

# Au(111)面上における単分子膜作製のためのアダマンタン分子三脚-テトラシアフルバレン連結分子の合成

令和 5 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

分子設計化学講座

有機機能化学研究室

仲家 詩織

## 目次

### 第1章 序論

1-1 チオール分子の自己組織化単分子膜	2
1-2 アダマンタン骨格をもつトリチオールの単分子膜	3
1-3 TTF の特性	5
1-4 本研究の目的	5

### 第2章 結果と考察

2-1 アダマンタン分子三脚 <b>3</b> の合成	9
(a) 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス[(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)メチル] アダマンタン( <b>9</b> )の合成	9
(b) 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン( <b>3</b> )の合成	10
2-2 TTF 誘導体 <b>10</b> 及び <b>11</b> の合成	10
2-3 アダマンタン分子三脚 <b>3</b> とテトラチアフルバレンの連結分子の合成	11
(a) 菌頭カップリングによる合成	12
(b) Stille カップリングによる合成	13
(c) 合成ルートの変更を行った後の菌頭カップリングによる合成	14
(i) 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン( <b>14</b> )の 合成	15
(ii) 1-エチニル-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンの合成	15
2-4 フェニルブタンチオールとテトラチアフルバレンの連結分子の合成	16
(a) フェニルブチルトリフラート( <b>15</b> )の合成	17
(b) フェニルブチルトシレート( <b>16</b> )の合成	18
(c) フェニルブチルチオール( <b>17</b> )の合成	18
(d) ヨードフェニルブチルチオアセテートの合成	19
(e) ヨードフェニルブチルトシレート( <b>18</b> )の合成	19
(f) ヨードフェニルブチルチオール( <b>19</b> )の合成	20
(g) Stille カップリング	20
2-4 合成した化合物の物性データ	21
2-5 総括	22

### 第3章 実験

3-1 測定器及び試薬について	24
-----------------	----

3-2 アダマンタン分子三脚 <b>3</b> の合成	24
(a) 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス[(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)メチル] アダマンタン( <b>9</b> )の合成	24
(b) 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン( <b>3</b> )の合成	25
3-3 アダマンタン分子三脚 <b>3</b> とテトラチアフルバレンの連結分子の合成	27
(a) 菌頭カップリングによる合成	27
(b) Stille カップリングによる合成	30
(c) 反応ルートを変更した菌頭カップリングによる合成	31
(i) 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン( <b>14</b> ) の合成	31
(ii) 1-エチニル-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンの合成	32
3-4 フェニルブタンチオールとテトラチアフルバレンの連結分子の合成	34
(a) フェニルブチルトリフラート( <b>15</b> )の合成	34
(b) フェニルブチルトシレート( <b>16</b> )の合成	34
(c) フェニルブチルチオアセテート( <b>17</b> )の合成	35
(d) 1-ヨードフェニルブチルチオアセテートの合成	36
(e) 1-ヨードフェニルブチルトシレート( <b>18</b> )の合成	37
(f) 1-ヨードフェニルブチルチオール( <b>19</b> )の合成	38
(g) 1-ヨードフェニルブチルチオールと トリブチルスタニルテトラチアフルバレンの Stille カップリング	39
参考文献	40
謝辞	40

# 第 1 章

## 序論



## 1-1 チオール自己組織化単分子膜

チオール分子は金表面上に吸着し、自己組織化単分子膜(SAM)を形成することが知られており(**Figure 1**)、分子デバイス等への応用の可能性から広く研究されている。直鎖アルカンチオールでは硫黄原子が Au (111)面上に吸着するサイトは、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとっている(**Figure 2**)<sup>1</sup>。この構造では硫黄の吸着サイト間の距離は金原子の間隔 2.9 Å の  $\sqrt{3}$  倍に等しくほぼ 5.0 Å になる。

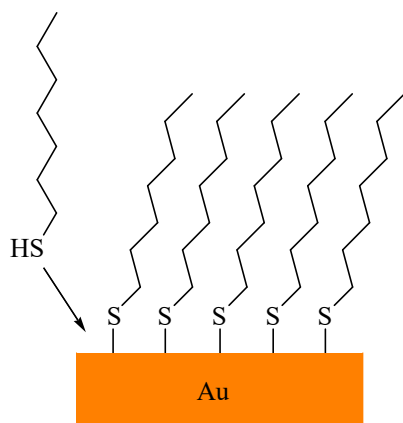


Figure 1. Au (111)上でのチオール SAM

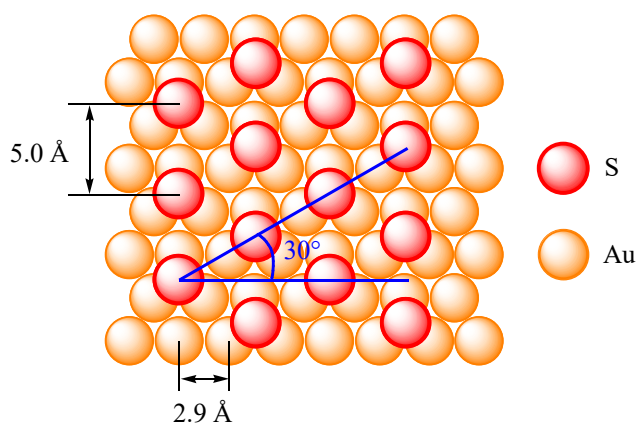


Figure 2.  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造

機能性分子を Au 基板に吸着させ単分子膜を形成させることで、多様な機能を持つ基板としての応用が期待される。しかし直鎖アルカンチオールを用いる場合、柔軟な炭素骨格を介して機能性分子が金基板に吸着されることからその配向制御が困難であり、隣接分子間での相互作用が危惧される(**Figure 3**)。そのため単分子膜上に孤立状態の機能性分子を導入したい場合、この手法は適切とは言えない。一方で三脚形トリチオールを用いた場合、金表面上に三点で吸着させることが可能である。この場合分子間距離がモノチオールに比べ大きくなることから、先端部に結合させた機能性分子は隣接分子と殆ど相互作用しない。また剛直な三脚形トリチオールを用いることにより、機能性分子が金表面に対し垂直に固定されるため、その配向制御が容易となる(**Figure 4**)。

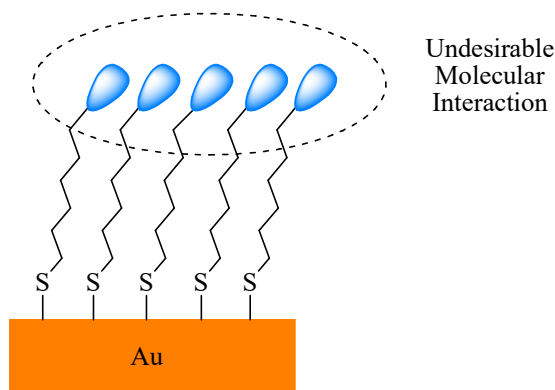


Figure 3. モノチオール SAM

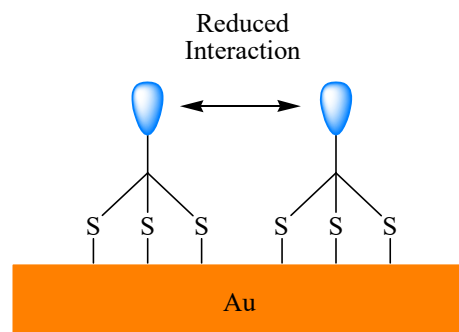
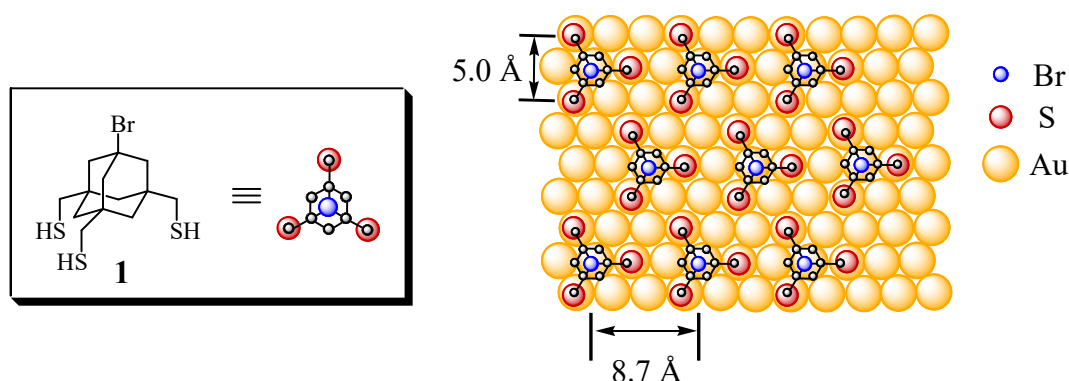


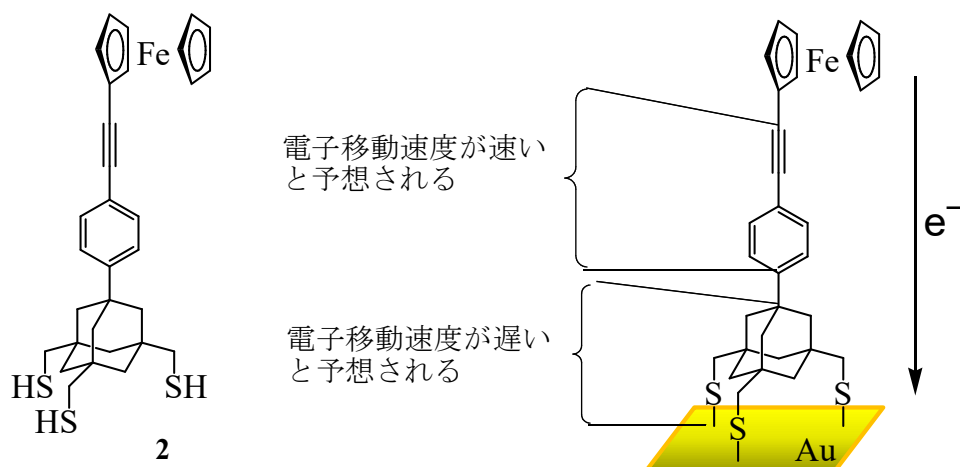
Figure 4. 三脚形トリチオール SAM

## 1-2 アダマンタン骨格をもつトリチオール単分子膜

当研究室では、**Figure 5** に示したアダマンタン骨格を有する三脚形トリチオール **1** を合成し、走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって Au (111) 表面上に作製した SAM の表面解析を行った。その結果、トリチオール **1** は 8.7 Å の間隔で規則正しく配列していることが明らかになった (**Figure 5**)<sup>2,3</sup>。これは、三脚形分子の単分子膜について規則配列が直接観測された唯一の例である。また、この分子間隔は直鎖アルカンチオール単分子膜における分子間隔の $\sqrt{3}$ 倍であり、分子間距離の増大が確認できた。



**Figure 5.** トリチオール **1** の SAM

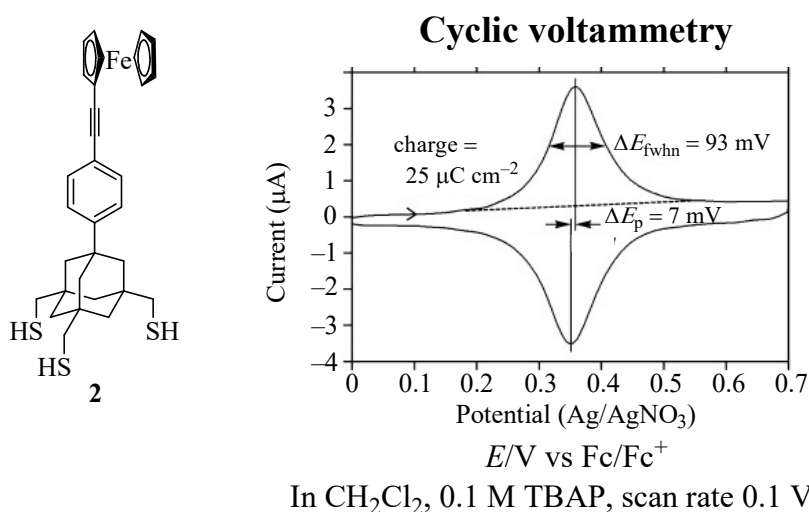


**Figure 6.** フェロセン・アダマンタン分子三脚連結体の SAM における電子移動経路

続いて当研究室では、アダマンタン分子三脚の上部に酸化還元活性をもつフェロセンがフェニレンエチニレン基を介して結合した分子 **2** を合成し、その SAM が作製された<sup>4</sup>。**Figure 6** に示すように、トリチオール **2** の SAM は、電子移動の速いフェニレンエチニレンの部分と、電子移動が遅い飽和炭素骨格を持つアダマンタン骨格を持っている。

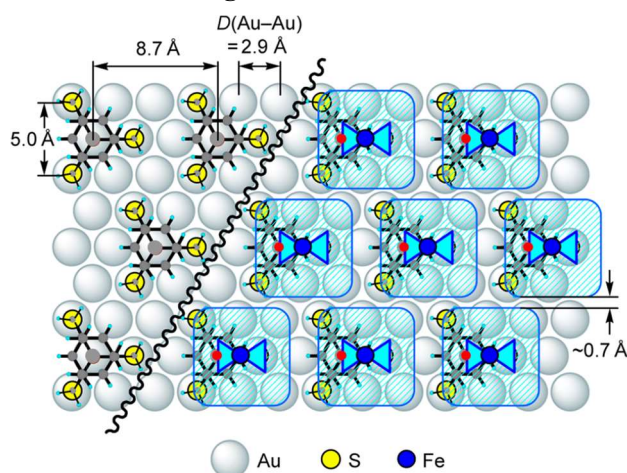
単分子膜中のフェロセン部分の酸化還元挙動を検討するため、表面上に単分子膜を形成させた

**2** の SAM を作用電極とするサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定したところ、フェロセン部分に由来する可逆的な酸化波が観測された(**Figure 7**)。



**Figure 7.** フェロセンを結合したトリチオール **2** の Au (111)基板上 SAM のサイクリックボルタモグラム

得られた酸化還元波の波形は、ほぼ上下対称であり( $\Delta E_p \approx 0$ )、ピークの半値幅は 93 mV であった。この値は吸着分子間に静電的相互作用のない理想的な吸着系に関する理論値  $3.53 RT/F = 90.6 \text{ mV}$  (25 °C)とほぼ一致したことから、アダマンタン三脚分子を用いることにより単分子膜上でフェロセンの分子間隔が広がったために分子間相互作用が抑制されたと考えられる。またピーク面積から求めた電気量から、トリチオール **2** が Au 表面上で直鎖アルカンチオールと同じ硫黄密度で吸着していることが示された。吸着密度とフェロセン分子の大きさを考慮に入れ、フェロセンが互いにぶつかりあわない配置として **Figure 8** の構造が提案された。



**Figure 8.** トリチオール **2** の SAM 上での分子配置  
(長方形は van der Waals 半径に基づくフェロセンの大きさを表す)

### 1-3 TTF の特性

テトラチアフルバレン(TTF)は興味深い酸化還元活性分子の一つとして注目されている。TTF を 1 価 または 2 価に酸化すると芳香族性となるため、強いドナー性を示す(**Figure 9**)。この二段階の可逆的酸化は CV により明確に観測できる。

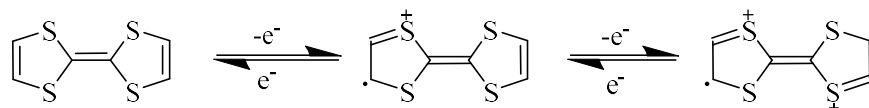


Figure 9. 酸化還元過程

TTF は、適当なアクセプター分子と電荷移動錯体を形成する。そのため、TTF 部分を含む多様な  $\pi$  共役分子が機能性素材の構成要素として生み出された。特に、TTF-TCNQ は初めての有機伝導体として有名である(**Figure 10**)。また、最近の報告例として、蛍光分子を結合すると TTF の酸化状態によって吸収および発光波長を制御することができる(**Figure 10**)。

