総 合 論 文

[4]スーパーフェロセノファン([4₅](1, 2, 3, 4, 5)フェロセノファン)および関連化合物の合成と分子構造

久 留 正 雄*・山 川 浩 司*

Synthesis and Molecular Structures of [4]Superferrocenophane ([4₅](1,2,3,4,5)Ferrocenophane) and Its Related Compounds.

Masao HISATOME* and Koji YAMAKAWA*

Studies on the synthesis and molecular structures of multibridged ferrocenophanes with tri-, tetra- and penta-methylene chains are described. [4_n]Ferrocenophanes (n=2-5) were synthesized by stepwise construction of tetramethylene chain bridges via bridging reaction and insertion of a methylene unit. The molecule of the ultimate pentabridged compound, [4] superferrocenophane, resembles a Japanese pumpkin, according to the X-ray crystal structure. The conformation of the methylene chains of the superferrocenophane was analyzed by molecular mechanics calculation. Synthesis of [3₄](1,2,3,4)- and [4][3₄](1,2,3,4,5) ferrocenophanes were achieved by the procedure based on a working hypothesis that was derived from a correlation between molecular structure and selectivity of bridging reaction of ferrocenophanealkanoic acids. [4][3₄]Ferrocenophane can become a synthetic precursor for [3]superferrocenophane. [5_n]Ferrocenophanes (n=2-4) were synthesized by repetition of bridging reaction and insertion of two methylene units. The electronic spectra of various multi-bridged ferrocenophanes revealed that the d-d absorption band underwent a proportionately hypsochromic shift with increase of the number of the tetramethylene bridge and with shortening of Cp ring-Fe-Cp ring distance.

1. はじめに

この二十数年の間にキュバンやドデカヘドランを始めとする対称性の高い美しい形をしたかご型化合物が次々と合成されてきた^{1,2)}。合成が期待されるかご型化合物はまだ数多いが、今後この分野で行うべき課題の一つに、これまで空洞であったかごの中に原子や小分子、イオンなどを閉じ込めた“core compound”³⁾の合成がある。このような化合物の合成は金属キレート⁴⁾やホスト-ゲストの化学⁵⁾では行われているが、炭化水素のかごの中に

原子や小分子、金属イオンを閉じ込めた例はない。最近、いわゆる“soccerballene”(C₆₀)の中に希土類金属イオンが入ったとされる C₆₀ La⁺がマスマスで検出されているが⁶⁾、構造が確認されたわけではない。

一方、今日の有機金属化学の発展をうながす起爆剤の一つともなったフェロセン(1)の発見⁷⁾は1951年であったが、その構造決定⁸⁾直後の1953年には、フェロセンの二つのシクロペンタジエニル(Cp)環を炭素鎖で橋かけする試みがすでに行われていたといわれる⁹⁾。鉄をサンドイッチしたその独特の構造からすれば当然の試みであり、一本の橋かけの次は、二本、三本と橋かけを増やしていくか、または鎖の長さを変えてみることになる¹⁰⁾。前者の究極の化合物は上下のCp環の5炭素をすべてつないだ五橋かけ体であるが、Schlögglら¹¹⁾とRinehartら¹²⁾のグループは、おそらくそれを目指して多橋か

* 東京理科大学薬学部製薬学科 ()

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo ()

け体の合成を行い、1963年までにトリメチレン鎖(以下3C鎖と呼ぶ)による三橋かけ体2および3を合成した。両グループはさらに四橋かけ体4も得られたと報告したが^{11,13)}、これらはいずれも四橋かけ構造ではないことが後に明らかにされ^{14,15)}、それ以後も四橋かけ体の合成の成功例は報告されていない。

フェロセンを五本の炭素鎖で橋かけしたものは、対称性の高いかご型化合物であり、しかも炭化水素網の中心に鉄イオンが芯として存在する“core compound”の一つとなる。特にテトラメチレン鎖(以下4C鎖と呼ぶ)を用いた6をCPK分子膜型で組んでみると、メチレン鎖同士の間に隙間がなく、ほとんど球体に近いきわめて魅力的な立体になる。これらはかご型化合物としてだけでなく、有機金属化合物としてもこれまでにないユニークなものであり、分子構造や反応性に興味を持たれる。

そのような背景のもとにフェロセンの全橋かけ体を得るべく検討を行った結果、4C鎖による6の合成に成功し、3C鎖の系列では5のホモ体、5C鎖では四橋かけ体までが合成された。また、それらの合成研究を通して得た多数の多橋かけフェロセンに関し分子構造とスペクトルに興味ある知見が得られたのでまとめて報告する。

