



Title	シン置換トリプチセン類の合成と性質
Author(s)	植田, 一正
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3100510
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

シン置換トリプチセン類の合成と性質

1995年

大阪大学理学部

植田一正

目次

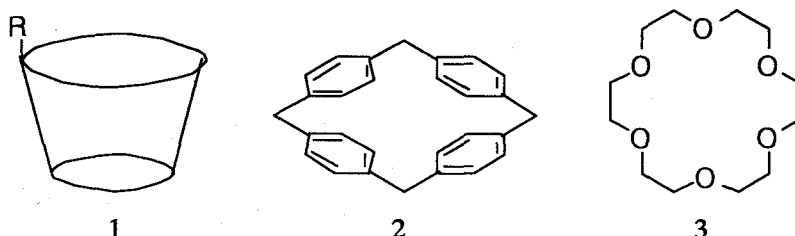
第1章 序論	1
[1-1] 序	1
[1-2] 本研究の目的	2
[1-3] 既知の三置換トリブチセンの合成および試み	3
1章実験項	10
1章文献	11
第2章 シン-三置換トリブチセン類の新規合成法開発の検討	12
[2-1] 序 既存のシン三置換トリブチセンの合成と限界	12
[2-2] ヘテロ原子補助によるトリメタロ化-官能化の試み	13
[2-3] トリハロトリブチセンの合成の試み	16
[2-4] グリニヤール反応による官能化の検討	23
[2-5] リチウムナフチリドを用いた官能化の検討	24
[2-6] まとめ	26
2章実験項	28
2章文献	32
第3章 1,8,13-トリメトキシカルボニルトリブチセンの新規合成と若干の誘導体	33
[3-1] 序 出発原料としてのトリ(メトキシカルボニル)トリブチセン	33
[3-2] トリメトキシカルボニルトリブチセンの新規合成	33
[3-3] トリスヒドロキシメチル体、トリスクロロメチル体の合成	36
[3-4] トリホルミルトリブチセンの合成	37
[3-5] トリエチニルトリブチセンの合成	39
[3-6] トリス(ヒドロキシメチル)、トリス(クロロメチル)、トリホルミル及びトリエチニルトリブチセンのスペクトルの性質	42
3章実験項	44
3章文献	49
第4章 1,8,13-トリアミノトリブチセンの合成と性質	50
[4-1] 序	50
[4-2] 1,8,13-トリアミノトリブチセンの合成	51
[4-3] 1,8,13-トリアミノトリブチセンの性質	53
[4-4] アミノ基のメチル化	54
[4-5] トリス(ジメチルアミノ)トリブチセンの性質	55
[4-6] X線結晶解析によるトリス(ジメチルアミノ)トリブチセンの構造解析	56
[4-7] トリス(ジメチルアミノ)トリブチセンの金属イオンに対する挙動	60

4章実験項	62
4章文献	64
第5章 トリプチセン骨格を持ったポダンド類の合成とその性質	65
[5-1] 序	65
[5-2] ポリエーテル鎖を有するホストトリプチセンの合成	69
[5-3] ポリエーテル鎖を有するホストトリプチセンの抽出能の測定	70
[5-4] 側鎖に芳香環を含むホストトリプチセンの合成	72
[5-5] 側鎖に芳香環を含むホストトリプチセンの抽出能の測定	73
[5-6] 含窒素ホストトリプチセンの合成	74
[5-6] 含窒素ホストトリプチセンの抽出能の測定	76
[5-8] ラリアート型ホストの合成	77
[5-9] クリプタンド型ホストトリプチセンの合成の試み	80
[5-10] まとめ	81
5章実験項	83
5章文献	88
6章 トリフェニルメチルカチオン組み込んだトリプチセンの合成	89
[6-1] 序	89
[6-2] トリフェニルカルビノール誘導体の合成	92
[6-3] トリアリールメチルカチオン類の合成	94
[6-4] カチオン誘導体のNMRスペクトル	95
[6-5] カチオン類の紫外-可視スペクトル	100
[6-6] カチオン類のサイクリックボルタンメトリー (CV) による還元電位	102
[6-7] 計算化学によるカチオン類の構造	104
6章実験項	106
6章文献	112
7章 トリプチセン骨格に導入したラジカル種間の相互作用	113
[7-1] 序	113
[7-2] カチオン種の合成と性質	114
[7-3] ラジカル種の発生	117
[7-4] ラジカル種のESRスペクトル測定と結果	122
[7-5] 考察	125
7章実験項	127
7章文献	133
謝辞	134

第1章 序論

[1-1] 序

生体内における諸反応の基本的な特徴の1つにその分子認識の方法がある。酵素系においては分子認識を行う空孔の内側に官能基がとりつけられており、分子認識が非常に効率よく行われるとともにそこで化学反応が触媒されるようになっている。こうした分子認識の方法を解明するためのモデルとしてのホスト-ゲスト化学は、最近、特に1961年ペダーソンによるクラウンエーテルの発見以来、盛んに研究され発達しつつある。従来よく知られている例として下図のようなシクロデキストリン類、シクロファン類、クラウンエーテル類等がある。しかしこれらの例では空孔に新たに置換基を導入しても通常官能基が空孔の外側に出してしまうことが多い¹⁾。



また、近接位に固定された置換基間の相互作用は興味深い性質を示すため多くの研究がなされてきた。酵素の触媒作用なども根本的にはこの作用に帰せられる。例えば、2つの官能基を近接して保持する簡単な化合物としては、1,8-二置換ナフタレン⁴⁾、パラシクロファン⁵⁾等を挙げることができる。また3つの置換基を直線的に配列した例としては、1,8,9-三置換アントラセン⁶⁾や、7のような複素環の系⁵⁾が挙げられる。しかし、3つの置換基を立体的に三点相互作用が可能なように接近させて、官能基間の相互作用や、それに基づく分子機能の研究が行える系は余り多くない。シン-トリポダンド⁸⁾は形式上三点相互作用可能な配置になるが、骨格が sp^3 炭素のため各官能基が放射状に位置し、置換基間の角度の観点から理想的とは言えない。また、1,3,5-トリカルボキシルシクロヘキサンを用いた系⁹⁾による隣接基間の相互作用はRebekらにより検討されている⁷⁾が、シクロヘキサン環がコンフォメーションを変え易いということから、2つのカルボキシル基とアミンとの間にイミド結合を作ったり、分子内で酸無水物を作ってコンフォメーションを固定しなければならないという欠点がある(Fig. 1-1)。

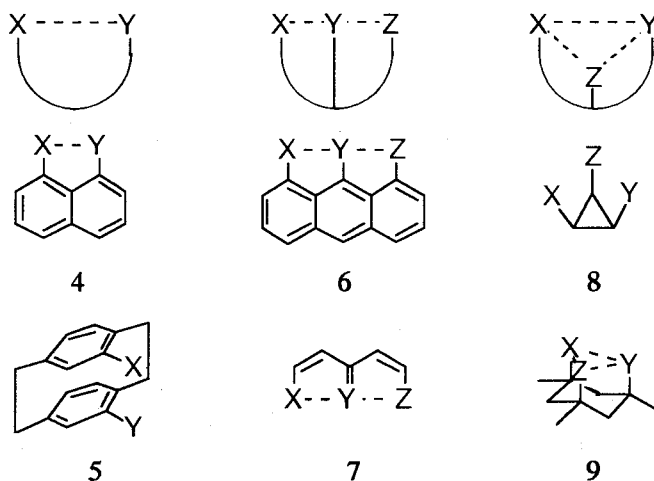


Fig 1-1

一方、1,8,13-三置換トリプチセン**10**では官能基が約4.5Åの辺を持つ正三角形の頂点に位置し、その三角形の作る平面に置換基が垂直平行に結合しており3つの置換基間の相互作用を検討するのに理想的な系¹⁾の一つと考えられる。また、1、8、13位に窒素などのヘテロ原子を組み込んだトリプチセン類縁体**11**も三座配位子としての能力などの観点から興味ある化合物である(Fig. 1-2)。

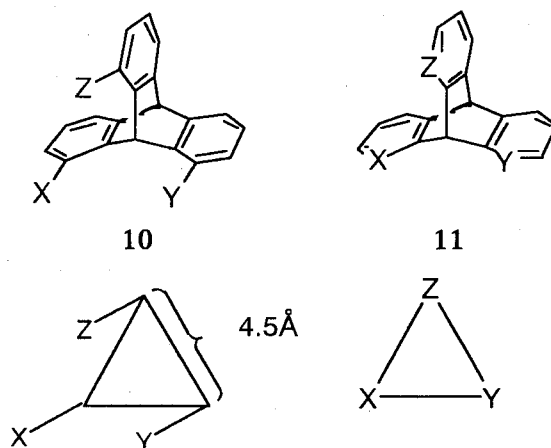


Fig 1-2

即ち、これらは隣接基間相互作用とそれらの関与する分子機能の観点から興味の持たれる系である。

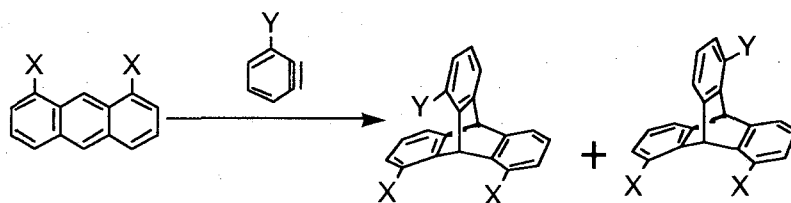
[1 - 2] 本研究の目的

そこで本研究は、種々の官能化された1,8,13-三置換トリプチセンの分子内および分子間相互作用を検討し、この特異なトポロジーに基づく、構造、機能、物性的に興味のある分子の開発の可能性を探ることを目的とした。ここでトリプチセンはその骨格を通しての分子内相互作用に利用する場合もあるが主として剛直で特異なトポロジーの支持骨格と考えている。

[1-3] 既知の三置換トリプチセンの合成および試み

本研究の遂行には種々のシントリ置換トリプチセンが必要となるが、現在までに選択性の高い効果的な合成方法は知られていないのが最大の障害となる。以下に既知の方法や試みをまとめてみた。三置換トリプチセンの合成は、Misumi⁷⁾、Averill⁸⁾らにより1,8-ジ置換アントラセンと3-置換ベンザインとのDiels-Alder反応を用いて行われており、特に後者Averillらは比較的詳細な検討を行っている(Table 1-1)。

