

## 多様体及び複雑な領域上の調和解析の研究

新井 仁 之 (数学科)

h-arai@ms.u-tokyo.ac.jp

現在私が研究しているテーマは、曲がった空間ならびに複雑なユークリッド領域上の調和解析である。曲がった空間というのはリーマン多様体のことであり、特に非正曲率の場合を扱っている。また複雑なユークリッド領域とは、たとえばフラクタルのような非整数次元の閉曲面で囲まれる領域のことである。

### § 1 ブラウン運動の問題

研究内容をわかり易く述べるため、具体的な問題を一つ挙げ、それを中心に述べていくことにする。

$n$  次元ユークリッド空間内の有界な領域  $D$  を考える。 $D$  の中に一つ点を選び、それを  $P$  と表す。 $P$  にブラウン運動をする粒子をおく。この粒子は最初、領域の中をランダムに動いているが、いずれ  $D$  の境界に当たる。そこで粒子が最初に境界に当たった点を  $Q$  とおく。さて、あらかじめ  $D$  の境界の部分集合  $J$  を指定しておく。問題は次のようなことである。

「 $Q$  が  $J$  上にある確率は何のくらいか？」

この問題は領域  $D$  が微分可能な閉曲面で囲まれている場合、本質的には1944年に角谷静夫によって解決された。答えは、おおよそ  $(J \text{ の面積}) \div (\text{境界の面積})$  となっている。ただし領域の形と粒子を落とす点  $P$  の場所によって確率は微妙に変わってくる。

ここで次のような問題が生ずる。

- 1) 境界が滑らかでない場合、たとえばフラクタル曲面 (2次元のときはフラクタル曲線、例は図を参照) の場合はどうなるか?
- 2) 空間そのものがユークリッド空間のように均質ではなく不均一なとき、つまりリーマン多様体の場合はどうなるか?

まず2)の問題について述べることにする。

### § 2 リーマン多様体上の調和解析

空間の質が滑らかに変化し、それほど全体的に変化していない場合、角谷の定理が成り立つことはわかっている。正確に言えば境界を持つコンパクト・リーマン多様体の場合である。しかし空間の質の変化が滑らかでない場合や、あるいは空間の質の変化が激しく、たとえば境界 (無限遠境界) でリーマン計量が発散してしまうようなときはあまりよくわかっていない。筆者は後者について研究してきた。

なぜこのようなことに興味を持ったかという、じつはこれが多変数複素調和解析に関連していると思われた

からである。実際、筆者はリーマン計量が発散する場合を研究し、そこで得た結果を使って多変数複素調和解析の未解決問題 (テイラーの問題、ボイタシュチック予想、ミュラー・ボルニーヴィッツの問題) を解決した。

現在は今までの成果を踏まえて、退化楕円型偏微分方程式の研究をしている。じつはリーマン計量が発散すれば、そのラプラス・ベルトラミ作用素は退化しているのである。もともと多変数複素調和解析に現れる退化楕円型偏微分方程式を念頭においていたのだが、物理学などにも関連したものが、現在はさまざまな視点からその研究を行っている。

### § 3 フラクタル領域上の調和解析

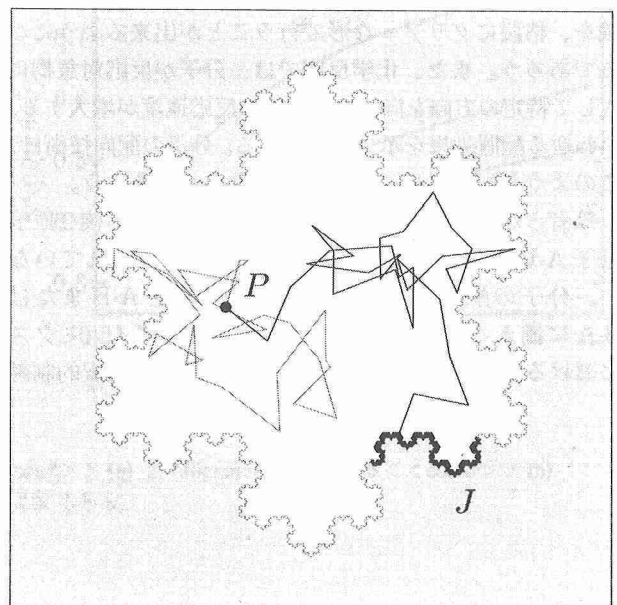
1) のテーマであるが、これはユークリッド平面内の領域の場合は、1985年にマカロフによってほぼ解決された。しかし、3次元以上のユークリッド空間内の領域に関しては、まだほとんどわかっていない。どうやら突破口が開かれるのは21世紀に持ち越されそうである。

### 参考文献

新井仁之、多変数複素解析と調和解析、数学 (日本数学会編集、岩波)、49 (1997)、337-349。

新井仁之、実解析学の発展とその解析学への応用、数学 (日本数学会編集、岩波)、50 (1998)、29-55。

新井仁之、調和解析とその応用、「現代数学エンサイクロペディア」(近刊)に掲載予定。



「多様体及び複雑な領域上の調和解析」

# 高強度レーザー電場による中性分子の配向および配列制御

酒 井 広 文 (物理学専攻)

hsakai@phys.s.u-tokyo.ac.jp

非共鳴誘起双極子と直線偏光したレーザー電場との相互作用により、分子をレーザーの偏光方向に配向させるトルクが働く。この原理を利用して分子をレーザーの偏光方向に揃えることができると期待される。実際、最近筆者らは、超短パルスレーザー技術と2次元イオンイメージング技術を駆使して、分子が配向していることを示す最も直接的な証拠を得ると共に配向度を定量的に評価することに成功した[1,2]。当研究室では、高強度レーザー電場による中性分子の配向および配列制御とその応用を主要研究課題の一つとしている[3]。

中性分子の配向とその検出は、以下の手順で行う。配向用レーザーには、パルス幅が数 ns の Nd:YAG レーザーの基本波 (波長: 1.06  $\mu\text{m}$ ) を用いる。数 ns という時間は、多くの分子の回転周期よりも十分長く、分子の配向過程はいわゆる断熱領域で進行する。断熱領域では、分子の配向度はレーザーのパルス波形に追従すると期待できる。YAG レーザーパルス中で分子が配向している様子を観測するために、YAG レーザーパルスの瞬時強度が最大の時、フェムト秒レーザーパルスで分子をイオン化する。フラグメントイオンを2次元イオンイメージング技術を用いて観測し、データ解析を行うことにより、分子の配向状態を定量的に評価することができる。2次元イオンイメージング技術は、現時点では、分子の配向や配列を評価するのに最も有効な手法であると考えられる。図1に当研究室で開発中の2次元イオンイメージングシステムを備えた実験装置を示す。

