

論文の内容の要旨

論文題目 トリチエニルメタン誘導体の光反応と固体反応に関する研究

(Study on the Photo- and Solid-State Reactions of Trithienylmethane Derivatives.)

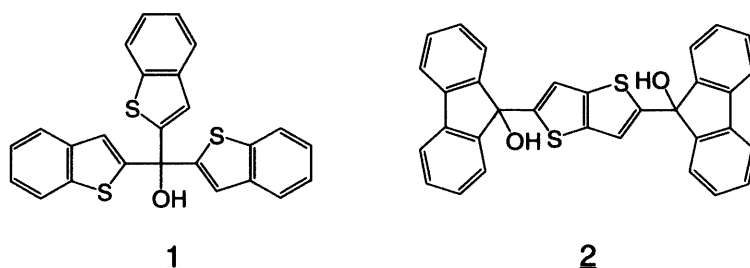
氏名 谷藤 尚貴

有機固相反応は、環境保護の見地に立ったものから非常に重要な研究課題である。溶媒を使用しなければ廃溶媒の排出もない、反応に使用する溶媒の選定に頭を悩ませることも無くなる。ただ必要な基質を混ぜ合わせるだけで良い訳で、工業的にも期待の大きな分野である。一方で基礎研究的視点に立った場合でも、固相反応はこれまで蓄積されてきた情報の範疇には当てはまらない反応や、現象の誘導など興味は尽きない。

しかし固相反応に対する理想を列挙する一方で問題は存在する。溶液中での反応と異なり、分子が自由に動かない空間で起こらなくてはならないという壁が存在する。現状では固相反応を行うにあたり、基質を選ばなければならないのが事実である。合成化学的に良好な結果をもたらしている内のほとんどは光反応であり、固相での熱反応は一部の例外を除いて広範な適用は困難である。本研究では固相反応の中でも報告例は多くない固相での二成分反応、例えば置換反応や付加反応に関する研究を目指した。

固相二分子反応を実現するためには、反応が起こる二分子が確実に接触しなくてはならない。その解決手段はいくつか存在するが、本研究では始めに二つの化合物の成分が規則的に接触できる配置となる様な包接体結晶及び電荷移動錯体を作成することに注目した。下記化合物は、その

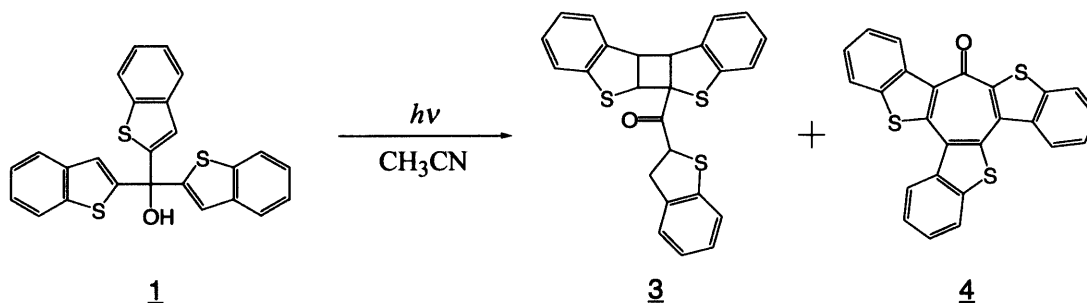
ような目的を背景に設計合成されたホスト化合物である。本研究ではこれらホスト化合物がもたらす反応性に興味を持ち、固相や液相で見られた興味深い生成物の解明を中心として研究を行った。