Table 1-1 Ratio of anti to syn isomers

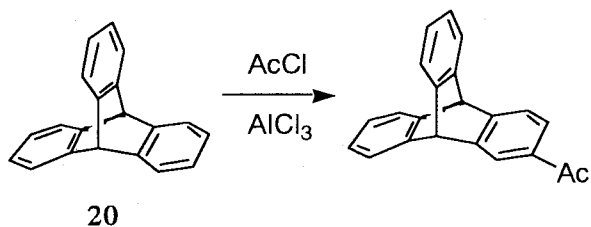


cmpd.	X=	Y=	%anti	%syn	yield,%
12	Cl	Me	25	75	74
13	CN	Me	28	72	57
14	CO ₂ Me	Me	31	69	58
15	Cl	Cl	77	23	27
16	CO ₂ Me	Cl	73	27	20
17	Cl	CO ₂ Me	44	56	47
18	CN	CO ₂ Me	99	1	38
19	CO ₂ Me	CO ₂ Me	76	24	62

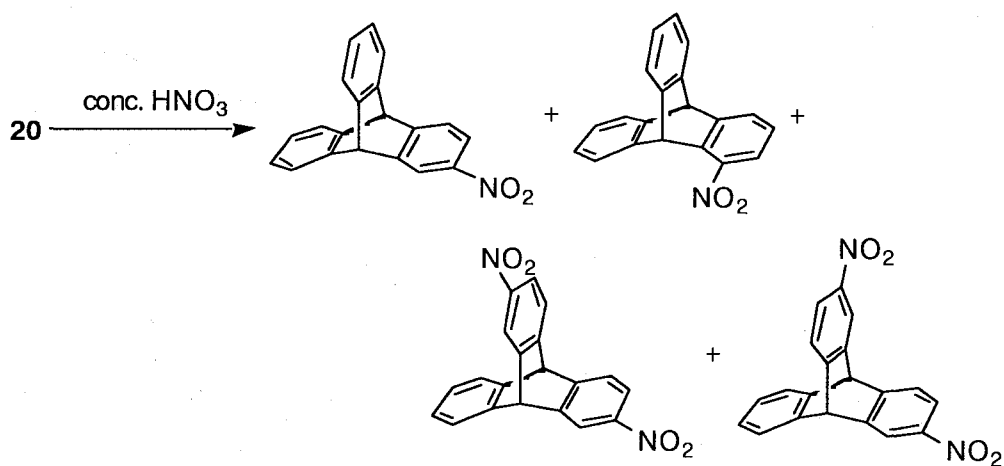
この合成方法は種々の三置換トリプチセンを対称、非対称にかかわらず、合成することが可能である。しかしこの反応には相当するアンスラニル酸のジアゾ化によりベンザインが好収率で生成するかという点と、ベンザインの置換基が電子吸引性基である場合には目的とするシン-三置換体がマイナーな生成物になってしまうという点の2つの点に問題がありシン-三置換トリプチセンの大量合成には必ずしも適しているとはいえない。

トリプチセンを直接官能化する方法⁹⁾としてはFriedel-Craftsによるアシル化(Sche

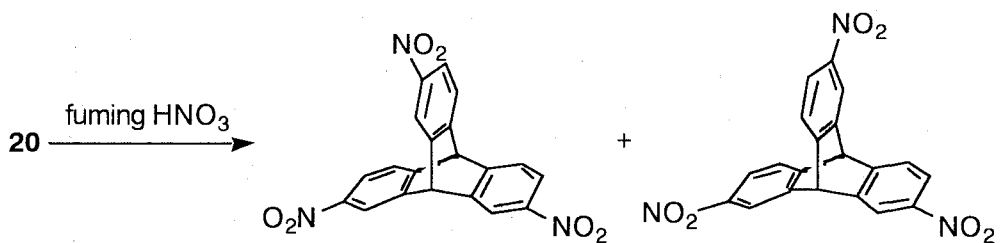
me 1-3)、ニトロ化(Scheme 1-4, 1-5)、クロロメチル化(Scheme 1-6)等が報告されているがこれらの求電子置換反応による官能化は β 位(2位)に優先して起こり、 α 位(1位)を優先的には官能化できない。



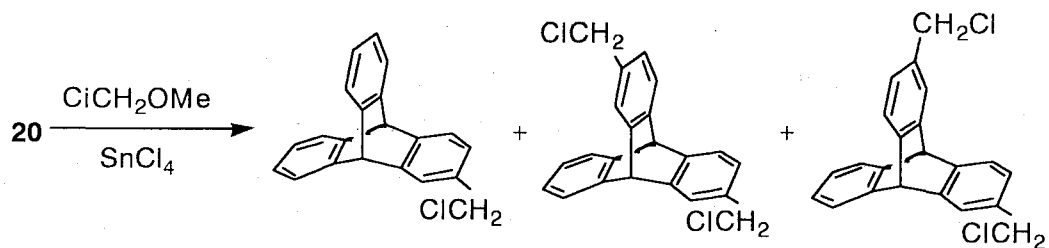
Scheme 1-3



Scheme 1-4

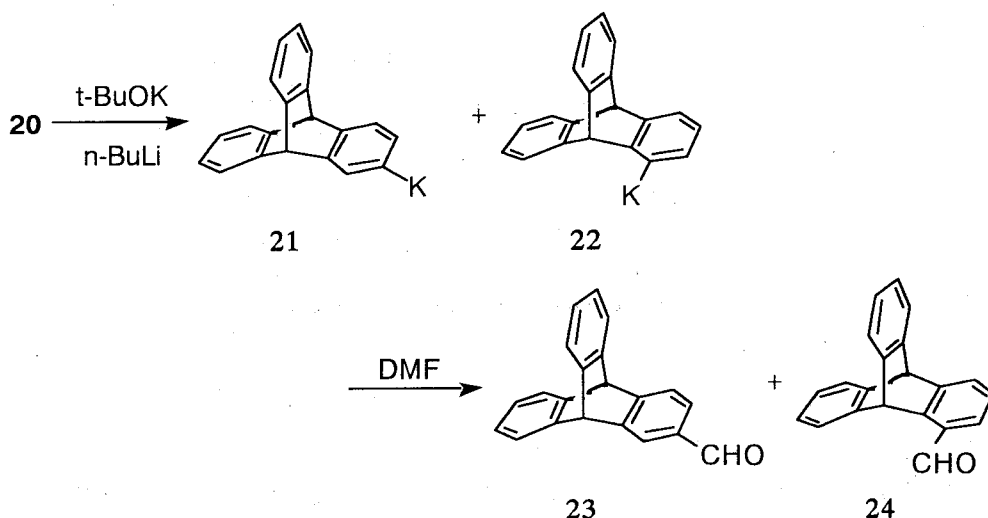


Scheme 1-5



Scheme 1-6

小田研究室の浅井は修士論文(1988年)においてシントリ置換トリプチセンの選択的合成研究を行いその中でいくつかの方法を試みている。先ず、*n*-ブチルリチウムと *tert*-カリウムブトキシドの錯体であるSchlosserの塩基¹⁰⁾ による選択的メタル化—官能化を検討している¹¹⁾。このSchlosserの塩基はベンゼン環を比較的収率よくメタル化できる試薬である。この試薬を用いて選択的メタル化を試みた結果、低収率に加えて一位と二位が反応し選択的メタル化は行えていない¹¹⁾ (Scheme 1-7, Table 1-2)。



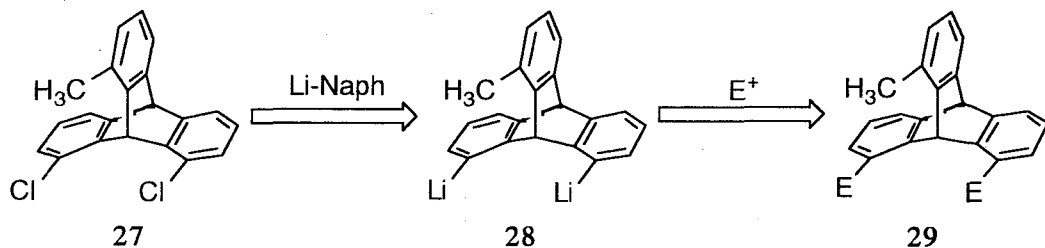
Scheme 1-7

Table 1-2 Metalation and formylation of 15 using Schlosser's base

Run	Subs. m. mol.	Solv. (Hex) ml	Base Hex. sol.	Temp °C	Products %23, %24	Recovery %
1	1.0	10	2.3eq	r.t.	6 5	39
2	1.0	10	2.2eq	25	4 4	23
3	1.0	10	3.0eq	60	5 <5	27
4	1.0	10	3.0eq	0	total <5	62

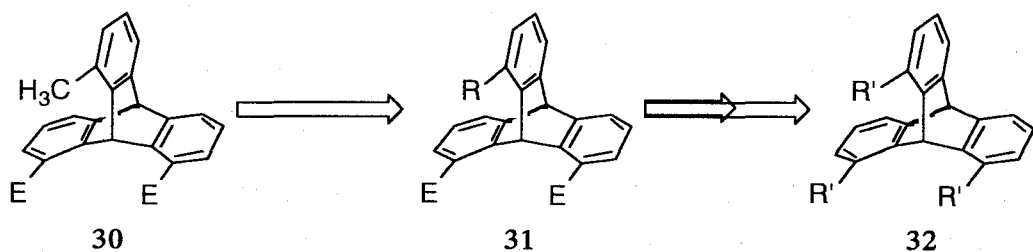
また、9位にヘテロ原子を含む置換基のヘテロ原子誘導リチオ化について種々検討を行い、*N*-メチル-9-トリプチシルカルボキサミドを用いると、ジリチオ化が可能であることが見いだされたがトリリチオ化には成功しなかった。^{11, 12)} (Scheme 1-8, Table 1-3)。