配向した分子集団をサンプルとすることにより、従来空間平均を取って議論しなければならなかった多くの実験を、格段にクリアな形で行うことが出来るようになるであろう。また、化学反応では、分子が反応対象物に対して特定の方向を向いている時に反応速度が増大する、いわゆる配置効果を示す場合がある。分子の配向技術は、このような配置効果の実験研究に役立つであろう。

筆者らが行った中性分子の配向実験では、異核2原子分子 A-B の場合、配列 A-B と B-A は区別されていない。分子の配列を制御し、全ての分子を A-B または B-A に揃えることが出来れば、化学反応ダイナミクスにおける配置効果の研究や、光解離生成物の選択的制御

等に一層有効であることは自明であろう。

最近当研究室では、2波長レーザー光の重ね合わせにより生成される非対称電場 (即ち、非対称ポテンシャル) を用いた中性分子の配列制御の可能性について検討した。ここでも分子の回転周期に比べて配列がゆっくり進む状況 (断熱領域) を考え、シュレーディンガー方程式を数値的に解くことにより、orientation parameter  $\langle\langle\cos\theta\rangle\rangle$  と alignment parameter  $\langle\langle\cos^2\theta\rangle\rangle$  のレーザー強度依存性やレーザーパルス内での時間発展等を評価した。ここで、 $\theta$  はレーザー電場の偏光方向と分子軸のなす角である。モデル分子と FCN 分子について計算を行い、回転温度が十分に低い分子に対しては、上記のアプローチにより分子を配列制御できる可能性があることが分かった[4]。図2に FCN について計算した、orientation parameter  $\langle\langle\cos\theta\rangle\rangle$  と alignment parameter  $\langle\langle\cos^2\theta\rangle\rangle$  のレーザー強度依存性を示す。

なお、中性分子の配向実験[1,2]は、デンマーク・オーフス大学化学科の Henrik Stapelfeldt 博士のグループとの共同研究である。

## 参考文献

- [1] Hirofumi Sakai, C. P. Safvan, Jakob Juul Larsen, Karen Marie Hilligsøe, Kasper Hald, and Henrik Stapelfeldt, "Controlling the alignment of neutral molecules by a strong laser field," J. Chem. Phys. **110**, 10235-10238 (1999).
- [2] Jakob Juul Larsen, Hirofumi Sakai, C. P. Safvan, Ida Wendt-Larsen, and Henrik Stapelfeldt, "Aligning molecules with intense nonresonant laser fields," J. Chem. Phys. **111**, 7774-7781 (1999).
- [3] 酒井広文、「レーザー光で分子を操る - レーザー光による分子の偏向・配向と今後の展望 -」、科学、(2000)、印刷中。
- [4] Tsuneto Kanai, Hirofumi Sakai, Jakob Juul Larsen, and Henrik Stapelfeldt, "Numerical simulations of molecular orientation using strong, nonresonant, two-color laser fields," in preparation.