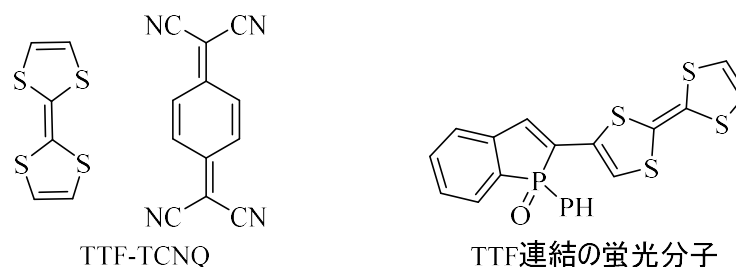
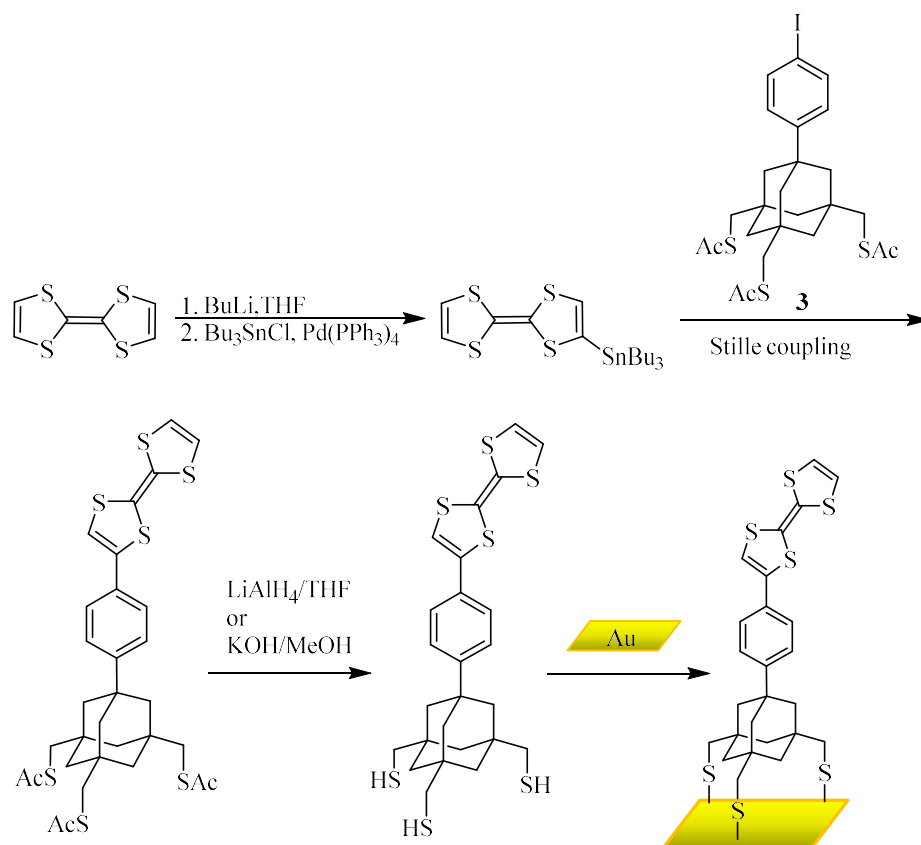


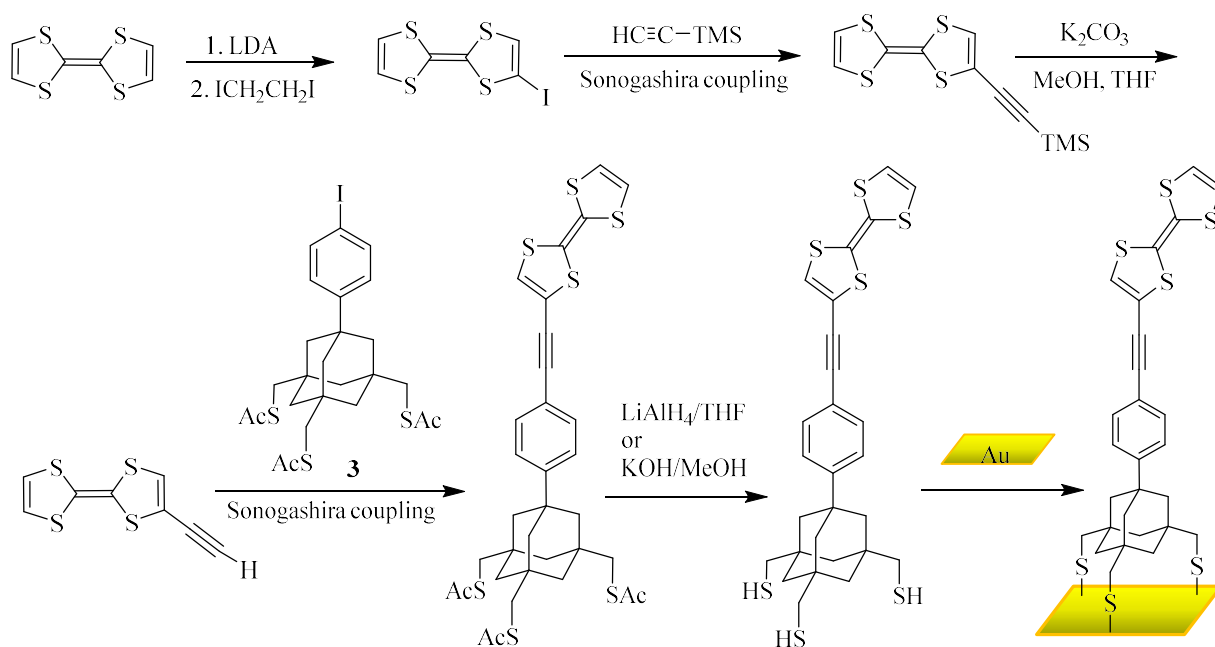
Figure 10. TTF-TCNQ 錯体と TTF 連結の蛍光分子<sup>5</sup>

### 1-4 本研究の目的

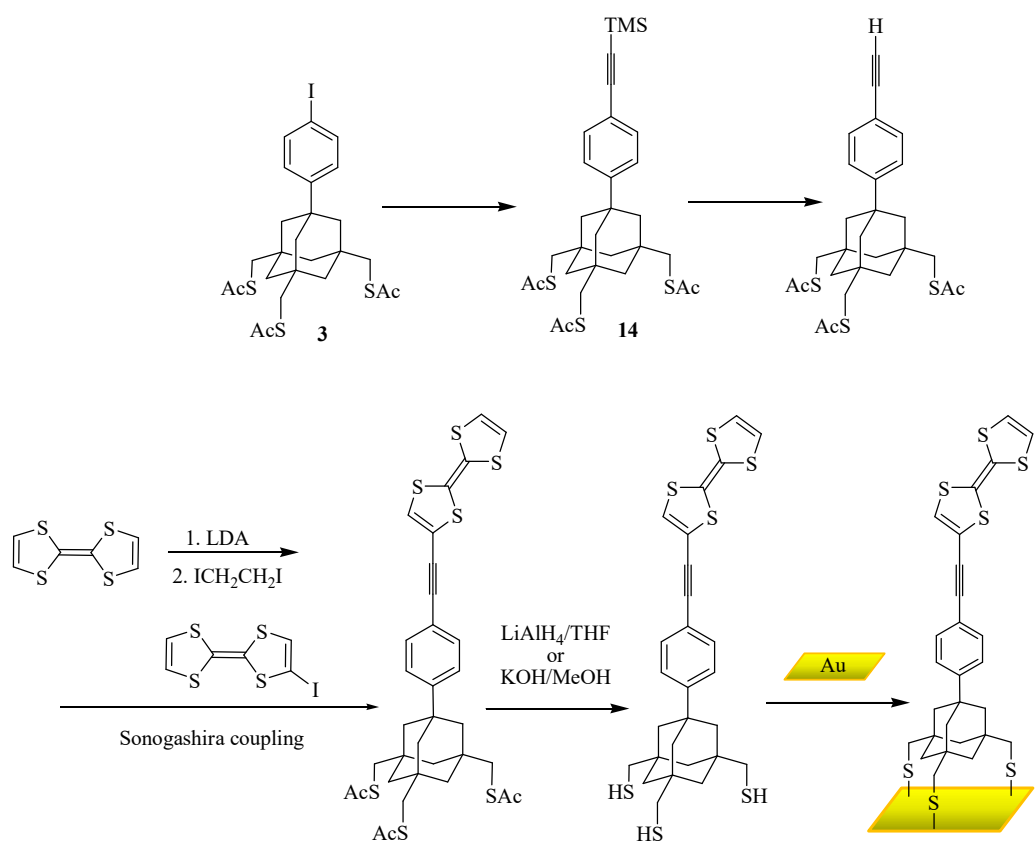
1-2 で述べた通り、当研究室においてアダマンタン分子三脚にフェロセンを連結した分子の SAM の酸化還元挙動が報告された。そこで、本研究ではフェロセンに代わる新しい酸化還元活性分子として、テトラチアフルバレン(TTF)を連結した分子三脚を検討する。まず、ヨードフェニル基をもつトリチオアセテート **3** を合成し、これに TTF を連結する(**Scheme 1-3**)。連結する方法として、Pd 触媒カップリングである菌頭カップリングと Stille カップリングを用いる。さらに、比較のため、炭素鎖の長さが同じ直鎖アルカンチオールとテトラチアフルバレン(TTF)を連結した分子を合成する(**Scheme 4**)。



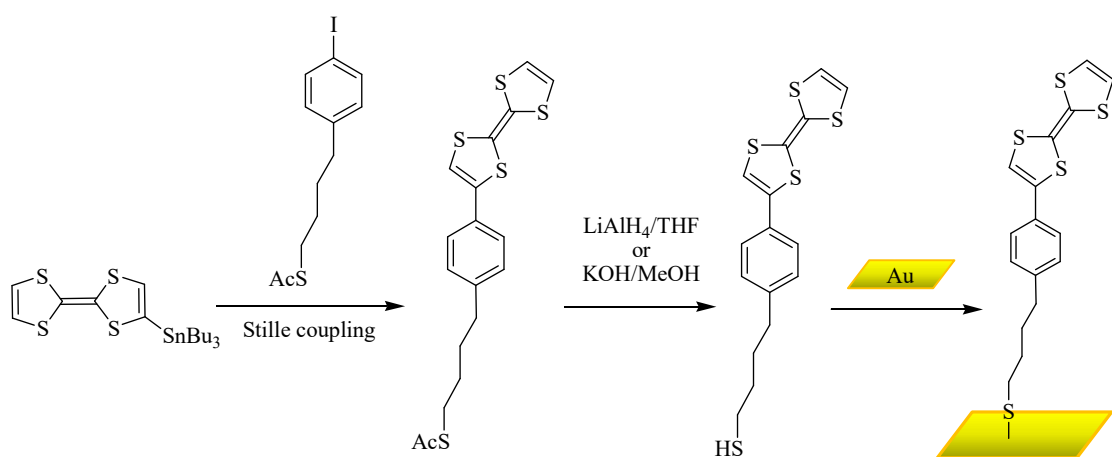
**Scheme 1.** アダマンタン分子三脚と TTF 連結分子の合成 1



**Scheme 2.** アダマンタン分子三脚 TTF 連結分子の合成 2<sup>6</sup>



**Scheme 3.** アダマンタン分子三脚 TTF 連結分子の合成 <sup>3 6</sup>



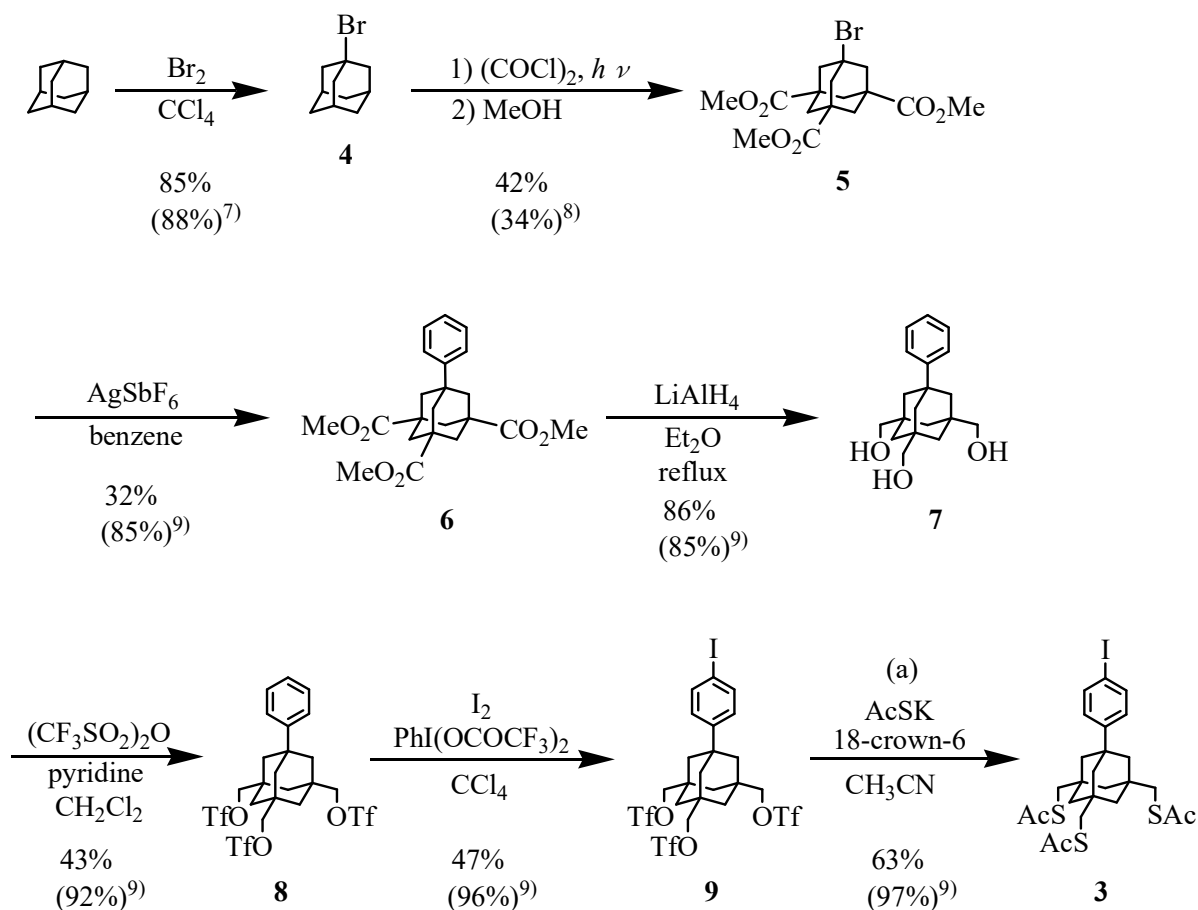
**Scheme 4.** 直鎖アルカンチオールと TTF 連結分子の合成

## 第 2 章

### 結果と考察

## 2-1 アダマンタン分子三脚 **3** の合成

第1章の **Scheme 1, 2, 3** に示した **3** の合成経路を示した。アダマンタンの臭素化、 $(\text{COCl})_2$  中の光照射による橋頭位置換とエステル化、 $\text{AgSbF}_6$  によるフェニル置換、 $\text{LiAlH}_4$  還元、トリフラート合成によって、アダマンタン三脚 **8** を合成した。本研究では、卒業研究で合成したアダマンタン三脚 **8**<sup>10</sup> を用いた。



**Scheme 5**

(a) 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス[(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)メチル]アダマンタン(**9**)の合成

アダマンタン三脚 **8** のビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼンによるフェニル基のよう素化によって、アダマンタン三脚 **9** を合成した。第3章の **Figure16** に示した、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルと文献値<sup>9</sup>が一致したため、アダマンタン三脚 **3** であると同定した。収率 47%であった。