なお、ここでは基本的に Vögtle と Neumann¹⁶⁾ が提唱したファン命名法に従ったが、Cp 環炭素の番号は最初の橋かけ位置を1,1'位として固定し、以後これを変えないようにした。また、Boekelheide ら¹⁷⁾のスーパーファンに因み、同一メチレン鎖の全橋かけ体をスーパーフェロセノファンと名づけたが¹⁸⁾、この命名はすでに受け入れられたものと思われるので^{2,19)}、以下でもこれを用いる。[] 中の数字は橋かけメチレン鎖の炭素数である。

2. [4]スーパーフェロセノファンの合成

フェロセン1のCp環の間隔は3.32 Å²¹⁾である。これ

を橋かけするには3C鎖では少し短いの、一橋かけ体は二つの環同士が少し傾く。従って、3Cによる橋かけ数が増えるのに伴いひずみは大きくなるはずである。四橋かけ以上のフェロセノファンが合成できないのはひずみの増大が原因とされ²⁰⁾、当初著者らもそのように理解した。そこで、フェロセンを無理なく橋かけできる4C鎖ならば多橋かけ体の合成が有利になると考え、まず[4]スーパーフェロセノファン(6)を標的に選んだ。

2.1. テトラメチレン鎖橋かけ構築法 フェロセンを橋かけするには大きく分けて次の三つの方法が考えられる¹⁰⁾。(1)片方の環に適当な長さの側鎖を導入し他環への分子内置換反応を行う。(2)両方のCp環に導入した側鎖間を縮合などにより結合させる。(3)ジシクロペンタジエン誘導体のメタル化によりフェロセン合成を行う。

多橋かけ体の場合、(3)法ではもともになる誘導体合成がきわめて困難であり、(2)法では上下Cp環の望みの位置に選択的に側鎖を導入することが難しく、一般に収率も悪い²²⁾。そこで(1)が最も優れた方法となる。しかしながら、スキーム1に示したように、カルボン酸誘導体8のn=2では選択的に橋かけ体9を高収率で与えるが、n=3,4では橋かけは全く起こらず、ホモアニユラー環化体10になってしまう⁹⁾。従って、二本以上の橋かけを行うにも3C鎖を使うのが最も簡便であり、これまでの多橋かけ体のほとんどが3C鎖によるのはこの理由による。

Scheme 1

Table 1 Reaction conditions.

- a. (i) $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}/\text{POCl}_3$ in CHCl_3 , (ii) aq. NaOH
- b. (i) $\text{CH}_2(\text{COOH})_2/\text{piperidine}$ in $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, (ii) H_3O^+
- c. $\text{H}_2/\text{Pd}-\text{C}$ in $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
- d. $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ in CH_2Cl_2
- e. CH_2N_2 in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$
- f. $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
- g. CH_2N_2 in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in C_6H_6
- h. (i) $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5/\text{Zn}$ in C_6H_6 , (ii) H_3O^+
- i. (i) aq. NaOH in CH_3OH , (ii) H_3O^+
- j. polyphosphate ester in CH_2Cl_2 or $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- k. succinic anhydride/ AlCl_3 in CH_2Cl_2
- l. H_2/PtO_2 in CH_3COOH
- m. $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}/\text{AlCl}_3$ in CH_2Cl_2
- n. MnO_2 in C_6H_6 or $\text{AgClO}_4/\text{NaOCH}_3$ in CH_3OH
- o. (i) $\text{HCOOC}_2\text{H}_5/\text{NaH}$ in CH_2Cl_2 , (ii) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$
- p. $h\nu$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

以上のことから、(1)法により4C鎖橋かけを形成するには3C鎖の橋かけ拡大が必要となる。一橋かけ体では9のジアゾメタン処理により高収率で12を得ることがわかっている²³⁾ので、基本的にはスキーム1に示した反応により逐次橋かけを増やしていくことにした。この方法は工程は長くなるがもっとも確実であり、中間生成物として種々のフェロセノファンが得られて構造や性質の検討に役立つという利点がある。事実、後述のように多数のフェロセノファンの分子構造と反応性を系統的に調べた結果を、3C鎖による多橋かけ体合成に生かすこ

ともできた。なお、以下の反応を含め、反応条件a-pはすべてのスキームで共通とし、これを表1にまとめて示した。

2.2. [4]スーパーフェロセノファンおよび関連化合物の合成^{18,24-32)} 目的化合物6への合成ルートをスキーム2に示し、関連する反応をスキーム3にまとめた。フェロセンから6に至る最短工程は32段階であった。基本的にはスキーム1に示したホルミル化、縮合、還元、橋かけ反応、橋かけ拡大とカルボニル基の還元を5回繰り返しているのであるが、橋かけが増えるに従い常法では

Scheme 2 (1)

Scheme 2 (2)