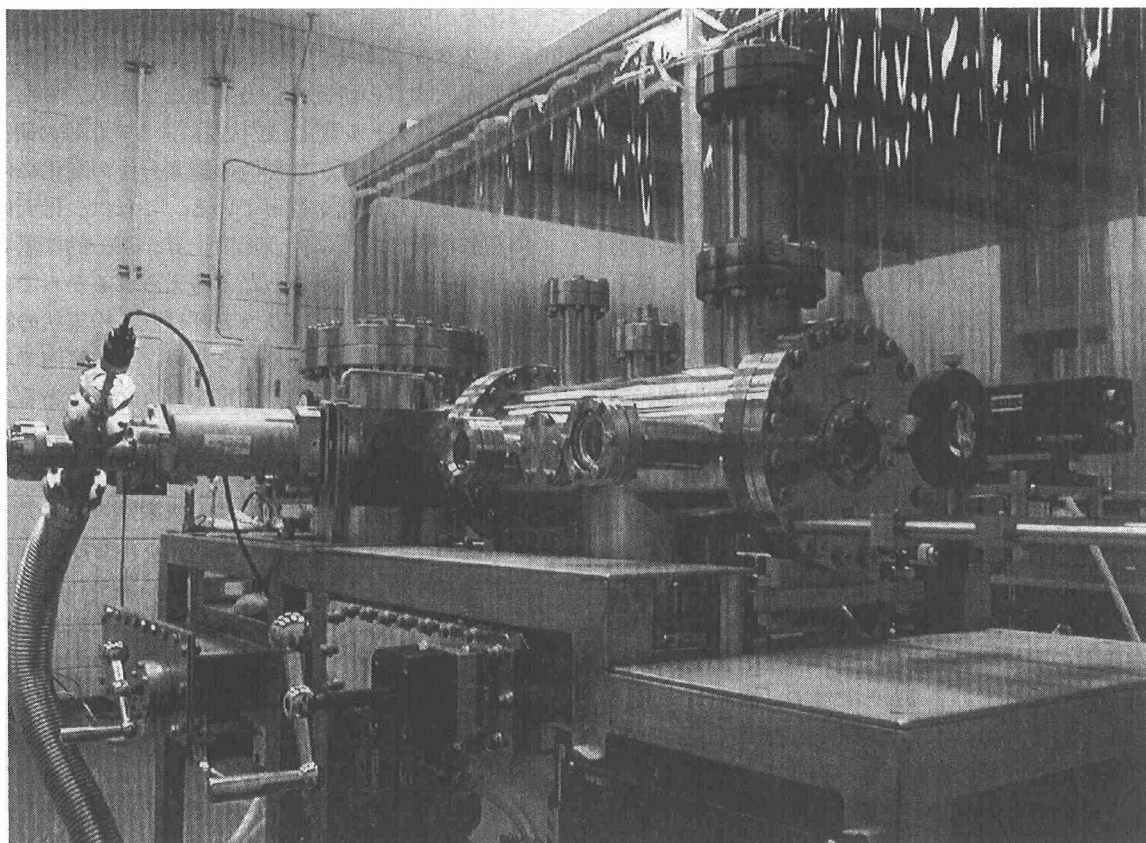


図1 当研究室で開発中の2次元イオンイメージングシステムを備えた実験装置

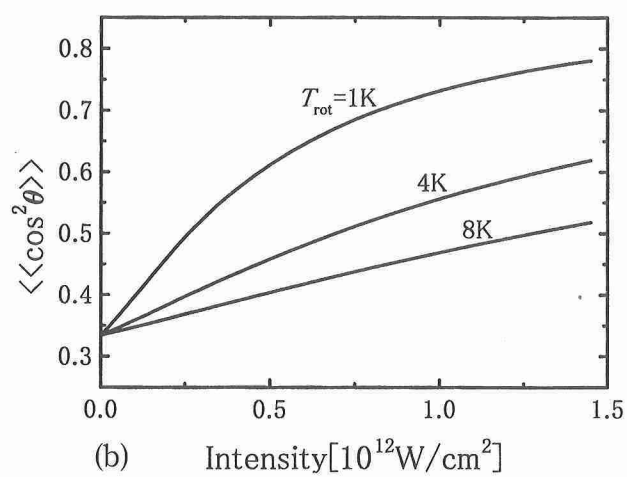
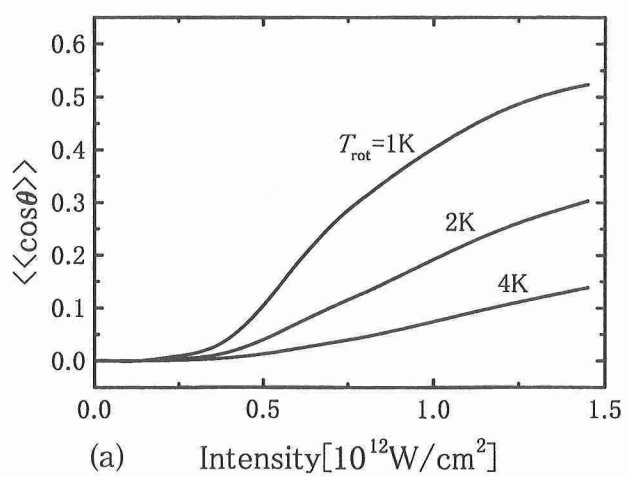


図2 FCN 分子について計算した、orientation parameter  $\langle \cos \theta \rangle$  (a) と alignment parameter  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  (b) のレーザー強度依存性。図中の温度は分子の初期回転温度である。

## リモートセンシング法による小惑星表面物質の研究

宮 本 正 道 (地球惑星科学専攻)

miyamoto@eps.s.u-tokyo.ac.jp

1970年頃、いくつかの小惑星の紫外・可視・近赤外の波長領域の反射スペクトルが、隕石のそれらと良く似ているとの報告が契機となり、小惑星の表面物質の研究が盛んに行われるようになった。現在までに、多くの小惑星の反射スペクトルが測定され、現在では約3000個の小惑星のスペクトルが得られているが、残念ながらそれらのほとんどすべては米国によるものである。多くの小惑星のスペクトルが隕石のそれらと似ていることが、隕石は主として小惑星を起源とするものの強い証拠となっている。現在得られている隕石数は、南極隕石が我が国の国立極地研究所に約13000個、アメリカに約9000個、非南極隕石は最近砂漠地域で大量に発見されていることから正確にはわからないが約5000個である。小惑星以外を起源とする隕石は、月から17個、火星からと考えられているものは16個である。日本は、小惑星のスペクトル測定は殆ど行われていないが、大量の南極隕石を所有している利点もあり、反射スペクトルの研究は行われてきた。

主要な隕石の構成鉱物であるカンラン石、輝石、斜長石はそれらに含まれている  $\text{Fe}^{2+}$  により  $1\mu\text{m}$  付近に吸収帯を示し、それぞれの鉱物で吸収帯の位置が少しずつ異なる。これらの吸収帯の波長位置、強度等を解析することにより、それぞれの鉱物の主要な化学組成、存在度が求められる。明確な吸収帯を示さない小惑星も多いので、それらの場合は、スペクトル全体の形状や傾き、反射率や隕石のスペクトルとの比較で推定されている。

現在のところ最も詳しく表面物質が研究されている小惑星は、4 ベスタである。この小惑星は玄武岩質エコンドライトと呼ばれる隕石の母天体と考えられている。隕石は大別するとコンドリュールと呼ばれる  $1\text{mm}$  程度の大きさの丸い粒を含み、大規模に溶融した痕跡が無く、始源的と考えられている隕石グループと、一旦溶融し、一見すると地球の石に似ているエコンドライトと呼ばれる隕石グループ等に分けられる。玄武岩質エコンドライトは後者に属する。

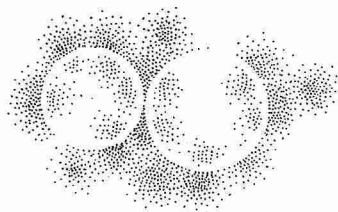
我々の研究室では、約20年ほど前から南極隕石の拡散反射スペクトルを  $0.2\text{--}2.5\mu\text{m}$  の波長範囲で測定し、小惑星の表面物質の研究を行ってきた (図1)。また、鉱物混合物のスペクトル変化、粒状性による変化等の研究も行ってきた。最近では、加熱時の酸素分圧の変化に伴うスペクトル変化の研究を行っている。これは、母天体上への隕石様物質の落下に伴う温度上昇、部分的な蒸発等による酸素分圧の変化があったと考えられるからである。

小惑星の表面はレゴリスと呼ばれる粉末状の物質で覆われていると考えられているため、実験室内でも疑似の粉末状の隕石や鉱物等の測定を行う必要がある。そのため、試料表面が水平になるような分光光度計を製作し、使用している。

小惑星の反射スペクトルは、炭素質コンドライトと呼ばれる始源的な隕石に似たスペクトルを示すものが80%以上を占める。しかし実際に地球に落下してくる隕石は普通コンドライト隕石と呼ばれるものが約80%を占め、炭素質コンドライトは約5%である。つまり隕石としては最もポピュラーなものの母天体が長年にわたり明確にはなっていない。この解決策としては、普通コンドライト隕石の供給源は観測にかからないほど小さいものであるとか、特に地球に落下しやすい軌道にあるとかいろいろと提案されているが、決定打はない状況である。太陽からの激しい環境による space weathering という現象により、ごく表面の物質は、母天体の内部から来た実際の隕石のスペクトルとは多少異なるのではないかという最近の説もあり、これに関連した研究が盛んに行われている。

