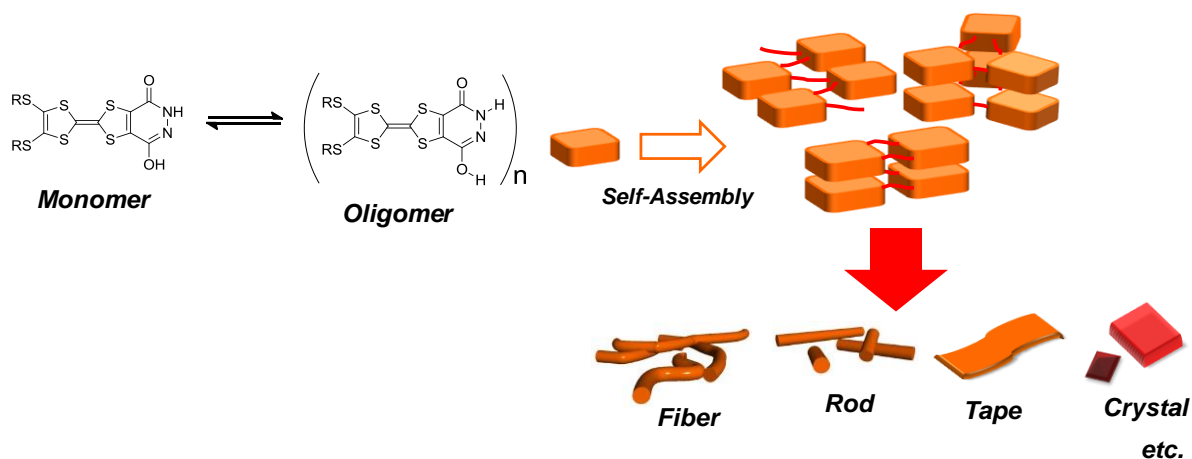
### 3-2 目的

複数の水素結合部位をもつピリダジンジオール縮環テトラチアフルバレン **2a-d** を合成し、溶液中における会合挙動や、多点水素結合、アルキル基同士の van der Waals 相互作用、TTF 間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用・S $\cdots$ S 相互作用により形成すると予想される様々な集積構造体について調べる。短いアルキル基の誘導体からは結晶等のリジッドな集合状態を、長いアルキル基の誘導体からはファイバー等のソフトな集積体が得られると思われる。特に短いアルキル基のものに関しては、結晶構造解析を行うことで、会合様式や溶媒の包接に関する詳細な調査が可能であると考えられる。また、複数の分子間相互作用により、多種多様な会合状態をとると思われるので、得られる集積体の構造制御も試みる。更に、ベンゼン等が縮環した場合と異なり、TTF の酸化還元能に由来した物性の発現も予想され、伝導性ファイバー等の構築が期待できる。

#### Target



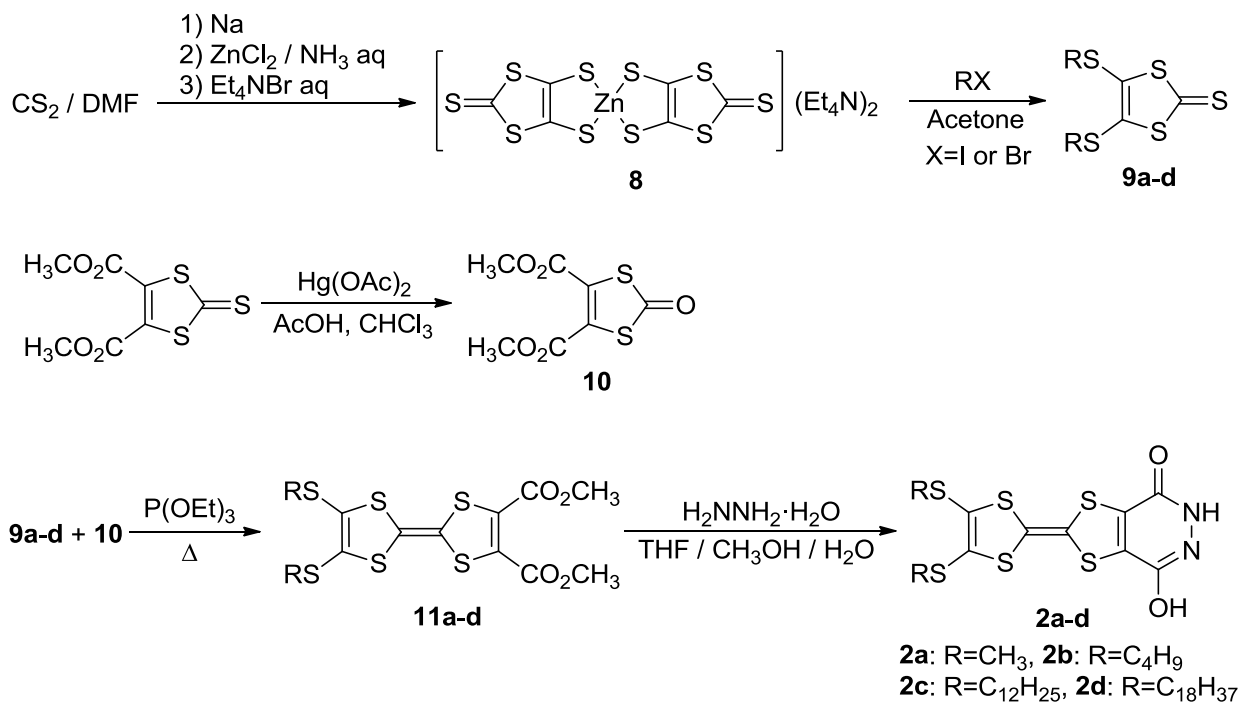
**2a:** R=CH<sub>3</sub>, **2b:** R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,  
**2c:** R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, **2d:** R=C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>



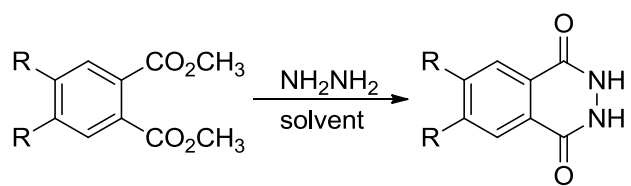


### 3-3 ピリダジンジオール縮環型テトラチアフルバレン(TTF) **2a-d** の合成<sup>35-37)</sup>

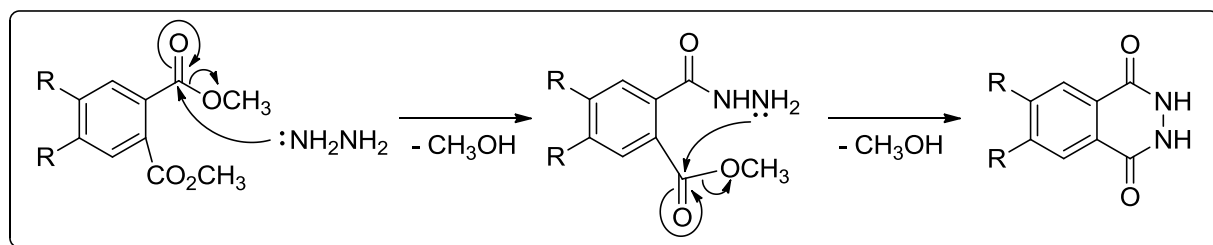
TTF **2a-d** の合成経路を Scheme 3-3-1 に示す。まず、亜鉛錯体  $\text{Zn(dmit)}_2(\text{Et}_4\text{N})_2$  **8** を二硫化炭素と金属ナトリウムを原料として合成した。この亜鉛錯体 **8** とハロゲン化アルキルをアセトン中で終夜撹拌させることで、チオン体 **9a-d** を得た。また市販の 4,5-Bis(methoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione を酢酸水銀を用いて、ケトン体 **10** へ変換した。ケトン体 **10** と合成したチオン体 **9a-d** を亜リン酸トリエチル存在下でクロスカップリングさせることで、TTF ジエステル体 **11a-d** を得た。この亜リン酸エステルを使ったカップリングは、**10** の前駆体と **9a-d** の組み合わせでも可能であり、どのカルコゲノンカップリングさせるのが最適であるかは明らかではない。しかしながら、非対称型 TTF を合成する場合は、チオン体とケトン体の組み合わせが他よりも収率が良い傾向にあることが経験的にわかっている<sup>9)</sup>。したがって、今回もチオン体 **9a-d** とケトン体 **10** の組み合わせを適用した。最後に、フタルヒドラジド誘導体の合成方法<sup>37)</sup>(Scheme 3-3-2)を参考にして、TTF **2a-d** の合成を試みた。参考文献ではメタノール・水混合溶液で反応させているが、TTF ジエステル体 **11a-d** はメタノール・水に不溶であるため、反応溶媒として THF を追加した。TTF ジエステル体 **11a-d** を THF・メタノール・水混合溶媒中、ヒドラジーン一水和物と縮合反応させることで、ピリダジンジオール縮環型 TTF **2a-d** を得た。また  $\text{SCH}_3$  基をもつ TTF **2a** は反応溶媒に対する溶解度が低いため、反応進行に伴い橙色の結晶が析出した。



Scheme 3-3-1 TTF **2a-d** の合成



solvent = CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH / H<sub>2</sub>O, EtOH, TEG etc.

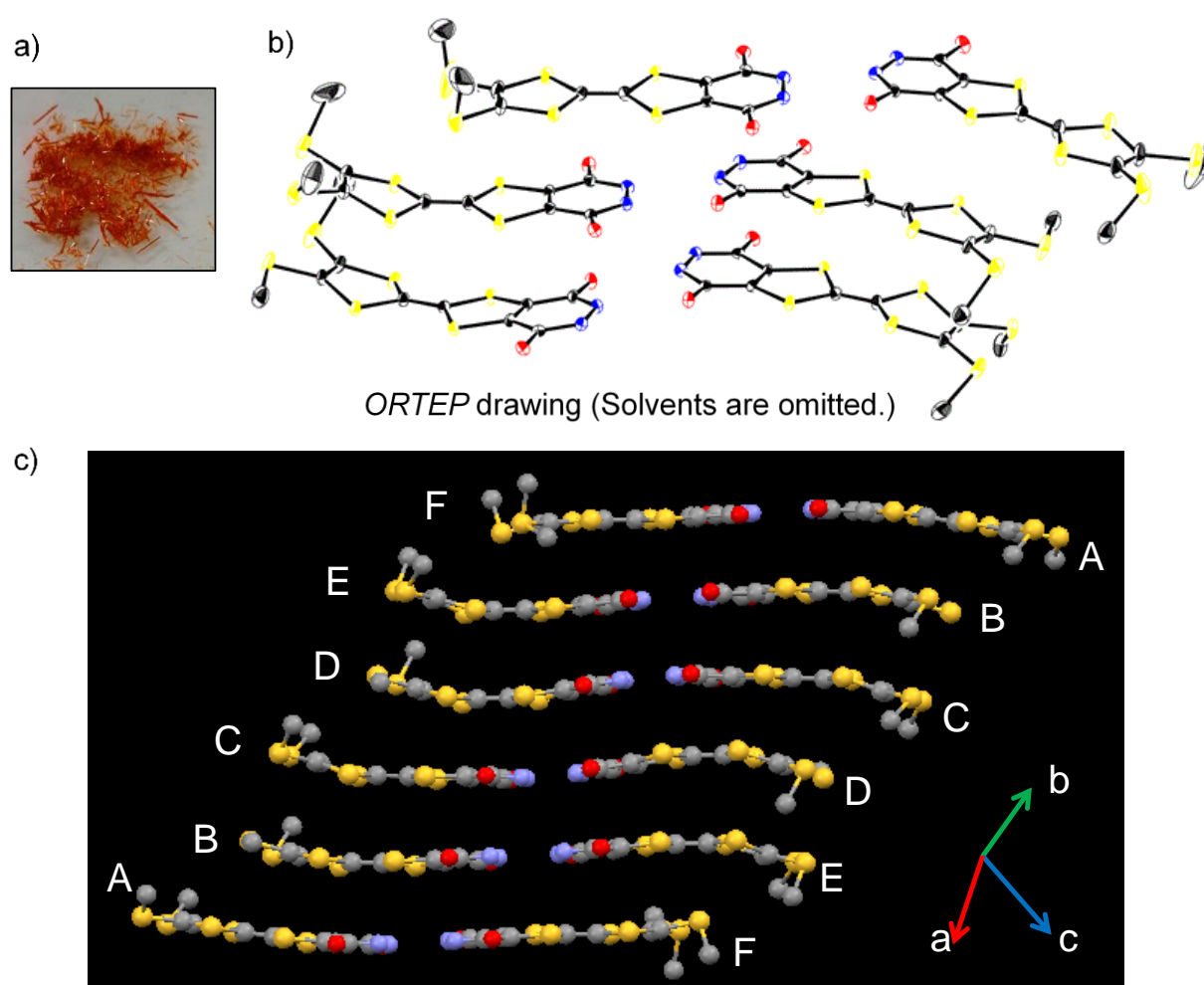


**Scheme 3-3-2** フタルヒドラジドの合成と反応機構

### 3-4 メチルチオ基を有するピリダジンジオール縮環型 TTF **2a**

#### 3-4-1 Crystal **I** の結晶構造解析

反応中に析出した単結晶(以後 Crystal **I** とする)の X 線構造解析を行った(Fig. 3-4-1)。その結果、単位格子中に結晶学的に独立な 6 つの **2a** が存在し、反応に用いたヒドラジン、THF 及び水分子を複数有する結晶であることが明らかになった。この組成は元素分析の結果とも一致しており長時間空气中で結晶を放置しても変化しないことから、結晶中に含まれる溶媒は強固に包接されていると考えられる。結晶中で **2a** はピリダジンジオール部位の水素結合により対を成し、それらが積層してダブルカラム構造を形成していることがわかった。



$(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_6)_6 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_6 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ , 296 K, Triclinic,  $P-1$  (#2),  $a = 11.345(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.515(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.948(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 111.973(2)^\circ$ ,  $\beta = 92.457(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.733(2)^\circ$ ,  $V = 5639(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 12$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.617 \text{ g/cm}^3$ ,  $R_1$  ( $\sigma > 2.00$ ) = 0.0523,  $wR_2$  ( $\sigma > 2.00$ ) = 0.1271,  $R_1$  (all data) = 0.0808,  $wR_2$  (all data) = 0.1473, GOF = 1.012, Ref./Param. = 24285/1463

Fig. 3-4-1 Crystal **I** の X 線結晶構造解析

Fig. 3-4-2 には結晶中に含まれる溶媒分子の様子と、各 TTF ペアの水素結合パターンを示した。ヒドラジンや水分子は、水素結合を介して **2a** のピリダジンジオール部位を取り囲むように存在している。一方、THF 分子は水素結合領域から離れた場所に存在しており、**2a** との相互作用はそれほど大きくないと推測される。

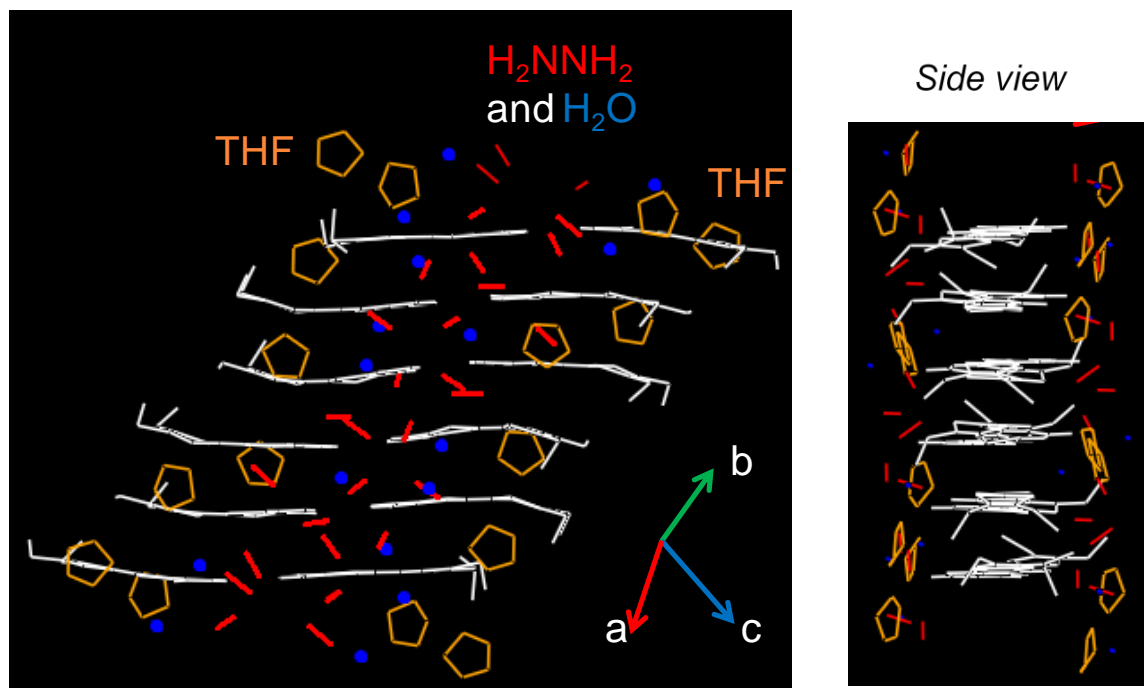


Fig. 2-4-2 Crystal I 中における溶媒分子

**2a** の結合長を比較した結果、ピリダジンジオール部位はいずれも lactim-lactam 型構造をとっており、水素結合を介した環状モチーフを中心に **2a** がダイマーを形成している(Fig. 3-4-3~5)。積層方向から見ると多少ずれがあるものの、**2a** 同士の face-to-face の重なりが大きく、面間距離も十分短い(Fig. 3-4-6、3.4~3.6 Å)。一般に電子求引基を導入した TTF 分子は、head-to-tail 型、すなわち電子求引基の上に TTF が位置する型に積層したダイマー構造を形成しやすいが、この **2a** の場合は、それ自身の相補的な水素結合に加えて、ヒドラジンとの水素結合によりこうしたカラム構造が維持されていると考えられる。結晶形成の際、まず **2a** とヒドラジンが互いの水素結合で集合していき、カラムを形成した後その隙間を埋めるような形で THF や水分子が入り込んでいるのではないと思われる。また、これら溶媒分子、特にヒドラジンと水分子は、隣のダブルカラム構造とも水素結合をしているため、TTF からなるダブルカラム構造同士も密にパッキングしていることがうかがえる(Fig. 3-4-7)。そのため積層方向だけでなく、**2a** 平面と水平方向へも水素結合が続いており、全体としてかなり強固な水素結合のネットワークが形成されている。

また TTF は中性状態では舟形構造であるが、Crystal I 中の TTF**2a** は比較的平面に近い構造をとっていることがわかる。後述する TTF**2a** の別の結晶中でも同様の平面構造が確認で



きる。電気伝導性についての詳細は 3-4-9 で述べるが、中性状態では絶縁体であるとわかっているため、分子内あるいは分子間電荷移動による芳香族性の獲得によるものだと考え難い。原因は不明であるが、水素結合によって強く固定化された TTF2a 同士の S-S 間の相互作用と $\pi$ - $\pi$ 相互作用による結晶系の安定化が最大になるようにパッキングした結果、このような平面構造をとったのではないかと考えられる。

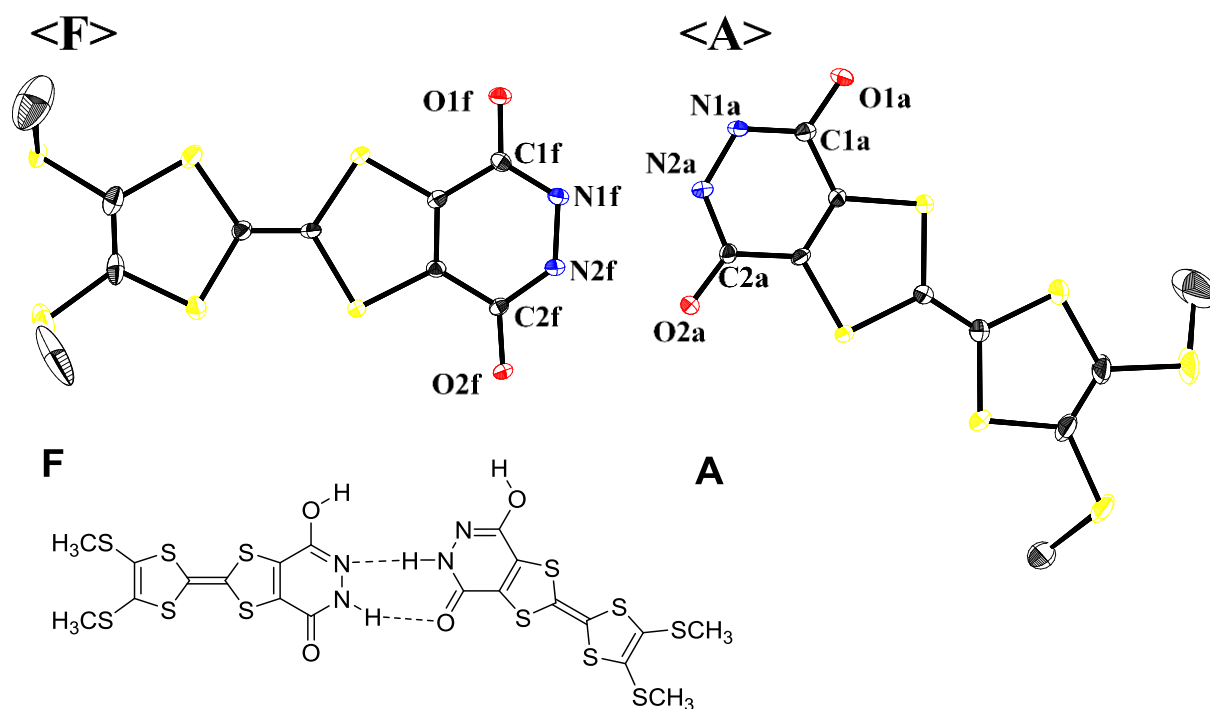


Fig. 3-4-3 分子 A, F の ORTEP 図

Table 3-4-1 分子 A, F の結合距離

Bond length (Å)		Hydrogen bonding (Å)	
O1a-C1a	1.291(4)	N2a...N1f	2.845(4)
O2a-C2a	1.265(4)	O2a...N2f	2.763(4)
C1a-N1a	1.325(4)		
C2a-N2a	1.348(5)		
N1a-N2a	1.379(5)		
O1f-C1f	1.288(5)		
O2f-C2f	1.266(4)		
C1f-N1f	1.317(4)		
C2f-N2f	1.337(4)		
N1f-N2f	1.385(5)		

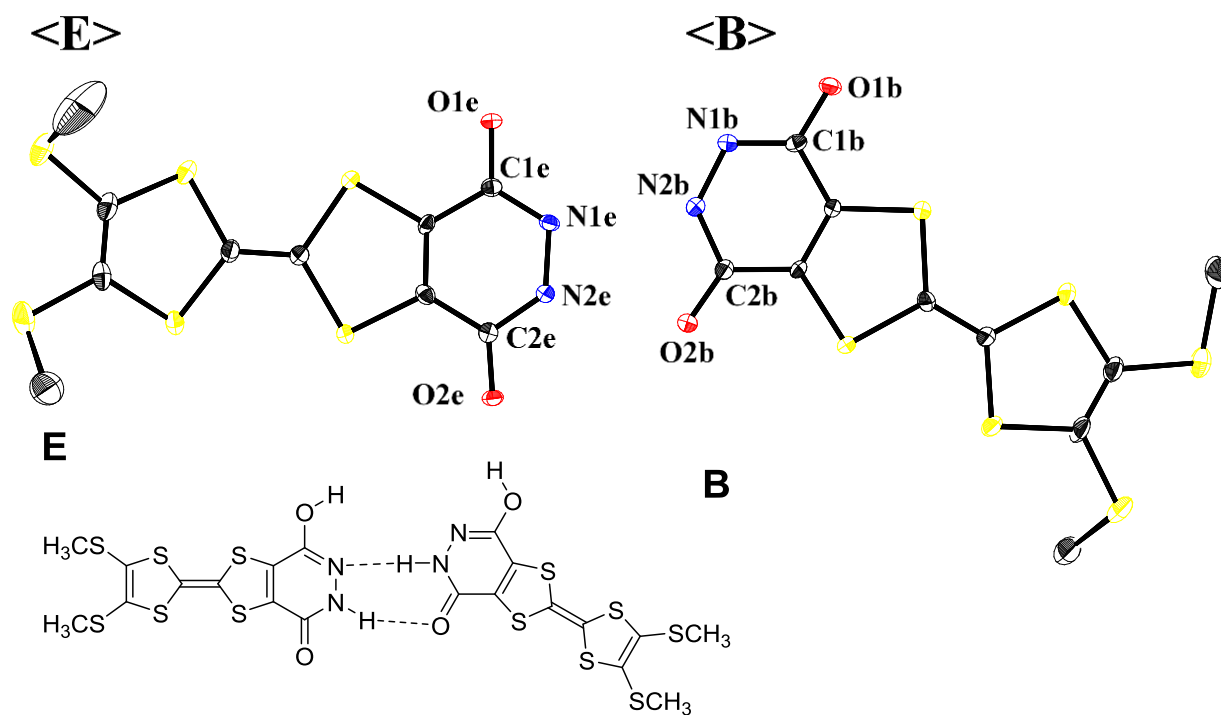


Fig. 3-4-4 分子 B, E の ORTEP 図

Table 3-4-2 分子 B, E の結合距離

Bond length (Å)		Hydrogen bonding (Å)	
O1b-C1b	1.288(3)	N2b...N1e	2.870(4)
O2b-C2b	1.265(4)	O2b...N2e	2.848(4)
C1b-N1b	1.332(4)		
C2b-N2b	1.348(5)		
N1b-N2b	1.383(5)		
O1e-C1e	1.286(4)		
O2e-C2e	1.268(4)		
C1e-N1e	1.319(4)		
C2e-N2e	1.340(4)		
N1e-N2e	1.378(5)		

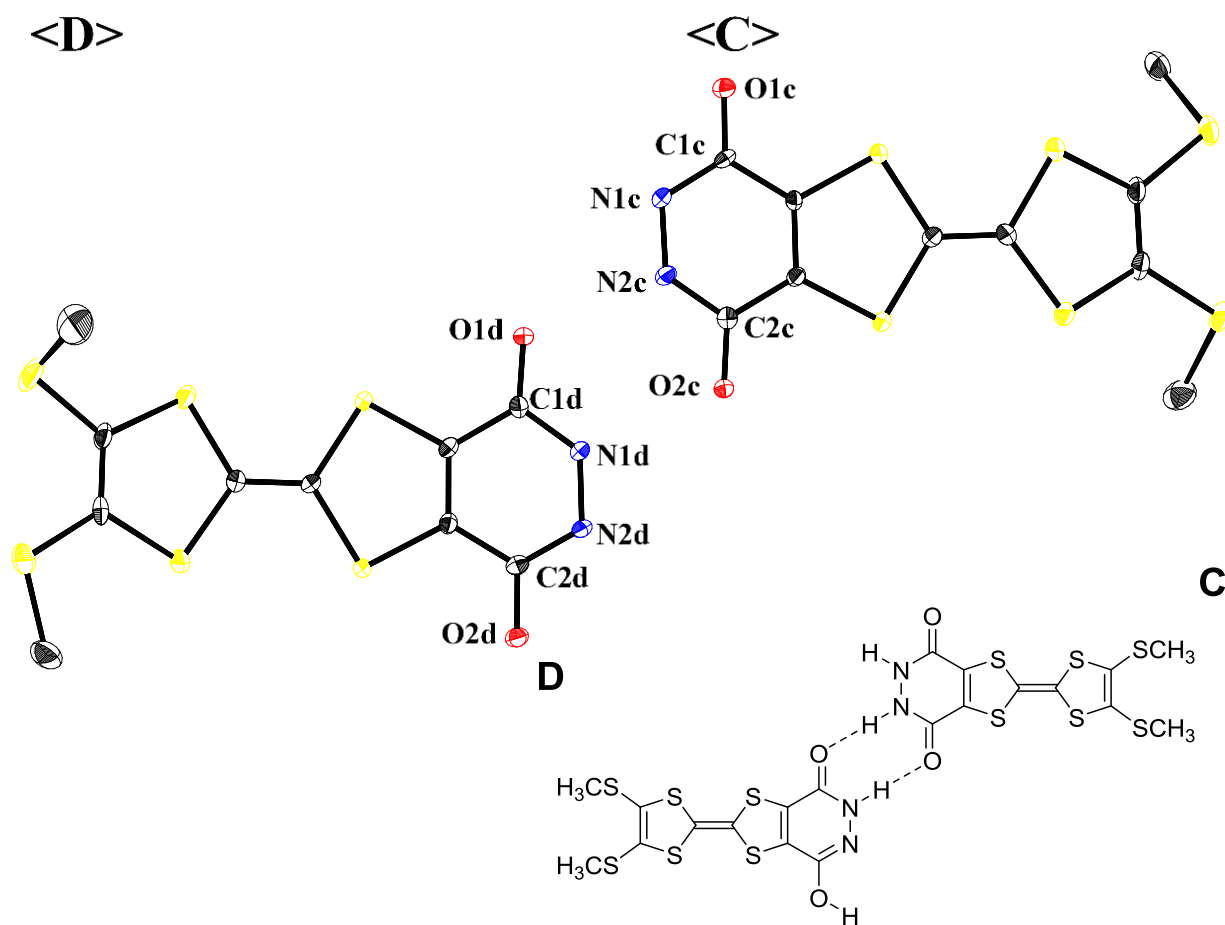
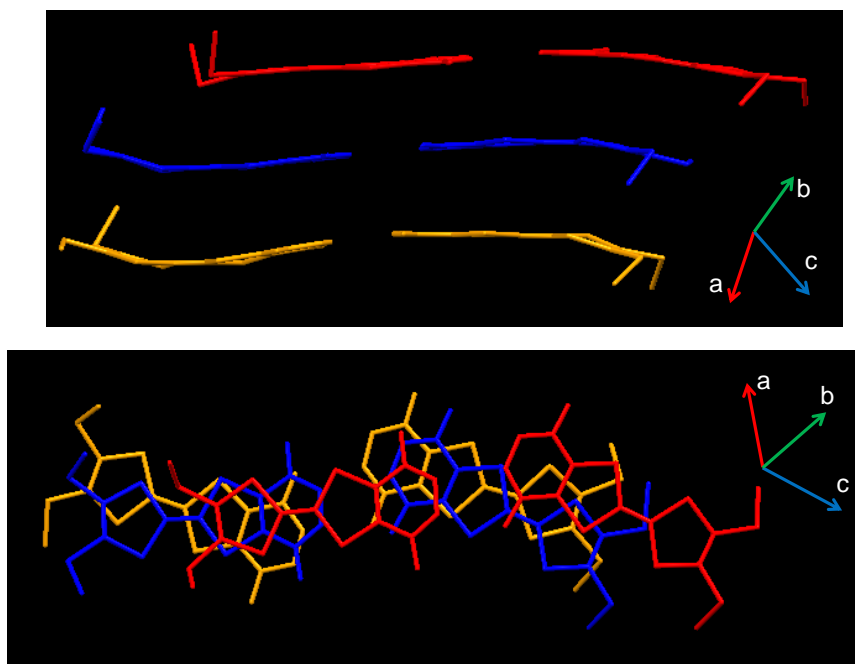


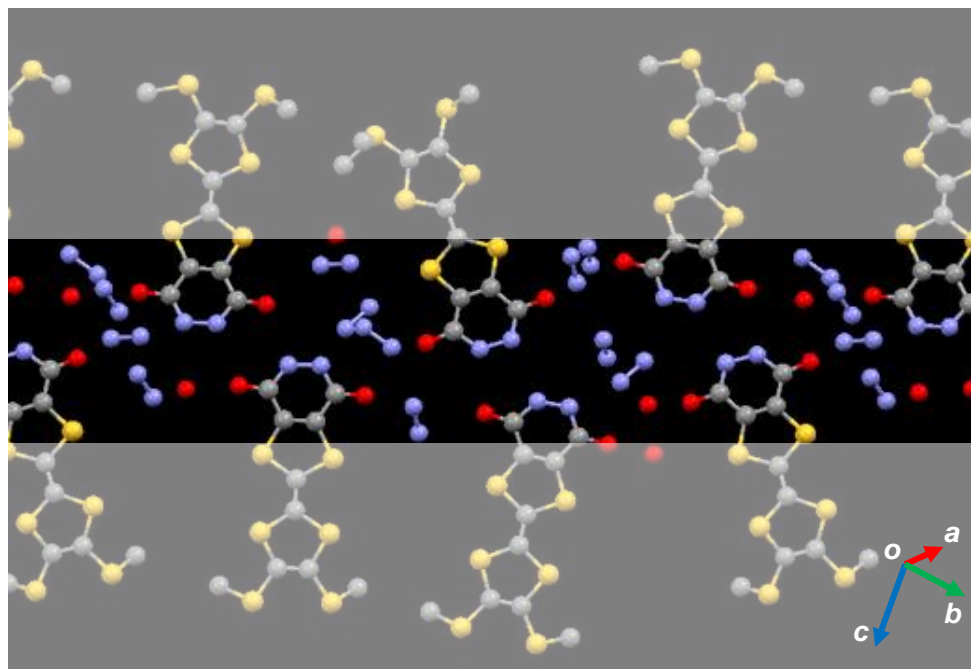
Fig. 3-4-5 分子 C, D の ORTEP 図

Table 3-4-3 分子 C, D の結合距離

Bond length (Å)		Hydrogen bonding (Å)	
O1c-C1c	1.262(4)	N2c...O1d	2.778(4)
O2c-C2c	1.262(4)	O2c...N1d	2.815(4)
C1c-N1c	1.340(4)		
C2c-N2c	1.337(5)		
N1c-N2c	1.383(5)		
O1d-C1d	1.260(4)		
O2d-C2d	1.291(4)		
C1d-N1d	1.346(5)		
C2d-N2d	1.326(4)		
N1d-N2d	1.381(5)		



**Fig. 3-4-6** TTF 2a の積層様式



**Fig. 3-4-7** 溶媒を介した水素結合ネットワーク

### 3-4-2 Crystal Iに含まれる包接分子の脱離

Crystal I に含まれる溶媒は大気中では脱離しないが、結晶を真空下で加熱すると脱離することがわかった。Fig. 3-4-8 に示すように、溶媒の脱離に伴い結晶の色調は鮮やかな橙色から紫色へと変化した。元素分析の結果より、加熱処理後、溶媒分子は完全に取り除かれたものと思われる。一方、大気下で加熱した場合は、溶媒は全て抜けることなく残留した。

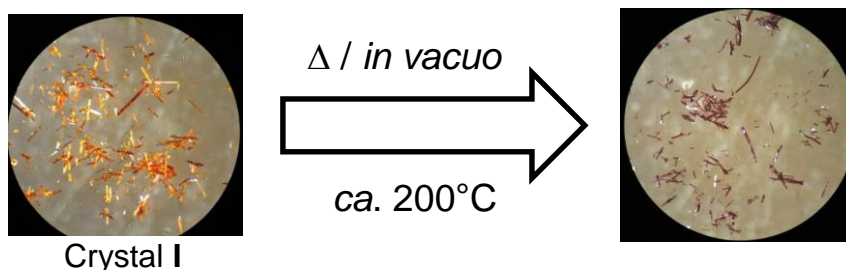


Fig. 3-4-8 加熱処理前後の Crystal I

処理前後の  $^1\text{H}$ NMR を比較すると、Crystal I において見られた  $\delta$  7~8 ppm のブロードなピークが加熱処理後は消失し、新たに  $\delta$  12 ppm にブロードなピークが出現した(Fig. 3-4-9)。処理前は、結晶中に含まれる多量のヒドラジンとプロトン交換を起こすと考えられるため、ピリダジンジオール部位の N-H あるいは O-H のピークは不明瞭である。しかし、溶媒を取り除くことで、ピリダジンジオール部位本来のピークが確認できたと思われる。この NMR の結果からも、加熱処理後は結晶中に包接されていた溶媒分子は、ほぼ完全に脱離していることがうかがえる。

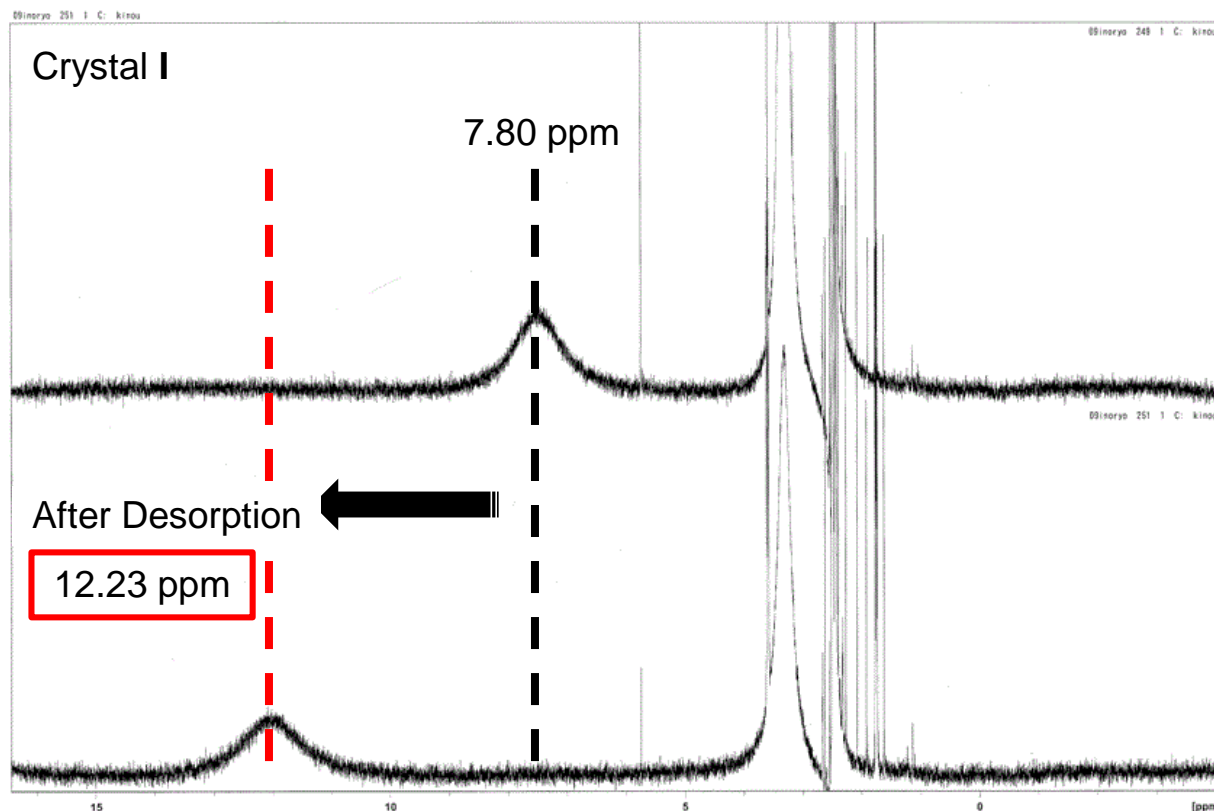
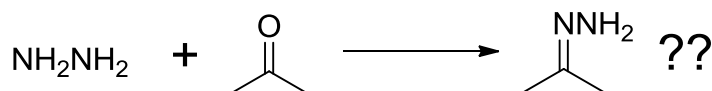


Fig. 3-4-9 加熱処理前後での  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )の比較

同様の現象は、アセトン等の蒸気に曝すことでも確認できた。Fig. 3-4-10 に示した蒸気拡散法を用いて、種々の有機溶媒に Crystal I を曝した結果を Table 3-4-4 にまとめた。また Fig. 3-4-11 には Crystal I の色の変化の様子を撮影した写真を示した。真空加熱処理と同様の結果を示したのは、ホルムアルデヒド(16%水溶液)、アセトン、2-ブタノン、二硫化炭素の場合であり、いずれも C=O あるいは C=S を持つ化合物である。おそらくこれらの溶媒と結晶中に含まれるヒドラジンが反応する(Scheme 3-4-1)ことでヒドラジンが失われ、Crystal I はカラム構造を維持できなくなったと考えられる。実際、Crystal I の XRD パターンと処理後のサンプルの XRD パターンを比較すると明確に変化していた(Fig. 3-4-12a)。また固体状態における紫外可視吸収スペクトルを測定すると、スペクトルの吸収端が 70 nm 程長波長シフトしていた(Fig. 3-4-12b)。したがって、溶媒が脱離した後は前述したダブルカラム型の積層様式が崩れ、TTF 2a の配列は head-to-tail 型に類似した形へ変化したのではないかと考えられる。観測された吸収端の長波長シフトは、head-to-tail 型に重なった TTF 2a 間の分子間電荷移動吸収帯によるものではないかと推測できる。これら内部構造変化に関しては、3-4-3 にてその詳細を考察する。



Scheme 3-4-1 ヒドラジンとカルボニル化合物において予想される反応

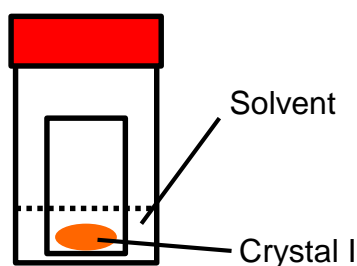


Fig. 3-4-10 蒸気拡散実験

Table 3-4-4 曝露させた溶媒と Crystal I の変化

Solvent	Color change	Note
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , Hexane, Et <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> (dry ice), MeOH, EtOH, Benzene, AcOEt, THF	n.d.	
CS <sub>2</sub> , Acetone, HCHOaq, 2-Butanone	Orange → Purple	結晶表面が崩れ、 <sup>1</sup> H NMR が変化した。
NMP, HMPA, DMF, MeNO <sub>2</sub>	Orange → Red	結晶表面が崩れた。
Et <sub>3</sub> N	Orange → Yellow	結晶表面が崩れた。