チルベンザインとのDiels-Alder反応により比較的容易に得られる1,8-ジクロロ-13-メチルトリプチセンを用い、リチウムナフチリドによるハロゲン-メタル交換を経る29の合成の検討をした(Scheme 1-10)。



Scheme 1-10

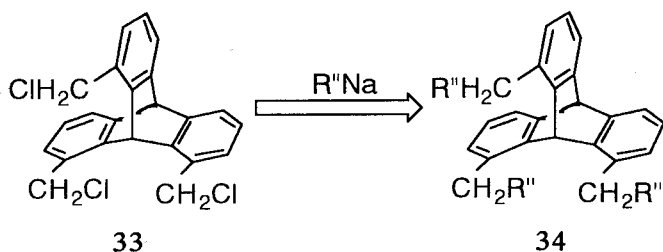
第3章において、いくつかの分子機能的に興味のもたれるシン-三置換トリプチセン32の合成を目的とし、1,8,13-トリス(メトキシカルボニル)トリプチセンを出発原料とするためトリエステル体の新規合成方法を開発し、トリエステル体からトリス(ヒドロキシメチル)トリプチセンを合成した。またトリス(ヒドロキシメチル)トリプチセンから求核試剤と反応し種々のシン-三置換トリプチセンの合成中間体となるトリス(クロロメチル)トリプチセンを合成した。また、トリス(ホルミル)トリプチセン、さらにそこから誘導されるトリス(エチニル)トリプチセンも合成した。(Scheme 1-11)。



$R' = \text{COOMe}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CHO} \text{ etc}$

Scheme 1-11

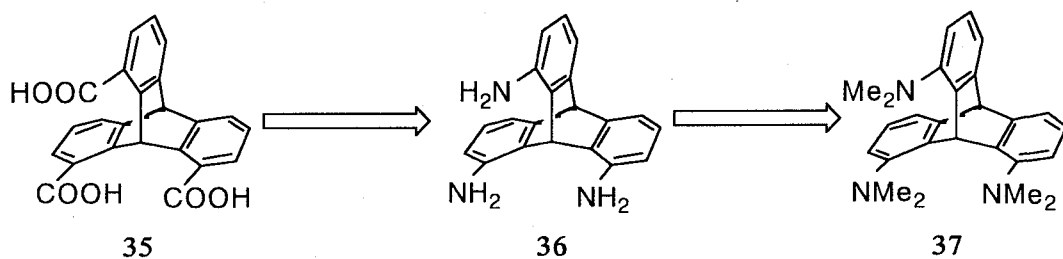
第4章においては、トリス(クロロメチル)トリプチセンから誘導される種々のトリポダント類を合成しそのイオン抽出能を検討した(Scheme 1-12)。



$\text{R}'' = \text{OMe}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt}, \text{NMe}_2, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 \text{ etc}$

Scheme 1-12

第5章においては物性、機能の面で興味のもたれ、またSandmeyer反応により種々のシン-三置換トリブチセンの原料となるシン-トリアミノトリブチセン**36**をトリブチセントリカルボン酸からCurtius転位を用いて合成した。さらに各アミノ基をジメチル化し、そのジメチルアミノ誘導体**37**のプロトンスポンジとしての性質を検討した(Scheme 1-13)。



Scheme 1-13

第6章において、トリブチセンのエステル体にアリーリチウムを作用させて得られるトリアリールカルビノール誘導体を酸で処理して得られるトリアリールメチルカチオン部位を組み込んだトリブチセン**38**、**39**、**40**の合成と若干の性質を検討した(Fig. 1-14)。

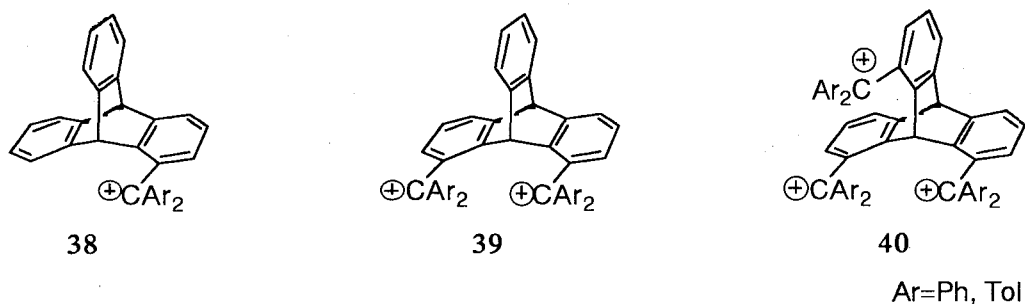


Fig. 1-14

第7章においては、トリプチセンにラジカル部分を導入したトリプチセンを合成し、そのラジカルのスピン状態を検討した(Fig. 1-15)。

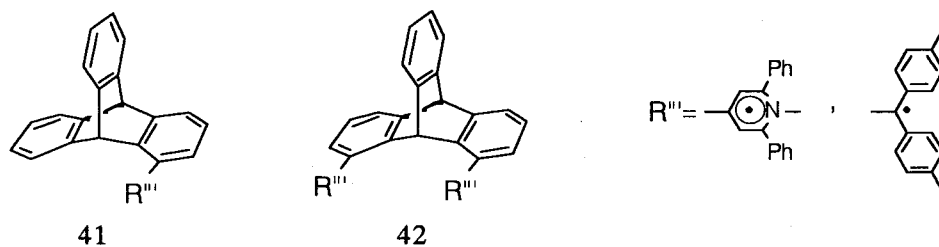


Fig. 1-15

なお、トリプチセンの炭素のナンバリングは数種類存在するが、本研究ではケミカルアブストラクトで用いられている下記のものを用いる(Fig. 1-16)。

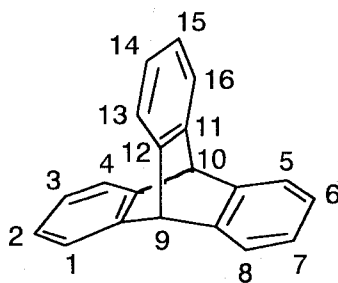


Fig. 1-16

1 章実験項

実験に使用した測定機器は以下の通りである。

融点（未補正）	: Mettler EP-2, Yanaco MP500D
MS	: JEOL JMS-01SG-2, JEOL JMS-SX1-2
¹ H-NMR	: JEOL GX-400(400MHz), JEOL GSX-270(270MHz), JEOL EX-270(270MHz), Varian XL-100(100MHz), JEOL FX-90Q(90MHz), JEOL PMX-60SI(60MHz)
¹³ C-NMR	: JEOL GX-400(100MHz), JEOL GSX-270(67.8MHz), JEOL EX-270(67.8MHz), JEOL FX-90Q(22.5MHz)
IR	: Hitachi EPI-G3, Perkin Elmer FT-IR 1650
UV-Vis	: Hitachi U-3400
ESR	: 大阪大学理学部反応物理化学講座、東北大反応研に依頼した。
元素分析	: 大阪大学理学部元素分析室に依頼した。

溶媒はすべて蒸留したものを用了。また、無水溶媒は、適当な乾燥剤の存在下に蒸留したものを用了。

カラムクロマトグラフィ用シリカゲルには、Merck Art. 7734 Kieselgel 60およびDaisogel IR-60 No.1001Wをそのまま使用した。また、カラムクロマトグラフィ用アルミナはMerck Art. 1097 Aluminiumoxid 90(II-III)を同様にそのまま使用した。

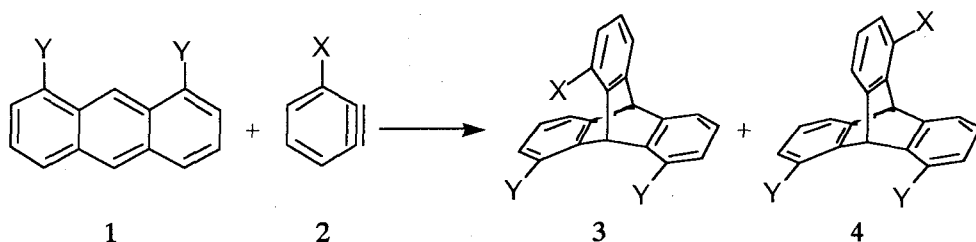
1 章文献

- 1) J.Rebek Jr *Science*, **1987**, 235,1478.
- 2) V. Balasubramaniyan,*Chem.Rev.*, **1966**, 66, 567.
- 3) B.H. Smith, "*BRIDGED AROMATIC COMPOUNDS*", Academic press **1976**.
- 4) H.O. House, D. Koepsell, W. Jaeger, *J.Org.Chem.*, **1973**, 38, 1167.
- 5) R. Gleiter and R. Gygay, *Top. Curr. Chem.*,**1976**, 63, 49.
- 6) C. Almansa, A. Moyano, F. Serratosa,*Tetrahedron*, **1991**, 47, 5867.
- 7) I. Mori, T. Kadosaka, Y. Misumi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*,**1971**, 44, 1649.
- 8) M.E. Rogers, B.A. Averill, *J.Org.Chem.*,**1986**, 51, 3308.
- 9) V.R. Skvarchenko, *Russ.Chem.Rev. (Engl. Transl.)* , **1974**, 43, 951.
- 10) M. Schlessor, *J.Organomet.Chem.*,**1967**, 8, 9.
- 11) 浅井伸夫 大阪大学大学院理学研究科修士論文 **1986**.
- 12) T. Kawase, N. Asai, T. Ogawa, M. Oda,*J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1991**, 339.