### 参考書

「固体惑星物質科学の基礎的手法と応用」武田弘・北村雅夫・宮本正道編、229頁、サイエンスハウス、東京、1994年



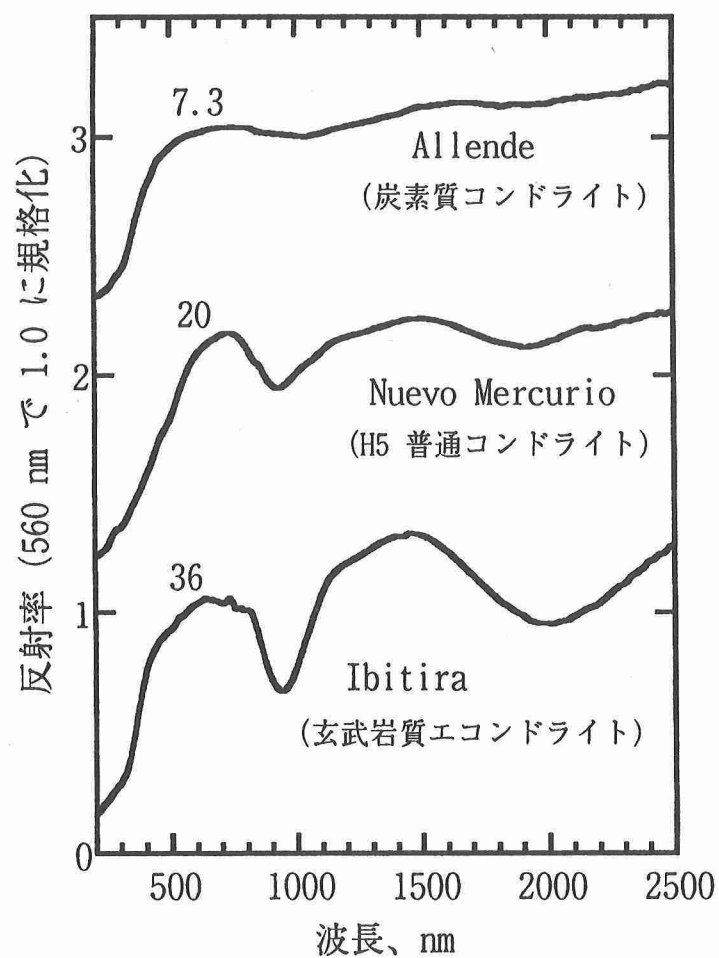


図1 いくつかの隕石の拡散反射スペクトル。スペクトルは560nmの波長で1.0に規格化、見やすくするためにシフトして表示、英語は隕石名、括弧内は隕石の種類、曲線上の数字は560nmにおける反射率(%)



## 海洋のCO<sub>2</sub>系計測

茅 根 創 (地球惑星科学専攻)

kayanne@eps.s.u-tokyo.ac.jp

人類が化石燃料の使用と熱帯林の破壊によって放出しているCO<sub>2</sub>は、炭素量にして毎年71億トンになります。このうち33億トンが大気に蓄積し、20億トンが海洋に、5億トンが北方林に吸収されていると見積もられています。差し引き13億トンもの炭素が行方不明で、海洋と森林の吸収能力の再評価が進められています。海洋へのCO<sub>2</sub>の吸収・放出は、物理、化学、生物的过程に伴って起こります。海水中では、CO<sub>2</sub>と炭酸水素イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)の間に平衡が成り立っており(海洋のCO<sub>2</sub>系)、海洋のCO<sub>2</sub>吸収能力をきちんと評価するためにはCO<sub>2</sub>系の状態を精密に明らかにする必要があります。

海洋のCO<sub>2</sub>系について計測できる量は、CO<sub>2</sub>分圧、全炭酸(CO<sub>2</sub>系の全質量)、アルカリ度(電荷バランス)、pHの4つです。このうち、CO<sub>2</sub>分圧とpHについては、連続測定する手法があります。しかし、電極を使ってもっとも簡便に測定できるpHは、実はCO<sub>2</sub>系を決定するには計測精度が十分ではありません。また、全炭酸は試料に酸を加えて気体成分を抽出しなければならないこと、アルカリ度は滴定が必要であることから、連続的にこれらの測定を行なった例はありませんでした。全炭酸、アルカリ度ともに海水の一般的な濃度2000  $\mu$ Mに対して数10  $\mu$ Mの変化を計測しないといけませんから、要求される計測精度は数  $\mu$ M、0.1%になります。両者の測定はこれまで、少なくとも高い精度での計測には職人的な技術が必要とされてきました。CO<sub>2</sub>分圧の計測は、消費電力も測定機の容積も大きく、安定して運転することが困難であったため、大型の調査船によって行われることがほとんどで、定点での連続観測はありませんでした。

こうした点をふまえて私たちは、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究推進事業(CREST)というプログラムの中で、サンゴ礁におけるCO<sub>2</sub>吸収・放出のメカニズムを明らかにすることを目的として、海洋のCO<sub>2</sub>系の統合計測システムを開発してきました。その結果、1998年9月から1999年9月まで1年間の通年観測を行なうことに成功しました。

CO<sub>2</sub>については、小電力・小容積のシステムを組み上げました。さらにミキサー・バブル法と気体透過膜法の2種類の平衡器(海水中のCO<sub>2</sub>と気相中のCO<sub>2</sub>を平衡にする装置。平衡になった気相中のCO<sub>2</sub>をNDIR

で計測する)を並列して、両者の比較を行ないました。ミキサー・バブル法は従来から用いられている方法ですが、常時大量の海水を汲み上げる必要があるため大きな消費電力が必要になります。これに対して私たちのグループが開発した気体透過膜法は、海水につけた気体透過膜のチューブを通過した溶存気体成分を計測するため海水を汲み上げる必要がありません。この方法の妥当性が検証されれば、さらに小電力・小容積のCO<sub>2</sub>計測システムの開発が可能になります。

全炭酸とアルカリ度については、精密ポンプによるフローシステムと気体成分の連続抽出装置を開発し、連続的に全炭酸とアルカリ度を測定するシステムを開発しました。これによって、2  $\mu$ Mという、実験室の精密計測と並ぶ精度で現場において連続で計測することに成功しました。これらのシステムに、さらにpH、溶存酸素、水温、塩分、光量子の海水センサーを組み込み、長さ5mほどの小船に搭載しました。この小船は、プロジェクト名をとって「クレスト号」と名づけ、石垣島白保のサンゴ礁上に係留して、通年観測を行ないました。船上にポンプによって組み上げられた海水は、海水センサーを通過した後、CO<sub>2</sub>計測のための2つの平衡器と連続全炭酸・アルカリ度計測システムに振り分けられます。さらに同じラインから海水を採取することができ、採取した海水を実験室に持ち帰ってその全炭酸・アルカリ度を測定し、現場の測定結果と比較します。実験室での計測には、現在の最高水準の精密計測システムを自動化したものを開発し、現在その運用を進めています。