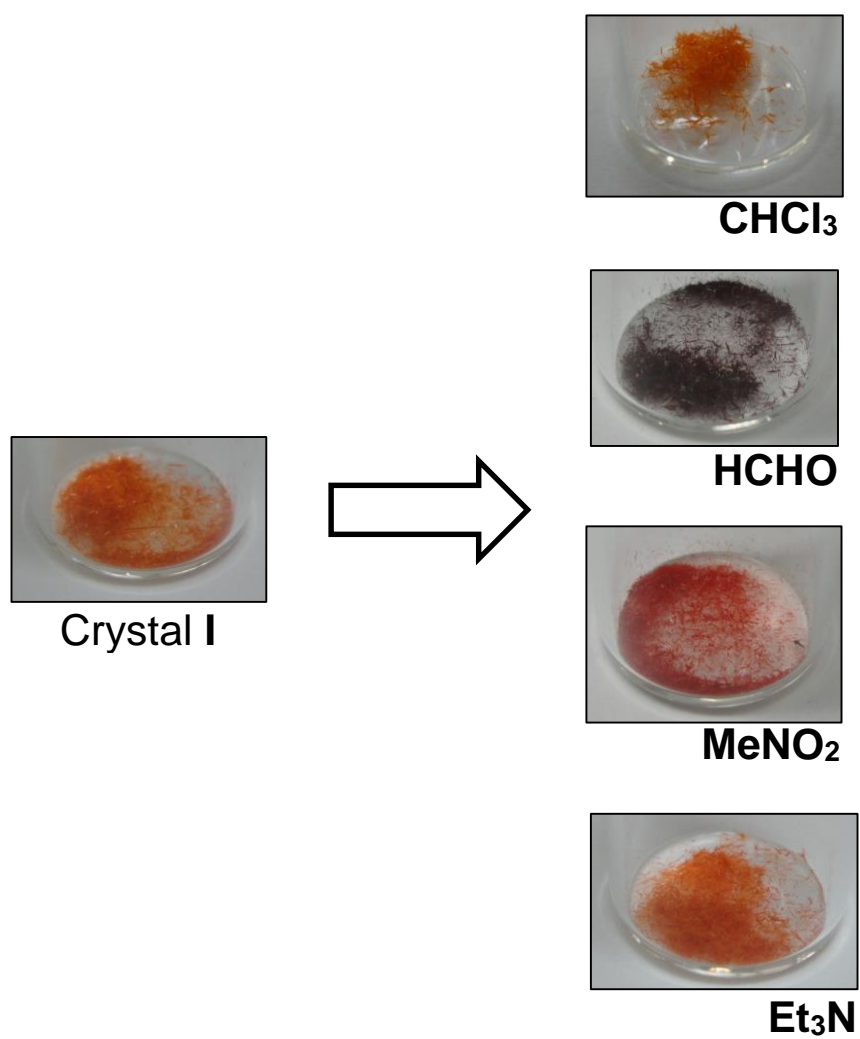


Fig. 3-4-11 Crystal I の見た目の変化

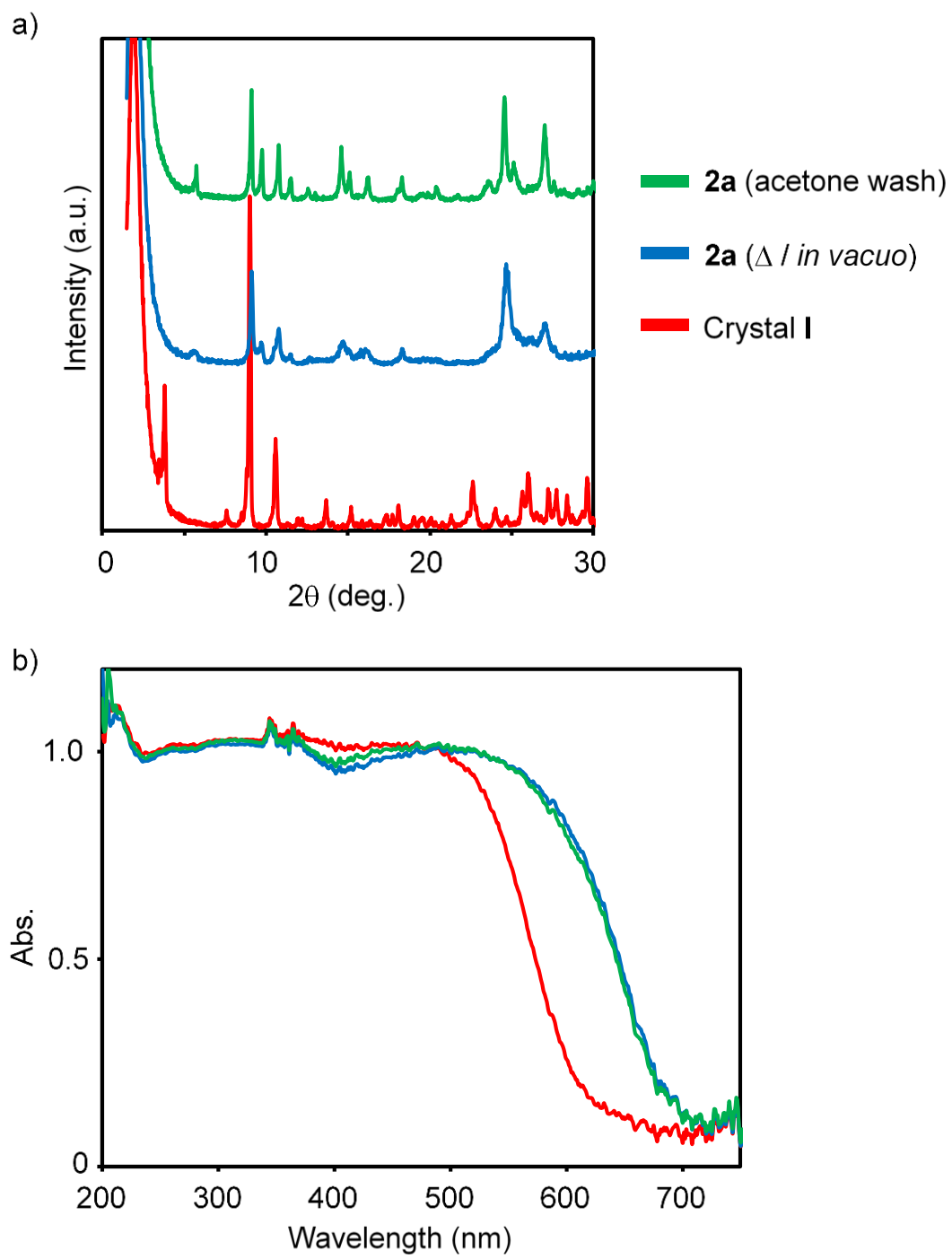
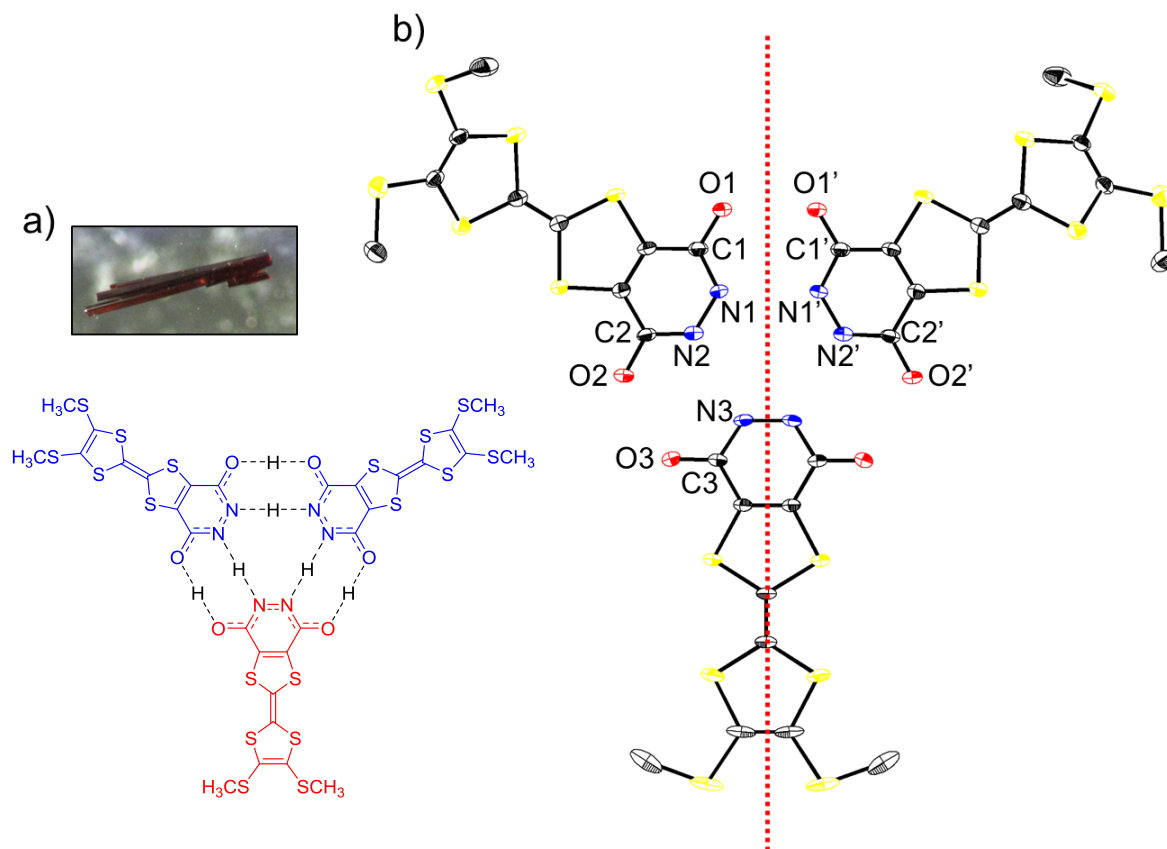


Fig. 3-4-12 a) 粉末 XRD 比較, b) 固体状態吸収スペクトル比較



### 3-4-3 結晶 Crystal II の構造解析

TTF **2a** の希薄 DMSO 溶液に過剰の CH<sub>3</sub>OH 加え再結晶を行うと、Crystal I とは晶系の異なる暗赤色結晶 Crystal II が得られた。実際に X 線結晶構造解析を行うと、結晶中で TTF **2a** 同士がピリダジンジオール部位の水素結合を介して、ルミノール等のように三量体を形成していることがわかった(Fig. 3-4-13)。この結晶中における TTF**2a** のピリダジンジオール部位は、明確な結合長の差がなく、lactam-lactim 構造の区別はできないが、相補的な水素結合でこの三量体構造を形成している。また結晶中に溶媒分子は一切含まれておらず、Crystal II は **2a** 単独からなる結晶であることもわかった。Fig. 3-4-14 に示す通り、Crystal II 中では **2a** は Crystal I のようなカラム状ではなく、その重なり方も head-to-tail 型及び交差した型であるため、積層方向の **2a** 同士の相互作用は Crystal I 中に比べれば弱いと思われる。実際、積層方向への水素結合の寄与は確認できない。このトリマーの積層様式は、フタルヒドラジドの結晶中で見られるトリマーの積層様式と酷似している(Fig. 3-1-24)。Fig. 3-4-13b の ORTEP 図は、見易さを考慮し **2a** を三分子描写したが、実際は分子 A の中心に対称軸が存在しているので、1/2 分子独立である。



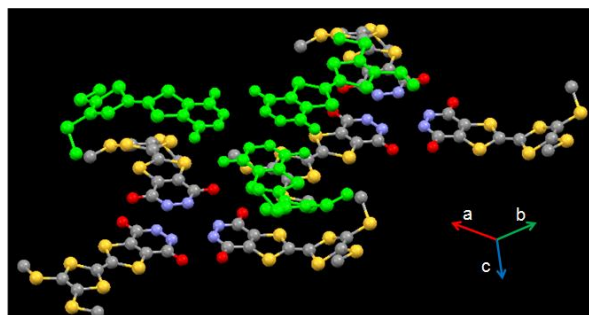
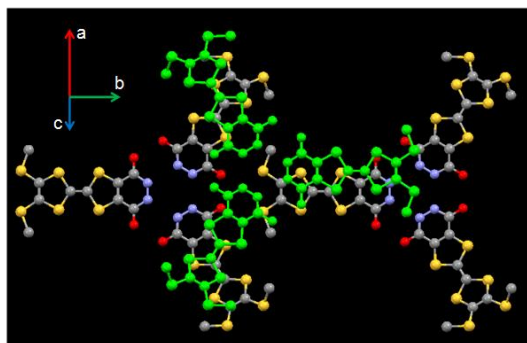
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, 173 K, Monoclinic, C2/c (#15),  $a = 30.468(7)$  Å,  $b = 19.355(5)$  Å,  $c = 7.578(2)$  Å,  $\beta = 95.799(3)^\circ$ ,  $V = 4446(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.490$  g/cm<sup>3</sup>,  $R_1$  ( $\sigma > 2.00$ ) = 0.0519,  $wR_2$  ( $\sigma > 2.00$ ) = 0.1357,  $R_1$  (all data) = 0.0698,  $wR_2$  (all data) = 0.1522, GOF = 1.027, Ref./Param. = 4922/277

Fig. 3-4-13 a) Crystal II、b) ORTEP 図

Table 3-4-5 Crystal II における TTF **2a** の結合距離と水素結合

Bond length (Å)		Hydrogen bonding (Å)	
O1-C1	1.290(4)	O1...O1'	2.687(3)
O2-C2	1.298(4)	N1...N1'	2.802(4)
C1-N1	1.321(4)	O2...O3	2.677(3)
C2-N2	1.315(4)	N2...N3	2.802(4)
N1-N2	1.365(4)		
O3-C3	1.291(4)		
C3-N3	1.323(4)		
N3-N3'	1.351(4)		

a)



b)

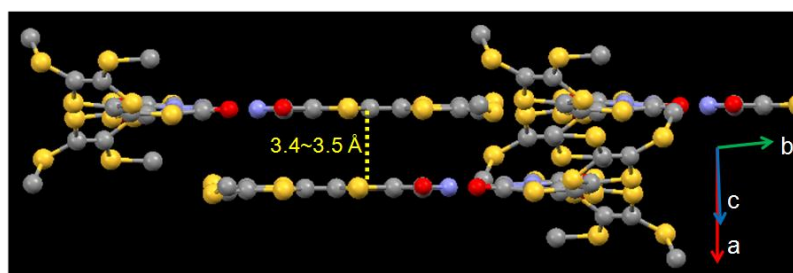


Fig. 3-4-14 Crystal II 中のパッキング構造

Fig. 3-4-15 に Crystal II と加熱処理またはアセトン洗浄を行った Crystal I の XRD パターンを示した。これら 3 つの XRD 回折パターンは非常に似ており、また回折角  $2\theta$  を比較するとほぼ一致している。したがって、Crystal I から溶媒分子を除くとカラム構造が崩壊した後に、Crystal II のようなトリマー状構造へ再配列が起きていると考えられる (Fig. 3-4-16)。

以上より、Crystal I のようなカラム状構造の維持には、ヒドラジンの存在が重要であることが示唆される。

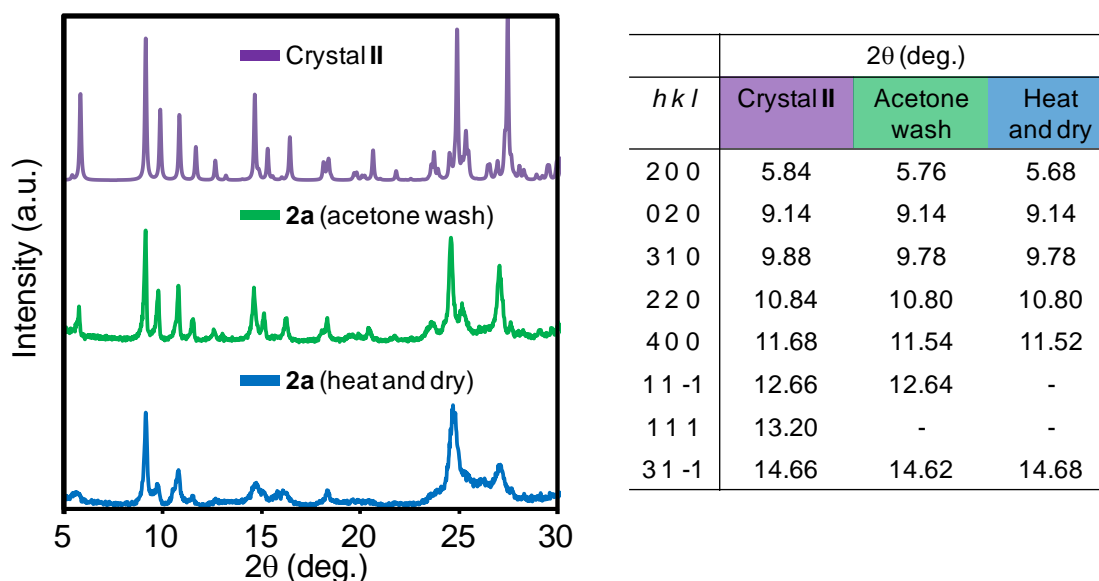


Fig. 3-4-15 Crystal II と TTF 1 の粉末 XRD 比較 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )

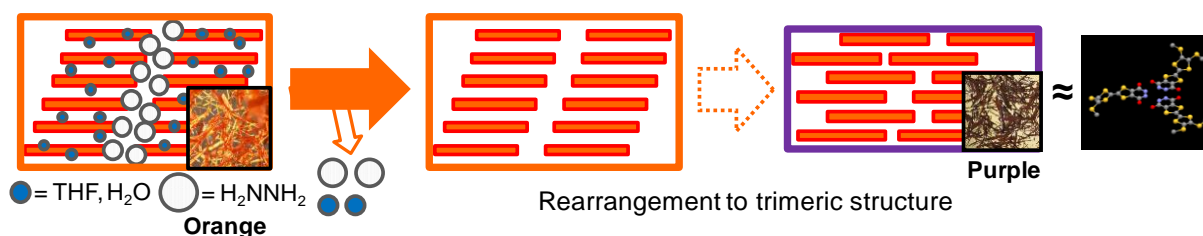
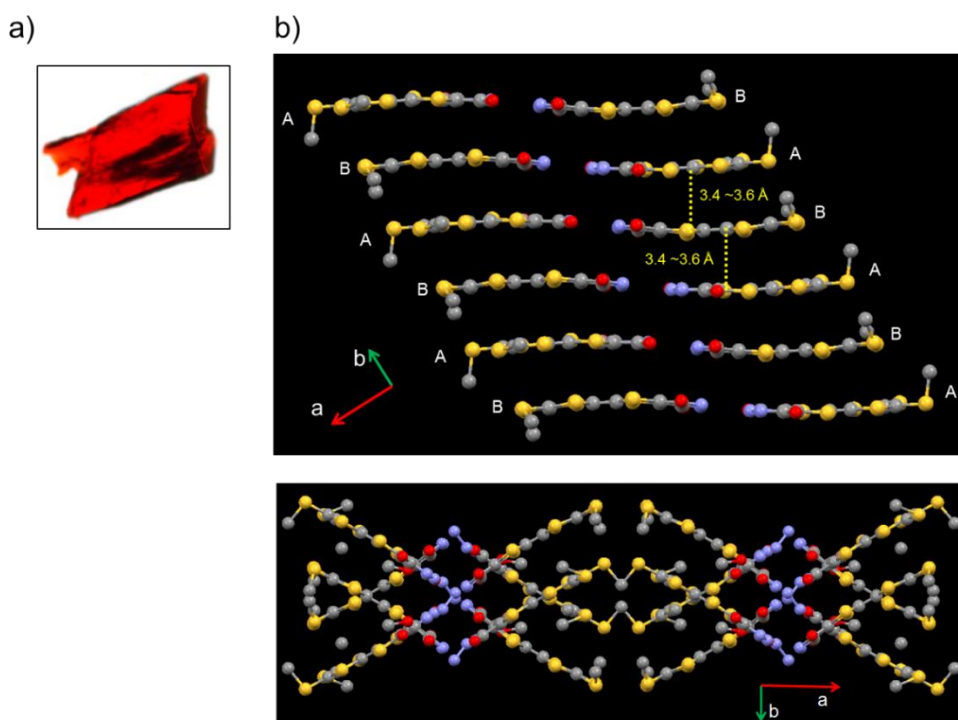


Fig. 3-4-16 ダブルカラム構造からトリマー構造への再配列

また、Crystal I の希薄 DMSO 溶液に過剰の CH<sub>3</sub>OH を加えて再結晶を行う(すなわちヒドラジン存在下で再結晶を行う)と、しばしば Crystal II と共に、Crystal II とは異なる赤色ブロック状の結晶(Crystal II-2)が析出した(Fig. 3-4-17)。X 線結晶構造解析と元素分析の結果より、この赤色結晶の組成は (2a)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)である。Crystal II-2 中でも TTF 2a は、分子 A と分子 B が交互に重なり且つ水素結合でダイマー化したダブルカラム構造を構築していた。しかしながら、隣接するダブルカラム同士は、Crystal I の場合のように向きが揃ったまま続いていくのではなく、互いに交差しあっていた。Crystal I が生成する際は過剰なヒドラジンが溶液中に存在するため、Fig. 3-4-17b のようなカラム構造が形成出来たと考えられる。一方、この条件下では、単位体積当りに存在するヒドラジン分子の数が少ないため、このような集積構造で止まったと考えられる。しかしながらこの実験結果は、ヒドラジンが Crystal I でのような特異的なカラム構造の維持に関与しているという予想を裏付けている。

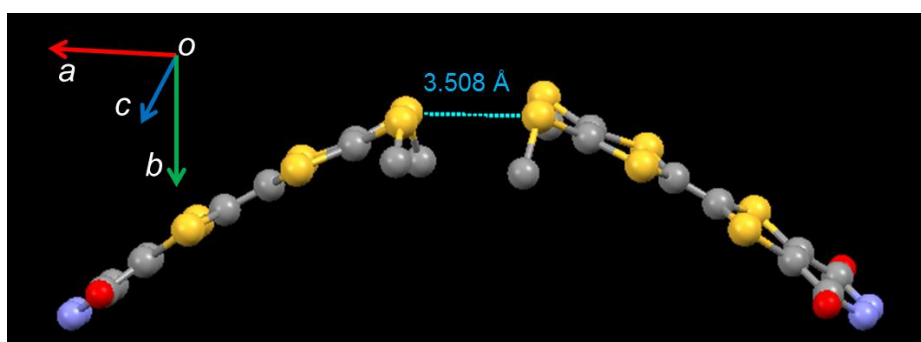
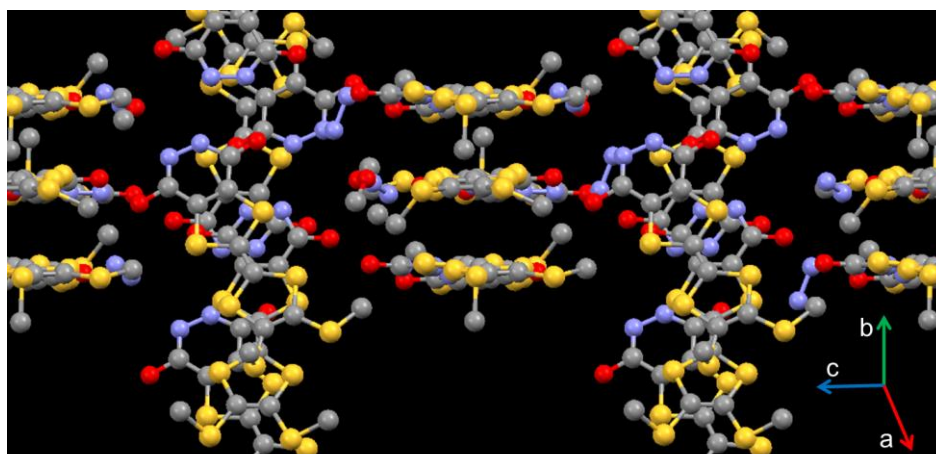
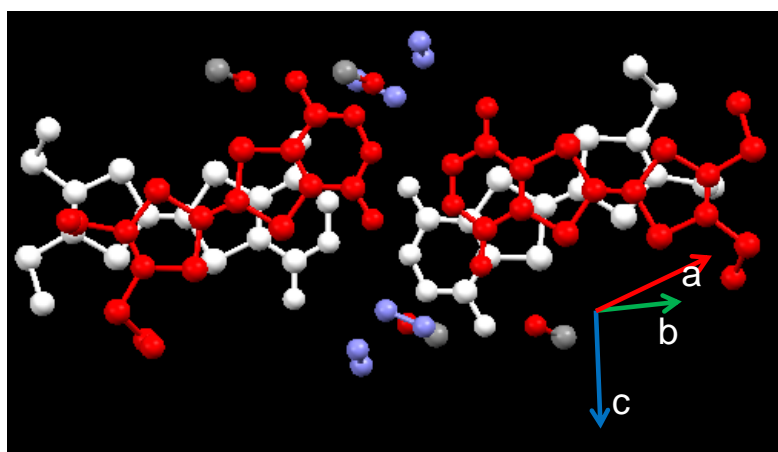
TTF2a(A)及び TTF2a(B)の結合長を確認した結果、いずれのピリダジンジオール部位も lactim-lactam 型構造をとっていることがわかった (Fig. 3-4-18)。互いに交差ししている分子も結晶中に存在する溶媒分子を介して水素結合しており、c 軸方向へ水素結合のネットワークを構築している。またπの重なりや水素結合以外には明確な相互作用は確認できず、一部 S-S の接触が存在する程度である(Fig. 3-4-19)。



(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•(CH<sub>3</sub>OH)•(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 296 K, Monoclinic, C2/c (#15), *a* = 46.692(3) Å, *b* = 8.2206(6) Å, *c* = 18.328(1) Å, β = 107.496(1)°, *V* = 6709.5(8) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *D*<sub>calc</sub> = 1.618 g/cm<sup>3</sup>, *R*<sub>1</sub> (σ > 2.00) = 0.0338, *wR*<sub>2</sub> (σ > 2.00) = 0.1152, *R*<sub>1</sub> (all data) = 0.0414, *wR*<sub>2</sub> (all data) = 0.1275, GOF = 0.999, Ref./Param. = 7564/416

Fig. 3-4-17 a) Crystal II-2、b) Crystal II-2 におけるスタッキングの様子





**Fig. 3-4-19** Crystal II-2 中の積層様式、水素結合ネットワーク及び S-S コンタクト



### 3-4-4 紫外可視吸収スペクトルにおける濃度依存性

良溶媒である DMSO における、室温下の **2a** の紫外可視吸収スペクトルを測定した(DMSO はモレキュラーシーブス 4A で 2 回脱水処理済)。その結果、極大吸収波長に濃度依存性が見られた(Fig. 3-4-20a, b)。濃度が増加するとともに 400 nm 付近の吸収が長波長シフトし、モル吸光係数が減少した。 $\epsilon_m$  を単量体のモル吸光係数、 $\epsilon_a$  を会合体のモル吸光係数として、多量体モデルの式(1)に従い会合定数  $K_a$  を求めた。

$$(\epsilon - \epsilon_a) = (\epsilon_m - \epsilon_a) \frac{2Kc + 1 - \sqrt{4Kc + 1}}{2K^2c^2} \dots (1)$$

結果、会合定数  $K_a$  は  $2.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  と比較的大きな値となった。会合様式の詳細については現在不明ではあるが、濃度が増加すると DMSO のような極性の強い溶媒でも切断できないくらいに強固な TTF **2a** 同士の会合体が形成していると考えられる(Fig. 3-4-21)。また、前駆体である TTF **11a** の吸収スペクトルを同様の条件下で測定すると、濃度依存性は観測されなかった(Fig. 3-4-20c)。よって会合体形成の際は、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用よりも水素結合相互作用が主な駆動力であることが推測される。

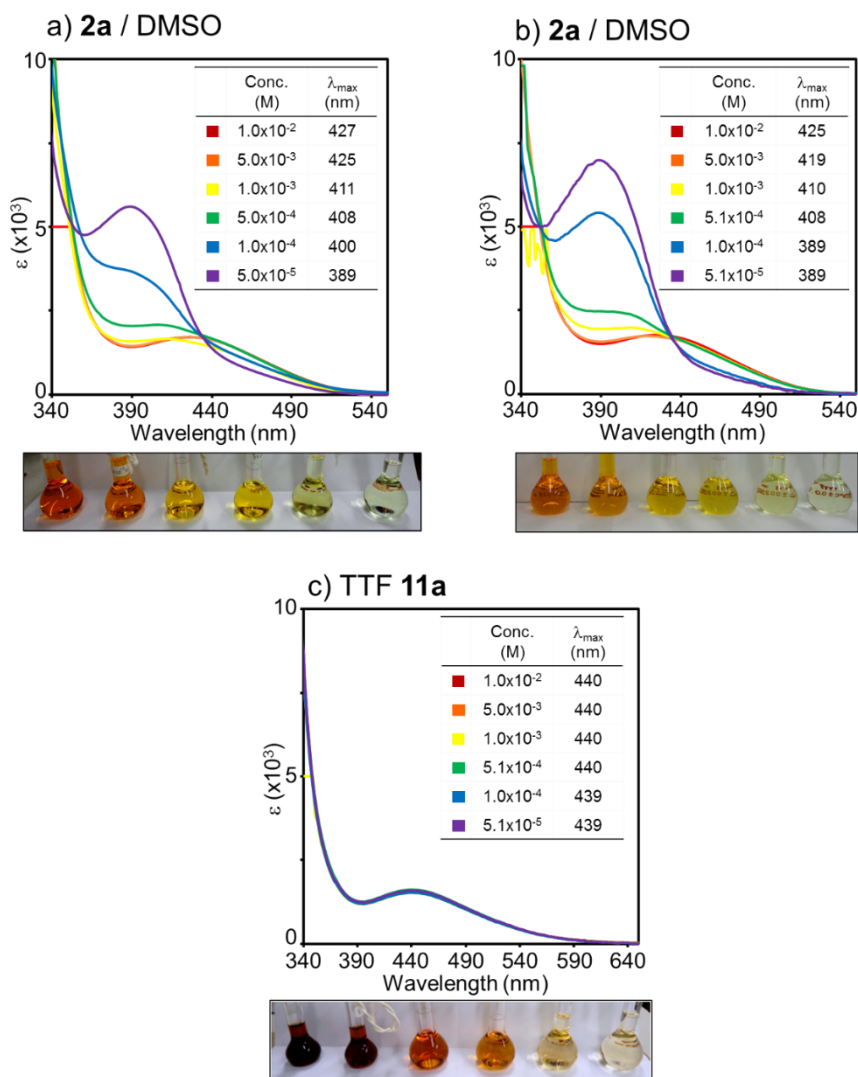
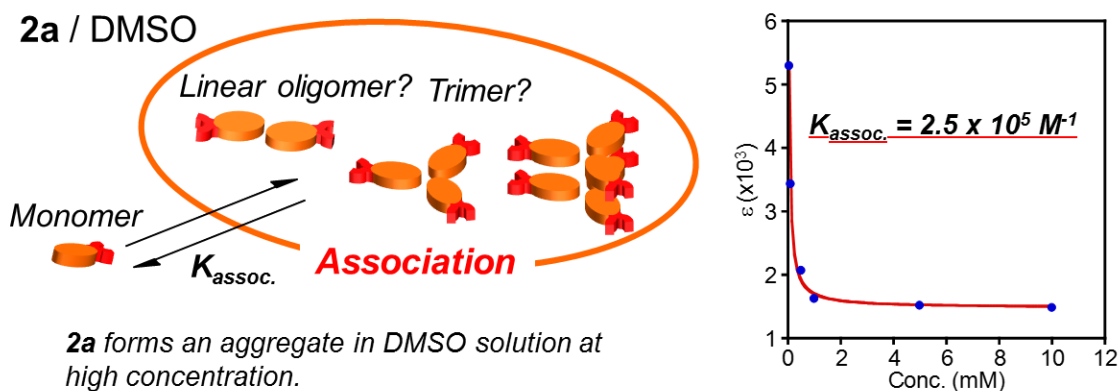
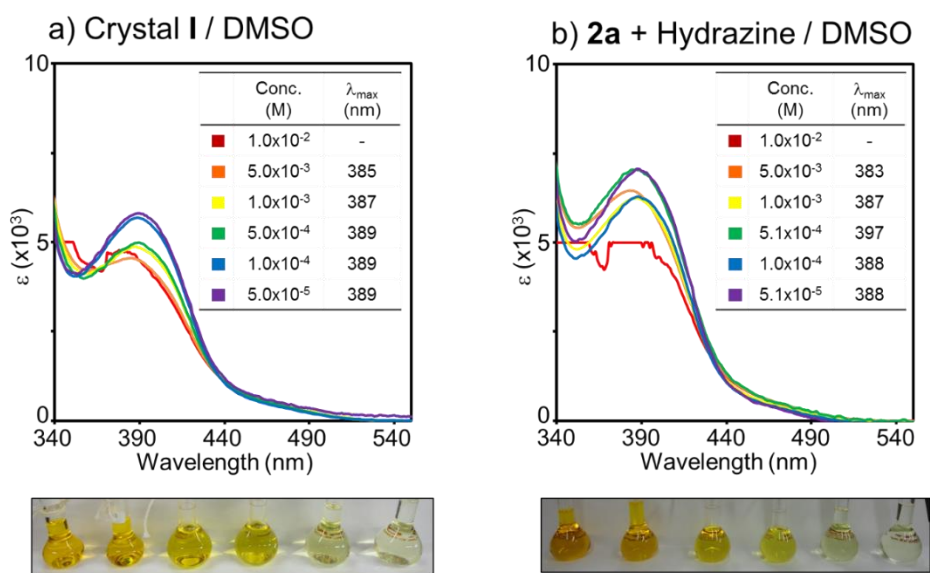


Fig. 3-4-20 UV-vis スペクトル a) **2a** (Crystal **I** を加熱乾燥), b) **2a** (Crystal **I** をアセトン洗浄), c) **11a**



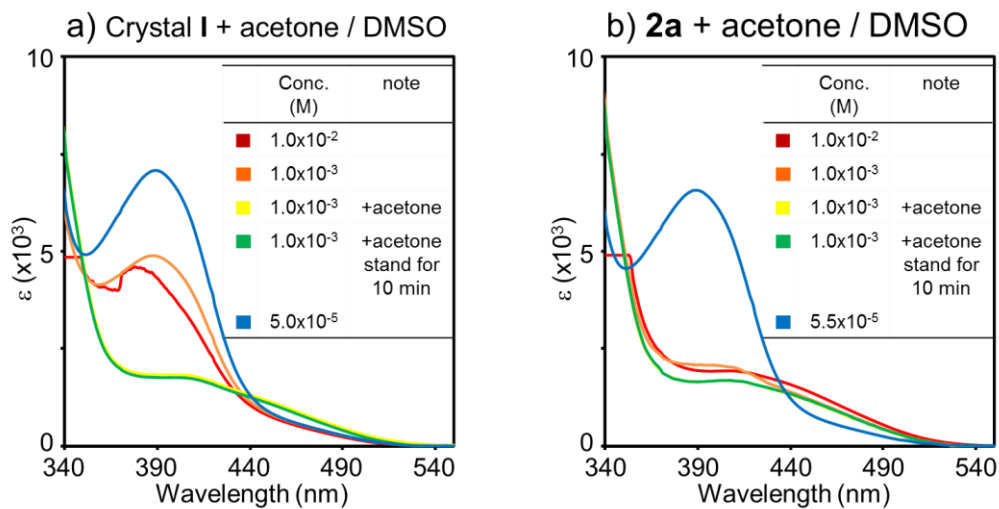
**Fig. 3-4-21 2a の DMSO 中における会合状態と会合定数**

一方、同様の条件でヒドラジンや溶媒が多量に含まれている **Crystal I** を溶かした溶液の吸収スペクトルを測定すると、**2a** 単独と異なり濃度依存性は見られなかった(Fig. 3-4-22a)。Fig. 3-4-22a に示すようにそのスペクトルは、希薄溶液における **2a** の吸収スペクトルに類似していることから、**Crystal I** / DMSO 条件では **2a** は自己会合していないと考えられる。**2a** にヒドラジンをパスツールピペットで 1 滴加えて同様の条件下で吸収スペクトルを測定すると濃度依存性が失われる(Fig. 3-4-22b)、また **Crystal I** / DMSO 溶液にパスツールピペットでアセトンを 1 滴加えた後に測定すると、濃度依存性が現れたことから(Fig. 3-4-23)、ヒドラジンが **2a** の水素結合部位に強固に配位し **2a** 同士の会合を妨げていると考えられる。溶媒中に含まれる水やアセトン、ヒドラジンそのものの吸収は Fig. 3-4-24 のようになっており、溶媒の吸収が観測されているとは考え難い。

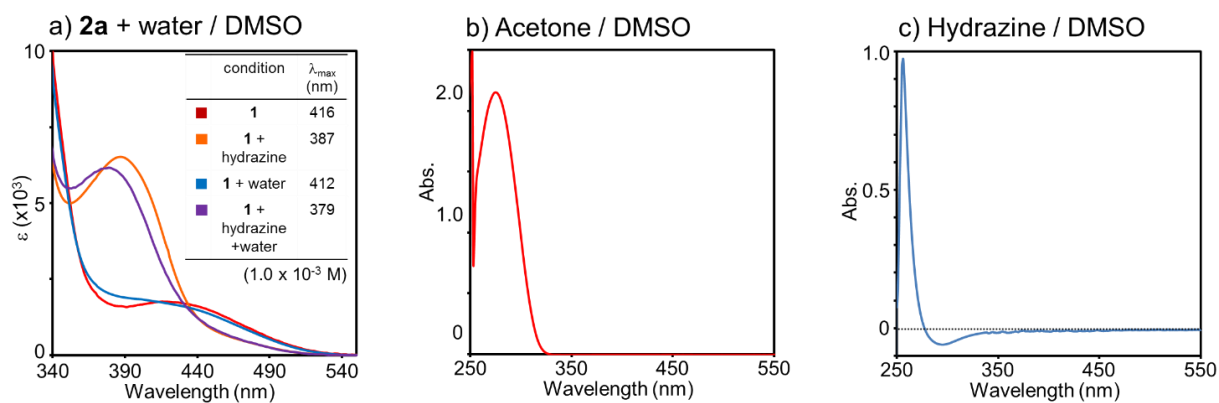


**Fig. 3-4-22 UV-vis スペクトル a) Crystal I、b) 2a+ヒドラジン**





**Fig. 3-4-23** UV-vis スペクトル a) Crystal **I**+アセトン、b) **2a**+ アセトン



**Fig. 3-4-24** UV-vis スペクトル a) **2a**+ 水、b) アセトン、c) ヒドラジン

### 3-4-5 ゲル化試験とヒドラジンの関連性

種々の溶媒で検討した結果、この **Crystal I** は DMSO と  $\text{CH}_3\text{OH}$  を用いると直ちに橙色のゲルが生成した (Fig. 3-4-25)。真空乾燥したゲルを走査型電子顕微鏡で観察すると、数十 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  の結晶性の高いファイバーが 3 次元的に絡み合った網目構造が見られ、これらの空隙に溶媒分子が取り込まれていることが示唆された (Fig. 3-4-26)。またファイバーと **Crystal I** の XRD パターンを比較すると、ファイバーの内部構造は **Crystal I** とは異なっていることがわかる (Fig. 3-4-27)。しかし、ファイバーの内部構造の詳細については現在のところ明らかではない。

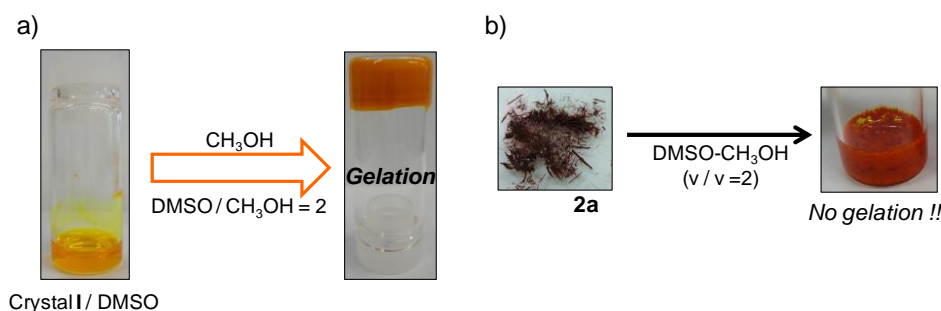


Fig. 3-4-25 ゲル化実験 a) Crystal I, b) TTF 2a

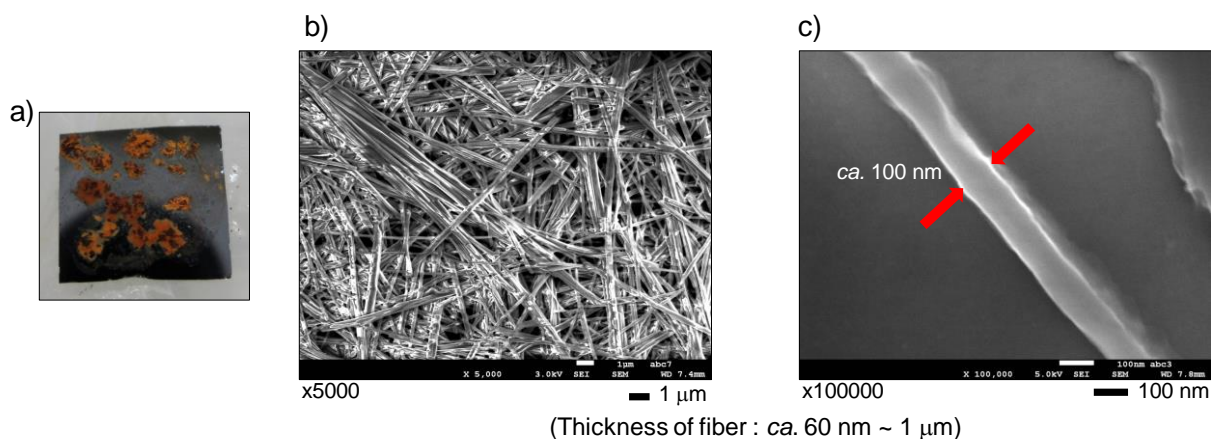


Fig. 3-4-26 a) Si ウエハーに乗せたキセロゲル、b), c) キセロゲルの SEM 画像(x5000, x10000)

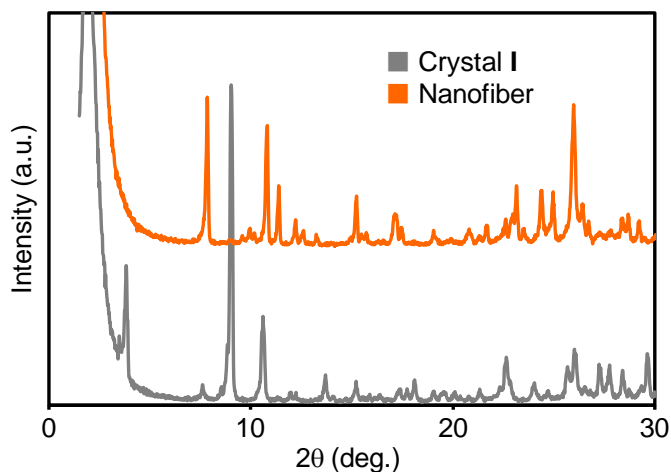
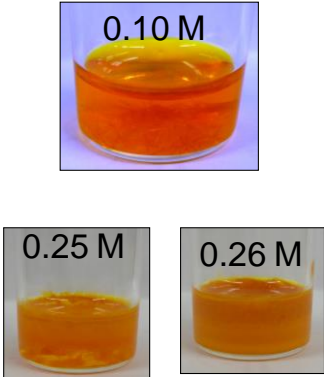


Fig. 3-4-27 Crystal I とナノファイバーの XRD パターン比較 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )

臨界ゲル化濃度(CGC)を見積もるため次の実験を行った(Fig. 3-4-28)。溶媒比を最もゲル作製と観察が容易と思われる DMSO : CH<sub>3</sub>OH = 2 : 1 に固定して室温下でゲル化実験を行い、6 サンプルの結果から CGC を見積もった。0.05 M 及び 0.10 M では超音波による刺激を加えてもゲル化は起こらず、0.20 M では部分的にゲルが形成しているものの完全にゲル化するまでには至らなかった。この結果を踏まえ、0.20 ~ 0.30 M 間に臨界点があると予測し、以後 0.25 M、0.26 M、0.27 M とゲル化実験を行った。その結果、0.25 M では数時間静置後 6~7 割程度ゲル化、0.26 M 以上では数十分で完全にゲル化した。したがって DMSO 溶液の濃度 0.26 M を臨界点とし、加えた CH<sub>3</sub>OH の量を加味した濃度 0.17 M から、臨界ゲル化濃度 CGC を約 6.1 wt%とした。この値は臨界ゲル化濃度としては比較的大きいため、**2a** のゲル化能はそれほど高くないと言える。しかしながら、一般的にゲル化剤は低分子でも水素結合部位の他に、長鎖アルキル基や広いπ系が導入されていることが多く、水素結合以外に強い分子間相互作用が期待できない TTF **2a** がゲル化剤となるのは興味深い。ただし、それ故かこのゲルは比較的壊れやすく、ゲルを放置すると徐々に崩壊する。よって、このゲルは準安定な状態であることが示唆される。

Conc. (M)		Results
0.05		黄色溶液
0.10		黄色溶液+橙色棒状結晶
0.20		部分的にゲル化(サンプル瓶の底の方では橙色の棒状結晶が析出)
0.25		数時間で6~7割程度ゲル化
0.26		数十分で完全にゲル化
0.27		数十分で完全にゲル化



$$CGC = \frac{0.26 \text{ (M)} \times 0.50 \text{ (ml)}}{0.50 \text{ (ml)} + 0.25 \text{ (ml)}} \approx 0.17 \text{ (M)} \Rightarrow \underline{6.1 \text{ wt\%}}$$

Fig. 3-4-28 臨界ゲル化濃度の算出

一方、TTF **2a** 単独の状態と同様にゲル化を試みるとゲル化は起こらず、赤色の固体が沈殿する結果となった(Fig. 3-4-25b)。Crystal **I** と **2a** の違いは溶媒分子の有無であるから、Crystal **I** に含まれる溶媒のいずれかがゲル化の鍵であると推測した。ゲル化に関わる溶媒を調べるため、以下 5 つの条件でゲル化実験を試みた(Fig. 3-4-29、①~④の詳細は Fig. 3-4-30)。

- ① **2a** 単独
- ② **2a** にヒドラジニー水和物をパスツールピペット 1 滴加えたサンプル
- ③ **2a** に THF をパスツールピペット 1 滴加えたサンプル
- ④ **2a** にヒドラジニー水和物及び THF をパスツールピペットで 1 滴ずつ加えたサンプル
- ⑤ Crystal **I** (対照試験)

※ゲル化条件: DMSO 濃度 0.27 M、DMSO / CH<sub>3</sub>OH = 2 (v/v)、各 2 サンプルずつ作製

実験の結果、サンプル②、④(及び⑤)の条件においてゲル化が進行した。2 つの共通点はヒドラジンを含んでいることである。THF のみを入れたサンプル③では①と同様の沈殿物が生成しているので、THF はゲル化に関与していないことがわかる。また、Crystal **I** には水分子も多量に含まれているが、溶媒自体にも水は含まれており吸湿性も高いと思われるので、水はゲル化に貢献していないと考えられる。以上よりゲル化という現象においても、ヒドラジン分子が重要な役割を担っていることが明らかになった。

また Fig. 3-4-30 の②と④に注目すると、かなり早い段階でゲルが崩壊していることがわかる(ゲル崩壊については後述するが、少なくとも 1 週間以上はかかる)。一方、Crystal **I** からゲルを作製すると、数時間で崩壊することはない。この実験において、TTF **2a** とヒドラジン分子の比率を制御するのは難しいためこれに関しては無視しているが、Crystal **I** の (2a)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(THF)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> という組成もゲル化、特にゲルの丈夫さという点に関わっていることが示唆される。