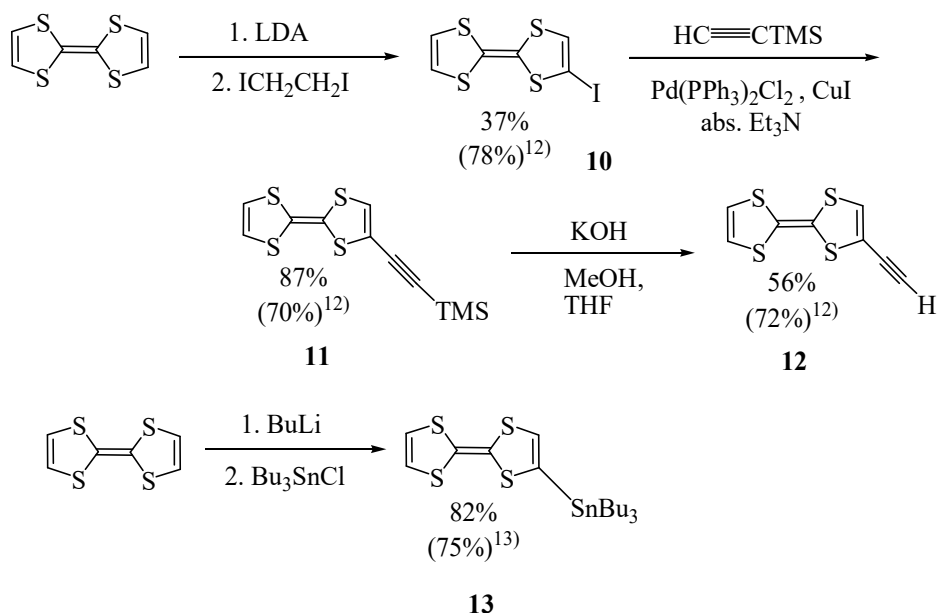


(b) 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(**3**)の合成

アダマンタン三脚 **3** は、**9** をチオ酢酸カリウムと 18-クラウン-6 を用いて反応させることにより合成した。粗成生物を GPC により精製したところ、目的物 **3** が淡黄色粘性液体として得られた。<sup>1</sup>H NMR でアダマンタン骨格及びヨードフェニル基のピークが確認された。第 3 章 **Figure17** に示すように、三脚部分の CH<sub>2</sub>SAc のメチレンピークが 2.84 ppm に観測され、**9** の CH<sub>2</sub>OTf と比べて、高磁場シフトした。2.35 ppm にアセチル基のピークが現れた。第 3 章の **Figure17** に示したように、文献<sup>9</sup>の <sup>1</sup>H NMR スペクトルと一致したため、アダマンタン三脚 **3** であると同定した。収率 63%であった。

**2-2 TTF 誘導体 10 及び 11 の合成**

小林広明により、TTF 誘導体 **10** 及び **11** が合成された化合物を使用した(**Scheme 6**)<sup>11</sup>。TTF (テトラチアフルバレン)のよう素化、エチニル化、脱 TMS によって、菌頭カップリングのためのエチニル TTF (**12**)を合成した。Stille カップリングのためのスズ化合物 **13** は、TTF のリチオ化、Bu<sub>3</sub>SnCl との反応によって合成した。

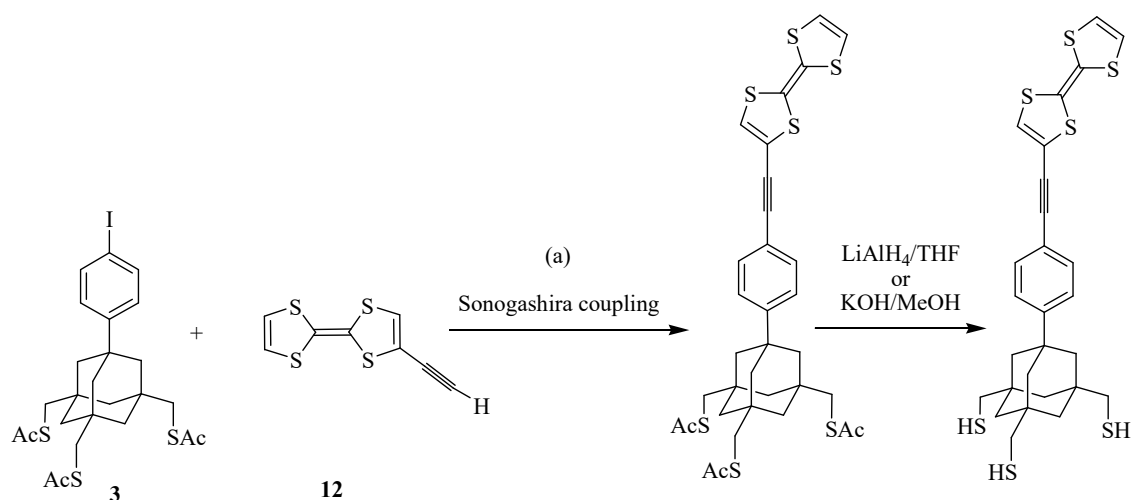


**Scheme 6**

### 2-3 アダマンタン分子三脚 **3** とテトラチアフルバレンの連結分子の合成

カップリングの文献<sup>14,15</sup>に従い、分子三脚-テトラチアフルバレン連結分子のカップリング合成を試みた(Scheme 7,8,9)。以下に、合成操作の概要と注意点について述べる。

#### (a) 菌頭カップリングによる合成



Scheme 7

等モルのトリチオアセテート **3** と 2-エチニルテトラチアフルバレン **12** とパラジウム触媒、ヨウ化銅を、THF とトリエチルアミンを用いて、溶解し菌頭カップリングを試みた。反応物にあるイオン物を取り除くために、アルミナろ過を行い、粗生成物を得た。Figure 11 の <sup>1</sup>H NMR にもあるように、粗生成物の段階では、合成できているかのように見えるが、その後、カラムクロマトグラフィーなどの精製を行った結果、目的物が合成できていないことが分かった。また、エチニル TTF が、元の TTF に戻る逆反応が起こっていた。

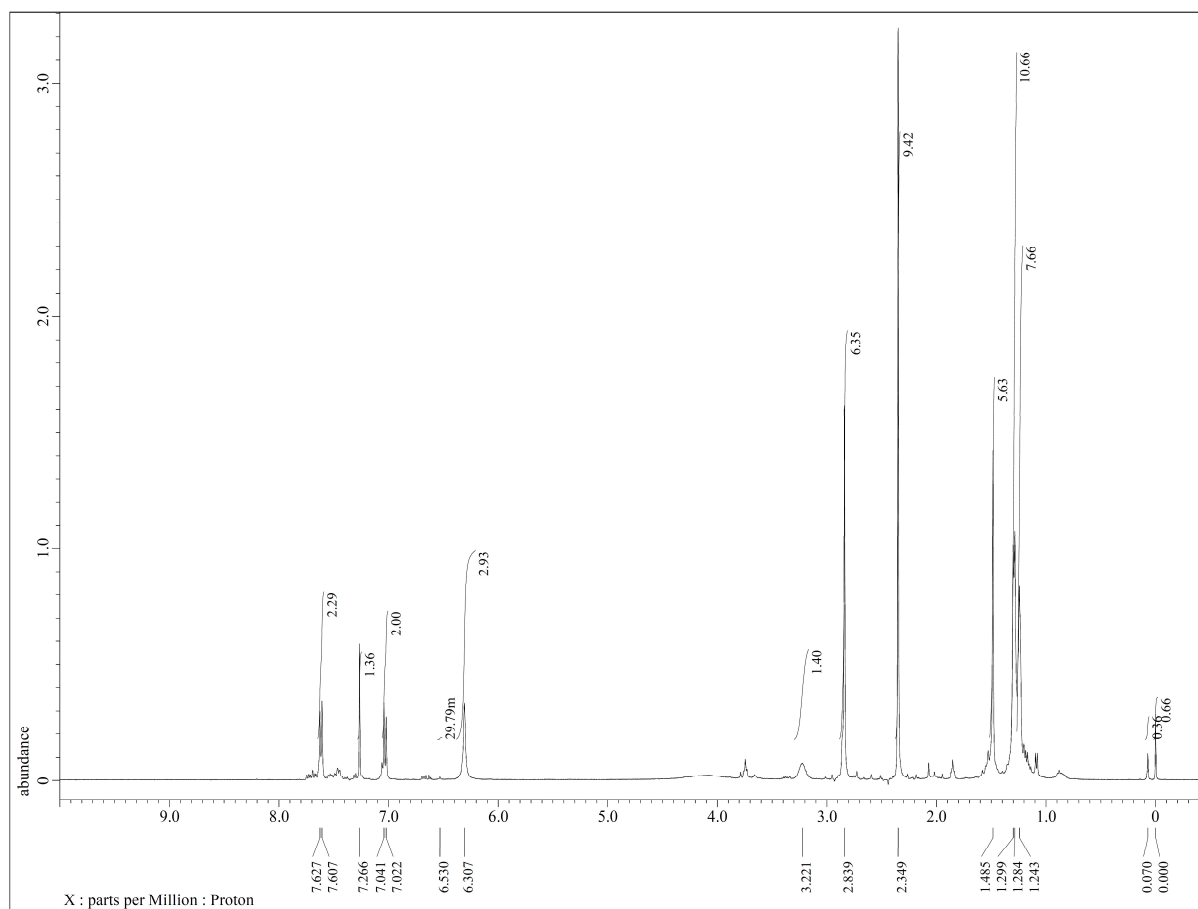
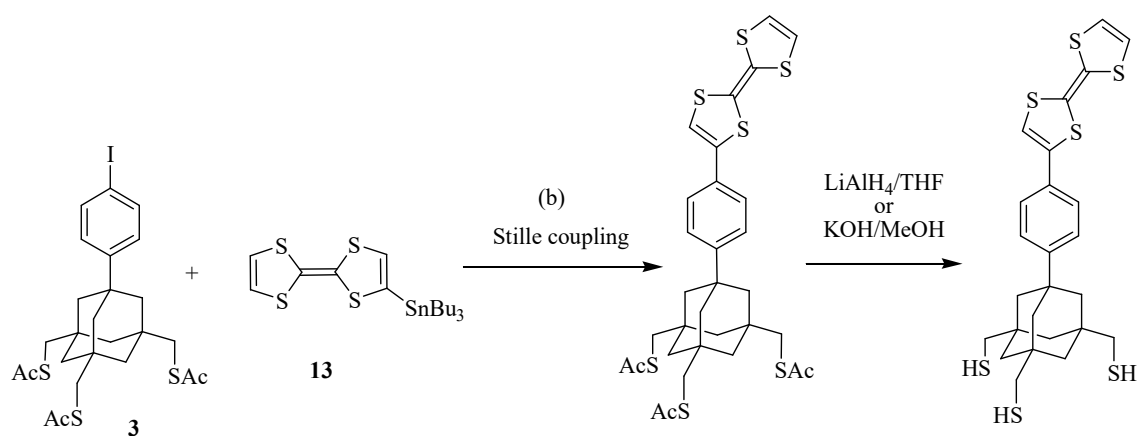


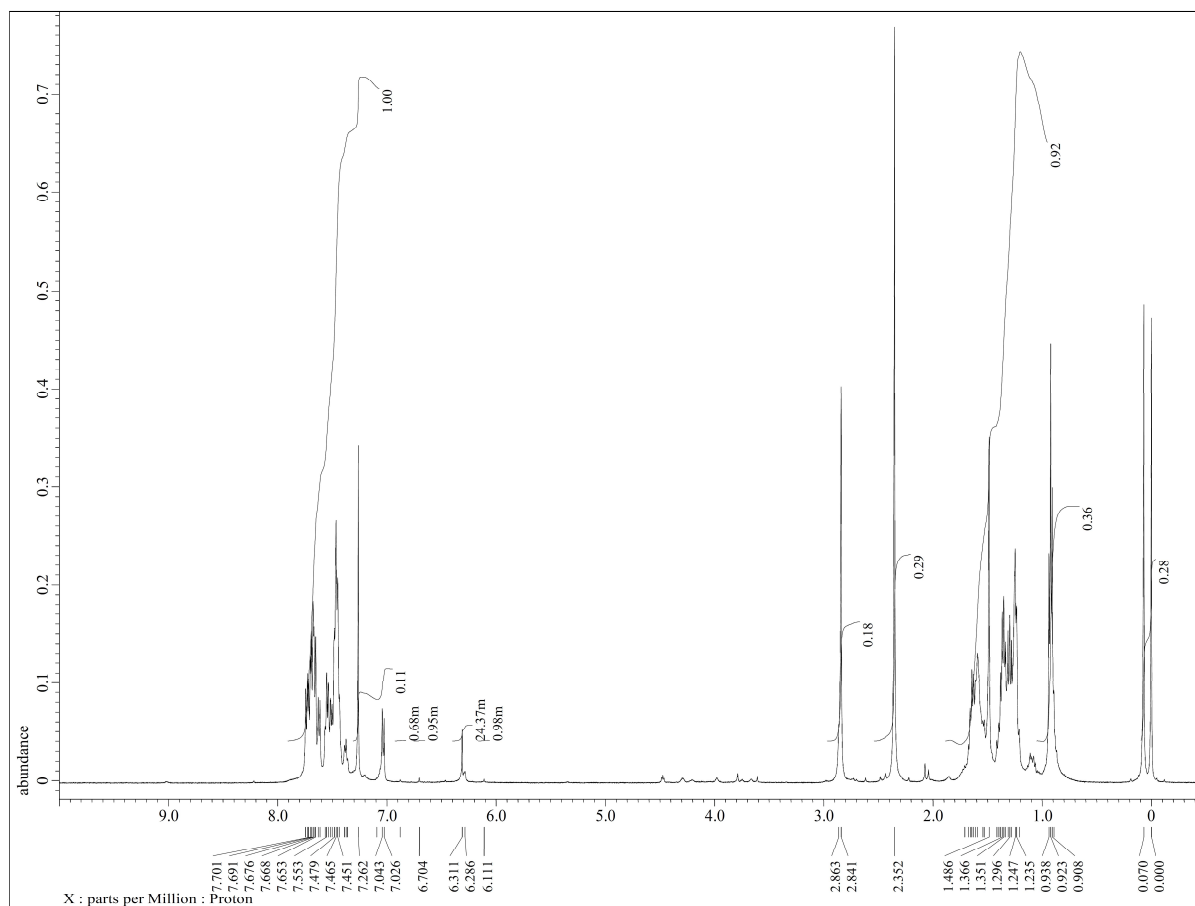
Figure 11. 菌頭カップリングの粗生成物  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) スペクトル

(b) Stille カップリングによる合成



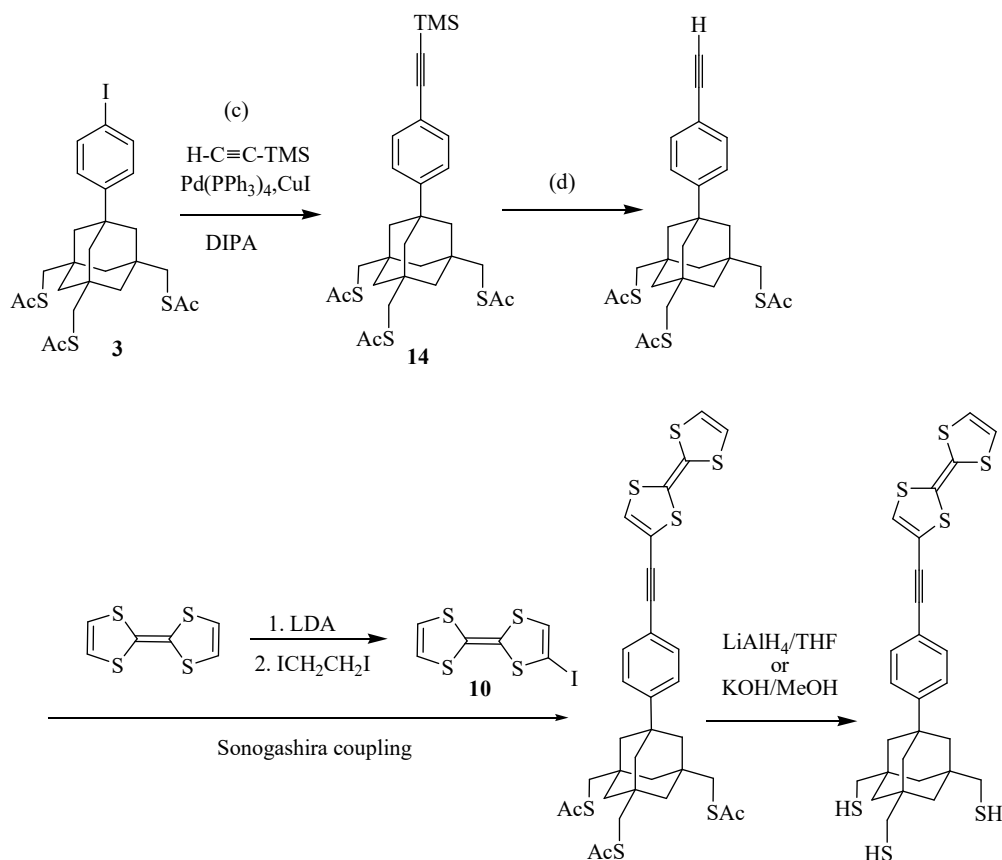
Scheme 8

等モルのトリチオアセテート **3** とトリブチルスタニルテトラチアフルバレン **13** とパラジウム触媒、THF を用いて、溶解し Stille カップリングを試みた。途中、サンプリングを取りながら、触媒を追加し、さらに攪拌を続けた。<sup>1</sup>H NMR から、ヨードフェニル基のピークと、アダマンタン骨格のピークに変動が見られないため、攪拌を止め、反応を終えた。