現在研究室には、新たに開発した機器を含め、海洋のCO<sub>2</sub>系の計測に関わるすべての項目について、目的に対応したそれぞれについて複数のシステムが組みあがり、その運用が進んでいます。今後は計測方法の最適化と標準化を進め、他機関とのラボ間比較を進めるとともに、標準海水の維持なども進めていきたいと考えています。CO<sub>2</sub>、全炭酸、アルカリ度は、海洋の炭酸系の基本的な量であり、これらの量を現場で連続的に測定できる本システムは、変動の大きな沿岸域の炭素循環を明らかにする広く適用できます。またサンゴ礁において構築した沿岸域のCO<sub>2</sub>吸収・放出の評価手法は、海洋生態系一般の炭素循環における役割の評価に広く適用できるものです。



写真 石垣島白保サンゴ礁上に係留され、サンゴ礁海水中の  $\text{CO}_2$  系の計測を行うクレスト号。

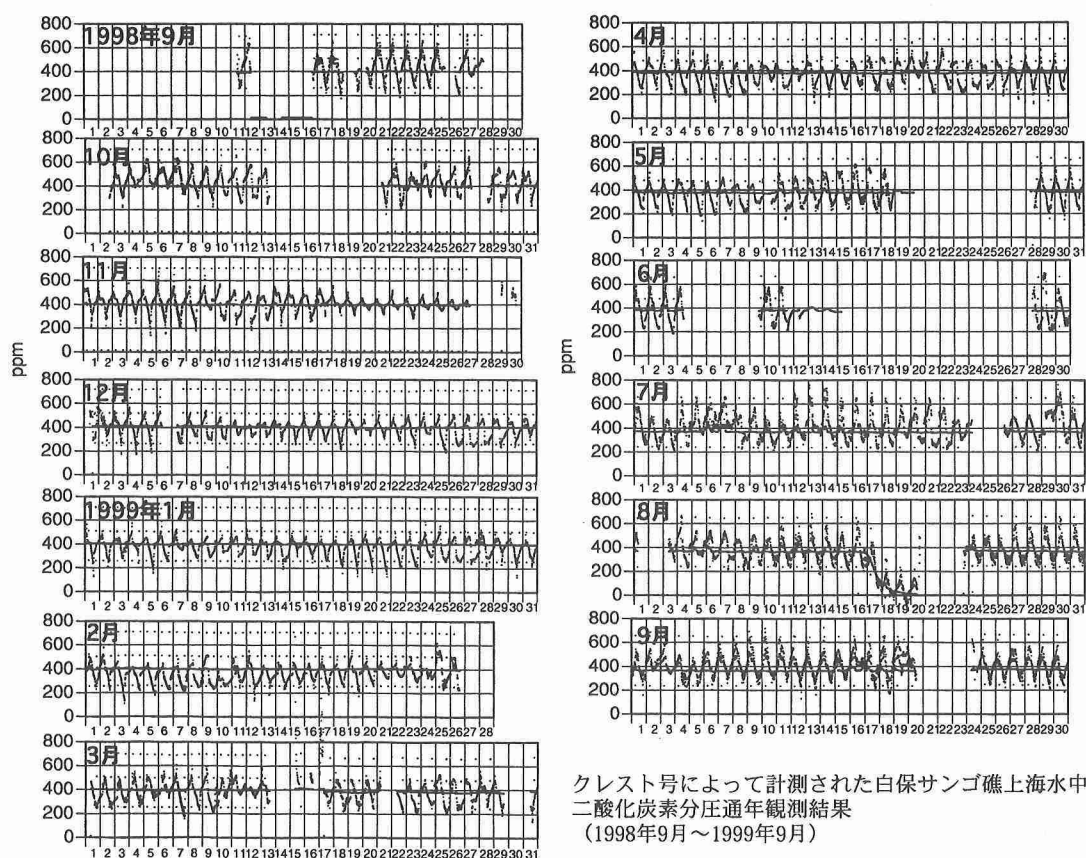


図 クレスト号によって計測されたサンゴ礁上海水中の  $\text{CO}_2$  分圧の年間計測結果 (1998年9月～1999年9月)。日中光合成によって減少し、夜間呼吸によって上昇する日周変化が明瞭で、さらに夏高く冬低いという季節変化も認められる。台風による陸揚げ、計測器の不調などによる欠測はあるが、ほぼ80%の期間データをとることができた。現場における日々のメンテは、地元の漁師さんたちをお願いした。

## 液体の構造の圧力変化

船 守 展 正 (地球惑星科学専攻)

funamori@eps.s.u-tokyo.ac.jp

ここ数年『液体の構造の圧力変化』を研究しています。液体の構造という不思議に思われる方も多いかもしれませんが、結晶に見られるような長距離秩序はないものの、液体にも短・中距離秩序は厳然として存在しています。液体はマクロには等方的ですがミクロには結晶と同様に異方的です。地球や惑星の内部は超高压の世界ですので（地球の中心で約360万気圧）、そこは我々の暮らす1気圧の世界とはずいぶんと違った世界になっていることが容易に想像されると思います。我々は地球惑星内部条件における液体の構造変化の研究を行っています。

熱力学の基本原則から明らかなように、圧力を加えると物質は密度の高い構造へと変化していきます。原子間の結合が安定なことよりも高密度であることが優先されるようになるわけです。実際、地球のマントルを上下に2分する地下670kmの不連続面（約24万気圧）において、ケイ酸塩の結晶構造が大きく変化し（圧力誘起相転移）、ケイ素の配位数が4から6へ増加することが知られています。構造の圧力変化は液体にも起こるでしょう。しかし、周期性の制約がないことや局所的には時間変動が許

されることなどから、液体の構造の圧力変化は結晶における変化とはかなり異なっていることが推測されます。結晶の圧力誘起相転移については膨大なデータが蓄積されてきましたが、液体については今まさに本格的な研究がスタートしようとしているところです。

我々の研究成果を紹介しましょう。放射光実験施設（SPring-8）に設置された高温高压X線回折システムを利用して測定した液体ケイ素の2体分布関数を図1に示します。第1ピーク位置の変化に着目しますと、8万気圧と14万気圧の間で、加圧にも関わらず最近接原子間距離が僅かではありますが増加していることが分かります。縮むべきものが伸びているのですから、これは構造が大きく変化していることを示唆しています。液体の構造変化の様子をこのような高压下で測定しているグループは世界的にも他にはありません。現在、地球型惑星内部のマグマや木星型惑星内部の液体水素に対する知見を得るために、熔融ケイ酸塩中のケイ素の配位数変化や分子性液体の解離（金属化）をターゲットにした研究を推進しています。