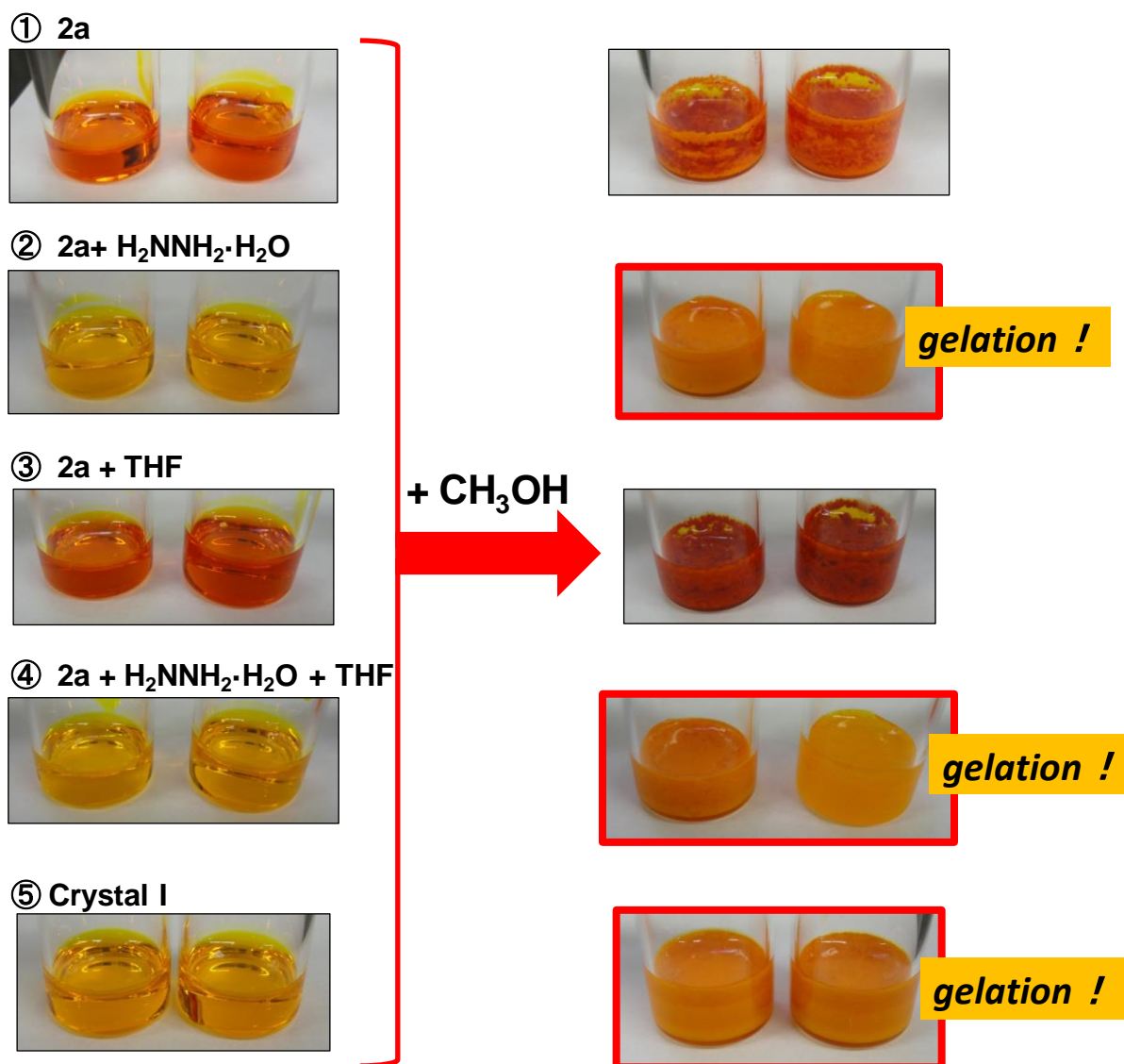


Fig. 3-4-29 ゲル化と包接溶媒との関連性

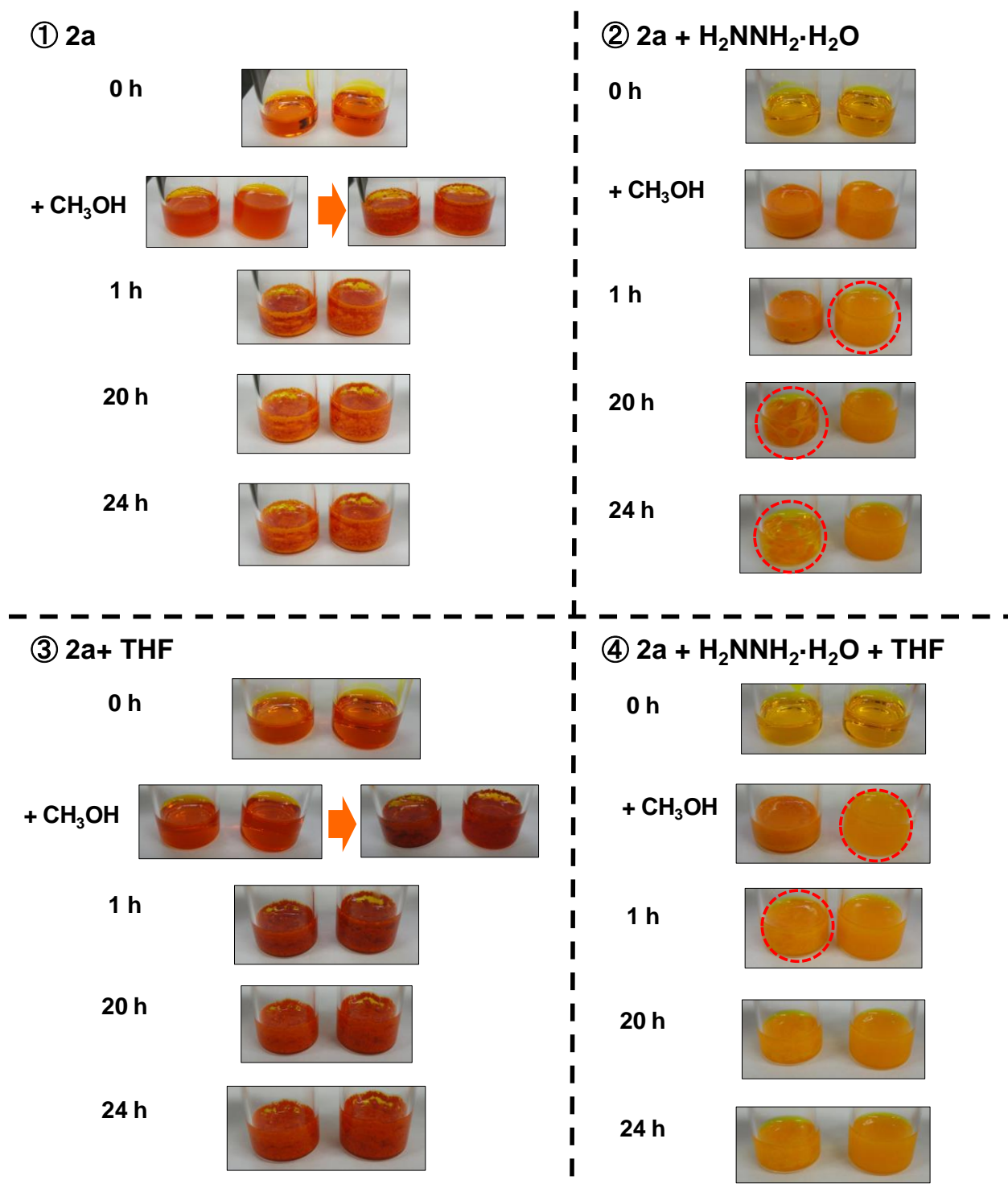


Fig. 3-4-30 各条件におけるゲル化の詳細



### 3-4-6 ゲル-結晶転移

生成した橙色のゲルを室温下で数週間程度放置すると、徐々に崩壊し更に結晶が生成することがわかった (Fig. 3-4-31a)。こうした現象が起こった要因の1つとしては、このゲルが準安定な状態であることが挙げられる。また **2a** の結晶性の高さもこの結晶生成へ影響していると考えられる。Fig. 3-4-32 にはこのゲル-結晶転移を光学顕微鏡で観察した様子を示した。網目状に絡み合ったファイバーが徐々に解けて溶解し、それと共に結晶が成長していく様子が確認できる。また1本のファイバーを拡大してみると、濃度勾配に関わらずファイバーは必ず末端部分から溶解していき短くなっていくことがわかった (Fig. 3-4-33a)。ファイバーの溶解の仕方から内部構造を推測すると、溶媒との親和性が比較的低いであろう SCH<sub>3</sub> 部位がファイバーの表面部分を構成、つまりは外側を向いていると思われる (Fig. 3-4-33b)。そのため、ファイバーは途中から切断されていくのではなく、末端部分から溶解していくと考えられる。

ゲル-結晶転移後に生成した結晶を観察すると複数の結晶が確認されたが、赤色棒状結晶 (Crystal III) と暗赤色板状結晶 (Crystal IV) の2種類が主に生成していることがわかった (Fig. 2-59a)。生成する結晶の割合は統計的に一定ではなく、そのメカニズムも現在のところ不明ではあるが、どちらかといえば Crystal IV のほうが多く出来る傾向にある。更に生成した結晶をそのまま溶液中に長時間(1ヶ月程度はかかる)放置すると、非常にゆっくりではあるが結晶は溶解していき最終的に、橙色の針状(棒状)結晶 (Crystal V) が生成した (Fig. 3-4-31b)。Crystal V に関しては、正確な結晶構造解析も出来ておらずその組成も明らかになってはいない。しかしながら、元素分析の結果より、結晶中にヒドラジンは含まれていないが、何らかの溶媒分子は取り込まれている。

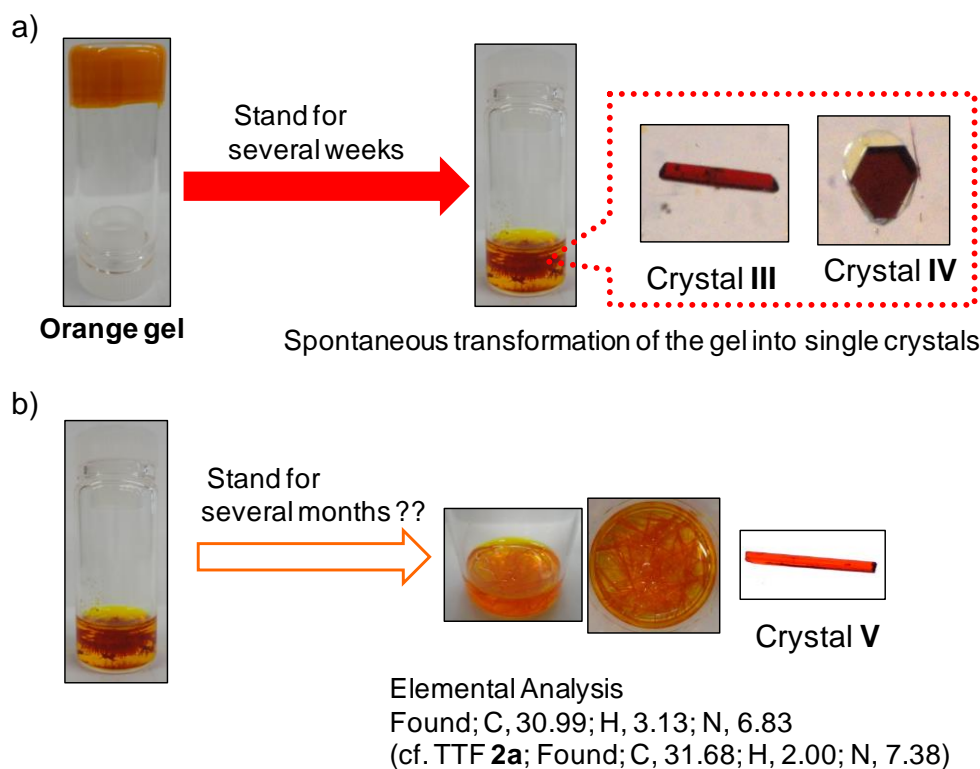


Fig. 3-4-31 a) ゲル-結晶転移と生成する結晶 Crystal III, IV, b) Crystal V の生成

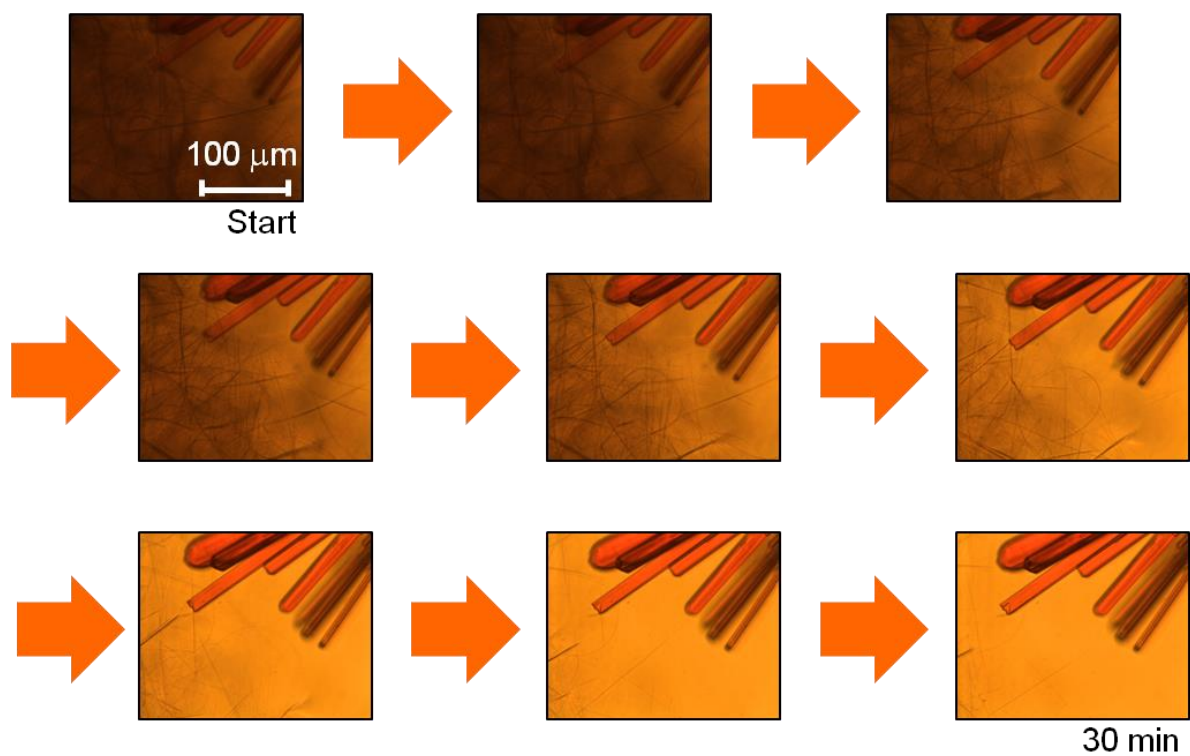


Fig. 3-4-32 光学顕微鏡を用いたゲル-結晶転移の観察

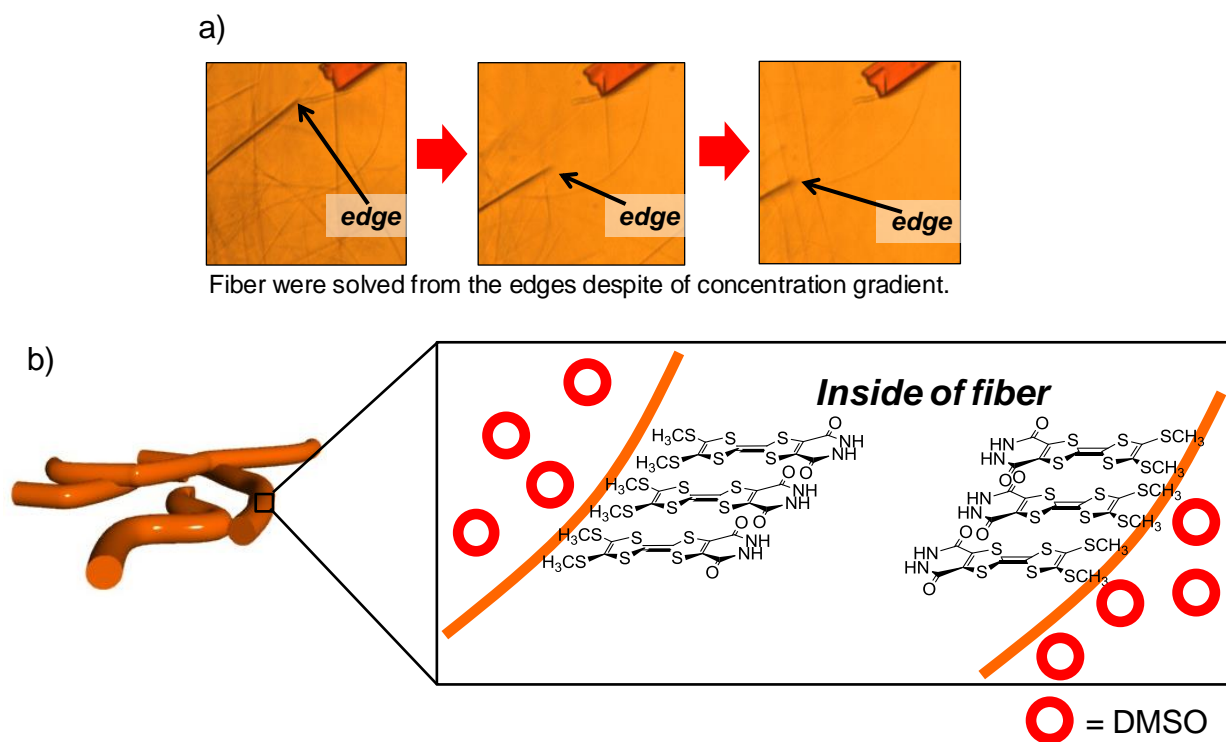


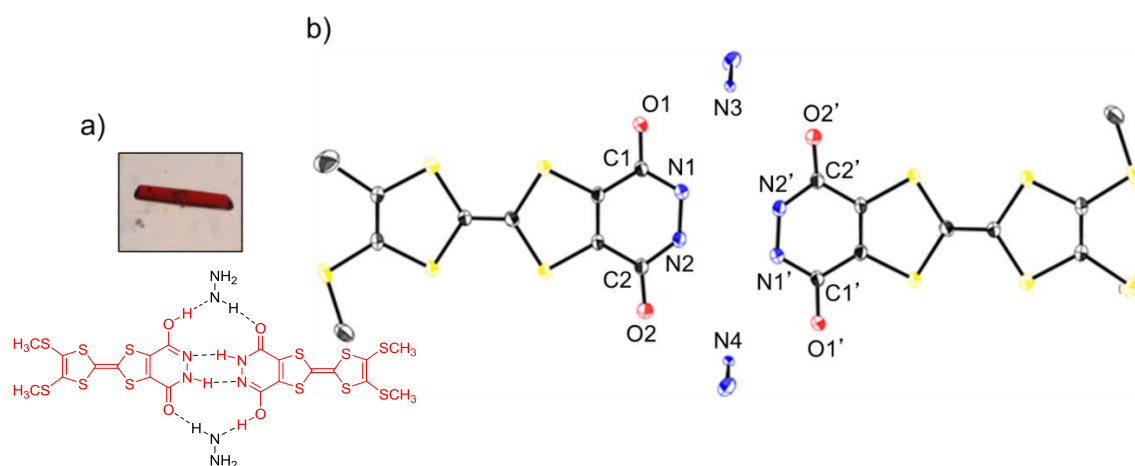
Fig. 3-4-33 a) ファイバーの末端部の拡大図, b) ファイバー内部の予測構造

### 3-4-7 ゲル-結晶転移により得られた結晶の構造解析

ゲル-結晶転移によって得られた結晶のうち、構造解析の済んだ **Crystal III** 及び **IV** について示す。

#### • Crystal III

**Crystal III** は、その結晶中に **TTF 2a**、ヒドラジン分子を 1 : 1 の比率で含んでいることがわかった。Fig. 3-4-34b の ORTEP 図に示す通り、**TTF 2a** の酸素部位とヒドラジンが水素結合し、更に **TTF 2a** の窒素部位同士が水素結合することで、ヒドラジンを含めたダイマー構造を形成していた。**TTF 2a** のピリダジンジオール部位の結合長を確認した結果、最安定な lactim-lactam 型構造をとっていることが示唆された。分子の積層に関しては、**TTF 2a** がピリダジンジオール部位と重なった head-to-tail 型に近い様式で *a* 軸方向へ続いている (Fig. 2-63)。**TTF 2a** 同士は分子がおおよそ半分ずつずれて積層しているので、**Crystal I** 中に比べれば  $\pi$  平面の重なりは小さい。重なりあった **2a** のダイマーはヒドラジンを介して上下で水素結合している。このダイマーの積層からなるカラムは隣のカラムとヒドラジンを介した水素結合でつながっており、*b* 軸方向へ水素結合のネットワークが伸びている。また  $\text{SCH}_3$  基側は、一部  $\text{S} \cdots \text{S}$  間のコンタクトが確認できた。



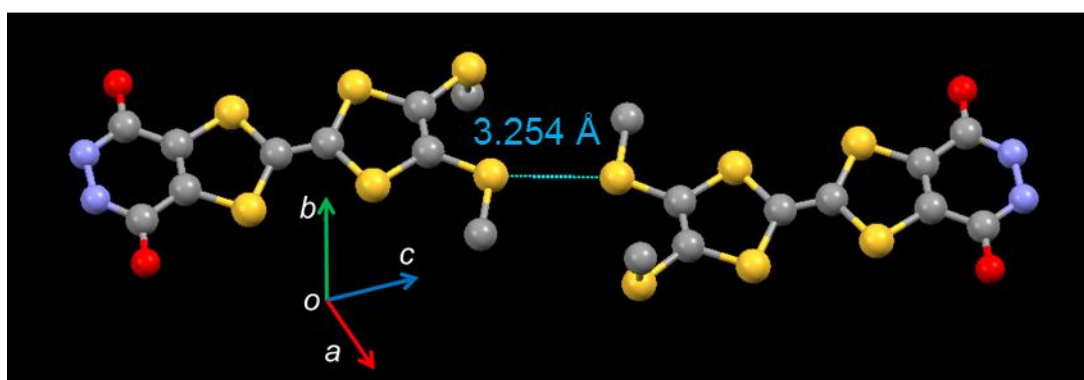
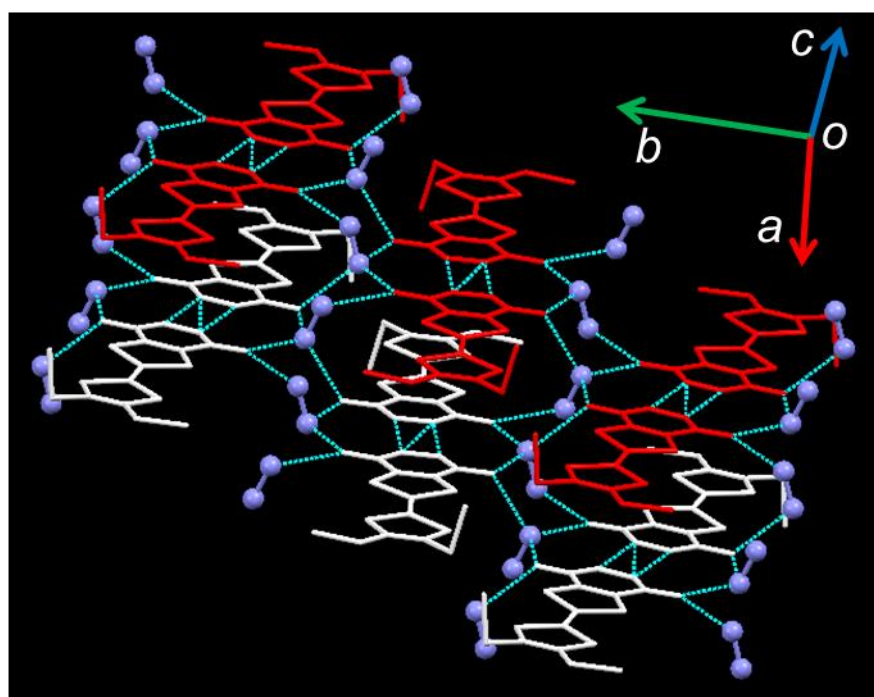
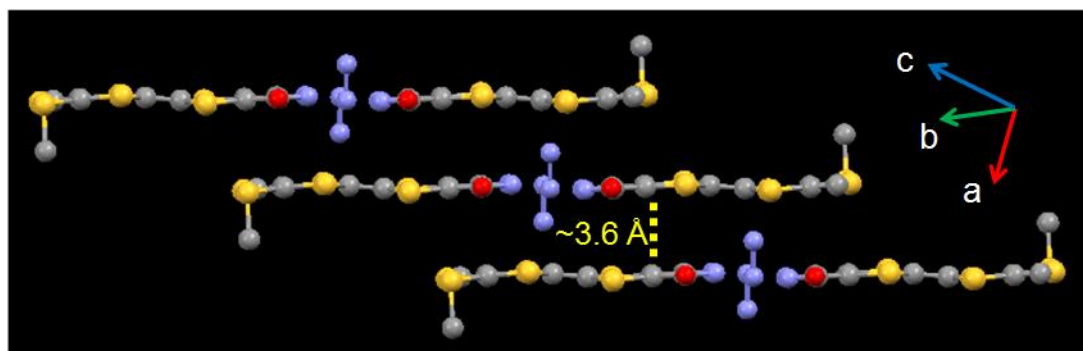
$(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_6) \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)$ , 173 K, Monoclinic,  $P2_1/c$  (#14),  $a = 10.7864(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.837(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.5245(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.890(1)^\circ$ ,  $V = 1628.3(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.683 \text{ g/cm}^3$ ,  $R_1$  ( $\sigma > 2.00$ ) = 0.0440,  $wR_2$  ( $\sigma > 2.00$ ) = 0.1185,  $R_1$  (all data) = 0.0622,  $wR_2$  (all data) = 0.1310, GOF = 1.045, Ref./Param. = 3650/202

Fig. 3-4-34 a) Crystal III, b) ORTEP 図

Table 3-4-7 Crystal III 中における **TTF 2a** の結合距離

Bond length ( $\text{\AA}$ )		Hydrogen bonding ( $\text{\AA}$ )	
O1-C1	1.282(4)	O1 $\cdots$ N3	2.810(4)
O2-C2	1.266(4)	O2 $\cdots$ N4	2.801(4)
C1-N1	1.323(4)	N1 $\cdots$ N2'	2.856(4)
C2-N2	1.336(4)		
N1-N2	1.385(4)		

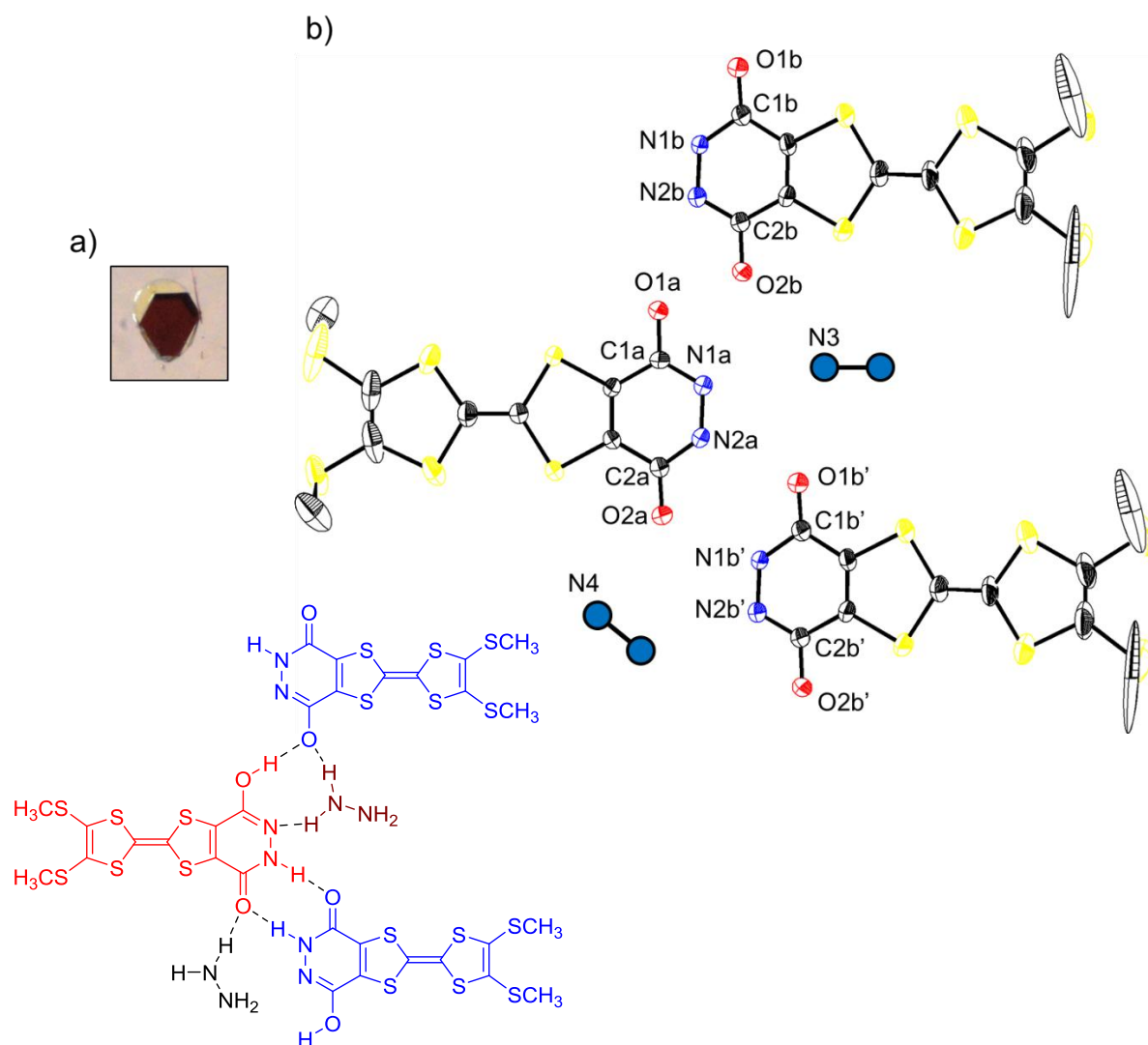




**Fig. 3-4-35** Crystal **III** 中における TTF **2a** のパッキング様式、水素結合及び S-S コンタクト

# • Crystal IV

Crystal IV は、ピリダジンジオール部位の水素結合によって、TTF 2a が *b* 軸方向へ鎖状に並んだシート構造を形成していた (Fig. 3-4-36)。また他の結晶と同様に、水、ヒドラジン及び溶媒である DMSO を取り込んだ包接結晶であった。TTF 2a の SCH<sub>3</sub> 基や溶媒のディスオーダーが激しいため溶媒の正確な状態は現在わかっていないが、TTF 2a の水素結合部位を取り囲むような位置に存在していると思われる。組成に関しても元素分析を数回行って確認した。結晶中における TTF2a は、分子の向きが揃った型と互い違いになった型が交互に現れる積層様式をとっている。また、Crystal III の場合と同様に、SCH<sub>3</sub> 基同士は S⋯S のコンタクトが確認できた。

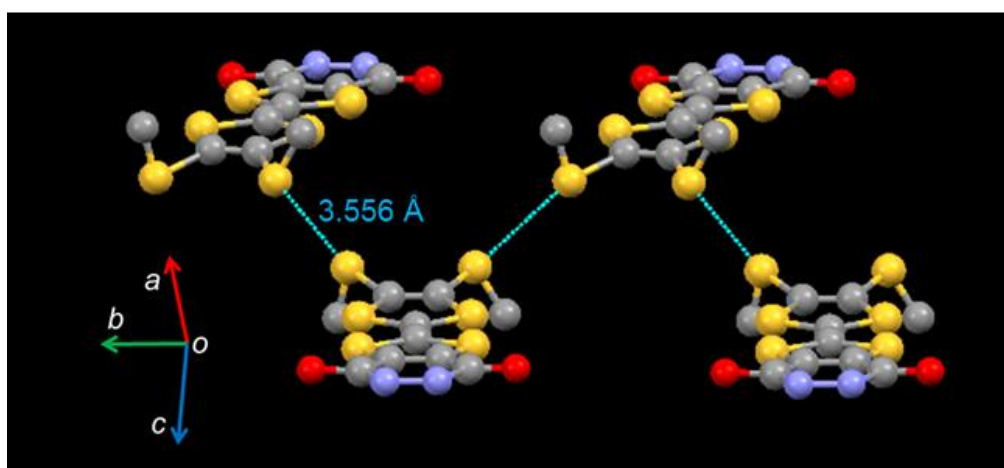
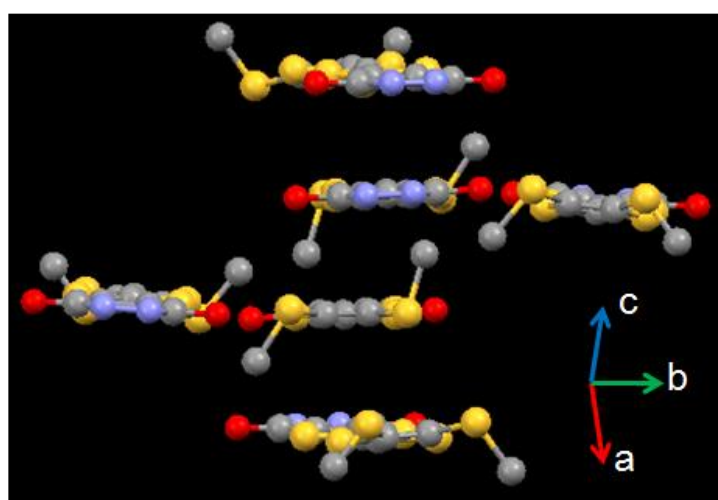
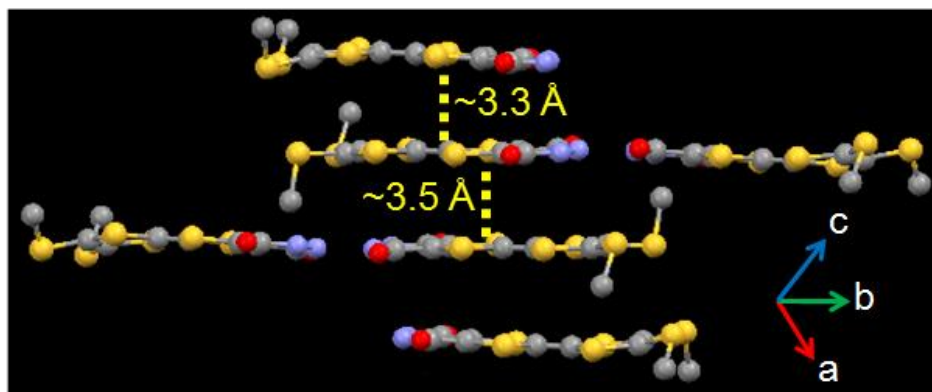


(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>•(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)•(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS), 296 K, Monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c* (#14), *a* = 18.330(6) Å, *b* = 10.991(4) Å, *c* = 19.523(6) Å, β = 101.325(3)°, *V* = 3857(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *D*<sub>calc</sub> = 1.556 g/cm<sup>3</sup>, *R*<sub>1</sub> (σ > 2.00) = 0.0811, *wR*<sub>2</sub> (σ > 2.00) = 0.2304, *R*<sub>1</sub> (all data) = 0.1111, *wR*<sub>2</sub> (all data) = 0.2620, GOF = 1.017, Ref./Param. = 8281/459

Fig. 3-4-36 a) Crystal IV, b) ORTEP 図

**Table 3-4-8** Crystal **IV** 中における TTF **2a** の結合距離

Bond length (Å)		Hydrogen bonding (Å)	
O1a-C1a	1.297(6)	O1a•••O1b	2.462(5)
O2a-C2a	1.258(6)	N1a•••N3	2.932(6)
C1a-N1a	1.319(5)	O2b•••N3	3.051(6)
C2a-N2a	1.336(6)	N2a•••O1b'	2.821(5)
N1a-N2a	1.367(6)	O2a•••N1b'	2.814(5)
O1b-C1b	1.251(6)	O2a•••N4	2.804(6)
O2b-C2b	1.311(6)		
C1b-N1b	1.360(5)		
C2b-N2b	1.311(6)		
N1b-N2b	1.376(5)		



**Fig. 3-4-37** Crystal IV 中における TTF **2a** のパッキング様式及び S-S コンタクト

この 2 種類の結晶に関してもヒドラジンが、結晶構造の維持に関与していることがわかった。

### 3-4-8 ゲル-結晶転移を利用した構造制御

ゲルが崩壊して生成する各結晶の割合に規則性はないが、ゲル-結晶転移という現象を利用して得られる結晶の構造の制御を試みた。まず溶媒比  $\text{DMSO} : \text{CH}_3\text{OH} = 2 : 1$ 、濃度  $0.27 \text{ M}$  でゲルを作成する。作成したゲルに予め用意しておいた小さめの結晶を添加し、そのまま室温で静置した(Fig. 3-4-38)。すると徐々にゲルが崩壊し、更に添加した結晶と同じ結晶のみが生成した。Fig. 3-4-39, 40 より、添加した種結晶の周りから徐々にゲルが崩壊し、それに伴い結晶が成長していく様子うかがえる。また、ゲルが結晶へ転移する期間も若干ではあるが短縮した。一般的な再結晶のように飽和  $\text{DMSO}$  溶液に結晶を添加しても、結晶の著しい成長は確認できないため、ゲルという準安定な状態を介するという点が重要であると考えられ、オストワルド熟成を利用した構造制御であると捉えることができる (Fig. 3-4-41)。オストワルド熟成は、粗大結晶と微小結晶が共存する場合、溶けた微小結晶が粗大結晶に集まって、粗大結晶が成長する現象である。今回の場合、粗大結晶が添加した種結晶、微小結晶がゲル(結晶性の高いファイバー)に当てはまるので、オストワルド熟成により種結晶のみが選択的に成長したと考えられる。

こうした構造制御が可能だったのは Crystal III 及び IV であり、Crystal I, II, II-2, V に関してはゲル上に放置すると溶解してしまった。通常、オストワルド熟成は粗大結晶と微小結晶の組成が同じである。そのことを踏まえると、おそらくもともとゲルから結晶化した Crystal III, IV の種結晶はゲル上でも成長できるが、組成が異なる I, II-2 やヒドラジンを含まない II, V は熟成できないと考えることができる。

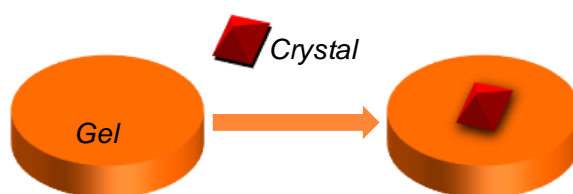


Fig. 3-4-38 ゲル-結晶転移を利用した構造制御の模式図

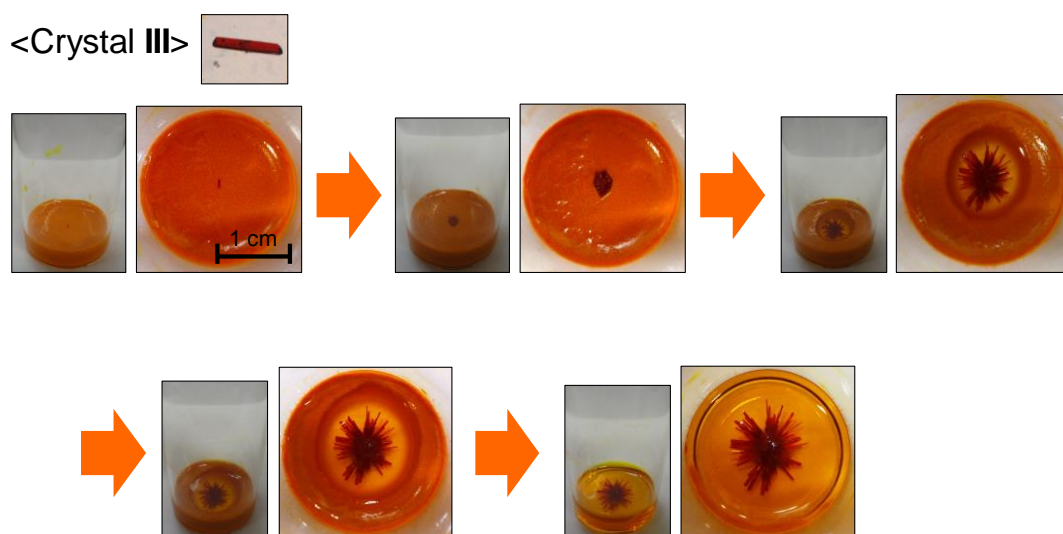


Fig. 3-4-39 Crystal III を種結晶とした場合の構造制御

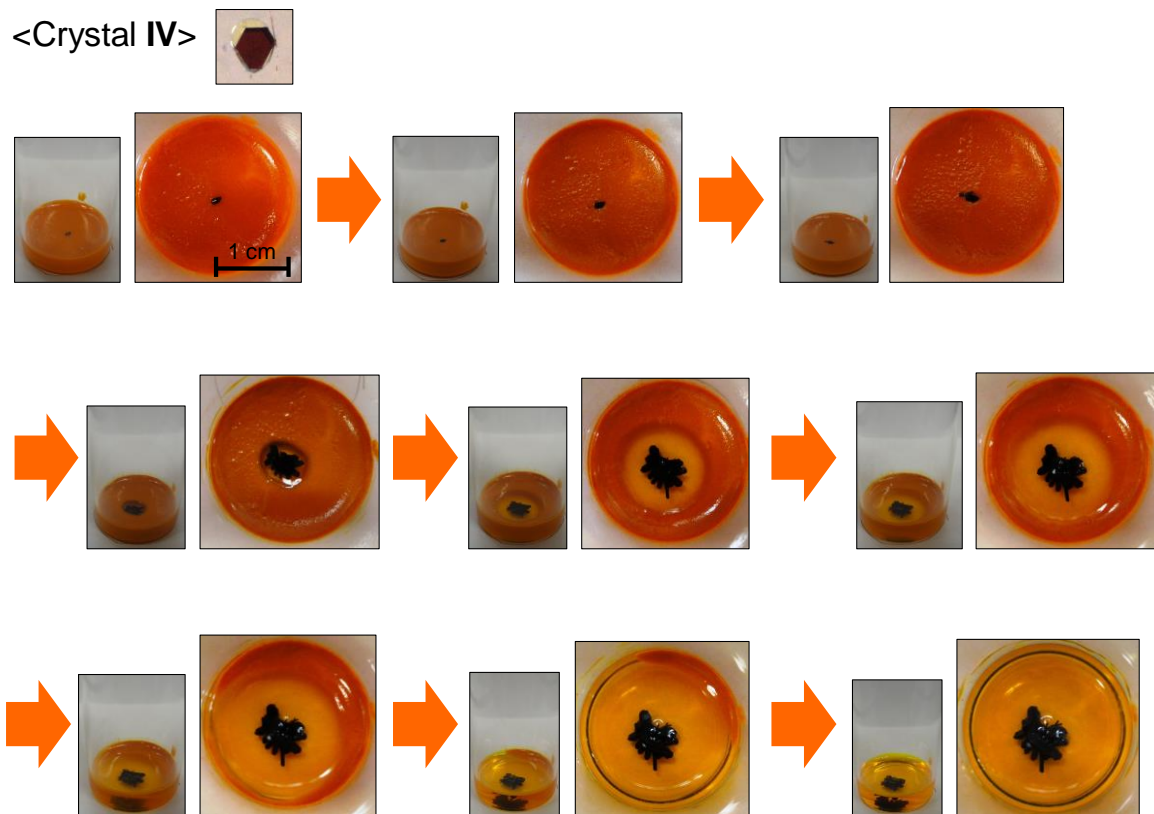


Fig. 3-4-40 Crystal IV を種結晶とした場合の構造制御

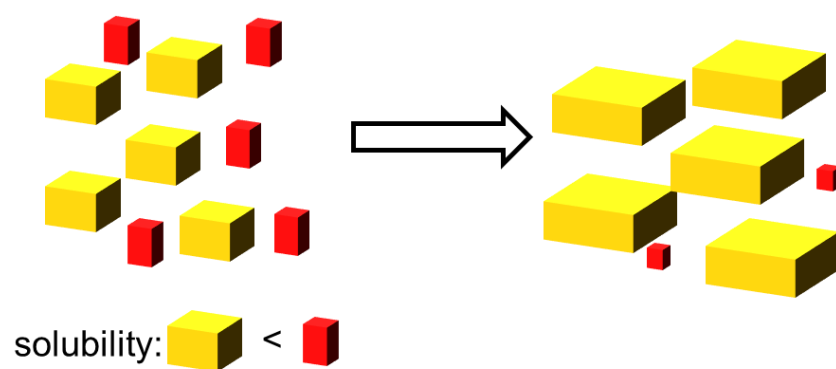


Fig. 3-4-41 オストワルド熟成



### 3-4-9 電気伝導度と結晶構造の関連性

得られた結晶のうち扱いが容易であった Crystal I~IV と前駆体 11a の、ヨウ素ドーピング下における抵抗率の変化を測定した。各結晶の両端に金線を配し基板に取り付けた二端子法で測定を行った(Fig. 3-4-42)。

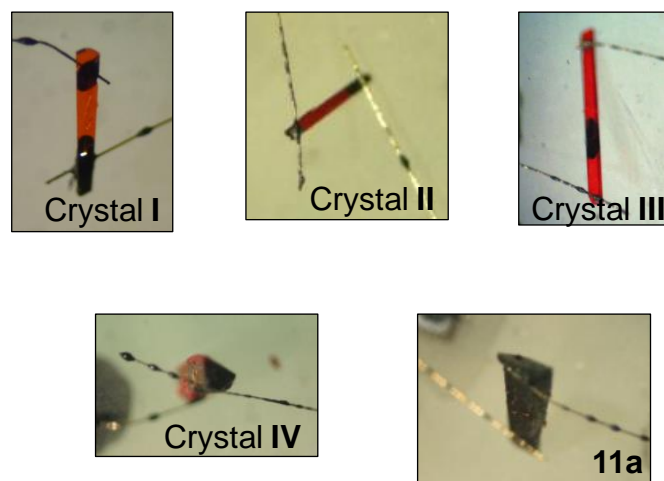


Fig. 3-4-42 配線した各結晶の写真

いずれの結晶も中性状態では絶縁体( $\sigma_{\pi} < 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ )であるが、ヨウ素ドーピングと共に電気伝導度の向上が見られた(Fig. 3-4-43b)。抵抗値の変化が落ち着いた後、結晶を観察するといずれも黒色になっており、TTF のカチオンラジカルが生成していると考えられる。この状態で大気中に放置したが、ヨウ素が脱離し元の結晶へ戻ることはなかった(Fig. 3-4-43a)。