反応が進行しなくなり、工夫と改良が必要であった。そのうち、この研究の成否を左右したもっとも重要な段階は、橋かけ反応と橋かけ拡大反応であった。

三本目の橋かけ反応では、4'位への橋かけ体 17 (58%) の収率が低下し斜めの位置 5'位に橋かけした 18 (5%) と環化体 19 (27%) が副生するようになる²⁵⁾。さらに、四本目の橋かけ反応になるとそれまで使用してきた無水トリフルオロ酢酸 (TFA) では反応は全く進行しない。これが隣接橋かけ鎖の立体効果であることは 38 および 44 の橋かけ反応でも TFA が使えないことから明らかである。そこで、種々の求電子置換反応を検討した³³⁾。そのうち、22 から橋かけ体 23 を与えたのは、真空中における混合酸無水物法とポリリン酸 (PPA) またはポリリン酸エステル (PPE) を用いた反応であった。同様な条件によって 25 から最後の橋かけ反応を行うと赤色結晶を得た。このものは ¹H-NMR で Cp 環プロトンが消失し、EI-MS で 26 に相当する m/z 456 にベースピークを有し高質量側にほとんどピークのないスペクトルを与えたので、当初これを 5 橋かけ体と考えていた。ところが FD-MS を測定すると m/z 1369 にベースピークが出現し、さらに X 線結晶解析を行うと分子間反応による三量体 27 であることが判明した。そこで、ジクロロエタンを加えた希釈条件下で反応したところ低収率ながら求める橋かけ体 26 のみを得ることに成功した。反応条件を検討した結果、調製した PPE を用い、基質に対し 5

$\times 10^{-4}$ mol/l の高希釈条件下、脱気後 10 分間還流すると収率は 35% まで向上し再現性も得られた。

次に、橋かけ拡大反応であるが、低橋かけ体の場合にはメタノール触媒によりジアゾメタンで容易にメチレン挿入が起こる。しかし、他の橋かけ鎖が隣接しているとその反応は全く起こらなくなる。そこで、House ら³⁴⁾の結果を参考にしてルイス酸触媒による反応を検討した結果、ベンゼン溶媒中で基質の BF_3 錯体を形成させておき、これに乾燥したジアゾメタンのエーテル溶液を一度に加えると橋かけ拡大が起こることがわかった。これをエーテル溶液で行うと拡大生成物を全く与えない。また、面白いことにメタノール触媒による拡大ではもっぱら β ケトンが得られるのに対し、 BF_3 エーテル錯体を用いると α ケトンの生成が優先する。[4] スーパーフェロセノファン合成でもっとも難航したのが最後の橋かけ拡大であった。反応を繰り返し検討した結果、加える BF_3 の量 (10 モル当量) と生成する錯体の熟成時間 (30 分)、ジアゾメタンエーテル溶液の濃度と加える速度などの最適条件を見だし、これを守ることによりかなり再現性よく 28 (最高収率 18%) を得ることに成功した。

この 28 を還元したものは、 $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Fe}$ の組成を持つにもかかわらず、NMR では劇的に単純なスペクトルを与えた。即ち、プロトンシグナルはメチレンが二本、炭素核シグナルは完全デカップリング条件下で三本しか現れず、 D_{5h} 対称性 (溶液中) を有する [4] スーパーフェロセ

ノファン(6)の合成が完成したことを示した。その構造はX線結晶解析により確認された(図1)^{18,32)}。このものはChem. & Eng. News³⁵⁾で, “the molecule resembles a beachball squashed in at both ends” と紹介されたが, 日本人の感覚からすればむしろ日本カボチャを連想するのではないだろうか³⁶⁾。特に, 水素を加えた spacefilling

Fig.1 ORTEP drawings (a, b) and space-filling representations (c, d) of 6. Figure d is a drawing including hydrogen atoms.

表示(d)では縦の方向の溝と水素によるデコボコがカボチャそのものである。この化合物は300°C以下に融点を持たない淡黄色結晶である。結晶は空气中で全く安定であるが, 溶液にすると数分間で鉄の酸化を示す緑色を帯び常磁性となる。これに1滴のアミンを加えておくと比較的安定なので, 溶媒中の痕跡の酸により酸素酸化されるものと考えられる。従って, NMRは1滴の重ピリジンを加え真空脱気後封管して測定しないと, シグナルは著しい幅広化を起こす。

スキーム3に示した反応は, 化学的な構造の確認と反応条件の検討を兼ねて行ったものであるが, これにより[4_n]フェロセノファン類のすべてと, 3C鎖が混在した場合の橋かけ様式のほとんどが網羅された。これらの結果は後述する[3_n]フェロセノファン合成のための重要なヒントになった。

スキーム2, 3の化合物のうち, 化学構造確認と分子構造に対する興味のため24³³⁾, 26²⁸⁾, 27²⁷⁾, 30³⁷⁾, 31²⁶⁾, 32²⁸⁾, 40³⁰⁾, 46³¹⁾のX線結晶解析を行った。21と35の構造はHillmanら³⁸⁾によって解析された。