本研究で扱ったホスト

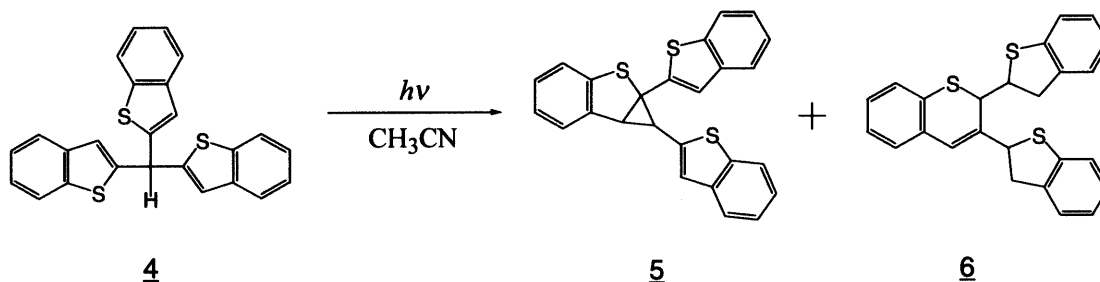
【1】トリフェニルメタン誘導体における溶液中の光転位反応

固体反応に先だって溶液での光反応を検討した中でトリス-ベンゾ[*b*]チオフェン-2-イル-メタノール 1 のとその誘導体はアセトニトリル中の光照射によって新奇なケトン体を与えることを見出した。



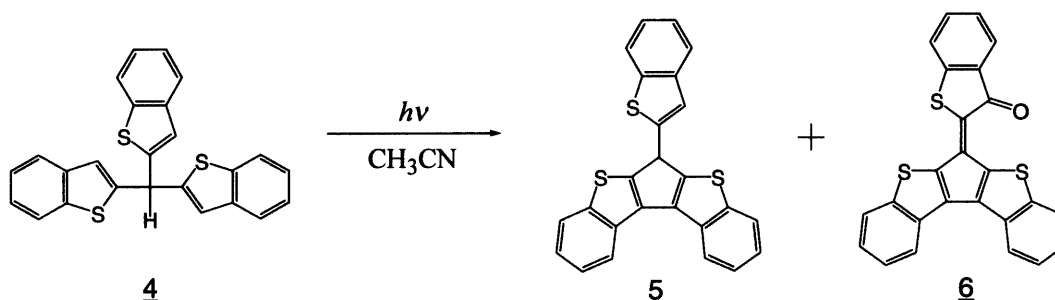
1 のアセトニトリル溶液を高圧水銀灯で光照射すると[2s+2s] 環化付加反応で生成する 3 と [2a+2a+2a] 環化付加反応を経由して生成する 4 が得られた。トリチルアルコール類の光照射では一般的に C-O 結合の開裂が優先的に起こることが知られているが、この反応では先に π - π^* が起こったと思われる、[2a+2a+2a]環化付加の初めての例となった。また、この反応は溶媒効果が著しく、ヘキサン中では 3、4 は作られずに、脱水閉環体 5 が生成することを確認した。

次に 1 の OH 基を水素に置換した誘導体 4 についての光照射を行ったところ、 π 成分がすべて芳香環に含まれるにも関わらず、光照射によってジ- π -メタン転位に由来する三員環を含む転位生成物 5 が得られた。通常、転位におけるジラジカル中間体は芳香環上で存在するのは困難で、 π 成分として2個以上芳香環が関与する例はほとんどないが、複素環であるベンゾ[*b*]チオフェン環ではジ- π -メタン転位が進行することを見出した。また、転位で生成した三員環は、さらに開裂して6員環生成物 6 を二次生成物として与えることを見出した。

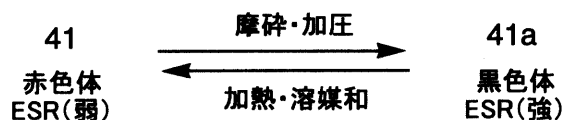


【2】 固相酸化反応とクロモトロピズム

4とDDQをめのお乳鉢によって基質比 1:2.2 でこすり合わせると 4の酸化生成物である 5と 6が得られた。また 5は 4→6の中間体であることが確かめられた。