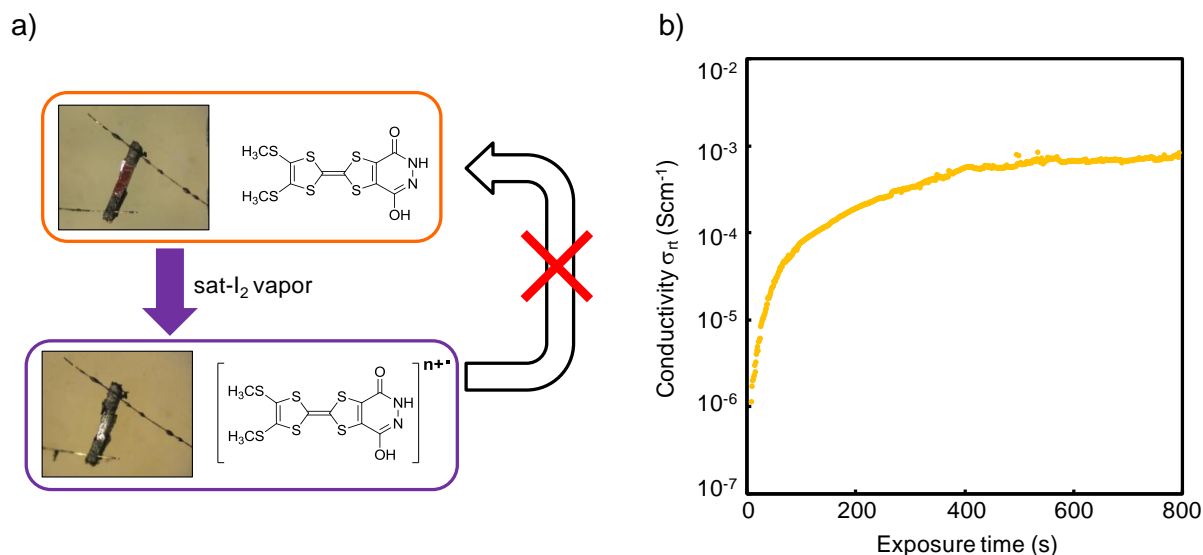
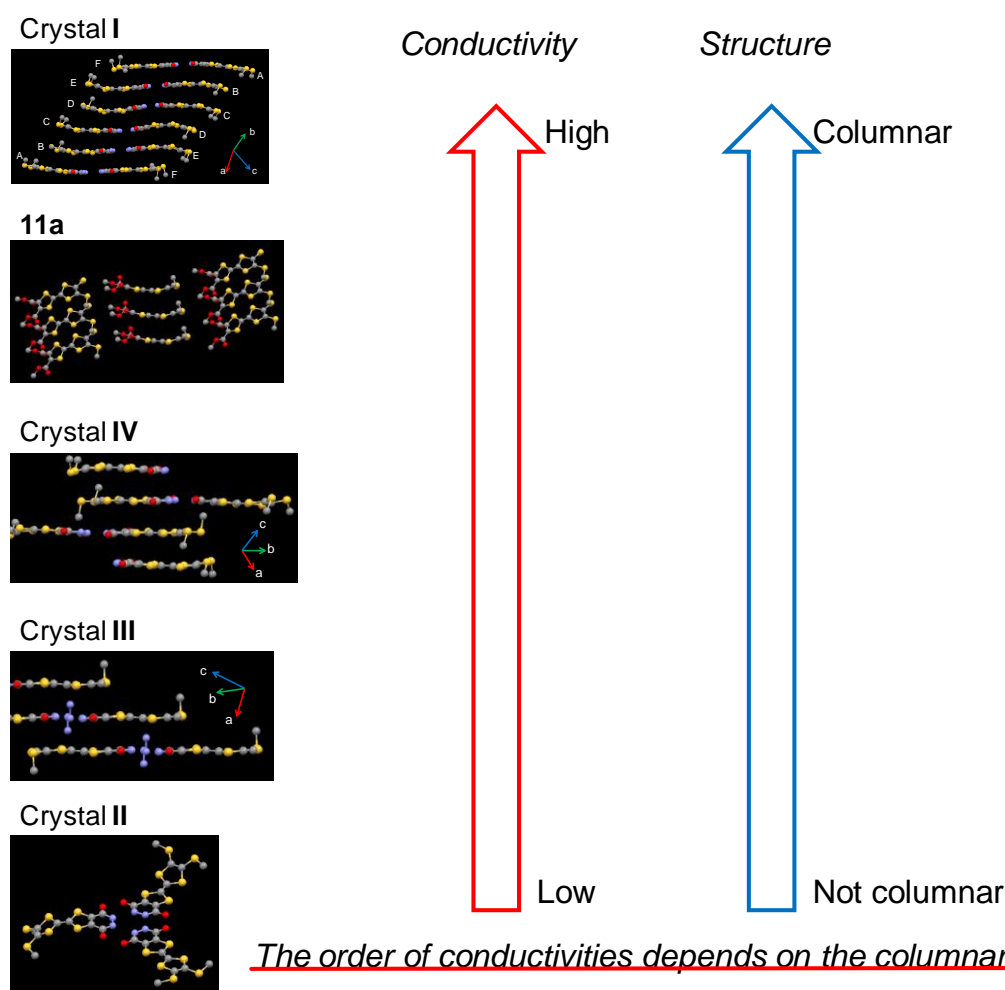


Fig. 3-4-43 a) ヨウ素ドーピングの不可逆性、b) ヨウ素ドーピングに伴う電気伝導度の変化 (Crystal IV)

各結晶の伝導度を比較すると、**I > IV > III > II** の順で高くなっていることがわかる (Table 3-4-9)。特に **Crystal I** に関しては  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  という比較的良好な値を示した。この電気伝導度の違いを結晶構造に注目して考察すると、結晶中で **TTF 2a** が綺麗にカラム状に積層している構造ほど電気伝導度が高い傾向にある (Fig. 3-4-44)。それに加え、TTF 同士の重なり方が **head-to-tail** 型ではないことも関係しているのではないかとと思われる。また前駆体の **TTF 11a** も高い電気伝導度が観測されており、実際結晶構造を確認すると TTF が非常に綺麗に積層していた。今回観測した電気伝導度は、TTF 誘導体としては中程度から比較的良好な値であり、TTF とヒドラジンの水素結合により形成されたカラム構造が、良好な電導パスになっていると考えられる。ヨウ素ドーピング後の構造については調査できていないが、ヨウ素は結晶中の溶媒が存在する部分に入り込んでいるのではないかと予想している。

**Table 3-4-9** 各結晶の電気伝導度

	<b>Crystal I</b>	<b>Crystal II</b>	<b>Crystal III</b>	<b>Crystal IV</b>	<b>11a</b>
$\sigma_{\text{rt}} (\text{S cm}^{-1})$	0.03	$2.7 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-3}$



**Fig. 3-4-44** 結晶構造と電気伝導度の関係性



### 3-5 長鎖アルキル基を有するピリダジンジオール縮環型 TTF **2c** (R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)

R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> の誘導体のうち、収率が安定し取り扱いも比較的容易な R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> の誘導体 **2c** の各種物性を調査した。

#### 3-5-1 温度可変 <sup>1</sup>H NMR 測定

lactim-lactam 構造について考察するために温度可変 <sup>1</sup>H NMR 測定を行った。溶媒は重クロロホルムを使用し、溶液の濃度は約 8.1 mM、温度範囲は 298~330 K である。

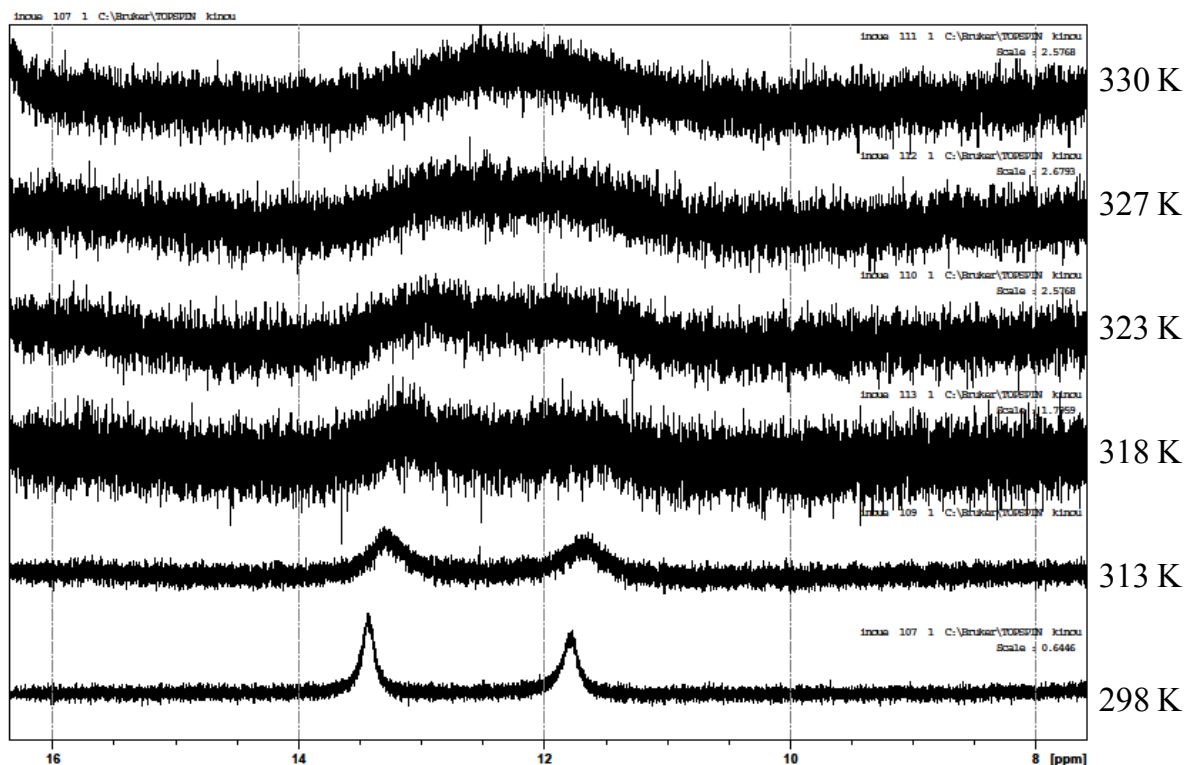


Fig. 3-5-1 VT-<sup>1</sup>H NMR における NH, OH プロトンの変化

室温 (25°C) では、Fig. 3-5-1 に示すようにアミン及びアルコールと思われる 2 本のピークが確認できたが、温度を上げていくにつれて 2 本のピークが融合していく様子が観測できた。57°C では完全ではないものの、2 本のピークがほぼ融合していた。したがってこれよりも少し高い温度では完全に融合していると考えられる。これまでのフタルヒドラジド誘導体の例では、重トルエン中、約 80°C で 2 本のピークが融合すると報告されている<sup>90)</sup>。よってこの分子もそれ以下の温度では水素結合を介した三量体構造をとっている可能性が高い。

### 3-5-2 蒸気圧浸透圧法を用いた束一的分子量の測定

溶液中における **2c** の自己会合挙動を調べるため、蒸気圧浸透圧法 (Vapor Pressure Osmometry: VPO)を用いて、クロロホルム中及び THF 中の束一的な分子量の測定を試みた。また比較として、前駆体である TTF ジエステル体 **11c** でも同様の測定を行った。各測定結果を Table 3-5-1~3 に示す。

**Table 3-5-1 2c の THF 中における VPO データ (303 K)**

Entry	Ms (mM)	VPO value	Mc (mM)	Ms/Mc
1	1.0	16.0	0.30	3.37
2	2.5	47.0	0.78	3.21
3	5.0	97.0	1.56	3.21
4	8.0	167.0	2.64	3.03
5	10.0	207.3	3.27	3.06

**Table 3-5-2 2c の CHCl<sub>3</sub> 中における VPO データ (303 K)**

Entry	Ms (mM)	VPO value	Mc (mM)	Ms/Mc
1	2.49	32.0	0.46	5.38
2	2.98	34.2	0.52	5.73
3	4.05	42.7	0.74	5.47
4	4.98	47.0	0.85	5.86
5	6.04	52.2	0.98	6.13
6	7.02	59.8	1.18	5.95
7	8.10	68.0	1.39	5.82
8	9.94	78.0	1.65	6.02
9	11.0	79.8	1.70	6.49

**Table 3-5-3 11c の CHCl<sub>3</sub> 中における VPO データ (303 K)**

Entry	Ms (mM)	VPO value	Mc (mM)	Ms/Mc
1	3.5	87.4	2.32	1.50
2	5.0	118.0	3.42	1.45
3	6.5	139.3	4.18	1.55
4	8.0	183.0	5.75	1.39
5	10.0	233.0	7.54	1.33

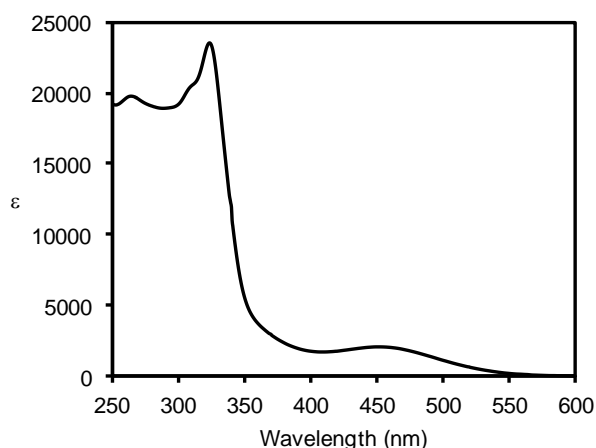


### 3-5-3 紫外可視吸収スペクトル

#### <ソルバトクロミズム>

Fig. 3-5-4 にクロロホルム中及び THF 中における紫外可視吸収スペクトルを示す。スペクトルの形状は類似していたが、顕著なソルバトクロミズムを示すことがわかった (Fig. 3-5-5)。Table 3-5-5 に示すように、色の変化はおよそ 3 色に分類できた。THF、DMSO、アルコール、ジエチルエーテルなどでは黄色溶液に、クロロホルム、ベンゼン、トルエンなどでは橙色～赤色溶液に、二硫化炭素では深紅色溶液になった。極性溶媒または酸素原子や窒素原子のような水素結合に強く関与しやすい原子を持つ溶媒では、溶液が黄色になる傾向があり、その他の溶媒では橙～赤色になった。濃い THF 溶液や濃いクロロホルム溶液を調整すれば、溶液は赤みを帯びてくるが、二硫化炭素溶液はそれらとは若干異なった赤色である。実際、吸収スペクトルを測定すると、極大吸収波長が 27 nm 長波長シフトしていた。そのため二硫化炭素を溶媒とした場合、他 2 種類とは溶媒和の仕方が異なっていることが考えられる。例えば、TTF は複数の硫黄原子を持っているので、TTF と二硫化炭素の S-S 相互作用による溶媒和が推測できる。

a) CHCl<sub>3</sub> 溶液



b) THF 溶液

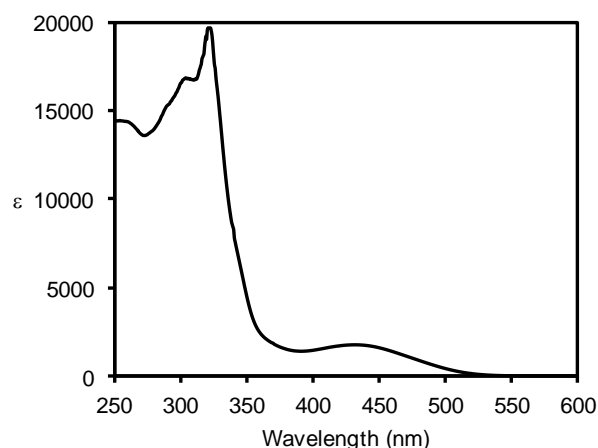


Fig. 3-5-4 2c の紫外可視吸収スペクトル a) CHCl<sub>3</sub> 溶液, b) THF 溶液

Table 3-5-4 各溶媒における 2c の吸収波長とそのモル吸光係数

Solvent	Conc. (M)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$
CHCl <sub>3</sub>	$5.8 \times 10^{-5}$	457 (2100)	323(23500) 264 (19700)
THF	$2.5 \times 10^{-3}$	431 (2000)	321(19500) 305 (17600) 258 (15100)
CS <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-4}$	483 (1400)	

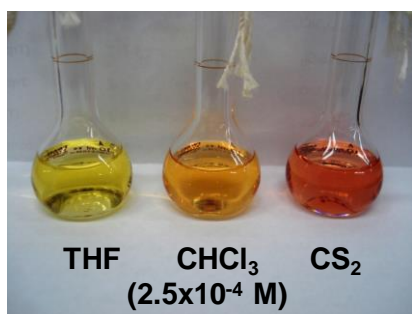


Fig. 3-5-5 2c のソルバトクロミズム

Table 3-5-5 溶媒による溶液の色の変化

Solvent	Color
THF, Et <sub>2</sub> O, DMF, CH <sub>3</sub> OH, EtOH, AcOEt, NMP, 1,4-dioxane, DMSO	Yellow
CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , benzene, toluene, cyclohexane	Orange~Red
CS <sub>2</sub>	Red

THF、クロロホルム、二硫化炭素溶液の紫外可視吸収スペクトルの比較を Fig. 3-5-6 に示す。溶媒の極性が高くなるとともに、TTF からピリダジンジオール部位への電荷移動遷移に相当する吸収が短波長シフトする負のソルバクロミズムを示すことがわかった。THF 溶液と二硫化炭素溶液での吸収波長を比較すると、約 50 nm も異なっていた。

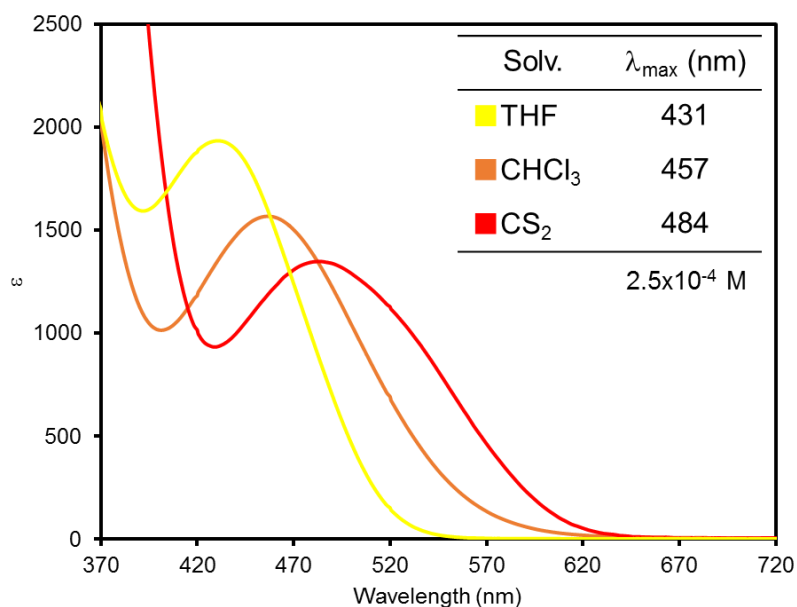
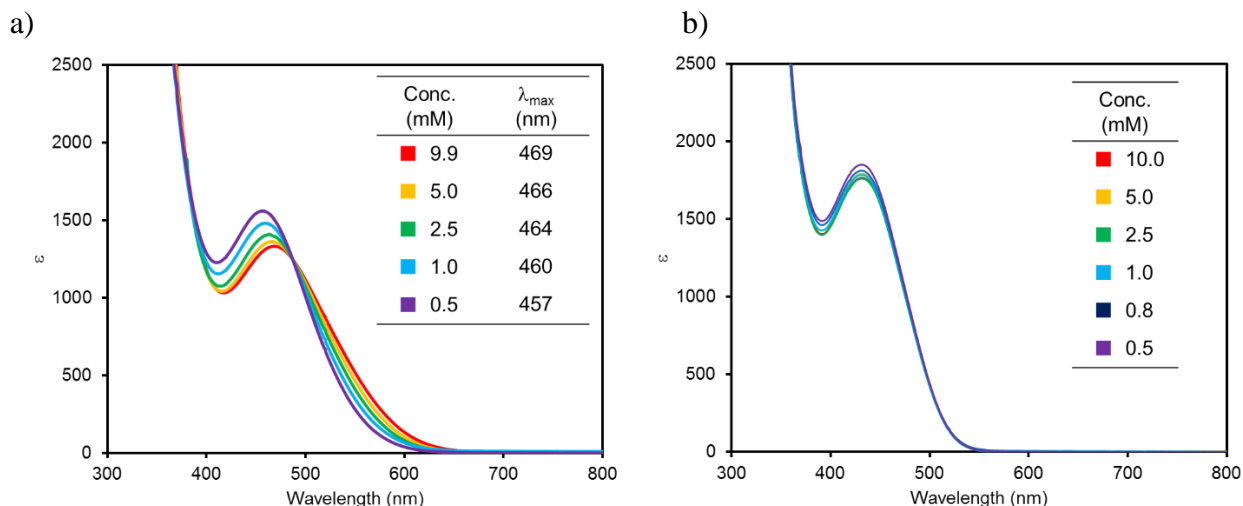


Fig. 3-5-6 2c の吸収スペクトル比較

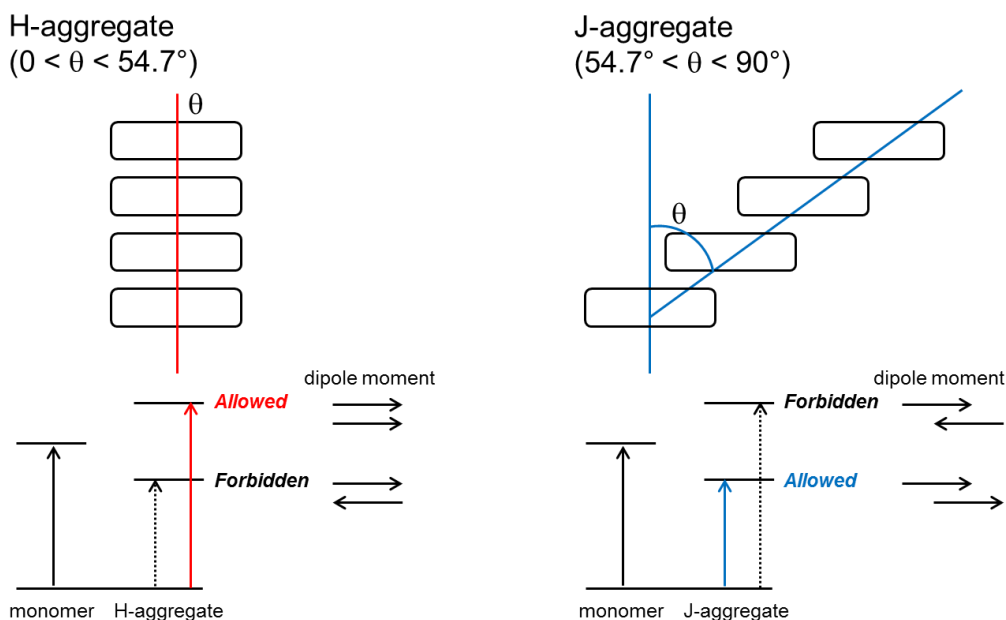
<濃度依存性>

VPO で観測された会合挙動は吸収スペクトルにおいても見られた。**2c** のクロロホルム溶液中で紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、極大吸収波長の濃度依存性が確認できた (Fig. 3-5-7)。



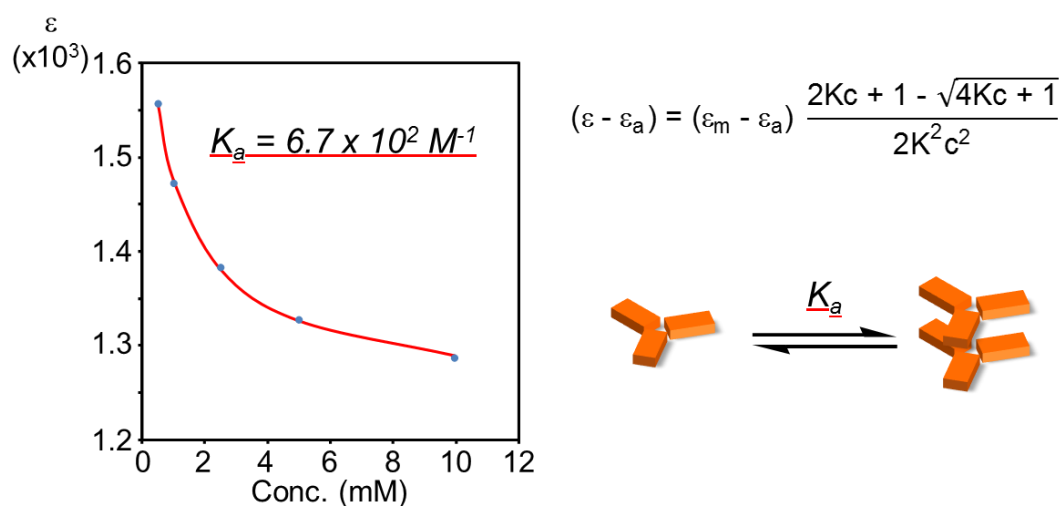
**Fig. 3-5-7** 吸収波長の濃度依存性 a) クロロホルム溶液, b) THF 溶液

クロロホルム溶液では濃度増加に伴い、吸収の長波長シフトが観測された。分子が溶液中で会合体を形成する場合、会合体の吸収波長が単量体のそれよりも長波長シフトするか短波長シフトするかは、その会合様式に依存する (Fig. 3-5-8)。したがってクロロホルム中で **2c** は、分子が横へずれながら積層した J 会合体を形成していると思われる。



**Fig. 3-5-8** H 会合体と J 会合体、その吸収波長

$\epsilon_m$ を単量体のモル吸光係数、 $\epsilon_a$ を会合体のモル吸光係数として以下の式に従い、会合定数  $K_a$ を見積もった (Fig. 3-5-9)。その結果、クロロホルム中における会合定数は  $K_a \doteq 6.7 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  であった。一方 THF 溶液では、クロロホルム溶液と同じ濃度範囲では特に吸収波長のシフトは確認できなかった。したがって、THF 中とクロロホルム中では **2c** は異なった会合状態にあることが示唆される。VPO の結果と合わせると、クロロホルム中では **2c** は積層した会合状態をとり、THF 中では積層していない状態で存在していることが考えられる。



**Fig. 3-5-9** クロロホルム溶液中での会合定数

### 3-5-4 酸化還元特性

次に **2c** の酸化還元特性を調べるため、サイクリックボルタンメトリー(CV)にて電気化学的酸化を試みた。比較のために TTF ジエステル体 **11c** についても測定した。

まず、TTF ジエステル体 **11c** では Fig. 3-5-10b に示すように 1 電子 2 段階の可逆的な酸化還元波が観測された。一方、今回合成した **2c** も同様に 1 電子 2 段階の可逆的な酸化還元波が観測された (Fig. 3-5-10a)。したがって、水素結合を介して電荷が相互作用しているのではなく、Scheme 3-5-1 に示すように TTF 部位が独立に酸化還元していると考えられる。**2c** の酸化還元電位は **11c** に比べて、第一酸化電位で 0.03 V、第二酸化電位で 0.04 V 正側へシフトしている。これは電子吸引性のあるピリダジンジオール部位が縮環することで、TTF のドナー性が若干低下したためではないかと考えられる。また、第一酸化電位と第二酸化電位の差は両者ともに約 0.3 V であり、置換基の変化によるカチオンラジカル種の安定化等は特にみられない。

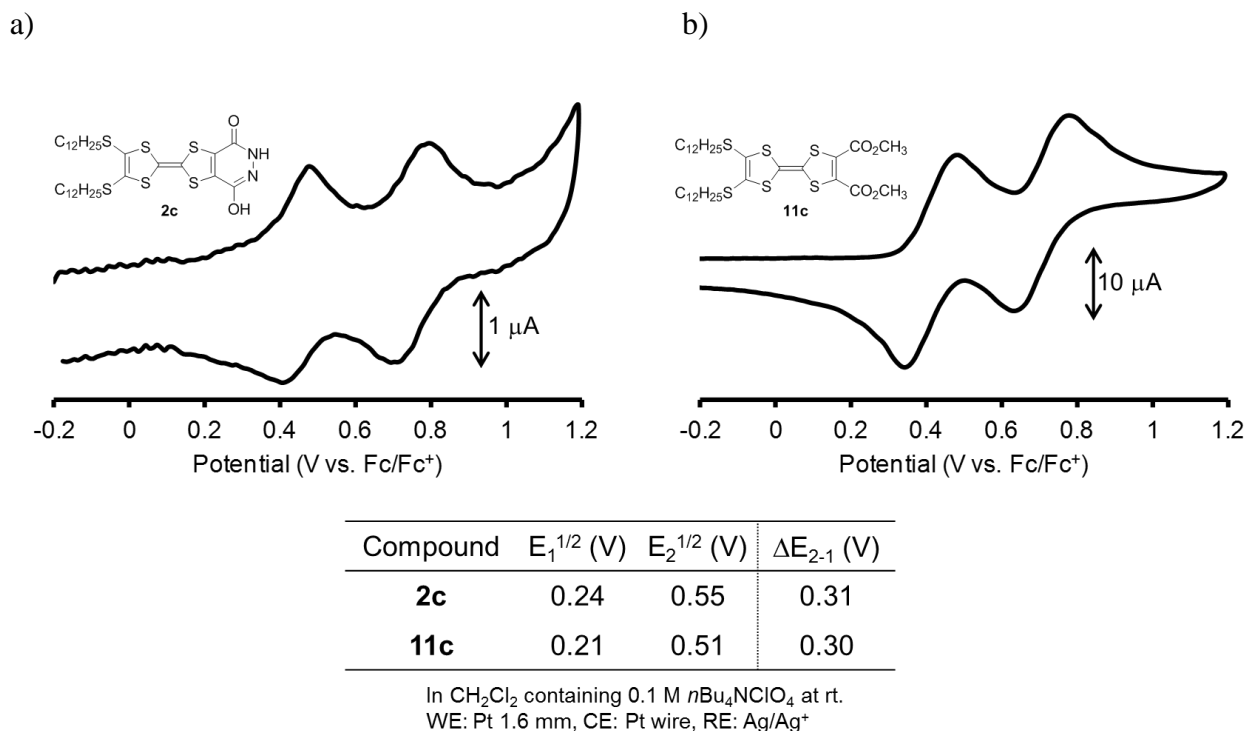
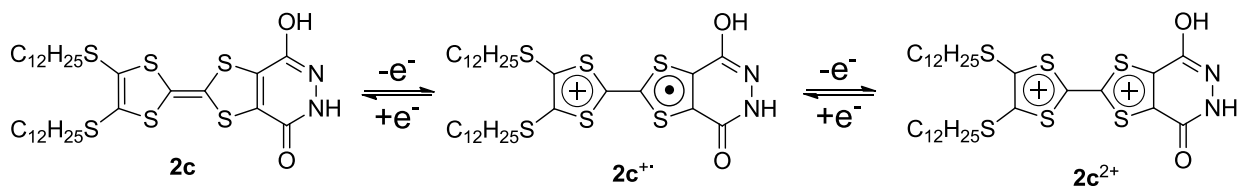


Fig. 3-5-10 サイクリックボルタモグラム a) **2c**, b) **11c**



Scheme 3-5-1 **2c** の酸化還元プロセス



### 3-5-5 ナノ構造の構築

**2c** はナノ~マイクロスケールのファイバーを形成することもわかった。**2c** の 0.5 M THF 溶液または 1,4-ジオキサン溶液を調整した後、溶媒と同量の水を加えしばらく静置すると、溶液が徐々に懸濁していき最終的には Fig. 3-5-11 のように繊維状固体が析出してきた。興味深いことに THF 溶液、1,4-ジオキサン溶液は共に黄色であるにも関わらず、析出したファイバーは THF-水系では橙色、1,4-ジオキサン-水系では赤色と色が異なっていた。これらファイバーを SEM で観察すると THF-水系ファイバーの方がサイズは大きくより結晶性も高いことがわかった。写真よりファイバーのおおよその幅を計算すると、THF-水系は 2~4  $\mu\text{m}$ 、1,4-ジオキサン-水系は 300~500 nm であった。幾つかの溶媒でナノ構造の作成を検討した結果を Table 3-5-6 に示す。

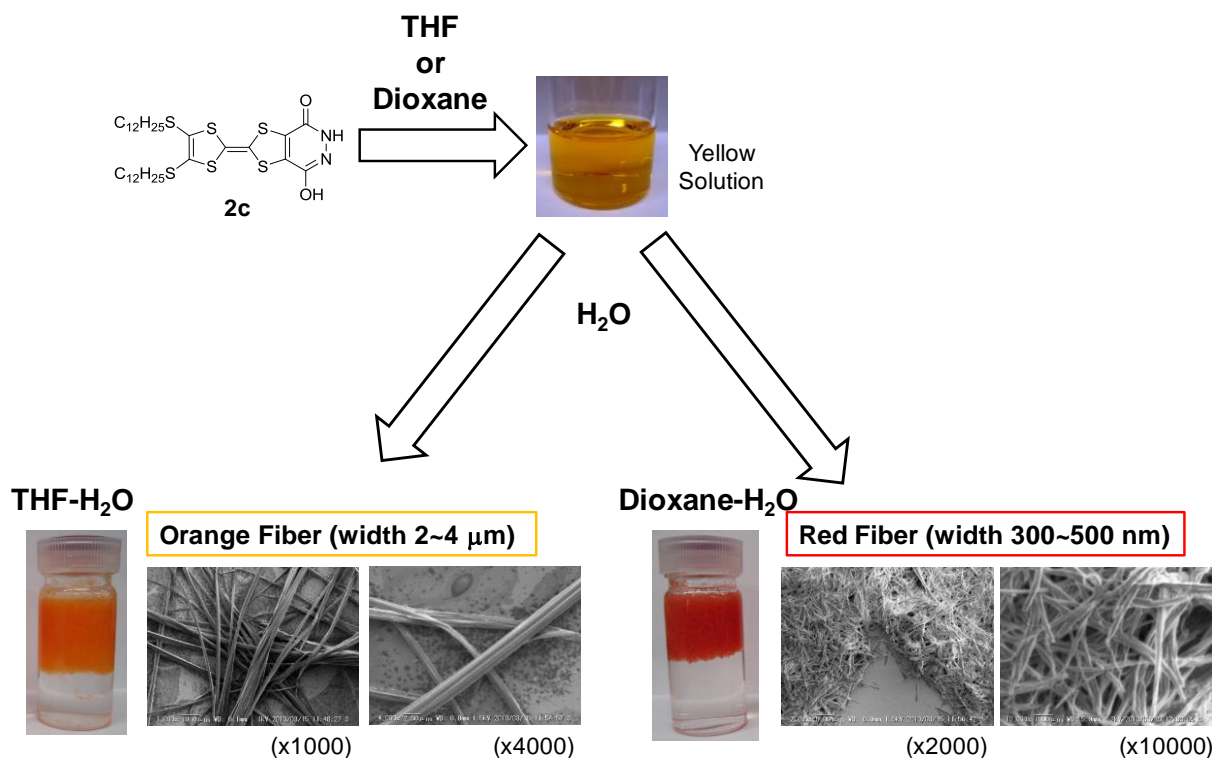
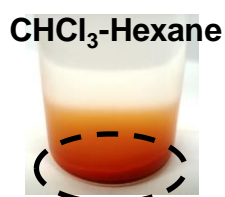


Fig. 3-5-11 ファイバー作成と SEM 画像



**Fig. 3-5-12** 低極性溶媒を用いた場合

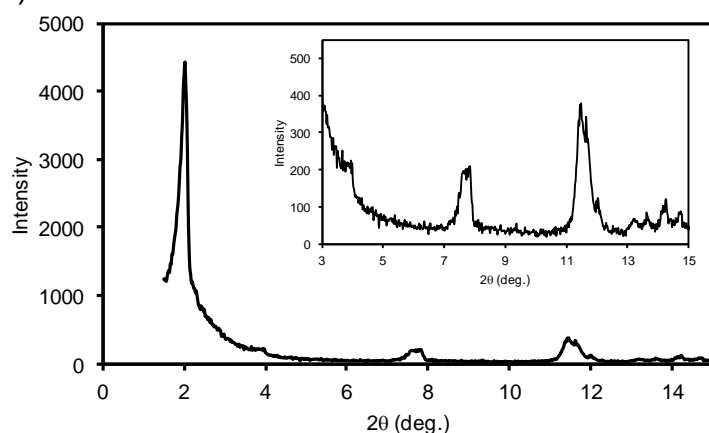
**Table 3-5-6** ナノ構造作成検討

Solvents	Poor solvents	Results
THF	Water	Orange fiber
DMSO	-	Yellow~Orange fiber
EtOH	Water	Orange fiber
CHCl <sub>3</sub>	Hexane	Orange~Red powder
DMF	Water	Red fiber
NMP	Water	Yellow~Orange fiber
Benzene	Hexane	Orange~Red powder
Toluene	Hexane	Orange~Red powder
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	Orange~Red powder
Et <sub>2</sub> O	Hexane	Orange~Red powder
AcOEt	-	Orange~Red powder
1,4-dioxane	Water	Red fiber
CS <sub>2</sub>	Hexane	Orange~Red powder
Cyclohexane	-	Orange~Red powder

クロロホルム-ヘキサンのような極性の低い溶媒同士ではファイバーが析出せず、Fig. 3-5-12のように赤い粉末が沈殿するだけであった。一方、極性の高い溶媒に溶かした後に水を加えると繊維状の固体が析出する傾向にある。

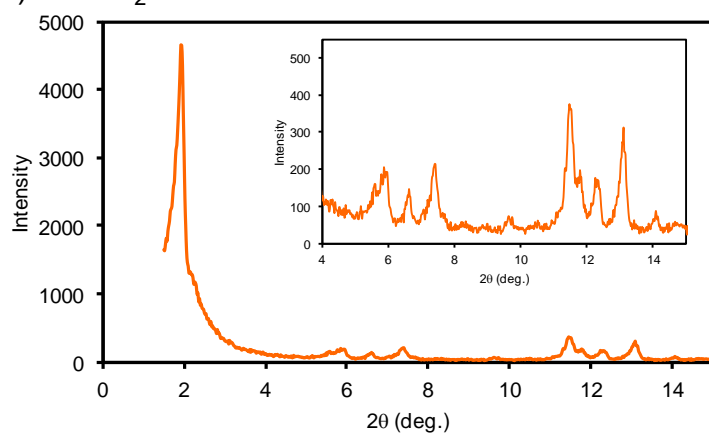
得られたファイバーの内部構造に関する知見を得るために、**2c**, THF-水ファイバー、ジオキサン-水ファイバーの XRD を測定した (Fig. 3-5-13)。

a) **2c**



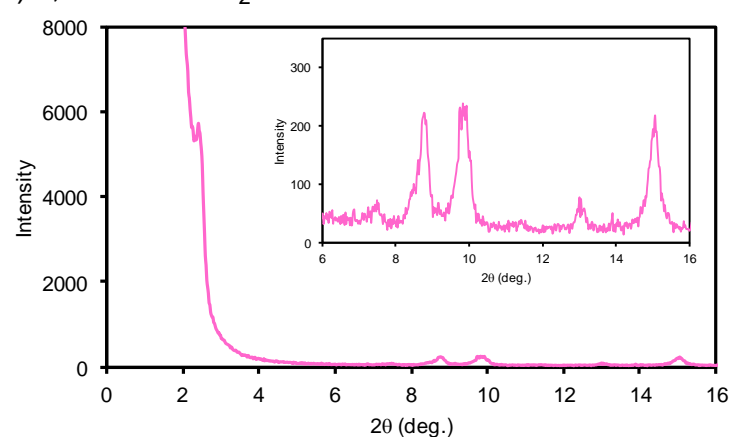
(hkl)	2θ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
(1 0 0)	2.02	43.7	43.7
(2 0 0)	4.00	22.1	21.9
(4 0 0)	7.72	11.4	10.9
	11.5	7.70	
	11.6	7.60	

b) THF-H<sub>2</sub>O fiber



(hkl)	2θ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
(1 0 0)	1.92	46.0	46.0
(3 0 0)	5.90	15.0	15.3
	6.62	13.3	
(4 0 0)	7.40	11.9	11.5
(6 0 0)	11.5	7.70	7.67
	11.8	7.49	
	12.3	7.18	
(7 0 0)	13.1	6.74	6.57

c) 1,4-dioxane-H<sub>2</sub>O fiber



(hkl)	2θ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
(1 0 0)	2.40	36.8	36.8
	7.42	11.9	
	8.76	10.1	
(4 0 0)	9.82	9.00	9.20
	13.0	6.80	
	15.1	5.88	

Fig. 3-5-13 **2c** 及びナノ構造体の粉末 X 線構造解析

この結果より、**2c** とファイバーはともにラメラ構造をとっていることがわかった。また、集積構造のサイズはジオキサン-水系 < **2c** < THF-水系の順に大きい。いずれの回折結果も分子長（約 2.8 nm）より大きな繰り返しパターンを示しており、単位格子内に 2 分子以上が存在することが示唆される。またトリゴナルやヘキサゴナルに帰属されるような回

折パターンは存在しないので、これらファイバーは単量体あるいは二量体のスタックによって構成されている可能性が高い。

**2c** は自己会合することでナノ構造体を形成する性質を示したが、**2c** のクロロホルム溶液或いは THF 溶液へジアミンを過剰量加えることでも、黄色繊維状固体が析出することがわかった。それぞれの溶液にジアミンを添加すると、溶液の色が直ちに明るい黄色へ変化し、そのまま数時間静置すると沈殿物が析出した(Fig. 3-5-14)。

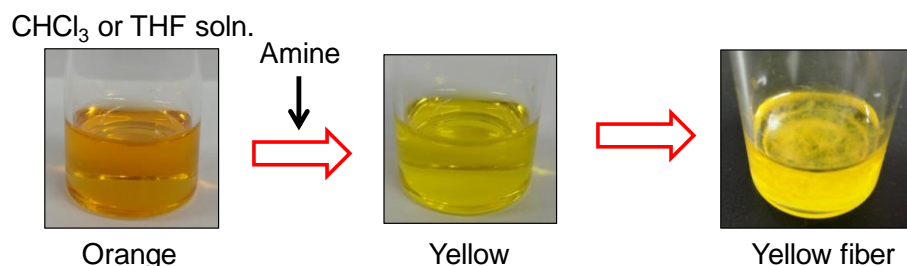


Fig. 3-5-14 アミン添加とファイバー析出

**2c** のクロロホルム溶液にアミンを添加した際の吸収スペクトルの変化を Fig. 3-5-15 に示す。アミンを添加すると最長吸収帯が短波長シフトした。ピリダジンジオールは塩基性条件下、求電子試薬と反応することが知られており、故に今回の場合もジアミンが塩基として反応したことで短波長シフトが起こったと思われる。トリエチルミンを加えた場合も同様の色の変化を確認した。また、アミンを添加後は最長吸収帯が THF 溶液のそれと類似しているので、アミンを添加したことでクロロホルム溶液中における **2c** の J 会合は崩されていると思われる。

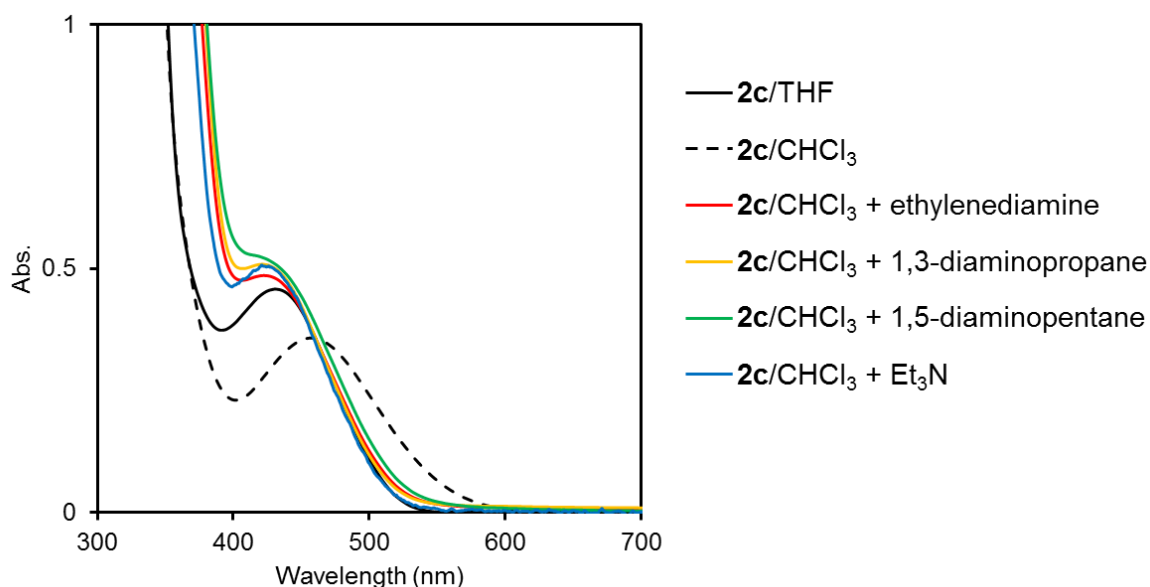
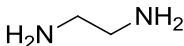
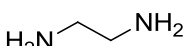
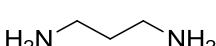
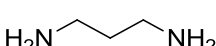
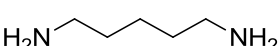
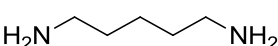
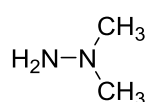
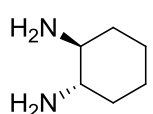