2.3. 酪酸誘導体の橋かけ反応の試み^{39,40)} 前述の通り, フェロセンの酪酸誘導体から橋かけはできないが, 1,3,4位橋かけ体の2位酪酸誘導体ならば側鎖の両側がふさがれているから, 橋かけ反応により2,2'位に4C橋が形成される可能性がある。そこで, 50と51の橋かけ反応を試みた(スキーム4)。しかしながら, 得られた

Scheme 3 (1)

Scheme 3 (2)

Scheme 4

ケトン橋かけ体 52 と 53 ではなく、二つのホモニューラー環を含む化合物 (54-56) であることが別途合成によって明らかになった。一方、Hillman ら^{15,20,41)}は、57 の PPA 処理により環化体 58 と 59 が得られること示し、これらは反応中間体アシリウムイオンが隣接する橋かけ鎖のねもとを攻撃した後、その橋かけ鎖がホモニュー

ラー環に巻直して生成すると推定した。著者らも同様なメカニズムを証明した。さらに 2 と 21 に酪酸側鎖を導入して橋かけを行ったが、同様な環化生成物を与えるのみであった^{33,42)}。

上の結果により、橋かけする位置の両側がすでに橋かけ鎖で置換されている場合でも、酪酸側鎖により一挙に 4C 鎖の橋を形成させるのはきわめて難しく、前項で示したような 3 炭素橋かけとその拡大反応の組み合わせが最良の方法であることが明らかとなった。

3. [3]スーパーフェロセノファン合成の試み

3.1. 多橋かけ [3]_n系フェロセノファン合成の戦略⁴⁴⁾

これまでに扱ってきたフェロセノファンカルボン酸における橋かけと環化の選択性を分子構造から考察すると、次のようなことがわかる。図 2 に示したように橋かけすべき位置の Cp 環炭素間距離が 3.15 Å 以下の C と E では $n=2, 3$ いずれでも橋かけせず環化が起こる。しかし、3.25 Å 以上の A, B および D の場合は、 $n=3$ では環化してしまうが、 $n=2$ では橋かけ生成物を与える。即ち、酪酸ではいずれにせよ橋かけはできないが、プロピオン酸では橋かけ位の距離が約 3.20 Å を境にして橋かけの可否が決まっている。この求電子置換が、試薬により生ずるアシリウムイオン様活性種の Cp 環炭素への攻撃で開始されるとすると、橋かけが起こるためには、F で示したように Cp 環炭素を避けた反応域 (reaction window) にアシリウムイオンが入ってこなければならない。上の結果から、酪酸では長すぎて活性中心が反応域に入りにくい、プロピオン酸なら橋かけ位の距離が 3.20 Å 以上であればこの領域に入り得ると考えられる。以上の推論が正しければ、E の 1 位橋かけを拡大したプロピオン酸 62 ならば隣接位が約 3.35 Å になるので、G で示す通り橋かけが起こるはずである。4C 鎖は橋かけ

Fig. 2

Scheme 5

後1炭素縮小してやればよい。

3.2. [3_s]-および[4_s][3_s]フェロセノファンの合成^{44,46)}

以上の作業仮説の上にスキーム5の反応を行った。著者らが開発したフェロセノファン橋かけ鎖 α 位の選択的酸化反応⁴⁷⁾により2を63とし、橋かけ拡大後プロピオン酸側鎖を導入して62を得た。これをPPE処理すると期待通り選択的に橋かけ反応が起こり65を与えた。前述の酸化法により66から選択的に4C鎖の α ケトン67が得られるので、Wolff転位の常法に従いジアゾ化後光照射すると橋かけ縮小したケトン68が得られた。Wolff転位では通常カルボン酸誘導体となるが、ケトンを生成したのはおそらく反応系中の痕跡の酸素が関与したと思われる。68の還元体はNMRで C_{2v} 対称を示すシグナルを与え、多くの試みにもかかわらずこれまで合成できなかった3C鎖による4橋かけ体[3_s]フェロセノファン4の合成に成功した。

一方、66をプロピオン酸70とし、これをPPEで処理したところ、この場合にも予想通りに5番目の橋かけが形成され71を与えた。還元により[3]スーパーフェロセノファン(5)のホモ体に相当する72が得られ、X線結晶解析によりその構造が確認された(図3)。

72はmp 293-294°Cの淡黄色結晶である。四本の短い3C鎖でCp-Fe-Cpの間が強く圧縮されていて、Cp環の間隔は2の3.15Åよりもさらに短い3.12Åであった。この異常性は電子スペクトルにも現れ、鉄のd-d吸収が2の366nmに対し72では345nmに現れた。これは

Fig. 3 ORTEP drawing of 72.