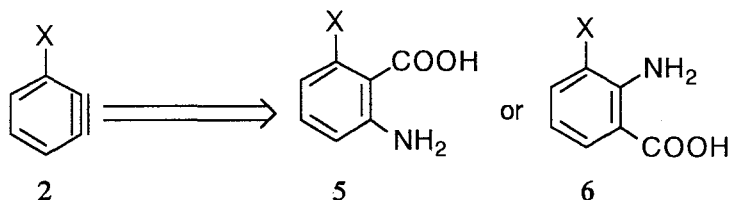
第2章 シン-三置換トリプチセン類の新規合成法開発の検討

[2-1] 序 既存のシン三置換トリプチセンの合成と限界

トリ置換トリプチセンの合成は、Misumi¹⁾、Averill²⁾の2グループによっていくつかの化合物の合成が行われている。各々の合成目的は異なるもののその手法は1,8-ジ置換アントラセン1に対する、モノ置換ベンザイン2のDiels-Alder反応を用いるものである(Scheme 2-1-1)。



Scheme 2-1



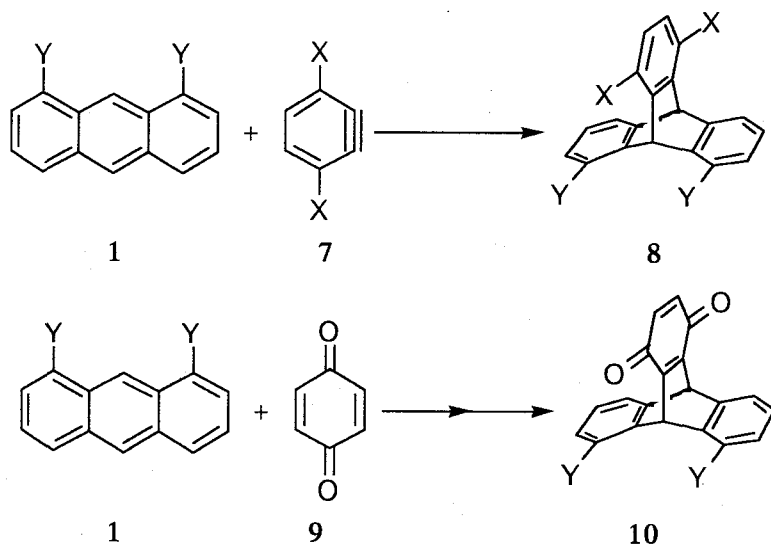
Scheme 2-2

この合成では、ベンザイン2の前駆体としての置換アンスラニル酸5、6の合成及びそれらからのベンザイン2発生の難易³⁾、並びにベンザイン付加の配向選択性が問題となる。この点に関して1986年Averillらは系統的研究を行っており、結論として彼らは次のように述べている。

「シン体-アンチ体の生成比は置換基の極性と、ベンザイン2とアントラセン1のフロンティア軌道により決定される。ここで用いた全てのアントラセン(1: X=Cl, CN, COOMe)には1、8位に電子吸引性の置換基があり、その置換基は9位の部分的負電荷をまた10位の正電荷を安定化するものと期待される。安定化の順序はCN>COOMe>Clの順である。反応に関与するベンザイン2の軌道は、芳香環の π 軌道に対し垂直の π 結合であるから、置換基のもっとも重要な効果は共役よりむしろ、 σ 骨格を通した誘起効果である。定性的に、電子放出性の置換基はベンザイン2の置換基(C-3)の炭素に部分的負電荷を生み出す。従って、C-2位に δ^+ 、C-1位に δ^- としてベンザイン2の分極を安定化する。電子吸引性の置換基は、ベンザインの分極した極性を逆転させる。分極したベンザインとアントラセンの軌道の単純な静電的

マッチングはうまく説明できる。」

従って理論的には、対称、非対称であろうと、種々のトリ置換トリプチセンは合成可能であるが、実際には立体的な効果が働き、アンチ体が主生成物となる場合が多く、一度生成したアンチ体をシン体に変換することは困難である。我々が必要とする官能基変換が容易で、かつ種々の官能基導入が可能な置換トリプチセンは、置換基が電子吸引性基で、先のAverillらの結果に従うと、アンチ体が、主生成物となる。また、置換ベンザインの置換基の電子吸引性が大きいと、アントラセン、ベンザイン間のDiels-Alder反応の収率が極端に悪くなる。1,8-ジ置換アントラセンと、3,6-ジ置換ベンザイン^{7 4)}やp-ベンゾキノ^{9 5)}とのDiels-Alder反応によって誘導される1,8,13,16-テトラ置換トリプチセン、**8**、**10**(Scheme 2-3)は付加の際シン-アンチ選択性の問題はないものの、次の段階でシン側のみの選択的官能基変換は困難であり出発原料としては好ましくない。従ってDiels-Alder反応を用いて種々のシン-トリ置換トリプチセンを選択的に合成しようとするのは实际的でない。



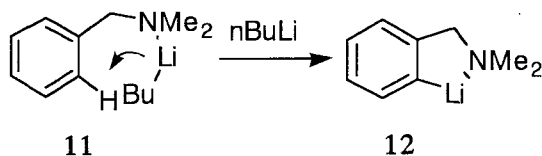
Scheme 2-3

Diels-Alder反応を用いて種々のトリプチセンを作ることは、生成したトリプチセンの収率の低さ並びに、シン-アンチ体の生成比率の制御が困難であることから、我々の目的とするシン置換トリプチセン合成の出発原料の合成反応としては用いることが難しい。ここでは、トリプチセン骨格に、効率よくシン位に置換基を導入する方法を検討することにした。

[2-2] ヘテロ原子補助によるトリメタロ化-官能化の試み

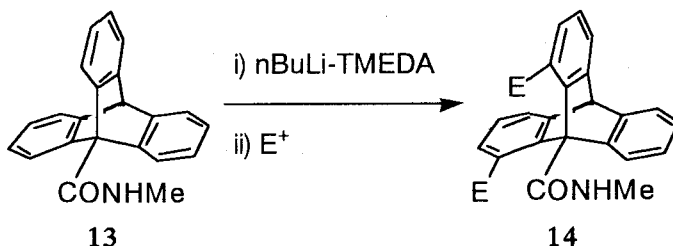
ヘテロ原子を含む置換基を有するベンゼン環に、強塩基を作用させると、置換基

のオルト位がメタル化され、置換基導入が可能である。またベンゼン環に直接ヘテロ原子が結合していない場合、メチレン鎖を間に一つ挟んだ場合でも効率良くオルト位のメタル化官能化が可能である⁶⁾。



Scheme 2-4

トリプチセンの9位(橋頭位)の置換基とシン位(1、8、13位)の間には、メチン炭素が一つ介在する形で、先の例と同じ位置関係になる。しかしこの場合、ヘテロ原子が1つしかない孤立電子対がすでに導入された金属に配位してしまうため、3つのベンゼン環を同時に官能化することはできない。そこで当研究室の浅井は、N-メチル-9-トリプチシルカルボキサミドを合成し、その多官能化の条件を検討した。実際の実験方法は、低温下THF中n-BuLi-TMEDAによりリチオ化を行い、種々の求電子剤と反応させて官能化を試みた(Scheme2-5)。



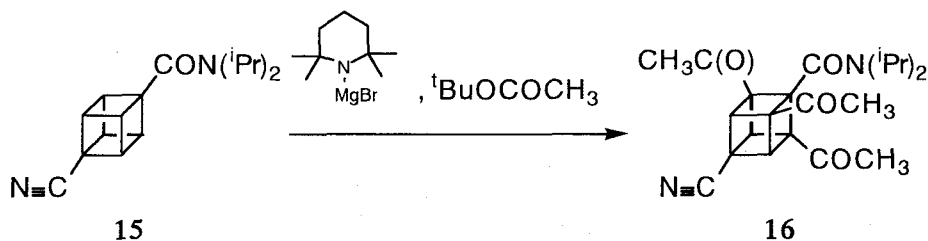
Scheme2-5

1,8-ジ置換体に関しては、高収率で得られたが、1,8,13-トリ置換体は得られていない。これは、アミド基上には窒素原子と酸素原子の2つのヘテロ原子しか存在しないためであろう。さらにジヒドロキシ体(14:E=OH)について、もう一度過剰の塩基を用いてリチオ化を試み3つめの置換基を導入することなども検討されたが、水酸基の酸素原子とアミド基上のヘテロ原子間にリチウムカチオンがキレート化された状態となってしまうので、官能化されていないベンゼン環へのリチオ化は起こらなかった⁷⁾。

一方、Eatonらはキュバン類の官能化に種々の方法を用いていたが、浅井と同様な方法を用いてヘテロ原子誘導リチオ化を用いてキュバン骨格の多官能化に成功している⁸⁾。

まず、キュバン骨格にアミド基を2つ導入しビス官能化を行い、さらには、4-シアノキュバンアミド15を用いてヘテロ原子補助メタレーションを行いトリ官能化16に成功している。この反応の特徴は、メタル化剤に我々が用いているリチオ化剤で

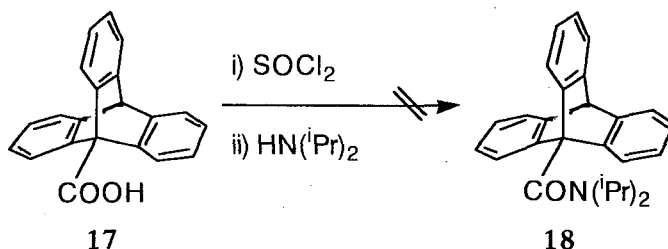
はなくマグネシウムアミドを用いていることと、クエンチ剤を系中に共存させている点である。



Scheme 2-6

Eatonらによると、リチオ化剤を用いた場合、リチオ体と原料との間の平衡が原料の方に片寄っているが、ハロマグネシウム体と原料との間の平衡はハロマグネシウム体の方に片寄っている。従って、リチオ体で多官能化する場合、ヘテロ元素によるアシストがなくなった場合、メタル化された部分は再び水素と交換してしまうことになるので、多官能化には不利である。マグネシウムを用いた場合は、ヘテロ原子のアシストがなくなっても、平衡がメタル化の方に片寄っているので多官能化には有利に働くことになる。そこで、トリプチセンのアミドを用い、マグネシウムアミドでのメタル化を試みた。この方法のトリプチセンでのもう一つの問題はトリリチオ化-官能化が首尾よくなされても、その後アミド基の除去をしなければならない点である。しかしこの点では当研究室で開発されたカルボン酸の有効な脱炭酸法が適用できると期待される。9-トリプチシルカルボン酸では高収率で脱炭酸されている⁹⁾。