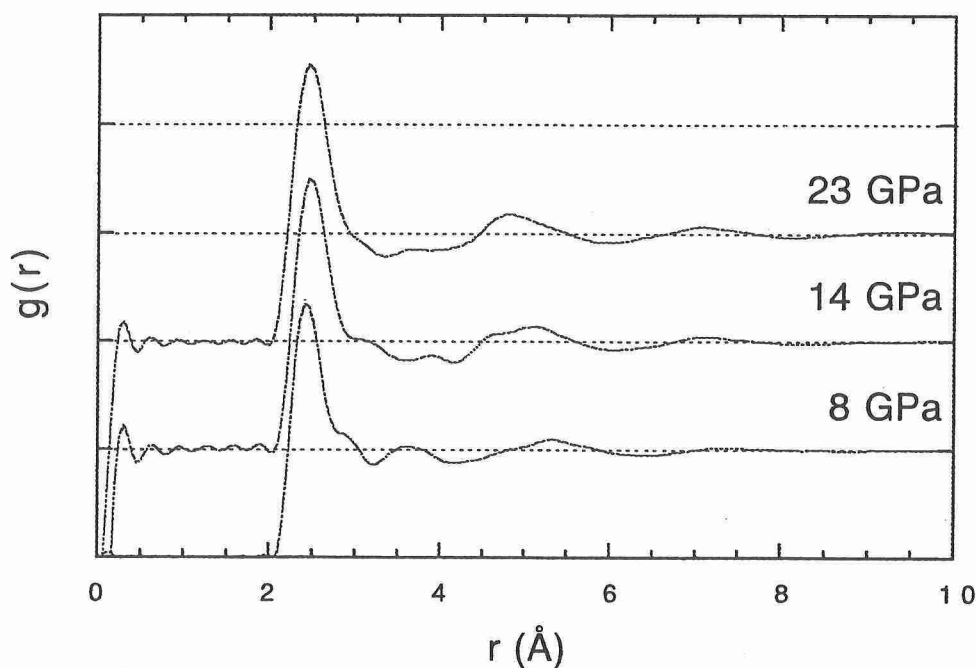


図1 液体ケイ素の2体分布関数の圧力変化



## 「情報学環」に流動して

米 澤 明 憲 (情報科学専攻)

新領域創生研究科について、本年度4月に発足した大学院新組織である「情報学環」に、理学系研究科情報科学専攻から流動教官第一号として参加（出向？）している。私がこの新組織に参加しているのは、元理学系研究科長の益田隆司名誉教授とともに、東大に「情報」関連の研究科を創る運動を吉川総長時代に始めたといういきさつによる。

個人的には、始めは「理工学」系の情報に関する研究科を創ることを目指していた。しかしながら、蓮見総長、小林副学長をはじめとする、本学現執行部の熱意と、人文社会科学の多岐に渉る学問分野からの「情報」に関する強い関心を体感した今では、「情報学環」と来年度新設される「情報理工学系研究科」の二つの大学院組織が本学の中に相次いで発足することは、誠に自然な成り行きだったように思える。私ごときものが、これらの組織ができる端緒となりえたことは、誠に幸運であり嬉しい限りである。

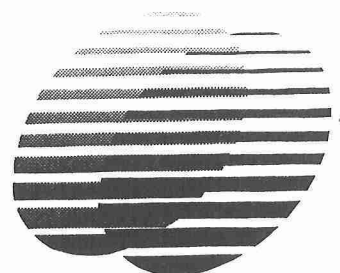
「情報学環」と、来年度発足する「情報理工学系」の新研究科とがセットで成立する経緯は、概算要求を準備した6ヶ月という短い期間とは裏腹に、大変複雑なものであった。しかしここではその経緯に立ち入らず、現在あるがままの「情報学環」を、手短にご紹介させていただく。

この新しい形の大学院組織は、「環」という日本語名称より、その英語名称である Interfaculty Initiative

for Information Studies（略して III）の方がその特徴をより良くあらわしている。教官の学問的背景は、いわゆる文系・理系がそれぞれ半分ずつ（あるいは、多少文系が多いぐらい）であり、本組織の講師以上の全教官ポジション約30のうち、その3分の2は本学研究科と付置研究所からの流動（事実上の貸与？）定員を使って構成されている。大多数の流動教官は、3年すると流動元組織に戻る予定で、その際に新たな教官が流動元から情報学環に「派遣」されることになっている。

学環を構成する教官の学問的な興味は実に多様であり、「情報」という言葉が唯一共通の指導原理というかスローガンである。その「情報」も私のように「計算機科学」を専攻してきたものにとっては、これも「情報」なのかと感慨を深めることもある。とはいえ、今同僚教官となっている先生がたの研究活動は、私自身の知的興味を幅広く満たしてくれるもので、その「情報」に私は毎日楽しく実り多い「知」の経験をさせてもらっている。

さて、「情報学環」は教官組織であるが、それとは独立した別個な組織として、「情報学府」と呼ばれる大学院学生組織がある。この組織は現在修士課程のみで、学際情報学コースと実践情報学コースからなり、2年後には学際情報学の博士課程が年次進行の形で発足する予定である。情報学環、学府の研究や教育については、機会があればまた書いてみたい。



## 二つの含酸素 4 員環を有する高配位典型元素化合物

川 島 隆 幸 (化学専攻)

takayuki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

高配位典型元素を含む複素 4 員環化合物は、Wittig 反応および Peterson 反応との関連からそれらの合成、構造、および反応性に興味を持たれてきた。13 族 (B)、14 族 (Si, Ge, Sn)、および 15 族 (P) 元素類縁体は、構造的差異が大きいにも拘わらず、いずれも、Wittig 型反応をし、相当するオレフィンを与えるのに対して、16 族元素 (S, Se) 類縁体の場合には、Corey-Chaykovsky 反応生成物であるオキシランを与えることを見出した<sup>1</sup>。

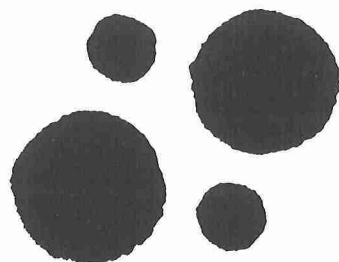
これら高配位化合物は、少し歪んだ三方両錐構造あるいは擬三方両錐構造をしていることが多い。構造的特徴を考慮すると、4 員環の存在はそれらの化合物の安定化に寄与するものと思われる。そこで、一つの分子に二つの含酸素 4 員環を導入すれば、一群のスピロ [3.3] 化合物を安定に合成できるのではないかと考えた。これらの含酸素 4 員環化合物は高配位化学種として構造化学的な興味があるばかりでなく、リガンドカップリングや Wittig 型開環反応を起こす可能性があり、反応化学的な興味も持たれる。