フェロセノファン類で観測された d-d 吸収としては最も短波長の吸収である。

72 の橋かけ縮小反応を試みているが、まだ 5 を得ることに成功していない。

4. [5_n]系フェロセノファンの合成

4.1. ペンタメチレン鎖橋かけの構築⁴⁸⁾ フェロセノファン類の合成において 3C 鎖と 4C 鎖橋かけ体の合成は著者らの研究により 5 の完成を残してはほぼ完了したと言ってよい。一方、5C 鎖の系に関しては、一橋かけ体は多数合成されているが^{10a, 49)} 2 本以上のものでは 1, 3 位二橋かけ体の報告⁵⁰⁾があるのみで、しかも橋かけ位置が確定していない。これらの 5C 鎖形成はいずれも上下側鎖間の縮合によっているが、これを多橋かけ体合成に利用するのは、望みの位置への置換基導入の困難さがあり適当とは言えない。著者らはこれまでの経験を生かして橋かけ拡大による 5C 鎖構築を試みた。

9 のジアゾメタンによる橋かけ拡大をメタノール触媒で行うと β ケトン 12 を与えるが、BF₃ エーテル錯体を使うと α ケトン 73 を得ることができる。さらにこれを同条件で処理すると 5C 鎖橋かけ体 74 になることがわかった(スキーム 6)。12 の同様な反応では複雑な混合物となる。

4.2. [5_n]フェロセノファン(n=2-4)の合成^{48, 51, 52)}

次にこの方法を用いて多橋かけ体合成を行った。橋かけ拡大は 77 では段階的に二回の反応を行う必要があったが、三、四橋かけ体 79 と 81 では一挙に二つのメチレンを挿入することができる。この方法により四橋かけ体 82 までが合成された。75 の 2 位ホルミル体から隣接二橋かけ体 83 も合成した。80 は Hillman ら³⁸⁾が、82 は著者ら⁵¹⁾が X 線結晶解析(図 4)を行いそれらの構造を確認している。

次に五橋かけ体合成するために、5 位への置換基導

Scheme 6

Fig. 4 ORTEP drawing of 82.

入を試みたが、わずか数%の置換体を得るのみであった。これは図 4 からわかるように、5C 鎖が長すぎるために 1, 4 位橋かけ鎖が Cp 環の 5, 5' 位を覆い、この位置での置換反応を起こしにくくしているものとみられる。5 位への置換基導入には特別な工夫が必要と思われる。

5. 多橋かけフェロセノファン類の分子構造

5.1. [4]スーパーフェロセノファンの結晶構造³²⁾と分子力学計算⁵³⁾ 6 のX線結晶解析の結果は次のようにまとめられる。(1)D_{5h}対称に近い解析像である。(2)二つのCp環は各々の平面性と相互の平行性を保っている。(3)Cp-Fe-Cp間の距離は3.244 Åでフェロセン(3.32 Å)より短い。(4)橋かけ鎖のα位炭素はCp環平面から*exo*側に0.13-0.16 Å変位している。(5)橋かけ鎖のβ炭素は熱振動異方性が大きく、β炭素を含む結合長と結合角は異常な値を示す。

これまで行ってきた[4_n]系フェロセノファン類の構造解析によれば、α炭素の*exo*変位が0.10 Å以上の場合には4C橋かけ鎖は一般にzig-zag型をとるが、6ではβ位炭素の熱振動異方性が大きいいため橋かけ鎖の立体配座が明確でない。しかし、β炭素のthermal ellipsoidの長軸がいずれもCp-Fe-Cp分子軸と垂直な方向(図1)であることから、6では右まわり型と左まわり型のzig-zag構造が動的または静的不整として混在している可能性が大きい。結合長と結合角の異常もこれによって説明できる。

そこで次に、これを確認する意味もあって、分子力学を用いて構造の検討を行った。6は中心に鉄を含むが、簡単のために鉄を除去した炭化水素部分の仮想分子が用いられた。種々の方法のうちMM2'による計算がX線結晶解析の結果をもっとも良く再現し、次のことが明らかとなった。(1)ひずみが最も小さく安定なのは橋かけ鎖のC-C結合がスタガード型になるD_s構造(図5のa)である。(2)C-C結合がエクリプス型になるD_{5h}構造(b)はD_s構造よりも148 kcal/mol不安定である。(3)D_s構造にはzig-zagメチレン鎖が左まわり型(a)のものとの鏡像体が存在するが、鏡像体間で平均化した橋かけ鎖のC-C距離は結晶構造の結果とかなり良い一致を示す。

一方、6の室温における¹H-NMRではメチレンジグナルがブロードになって観測された。そこで温度変化スペクトルを測定したところ⁴²⁾、シグナルは80°Cでシャープになり、-5°Cでcoalesceした。即ち、橋かけ鎖は溶液中、室温で比較的遅い反転を行っていることがわかる。

以上の結果を総合すると、6のX線結晶解析でメチレン鎖が異常を示すのは、鏡像の関係にある二つのD_s構造の動的または静的不整によるものと考えられる。

ところで、6の二つのCp環を水素化してやれば、鉄原子が結合せずに炭化水素網の中に閉じ込められたまさしく“core compound”になるはずであるが、この結果

Fig. 5 ORTEP drawings of MM2'-optimized Structure of 6.

a : D_s conformer ; b : D_{5h} conformer.