Fig. 3-5-15 アミン添加前後の **2c** の吸収スペクトル変化

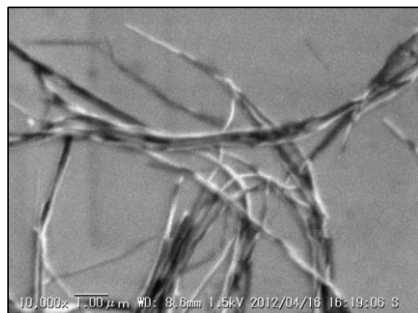
また、加えるジアミンの種類によって、得られるナノ構造のモルフォロジーやそのサイズが異なることもわかった(Table 3-5-7)。各種ナノ構造体の SEM 画像を Fig. 3-5-16 にまとめた。ナノ構造体が形成したのは、ジアミノアルカンの場合のみであり、1,1-ジメチルヒドラジン(Entry 7)やトリエチルアミン(Entry 8)、ジアミノシクロヘキサン(Entry 9)では沈殿は析出しなかった。

**Table 3-5-7** アミン添加で得られる構造体 <sup>a</sup>

Entry	Amines	Solvents	Morphology	Composition ratio <sup>c</sup> ( <b>2c</b> :amine)
1		CHCl <sub>3</sub>	fiber	1:1
2		THF	tape-like fiber	2:3
3		CHCl <sub>3</sub>	fiber	2:1
4		THF	fiber	1:1
5		CHCl <sub>3</sub>	rod	1:1
6		THF	rod	1:1
7		CHCl <sub>3</sub>	n.d. <sup>b</sup>	-
8	Et <sub>3</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	n.d. <sup>b</sup>	-
9		CHCl <sub>3</sub>	n.d. <sup>b</sup>	-

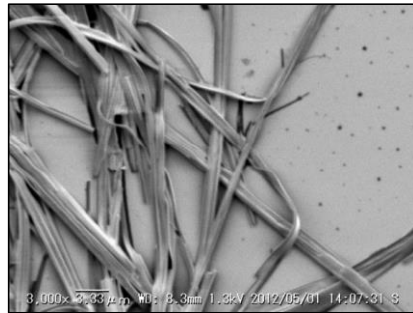
<sup>a</sup>Excessive amounts of amines were added into the solution of **2c** (1.0 mM) at rt. <sup>b</sup>No precipitation was obtained from the solution. <sup>c</sup>The ratio of **2c** and amine was estimated from elemental analysis.

a) Table 2-6, Entry 1  
**2c** / CHCl<sub>3</sub> + ethylenediamine



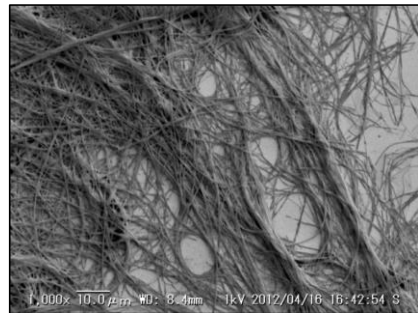
x 10000  
 width 150 ~ 300 nm

b) Table 2-6, Entry 2  
**2c** / THF + ethylenediamine



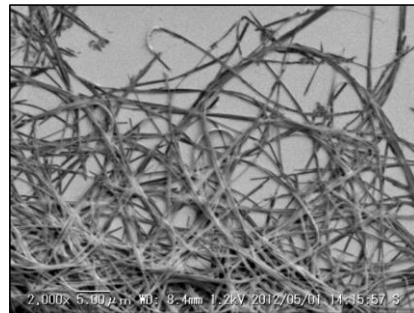
x 3000  
 width 1.3 ~ 1.6 μm

c) Table 2-6, Entry 3  
**2c** / CHCl<sub>3</sub> + 1,3-diaminopropane



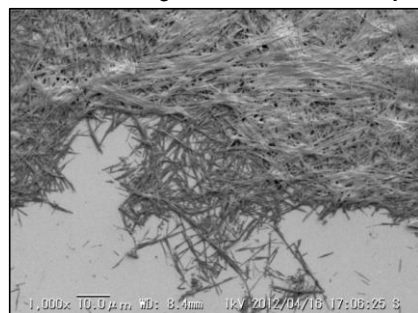
x 1000  
 width 150 ~ 300 nm

d) Table 2-6, Entry 4  
**2c** / THF + 1,3-diaminopropane



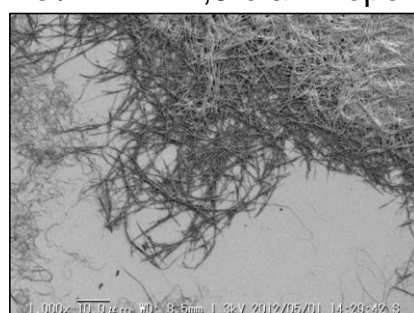
x 2000  
 width 200 ~ 400 nm

e) Table 2-6, Entry 5  
**2c** / CHCl<sub>3</sub> + 1,5-diaminopentane



x 1000  
 width 150 ~ 300 nm

f) Table 2-6, Entry 6  
**2c** / THF + 1,5-diaminopentane



x 1000  
 width 150 ~ 300 nm

**Fig. 3-5-16** ジアミン添加ファイバーの SEM 画像

まずクロロホルム溶液へエチレンジアミンを添加すると、幅約 150-300 nm のナノファイバーが得られた(Table 3-5-7, Entry 1)。THF 溶液へエチレンジアミンを加えると、クロロホルム溶液の場合と異なり、テープ状の幅広いファイバー(1.3-1.6  $\mu\text{m}$ )が得られた(Table 3-5-7, Entry 2)。

次に 1,3-ジアミノプロパンを加えた際は、クロロホルム溶液、THF 溶液ともに幅数百 nm サイズのナノファイバーが析出した(Table 3-5-7, Entry 3, 4)。これらファイバーはエチレンジアミンから得られたファイバーよりも、細長く滑らかな形状であるのが特徴である。

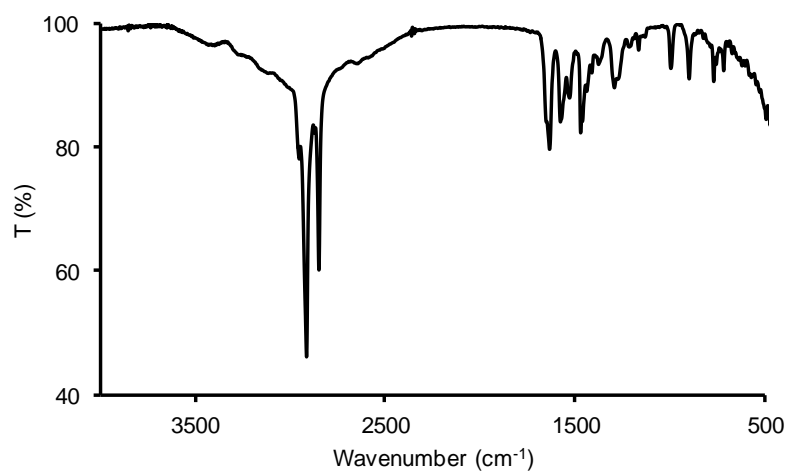
一方、1,5-ジアミノペンタンを加えると、幅 150-300 nm のロッド状の構造体が析出した(Table 3-5-7, Entry 5, 6)。

それぞれのナノ構造体を真空乾燥し、KBr ペレットを作製して IR スペクトルを測定した (Fig. 3-5-17)。ナノ構造体の  $\nu_{\text{C=O}}$  (1623-1648  $\text{cm}^{-1}$ ) と  $\nu_{\text{C=N}}$  (1508-1567  $\text{cm}^{-1}$ ) に相当するバンドが、**2c** の粉末( $\nu_{\text{C=O}}$  = 1652, 1634  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$  = 1577, 1529  $\text{cm}^{-1}$ ) よりもそれぞれ低波数シフトしていた。ファイバー内における正確な構造は明らかではないが、ジアミンが **2c** 同士間の水素結合に入り込み、集積構造を形成していると思われる。XRD の結果も、結晶性があまり高くない構造故に明確な繰り返しパターンは見られないものの、全て **2c** 単独とは異なっていた (Fig. 3-5-18)。したがって、ナノ構造体内部では **2c** は **2c** 単独の状体とは異なる集積構造を形成していると言える。

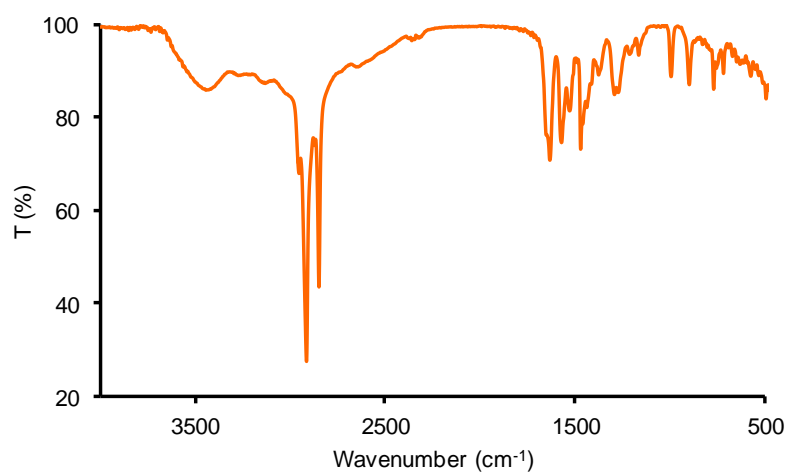
以上のように **2c** は、長鎖アルキル基、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用及び相補的な水素結合を介して、単純に溶媒の組み合わせからもナノ構造を構築できることがわかった。更にはジアミンという添加剤を加えることによって、よりバリエーションに富んだナノ構造の作製も可能である。

**Fig. 3-5-17 2c** 及び各ファイバーの FT-IR スペクトル

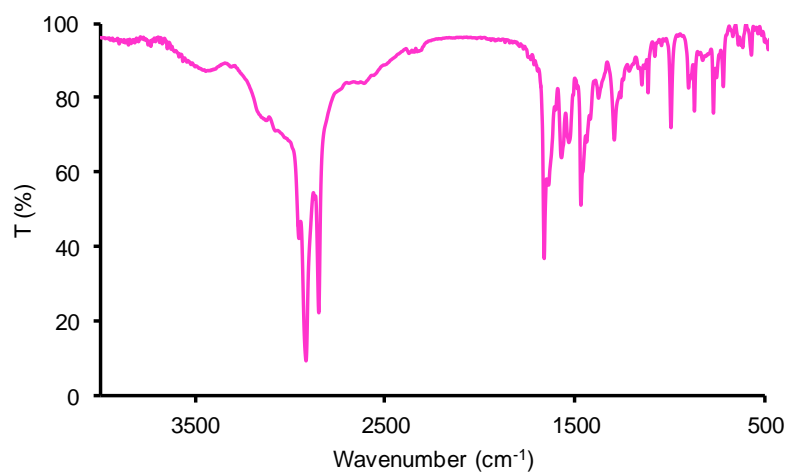
a) **2c**



b) THF-H<sub>2</sub>O fiber

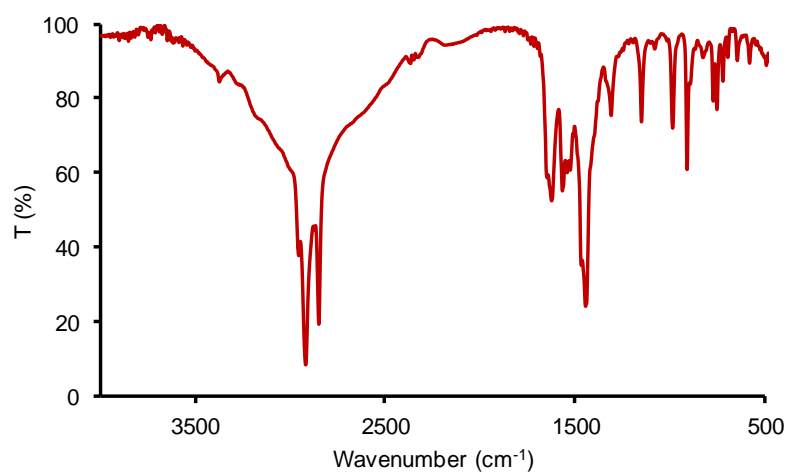


c) 1,4-dioxane-H<sub>2</sub>O fiber

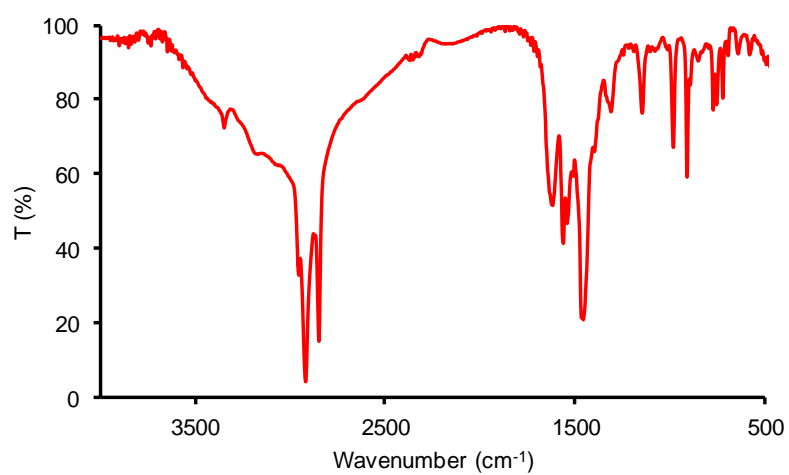




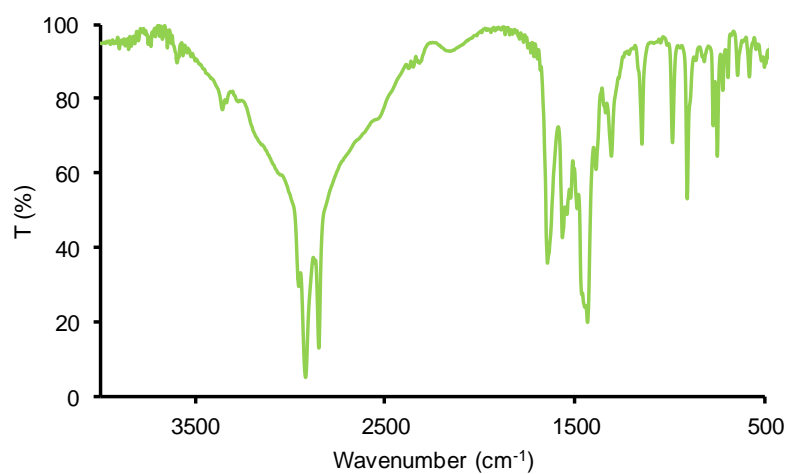
d)  $\text{CHCl}_3$  soln. + ethylenediamine fiber



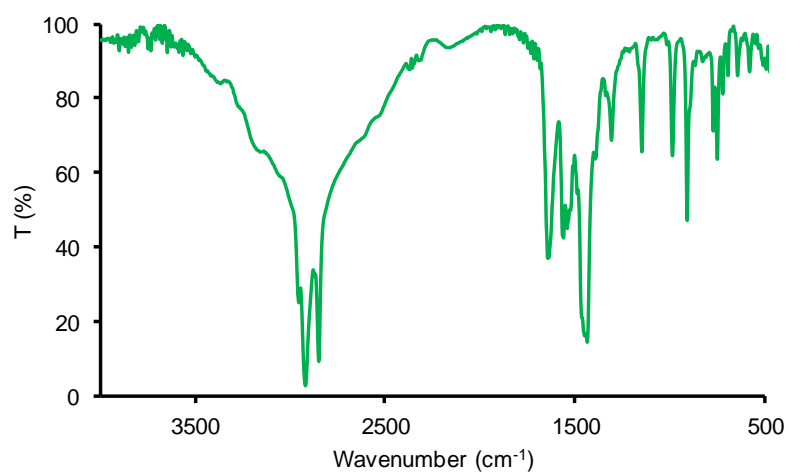
e) THF soln. + ethylenediamine fiber



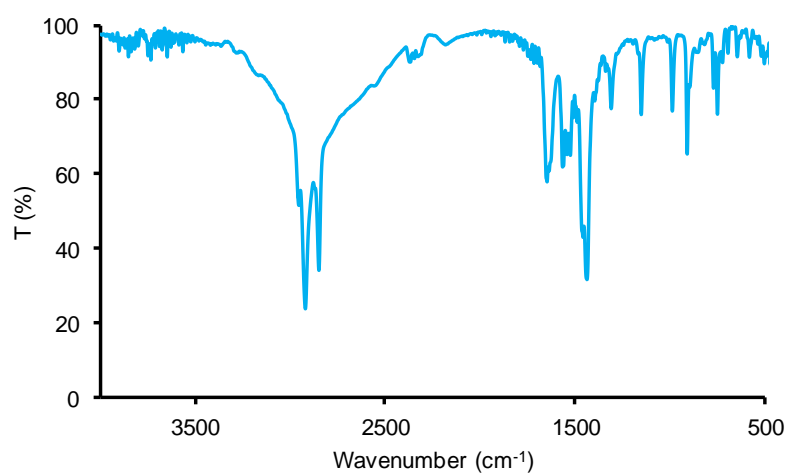
f)  $\text{CHCl}_3$  soln. + 1,3-diaminopropane fiber



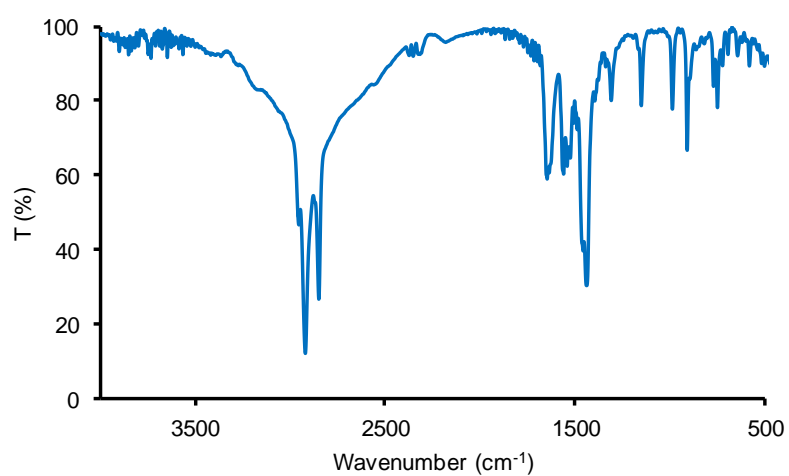
g) THF soln. + 1,3-diaminopropane fiber



h) CHCl<sub>3</sub> soln. + 1,5-diaminopentane rod

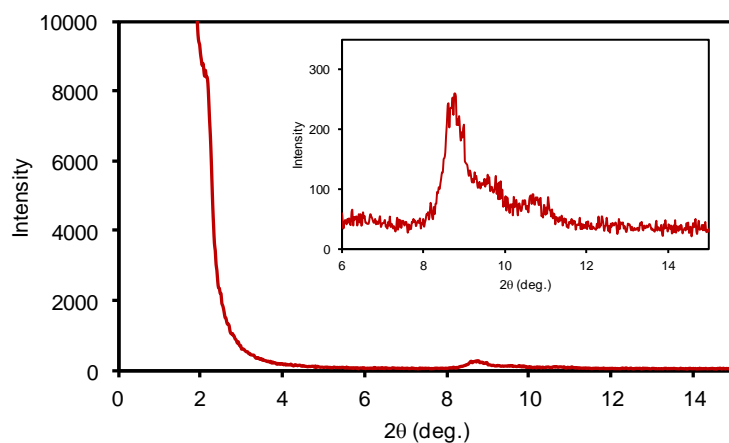


i) THF soln. + 1,5-diaminopentane rod



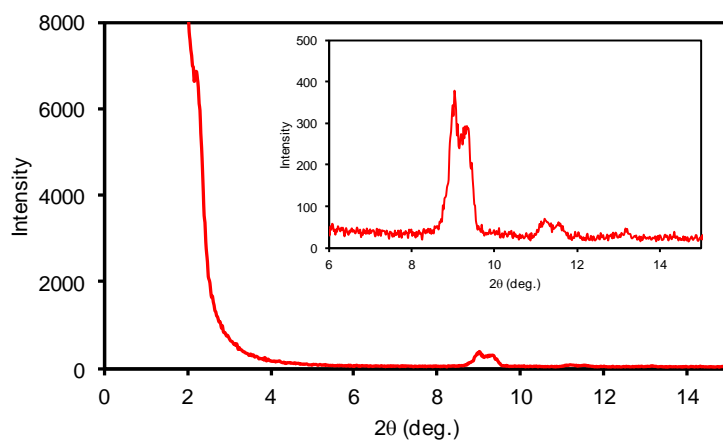
**Fig. 3-5-18** ジアミン添加で得られたファイバーの XRD パターン

a)  $\text{CHCl}_3$  soln. + ethylenediamine fiber



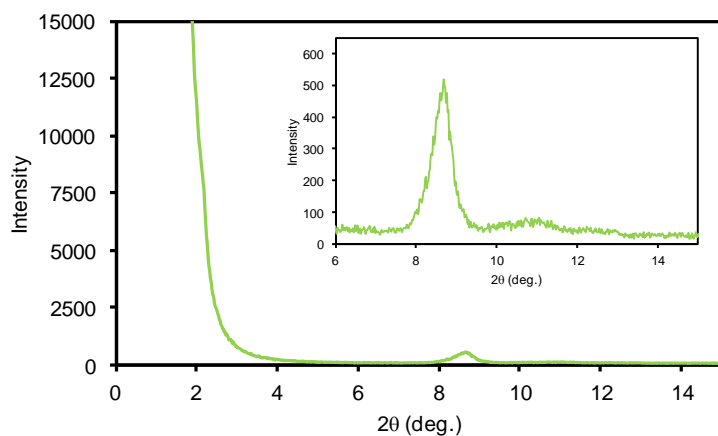
$(hkl)$	$2\theta$ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
(1 0 0)	2.16	40.9	40.9
(4 0 0)	8.70	10.2	10.2
(5 0 0)	9.76	9.05	
	10.7	8.29	8.18

b) THF soln. + ethylenediamine fiber



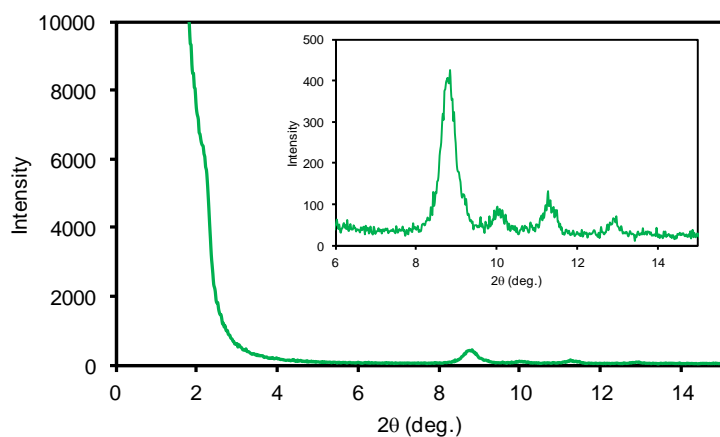
$(hkl)$	$2\theta$ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
(1 0 0)	2.22	39.8	39.8
(4 0 0)	9.02	9.80	9.94
	9.28	9.52	
(5 0 0)	11.2	7.88	7.95
	11.5	7.66	
	15.9	5.57	

c)  $\text{CHCl}_3$  soln. + 1,3-diaminopropane fiber



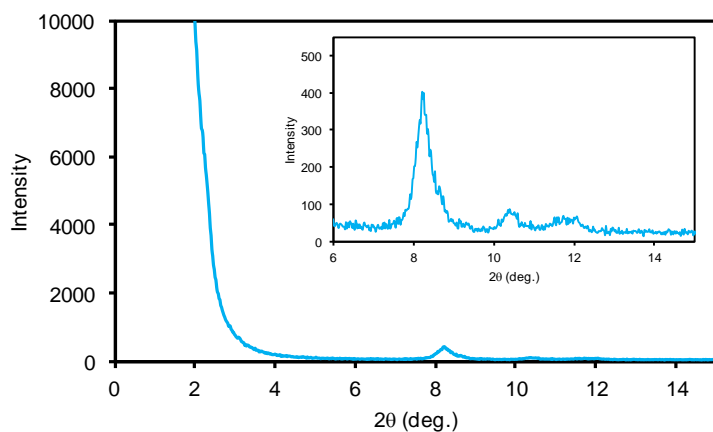
$(hkl)$	$2\theta$ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
(1 0 0)	2.18	40.5	40.5
(4 0 0)	8.66	10.2	10.1

d) THF soln. + 1,3-diaminopropane fiber



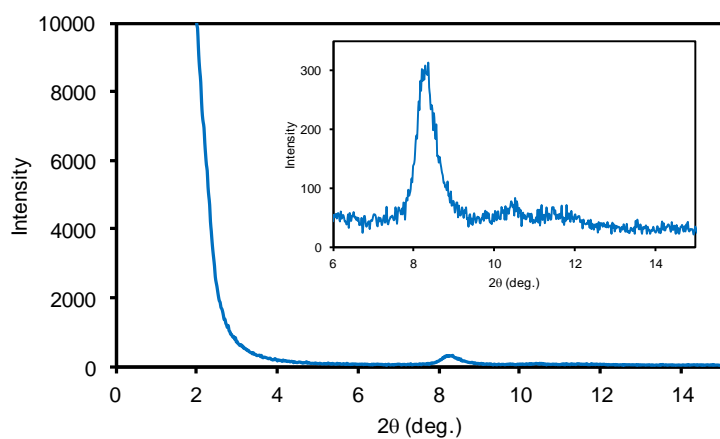
$(hkl)$	$2\theta$ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
(1 0 0)	2.22	39.8	39.8
(4 0 0)	8.74	10.1	9.94
	10.0	8.84	
(5 0 0)	11.3	7.85	9.95
	12.9	6.87	

e)  $\text{CHCl}_3$  soln. + 1,5-diaminopentane rod



$(hkl)$	$2\theta$ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
	8.20	10.8	
	10.4	8.52	
	11.8	7.48	

f) THF soln. + 1,5-diaminopentane rod

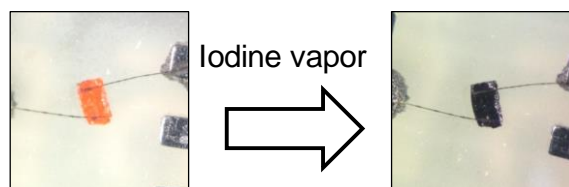


$(hkl)$	$2\theta$ (deg.)	observed $d_{hkl}$ (Å)	calculated $d_{hkl}$ (Å)
	8.26	10.7	
	10.5	8.42	

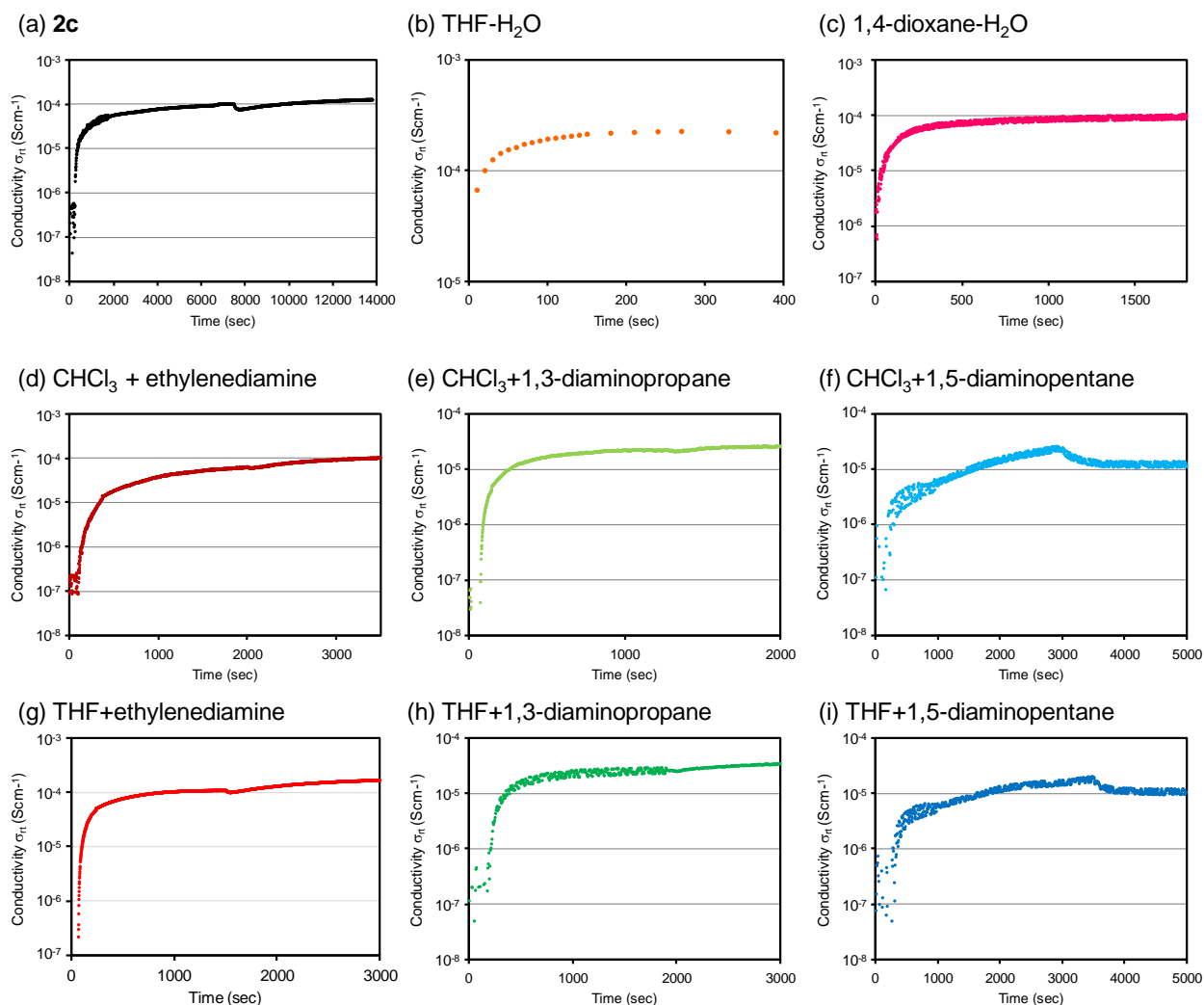
### 3-5-8 電気伝導度測定

**2c** 及び得られたファイバーの電気伝導度を測定した。試料に 80 MPa の圧力を約 5 分間かけて、ペレットを作製した。そのペレットに金線を配し基板に取り付けて、室温下での電気抵抗値を測定、電気伝導度を算出した (Fig. 3-5-19)。

中性状態ではいずれも電気伝導度は  $10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$  以下であったので絶縁体であることがわかった。このペレットをヨウ素の蒸気にさらすことで抵抗値の減少が見られた (Fig. 3-5-20)。蒸気に曝して定常状態に達した後、その電気伝導度を算出した (Table 3-5-8)。



**Fig. 3-5-19** ヨウ素ドーピングに伴うペレットの色変化



**Fig. 3-5-20** 各ナノ構造体のヨウ素ドーピングに伴う電気伝導度の変化

**Table 3-5-8** ナノ構造体の電気伝導度

Entry	Samples	Morphology	$\sigma_{\text{rt}}$ (Scm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\text{rt}}$ (Scm <sup>-1</sup> ) under I <sub>2</sub> vapor
1	<b>2c</b>	powder	< 10 <sup>-9</sup>	1.2 x 10 <sup>-4</sup>
2	THF-H <sub>2</sub> O	fiber	< 10 <sup>-9</sup>	2.3 x 10 <sup>-4</sup>
3	1,4-dioxane-H <sub>2</sub> O	fiber	< 10 <sup>-9</sup>	1.0 x 10 <sup>-4</sup>
4	CHCl <sub>3</sub> +ethylenediamine	fiber	< 10 <sup>-9</sup>	1.0 x 10 <sup>-4</sup>
5	THF+ethylenediamine	tape-like fiber	< 10 <sup>-9</sup>	1.7 x 10 <sup>-4</sup>
6	CHCl <sub>3</sub> +1,3-diaminopropane	fiber	< 10 <sup>-9</sup>	2.6 x 10 <sup>-5</sup>
7	THF+1,3-diaminopropane	fiber	< 10 <sup>-9</sup>	3.3 x 10 <sup>-5</sup>
8	CHCl <sub>3</sub> +1,5-diaminopentane	rod	< 10 <sup>-9</sup>	1.5 x 10 <sup>-5</sup>
9	THF+1,5-diaminopentane	rod	< 10 <sup>-9</sup>	1.5 x 10 <sup>-5</sup>
10	<b>11c</b>	fiber	< 10 <sup>-9</sup>	2.0 x 10 <sup>-5</sup>

いずれの値も、これまでに合成された TTF 誘導体からなるファイバーの電気伝導度と同等のものであった。しかしながら、ほとんどのサンプルで前駆体 TTF ジエステル体 **11c** よりも同等以上の結果を示しており、超分子的な集積構造が電荷の輸送に寄与していることがうかがえる。伝導度が一定になった後サンプルを観察すると、黒色のペレットになっており TTF カチオンラジカルが生成していると考えられる。これを大気中に放置しておくと、Entry 1-3 に関しては、ヨウ素が脱離し再び赤色のペレットへ戻ることを確認した。一方、Entry 4-9 のジアミン添加で得られたファイバーは大気中に放置しても黒色のままであり、伝導度に関しても顕著な減少は確認できなかった。

### 3-6 第3章のまとめ

- ・メチルチオ基を有するピリダジンジオール縮環 TTF **2a** を新規に合成した。この TTF **2a** は多点水素結合に起因する多様な擬モルフォロジーを示すことがわかった。

- ・反応溶液中に存在する溶媒が取り込まれ、ダブルカラム構造の結晶 Crystal **I** が生成した。Crystal **I** 中ではヒドラジンがカラム構造の維持に関与している。

- ・Crystal **I** 中の溶媒を脱離させると、カラム構造が崩壊し、TTF **2a** のみから成るトリマー構造へ再配列した。再結晶することでトリマー結晶の Crystal **II** や、Crystal **I** と **II** の中間的な構造を持つ結晶 Crystal **II-2** が得られた。

- ・TTF **2a** は DMSO 溶液中で非常に強く会合しており、その会合定数は  $K_a = 2.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  にもなった。一方、Crystal **I** は DMSO 溶液中では単量体で存在していることが思われ、溶液中に存在するヒドラジンが TTF **1** 同士の会合を妨げていることが示唆された。

- ・Crystal **I** の溶液はゲル化することがわかり、またヒドラジンの存在がゲル化の鍵となっていることが明らかとなった。

- ・ゲルが結晶へと転移する現象が観測された。得られた結晶 Crystal **III** 及び **IV** 中にもヒドラジンが存在しており、構造維持に関与していた。また、ゲル-結晶転移を用いて一部の擬モルフォロジーを制御することに成功した。

- ・ヨウ素ドーピング下で電気伝導度を測定したところ、中程度から比較的良好な値を示した。ヒドラジンとの水素結合から形成されるカラム構造が良い伝導パスになっていることが示唆された。

- ・長鎖アルキルチオ基を有するピリダジンジオール縮環 TTF **2c-d** を新規に合成した。

- ・**2c** は分子内電荷移動が寄与した顕著な負のソルバトクロミズムを示した。

- ・VPO、VT-NMR、UV-Vis スペクトルの結果より、溶液中で水素結合を介した会合状態をとっていること、溶媒によりその会合状態が異なっていることが示唆された。

- ・適当な溶媒を用いることでマイクロスケールのファイバー、更にはナノスケールのファイバーをも作成することができ、興味深いことに2種類のファイバーの色は異なっていた。

- ・更に溶液へジアミノアルカンを添加することで、上記とは別の集積構造を有するナノ構造体も得られることがわかった。添加するジアミノアルカンの長さを変えるだけで、様々な種類のソフトマテリアルを作製することが出来る。ナノ構造体のモルフォロジーや物性を変えるために、置換基の種類やアルキル基の長さを変えるというような分子設計の段階まで立ち戻る必要がない。

- ・各ファイバーは中性状態では絶縁体であるが、ヨウ素蒸気に曝すことで伝導性を示した。その伝導度は  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  と中程度の値である。

### 3-7 参考文献

- 1) J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry –Second Edition–*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2009**.
- 2) J.-M. Lehn 著, 竹内敬人訳, レーン超分子化学, 化学同人, **1997**.
- 3) 有賀克彦, 国武豊喜, 超分子化学への展開, 岩波書店, **2000**.
- 4) 中嶋直敏, 超分子科学-ナノ材料創製に向けて, 化学同人, **2004**.
- 5) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science*, **2004**, *304*, 1481.
- 6) 伊與田正彦, 材料有機化学, 朝倉書店, **2001**.
- 7) 西尾元宏, 新版 有機化学のための分子間力入門, 講談社サイエンティフィク, **2008**.
- 8) 大橋裕二, 結晶化学 基礎から最先端まで, 裳華房, **2014**.
- 9) J. Yamada, T. Sugimoto, *TTF Chemistry: Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, KODANSHA, Springer, **2004**.
- 10) J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- 11) I. Doi, E. Miyazaki, K. Takimiya, Y. Kunugi, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5230.
- 12) Y. Hou, Y. Chen, Q. Liu, M. Yang, X. Wan, S. Yin, A. Yu, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3114.
- 13) K. Bechgaard, D. Jérôme, *Sci. Am.* **1982**, *247*, 50.
- 14) M. Hasegawa, H. Enozawa, Y. Kawabata, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3072.
- 15) H. Enozawa, M. Hasegawa, D. Takamatsu, K. Fukui, M. Iyoda, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1917.
- 16) S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, M. Kusunoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8604.
- 17) T. Murata, Y. Morita, Y. Yakiyama, K. Fukui, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, **2007**, *129*, 10837.
- 18) S. Ahn, Y. Kim, S. Beck, S. Ishimoto, H. Enozawa, E. Isomura, M. Hasegawa, M. Iyoda, Y. Park, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10817.
- 19) O. Neilands, S. Belyakov, V. Tilika, A. Edžina, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 325.
- 20) X.-J. Wang, L.-B. Xing, F. Wang, G.-X. Wang, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Langmuir*, **2011**, *27*, 8665.
- 21) K.-D. Zhang, G.-T. Wang, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Langmuir Lett.* **2010**, *26*, 6878.
- 22) J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383.
- 23) 松岡正邦監修, 結晶多形の基礎と応用 Base & Application of Polymorphic Crystals, シーエムシー出版, **2010**.
- 24) D. Braga, S. d'Agostino, E. D'Amen, F. Grepioni, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5154.
- 25) A. L. Grzesiak, M. Lang, K. Kim, A. J. Matzger, *J. Pharm. Sci.* **2003**, *92*, 2260.
- 26) L. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1257.
- 27) Y. Diao, K. E. Whaley, M. E. Helgeson, M. A. Woldeyes, P. S. Doyle, A. S. Myerson, T. A. Hatton, B. L. Trout, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 673.



- 28) M. Suárez, J.-M. Lehn, S. C. Zimmerman, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9526.
- 29) R. C. Howell, S. H. Edwards, A. S. Gajadhar-Plummer, I. A. Kahwa, G. L. McPherson, J. T. Mague, A. J. P. White, D. J. Williams, *Molecules*, **2003**, *8*, 565.
- 30) H. H. Padies, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1027.
- 31) A. Mourran, U. Ziener, M. Möller, M. Suarez, J.-M. Lehn, *Langmuir*, **2006**, *22*, 7579.
- 32) T. Kaseyama, S. Furumi, X. Zhang, K. Tanaka, M. Takeuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3684.
- 33) N. Zhang, B. Li, C. Ma, T. Chen, Y. Kan, B. Yin, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 1782.
- 34) N. Zhang, H. Li, G. Sun, K. Zhong, B. Yin, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5100.
- 35) M. Hasegawa, *Construction of Supramolecular Structures Using  $\pi$ -Extended Tetrathiafulvalene Oligomers*, Tokyo Metropolitan University, **2004**, Tokyo, Japan
- 36) Y. Kobayashi, M. Hasegawa, H. Enozawa, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 720-721.
- 37) H. Becker, S. B. King, M. Taniguchi, K. P. M. Vanhessche, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3940.
- 38) Silverstein, Webster, Kiemle 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘訳, 有機化合物のスペクトルによる同定法-MS, IR, NMR の併用- 第7版, 東京化学同人, **2006**.



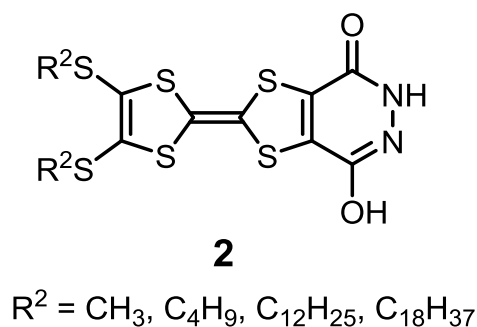
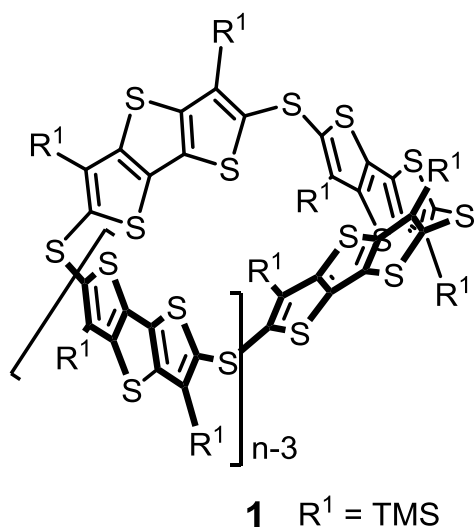
## 第4章 総括

酸化還元ユニットを三次元空間に導入することを目的として、ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンを硫黄原子で架橋した非平面型大環状分子チアカリックス[n]ジチエノチオフェン **1** 及び、容易に酸化還元が起きるテトラチアフルバレンに水素結合ユニットを導入したピリダジンジオール縮環型テトラチアフルバレン **2** を合成した。

チアカリックス[n]ジチエノチオフェン **1** に関しては、ワンポットかつ収率の良い優れた環化方法を見出した。電子スペクトルや電気化学的測定から、三次元空間に並んだ酸化還元ユニットの電子物性・酸化還元挙動を明らかにした。更にはフラーレン類に対して、稀有な包接挙動を示すことが明らかになった。

ピリダジンジオール縮環型 TTF **2** は、分子間相互作用により、溶液状態・固体状態において容易に自己会合や溶媒の包接を起こした。そうした会合体からは、様々な三次元構造を有したナノ構造体が形成した。一つの分子から、条件次第で多種多様なモルフォロジーのナノ構造体の構築が可能であり、TTF ユニットに由来する電気伝導性も示した。

いずれも優れた酸化還元能を有する分子で三次元構造体を駆逐することで、興味深い酸化還元特性や分子配列、会合挙動を発現させることが可能となった。





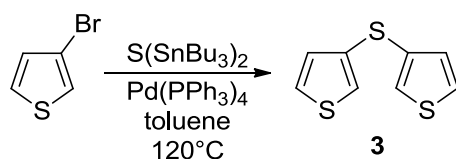
## 第5章 実験の部

### Materials and Methods

$^1\text{H}$  NMR 及び  $^{13}\text{C}$  NMR は Bruker AVANCE-II 600 (600 MHz for  $^1\text{H}$ , 150 MHz for  $^{13}\text{C}$ )、Bruker AVANCE-III 400 (400 MHz for  $^1\text{H}$ , 100 MHz for  $^{13}\text{C}$ )を使用して室温で測定し、内部標準には  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $\delta_{\text{H}} = 0.00$  ppm)を用いた。赤外吸収スペクトルは Jasco FT/IR-600 Spectrometer を使用した。紫外可視吸収スペクトルは Jasco V-560 UV/Vis Spectrometer と UV-3600 Plus Spectrometer を使用した。融点は Yanaco MICRO MELTING POINT APPARATUS で測定した。質量分析は HITACHI M-2500 double-focusing Mass Spectrometer (for EI), KRATOS AXIMA-CFR MALDI-TOF Mass Spectrometer (for LDI-TOF), Thermo Scientific, Exactive Plus Orbitrap Mass Spectrometer (for ESI, APCI)で行った。元素分析は Perkin Elmer PE 2400-II CHN/O analyzer を使用した。Raman スペクトル測定は ASCO NRS-7200 Laser Raman Spectrometer を使用した。CV 及び DPV 測定には Hokuto Denko HZ-5000 electrochemical analyzer と BAS Electrochemical Analyzer (Model 620B)を用いた。電気伝導度は Aglient 34410A 61/2 Digital Multimeter を使用して測定した抵抗値から算出した。光学顕微鏡は OLYMPUS BX51 を使用した。走査型電子顕微鏡は JEOL JSM-7500F-IA と KEYENCE VE-8800 microscope を使用した。DSC 測定は Rigaku Thermo Plus DSC-8230 を用いた。単結晶 X 線構造解析は Bruker Apex-II CCD diffractometer, Bruker D8 Venture Diffractometer System ( $\text{Mo-K}\alpha$  (0.71073 Å))を使用した。XRD 測定は Rigaku RINT-2100S X-ray Diffractometer で行った。VPO 測定には CORONA 117 Molecular Weight Apparatus を使用した。カラムクロマトグラフィーには Kanto chemical silica gel 60N, 60-210  $\mu\text{m}$  meshes を使用した。GPC は JAI の HPLC LC-918 を用いて行い、カラムは JAIGEL-1H-2H, 2H-2.5HH, 2.5HH-3HH の組み合わせを使った。全ての溶媒は事前に蒸留したものを使用した。全ての理論計算は Gaussian 09, Revision D.01 を使用し行った<sup>76)</sup>。

~第2章~

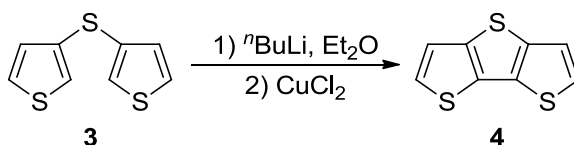
Synthesis of **3**<sup>57)</sup>



アルゴン雰囲気下、3-ブロモチオフェン(9.37 g, 57.5 mmol)、S(SnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (15.3 g, 25.0 mmol) のトルエン(100 mL)溶液に Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2.31 g, 2.00 mmol)を加え、120°C で14時間撹拌した。溶媒を減圧留去後、残渣にヘキサンを0°Cで加えた。橙色沈殿物をセライトろ過で除去し、ろ液を濃縮した。ジエチルエーテル、飽和フッ化カリウム水溶液を加え、室温下で終夜撹拌した。析出した白色固体をセライトろ過で取り除き、ろ液を飽和食塩水で洗浄後硫酸ナトリウムで乾燥した。濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、無色透明液体 **3** (3.85 g, 78%)を得た。

Data for **3**: colorless oil; MS (EI)  $m/z$  = 198 ( $M^+$ ); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.32 (dd,  $J$  = 3.0, 5.0 Hz, 2H), 7.18 (dd,  $J$  = 1.3, 3.0 Hz, 2H), 6.99 (dd,  $J$  = 1.3, 5.0 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 131.2, 130.0, 126.5, 124.7

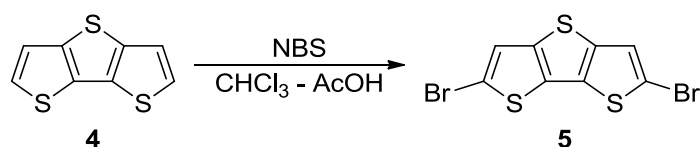
Synthesis of **4**<sup>58)</sup>



アルゴン雰囲気下、0°C で **3** (3.85 g, 19.4 mmol) のジエチルエーテル (40 mL)溶液に、<sup>n</sup>BuLi (25.9 mL, 42.3 mmol)を滴下した。反応溶液を40°Cで1時間還流させた後、塩化銅(II) (10.5 g, 77.7 mmol)を0°Cで加えた。反応混合物を室温下終夜撹拌した。反応を氷及び飽和塩化アンモニウム水溶液で止めた後、ジエチルエーテルを減圧留去した。それから、残渣にジクロロメタンを加え、セライトで不溶成分を取り除いた。ジクロロメタンで数回抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製した。冷やしたヘキサンで洗浄し、白色固体 **4** (1.57 g, 41% (lit.52%))を得た。

Data for **4**: white solid; MS (EI)  $m/z$  = 196 ( $M^+$ ), <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.35 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 2H), 7.28 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141.6, 130.9, 125.8, 120.8.