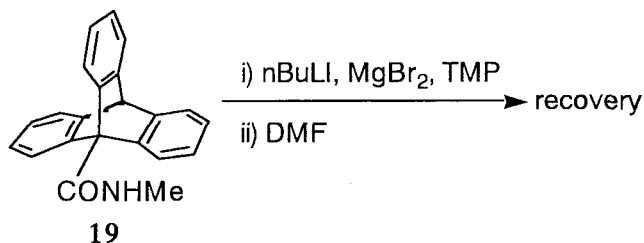
まず、9位にジイソプロピルアミド基を導入したトリプチセンの合成を試みた。合成方法は9-カルボキシルトリプチセン $\mathbf{17}$ を酸クロリドとし、ジイソプロピルアミンを作用させてアミド基とする。しかし実際は、アミド化はうまくいかず、 $\mathbf{17}$ が回収された(Scheme 2-7)。このトリプチセンの場合、キュバンよりも立体障害が大きいと予想され、かさ高いアミンによるアミド化ができなかったものと考えられる。



Scheme 2-7

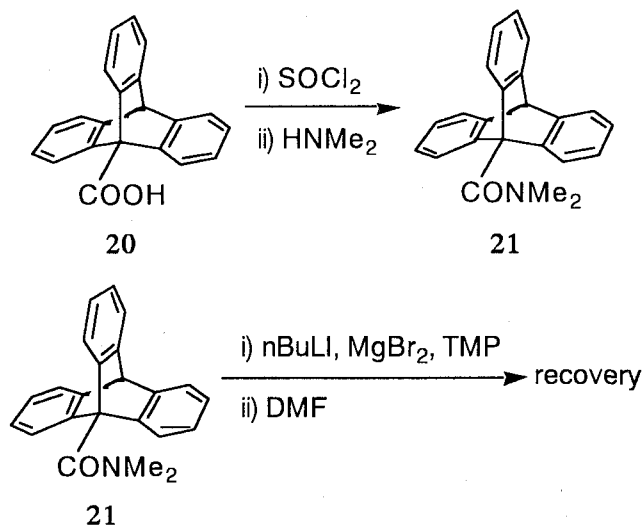
そこで、先のヘテロ原子補助リチオ化に用いたN-メチル-9-トリプチシルカルボキサミド $\mathbf{19}$ を用いてEatonの方法を検討したが、官能化生成物を得ることはできなかった。

た (Scheme 2-8)。



Scheme 2-8

次に、イソプロピルアミド基を導入できなかったため、ジメチルアミド基を持つN,N-ジメチル-9-トリプチジルカルボキサミド**21**を合成しヘテロ原子誘導リチオ化を行った。この場合もやはり原料回収であった(Scheme 2-9)。



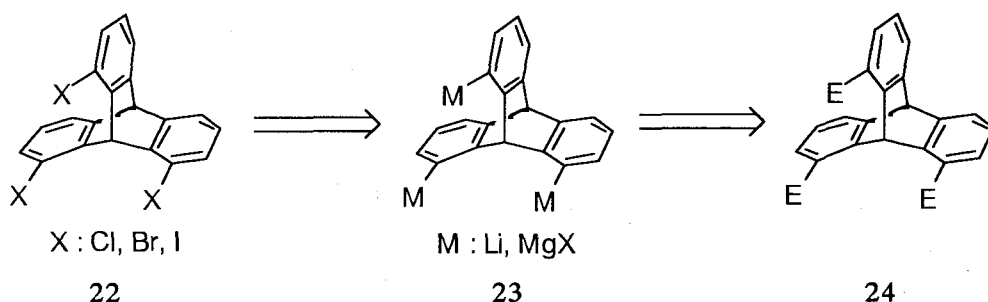
Scheme 2-9

このようにトリプチセンの系では、キューバンの系のような官能化を実現することはできなかった。Eatonらの系では、キューバンに導入されていたシアノ基によりキューバン骨格の水素の酸性度が上がっていることも成功の要因かもしれない。トリプチセンの系では、アミド誘導体にさらにシアノ基を導入することは合成的に困難なので、ヘテロ原子補助リチオ化にはトリ官能化は今の所成功していない。

[2-3] トリハロトリプチセンの合成の試み

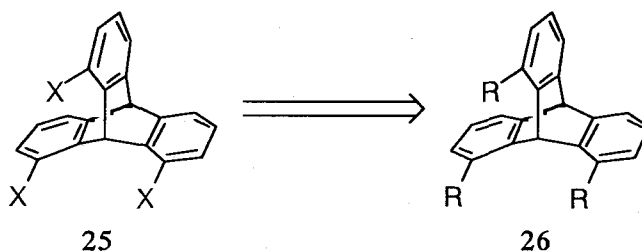
ヘテロ原子誘導リチオ化ではトリメタル化ができなかった。原理的にはシントリブromoあるいはシントリヨウドトリプチセンが容易に入手できれば、ハロゲン-リチウム交換でシントリリチオ体を生成し、種々のトリ官能化が達成できるはずである。

(Scheme 2-10)。しかしこれらのトリハロゲン体は未だに未知である。



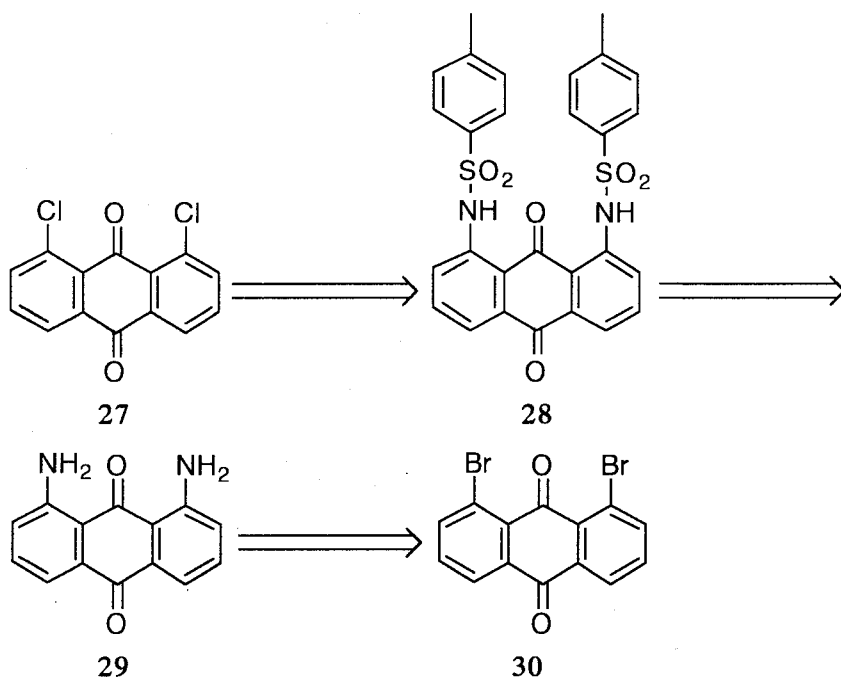
Scheme 2-10

そこでシントリハロゲン置換トリプチセンの合成方法の開発についても検討した。トリハロトリプチセンの合成には次の2つのルートが考えられる。一つはジハロアントラセンとハロベンザインとのDiels-Alder反応(Scheme 2-1; X, Y=ハロゲン)で、もう一つは、三置換トリプチセンからのトリハロ体への官能基変換である(Scheme 2-11)。



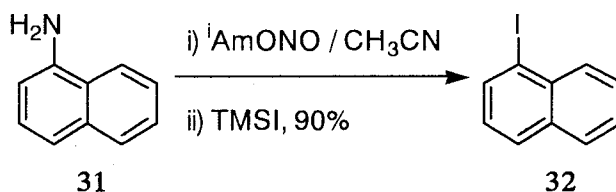
Scheme 2-11

既知のトリハロトリプチセンは、前述したようにトリクロロトリプチセンだけである。これはジクロロアントラセンとクロロベンザインとのDiels-Alder反応によるものである。この方法では、Diels-Alder反応の収率が低く、またアンチ体が主生成物となり、目的とするシントリハロトリプチセンの効率的合成方法とは言い難い。シン-アンチ体の混合物分離も難しい。また、トリクロロトリプチセンのクロロ基は、ブロモ基や、ヨウド基と比べ反応性が低いため、容易にメタル化ができない。そこで、トリプロモトリプチセンや、トリヨウドトリプチセンを合成することが重要になってくる。置換基が、クロロ基から、ブロモ基、ヨウド基とかわるにつれて、電気陰性度が低下するので、電子的効果によるDiels-Alder反応の収率の低下は軽減し、目的とするシントリハロトリプチセンの収率が向上する可能性がある。トリプチセンは、アントラセンと、ベンザインのDiels-Alder反応により合成されるので、先に当研究室の小川は、Scheme 2-12の経路でジプロモアントラキノン30の合成を試みたが、ジアミノ体29のSandmeyer反応が低収率で断念した。



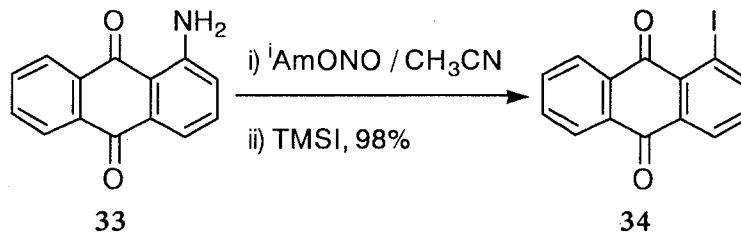
Scheme 2-12

そこで私はSandmyer反応を用いず、別の方法でアミノ基からハロゲンへの変換を試みた。1992年LeeとChaは1-アミノナフタレンから1-ヨードナフタレンを合成する新しい方法を報告している¹⁰⁾。これは、亜硝酸イソアミルによりアミノ基をジアゾ化し次に、ヨウドトリメチルシランによりヨウド基を導入する方法である。



Scheme 2-13

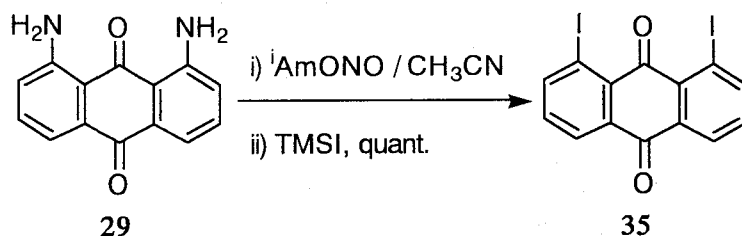
この方法を1-アミノアントラキノン33に適用すると期待通りヨウド置換体34が高収率で得られた。