生成するかご型炭化水素(C₃₀H₅₀)の分子力学計算を行ってみたところ、ひずみエネルギーが221 kcal/molとなり、6の水素化はきわめて困難ということになった。事実、三橋かけ体でさえ水素化がきわめて難しい。

5.2. 多橋かけフェロセノファン類の分子構造と電子スペクトル^{32,37)} フェロセンの電子スペクトルは鉄のd-d遷移の吸収を443 nmに示す、Wattsら⁵⁴⁾は、一橋かけ体ではこの吸収帯は二つのCp環同士の傾き(tilting)が大きくなるに従い長波長シフトすると報告した。しかし、多橋かけ体では、傾き以外の因子も重要になると考えられるので、d-d遷移吸収帯と分子構造の関係を調べてみた。

この吸収帯の波長を橋かけ数に対してプロットしたのが図6である。[4_n]フェロセノファン(黒丸)では、橋かけ数の増加と共に吸収帯は短波長シフトし、その間にきわめて良い直線性がある。多アルキルフェロセン類ではほとんどシフトしないので、これは単なるアルキル置換効果ではない。Cp環が傾いているものはいずれもこの直線より上方にあり、Cp環の傾きは長波長シフトをもたらすことがわかる。直線の下方に離れているのはCp環の間が圧縮されCp-Fe-Cp間距離(D)が短くなっている化合物である。

そこで、構造解析されている化合物について、d-d吸

Fig. 6 Plot of d-d absorption band versus number of bridges in multibridged ferrocenophanes. The straight line is drawn only for $[4n]$ ferrocenophanes (black circles).

Fig. 7 Correlation of d-d absorption band shifts with Cp ring-Fe-Cp ring distances.

収帯とDの関係プロットし図7を得た。Cp環の傾きの大きいものを除くと、Dが小さくなるに従い吸収帯は長波長側にシフトし、その間には見事な直線関係があることが判明した。その要因についてはHoffmannら⁵⁵⁾のCp錯体に関する拡張Hückel MOの結果から合理的に説明できる。

6. おわりに

以上のように、金属を中心に炭化水素網でくんだ新奇なかご型化合物[4]スーパーフェロセノファン(6)の合成を完成し、構造についての詳しい検討も行った。また、橋かけ鎖が短く高いひずみを有する[3]スーパーフェロセノファンに関しても、そのホモ体までの合成を行い、構造上興味ある知見を得た。これらは多くの研究者の挑戦にもかかわらず達成できなかったものである。このような興味深い新化合物合成の本来の意味はその化学的性質や物性を明らかにすることにある。キューバン⁵⁶⁾ドデカヘドラン⁵⁷⁾、スーパーファン⁵⁸⁾などの化学が確立されるにあたっては、基質の量産が一つのポイントとなっている。ここまで述べてきた段階的合成法は、目的物を確実に得ることと多橋かけフェロセノファンの化学の展開を企んだものであったが、今後、スーパーフェロセノファン自身の性質をより明らかにし応用への可能性を見つけるためには、大量合成法の工夫が必要であろう。

この研究の原点には、1960年に1,1'-ジアセチルフェロセンの還元体ジオールより7-オキサ[3]フェロセノファンの生成を認めたフェロセノファンとの出会い⁵⁹⁾に遡る。思えば執念とも言える長い道のりとなった。

本研究は大学院の卒業生、阪本隆夫(自営)、渡辺直行(スミスクライン藤沢)、山下倫一(本学基礎工学部助手)の各修士および川尻良紀(明治薬科大助手)、渡辺淳(信越化学)両博士の努力の結晶である。特に[4]スーパーフェロセノファン合成の最終段階は渡辺淳博士によって成功したものである。また米国Brookhaven国立研究所のHillman博士との共同研究も含まれている。X線結晶解析は東大薬学部飯高洋一教授(現帝京大)および原田義則博士(現日立製作所)、本学理工学部内田登喜子教授および小沢幸三助手により、分子力学計算は北大大沢映二助教授およびMr. Rudzińskiにより行われたものである。以上の方々に深く感謝する。また、本研究の一部には文部省科学研究費をあてた。あわせて謝意を表する。

(平成元年12月1日受理)