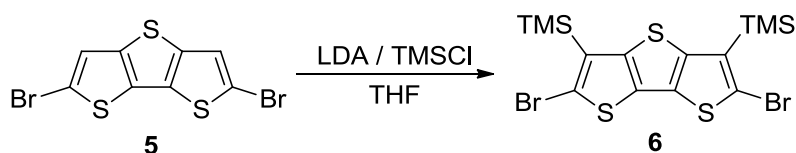
### Synthesis of **5**<sup>59)</sup>



**4** (1.37 g, 7.00 mmol) の クロロホルム (27 mL)-酢酸 (27 mL)混合溶液に、NBS (2.74 g, 15.4 mmol)を 0℃ で数回に分けて加えた。室温まで昇温後、混合物を 3 時間攪拌した。反応混合物を氷水で希釈後、水層をクロロホルムで数回抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)で精製した。ジクロロメタン-ヘキサンで再結晶し、薄い灰色固体 **5** (2.41 g, 97% (lit. 88%))を得た。

Data for **5**: off-white solid; Mp. 169.2-171.7°C (lit. <sup>60)</sup> 171 °C). MS (EI)  $m/z$  = 352, 354, 356 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  139.1, 130.8, 123.2, 112.4.

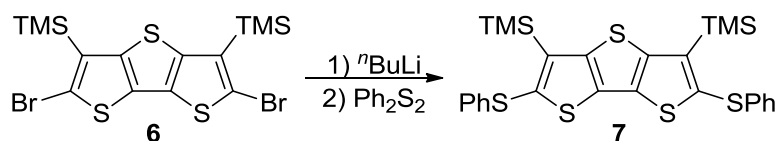
### Synthesis of **6**<sup>60)</sup>



アルゴン雰囲気下、-78℃ で DIPA (1.80 mL, 13.0 mmol)の THF (5 mL)溶液に  $n\text{BuLi}$  (6.70 mL, 11.0 mmol)を滴下した。この LDA 溶液へ TMSCl (3.90 mL, 30.0 mmol) の THF (5 mL)溶液、次いで **5** (1.77 g, 5.00 mmol)の THF (25 mL)を-78℃ でそれぞれ滴下した。-78℃ で 1 時間攪拌後昇温し、室温で更に 1 時間攪拌した。反応を氷及び飽和塩化アンモニウム水溶液で止めた後、ジエチルエーテルで水層を抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製したジクロロメタン-メタノールから再結晶し、白色固体 **6** (1.89 g, 76% (lit. 74%))を得た。

Data for **6**: white solid; Mp 139.8-140.5°C (lit. <sup>40)</sup> 139 °C); MS (ESI)  $m/z$  = 499.79, 497.83, 495.81 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.49 (s, 18H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.7, 133.9, 130.2, 118.3, -0.3.

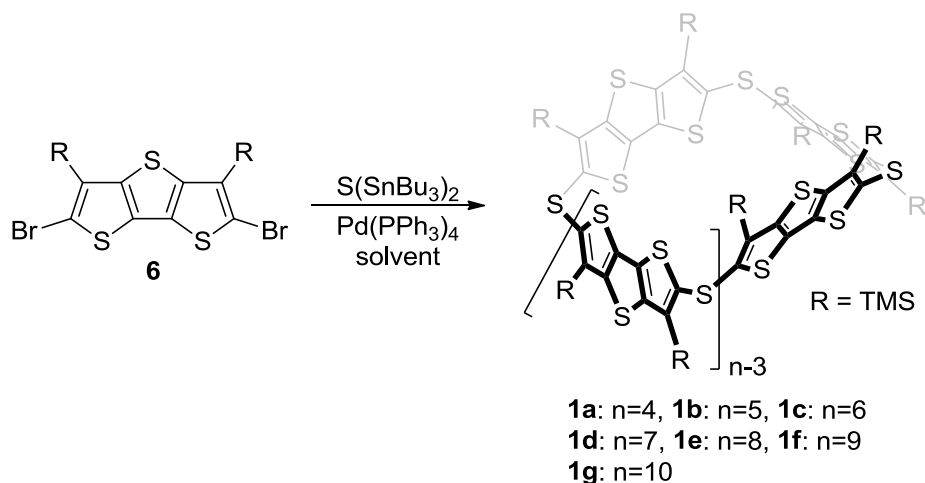
## Synthesis of **7**<sup>61)</sup>



アルゴン雰囲気下、 $-78^{\circ}\text{C}$  で **6** (498 g, 1.0 mmol) のジエチルエーテル (5 mL) 溶液に、 $n\text{-BuLi}$  (1.3 mL, 2.1 mmol) を滴下した。 $-78^{\circ}\text{C}$  で 30 分攪拌後、 $\text{Ph}_2\text{S}_2$  (456 mg, 2.1 mmol) の  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) 溶液を滴下した。 $-78^{\circ}\text{C}$  で 1 時間攪拌後、室温まで昇温した。反応を氷及び飽和塩化アンモニウム水溶液で止めた後、ジエチルエーテルで水層を抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製した。GPC で更に精製し、白色固体 **7** (308 mg, 55%) を得た。

Data for **7**: white solid; Mp.  $163.0\text{--}163.6^{\circ}\text{C}$ ; MS (ESI)  $m/z = 556.03$  ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26–7.23 (m, 4H), 7.16–7.14 (m, 6H), 0.45 (s, 18H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.1, 142.6, 139.2, 138.2, 134.2, 129.0, 126.6, 126.0, 0.16; IR (KBr): 3072, 3055, 2954, 2895, 1581, 1477, 1441, 1427, 1416, 1348, 1306, 1248, 1078, 1038, 1024, 989, 883, 839, 762, 737, 688, 642, 627, 555,  $524\text{ cm}^{-1}$ ; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{S}_5$ : C, 56.07; H, 5.07, Found: C, 56.01; H, 5.22.

## Synthesis of Macrocycle **1a-g**



アルゴン雰囲気下、**6** (249 mg, 0.50 mmol)、 $\text{S}(\text{SnBu}_3)_2$  (306 mg, 0.50 mmol) のトルエン (25 mL) 溶液に  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (69 mg, 2.00 mmol) を加え、 $120^{\circ}\text{C}$  で 3 日間攪拌した。溶媒を減圧留去後、残渣をシリカゲル(w/w=10%炭酸カリウム含有)カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)で精製し、次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィー(二硫化炭素)で更に精製した。最後に GPC で各環化体を分離し、tetramer **1a** (80 mg, 43%), pentamer **1b** (35 mg, 19%), hexamer **1c** (14 mg, 8%), heptamer **1d** (7 mg, 4%), octamer **1e** (2 mg, 1%) 及び少量の **1f** と **1g** を得た。**1c** に関しては更にジエチルエーテルで洗浄し、直鎖状の不純物を取り除いた。



Data for **1a** (n=4): pale yellow solid; Mp. 405°C (decomp.); MS (ESI)  $m/z$  = 1482.94 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.54 (s, 72H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.2, 143.2, 137.6, 132.9, 0.40; IR (KBr): 2952, 2895, 2360, 2335, 1412, 1308, 1267, 1250, 1034, 993, 891, 839, 760, 697, 629, 548  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{Si}_8\text{S}_{16}$ : C, 45.36; H, 4.89, Found: C, 45.17; H, 5.05.

Data for **1b** (n=5): pale yellow solid; Mp. 340°C (decomp.); MS (ESI)  $m/z$  = 1852.92 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.51 (s, 90H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.8, 142.3, 136.9, 132.4, 0.18; IR (KBr): 2953, 2897, 2360, 2335, 1412, 1308, 1265, 1250, 1036, 991, 893, 839, 762, 725, 694, 627, 548  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{70}\text{H}_{90}\text{Si}_{10}\text{S}_{20}$ : C, 45.36; H, 4.89, Found: C, 45.48; H, 5.19.

Data for **1c** (n=6): pale yellow solid; Mp. 355°C (decomp.); MS (ESI)  $m/z$  = 2224.90 ( $M^+$ ),  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.49 (s, 108H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.7, 142.8, 136.7, 132.4, 0.15; IR (KBr): 2952, 2897, 2360, 2335, 1410, 1306, 1265, 1250, 1034, 991, 893, 839, 760, 723, 694, 627, 550  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{Si}_{12}\text{S}_{24} \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ : C, 45.93; H, 5.33, Found: C, 45.93; H, 5.17.

Data for **1d** (n=7): pale yellow solid; MS (ESI)  $m/z$  = 2594.88 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.500 (s, 126H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.7, 142.7, 136.8, 132.4, 0.17.

Data for **1e** (n=8): pale yellow solid; MS (ESI)  $m/z$  = 2965.86 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.505 (s, 144H).

## Cyclic Voltammetry and Differential Pulse Voltammetry

**1a-d** 及び **7** のジクロロメタン(0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  溶液)中における CV, DPV 測定は、Hokuto Denko HZ-5000 electrochemical analyzer を用いて行った。計測は三電極法を使用した(WE: 1.6 mm Pt disc, CE: Pt wire, RE: Ag/Ag<sup>+</sup>)。全ての電位は Fc/Fc<sup>+</sup>値を基準として補正した。

C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, **1b** ⊃ C<sub>60</sub>, **1b** ⊃ C<sub>70</sub>, **1c** ⊃ C<sub>60</sub>, **1c** ⊃ C<sub>70</sub> のクロロベンゼン(0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  溶液)中における CV 測定は、Hokuto Denko HZ-5000 electrochemical analyzer を用いて行った。計測は三電極法を使用した(WE: 3.0 mm Pt disc, CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl)。全ての電位は Fc/Fc<sup>+</sup>値を基準として補正した。環化体とフラーレンの各混合溶液は、0.2 mM の溶液を等量混合することで調整した。

## Estimate of the Number of Electron in Redox Process

**1a** 及び **7** の 1,2-ジクロロエタン(0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  溶液)中における CV, RDE 測定は、BAS Electrochemical Analyzer (Model 620B)を用いて行った。CV の計測は三電極法を使用した(WE: 1.8 mm Pt disc, CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl with Luggin capillary)。RDE 測定は BAS RDE-2 attachment を使用し、三電極法で行った(WE: 3.0 mm Pt disc, CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl)。全ての電位は Fc/Fc<sup>+</sup>値を基準として補正した。

## Spectroelectrochemistry

**1a-d** 及び **7** のジクロロメタン(0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  溶液)中における分光電気化学測定(CV/UV-Vis-NIR)は特注の電解石英セルを用いて行った(WE: Pt mesh, CE: Pt wire, RE: Pt wire (dummy))。各試料の調製はアルゴン雰囲気下(glove box)で行った。

## Job plot

環化体(**1b** or **1c**)とフラーレン(C<sub>60</sub> or C<sub>70</sub>)のクロロベンゼン溶液を同濃度で調整した。体積比 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10 で混合した溶液をそれぞれ調整し、吸収スペクトルを測定した。吸光度の変化  $\Delta\text{Abs}$  ( $= A_{\text{obs.}} - A_{(\text{1b or 1c})}x - A_{(\text{C}_{60 \text{ or } \text{C}_{70}})(1-x)}$ )をフラーレンのモル分率に対してプロットした。

## UV-Vis Titration and Estimation of Binding Constant

フラーレン(C<sub>60</sub> or C<sub>70</sub>)のクロロベンゼン溶液を調製した。このフラーレン溶液を溶媒として、ホスト化合物(**1b** or **1c**)の溶液を調製した。フラーレン溶液に対してホスト溶液を一定量ずつ滴下していき、室温下における吸収スペクトルの変化を記録した。480 nm (C<sub>60</sub>)及び 465 nm (C<sub>70</sub>)におけるフラーレンの  $\Delta\text{Abs}$  をホストの全濃度に対してプロットした。KaleidaGraph 4.1.0 を使用して非線形カーブフィッティングを行い、下記の式から会合定数  $K$  を算出した。

$$\Delta\text{Abs} = \Delta\text{Abs}_{\text{max}} [(1 + K[\text{H}]+K[\text{fullerene}]) - \{(1 + K[\text{H}]+K[\text{fullerene}])^2 - 4K^2[\text{H}][\text{fullerene}]\}^{1/2}] / (2K[\text{fullerene}])$$

### Preparation of the Complex **1a** with C<sub>60</sub> or C<sub>70</sub>

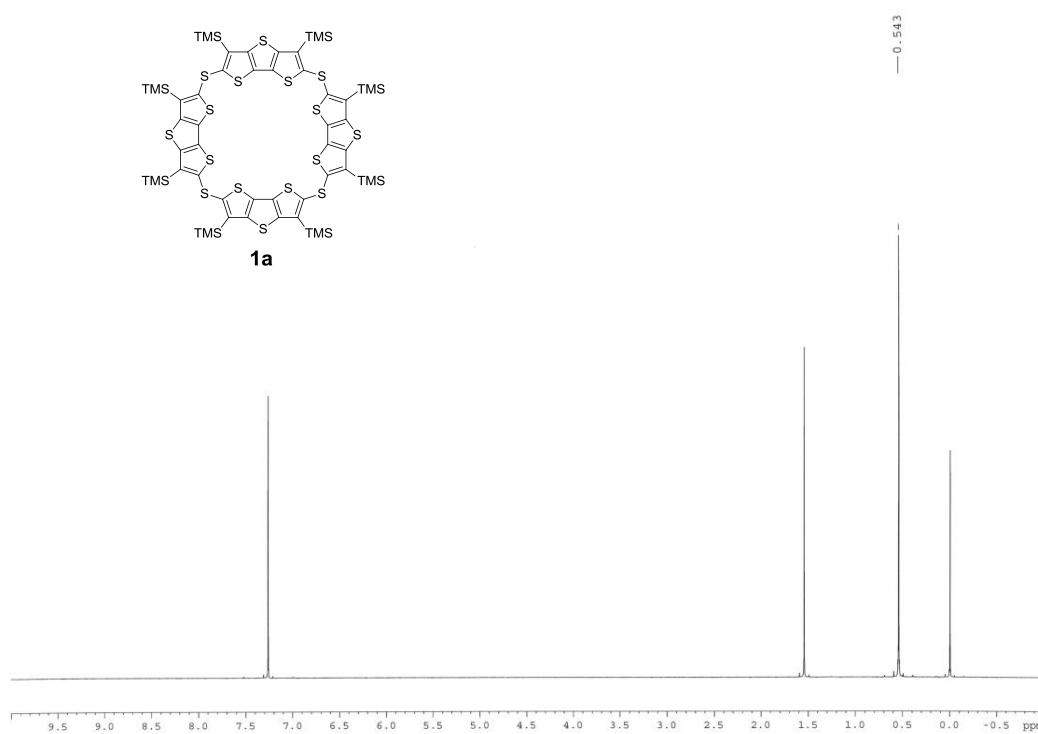
Pyrex 試験管(φ 15 mm x 100 mm)に、**1a** の二硫化炭素溶液(0.5 mM, 4.0 mL), 1,4-ジオキサン(1.5 mL), フラーレン (C<sub>60</sub> or C<sub>70</sub>)の *o*-キシレン溶液(0.5 mM, 4.0 mL)の順番で慎重に三層になるように重ねた。この三層溶液を遮光下室温で約 3 週間静置した。黒色の結晶が析出したら、溶液を取り除き、結晶をヘキサンで数回洗浄した。

Data for **1a**•(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>•(*o*-xylene)<sub>4</sub>

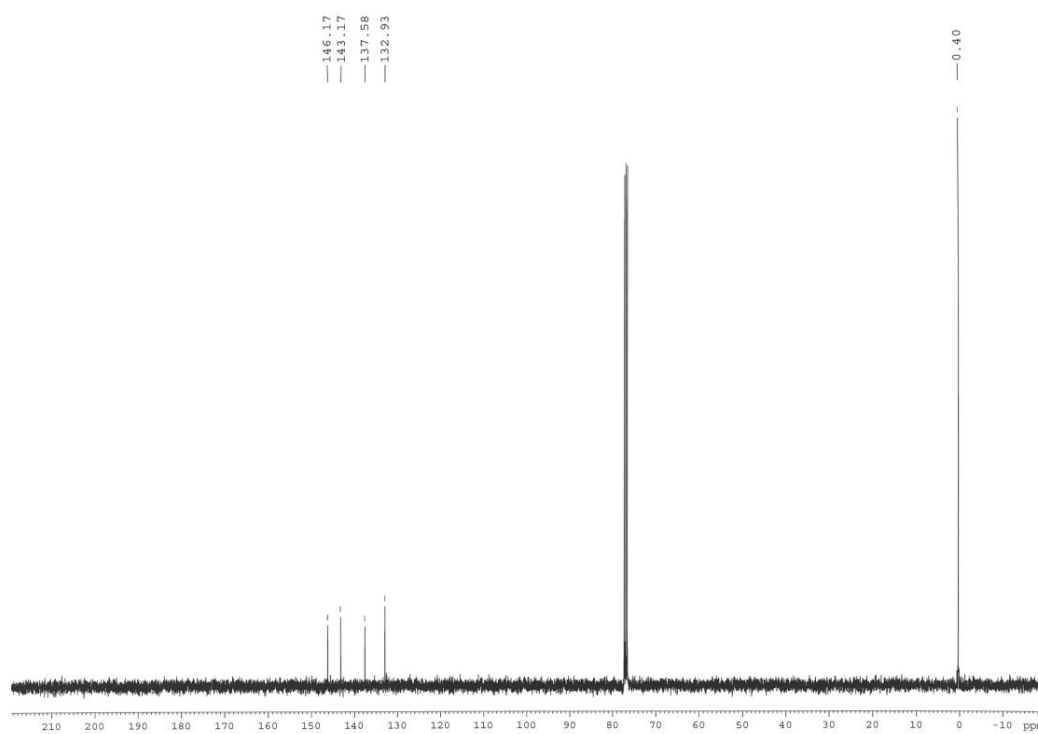
Anal. Calcd. for C<sub>208</sub>H<sub>114</sub>OSi<sub>8</sub>S<sub>16</sub>: C, 74.20; H, 3.41, Found: C, 74.11; H, 3.75.

# <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Charts of 1a-d and 7

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

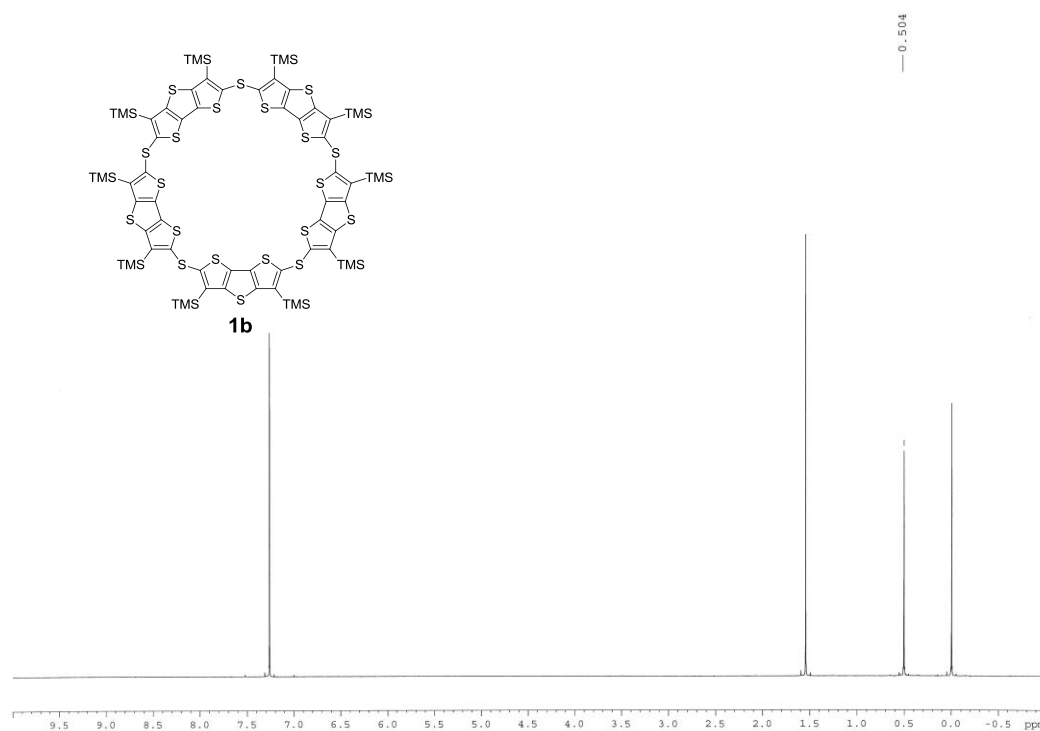


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

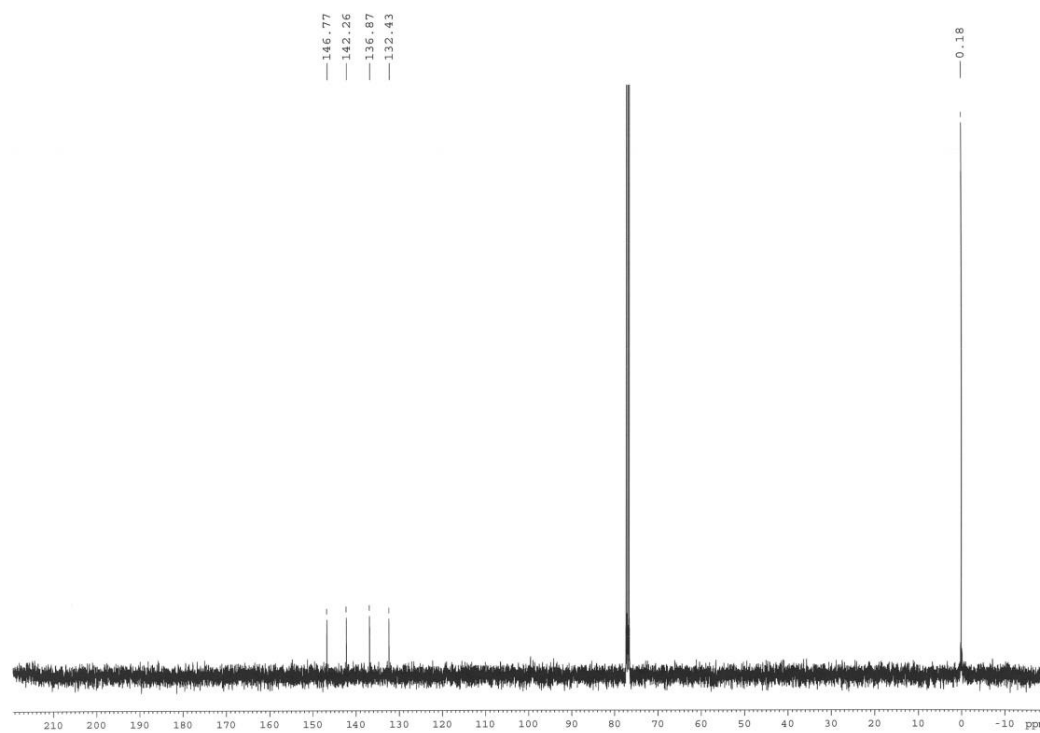


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

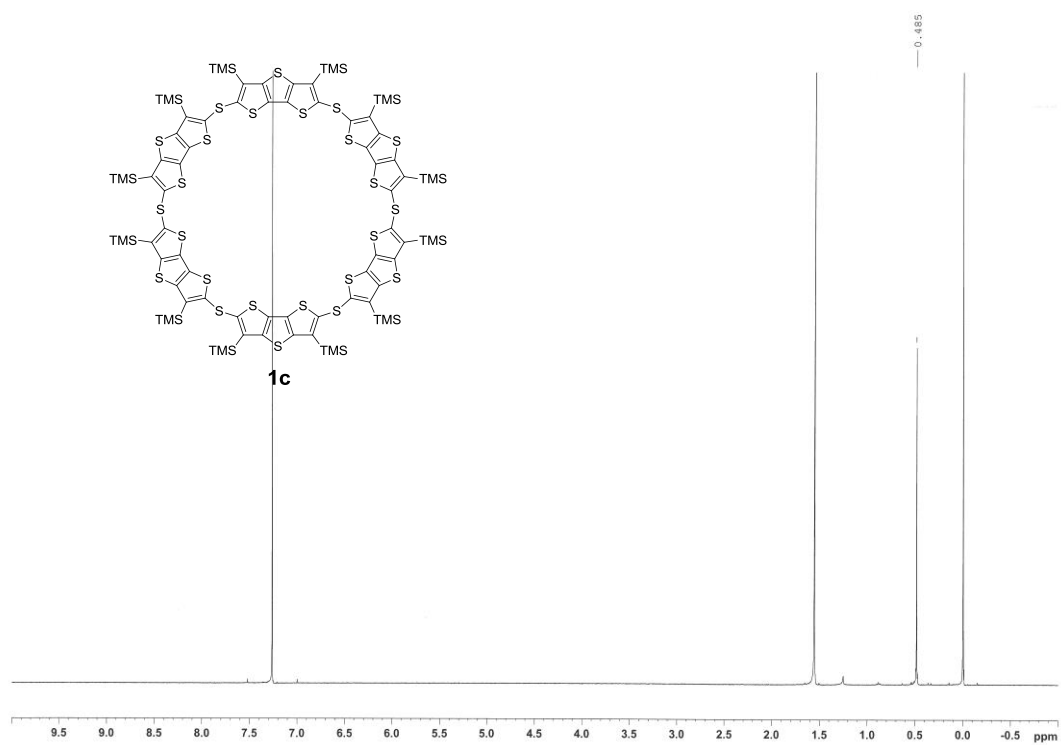
5



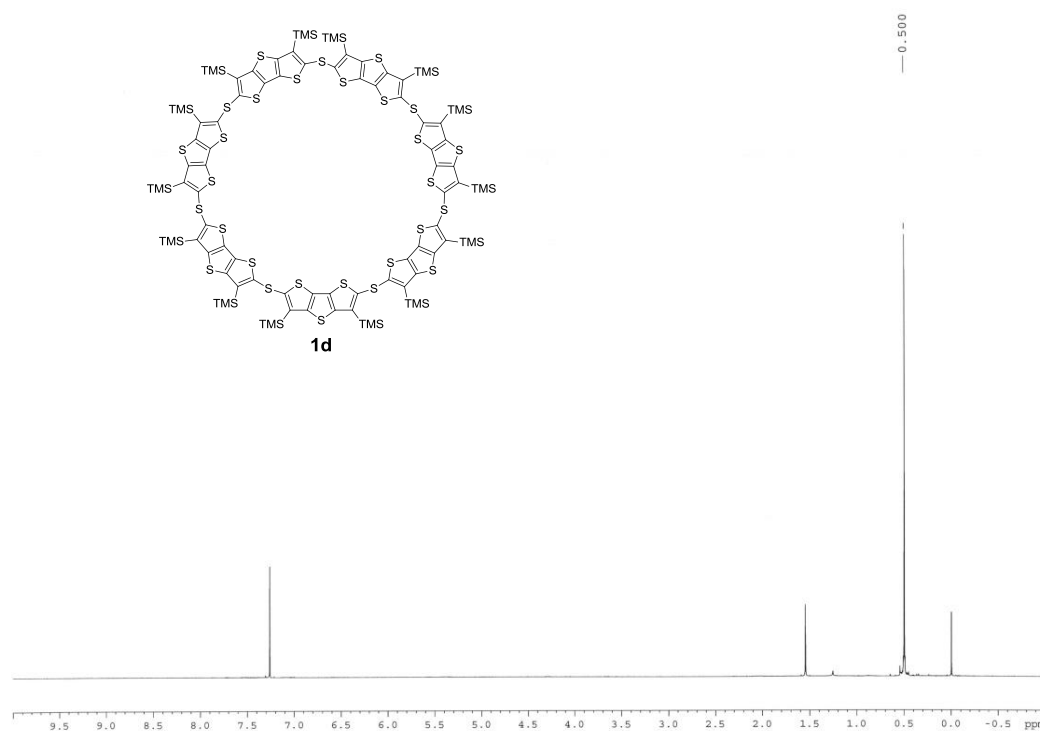
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



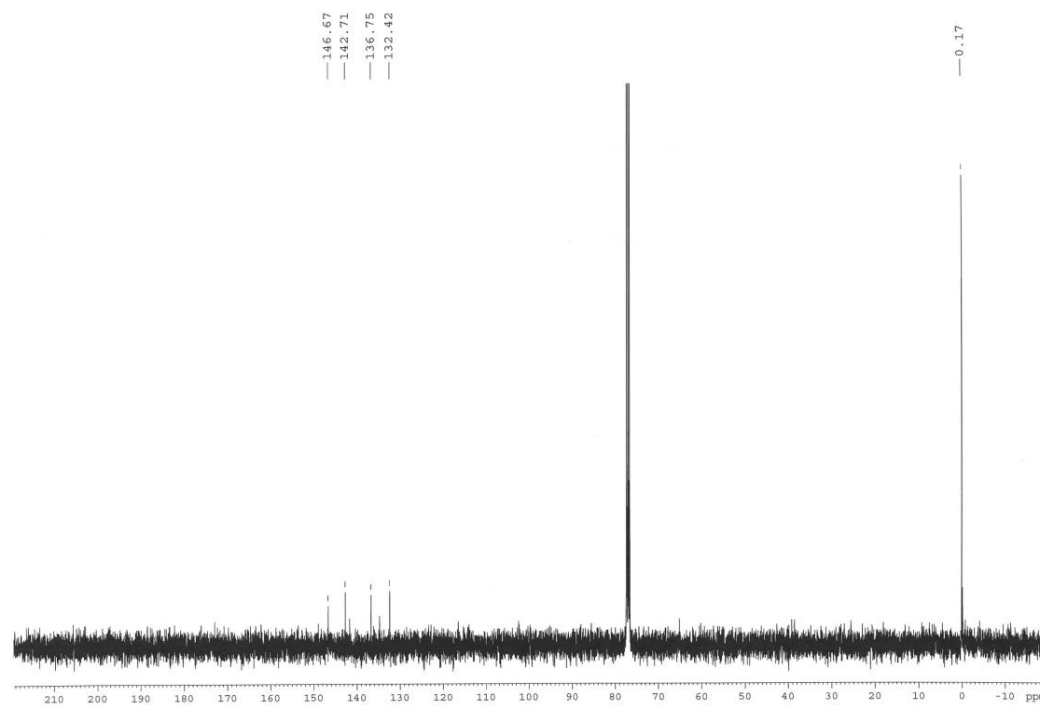
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



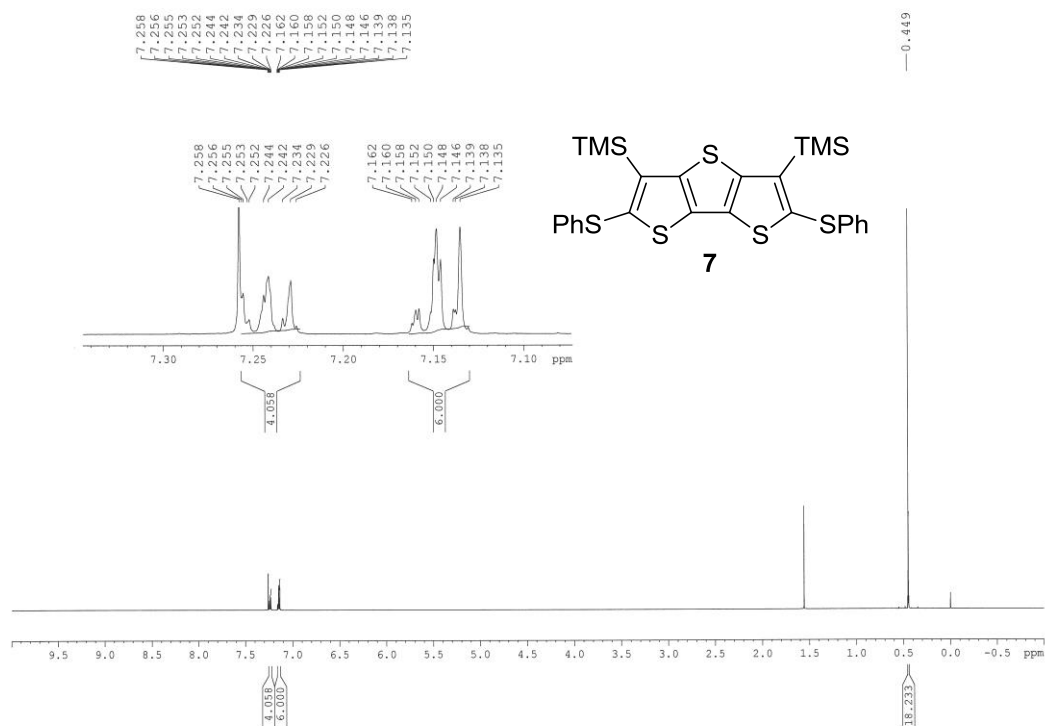
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



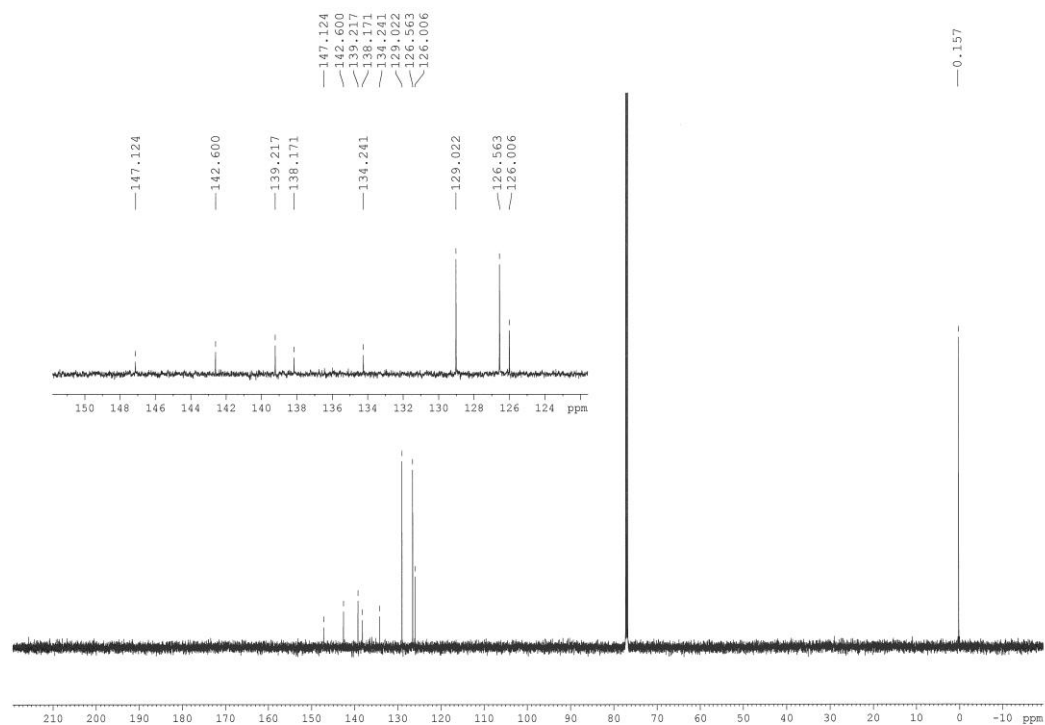
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

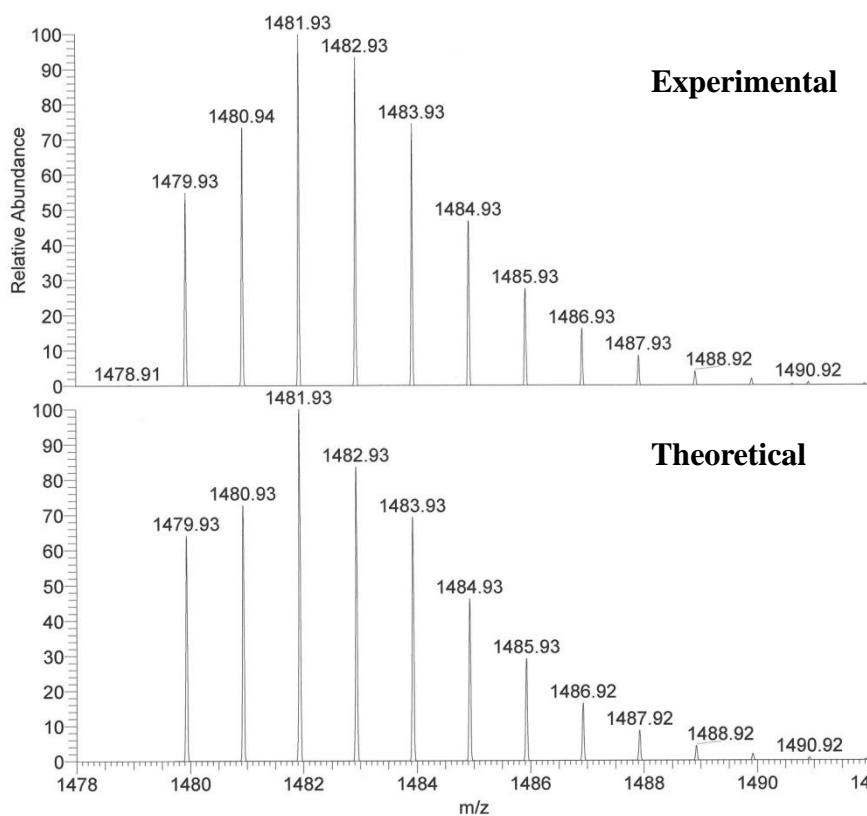
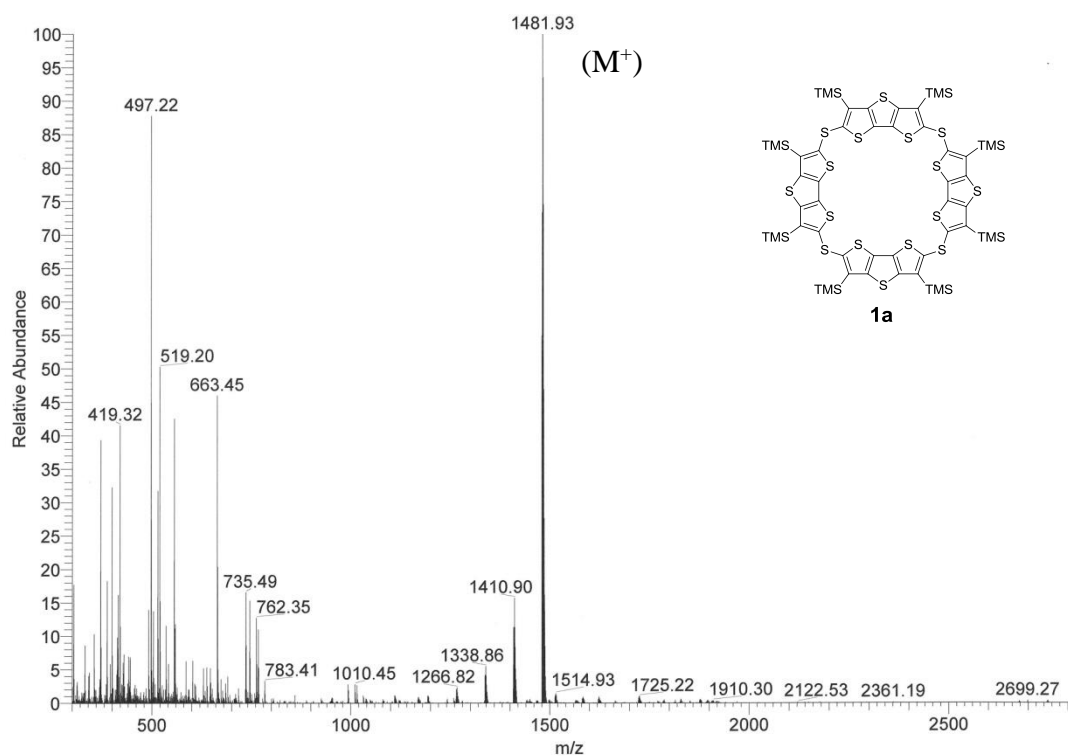


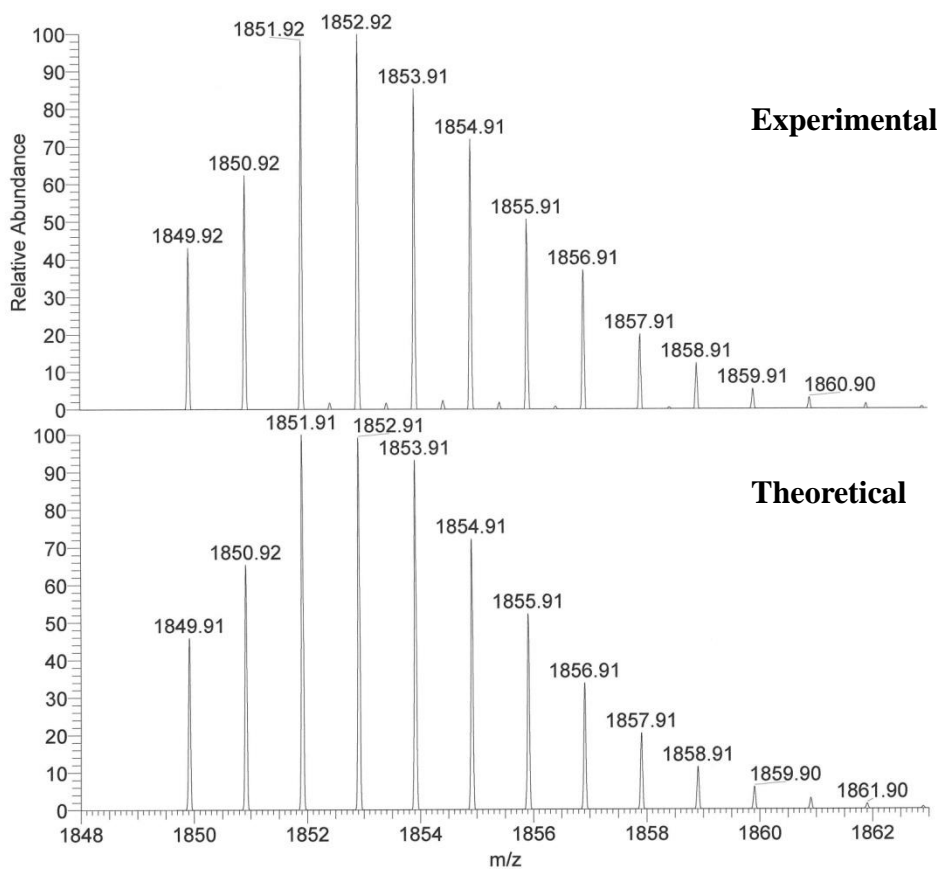
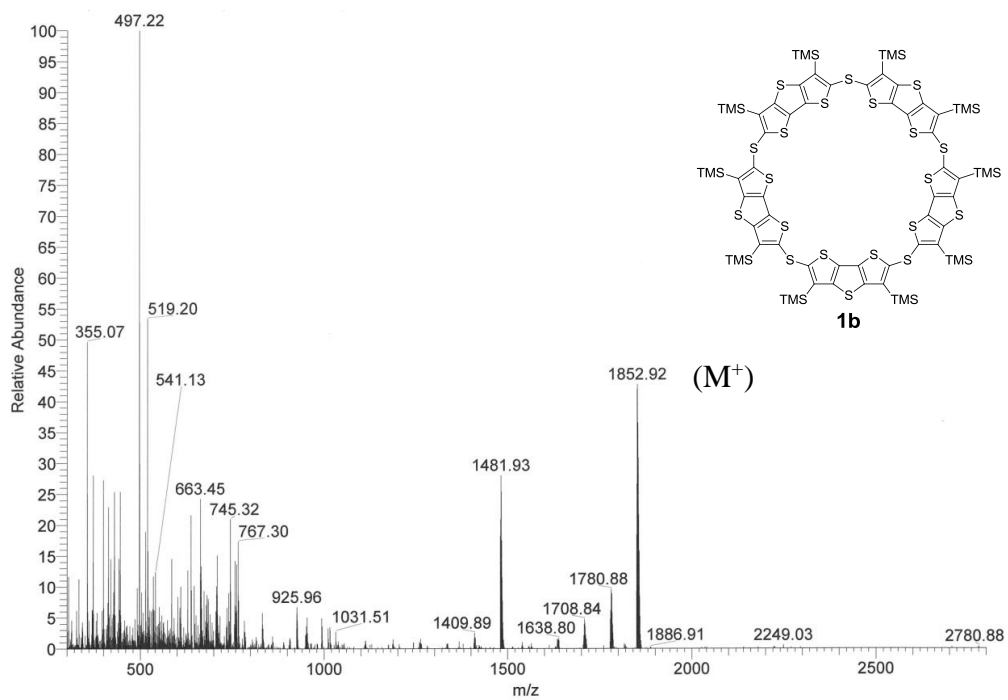
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