Scheme 2-14

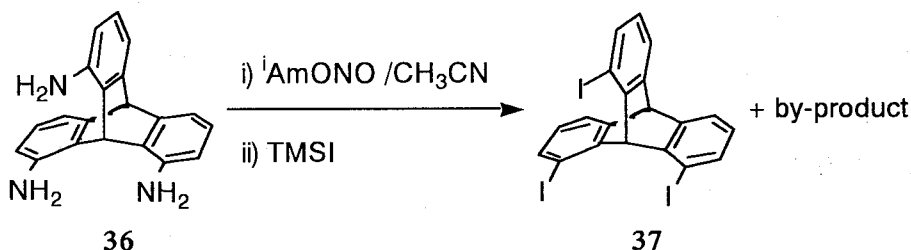
同様にジアミノアントラキノン29でも1,8-ジヨウドアントラキノン35が定量的

に得られた(Scheme 2-15)。



Scheme 2-15

このようにジヨウダアントラキノ $\mathbf{35}$ が比較的容易に得られるようになったが、 $\mathbf{35}$ を還元的にヨウダアントラセンに変換するのは一部ヨウ素の還元も起き、新たな問題を生ずる。これを、後にその合成を述べるトリアミノトリプチセン $\mathbf{36}$ に適用してトリヨウドトリプチセン $\mathbf{37}$ の合成を試みた。しかしながら室温で反応させた場合、目的とする $\mathbf{37}$ は、痕跡量しか得られなかった。反応条件を検討して氷冷下で反応を行うと、若干収率が向上したが10%とやはり低収率であった。

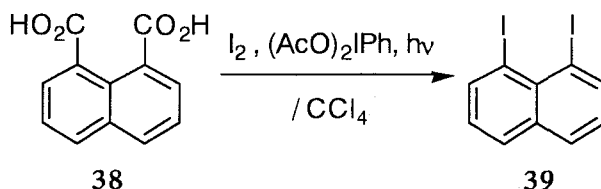


Scheme 2-16

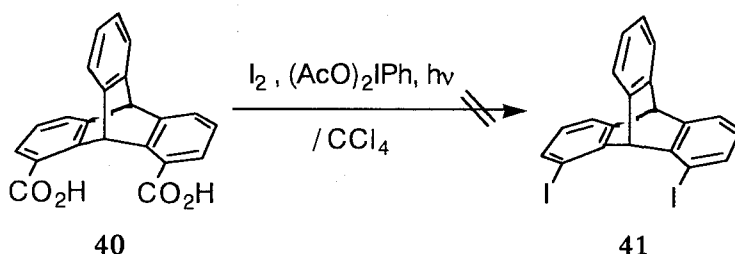
このようにトリプチセンの系では、この反応は低収率でしか、目的物を与えなかった。副生成物が若干できているが、プロトンNMRからトリプチセンの骨格が壊れており、アミノ基も存在しないと推測される。従って、ジアゾニウム塩を経るトリヨウドトリプチセンの合成は出発原料の合成には適していない。

前述のトリアミノ体 $\mathbf{36}$ は相当するトリカルボン酸から合成したものである。芳香族カルボン酸をハロゲン化アリールに変換する方法は幾つか知られており、好収率ならば原料的にも $\mathbf{36}$ より容易なのであわせて検討した。

Hunsdiecker反応は以前から知られているが、より最近のものとしては1989年にSinghとJustはナフタレンジカルボン酸 $\mathbf{38}$ から、ヨウ素と、ヨードベンゼンジアセテートを用いて光反応によりジヨードナフタレンを合成している¹¹⁾。即ち四塩化炭素中ナフタレンジカルボン酸、ヨウドベンゼンジアセテート、ヨウ素を溶かし、ハロゲンランプで光を照射すると、ヨウ素の色が退色していき、1,8-ジヨードナフタレン $\mathbf{39}$ を80%の収率で得ている。



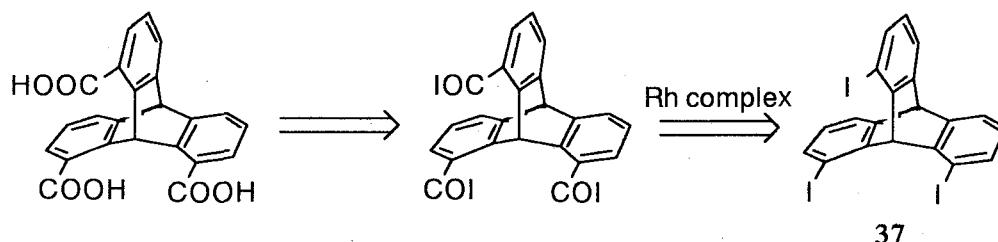
この反応は、ヨードベンゼンジアセテートによりカルボキシル基が活性化され、ラジカル的に脱炭酸反応を起こす機構で、ハロゲンが導入される。そこで合成の容易なトリプチセンジカルボン酸**40**で予備実験をした。文献に従い、四塩化炭素に、**40**、ヨウドベンゼンジアセテート、ヨウ素を加え、ハロゲンランプで光照射したが、ジヨウド体の生成は認められなかった。



Scheme 2-18

問題点は恐らく、トリプチセンカルボン酸の四塩化炭素への溶解度が低く、懸濁での反応になってしまうことと思われる。

もう一つの有望な方法として酸ハライドからロジウム触媒で脱カルボニル的にハロゲン化アリアルを得る方法がある¹²⁾。この方法を用いれば、酸臭化物からはブromo体が、酸ヨウ化物からはヨード体が生成し、Scheme 2-19のようにトリヨウドトリプチセン**37**の合成の可能性がある。

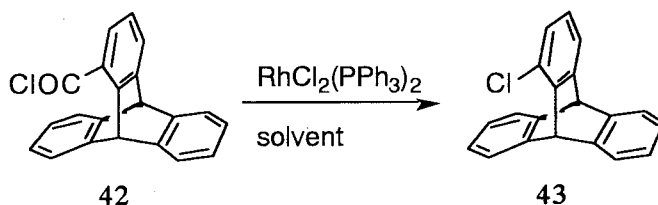


Scheme 2-19

そこで、トリプチセンカルボン酸から、ハロトリプチセンが合成できるかどうか検討した。トリプチセンの酸ヨウ化物や酸臭化物は不安定で、加水分解されやすいので、比較的安定な酸塩化物で反応を行うことにした。トリプチセンカルボン酸を塩化チオニル中加熱還流すると相当する酸塩化物が容易に生成する。

まず**42**をベンゼン溶媒中ビストリフェニルホスフィン塩化ロジウムと加熱還流したが、クロトリプチセン**43**は生成しなかった。次に沸点の高いベンゾニトリル中

加熱還流したが、**43**はやはり生成しなかった。そこで、無溶媒下で加熱することにした。無溶媒中で反応を行ったところ**43**が50%程度生成した(Scheme 2-10, Table 2-1)。



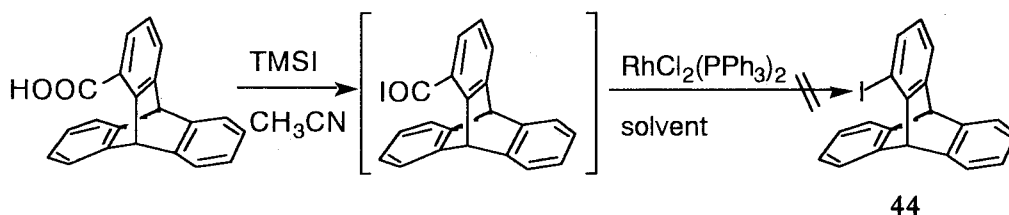
Scheme 2-20

Table 2-1 Transformation of **42** to **43**

solvent	yield(%)
benzene	0
PhCN	0
no solvent	~50

クロロ体が生成すること分かったので、ヨウド体の合成を試みた。

アセトニトリル中ヨウ化トリメチルシランを反応させた後、溶媒を留去しロジウム触媒を加え無溶媒で加熱した。しかしこのとき生成したのは、主として還元体でこの反応では、ヨウ化トリプチセンは合成することができなかった(Scheme 2-21)。従ってこの方法でもトリヨウド体**37**を収率良く得るのは困難と推定される。



Scheme 2-21

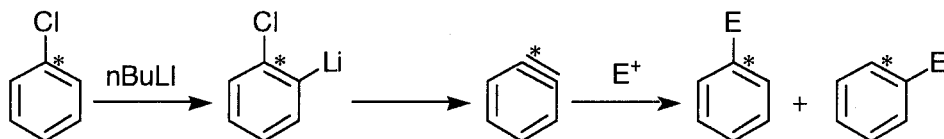
「2-4」ジクロロ-メチルトリプチセンのリチオ化の検討

以上のようにトリハロトリプチセンを合成することは難しいので、既存のトリ置換トリプチセンからの官能基の変換を行い、種々のトリ置換トリプチセンを合成することにした。Diels-Alder反応により得られるトリ置換トリプチセンのうち、収率良くシントリ置換体が得られるものにジクロロ-メチルトリプチセン**45**がある。この場合、官能化トリ置換トリプチセンに誘導するには、クロロ基の変換とメチル基の変換を行わなければならない。まず、重要となるのは二カ所あるクロロ基を効率よく他の官能基へ変換する方法である。

ハロゲン化アルキルあるいはアリーのハロゲン-メタル交換には種々の方法があるが、これらをジクロロ-メチルトリプチセンに適用するにはいくつか問題点がある。まず、比較的よく使われる以下の3つの方法について考えてみる。

1) アルキルリチウムによるハロゲン-メタル交換反応

アルキルリチウムによる、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化アリーのハロゲンのリチウムへの交換は特にハロゲンが臭素やヨウ素の場合広く用いられているが、クロロベンゼンのようなアリールクロライドの場合ハロゲン-メタル交換に対する反応性が弱く、クロロ基はどちらかと言うとヘテロ原子誘導オルトリチオ化を起こし易くその場合ベンザインが生成する(Scheme 2-22)。