文 献

- 1) A. Greenberg, J.F. Liebman, "Strained Organic Molecules" (1978) Academic Press
- 2) A. Nickon, E.F. Silversmith, "Organic Chemistry: The Name Game" (1987) Pergamon Press
- 3) 著者らの提案、有芯化合物の意
- 4) I.I. Creaser, J.M. Harrowfield, A.J. Herlt, A.M. Sargeson, J. Springborg, R.J. Geue, M.R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3181 (1977)

- 5) D.J. Cram, S. Karbach, Y.H. Kim, L. Baczynski, G.W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2575 (1985)
- 6) J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Tittel, R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985)
- 7) T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, **168**, 1039 (1951)
- 8) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2125 (1952)
- 9) K.L. Rinehart, Jr., R.J. Curby, Jr., D.H. Gustafson, K.G. Harrison, R.E. Bozak, D.E. Bublitz *ibid.*, **84**, 3263 (1962)
- 10a) W.E. Watts, *Organomet. Chem. Rev.*, **2**, 231 (1967)
- b) 笠原 晃, 化学, **38**, 859 (1983)
- 11) K. Schlögl, M. Peterlik, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 573; *Monatsch. Chem.*, **93**, 1328 (1962)
- 12) K.L. Rinehart, Jr., D.E. Bublitz, D.H. Gustafson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 970 (1963)
- 13) F.M. Vigo., Ph. D. Thesis, University of Illinois (1969)
- 14) D.E. Bublitz, K.L. Rinehart, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 827
- 15) M. Hillman, E. Fujita, *J. Organomet. Chem.*, **155**, 99 (1978)
- 16) F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron*, **26**, 5847 (1970)
- 17) V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 65 (1980)
- 18) M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1333 (1986)
- 19) U.T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 702 (1986)
- 20) M. Hillman, B. Gordon, A.J. Weiss, A.P. Guzikowski, *J. Organomet. Chem.*, **155**, 77 (1978)
- 21) F. Takusagawa, T.F. Koetzle, *Acta Cryst.*, **B 35**, 1074 (1979)
- 22) 渡辺 淳, 東京理科大学博士論文 (1987)
- 23) M. Rosenblum, A.K. Banerjee, N. Danieli, R.W. Fish, V. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 316 (1963)
- 24) M. Hisatome, T. Sakamoto, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.*, **107**, 87 (1976)
- 25) M. Hisatome, N. Watanabe, T. Sakamoto, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.*, **125**, 79 (1977)
- 26) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1777
- 27) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, K. Mamiya, Y. Harada, Y. Iitaka, *Inorg. Chem.*, **21**, 1345 (1982)
- 28) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, Y. Harada, Y. Iitaka, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1713 (1982)
- 29) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.*, **226**, 71 (1982)
- 30) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, K. Kozawa, T. Uchida, *ibid.*, **236**, 359 (1982)
- 31) M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, K. Kozawa, T. Uchida, *ibid.*, **262**, 365 (1984)
- 32) M. Hisatome, J. Watanabe, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *Organometallics*, in press.
- 33) 川尻良紀, 東京理科大学博士論文 (1982)
- 34) H.O. House, E.J. Grubbs, W.F. Gannon, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4099 (1960)
- 35) *Chem. & Eng. News*, **64**, No.14 (Apr.7), 16 (1986)
- 36) 現代化学, No.184, p.10 (1986)
- 37) 久留正雄, 渡辺 淳, 山川浩司, 小沢幸三, 内田登喜子, 日化誌, **1985**, 572
- 38) M. Hillman, E. Fujita, H. Dauplaise, A. Kvick, R.C. Kerber, *Organometallics*, **3**, 1170 (1984)
- 39) M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.*, **266**, 159 (1984)
- 40) M. Hisatome, Y. Kawajiri, J. Watanabe, M. Yoshioka, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.*, **266**, 147 (1984)
- 41) M. Hillman, E. Fujita, *ibid.*, **155**, 109 (1978)
- 42) Unpublished results
- 43) M. Hillman, E. Fujita, *J. Organomet. Chem.*, **155**, 87 (1978)
- 44) J. Watanabe, M. Hisatome, K. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1427 (1987)
- 45) 分子模型により推定した値
- 46) 久留正雄, 山下倫一, 渡辺 淳, 山川浩司, 白鳥賢一, 小沢幸三, 内田登喜子, 日本化学会第56春季年会, 1988, 東京
- 47) 渡辺 淳, 久留正雄, 山下倫一, 山川浩司, 第18回有機反応討論会, 1987, 仙台
- 48) M. Hisatome, M. Hillman, *J. Organomet. Chem.*, **212**, 217 (1981)
- 49) T.H. Barr, W.E. Watts, *Tetrahedron*, **24**, 3219 (1968); *ibid.*, **25**, 861 (1969)
- 50) A.N. Nesmeyanov, M.I. Rybinskaya, G.B. Schul'pin, M.V. Tolstaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **229**, 1124 (1976)
- 51) M. Hisatome, R. Yamashita, J. Watanabe, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1687 (1988)
- 52) M. Hisatome, R. Yamashita, J. Watanabe, K. Yamakawa, *ibid.*, **61**, 1391 (1988)
- 53) J.M. Rudzinski, E. Osawa, M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, *J. Phys. Org. Chem.*, **2**, 602 (1989)
- 54) T.H. Barr, W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, **15**, 177 (1968)
- 55) J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 98, 1729 (1976)
 56) G.W. Griffin, A.P. Marchand, *Chem. Rev.*, 89, 997 (1989); A.P. Marchand, *ibid.*, 89, 1011 (1989)
 57) L.A. Paquette, *ibid.*, 89, 1051 (1989)
 58) V. Boekelheide, "Strategies and Tactics in Organic Synthesis", (T. Lindberg ed) p.1 (1984)
 59) 7-オキサ[3]フェロセノファンの生成は1960-