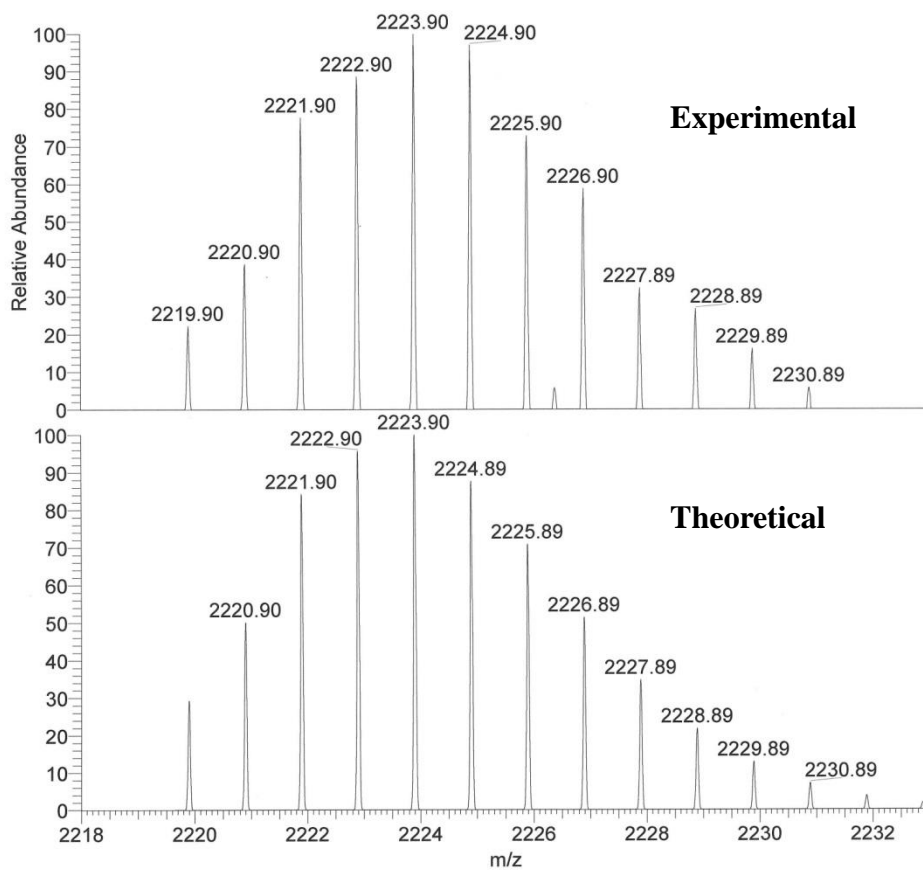
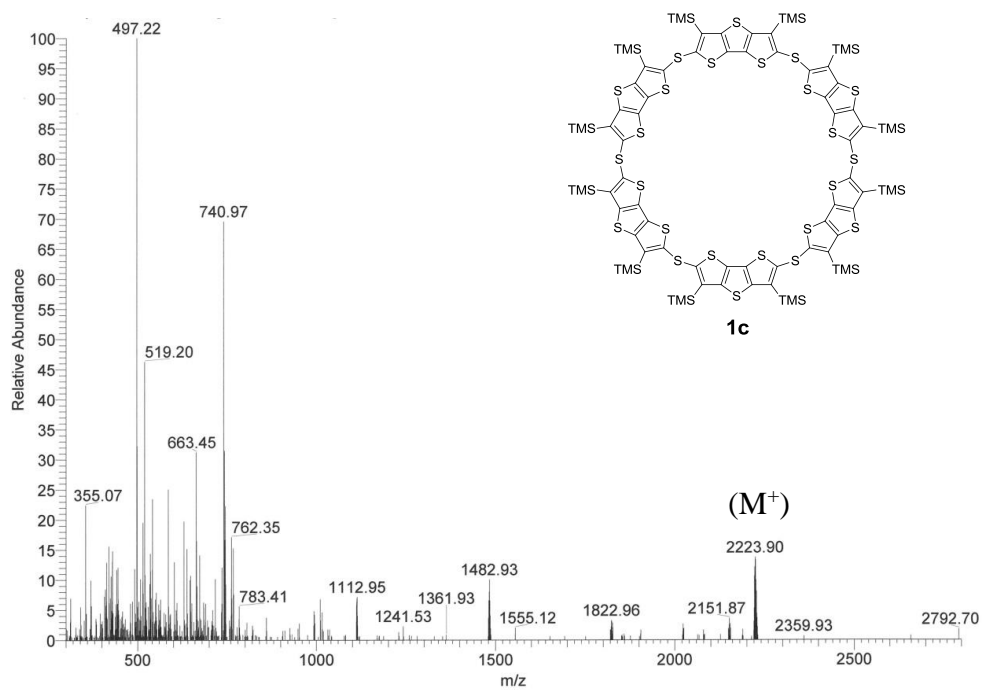


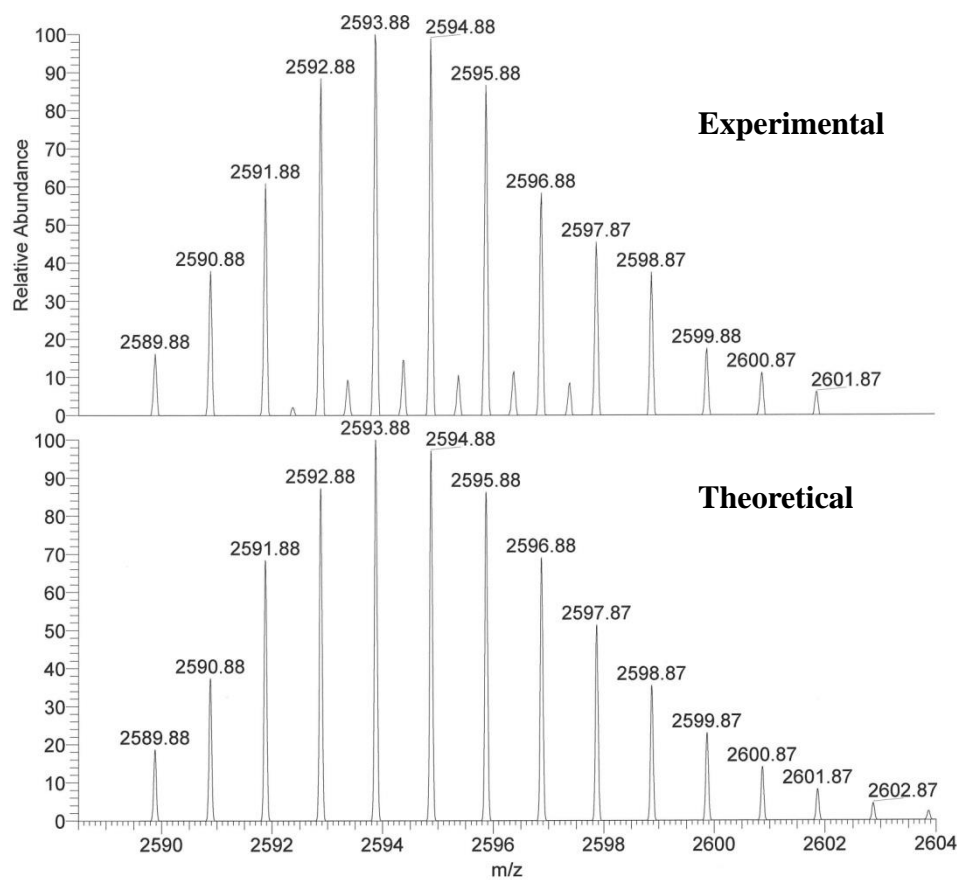
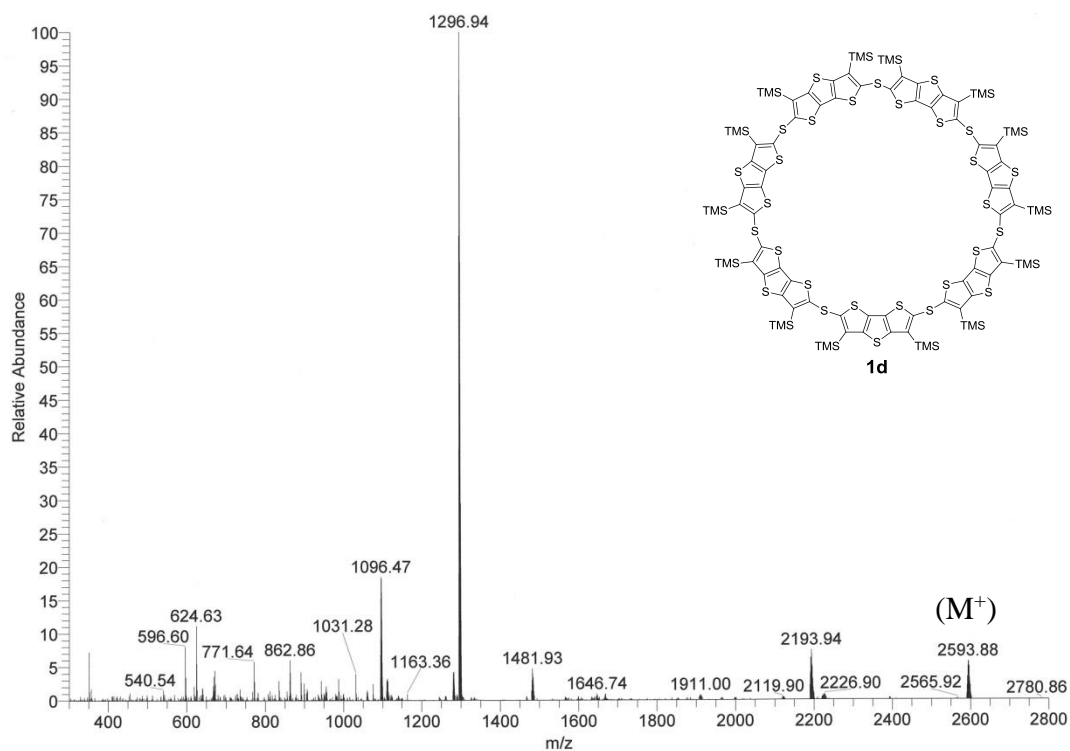


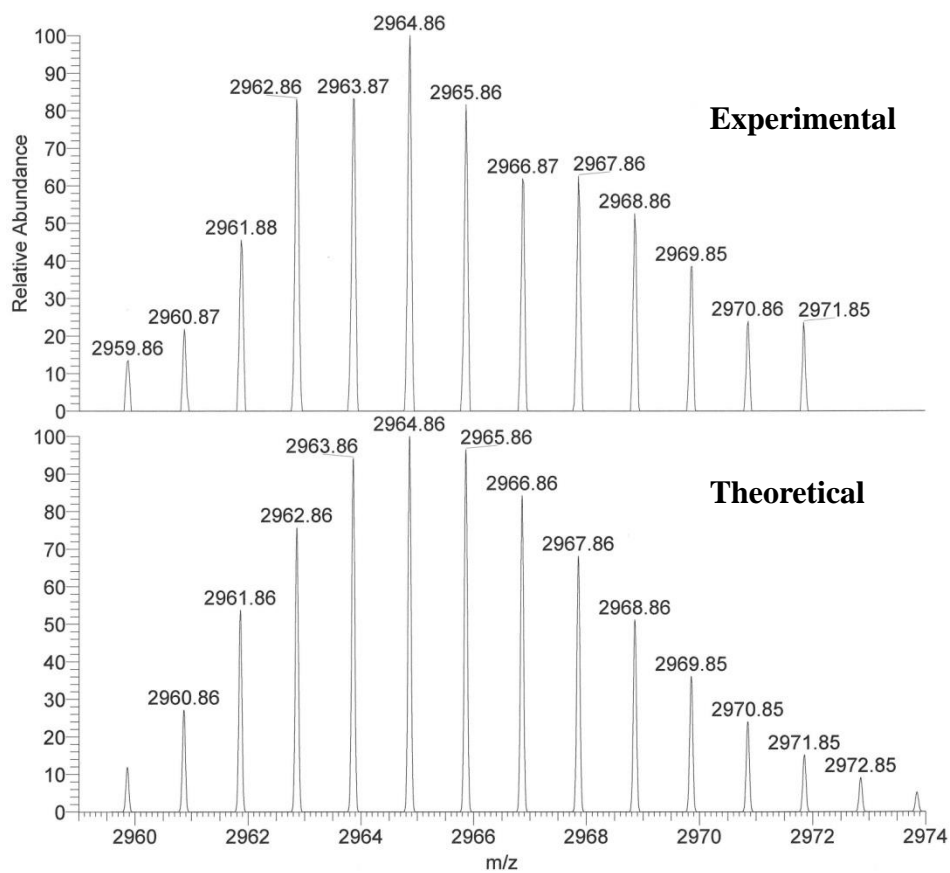
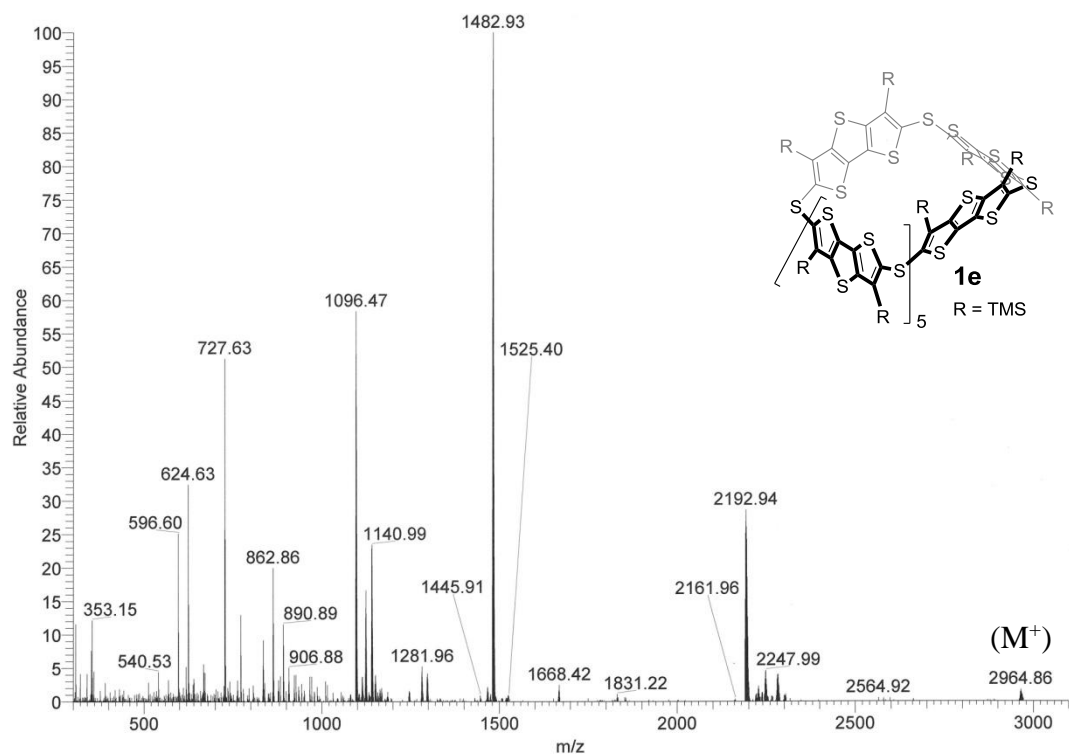
## ESI-Mass Spectra of 1a-e

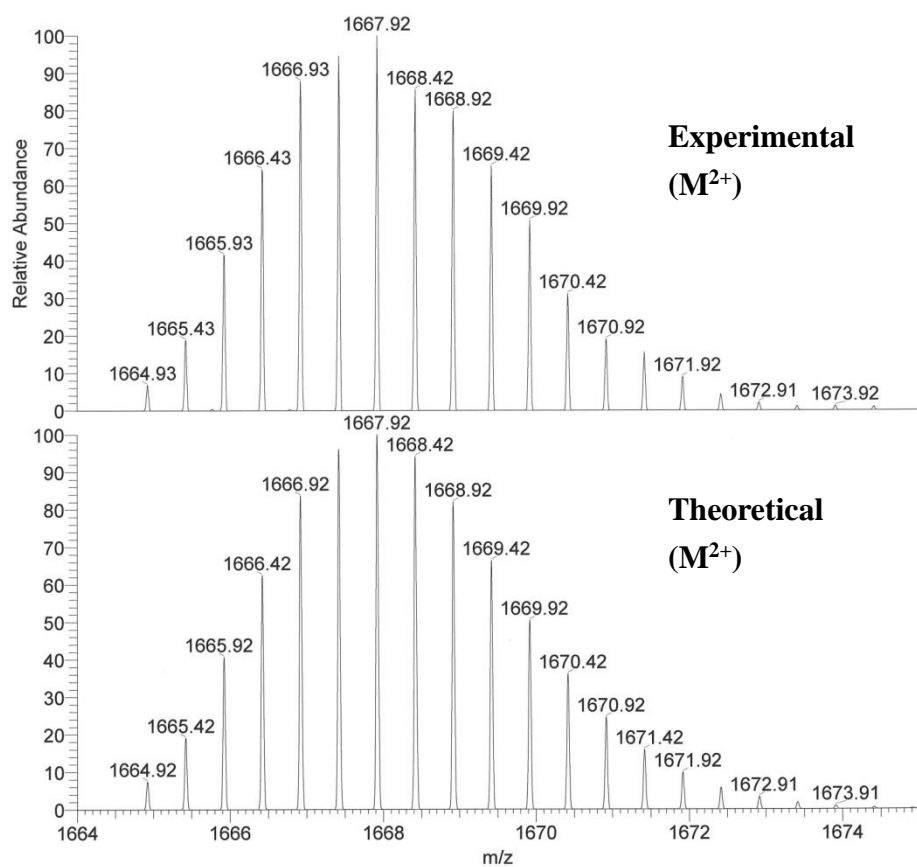
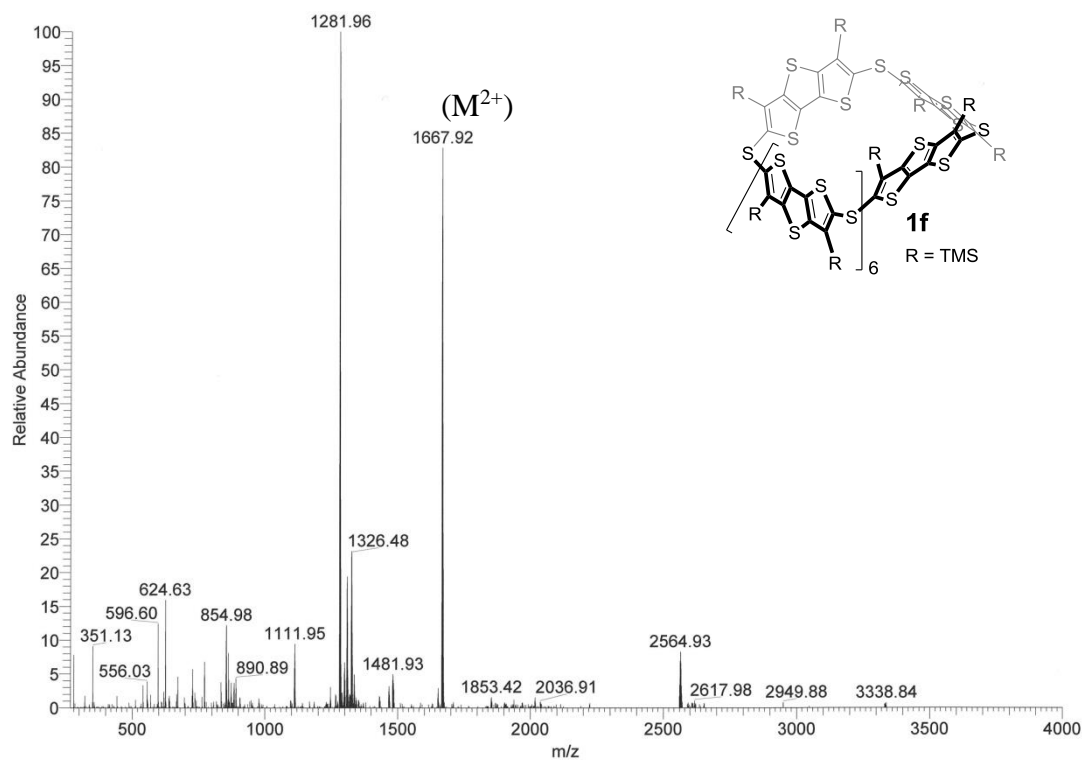


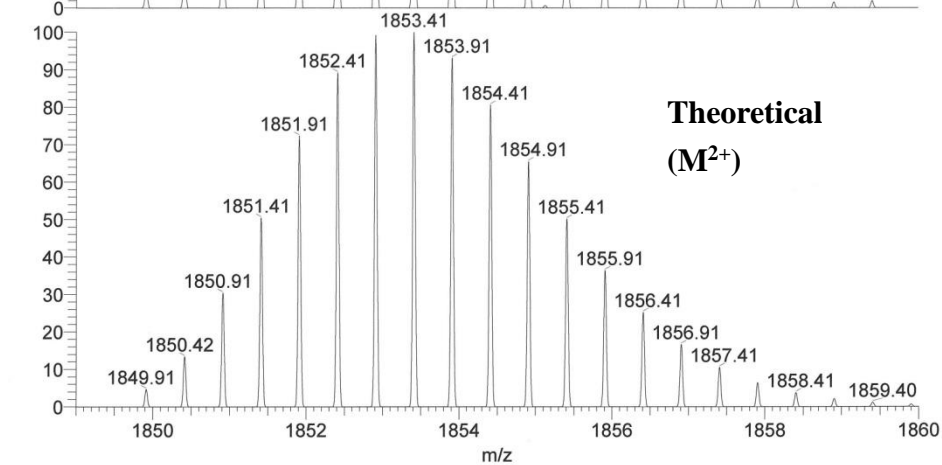
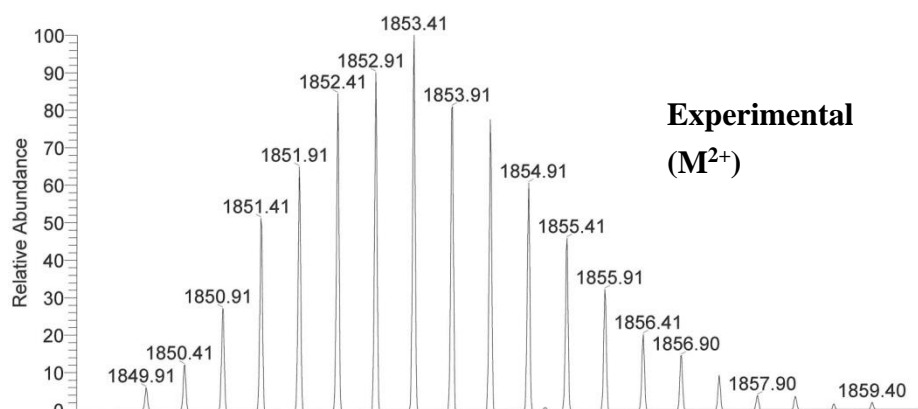
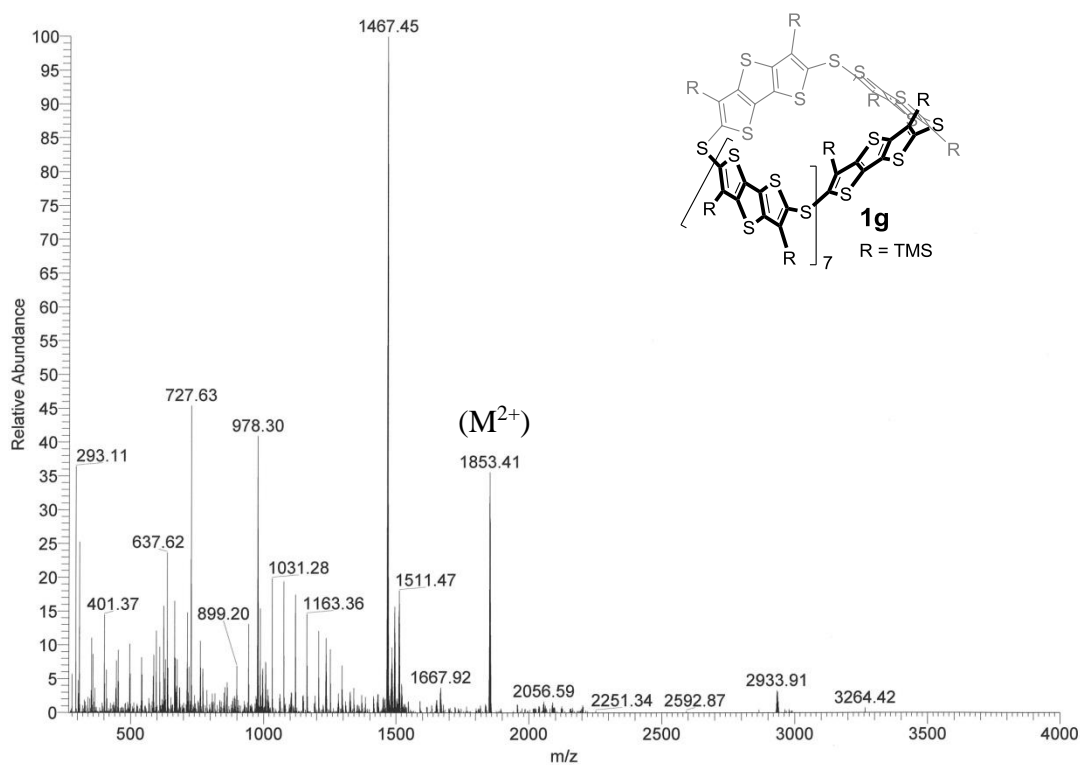










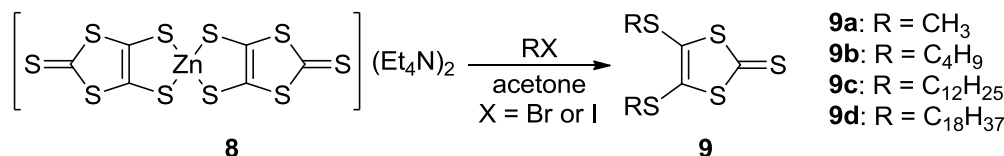


### Synthesis of (DMIT)(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> **8**<sup>35)</sup>

アルゴン雰囲気下、二硫化炭素(200 mL, 3.31 mol)と *N,N*-ジメチルホルムアミド(200 mL)の混合溶媒をドライアイスを入れたエチレングリコール浴で-5~-10°C に冷却した。次にメカニカルスターラーで強めに攪拌しながら、金属ナトリウム(22.0 g, 0.96 mol)を細かく切って少しずつ慎重に加えた後、室温にして14時間攪拌した。翌日、氷浴で冷却しつつゆっくり攪拌しながらメタノール、次いで水を少しずつ加えて未反応のナトリウムを処理した。3000 mL 三角フラスコに塩化亜鉛(32.4 g, 0.24 mol)、水、アンモニア水(28%, 500 mL)を加え氷浴で0°C に冷却し、そこに先程の反応溶液を少しずつ注ぎ入れた。更に臭化テトラエチルアンモニウム(100 g, 0.48 mol)水溶液を加え0°C でしばらく攪拌した。沈殿物を吸引濾過し、得られた固体を水、ジエチルエーテルで数回洗浄した。固体を真空乾燥した後、アセトンに溶解させセライト濾過することで不純物を取り除いた。濾液を濃縮後、アセトン-イソプロパノールで再結晶を行い、暗赤色の **8** (66.2 g, 77% (lit. 66%))を得た。

Data for **8**: red powder; Mp: 202.8~205.5°C (203.7~205.0°C<sup>56)</sup>).

### Synthesis of 4,5-bis(alkylthio)-1,3-dithiole-2-thione **9**<sup>35)</sup>



### Synthesis of 4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiole-2-thione **9a**

Zn 錯体 **8**(14.4 g, 20.0 mmol)のアセトン(250 mL)溶液にヨードメタン(6.23 mL, 100.0 mmol)を加え、室温で14時間攪拌した。翌日、アセトンを減圧留去した後、ジクロロメタンに溶解させてセライト濾過をした。濾液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:ジクロロメタン=1:1)で精製し、ジクロロメタン-ヘキサンで再結晶を行うことで黄色針状結晶 **9a** (8.28 g, 91% (lit. 84%))を得た。

Data for **9a**: yellow needles; MS (EI) *m/z* = 226 (M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.49 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 210.9, 135.9, 19.3.

### Synthesis of 4,5-bis(butylthio)-1,3-dithiole-2-thione **9b**

Zn 錯体 **8**(5.01 g, 6.98 mmol)のアセトン(80 mL)溶液に 1-ブロモブタン(6.05 mL, 56.2 mmol)を加え、室温で14時間攪拌した。翌日、アセトンを減圧留去した後、ジクロロメタンに溶解させてセライト濾過をした。濾液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:ジクロロメタン=2:1)で精製し、赤色液体 **9b** (4.24 g, 98%)を得た。

Data for **9b**: red oil; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.66 (quint, *J* = 7.4 Hz,



4H), 1.45 (sextet,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 0.94 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  211.5, 136.4, 36.5, 31.7, 21.7, 13.5.

#### Synthesis of 4,5-bis(dodecylthio)-1,3-dithiole-2-thione **9c**

Zn 錯体 **8** (7.20 g, 10.0 mmol) のアセトン (125 mL) 溶液に 1-ブロモドデカン (15.6 mL, 65.0 mmol) を加え、室温で 14 時間撹拌した。翌日、アセトンを減圧留去した後、ジクロロメタンに溶解させてセライト濾過をした。濾液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:ジクロロメタン = 2 : 1) で精製した。得られた濃縮物をアセトニトリルで洗浄し黄色粉末 **9c** (8.05 g, 75%) を得た。

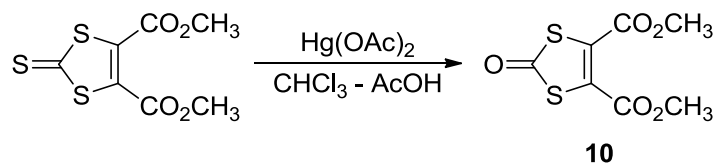
Data for **9c**: yellow powder; Mp: 54.3~54.9°C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.87 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.66 (quint,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.43-1.37 (m, 4H), 1.30-1.23 (m, 32H), 0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  211.6, 136.4, 36.8, 31.9, 29.67, 29.63(2C), 29.56, 29.50, 29.4, 29.1, 28.5, 22.7, 14.1.

#### Synthesis of 4,5-bis(octadecylthio)-1,3-dithiole-2-thione **9d**

Zn 錯体 **8** (3.61 g, 5.03 mmol) のアセトン (57 mL) 溶液に 1-ブロモオクタデカン (14.0 mL, 41.0 mmol) を加え、室温で 14 時間撹拌した。翌日、アセトンを減圧留去した後、クロロホルムに溶解させてセライト濾過をした。濾液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:ジクロロメタン = 2 : 1) で精製し、黄色粉末 **9d** (3.55 g, 50%) を得た。

Data for **9d**: yellow powder; Mp: 78.7~79.0°C;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.87 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 1.66 (quint,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.43-1.38 (m, 4H), 1.32-1.22 (m, 56H), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  211.5, 136.4, 36.8, 31.9, 29.7(6C), 29.68(2C), 29.66, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 28.5, 22.7, 14.1.

#### Synthesis of 4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-one **10**<sup>35)</sup>

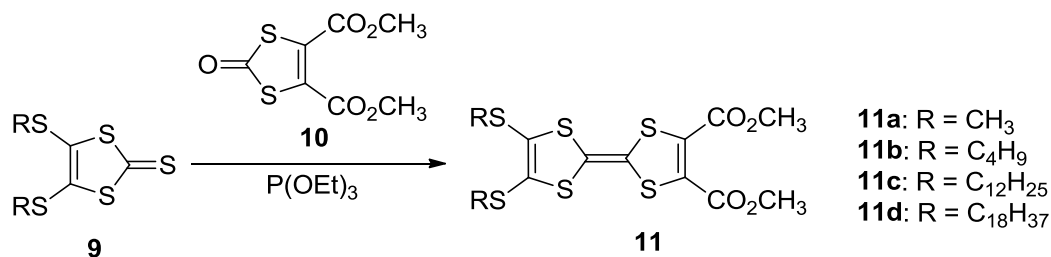


※この実験はできるだけ専用の器具で行う。もし通常の器具を用いた場合は、水銀試薬をよくふき取ること。

4,5-Bis(methoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione (10.1 g, 40.4 mmol)、酢酸水銀(II) (31.2 g, 97.9 mmol) に酢酸 (80 mL)、クロロホルム (150 mL) を加え、室温で 2 時間撹拌した。セライト濾過で不溶分を除いた後に、濾液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。クロロホルムで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後に無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン) で精製し、ジクロロメタン-ヘキサンで再結晶を行うことで、無色結晶 **10** (8.57 g, 91% (lit. 95%)) を得た。

Data for **10**: colorless crystal; MS (EI)  $m/z = 234$  ( $M^+$ ),  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.91 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  186.7, 159.5, 129.4, 53.8.

### Synthesis of 4,5-bis(alkylthio)-4',5'-bis(methoxycarbonyl)TTF **11**<sup>35, 36)</sup>



### Synthesis of 4,5-bis(methylthio)-4',5'-bis(methoxycarbonyl)TTF **11a**

アルゴン雰囲気下、thione 体 **9a** (6.79 g, 30.0 mmol)と ketone 体 **10** (8.78 g, 37.5 mmol)の亜リン酸トリエチル(154 mL)溶液を 60°C で 14 時間攪拌した。亜リン酸トリエチルを減圧留去(60°C, 10 mmHg)後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン : ジクロロメタン = 3 : 7)で精製した。ジクロロメタン-ヘキサンで再結晶を行い、暗赤色針状結晶 **11a** (7.45 g, 60% (lit. 62%))を得た。

Data for **11a**: dark red needles; MS (EI)  $m/z = 412$  ( $M^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.84 (s, 6H), 2.42 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.9, 132.0, 127.8, 112.5, 108.6, 53.3, 19.3.

### Synthesis of 4,5-bis(butylthio)-4',5'-bis(methoxycarbonyl)TTF **11b**

アルゴン雰囲気下、thione 体 **9b** (2.50 g, 10.2 mmol)と ketone 体 **10** (2.40 g, 10.2 mmol)の亜リン酸トリエチル(41 mL)溶液を 60°C で 14 時間攪拌した。亜リン酸トリエチルを減圧留去(60°C, 10 mmHg)後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン : ジクロロメタン = 3 : 7)で精製し、暗赤色油状の **11b** (2.33 g, 58% (lit. 62%))を得た。

Data for **11b**: dark red oil;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.84 (s, 6H), 2.82 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 1.61 (quint,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.44 (sextet,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 0.93 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.0, 132.0, 128.0, 113.0, 107.6, 53.4, 36.1, 31.8, 21.7, 13.6.

### Synthesis of 4,5-bis(dodecylthio)-4',5'-bis(methoxycarbonyl)TTF **11c**

アルゴン雰囲気下、thione 体 **9c** (2.68 g, 5.00 mmol)と ketone 体 **10** (1.47 g, 6.27 mmol)の亜リン酸トリエチル(26 mL)溶液を 60°C で 14 時間攪拌した。亜リン酸トリエチルを減圧留去(60°C, 10 mmHg)後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン : ジクロロメタン = 3 : 7)で精製した。濃縮物をメタノールで数回洗浄し、赤色固体 **11c** (1.72 g, 48% (lit. 57%))を得た。

Data for **11c**: red solid; MS (EI)  $m/z = 720$  ( $M^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.84 (s, 6H), 2.80 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 1.62 (quint,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.43-1.36 (m, 4H), 1.34-1.22 (m, 32H), 0.88 (t,  $J = 7.2$

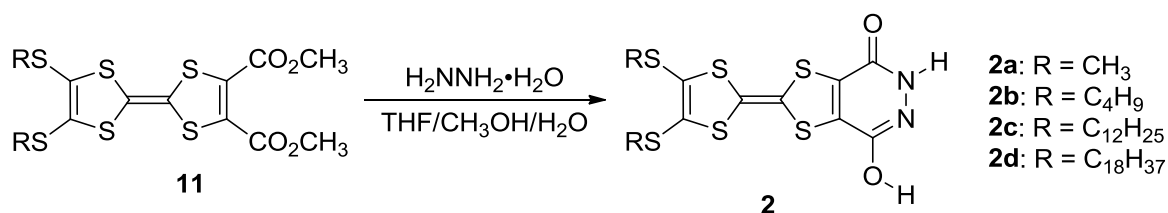
Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.0, 132.0, 128.0, 113.0, 107.5, 53.3, 36.5, 31.9, 29.7, 29.66, 29.64, 29.59, 29.52, 29.4, 29.1, 28.5, 22.7, 14.1.

### Synthesis of 4,5-bis(octadecylthio)-4',5'-bis(methoxycarbonyl)TTF **11d**

アルゴン雰囲気下、thione 体 **9d** (2.11 g, 3.00 mmol) と ketone 体 **10** (0.88 g, 3.77 mmol) の亜リン酸トリエチル (16 mL) 溶液を  $60^\circ\text{C}$  で 14 時間攪拌した。亜リン酸トリエチルを減圧留去 ( $60^\circ\text{C}$ , 10 mmHg) 後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : ジクロロメタン = 3 : 7) で精製し、赤色粉末 **11d** (0.78 g, 68% (lit. 51%)) を得た。

Data for **11d**: red solid; MS (SI)  $m/z$  = 889 ( $\text{M}^+\text{H}$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.84 (s, 6H), 2.80 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 1.62 (quint,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 1.43-1.36 (m, 4H), 1.32-1.22 (m, 56H), 0.88 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.0, 132.0, 128.0, 113.1, 107.6, 53.4, 36.5, 31.9, 29.7(7C), 29.68(2C), 29.62, 29.55, 29.4, 29.1, 28.5, 22.7, 14.1.

### Synthesis of 4,5-bis(alkylthio)TTF-pyridazine-diol **2**<sup>37)</sup>



### Synthesis of 4,5-bis(methylthio)TTF-pyridazine-diol **2a**

TTF **11a** (2.48 g, 6.00 mmol) のテトラヒドロフラン (30 mL) 溶液にメタノール水溶液 (v/v = 1, 20 mL) を加え、更にヒドラジン-水和物 (1.16 mL, 24.0 mmol) を加え超音波洗浄機を用いてよく混合した後に、室温下で 20 時間放置した。翌日、溶媒を出来るだけ減圧留去し、吸引濾過 (水洗) をすることで橙色結晶 **Crystal I** を得た。更にこの **Crystal I** を真空下  $200^\circ\text{C}$  で加熱した後、アセトンで洗浄することで紫色固体 **1** (2.29 g, quant.) を得た。

Data for **2a**: purple solid; Mp:  $> 300^\circ\text{C}$  (decomp.); MS (EI)  $m/z$  = 380 ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  12.23 (s, 2H), 2.45 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  151.2, 135.8, 126.7, 111.3, 109.2, 18.5; IR (KBr): 3400~2500 ( $\nu$  N-H or O-H), 1649 ( $\nu$  C=O), 1525 ( $\delta$  N-H)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV-vis ( $\text{DMSO}$ ,  $10^{-4}$  M):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 400 (3432) nm; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_6$ : C, 31.56; H, 2.12; N, 7.36, Found: C, 31.68; H, 2.00; N, 7.38.

### Elemental analyses of **Crystal I**, **II-2**, **III**, and **IV**

Data for **Crystal I** [**(2a)**<sub>6</sub>·( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ )<sub>6</sub>·( $\text{THF}$ )<sub>3</sub>·( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>]

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{72}\text{H}_{102}\text{N}_{24}\text{O}_{28}\text{S}_{36}$ : C, 31.49; H, 3.74; N, 12.24, Found: C, 31.37; H, 3.64; N, 12.37.

Data for **Crystal II-2** [**(2a)**<sub>2</sub>·( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ )·( $\text{CH}_3\text{OH}$ )]

Anal. Calcd. for  $C_{21}H_{24}N_6O_5S_{12}$ : C, 30.56; H, 2.93; N, 10.18, Found: C, 30.62; H, 2.81; N, 10.33.

Data for Crystal **III** [(**2a**) $\cdot$ (H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>)]

Anal. Calcd. for  $C_{10}H_{12}N_4O_2S_6$ : C, 29.11; H, 2.93; N, 13.58, Found: C, 29.36; H, 3.01; N, 13.66.

Data for Crystal **IV** [(**2a**)<sub>2</sub> $\cdot$ (H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>) $\cdot$ (DMSO) $\cdot$ (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Anal. Calcd. for  $C_{22}H_{30}N_6O_7S_{13}$ : C, 29.12; H, 3.33; N, 9.26, Found: C, 29.20; H, 3.17; N, 9.20.

### Synthesis of 4,5-bis(butylthio)TTF-pyridazine-diol **2b**

アルゴン雰囲気下、TTF **11b** (754 g, 1.52 mmol)のテトラヒドロフラン(10 mL)溶液にメタノール水溶液(v/v = 1, 10 mL)、ヒドラジノー水和物(0.89 mL, 18.4 mmol)を加え、20時間還流した。室温まで空冷後、沈殿物を吸引ろ過し、水、メタノール、ジクロロメタン、アセトンの順で洗浄した。テトラヒドロフラン-水から再結晶し、得られた固体を真空下 80°C で乾燥させることで紫色固体 **2b** (304 mg, 44%)を得た。

Data for **2b**: purple solid; Mp: 00; MS (EI)  $m/z$  = 464 ( $M^+ - 2H$ ); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  13.29 (s, 1H), 11.73 (s, 1H), 2.84 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 1.63 (quint,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 1.45 (sextet,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 0.94 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 6H); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.23 (s, 2H), 2.88 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 1.54 (quint,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 1.39 (sextet,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 0.88 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 6H); Anal. Calcd for  $C_{16}H_{20}N_2O_2S_6$ : C, 41.35; H, 4.34; N, 6.03, Found: C, 41.29; H, 4.37; N, 6.06.

### Synthesis of 4,5-bis(dodecylthio)TTF-pyridazine-diol **2c**

アルゴン雰囲気下、TTF **11d** (1.08 g, 1.50 mmol)のテトラヒドロフラン(15 mL)溶液にメタノール水溶液(v/v = 1, 10 mL)、ヒドラジノー水和物(0.88 mL, 18.2 mmol)を加え、20時間還流した。室温まで空冷後、沈殿物を吸引ろ過し、水、メタノール、ジクロロメタンの順で洗浄した。得られた黄～橙色固体をクロロホルムに溶かし、2M 塩酸及び飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を濃縮後、クロロホルム-メタノールから再結晶して橙色固体を得た。これを真空下 80°C で乾燥させることで赤色固体 **2c** (0.54 g, 52%)を得た。

Data for **2c**: red powder; Mp. 99.1°C (DSC); MS (LDI-TOF)  $m/z$  = 668 ( $M^+$ ); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  13.39 (s, 1H), 11.77 (s, 1H), 2.83 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 1.63 (quint,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 1.43-1.37 (m, 4H), 1.31-1.23 (m, 32H), 0.88 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  152.8, 138.1, 128.0, 116.3, 105.9, 36.5, 32.1, 29.9, 29.85, 29.82, 29.8, 29.7, 29.5, 29.3, 28.7, 22.9, 14.3; IR (KBr): 3414, 3276, 2954, 2915, 2872, 2849, 1652, 1634, 1577, 1529 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for  $C_{32}H_{52}N_2O_2S_6$ : C, 55.77; H, 7.61; N, 4.06, Found: C, 55.73; H, 7.84; N, 4.19.

### Synthesis of 4,5-bis(octadecylthio)TTF-pyridazine-diol **2d**

アルゴン雰囲気下、TTF **11d** (890 mg, 1.00 mmol)のテトラヒドロフラン(10 mL)溶液にメタノール水溶液(v/v = 1, 10 mL)、ヒドラジノー水和物(0.59 mL, 12.1 mmol)を加え、20時間還流した。室温まで空冷後、溶媒を減圧留去した。沈殿物を吸引ろ過し、水、メタノール、

ジクロロメタン、クロロホルムの順で洗浄した。得られた固体をテトラヒドロフラン-ジクロロメタンから再結晶させた。これを真空下 80°C で乾燥させることで赤紫色固体 **2d** (470 mg, 55%)を得た。

Data for **2d**: red-purple solid; MS (SI)  $m/z = 857$  ( $M^+ + H$ );  $^1H$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  11.17 (s, 1H), 10.62 (s, 1H), 2.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 1.64 (quint,  $J = 7.3$  Hz, 4H), 1.45-1.39 (m, 4H), 1.34-1.29 (m, 56H), 0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H).