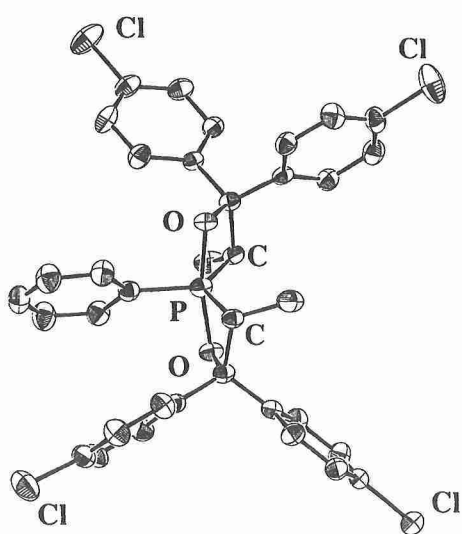
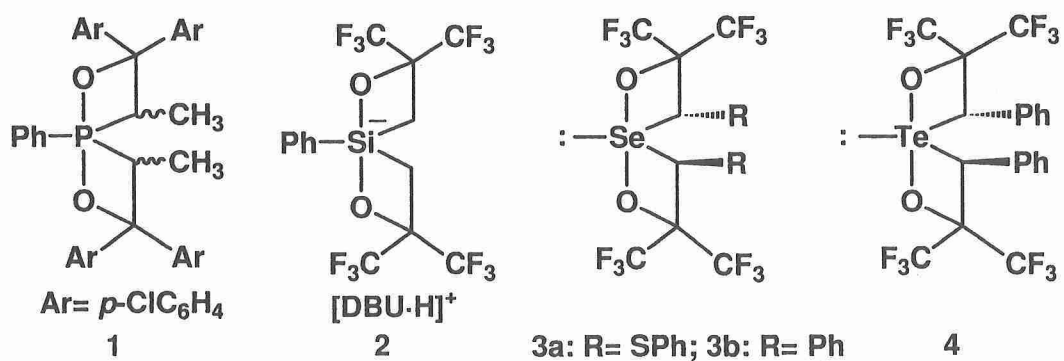
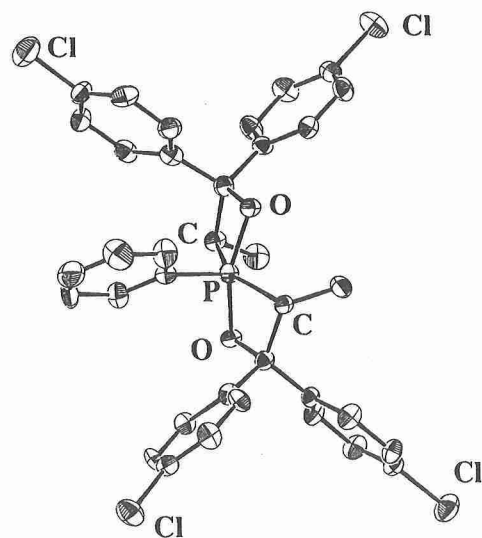
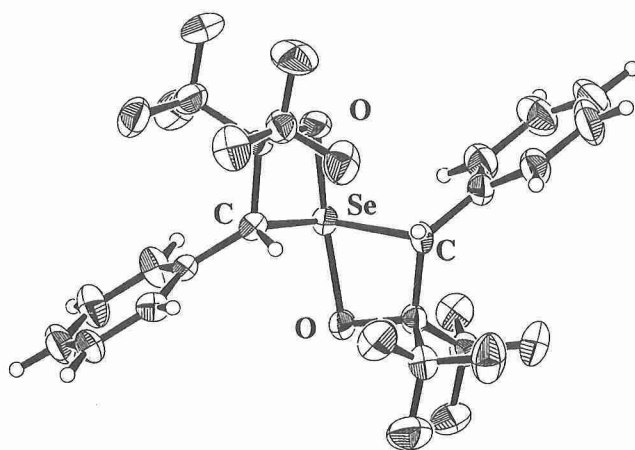
今回、5 配位リン化合物 1、5 配位ケイ素化合物 2、4 配位セレン化合物 3、および 4 配位テルル化合物 4 を合成し、それらの構造と熱反応性について検討した。1 は三つのジアステレオマーがいずれも安定に単離でき、X 線構造解析から歪んだ三方両錐 (図 1) および四角錐構造 (図 2) をしていることが明らかになった。また、

それらの熱分解において二分子のオレフィンを与えることが分かった<sup>2</sup>。ケイ素化合物 2 については、各種 NMR から三方両錐構造を取っていることが明らかにされたが、室温で徐々に分解し、炭素ケイ素結合の切断を起こし、予期したオレフィン生成は認められなかった<sup>3</sup>。セレン化合物 3 については、擬三方両錐構造が示され、その熱分解では、二分子のオキシランと金属セレンを与えることが分かった。3 b については、X 線構造解析に成功し、歪んだ擬三方両錐構造をしていることが明らかになった (図 3)。以上のようにリンとセレン化合物は予想通りの反応性を示したのに対して、ケイ素化合物はオレフィン生成以外の新たな反応性を示した。また、ごく最近、類似のテルル化合物 4 の合成および X 線結晶構造解析に成功し、3 とは異なる反応性を見出している。これらは高配位化合物の多種多様な反応性の顕著な現れと思われ、非常に興味深い。

### 文献

1. Kawashima, T.; Okazaki, R. In *Advances in Strained and Interesting Organic Molecules*, Halton, B., Ed.; JAI Press Inc.: Stamford, 1999; Vol. 7, pp. 1-41.
2. Kawashima, T.; Okazaki, R.; Okazaki, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2500.
3. Kawashima, T.; Naganuma, K.; Okazaki, R. *Organometallics*, **1998**, 17, 367.