**Figure 12.** Stille カップリングの粗生成物 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) スペクトル

(c) 合成ルートの変更を行った後の菌頭カップリング(Scheme 9)



Scheme 9

(c)1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(**14**)の合成

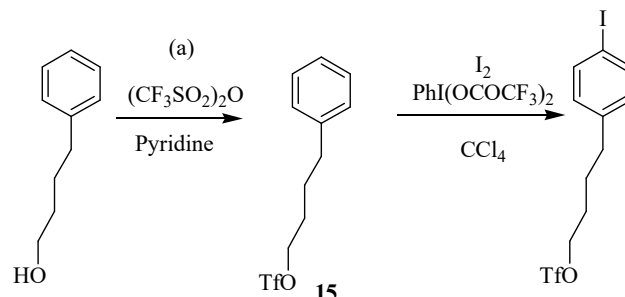
**14** は **3** とトリメチルシリルアセチレンを等モル量、パラジウム触媒、ヨウ化銅、ジイソプロピルアミン<sup>16</sup>を THF で溶解し、アルゴンバブリング後、反応させることにより合成した。粗生成物を GPC 精製により精製したところ、目的物 **14** を黄色粘性液体として得られた。第 3 章 Figure18 に示すように、 $^1\text{H NMR}$  でアダマンタン骨格及び三脚部分の  $\text{CH}_2\text{SAc}$  のメチレンピークが確認され、ヨードフェニル基のピークが 7.21 ppm と 7.39 ppm に高磁場シフトしたことにより同定した。

(d)1-エチニル-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンの合成

**14** に存在する TMS 脱保護を行った。テトラブチルアンモニウム三水和物、炭酸カリウム、フッ化カリウムの三種類<sup>17, 18, 19</sup>で脱保護を試みたが求める結果は得られなかった。アダマンタン骨格にある、三つのチオール分子が原因と考え、チオール分子を一つ持つ、アダマンタンと同じ炭素鎖の直鎖ブタンチオールでの反応を検討した。

## 2-4 フェニルブタンチオールとテトラシアフルバレンの連結分子の合成

アダマンタン分子三脚と同じ炭素鎖を持つ直鎖フェニルブタンチオールの合成を試みた (Scheme 10,11)。以下に、合成操作の概要と注意点について述べる。



Scheme 10

### (a) フェニルブチルトリフレート(15)の合成

**15** はピリジン存在下で 4-phenyl-1-butanol を無水トリフルオロメタンスルホン酸と反応させることにより合成した。本実験は無水実験であり、アルゴン雰囲気下で反応を行った。目的物 **15** は無色粘性液体として得られた。 $^1\text{H}$  NMR でヒドロキシ基のピークがなくなり、 $\text{CH}_2\text{OTf}$  のメチレンのピークが 4.57 ppm に高磁場シフトして現れたことにより同定した。カラムクロマトグラフィーを行うことで、目的物が原料に戻っていた。目的物と混合物のピークが混ざっており、帰属は困難と考えた。トリフレータの反応性が高いことが原因と考え、トシレートでの反応を試みた。

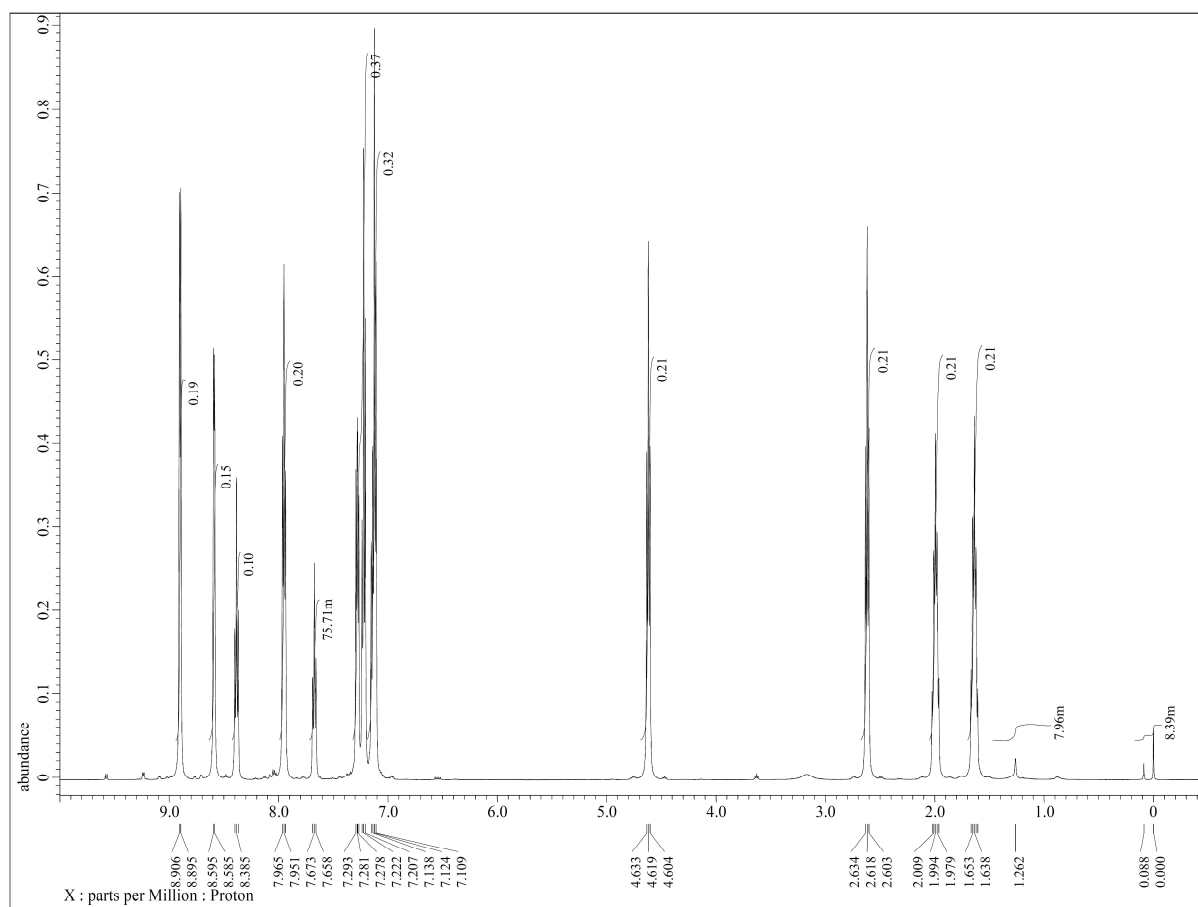
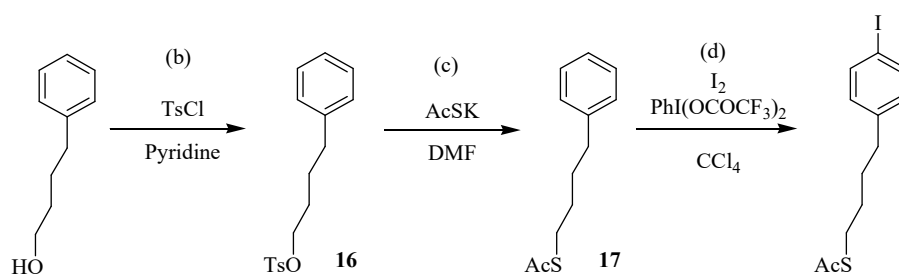


Figure 13. フェニルブチルトリフラートの粗生成物  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) スペクトル



Scheme 11

#### (b) フェニルブチルトシレート(16)の合成

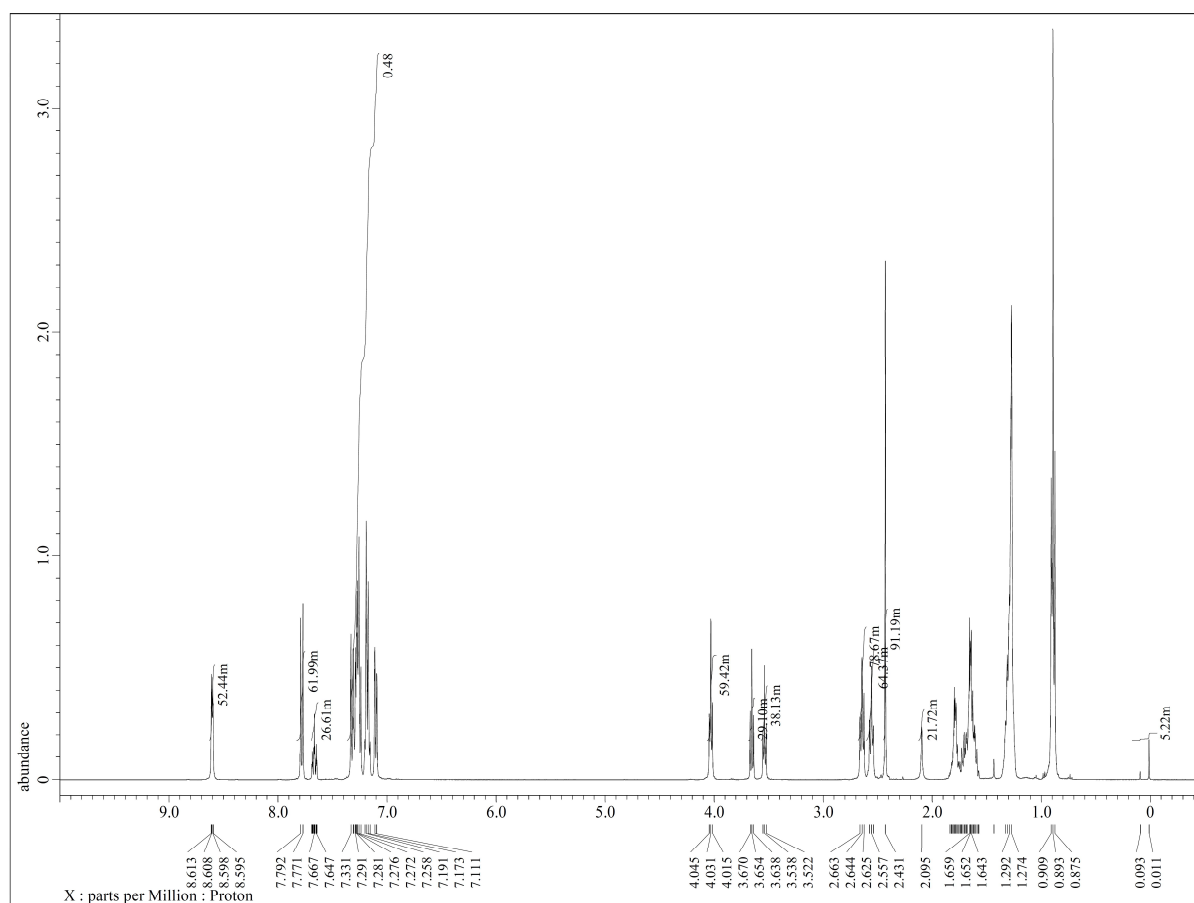
16は4-phenyl-1-butanolをピリジン中でp-トルエンスルホンクロリドを用いて、トシレート化することにより合成した。本実験は無水実験であり、アルゴン雰囲気化で反応を行った。目的物16は無色粘性液体として得られた。 $^1\text{H}$  NMRを第3章 Figure19に示した。

(c) フェニルブチルチオアセテート(**17**)の合成

**17** は *N,N*-ジメチルホルムアミド中で、**16** とチオ酢酸カリウムを反応させることにより合成した<sup>20</sup>。粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、目的物が淡黄色粘性液体として得られた。<sup>1</sup>H NMR でフェニル基のピークが確認され、ブチル基のピークが 2.61 ppm と 2.88 ppm に低磁場シフトしたことにより同定した。<sup>1</sup>H NMR を第 3 章 **Figure20** に示した。

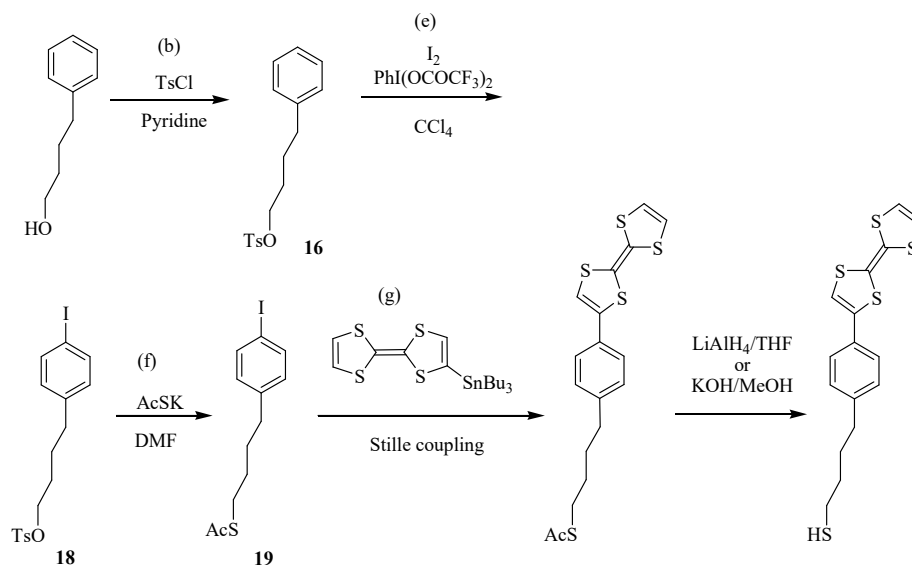
(d) ヨードフェニルブチルチオアセテートの合成

ヨードフェニルブチルチオアセテート は **17** を[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼンとヨウ素を用いてヨウ素化することにより反応した。<sup>1</sup>H NMR でヨードフェニル基のピークに変動がないことから、反応が進まなかったと判断した。



**Figure 14.** ヨードフェニルブチルチオアセテートの粗生成物 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) スペクトル





Scheme 12

(e) ヨードフェニルブチルトシレート(**18**)の合成

**18** は **16** を[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼンとヨウ素を用いてヨウ素化することにより合成した。目的物 **18** は無色粘性液体として得た。反応後の粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、無色粘性液体として得られた。次に Hex.による再結晶により、精製を行った。急激に冷凍庫で冷却することにより、白色の結晶を得た。<sup>1</sup>H NMR でフェニル基のピークが確認されたことにより同定した。<sup>1</sup>H NMR を第3章 Figure21 に示した。