1962年にそれぞれ独立に山川ら(日本), Schloglら(オーストリー), Hauserら(米国), Nesmeyanovら(ソ連)ほかにより報告された。その後, この立体異性体の単離およびその生成機構を解明した[K. Yamakawa, M. Hisatome, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 2827; *J. Organomet. Chem.*, 52, 407 (1973)]

書 評

有機合成化学 —精密合成へのアプローチ—

佐藤 匡 著

共立出版発行

A5版 250 ページ; 3,790 円

有機化学は今日, 各分野の精密化が加速度的に進む一方で, 関わりをもつ学際領域はバイオ科学, 材料科学をはじめ, 無限の広がりを見せている。こうした背景から, 国内外を問わず時代に即応した特徴ある教科書の出版が盛況を呈している。しかし, 学部学生を対象とした「ものを創る化学」の教科書は意外と少なく, 本書の刊行はこの意味で正にタイムリーである。本書は, 本年度の編集委員長を務められる著者が早稲田大学理工学部において長年行ってきた講義を基に, 有機化学を一通り学んだ学部上級生, 大学院初級生に, 今日隆盛を極める有機合成化学の意義および魅力をも伝えることをねらいの一つとして書き下ろされたものである。

内容は, 1. 有機合成化学の概念, 2. 合成化学指向の反応論, 3. 合成の実施からなる簡にして要を得た総論と, 4章以降の7種の標的化合物の合成法をとりあげた各論(全ページの約7割を占める)から構成されている。4章の「不飽和基をもつ鎖状化合物」ではボンビコールを取り上げ, Wittig 反応, ハイドロボレーション反応を適用した骨格合成の基礎が, 5章の「縮環系をもつ化合物」ではプレビコミン合成を例にとり, Cram 則, アリルボランとアルデヒドの反応, Sharpless の不斉エポキシ化反応に触れながら立体選択的合成の基礎が述べられている。6章の「少員環をもつ化合物」ではグランジソール合成を通して光化学反応, 環拡大反応, Baldwin 則が, 7および8章の「複数の不斉炭素をもつ化合物(I, II)」では, ムスカリン, チエナマイシンを例にとりアルドール反応をはじめとする不斉中心のいろいろな構築法が, さ

らにカイニン酸, ドウモイ酸合成を通してペリ環状反応の応用が学べるようになっている。

ここで取り上げられている7種の標的化合物はいずれも, 数多くの研究者により合成が成され, 新しい反応や方法論が産み出されてきた天然物である。著者は必ずしも最新の合成法のみに限ることなく, あくまでも教育的配慮から, 各々について汎用性の高い反応を駆使した概念的に優れたいくつかの合成法を選び, 逆合成, 実際の合成における問題提起と解決法, 反応の原動力にも言及した反応論, さらに各合成法の評価について平易な文章で辛い所に手が届くように解説している。学部学生にとってはやや高度な内容も含まれてはいるが, 随所に設けられている本誌の十字路に相当する用語解説が, 理解を深めるのに役立っている。また, 既出の反応, 反応剤, 重要事項については再出のたびに元のページが引用されており, 効果的である。さらに9章にはギンゴリド合成中間体を含む15種の天然物合成に関連したかなり高度な補充問題も設けられ, 丁寧なヒントならびに解説がついている。学生諸君は本書を, さらに原著文献を精読することにより, 確かに著者の意図通り有機合成に自信をもつことができるであろう。

本書の魅力は, 現代の有機合成化学を学ぶ上で不可欠な数多くの事項が標的化合物の合成という舞台の中に巧みに盛り込まれている点にもあり, これからの有機合成化学を開拓していこうとする若人には格好の入門書ともなっている。

(橋本俊一)