## Vapor Pressure Osmometry

はじめに、ベンジル (1,2-ジフェニルエタン-1,2-ジオン)を標準試料として、CHCl<sub>3</sub> 溶液と THF 溶液を調整した。測定濃度範囲における VPO 値を求めそれぞれの溶媒における検量線を作製した。次に測定試料に関しても、各溶液の VPO 値を求め、それぞれの溶媒に対応した検量線より見かけ上のモル濃度 (Colligative Molar Concentration:  $M_c$ )を算出した。実際に調製したモル濃度 (Stoichiometric Molar Concentration:  $M_s$ )と  $M_c$ を比較し、各濃度における会合度を見積もった。

## Cyclic Voltammetry and Differential Pulse Voltammetry

**2c** 及び **11c** のジクロロメタン(0.1 M <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>溶液)中における CV 測定は、Hokuto Denko HZ-5000 electrochemical analyzer を用いて行った。計測は三電極法を使用した(WE: 1.6 mm Pt disc, CE: Pt wire, RE: Ag/Ag<sup>+</sup>)。全ての電位は Fc/Fc<sup>+</sup>値を基準として補正した。

## Preparation of Nanoobjects

(a) Preparation of fibers from THF-H<sub>2</sub>O solution or 1,4-dioxane-H<sub>2</sub>O solution.

**2c** の THF or 1,4-ジオキサン溶液(3 mL, 0.5 mM)へ蒸留水(3 mL)を混ぜ、室温で 14 時間静置した。橙色の結晶性ファイバー析出した。ファイバーを吸引濾過し、真空乾燥した。

Data for the fiber from THF-H<sub>2</sub>O solution

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.26 (s, 1H), 11.68 (s, 1H), 3.77-3.73 (m, 2H), 2.83 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 1.87-1.84 (m, 2H), 1.63 (quint,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.44-1.37 (m, 4H), 1.32-1.26 (m, 32H), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H); IR (KBr): 3430, 3282, 2954, 2915, 2873, 2849, 1653, 1632, 1572, 1525 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>68</sub>H<sub>112</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>12</sub>: C, 56.31; H, 7.78; N, 3.86, Found: C, 56.61; H, 7.80; N, 3.96.

The elemental analysis and <sup>1</sup>H NMR spectrum of the fiber indicate that it consists of **2c** and THF in a 2:1 ratio.

Data for the fiber from 1,4-dioxane-H<sub>2</sub>O solution

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.30 (s, 1H), 11.73 (s, 1H), 3.71 (m, 4H), 2.83 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 1.63 (quint,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.42-1.39 (m, 4H), 1.32-1.26 (m, 32H), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H); IR (KBr): 3446, 3126, 3077, 2955, 2917, 2872, 2850, 1662, 1638, 1603, 1572, 1532 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>68</sub>H<sub>112</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>12</sub>: C, 55.70; H, 7.70; N, 3.82, Found: C, 56.11; H, 7.97; N, 3.90.

The elemental analysis and <sup>1</sup>H NMR spectrum of the fiber indicate that it consists of **2c** and THF in a 2:1 ratio.

(b) General Procedure for preparation of fibers from CHCl<sub>3</sub>- or THF- *diamines* solution

**2c** のクロロホルムまたは THF 溶液(1 mL, 1.0 mM)へジアミンをパスツールピペットで 4 滴加えた後、この混合物を室温で 14 時間静置した。明るい黄色のファイバーが析出した。このファイバーを吸引濾過し、水、ヘキサンで洗浄後真空乾燥した。

Data for the fiber from CHCl<sub>3</sub>-ethylenediamine solution:

IR (KBr): 3374, 3278, 3185, 2956, 2920, 2873, 2850, 1648, 1634, 1623, 1567, 1542, 1525, 1508 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>68</sub>H<sub>122</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S<sub>12</sub>: C, 53.86; H, 8.11; N, 7.39, Found: C, 53.67; H, 8.33; N, 7.68. The elemental analysis of the fiber indicates that it consists of **2c**, ethylenediamine and H<sub>2</sub>O in a 2:2:1 ratio.

Data for the fiber from THF-ethylenediamine solution:

IR (KBr): 3349, 3278, 3177, 2956, 2920, 2872, 2849, 1633, 1618, 1561, 1541, 1509 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>78</sub>H<sub>148</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>S<sub>12</sub>: C, 53.88; H, 8.58; N, 8.06, Found: C, 54.13; H, 8.46; N, 8.07. The elemental analysis of the fiber indicates that it consists of **2c**, ethylenediamine, THF, and H<sub>2</sub>O in a 2:3:2:2 ratio.

Data for the fiber from CHCl<sub>3</sub>-1,3-diaminopropane solution:

IR (KBr): 3358, 3336, 3276, 3157, 2955, 2920, 2872, 2850, 1645, 1637, 1567, 1543, 1523, 1507 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: C, 55.07; H, 8.19; N, 7.34, Found: C, 54.77; H, 8.35; N, 7.33. The elemental analysis of the fiber indicates that it consists of **2c** and 1,3-diaminopropane in a 2:1 ratio.

Data for the fiber from THF-1,3-diaminopropane solution:

IR (KBr): 3369, 3272, 3165, 3057, 2955, 2921, 2872, 2850, 1644, 1637, 1561, 1541, 1523, 1508 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: C, 55.07; H, 8.19; N, 7.34, Found: C, 54.77; H, 8.35; N, 7.33. The elemental analysis of the fiber indicates that it consists of **2c** and 1,3-diaminopentane in a 1:1 ratio.

Data for the rod from CHCl<sub>3</sub>-1,5-diaminopentane solution:

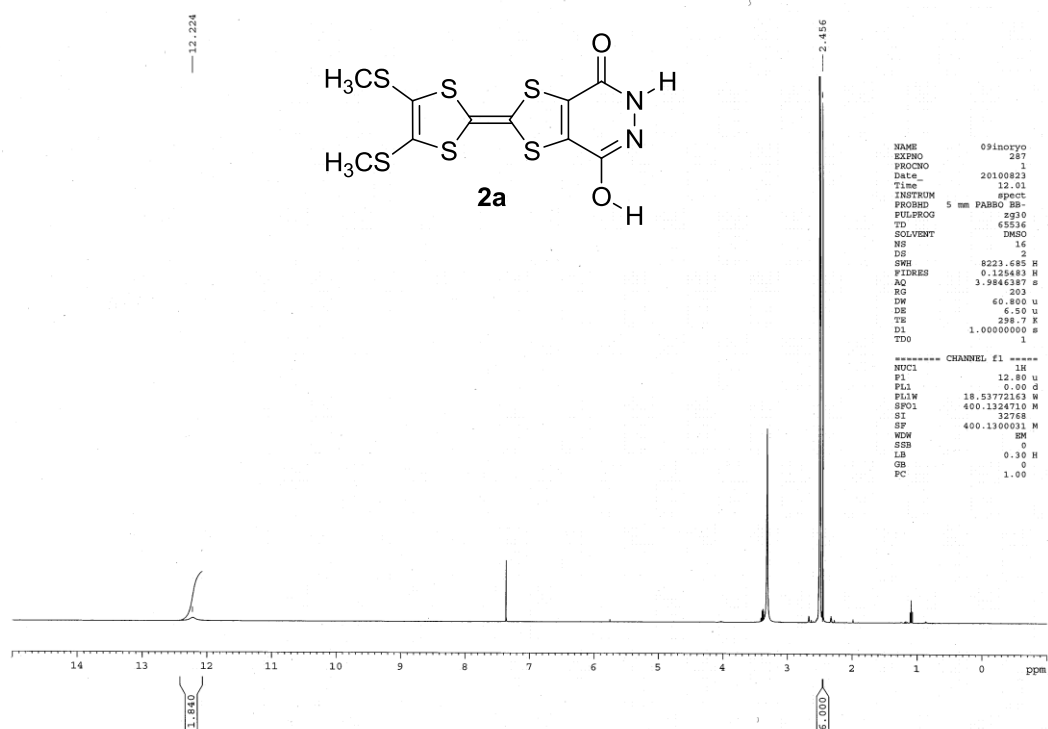
IR (KBr): 3282, 3174, 3060, 2955, 2922, 2871, 2849, 1647, 1636, 1629, 1566, 1561, 1542, 1524, 1508 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>37</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: C, 56.16; H, 8.41; N, 7.08, Found: C, 55.91; H, 8.46; N, 6.83. The elemental analysis of the fiber indicates that it consists of **2c** and 1,5-diaminopentane in a 1:1 ratio.

Data for the fiber from THF-1,5-diaminopentane solution:

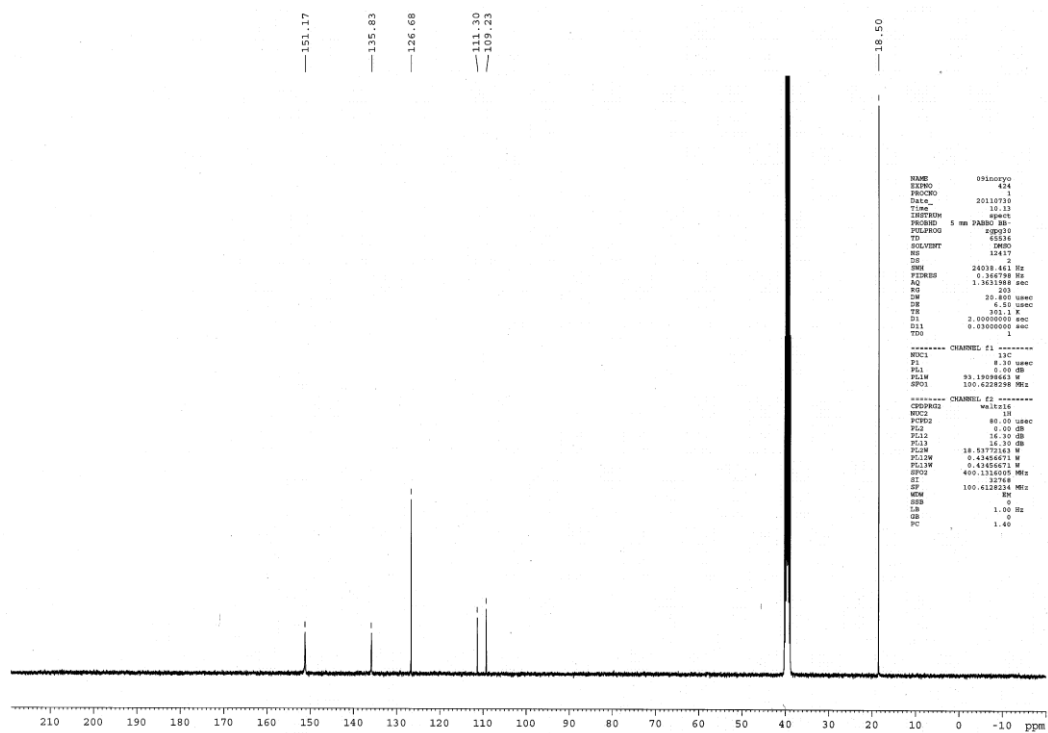
IR (KBr): 3282, 3174, 3060, 2955, 2922, 2872, 2850, 1647, 1636, 1628, 1560, 1541, 1524, 1507 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>37</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: C, 56.16; H, 8.41; N, 7.08, Found: C, 55.98; H, 8.65; N, 6.96. The elemental analysis of the fiber indicates that it consists of **2c** and 1,5-diaminopentane in a 1:1 ratio.

# <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Charts of 2a-d

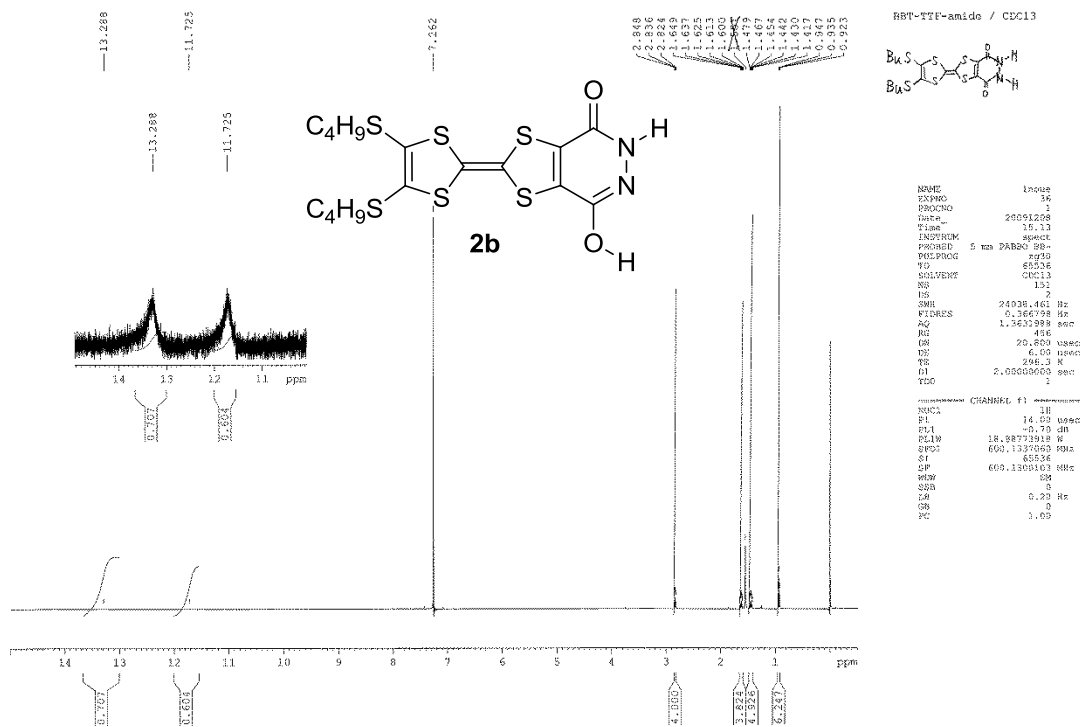
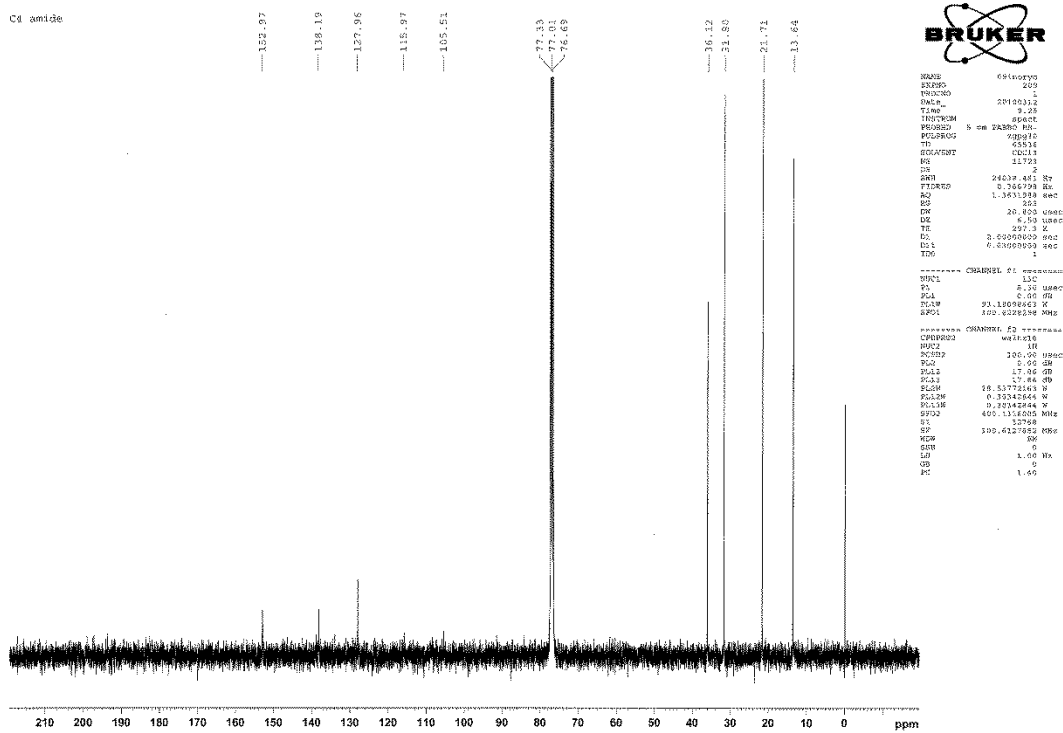
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)



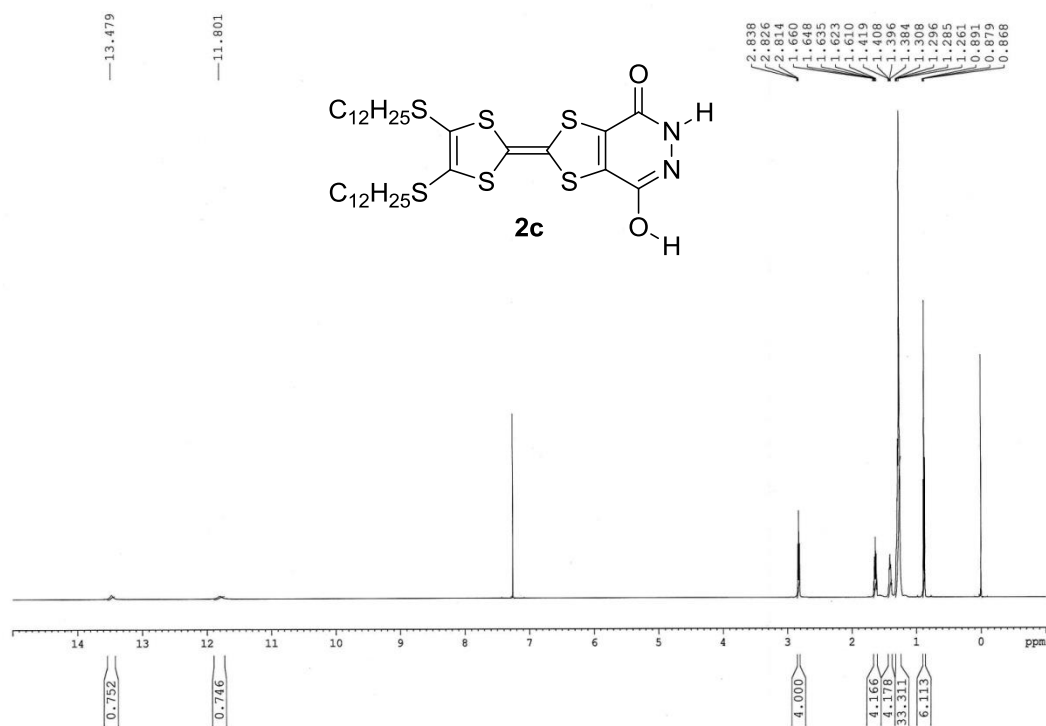
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)



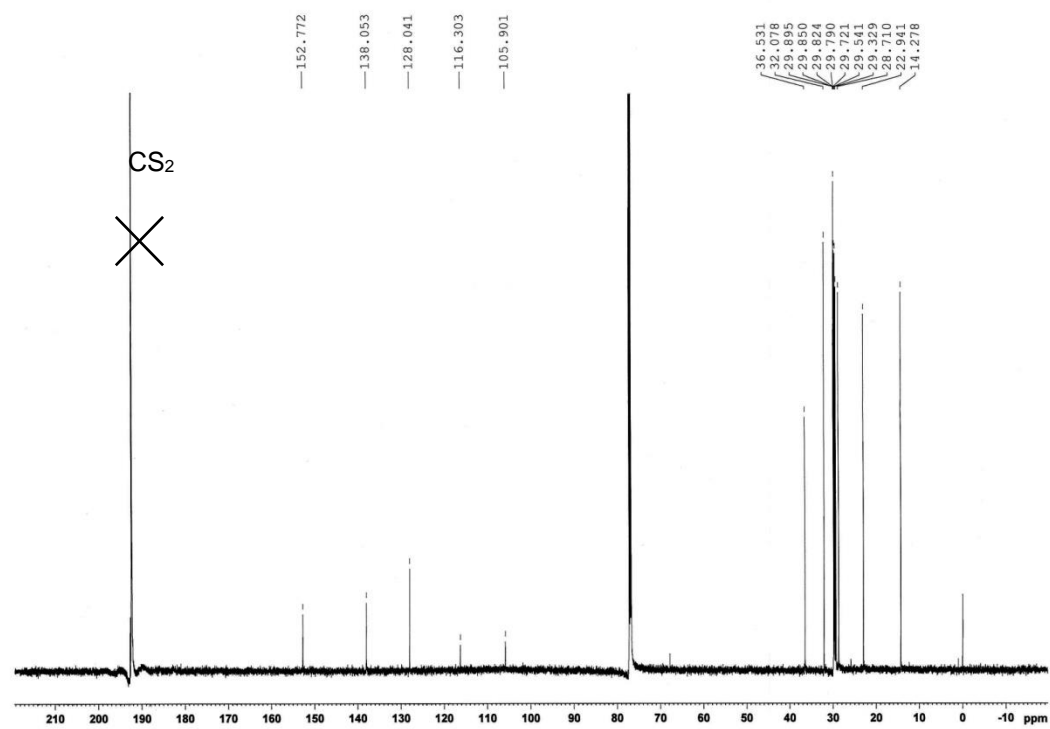


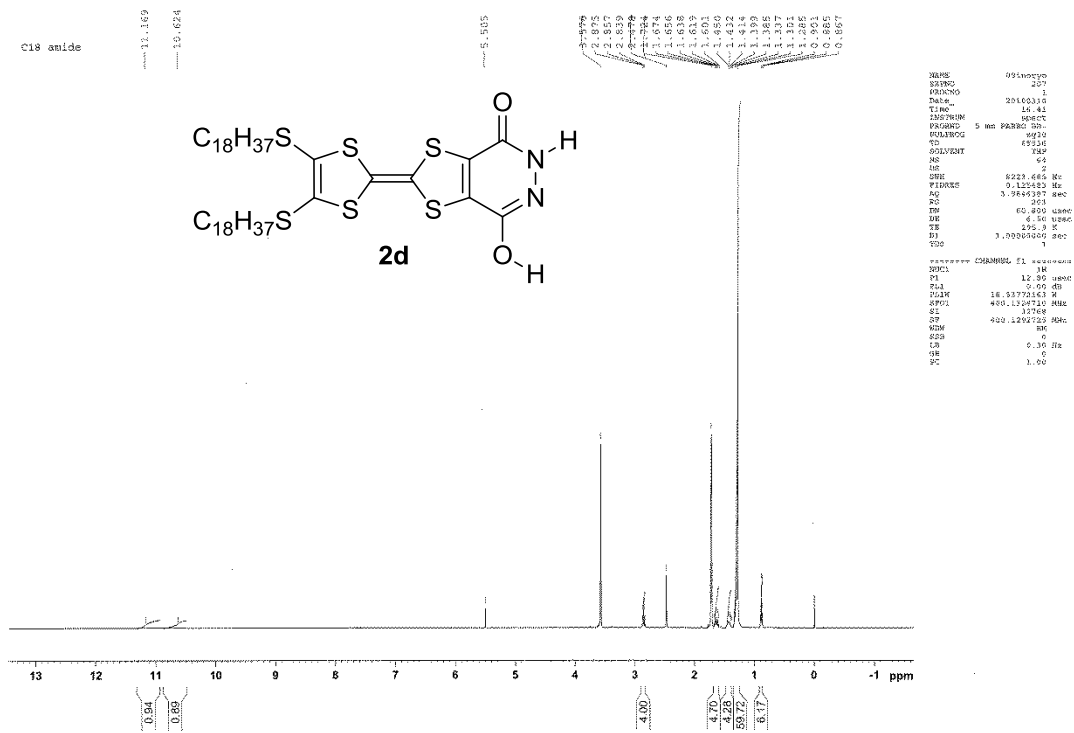
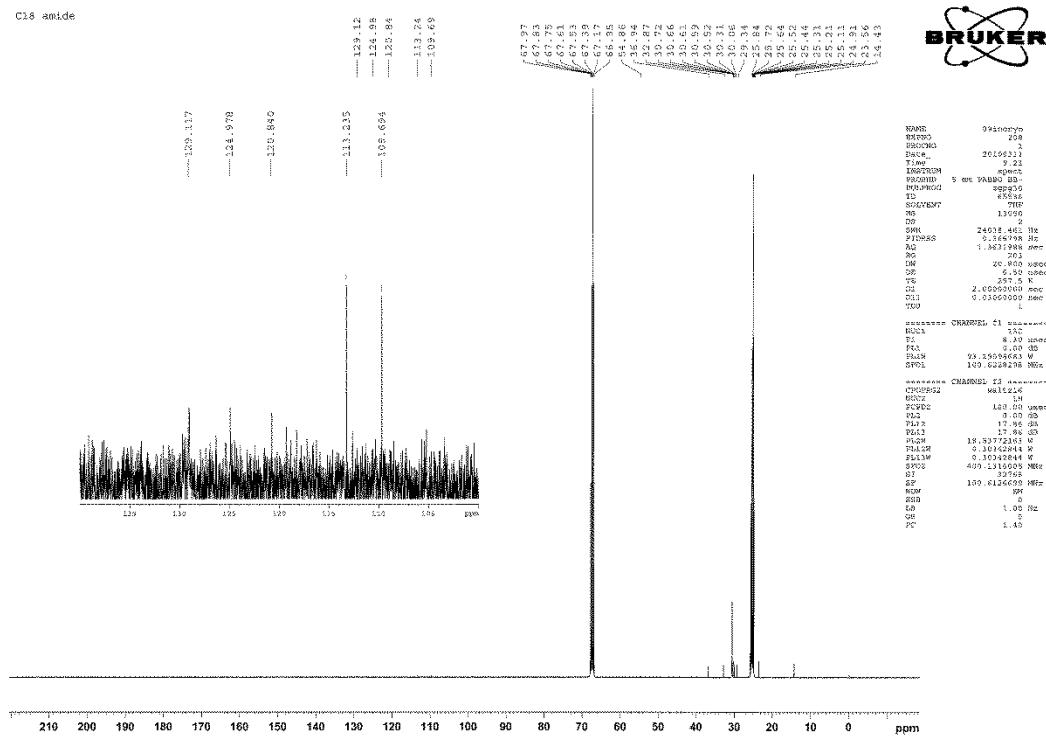
<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

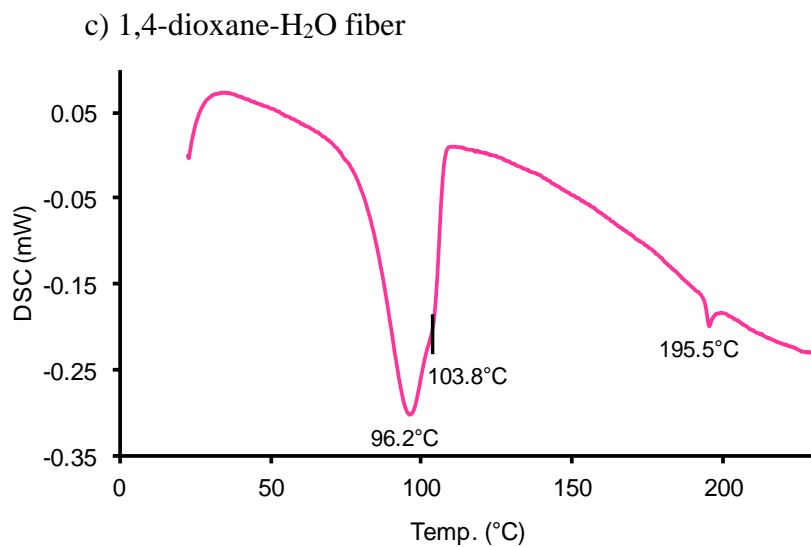
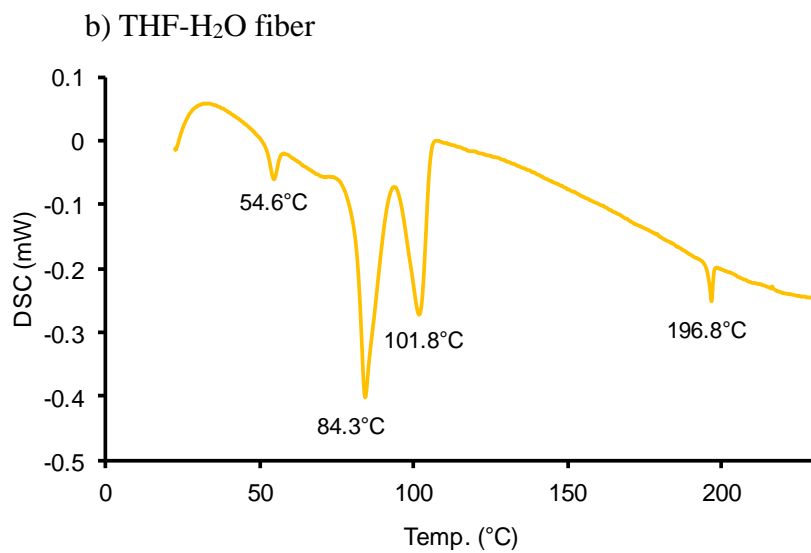
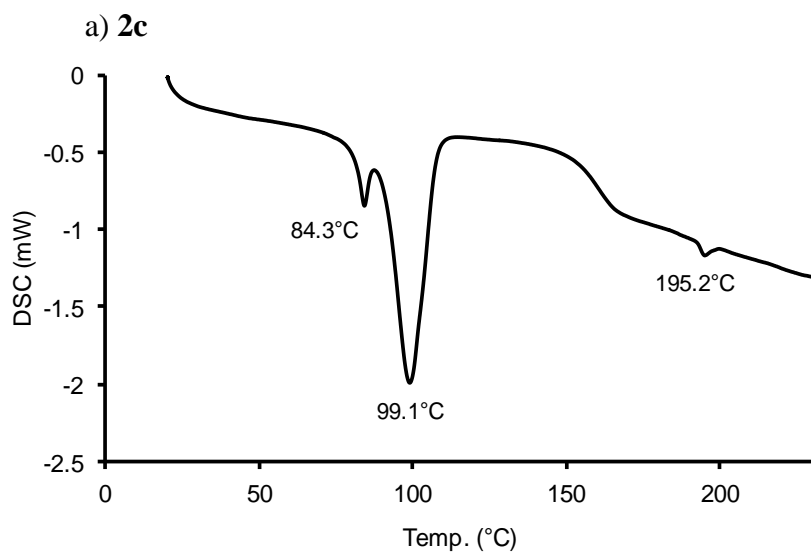


$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

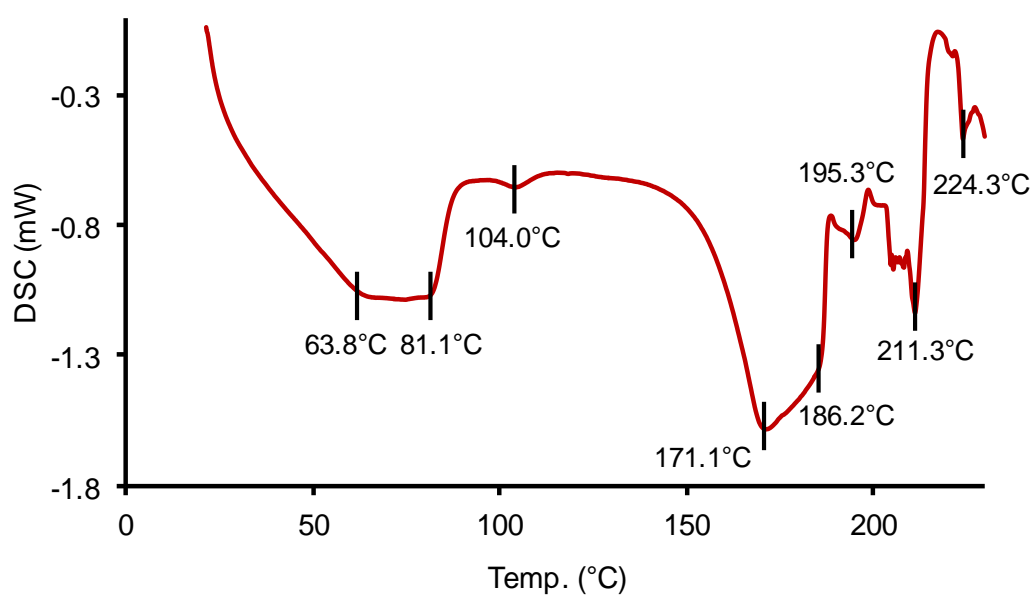


<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)

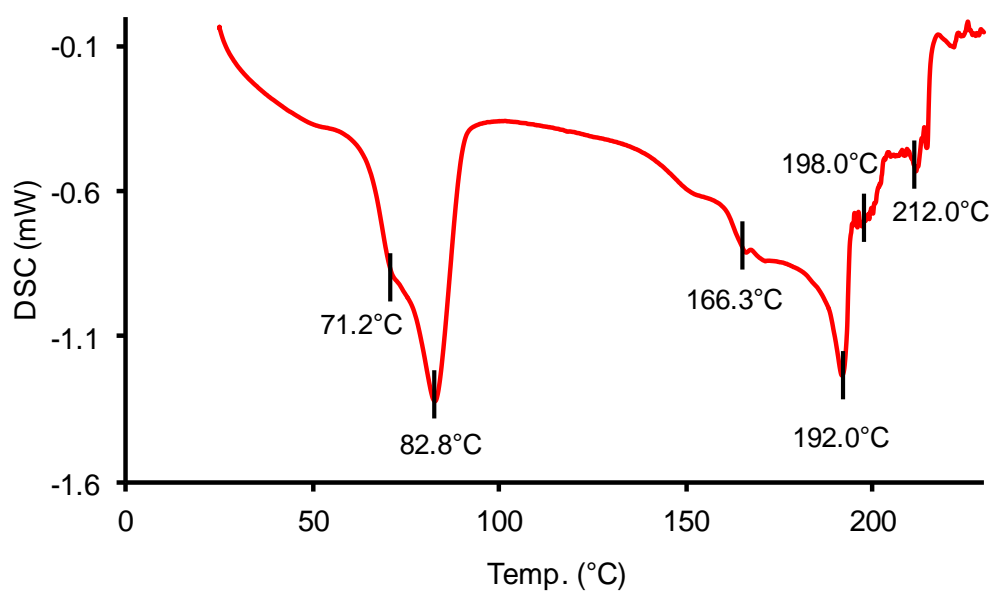
## DSC Analysis of 2c and Nanoobjects (using the heating rate of 5 °C/min)



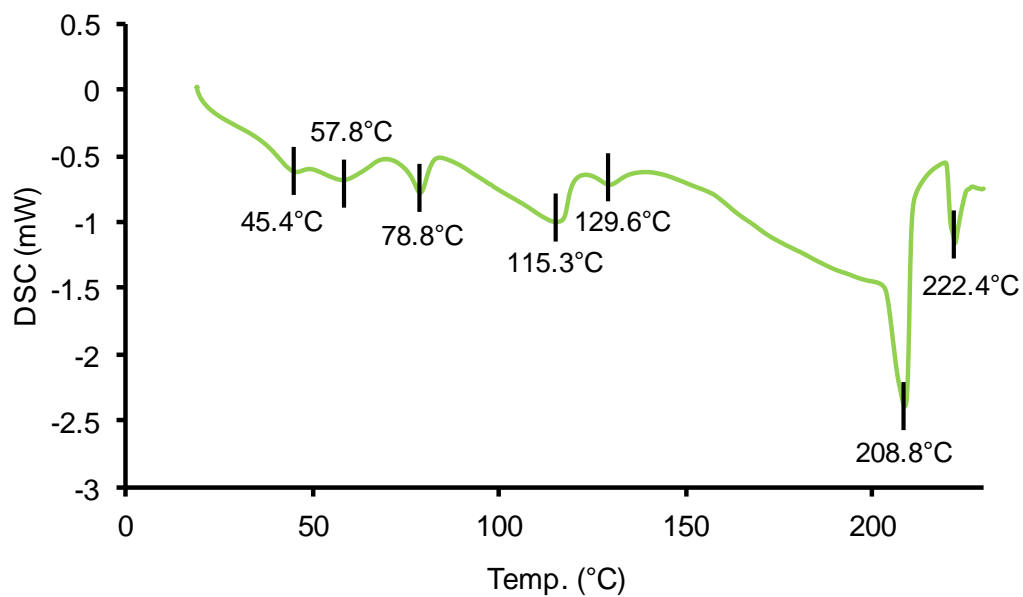
d) CHCl<sub>3</sub> soln. + ethylenediamine fiber



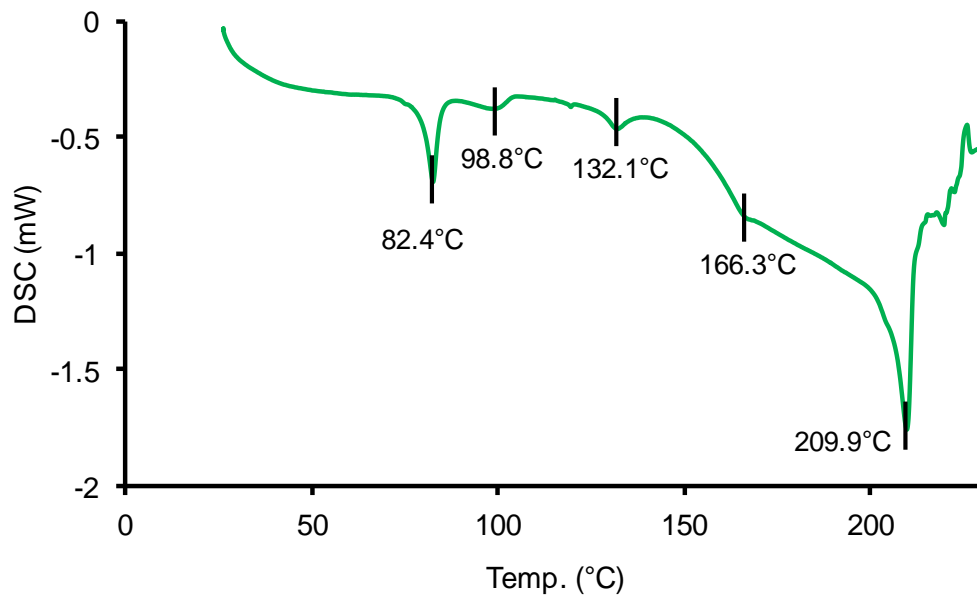
e) THF soln. + ethylenediamine fiber



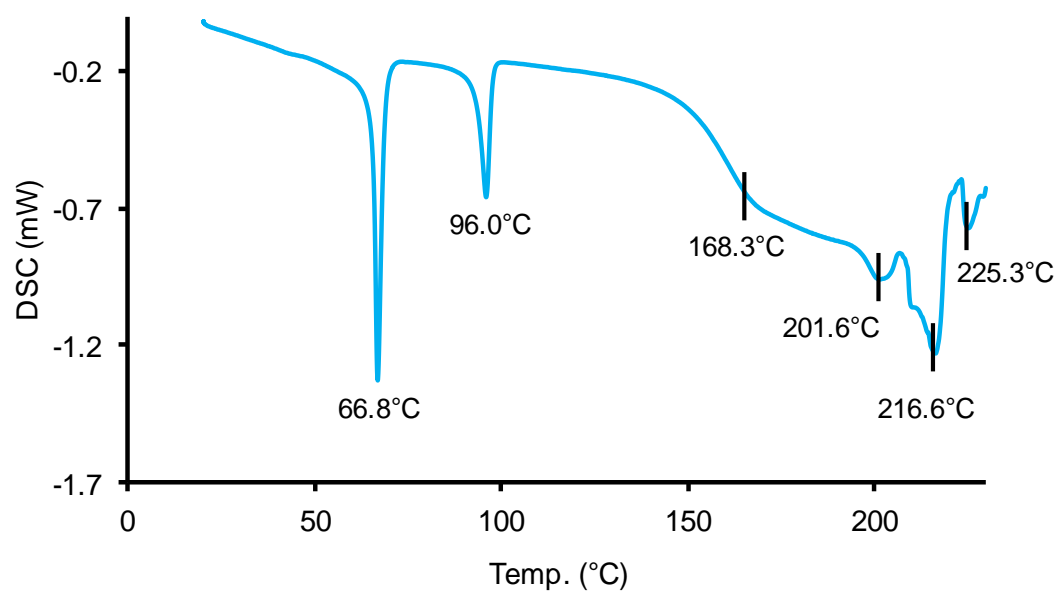
f) CHCl<sub>3</sub> soln. + 1,3-diaminopropane fiber



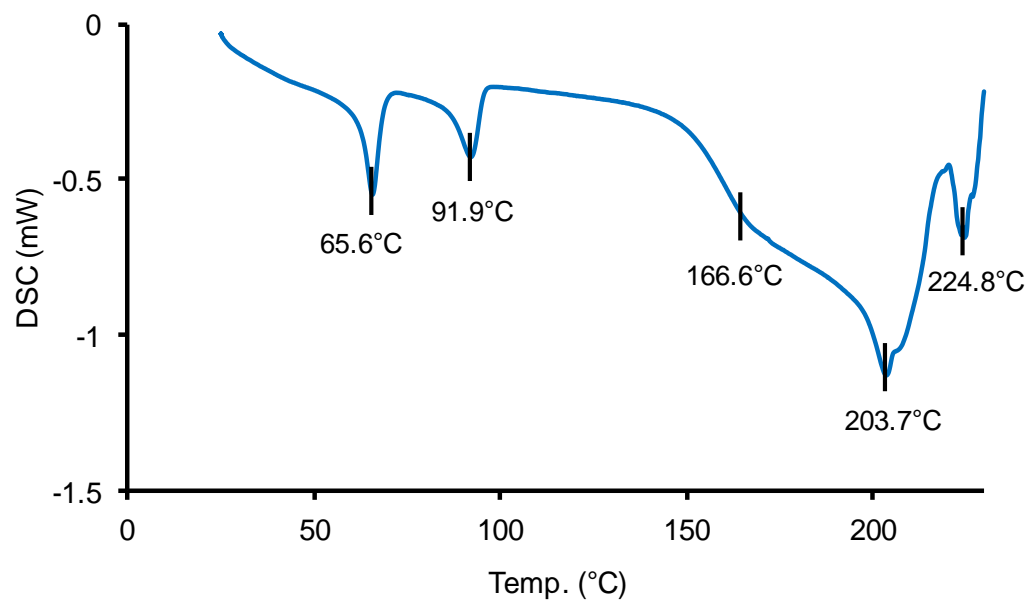
g) THF soln. + 1,3-diaminopropane fiber



h) CHCl<sub>3</sub> soln. + 1,5-diaminopentane rod



i) THF soln. + 1,5-diaminopentane rod



- 
1. Efficient Synthesis, Structure, and Complexation Studies of Electron-Donating Thiacalix[n]dithienothiophene  
Ryota Inoue, Masashi Hasegawa,\* Tohru Nishinaga, Kenji Yoza, and Yasuhiro Mazaki  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2734-2738.  
DOI: 10.1002/anie.201410970
  2. 化学同人 月刊「化学」6月号  
最新のトピックス「三次元に飛躍するオリゴチオフェン」  
井上 亮太・長谷川 真士・真崎 康博
- 
3. Pyridazine-3,6-diol Annulated Tetrathiafulvalene: Self-Assembly and Fiber Formation Triggered by Diamine Addition  
Ryota Inoue, Masashi Hasegawa,\* and Yasuhiro Mazaki\*  
*Chem. Lett.* **2015**, 44, 448-450.  
doi:10.1246/cl.141165



## 謝辞

本研究を行うにあたって研究の機会と研究の場を与えて下さった真崎 康博 教授に深く感謝致します。

本研究に関し、実験技術・解析技術・論文作成など幅広くご指導頂きました長谷川 真士 講師に深く感謝致します。

本研究に関し、実験面及び知識面で数々のご指摘や滴定実験に関するご助言を頂きました土屋 敬広 准教授に深く感謝致します。

本研究における質量分析測定をして頂いた吉田 純 助教、犬井 洋 講師、上田 卓典 助教に深く感謝致します。

本研究において分子量測定の間を提供して頂き、また会合度についての助言を下された笠原 康利 助教に深く感謝致します。

本研究における粉末 X 線構造解析をして頂きました菅原 洋子 教授及び山村 滋典 講師に深く感謝致します。

本研究において SEM 画像撮影の機器を提供して下さいされた株式会社 ADEKA の斎藤 誠一氏、原 憲司 氏に深く感謝致します。

本研究の分光電気化学測定において、UV-Vis-NIR 測定の間を提供して下さいされた稲田 妙子 講師に深く感謝致します。

本研究の電気化学的測定において、様々なご指摘・ご助言を下された愛媛大学の御崎 洋二 教授、首都大学東京の西長 亨 准教授に深く感謝致します。また、西長 亨 准教授には投稿論文の共著者として、非常に丁寧に論文作製にご協力して下さい重ねて感謝致します。

本研究のフラーレン錯体の X 線結晶構造解析をして下さった株式会社ブルカーエイエックスエスの与座 健治 氏に深く感謝致します。

学部 4 年から博士 3 年まで計 6 年の間に関わった研究室の先輩・同輩・後輩全ての皆様に深く感謝致します。

最後に、日常生活から勉学などあらゆる面で支えてくださった両親の井上 俊彦、井上 早苗、妹の井上 さゆみ、井上 ひかり、祖父母の井上 文雄、井上 アサ子、他多くの親戚の皆様に深く深く感謝致します。