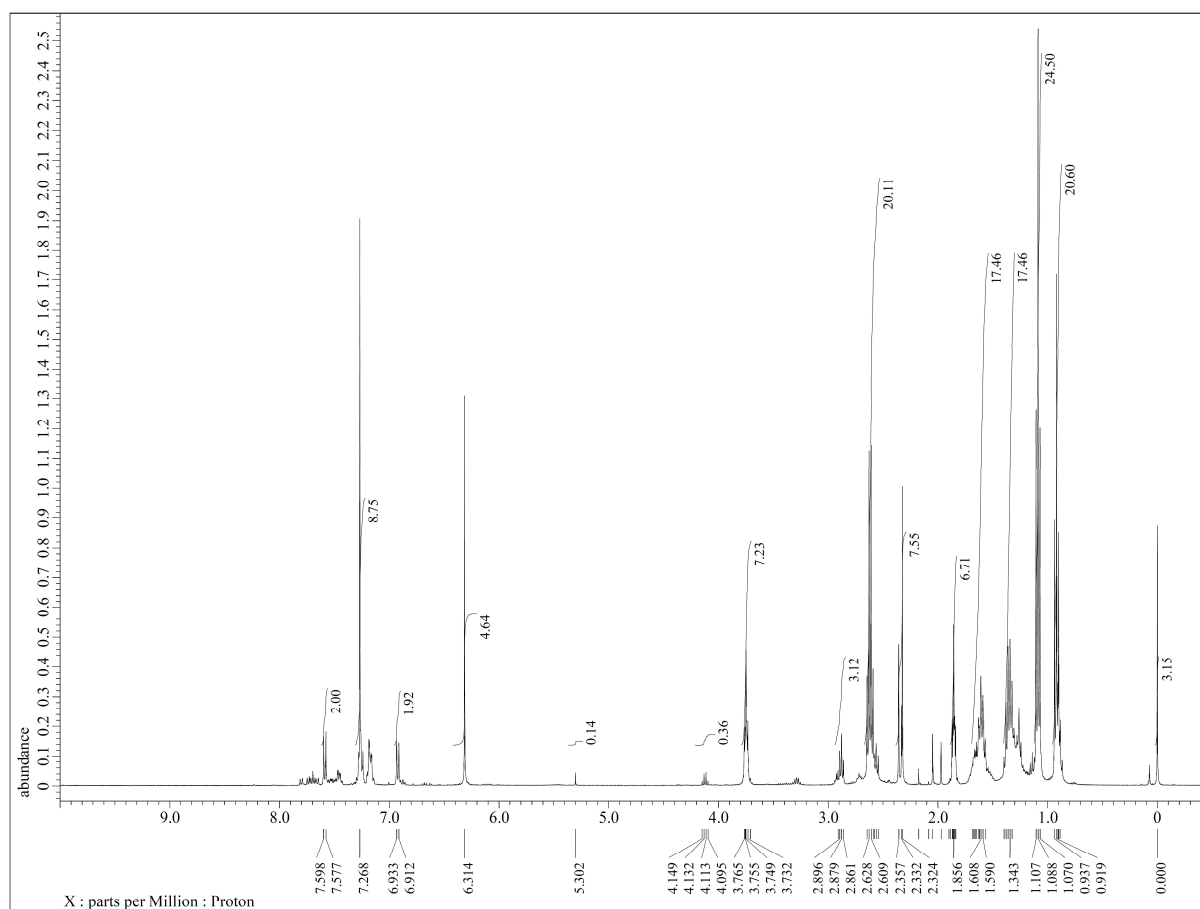
(f) ヨードフェニルブチルチオール(**19**)の合成

**19** は *N,N*-ジメチルホルムアミド中で **18** とチオ酢酸カリウムを反応させることにより合成した。粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 **19** が淡黄色粘性液体として得られた。<sup>1</sup>H NMR でヨードフェニル基のピークが 6.91 ppm と 7.58 ppm にシフトし、2.32 ppm にアセチル基のピークが現れたことにより同定した。<sup>1</sup>H NMR を第3章 Figure22 に示した。

(g) Stille カップリング

トリブチルスタニルテトラチアフルバレン(**13**)とヨードフェニルブチルチオール(**19**)と、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を THF 中でアルゴンバブリングを行った後に、反応させた。途中、触媒を追加しながら、

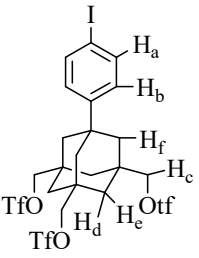
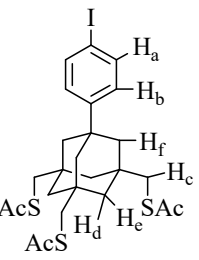
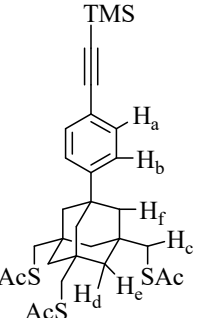
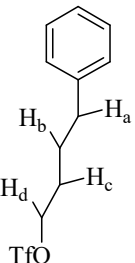
反応を進めたが、カップリングは進まなかった。

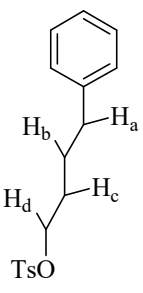
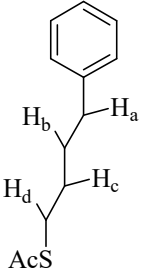
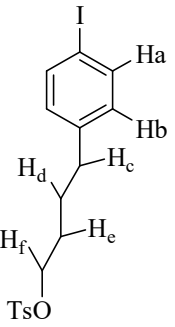
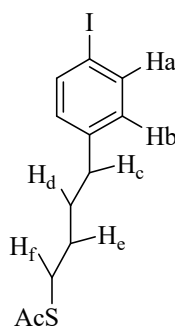


**Figure 15.** Stille カップリングの粗生成物  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) スペクトル

## 2-5 合成した化合物の物性データ

合成した化合物の物性データを以下に示す。

 <p style="text-align: center;"><b>9</b></p>	<p>収量 58.0 mg 収率 47% 形状 無色結晶</p>	<p><sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 7.69 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, H<sub>a</sub>) 7.05 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H, H<sub>b</sub>) 4.26 (s, 6H, H<sub>c</sub>) 1.73 (s, 6H, H<sub>d,e</sub>) 1.51 (s, 6H, H<sub>f</sub>)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	<p>収量 27.2 mg 収率 63% 形状 淡黄色粘性液体</p>	<p><sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 7.62 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, H<sub>a</sub>) 7.03 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, H<sub>b</sub>) 2.84 (s, 6H, H<sub>c</sub>) 2.35 (s, 9H, Ac) 1.49 (s, 6H, H<sub>d,e</sub>) 1.24 (s, 6H, H<sub>f</sub>)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>14</b></p>	<p>収量 35.3 mg 収率 72% 形状 淡黄色粘性液体</p>	<p><sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 7.39 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, H<sub>a</sub>) 7.21 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>) 2.84 (s, 6H, H<sub>c</sub>) 2.35 (s, 9H, Ac) 1.50 (s, 6H, H<sub>d,e</sub>) 1.24 (s, 6H, H<sub>f</sub>) 0.24 (s, 9H, TMS)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>16</b></p>	<p>収量 - mg 収率 単離出来ていない 形状 無色粘性液体</p>	<p><sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 7.24-7.06 (m, 5H, Ph) 4.57 (t, <i>J</i> = 14.5 Hz, 2H, H<sub>d</sub>) 2.57 (t, <i>J</i> = 15.5 Hz, 2H, H<sub>a</sub>) 1.94 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, H<sub>c</sub>) 1.59 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>)</p>

 <p style="text-align: right;"><b>16</b></p>	收量 58.8 mg 收率 77% 形状 無色粘性液体	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ ppm) 7.74 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, Ts) 7.33-7.15 (m, 5H, Ph) 7.09 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, Ts) 4.02 (t, <i>J</i> = 11.2 Hz, 2H, H <sub>d</sub> ) 3.64 (t, <i>J</i> = 12.8 Hz, 2H, H <sub>a</sub> ) 2.55 (t, <i>J</i> = 14.0 Hz, 2H, H <sub>c</sub> ) 2.43 (s, 3H, Ts) 1.64 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H, H <sub>b</sub> )
 <p style="text-align: right;"><b>17</b></p>	收量 17.1 mg 收率 63% 形状 無色粘性液体	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ ppm) 7.29-7.15 (m, 5H, Ph) 2.88 (t, <i>J</i> = 14.4 Hz, 2H, H <sub>d</sub> ) 2.61 (t, <i>J</i> = 15.2 Hz, 2H, H <sub>a</sub> ) 2.31 (s, 3H, Ac) 1.71-1.55 (m, 4H, H <sub>b</sub> , c)
 <p style="text-align: right;"><b>18</b></p>	收量 16.3 mg 收率 43% 形状 白色結晶	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ ppm) 7.82 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, Ts) 7.57 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, H <sub>a</sub> ) 7.33 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H, Ts) 6.83 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H, H <sub>b</sub> ) 4.02 (t, <i>J</i> = 10.8 Hz, 2H, H <sub>f</sub> ) 2.50 (t, <i>J</i> = 14.4 Hz, 2H, H <sub>c</sub> ) 2.44 (s, 3H, Ts) 1.63 (t, <i>J</i> = 3.6 Hz, 2H, H <sub>e</sub> ) 0.88 (t, <i>J</i> = 13.6 Hz, 2H, H <sub>d</sub> )
 <p style="text-align: right;"><b>19</b></p>	收量 8.6 mg 收率 68% 形状 白色粘性液体	<sup>1</sup> H NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ ppm) 7.58 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, H <sub>a</sub> ) 6.91 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, H <sub>b</sub> ) 2.87 (t, <i>J</i> = 15.0 Hz, 2H, H <sub>f</sub> ) 2.56 (t, <i>J</i> = 17.0 Hz, 2H, H <sub>c</sub> ) 2.32 (s, 3H, Ac) 1.69-1.56 (m, 4H, H <sub>c,d</sub> )

## 2-6 総括

三脚形トリチオールの前駆体であるトリチオアセテート **3** と 2-エチニルテトラチアフルバレン **12** を合成した。菌頭カップリングを試みたが、2-エチニルテトラチアフルバレン **12** のエチニル基が脱離して、TTF に戻ってしまった。そこで、エチニル基をもつ三脚形トリチオール前駆体とヨード TTF の菌頭カップリングするために、アダマンタン三脚にエチニル基を導入した。また、トリブチルスタニルテトラチアフルバレン **13** を用いた、Stille カップリングでも、TTF が得られた。そこで、分子三脚のチオール基 3 つが、反応を阻害しているのではないかと考え、チオール基を 1 つにした、炭素数が同じブチルチオールを合成し、Stille カップリングを行った。その結果、TTF が得られた。

これらの知見に基づいて、今後、Pd 触媒の配位子またはヨウ素脱離基の変更や、別の反応ルートの検討することにより、連結分子を合成できると期待される。

## 第 3 章

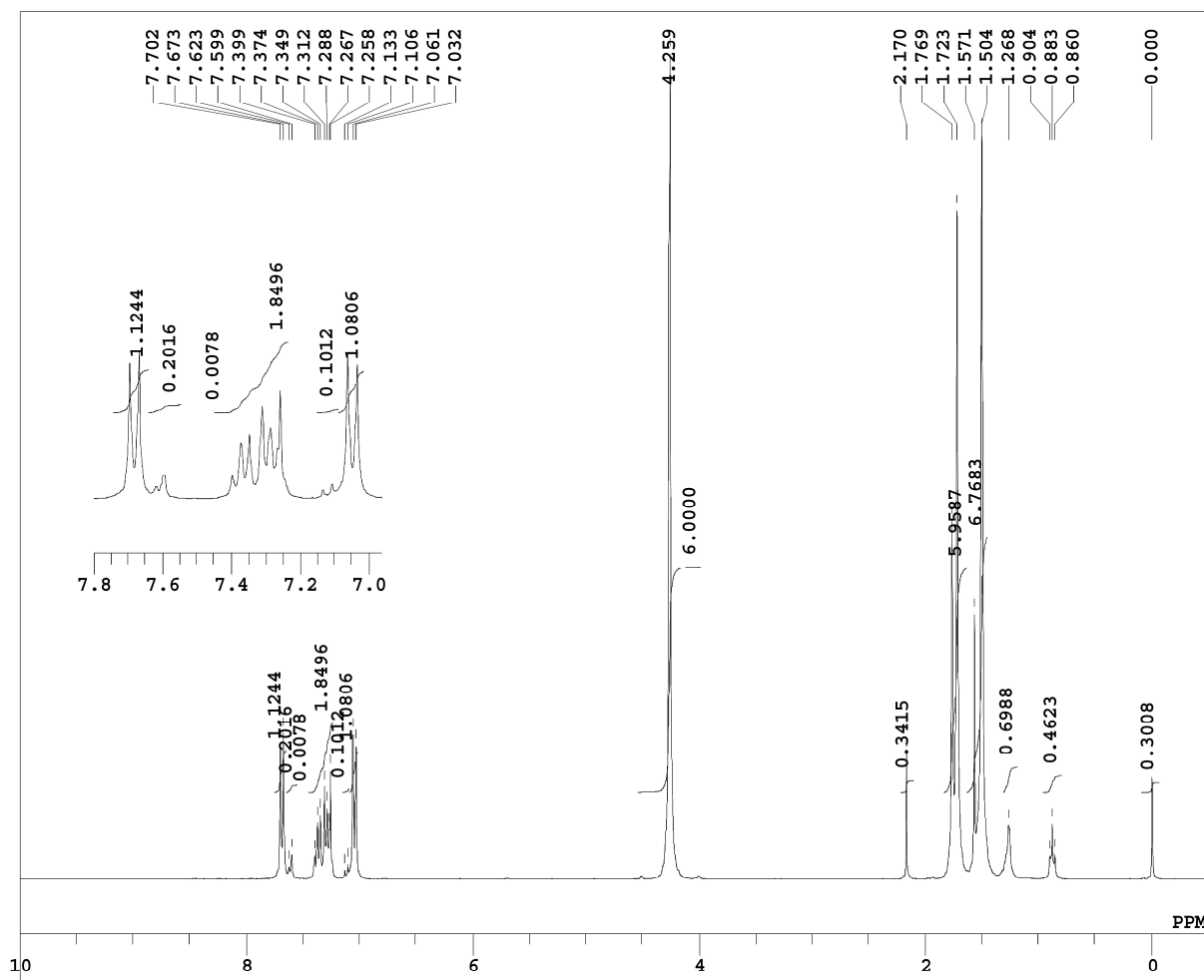
### 実験



(a) 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス[(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)メチル]アダマントンの合成 (#34, 35, 37, 38, 41, 42, 43)

Ar バルーンを備えた 25 mL ナスフラスコに、1-フェニル-3,5,7-トリス[(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)メチル]アダマントンの(8) (107.2 mg, 0.15 mmol)、dry 四塩化炭素(3 mL)、ヨウ素 (38.1 mg, 0.15 mmol)、ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼン(64.5 mg, 0.15 mmol)入れ、Ar 置換した後、アルミホイルで遮光した状態で室温中 4 時間攪拌した。攪拌終了後、クロロホルムで抽出し、有機層を飽和 NaHCO<sub>3</sub> aq. と水で洗浄、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。これを溶媒留去、真空乾燥することにより、黄色の粘性液体が得られた。さらにカラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> : Hex. = 1 : 1)精製により、目的物 9 (無色結晶 58.0 mg) が収率 47% で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.69 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.26 (s, 6H), 1.73 (s, 6H), 1.51 (s, 6H)



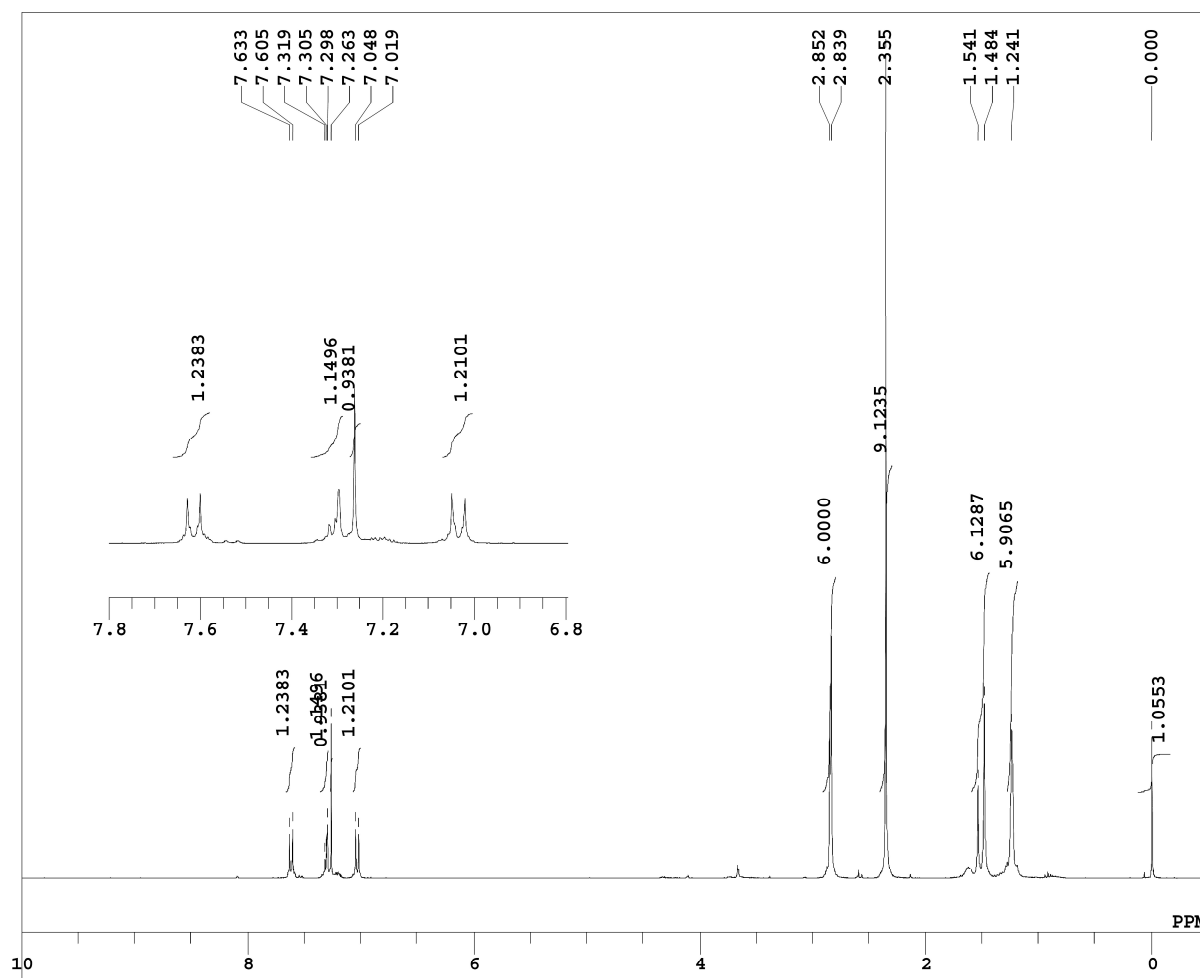
**Figure 16.** 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス[(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)メチル]アダマントンの <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) スペクトル