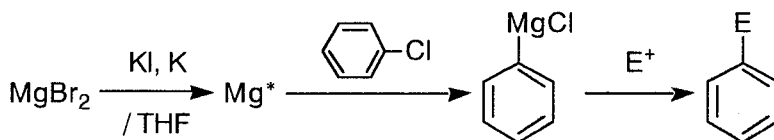
Scheme 2-22

従ってトリプチセンに対する選択的クロロ-リチウム交換反応を行いたい場合には適用できない。

2) グリニヤール反応

グリニヤール反応でアリールクロライドからグリニヤール試薬を作る方法は次の2つが主に知られている。

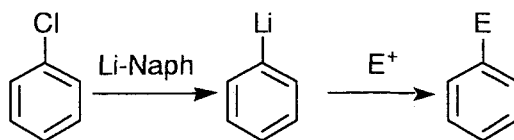
一つは溶媒としてエーテルの代わりにTHFを用いる方法である¹³⁾。一般にグリニヤール試薬の生成はエーテル中よりも極性の高いTHF中の方が速い。より具体的には反応容器にマグネシウムリボンをいれ、窒素気流下加熱し容器を乾燥すると同時にマグネシウムを活性化しそこにアリールクロライドの無水THF溶液を滴下していきグリニヤール試薬を作る方法である。もう一つは活性度の高いマグネシウムを系内で発生させる方法である¹⁴⁾(Scheme 2-23)。



Scheme 2-23

3) リチウムナフチリドによるハロゲン-メタル交換反応

この反応は系中で発生させたりチウムナフチリドからの電子移動による還元でアニオンを生成する方法である(Scheme 2-24)。金属リチウムは金属カリウムと違い、市販のリチウムパウダーを用いて小規模の実験にも適用できる。さらにリチウムナフチリドを用いるとグリニヤール反応と違いハロゲン-リチウム交換反応を均一系で行える利点がある。実際この反応によるクロロベンゼンの安息香酸への変換は89%と高収率であると報告されている¹⁵⁾。



Scheme 2-24

まず、活性マグネシウムによるグリニヤール反応を検討した。

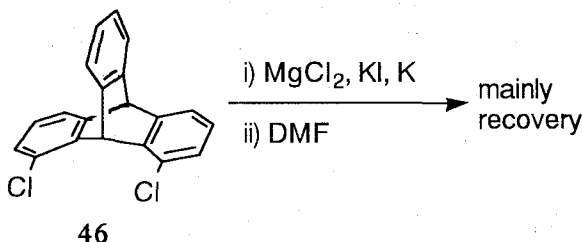
〔2-4〕グリニヤール反応による官能化の検討

活性マグネシウムを用いたグリニヤール反応では、クロロベンゼンからの置換ベンゼンへの変換の例が報告されてる)。クロロベンゼンは、ブロモベンゼン、ヨウドベンゼンに比べ、炭素-ハロゲン間の結合が強く活性化されていないマグネシウムではグリニヤール試薬を調整することができない。そこで、マグネシウムを活性化して、反応性を高めなければいけない。活性マグネシウムの調整方法には、二通りの方法が知られている。

一つは、マグネシウムリボンを窒素雰囲気下、THF中加熱還流下一晩メカニカルスターラーで攪拌することにより、活性金属面を削り出す方法である。

もう一つは、無水塩化マグネシウムを還元することにより活性マグネシウムを生成する方法である。THF中塩化マグネシウムとヨウ化カリウムの混合物に、金属カリウムを加え、塩化マグネシウムを系中で活性マグネシウムに還元し反応に使う。

ここでは、塩化マグネシウムを還元して得られる活性マグネシウムを用いたグリニヤール反応をジクロロトリプチセン46を用いて検討したが、良い結果は得られなかった(Scheme 2-25)。



Scheme 2-25

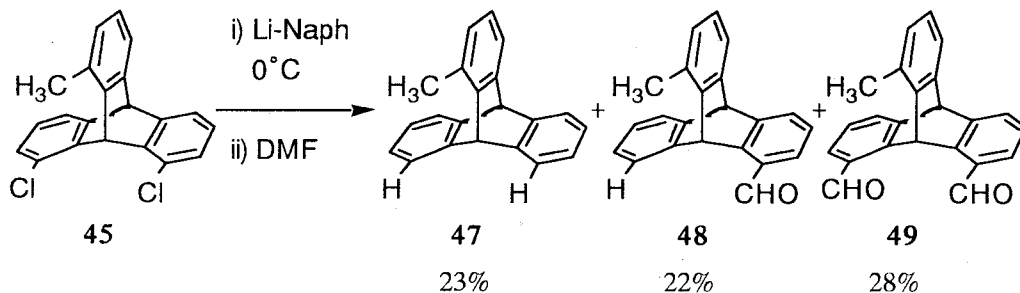
同じ条件下で、オルトクロロトルエンを用い、クエンチ剤を二酸化炭素にして行ったところ、収率良く、相当する安息香酸誘導体が得られた。この方法の難点は非常に小規模の実験では、操作、再現性の点で問題であることで、45での結果もこの理由の可能性がある。

トリプチセンの系では、活性マグネシウムを用いたグリニヤール反応を用いることができなかったのもので、別の方法を用いることにした。リチウムナフチドを用い

た方法を次に試みることにした。

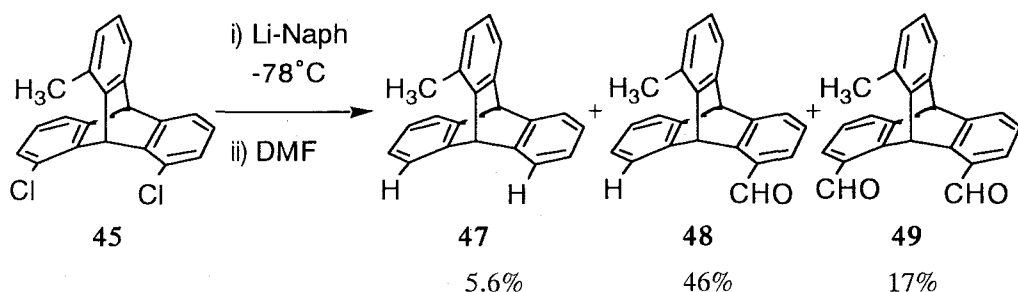
[2-5] リチウムナフチリドを用いた官能化の検討

リチウムナフチリドはリチウムパウダーを用いることにより小規模でも容易に生成できる。報告ではクロロベンゼンのリチオ化は高収率で進んでいるのでジクロロ-メチルトリプチセン**45**のリチオ化の場合もまず同じ温度条件で検討した。文献では、二酸化炭素でクエンチして安息香酸として単離しているが、ここでは、N,N-ジメチルフォルムアミド(DMF)でクエンチした。DMFでホルミル体とする利点は、ホルミル基はカルボキシル基と比べ化合物の溶解度がよく取り扱いが容易であること、ホルミル基の導入によりUV吸収が強くなり反応の追跡を薄層クロマトグラフィで追跡できるようになることおよび、ホルミル基がシリカゲルカラムクロマトグラフィで容易に分離できる適度な極性基であることである。反応は次のように行った。アルゴン雰囲気下リチウムとナフタレンの混合物にTHFを加えて生成したリチウムナフチリドのTHF溶液を0℃に冷却しそこへ**45**のTHF溶液をシリンジを使って5分かけて加えた後、そのままの温度で2時間攪拌した。0℃で過剰量のDMFを加え、付加体を希酸で加水分解してホルミル体とした。反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離した。結果をScheme 2-26に示す。収率は、各々の生成物が100%生成したとしたときの計算値に基づいて算出した。



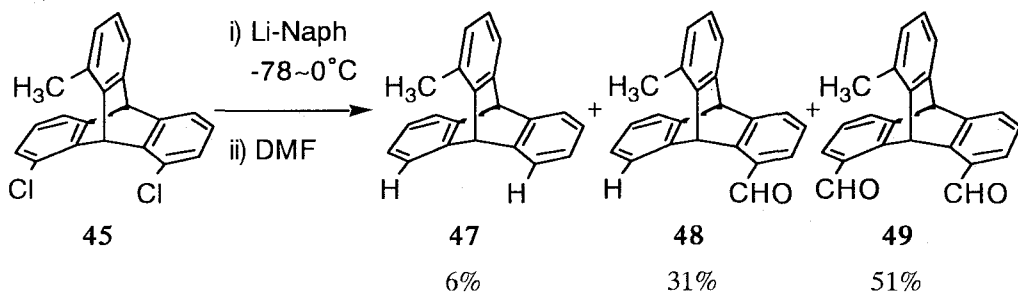
Scheme 2-26

次に-78度の温度条件にするためドライアイス-エタノール系で冷却して行った。この場合は温度条件が違うだけで、実験操作は先の方法と同じである(Scheme 2-27)。結果は以下の通りであった。



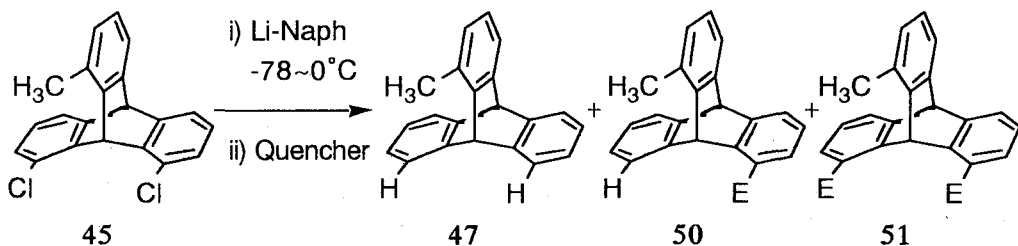
Scheme 2-27

いずれも、確かにジホルミル体が生成してジリチオ体の中間体を示しているが、ジホルミル体の収率は良くないので、反応条件を先の二つとは変えて反応を行った。最初の1時間はドライアイス-エタノール系で冷却し、次の1時間は氷-水系で冷却後0℃でクエンチした。この場合ジホルミル体の収率が51%とかなり向上した(Scheme 2-28)。いずれの条件でも還元体が少なからず副生している。この原因として痕跡量の水の存在が考えられ、注意深く実験を行ったが顕著に抑えることはできなかった。