図 1 *cis-trans-I* の ORTEP 図図 2 *trans-trans-I* の ORTEP 図図 3 *trans-trans-3b* の ORTEP 図

# フッ素による反応の活性化と制御

市川 淳 士 (化学専攻)

junji@chem.s.u-tokyo.ac.jp

含フッ素有機化合物は、近年その生理活性を初めとする特異的な性質に注目が集まり、医農薬や材料化学の分野で既に多くのものが実用化に至っている。こうした応用面での際立った有用性のため、これまで含フッ素有機化合物の物性を利用することに主眼を置く研究が盛んに行われている。一方、フッ素と同じヘテロ元素でも硫黄、リン、ケイ素等の化合物を見ると、物性だけでなく有機合成反応の道具として広く利用されている。この点フッ素には、フルオロ糖のグリコシル化やフッ化物イオンによるケイ素化合物の活性化等があるが、それでも合成化学的な応用はやはり少ない。

こうした状況の中で我々は、物性重視のフッ素化合物を合成化学的な立場から捉える研究を行っている。つまり、単に従来の反応を含フッ素化合物に適用するのではなく、「反応におけるフッ素の特性」を積極的に活用することで、新しい合成反応の開発を目指している。本稿では、フッ素置換基によって反応の活性化と制御を実現した最近の具体例を二つ挙げ、「合成ツールとしてのフッ素」の有用性を紹介したい。

## 1. $\alpha$ -フルオロビニル=ビニル=ケトンの Nazarov 環化： 2-フルオロ-2-シクロペンテノンの選択的合成

Nazarov 環化はカチオンを経由するジビニル=ケトンの環状電子反応であり、生理活性天然物に多く見られるシクロペンテノン骨格を形成する上で、極めて有用な手法である。しかし、生成する環内の二重結合の位置はその熱力学的安定性によって決まり、基質に依存するためこれを制御できないという欠点があった。

例えばケトン 1 の Nazarov 環化を行うと、二重結合に関する位置異性体 2, 3 の混合物が得られてしまう。ところが 1 の  $\alpha$  位にフッ素を導入した 4 で同様の反応を行うと、目的とする環化が 100 倍近く速く進行し、しかも選択的に 2-フルオロ-2-シクロペンテノン 5 を高収率で与える (図 1)。ここでは、フッ素がその非共有電子対によって  $\alpha$  位のカチオンを安定化するという性質を利用して、これが環化のカチオン中間体に有効に働

いて反応を促進し、同時に位置選択性も実現している。

## 2. *gem*-ジフルオロオレフィンの 5-*endo*-trigonal 環化： 含フッ素ヘテロ 5 員環の構築

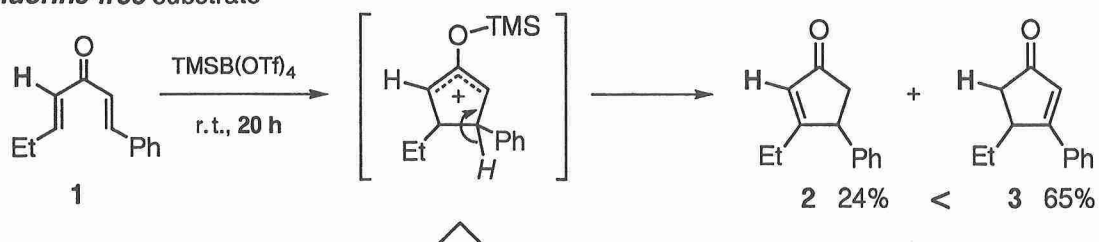
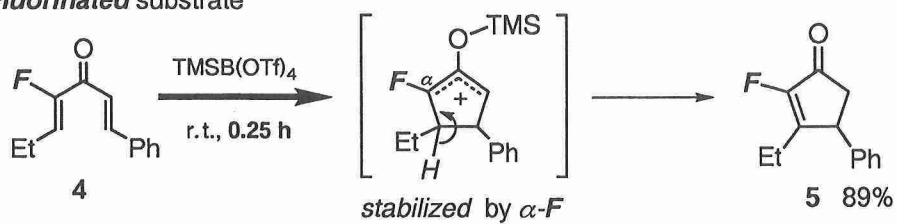
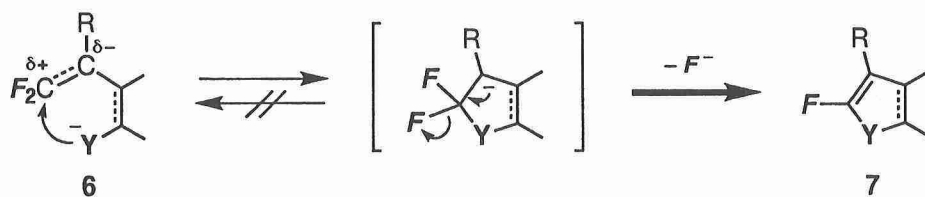
含フッ素ヘテロ環化合物はその物性に大きな興味を持たれるが、これらの優れた合成法は少なく、特に特定の環炭素へ選択的かつ効率良くフッ素原子を導入することは難しい。我々はその解決法の一つとして、*gem*-ジフルオロオレフィンの求核的分子内フッ素置換を利用する含フッ素ヘテロ環の構築法を提案している。但し、この手法での 5 員環形成は 5-*endo*-trigonal 環化に分類され、Baldwin 則において不利とされている。特に、求核種による環化では合成化学的な反応例が極めて少ない。ここで我々は、(i) 強く分極したジフルオロオレフィンの二重結合がその単結合性によって不利な環化を促進し、さらに(ii) 続くフッ化物イオンの脱離が逆反応となる開環を抑制するため、一般には困難とされる 5-*endo*-trigonal 環化も達成できると考えた (図 2)。

実際、スルホンアミド基やヒドロキシ基を塩基処理して得られる 6 は、期待した 5-*endo*-trigonal 環化が円滑に進行し、環炭素に直接フッ素を導入した 2-フルオロインドールやジヒドロピロール類 7 を高収率で与える。しかし、同様のオレフィンでもモノフルオロ体やジクロロあるいはジプロモ体だと、環化はほとんど進行しない。従って、この anti-Baldwin 環化には二つのフッ素による活性化が必須であり、ジフルオロオレフィン部の強い分極によって生じる単結合性が環化を促進する鍵だと考えている。

以上のように、フッ素置換基の導入は含フッ素化合物を合成するためだけではなく、反応そのものにも活性化と制御という恩恵をもたらしてくれる。今後、フッ素置換基も合成ツールとして認知されることを願っている。

### 〔参考文献〕

有機合成化学協会誌、54、654 (1996)。

◆ *Fluorine-free* substrate◆ *Fluorinated* substrateFig. 1 *Fluorine-activated and -directed* Nazarov cyclization.Fig. 2 *Fluorine-activated* 5-endo-trigonal cyclization (Y = NTs, O, S).