(b) 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(**3**)の合成 (#36, 44, 45, 50, 83)

Ar パルーンを備えた 25 mL ナスフラスコに 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス[(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)メチル]アダマンタン(**9**) (91.1 mg, 0.11 mmol)、チオ酢酸カリウム(188.4 mg, 1.65 mmol)、18-crown-6 (436.1 mg, 1.65 mmol)を入れ、Ar 置換した後に dry アセトニトリル (5 mL)を加えた。この容器をアルミホイルで包み、遮光した状態で室温中 4 時間攪拌した。攪拌終了後、CHCl<sub>3</sub> で抽出し、有機層を飽和 NaCl aq. と水で洗浄、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。これを溶媒留去、真空乾燥することにより、淡黄色粘性液体が得られた。次いで、GPC 精製(CHCl<sub>3</sub>, 検出波長 280 nm)し、**3**(淡黄色粘性液体 27.2 mg) が収率 63% で得られた。

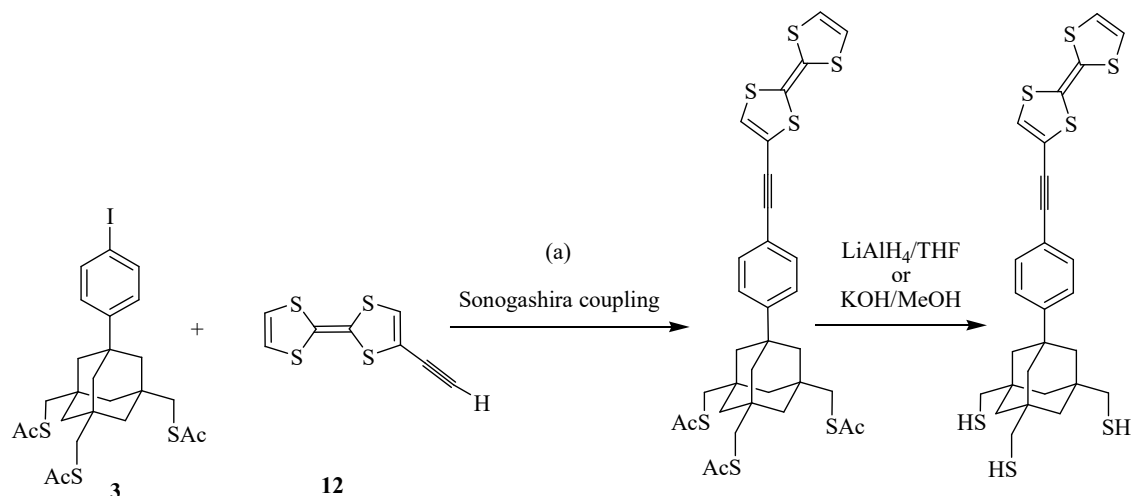
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.62 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 2.84 (s, 6H), 2.35 (s, 9H, Ac), 1.49 (s, 6H), 1.24 (s, 6H)



**Figure 17.** 1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンの <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) スペクトル

### 3-3 アダマンタン分子三脚 3 とテトラチアフルバレンの連結分子の合成

#### (a) 菌頭カップリングによる合成



Scheme 7

#46

Ar バルーンを備えた 30 mL 2 ロナスフラスコに、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(23.5 mg, 0.038 mmol) と 2-エチニルテトラチアフルバレン (17.5 mg, 0.083 mmol) と、CuI (15.2 mg, 0.080 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (56.2 mg, 0.080 mmol)を加え、アルゴン置換を行った。その後、dry Et<sub>3</sub>N (2 mL)と dry THF (2mL)をシリンジで滴下し、60℃で 20 時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒留去したのちに、クロロホルムでアルミナろ過を行い、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。次いで、カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> : Hex. = 2 : 1)精製により、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンを回収した。

#51

Ar/H<sub>2</sub> バルーンを備えた 30 mL 2 ロナスフラスコに、2-エチニルテトラチアフルバレン (2.0 mg, 8.8 μmol) に CuI (0.3 mg, 1.3 μmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mg, 0.7 μmol)を加え、アルゴン/水素置換を行った。dry THF (2 mL)に、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン (5.0 mg, 8.3 μmol)を溶かし、シリンジで滴下した。その後、dry Et<sub>3</sub>N (2 mL)を加え、60℃で 24 時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒留去したのちに、クロロホルムでアルミナろ過を行い、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。次いで、カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> : Hex. = 1 : 4)精製により、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンを回収した。

#55

Ar/H<sub>2</sub> バルーンを備えた 30 mL 2 ロナスフラスコに、2-エチニルテトラチアフルバレン (5.0 mg, 21.9  $\mu$  mol) にもう一度精製を行った CuI (0.4 mg, 2.1  $\mu$  mol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mg, 0.7  $\mu$  mol) を加え、アルゴン/水素置換を行った。dry THF (1 mL) に、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(13.0 mg, 21.6  $\mu$  mol) を溶かし、シリンジで滴下した。その後、dry Et<sub>3</sub>N (1 mL) を加え、60°C で 24 時間撹拌した。撹拌終了後、溶媒留去したのちに、クロロホルムでアルミナろ過を行い、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。次いで、カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) 精製により、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンを回収した。

#56

Ar/H<sub>2</sub> バルーンを備えた 10 mL 2 ロナスフラスコに、2-エチニルテトラチアフルバレン (5.0 mg, 21.9  $\mu$  mol)、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(13.0 mg, 21.6  $\mu$  mol)、CuI (0.4 mg, 2.1  $\mu$  mol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mg, 0.7  $\mu$  mol) を加え、アルゴン/水素置換を行った。その後、dry THF (0.1 mL) と dry Et<sub>3</sub>N (0.1 mL) を加えシリンジで滴下し、60°C で 24 時間撹拌した。撹拌終了後、溶媒留去したのちに、クロロホルムでアルミナろ過を行い、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。次いで、カラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) 精製により、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンを回収した。

#61

密閉できるサンプル瓶に、2-エチニルテトラチアフルバレン (5.0 mg, 21.9  $\mu$  mol)、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(13.0 mg, 21.6  $\mu$  mol) を風乾させた。CuI (0.4 mg, 2.1  $\mu$  mol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.5 mg, 0.7  $\mu$  mol) を加た。その後、Ar/H<sub>2</sub> 置換を行い、dry THF (0.1 mL) と dry Et<sub>3</sub>N (0.1 mL) を加え、60°C で 100 時間撹拌した。48 時間と 78 時間で、TLC(SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) を取り、反応の様子を観察した。スポットに大きな変化があったため、撹拌終了し、クロロホルムでアルミナろ過、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。

#65

三方コック付きの密閉できるサンプル瓶に、2-エチニルテトラチアフルバレン (5.0 mg, 21.9  $\mu$  mol)、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(13.0 mg, 21.6  $\mu$  mol) を風乾させた。CuI (0.4 mg, 2.1  $\mu$  mol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.5 mg, 0.7  $\mu$  mol) を加た。その後、Ar/H<sub>2</sub> 置換を行い、dry THF (0.25 mL) と dry Et<sub>3</sub>N (0.25 mL) を加え、60°C で 24 時間撹拌した。キャピラリーで粗生成物を取り、1 滴の Hex. で補正したもので、TLC(SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) を取り、反応の様子を観察し、撹拌終了させた。クロロホルムでアルミナろ過、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。その後、GPC 精製 (CHCl<sub>3</sub>) により、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンを回収した。

#66

三方コック付きの密閉できるサンプル瓶に、2-エチニルテトラチアフルバレン (5.0 mg, 21.9  $\mu$  mol)、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(13.0 mg, 21.6  $\mu$  mol)を風乾させた。CuI (0.4 mg, 2.1  $\mu$  mol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.5 mg, 0.7  $\mu$  mol)を加た。その後、Ar/H<sub>2</sub>置換を行い、dry THF (0.25 mL)と dry Et<sub>3</sub>N (0.25 mL)を加え、60°Cで48時間攪拌した。キャピラリーで粗生成物を取り、1滴のHex.で補正したもので、TLC(SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>)を取り、追加で、CuI (0.4 mg, 2.1  $\mu$  mol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.5 mg, 0.7  $\mu$  mol)を加え、さらに24時間攪拌した。クロロホルムでアルミナろ過、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。

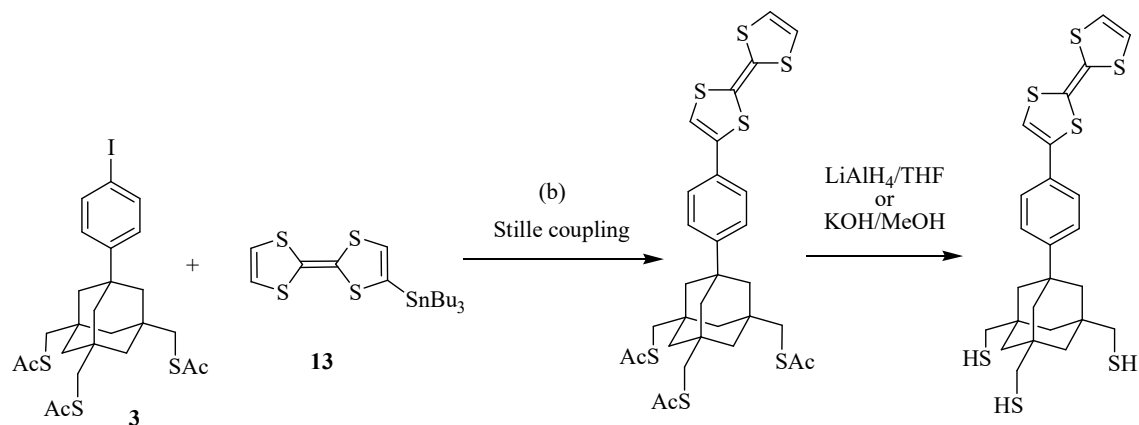
#68

三方コック付きの密閉できるサンプル瓶に、2-エチニルテトラチアフルバレン (12.6 mg, 55.0  $\mu$  mol)、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(33.1 mg, 55.0  $\mu$  mol)を風乾させた。CuI (1.0 mg, 5.0  $\mu$  mol)、DIPA (35.4 mg, 0.35 mmol)、dry THF (0.1 mL)を加え、アルゴンバブリングを2-3分を行った。Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2.3 mg, 2  $\mu$  mol)を加え、さらにArバブリングを行い60°Cで24時間攪拌を行った。その後、室温まで放冷し、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。その後、GPC精製 (CHCl<sub>3</sub>, 検出波長 280 nm)を行った。

#69

三方コック付きの密閉できるサンプル瓶に、2-エチニルテトラチアフルバレン (12.6 mg, 55.0  $\mu$  mol)、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(33.1 mg, 55.0  $\mu$  mol)を風乾させた。CuI (1.0 mg, 5.0  $\mu$  mol)、DIPA (35.4 mg, 0.35 mmol)、dry THF (0.1 mL)を加え、Arバブリングを2-3分を行った。Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2.3 mg, 2  $\mu$  mol)を加え、60°Cで24時間攪拌を行った。その後、室温まで放冷し、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。その後、GPC精製 (CHCl<sub>3</sub>, 検出波長 280 nm)を行った。

(b) Stille カップリングによる合成

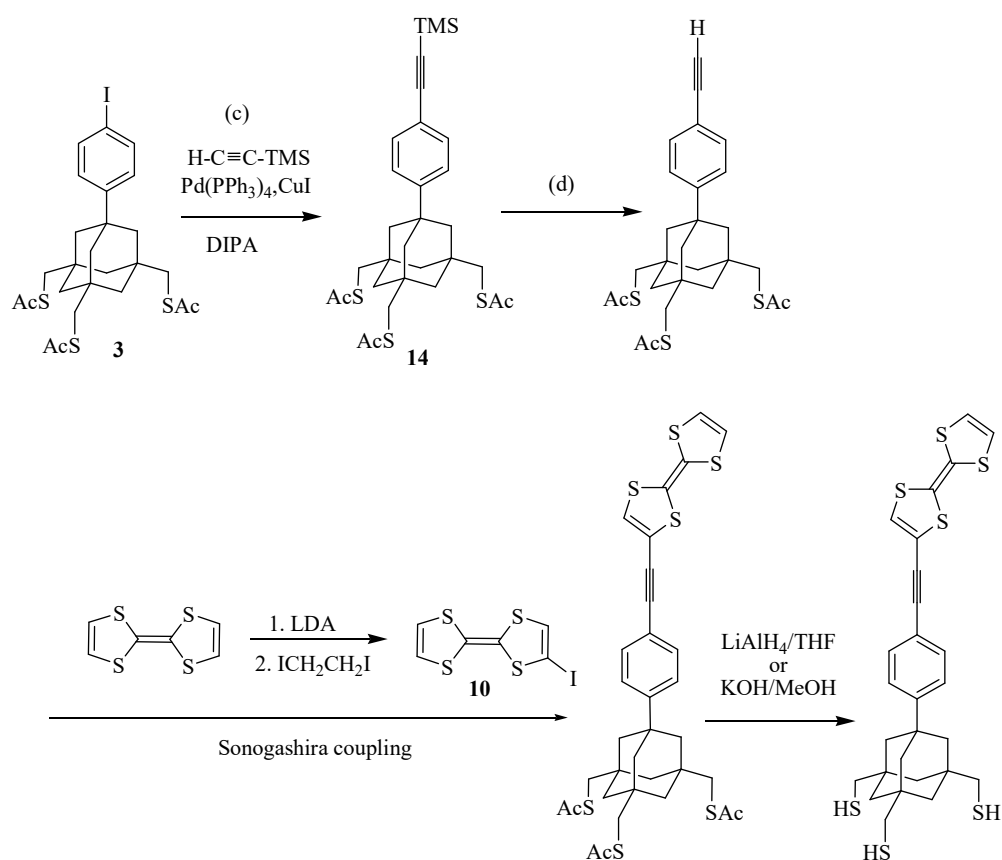


Scheme 8

#82

三方コック付きの密閉できるサンプル瓶に、トリブチルスチルテトラチアフルバレン (4.9 mg, 0.01 mmol)、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(6.0 mg, 0.01 mmol)を風乾させた。Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.34 mg, 0.3 μmol)、dry THF (0.1 mL)を加え、Ar バブリングを 2-3 分行い、85℃で 3 時間攪拌を行った。その後、室温まで放冷し、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。原料が多く残っていたため、再度 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.34 mg, 0.3 μmol)、dry THF (0.1 mL)を加え、Ar バブリングを 2-3 分行い、85℃で 6 時間攪拌を行った。それでも、原料が多く残っていたため、再度 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.34 mg, 0.3 μmol)、dry THF (0.1 mL)を加え、Ar バブリングを 2-3 分行い、85℃で一昼夜攪拌を行った。その後、<sup>1</sup>H NMR から、原料も目的物も検出されなかったため、反応を終えた。

