

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 谷藤 尚貴

本論文は7章からなり、第1章は導入説明、第2章と第3章は標題化合物群の光反応、第4章は固相酸化反応、第5章は固相酸化反応生成物のクロマトピズムについて、そして第6章では電荷移動錯体の気体—固体接触による固相置換反応、第7章では包接体結晶における偽多形について記されている。

導入説明では、本研究の初期の目的が固相での異種二成分反応の開発であったこと、そのために包接体結晶に注目してホスト—ゲスト間の反応を誘起すべく新たな反応性ホスト化合物を設計、合成したことが述べられている。これらのホスト化合物では、期待通り固体での反応が起こることが第5章、第6章に記されることになるが、さらに溶液でも新規な光反応性を示すことが見い出されている。

それら光反応のうち、トリ(ベンゾ[b]チエニル)メチルアルコールの光反応について第2章で述べている。この反応では、ベンゾ[b]チエニル環の不飽和結合が関与したシクロブチルケトンと7員環トロポン誘導体が生成し、それぞれの構造決定が各種スペクトル分析により行われている。これらの生成は、トリチル型第三級アルコールの光反応において従来から知られている反応からは予期できない、全く新しい反応形式である。特に、7員環トロポン誘導体は、これまで可能性が予言されていた光励起の「 $2a+2a+2$ 」付加環化を経る反応と考えられ、非常に興味深いものがある。また、この光は溶媒効果を顕著に受けることも見い出されている。すなわち、ヘキサン中の光照射では、脱水閉環5員環化合物が生成する。この原因が、励起状態での溶媒効果に基づいて議論されている。

第3章で述べられる光反応は、トリ(ベンゾ[b]チエニル)メタンの光反応である。この化合物は第2章の化合物のヒドロキシル基が水素原子に置き換わっただけの構造で π -クロモフォアには本質的な変化がないにも関わらず、全く異なる反応性をもつことが明らかになった。すなわち、ジ π -メタン型の転位反応により三員環化合物が生成している。さらに、第三級炭素位置の重水素置換体を合成して光反応を行い、生成物中の重水素標識位置を各種二次元 NMR を利用して決定することにより、確かにジ π -メタン型の転位に矛盾しないことを確認した。この転位生成物は、さらに光照射を長く続けるとチオピラン化合物に異性化することも見い出している。これら、光反応生成物の構造は X 線結晶解析により明らかにされている。

以上のように、溶液光化学反応に用いた化合物、すなわち、トリチエニルメタン誘

導体ではいずれも、第三級炭素との結合の開裂よりも複素環の不飽和結合の光反応性が高いことを見出した点は学術的価値が高いと評価される。

次いで第4章では固体での反応性に移る。ここでは、トリ(ベンゾ[b]チエニル)メタンをジクロロジシアノキノンを固体混合してメノウ乳鉢中で擦りあわせると、脱水素閉環体を経てチオインジゴイド化合物が生成するという固体反応を見出している。トリ(ベンゾ[b]チエニル)メタンは非常に酸化され易いことが判るが、固体が空気中の酸素と接触してインジゴイドクロモフォアが容易に生成する例はこれまでになく、新規性の高い反応であるとともに、固体反応の一つの方向を示すものであろう。類似の反応はフルオレン誘導体でも起こることが確認され、この場合の固体反応生成物についてはX線結晶構造解析により分子構造と結晶構造が明らかにされている。

第5章では、上で述べたチオインジゴイド型酸化生成物が赤色の高融点化合物であることを記し、これを擦ると黒色に変色する現象について検討している。チオインジゴイド化合物は、錠剤成型器で加圧しても、また、乳鉢中で擦っても黒色に変化する。固体反射スペクトルでは黒色体は近赤外部まで反射が延び、また粉末X線回折パターンからは結晶性が崩れていくことが分かった。黒色体は融点以下で加熱を続けると元の赤色体に戻ることから可逆的なクロモトロピズムの現象である。これまで、加圧や摩擦による固体のクロモトロピズムは限られた化合物群で見られるだけであったが、本研究で発見された化合物はこれ迄に例のない新しいタイプの化合物である。着色の原因については分子間電荷移動相互作用に基づく議論がされている。確実な根拠とは言えないものの、現象自身が非常に興味深く、むしろ今後の発展の種を蒔いた研究結果といえる。

第6章では、前章での電子受容性分子との相互作用からヒントを得て、さらに電子供与性の高いトリチエニルメタン誘導体としてチエノチオフェン環からなる電子供与性ホスト化合物を合成し、様々な電子受容体との電荷移動錯体を生成する中で、TCNQとテトラフルオロTCNQ (F4-TCNQ)との電荷移動錯体が同形の結晶を与えることを記している。F4-TCNQを受容体とする結晶をメノウ乳鉢中で擦ったのちメタノールの蒸気にさらすとメトキシ置換反応が起こることを見出している。TCNQを成分とする結晶ではこのような反応は起こらず、フッ素の電子的効果の違いが現れている。同じ結晶構造でありながら、すなわち同形の結晶において、電子的効果の異なる、従って反応性の異なる固体どうしは、分子における異性体の関係であるというユニークな発想のうえに、同形結晶の固体反応性の違いを浮き出させたユニークな実験と言えよう。

最後の第7章では、包接体結晶における偽多形の発現と、それに伴う新規水素結合パターンの発見について記している。アセトニトリルをゲスト分子とする結晶でホスト：ゲスト組成比の異なる、すなわち1：1と2：1の二種類の結晶が得られ、X線

結晶解析により結晶構造を明らかにするとともに、ゲスト脱離による1 : 1から2 : 1の結晶への固体—固体変換について詳細な固体化学的実験を行っている。

以上のように、本論文で述べられた幾つもの光化学反応と固体化学上の現象は、いずれも論文提出者のオリジナリティーの高いものと認められ、なお学術上の価値も高いと認められる。

よって、本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。