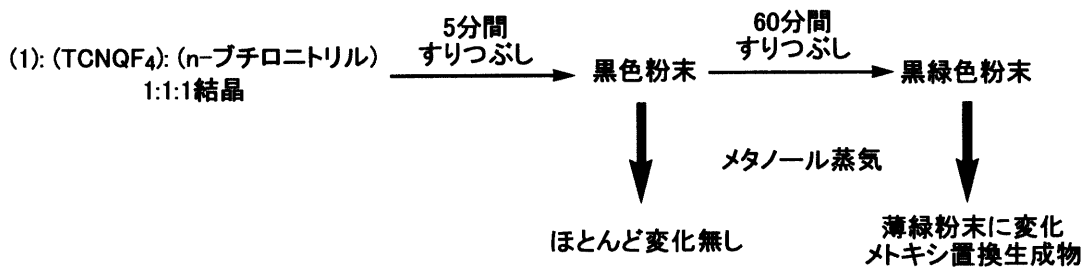


6は赤色のチオインジゴイド部位をもつ化合物である。外部刺激によって可逆的に二色性を示すkとを見出した。二色性の原因はチオインジゴイド部位がアクセプター、ベンゾ[b]チオフェン縮環部分がドナーとする分子間電荷移動相互作用と推定した、類縁体のX結晶構造解析においてこのような相互作用が見られたことから上記のメカニズムを支持していると考えられる。すなわちIR用錠剤成型器での加圧、めのお乳鉢でのすりつぶしによって赤色から黒色に変化することが確認された。この着色は加熱や、溶媒との接触で元の赤色にもどり、繰り返しこれらの挙動を示すことが分かった。6は溶液中での反応で大量合成する方法も開発した。



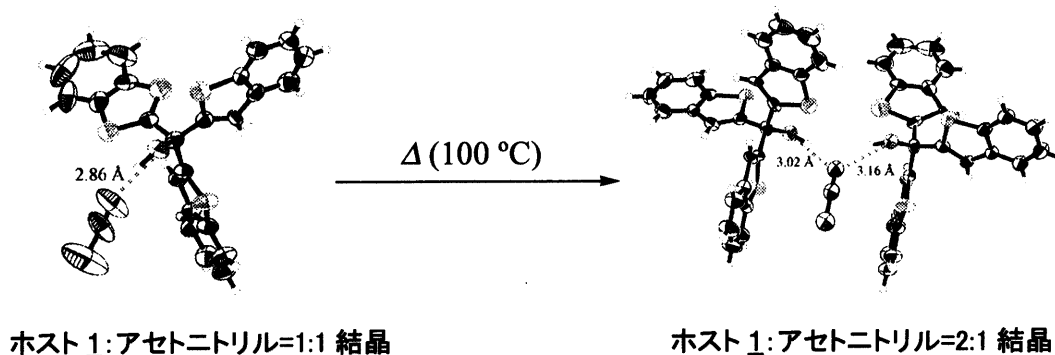
【3】 TCNQ、TCNQF₄で生成する電荷移動錯体

ドナー性をもつホスト化合物 2は *n*-ブチロニトリル中で TCNQ と再結晶することにより、結晶性の電荷移動錯体(1): (TCNQ): (*n*-ブチロニトリル)=1:1:1 を生成した。またフッ素置換体である TCNQF₄ についても同型の結晶が生成した。この TCNQF₄ を成分とする結晶は乳鉢上ですりつぶすと、電荷移動相互作用は更に強まり、ESR シグナル強度の増加や UV のスペクトルの長波長シフト変化が観測された電荷移動錯体をすりつぶしたのち、メタノール蒸気接触させるとメキシ置換が固体状態を保たれたまま起こることが分かった。



【4】包接体結晶での偽多形現象の誘起

当初の目的であるホスト化合物 1 の包接現象について、各種溶媒からの再結晶により検討した。アセトニトリルを包接した結晶が包接比の異なる(ホスト:ゲスト比=1:1、2:1)2種の結晶を与える偽多形現象を起こすことを見出した。この2つは X 線構造解析から水素結合パターンが異なることに起因した現象であることが分かった。またこの熱挙動を検討したところ、2種の包接体結晶間で水素結合パターンの組み替えを伴う結晶相(1:1)-結晶相(2:1)への変化を含むことが各種分析から明らかになった。



以上のように化合物 1、2 を中心に固相、液相様々な化学反応性を調べることができた。本研究で見出された興味深い反応や現象はトリベンゾチエニルメタン骨格に特有のものである。特に①この化合物から発生するカルボカチオンの安定性②嵩高い剛直な平面を三つ有していること③ベンゾチオフェンのチオフェン環不飽和結合のオレフィン性④ベンゾチオフェン環のドナー性などが本研究における分子設計が成功した要因となったことが考えられる。