(c) 反応ルートを変更した菌頭カップリングによる合成

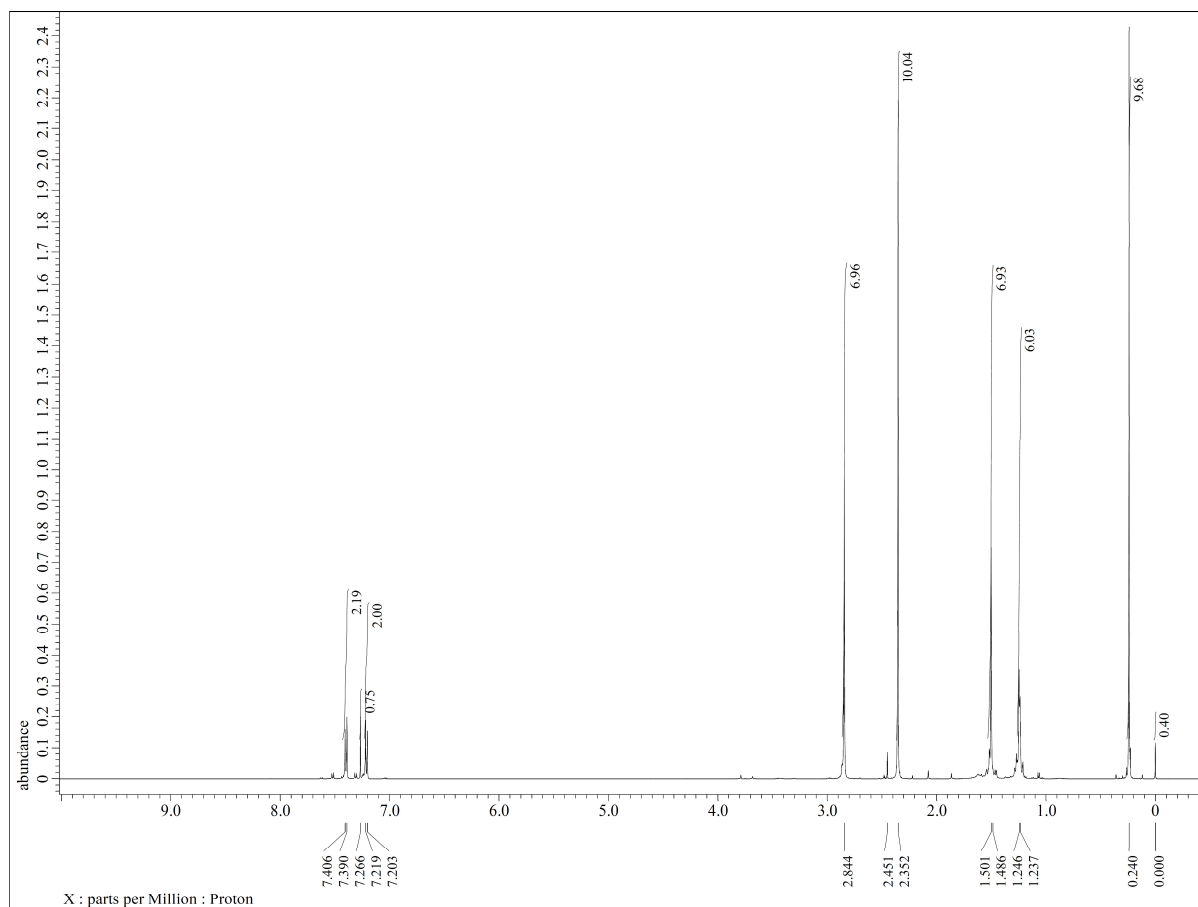


Scheme 9

(i) 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(**14**)の合成 (#70, 72, 77)

三方コック付きの密閉できるサンプル瓶に、1-(4-ヨードフェニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン (52.2 mg, 0.086 mmol)、トリメチルシリルアセチレン(8.5 mg, 0.086 mmol)、 $\text{CuI}$  (2.0 mg,  $10.0 \mu\text{mol}$ )、 $\text{DIPA}$  (60.4 mg, 0.60 mmol)、dry THF (0.1 mL)を加え、Ar バブリングを行った。 $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (2.3 mg,  $2.0 \mu\text{mol}$ )加え、室温で 24 時間攪拌を行った。攪拌終了後、溶媒留去、真空乾燥することにより、粘性液体が得られた。さらに GPC 精製( $\text{CHCl}_3$ , 検出波長 280 nm)精製により、目的物 **14** (無色粘性液体 35.3 mg) が収率 72% で得られた。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.39 (d,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H), 7.21 (d,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H), 2.84 (s, 6H), 2.35 (s, 9H, Ac), 1.50 (s, 6H), 1.24 (s, 6H)



**Figure 18.** 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンの  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) スペクトル

## (ii) 1-エチニル-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタンの合成

### #71

密閉できるサンプル瓶に 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(40.0 mg, 0.069 mmol)と TBAF(43.3 mg, 0.12 mmol)、dry THF(0.3 mL)を加え、室温で 5 時間撹拌を行った。その後、綿栓ろ過、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。その後、 $\text{CHCl}_3$ でショートカラムと、GPC 精製を行った。

### #73

密閉できるサンプル瓶に 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(5.0 mg, 8.7  $\mu\text{mol}$ )と  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (0.1 mg, 0.87  $\mu\text{mol}$ )、dry MeOH(0.1 mL)を加え、室温で 1.5 時間撹拌を行った。その後、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。

#74

密閉できるサンプル瓶に 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(5.0 mg, 8.7  $\mu$ mol)と KF(0.5 mg, 8.7  $\mu$ mol)、dry MeOH(0.1 mL)を加え、60℃で 1.5 時間撹拌を行った。その後、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。

#75

密閉できるサンプル瓶に 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(3.0 mg, 5.2  $\mu$ mol)と KF(0.5 mg, 0.87  $\mu$ mol)、dry MeOH(0.1 mL)を加え、室温で 1.5 時間撹拌を行った。その後、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。

#76

密閉できるサンプル瓶に 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(5.0 mg, 8.7  $\mu$ mol)と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.5 mg, 0.87  $\mu$ mol)、dry MeOH(0.1 mL)を加え、35℃で 1 時間撹拌を行った。その後、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。

#78

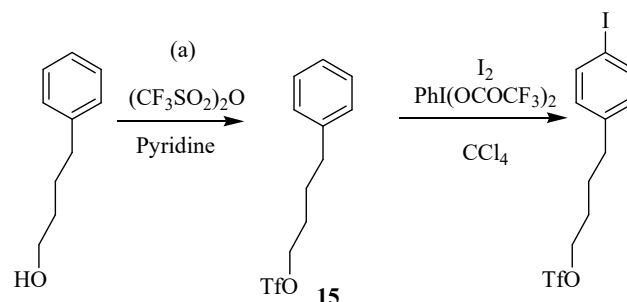
密閉できるサンプル瓶に 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(5.0 mg, 8.7  $\mu$ mol)と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.5 mg, 0.87  $\mu$ mol)、dry MeOH(0.1 mL)を加え、室温で 1 時間撹拌を行った。その後、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。

#79

密閉できるサンプル瓶に 1-(4-トリメチルシリルエチニル)-3,5,7-トリス(アセチルチオメチル)アダマンタン(5.0 mg, 8.7  $\mu$ mol)と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.5 mg, 0.87  $\mu$ mol)、dry MeOH(0.3 mL)(0.1 mL ずつ超音波で溶かしながら加えた。)を加え、30℃で 1 時間撹拌を行った。その後、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。その後の <sup>1</sup>H NMR から、原料が残っていたので、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.5 mg, 0.87  $\mu$ mol)、dry THF (0.1 mL)を加え、さらに 2 時間撹拌した。その後の <sup>1</sup>H NMR から、原料が残っていたので、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.5 mg, 0.87  $\mu$ mol)、dry THF (0.1 mL)を加え、さらに 2 時間撹拌し、原料も目的物も見られなくなったため、反応を終えた。



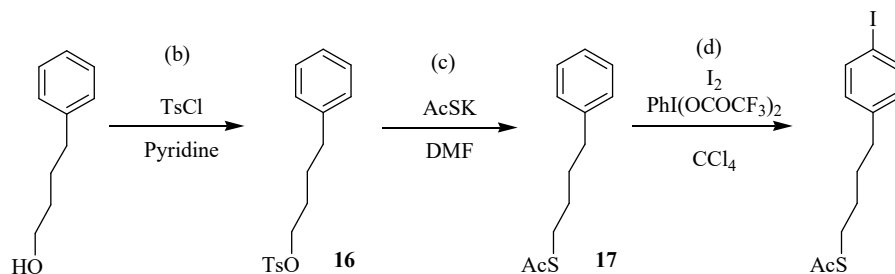
### 3-4 フェニルブタンチオールとテトラシアフルバレンの連結分子の合成



Scheme 10

#### (a) フェニルブチルトリフラート(**15**)の合成(#91, 92, 93)

Ar バルーンを備えた 2 口 100 mL ナスフラスコに、4-Phenyl-1-butanol (216.0 mg, 1.44 mmol)、dry ピリジン(3 mL)、dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL)を加える。dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 mL)に $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ をシリンジで滴下し、 $0^\circ\text{C}$ で 3 時間攪拌する。攪拌後、ジクロロメタンで抽出し、10%の塩酸、炭酸水素ナトリウムで洗浄、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させた。これを溶媒留去、真空乾燥することにより、目的物 **15** が、無色粘性液体として得られた。次いで、カラムクロマトグラフィー( $\text{CHCl}_3$ )で、精製したことにより、目的物が原料に戻った。



Scheme 11

#### (b) フェニルブチルトシレート(**16**)の合成(#94, 95)

25 mL のナスフラスコに、4-Phenyl-1-butanol と dry ピリジン(0.1 mL)を加え、 $0^\circ\text{C}$ まで冷却する。その後、p-トルエンスルホンクロリド(47.6 mg, 0.25 mmol)を加え、室温で 5 時間攪拌する。反応後、Hex.で抽出し、塩酸と炭酸水素ナトリウムで洗浄、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させた。これを溶媒留去、真空乾燥することにより、目的物 **15** (無色粘性液体 58.8 mg) が収率 77%で得られた。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.74 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, Ts), 7.33-7.15 (m, 5H, Ph), 7.09 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, Ts), 4.02 (t,  $J = 11.2$  Hz, 2H), 3.64 (t,  $J = 12.8$  Hz, 2H), 2.55 (t,  $J = 14.0$  Hz, 2H), 2.43 (s, 3H, Ts), 1.64 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H)

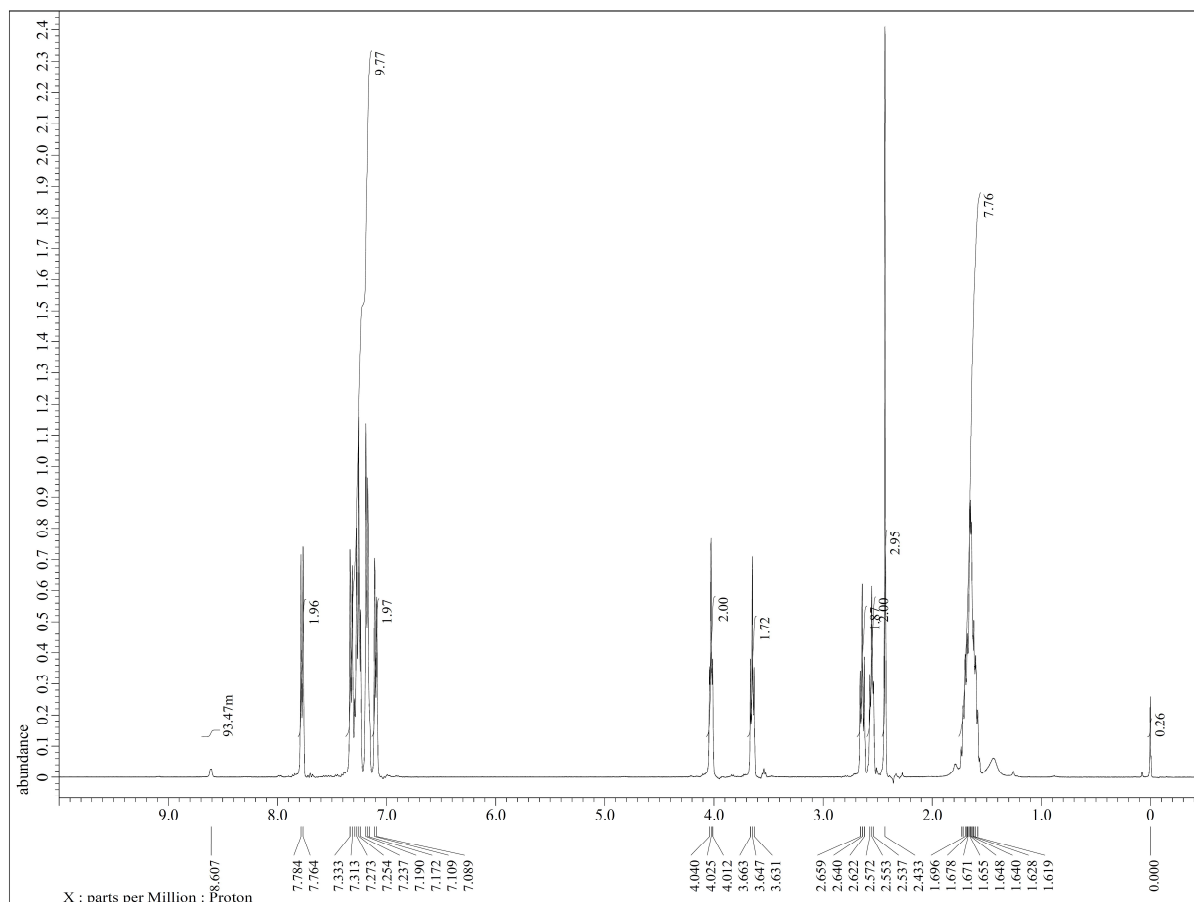
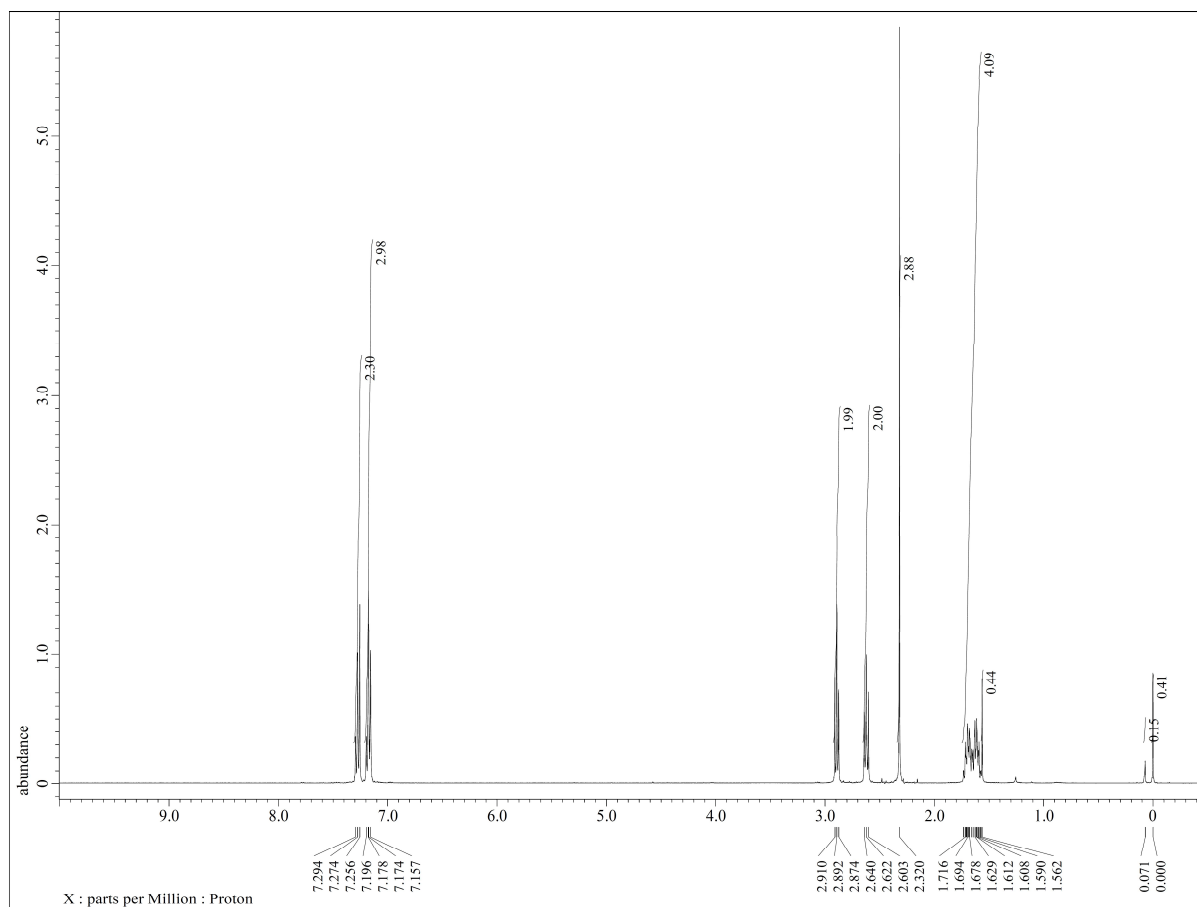


Figure 19. フェニルブチルトシレート の  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) スペクトル

### (c) フェニルブチルチオアセテート(17)の合成(#96, 98)

25 mL のナスフラスコに、フェニルブチルトシレート(41.4 mg, 0.14 mmol)と N,N-ジメチルホルムアミド(0.2 mL)、チオ酢酸カリウム(48.0 mg, 0.42 mmol)を加え、85°Cで 2 時間攪拌する。反応後、ジクロロメタンで抽出し、塩化ナトリウムと水で洗浄、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させた。これを溶媒留去、真空乾燥することにより、目的物 **17** が得られた。次いで、カラムクロマトグラフィー( $\text{CHCl}_3$  : Hex. = 3 : 1)で精製し、目的物 **17** (無色粘性液体 17.1 mg)が収率 63%で得られた。

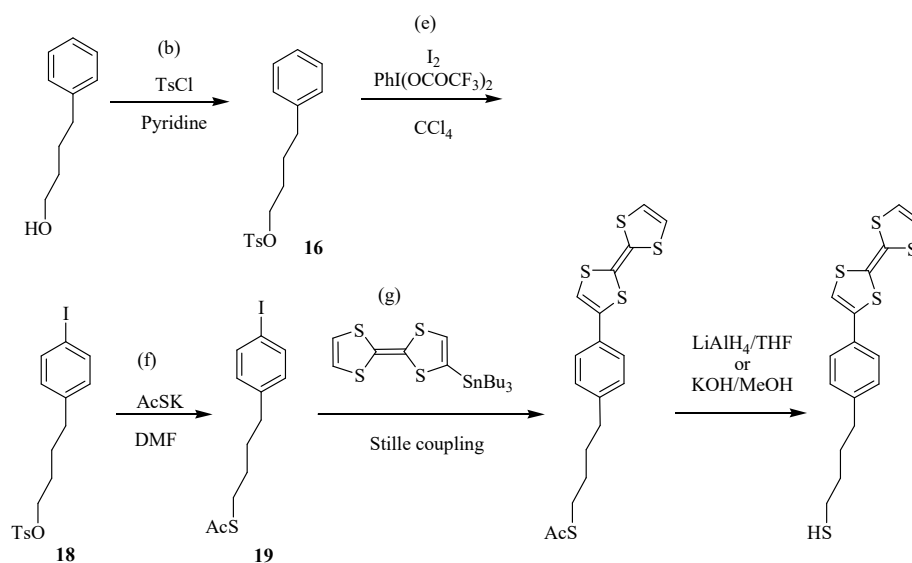
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.29-7.15 (m, 5H, Ph), 2.88 (t,  $J = 14.4$  Hz, 2H), 2.61 (t,  $J = 15.2$  Hz, 2H), 2.31 (s, 3H, Ac), 1.71-1.55 (m, 4H)



**Figure 20.** フェニルブチルチオアセテートの  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) スペクトル

#### (d) 1-ヨードフェニルブチルチオアセテートの合成(#97)

25 mL のナスフラスコにフェニルブチルチオアセテート(17.1 mg, 0.088 mmol)、 $\text{CCl}_4$  (1 mL)、ヨウ素(22.3 mg, 0.088 mmol)、[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼン(37.8 mg, 0.088 mmol)を加えて、室温で3時間攪拌する。反応後、クロロホルムで抽出し、亜硝酸水素ナトリウムと水で洗浄、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させた。これを溶媒留去、真空乾燥し、原料 **16** が得られた。

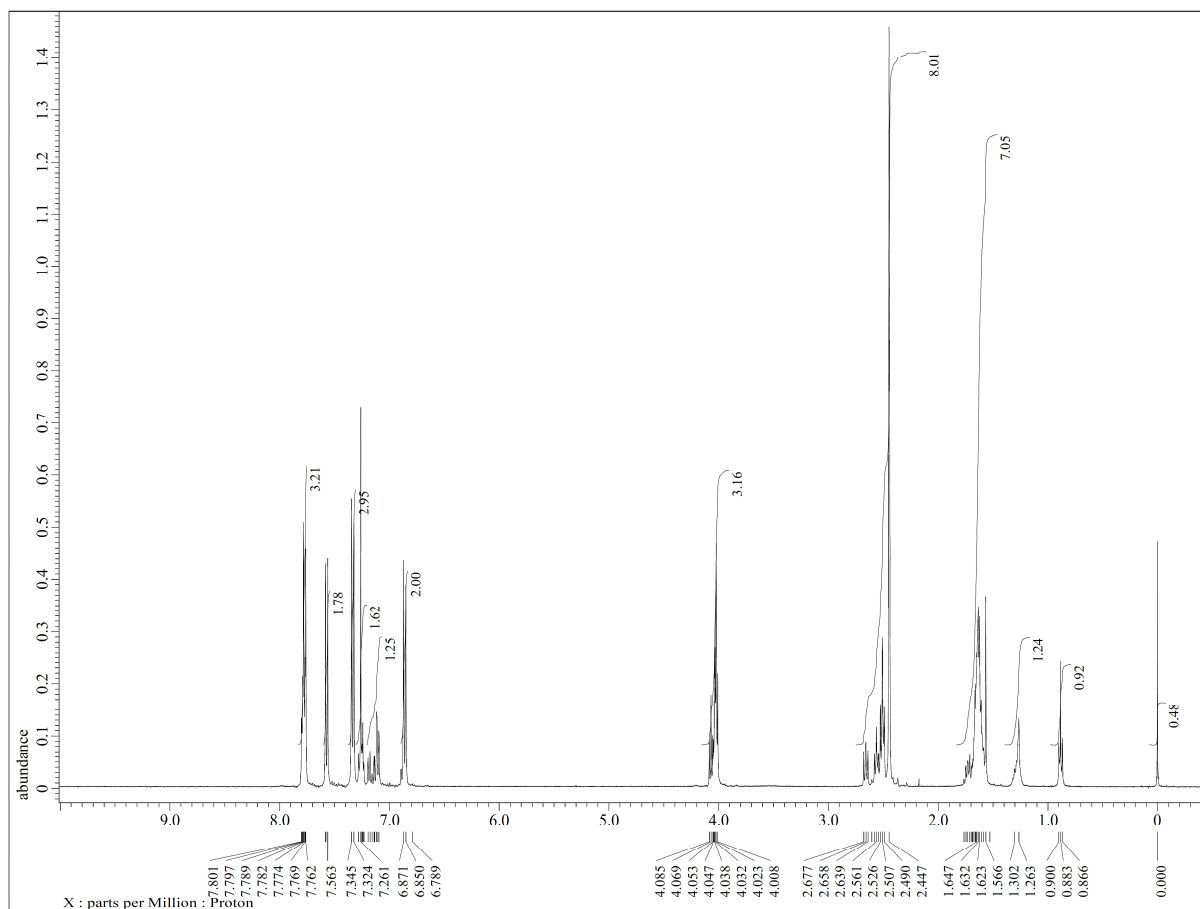


**Scheme 12**

**(e) 1-ヨードフェニルブチルトシレート(18)の合成(#99)**

25 mL のナスフラスコにフェニルブチルトシレート(26.8 mg, 0.088 mmol)、CCl<sub>4</sub> (1 mL)、ヨウ素 (22.3 mg, 0.088mmol)、[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼン(37.8 mg, 0.088 mmol)を加えて、室温で 3 時間攪拌する。反応後、クロロホルムで抽出し、亜硝酸水素ナトリウムと水で洗浄、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。これを溶媒留去、真空乾燥し、目的物 **18** を得た。その後、カラムクロマトグラフィー(CHCl<sub>3</sub>)精製と、再結晶(Hex. 1.0 mL)により、目的物 **18**(無色粘性液体 16.3 mg)が収率 43%で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ts), 7.57 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ts), 6.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.02 (t, *J* = 10.8 Hz, 2H), 2.50 (t, *J* = 14.4 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H, Ts), 1.63 (t, *J* = 3.6 Hz, 2H), 0.88 (t, *J* = 13.6 Hz, 2H)

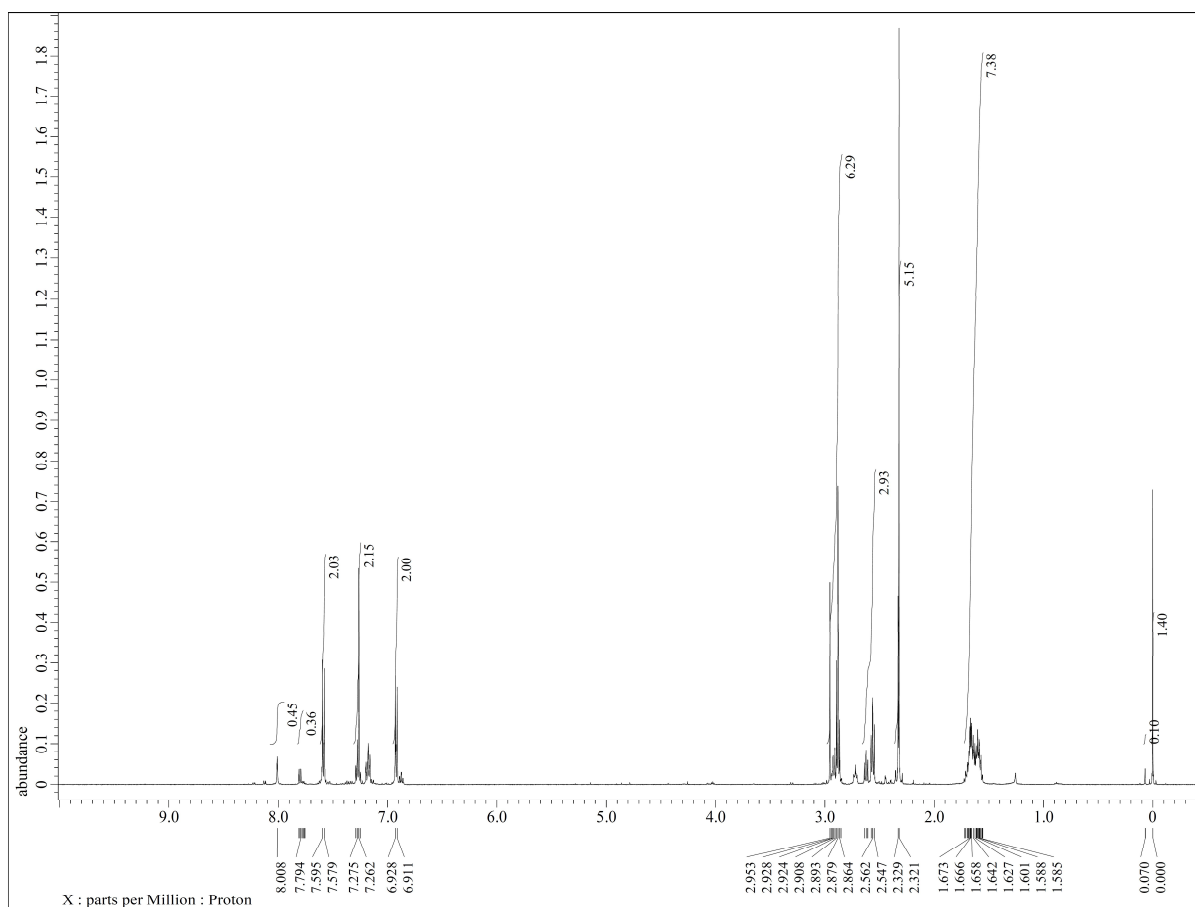


**Figure 21.** 1-ヨードフェニルブチルトシレート の  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) スペクトル

(f) 1-ヨードフェニルブチルチオアセテート(**19**)の合成(#100)

25 mL のナスフラスコに、1-ヨードフェニルブチルトシレート(16.3 mg, 0.038 mmol)と N,N-ジメチルホルムアミド(0.2 mL)、チオ酢酸カリウム(13.0 mg, 0.114 mmol)を加え、85℃で2時間攪拌する。反応後、ジクロロメタンで抽出し、塩化ナトリウムと水で洗浄、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させた。これを溶媒留去、真空乾燥することにより、目的物 **19** が得られた。次いで、カラムクロマトグラフィー( $\text{CHCl}_3$  : Hex. = 3 : 1)で精製し、目的物 **19** (無色粘性液体 8.6 mg)が収率 68%で得られた。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.58 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.91 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 2.87 (d,  $J$  = 15.0 Hz, 2H), 2.56 (d,  $J$  = 17.0 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H, Ac), 1.69-1.56 (m, 4H)



**Figure 22.** 1-ヨードフェニルブチルチオアセテート  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) スペクトル

(g)1-ヨードフェニルブチルチオアセテートと トリブチルスタニルテトラチアフルバレンの Stille カップリング(#101)

三方コック付きの密閉できるサンプル瓶に、トリブチルスタニルテトラチアフルバレン (12.8 mg, 0.026 mmol)、1-ヨードフェニルブチルチオアセテート (8.6 mg, 0.026 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.3 mg, 0.3  $\mu\text{mol}$ )、dry THF (0.1 mL)を加え、Ar バブリングを 2-3 分行い、 $60^\circ\text{C}$ で 24 時間攪拌を行った。その後、室温まで放冷し、溶媒留去、真空乾燥することにより、黒色粘性液体を得た。 $^1\text{H}$  NMR から、原料も目的物も検出されなかったため、反応を終えた。

## 参考文献

- 1) 桑畑進、電気化学、**1999**, 67, 90.
- 2) Kitagawa, T.; Idomoto, Y.; Matsubara, H.; Hobara, D.; Kakiuchi, T.; Okazaki, T.; Komatsu, K. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1362.
- 3) Kitagawa, T.; Matsubara, H.; Komatsu, K.; Hirai, K.; Okazaki, T.; Hase, T. *Langmuir* **2013**, 29, 4282.
- 4) Katano, S.; Kim, Y.; Matsubara, H.; Kitagawa, T.; Kawai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2511.
- 5) Ikeda, S.; Yoshimura, A.; Shirahata, T.; Matono, Y. *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1581.
- 6) Riedl, J.; Horáková, P.; Šebest, P.; Pohl, R.; Havran, L.; Fojta, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3519-3525.
- 7) Denmark, S. E.; Henke, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2177.
- 8) Kitagawa, T.; Idomoto, Y.; Matsubara, H.; Hobara, D.; Kakiuchi, T.; Okazaki, T.; Komatsu, K. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1362.
- 9) Kitagawa, T.; Matsubara, H.; Komatsu, K.; Hirai, K.; Okazaki, T.; Hase, T. *Langmuir* **2013**, 29, 4275.
- 10) 仲家詩織、三重大学卒業論文、令和3年度.
- 11) 小林広明、三重大学卒業論文、令和4年度.
- 12) Otubo, T.; Kochi, Y.; Bitoh, A.; Ogura, F. *Chem. Lett.* **1994**, 724, 2048.
- 13) Iyoda, M.; Kuwatani, Y.; Ueno, N.; Oda, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 27, 158.
- 14) Sonogashira, K. *J. Org. Chem.* **2002**, 653, 46.
- 15) Verbeeck, S.; Meyers, C.; Franck, P.; Jutand, A.; Maes, B. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12831.
- 16) Cao, D.; Wang, C.; Giesener, M.; Liua, Z.; Stoddart, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6791.
- 17) Ikeda, S.; Yoshimura, A.; Shirahata, T.; Matano, Y.; Misaki, Y. *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1581.
- 18) Tikhe, J.; Webber, S.; Hostomsky, Z.; Maegley, K.; Ekkers, A.; Li, J.; Yu, X.; Almassy, R.; Kumpf, R.; Boritzki, T.; Zhang, C.; Calabrese, C.; Curtin, N.; Kyle, S.; Thomas, H.; Wang, L.; Calvert, A.; Golding, B.; Griffin, R.; Newell, D. *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 5467.
- 19) Bhattacharya, P.; Basak, A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 5137.
- 20) Schoenauer, S.; Buegy, A.; Kreissl, J.; Schieberle, P. *J. Nat. Prod.* **2020**, 83, 834.

## 謝辞

本研究に際して、ご指導いただいた北川敏一教授と岡崎隆男教授に御礼申し上げます。さらに、同じ研究室で大変お世話になった皆様に深く感謝します。