Scheme 2-28

従って、この条件でメチル基の変換に耐えうる置換基の導入を試みた。この結果をTable 2-2に示す。

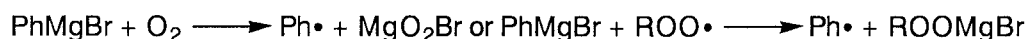


クロロ蟻酸エチルによるエトキシカルボニル化と二酸化炭素によるカルボキシル化はホルミル化と同様の結果を加えたが、酸素との反応では、モノヒドロキシル化しか起こらず、残りは還元体であった。また、ベンゾフェノンでクエンチした場合は、全て還元体となった。ヒドロキシル化が低収率である理由は明かではない。しかしこのことに関して1つの示唆を与える文献がある。Pakerらは1972年にヘテロ原子誘導のリチエーションを用いて、ベンゼン環に水酸基を導入する反応を行って

Table 2-2 Lithiation-Functionalization of 45

Quencher	-E	Yield(%)		
		47	50	51
HCO ₂ NMe ₂	-CHO	6	31	51
O ₂	-OH	69	10	0
ClCO ₂ Et	-CO ₂ Et	trace	31	50
CO ₂	-CO ₂ H	trace	43	41
Ph ₂ CO	-(Ph) ₂ COH	quant	0	0

いる¹⁷⁾。ヘテロ元素を含む置換基を持つ種々の置換ベンゼンをブチルリチウム-TMEDAでリチオ化し酸素でクウェンチを行って、水酸基を導入している。この反応でのモノ水酸化は最大50%の収率であった。この原因として、Garstらの文献を引用している。この文献ではブロモベンゼンをエーテル中グリニヤル試薬にし酸素でクウェンチするというものである。その際ブロモベンゼンとフェニルラジカルの源である過酸化ベンゾイルとの反応で得られるブロモビフェニルを得ている。ほかに、目的とする化合物であるフェノールを収率10~20%で、ベンゼン、ビフェニール、1-フェニルエタノール、エタノールを主生成物として得ている。従って、フェニルラジカルがフェノール化反応の際中間物質として生成してると考えられる。この反応でフェニルラジカルが生成する段階として以下に示すような一電子移動が起こっている段階があると考えられる。



ここで生成したフェニルラジカルが溶媒から水素を引き抜き還元されたり、フェニルラジカル同士で反応してビフェニル体になったり、溶媒と反応して先の化合物が生成するという反応機構が提出されている。トリプチセンの系では系内にナフタレンが存在しているため一電子移動が更に容易に起こり生成物の収率に影響を及ぼしていると考えられる。この推測は、ベンゾフェノンを用いた場合の結果からも納得できる。ベンゾフェノンは、一電子還元を受けてケチルラジカルが安定化する系である。また系中にはナフタレンが存在することから、電子移動が起こりやすい系となっている。従って目的とするフェノール誘導体を得るためにはリチオ化後ホウ酸トリエステルでクウェンチし過酸化水素水を用い水酸基を導入する方法、あるいはビス(トリメチルシリル)パーオキサイドでクウェンチし水酸基を導入する方法を検討する必要がある¹⁸⁾。

シントリ置換トリブチセンへの応用性の広い中間体としてシントリブロモおよびトリヨウドトリブチセンを考え、それらの合成法開発について幾つか検討したが、優れた方法を見いだすには至らなかった。

そこで比較的容易に、高収率で合成できるシン-ジクロロ-メチルトリブチセン⁴⁵のメタル化-官能化を検討した結果、リチオ化試剤としてリチウムナフチリドを用いることにより、未だ十分とはいえないが、シントリ置換トリブチセン類への新しい道を開くことができた。

2 章実験項

1,8-Dichloro-13-methyltriptycene and 1,8-Dichloro-16-methyltriptycene⁴⁵のリチオ化の条件検討 (1)

アルゴン雰囲気下、リチウム700 mg (10 mmol)、ナフタレン1.28 g (10 mmol)に無水THF 20 mlを加えた(液の色、無色→濃い緑色)。超音波照射を1時間、室温かくはんを1時間した後、ドライアイス-エタノールバスで30分冷却した。1,8-ジクロロ-13-メチルトリプチセン672 mg (2 mmol)を無水THF 20 mlにとかしシリンジで5分かけてリチウムナフチリドTHF溶液に加えた。氷浴に変え、2時間冷却した。過剰のDMFを加え、氷浴を外し室温で30分かくはん後、2Nの塩酸水溶液を加え、エーテル(40 ml×3)で抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、飽和食塩水で洗い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後短いカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、50 g)にかけ、Hex-Bz:AcOEt=95:5 (v/v)で溶出し白色の結晶を得た(還元体28%、1置換体22%、2置換体23%)。

1,8-Dichloro-13-methyltriptycene and 1,8-Dichloro-16-methyltriptycene⁴⁵のリチオ化の条件検討 (2)

アルゴン雰囲気下、リチウム700 mg (10 mmol)、ナフタレン1.28 g (10 mmol)に無水THF 20 mlを加えた(液の色、無色→濃い緑色)。超音波照射を1時間、室温かくはんを1時間した後、ドライアイス-エタノールバスで30分冷却した。1,8-ジクロロ-13-メチルトリプチセン672 mg (2 mmol)を無水THF 20 mlにとかしシリンジで5分かけてリチウムナフチリドTHF溶液に加えた。そのまま2時間冷却した。過剰のDMFを加え、ドライアイス-エタノールバスを外し室温で30分かくはん後、2Nの塩酸水溶液を加え、エーテル(40 ml×3)で抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、飽和食塩水で洗い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後短いカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、50 g)にかけ、Hex-Bz:AcOEt = 95:5 (v/v)で溶出し白色の結晶を得た(還元体5.6%、1置換体46%、2置換体17%)。

1,8-Dichloro-13-methyltriptycene and 1,8-Dichloro-16-methyltriptycene⁴⁵のリチオ化の条件検討 (3)

アルゴン雰囲気下、リチウム700 mg (10 mmol)、ナフタレン1.28 g (10 mmol)に無水THF 20 mlを加えた(液の色、無色→濃い緑色)。超音波照射を1時間、室温か

くはんを1時間した後、ドライアイス-エタノールバスで30分冷却した。1,8-ジクロロ-13-メチルトリプチセン672 mg (2 mmol)を無水THF 20 mlにとかしシリンジで5分かけてリチウムナフチリドTHF溶液に加えた。更に1時間冷却し、氷浴に変え1時間冷却した。過剰のDMFを加え、氷浴を外し室温で30分かくはん後、2Nの塩酸水溶液を加え、エーテル(20 ml×3)で抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、飽和食塩水で洗い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、短いカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、50 g)にかけ、Hex-Bz:AcOEt=95:5 (v/v)で溶出し白色の結晶を得た(還元体8.6%、1置換体31%、2置換体51%)。

還元体 1-Methyltriptycene

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.50-6.85 (m, 11H), 5.63 (s, 1H), 5.47 (s, 1H), 2.50 (s, 3H) / ppm

1置換体 1-Formyl-8-methyltriptycene

100MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 10.07 (s, 1H), 7.60-6.80 (m, 10H), 5.72 (s, 1H), 2.56 (s, 3H) / ppm

2置換体 1,8-Diformyl-13-methyltriptycene

白色針状結晶、m.p.322.5-323.5

MASS (EI) m/z : 328($[\text{M}]^+$)

100MHz, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 10.50 (s, 2H), 7.97 (s, 1H), 7.70-6.88 (m, 9H), 5.30 (s, 1H), 2.53 (s, 3H) / ppm

ジクロロメチルトリプチセンのリチオ化の一般的操作

アルゴン雰囲気下、リチウム70 mg (10 mmol)、ナフタレン1.28 g (10 mmol)に無水THF 20 mlを加えた(液の色、無色→濃い緑色)。超音波照射を1時間、室温かくはんを1時間した後、ドライアイス-エタノールバスで30分冷却した。トリプチセン672 mg (21 mmol)を無水THF 20 mlに溶かしシリンジで5分かけてリチウムナフチリドTHF溶液に加えた。更に1時間ドライアイス-エタノールバスで冷却後、氷浴に変え、1時間冷却した。以下のようにクウェンチし、後処理をした。

1,8-Dihydroxy-13-methyltriptycene and 1,8-Dihydroxy-16-methyltriptycene

上記の方法に従い反応を行った後、酸素で系内を置換し、酸素の入った風船につけかえて終夜室温でかくはんした。2規定の塩酸を20 ml加えたのち、エーテル(40 ml×3)で抽出、エーテル層を水40 ml、飽和食塩水40 mlで洗い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、短いカラムクロマトグラフィ(シリカゲル)

ル、50 g)にかけ、白色結晶を得た。(還元体69%、1置換体9.5%、2置換体0%)

1置換体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 10.20 (s, 1H), 10.13 (s, 3H), 7.60-6.73 (m, 40H), 5.65 (s, 1H), 5.45(s,3H), 2.60(s,9H), 2.50(s,3H) / ppm

シン体

60MHz, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 10.13 (s, 1H), 7.60~6.73 (m, 11H), 5.43 (s, 1H), 2.60 (s, 3H) / ppm

アンチ体

60MHz, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 10.20 (s, 1H), 7.60~6.73 (m, 11H), 5.65 (s, 1H), 2.50 (s, 3H) / ppm

1,8-Diethoxycarbonyl-13-methyltriptycene, 1,8-Diethoxycarbonyl-16-methyltriptycene

上記の方法に従い反応を行った後、クエンチの際過剰のクロロ蟻酸エチルを加えた。溶媒を減圧留去後、残さを短いカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、50 g)にかけ、Hex-Bz:AcOEt =95:5 (v/v)で溶出し白色の結晶を得た(還元体 痕跡量、1置換体31%、2置換体50%)。

1置換体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.68-6.75 (m, 30H), 5.63 (s, 1H), 5.36 (s, 2H), 4.42 (q, 6H), 2.76 (s, 6H), 2.50 (s, 3H), 1.43 (t, 9H) / ppm

シン体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.68~6.75 (m, 11H), 5.36 (s, 1H), 4.42 (q, 2H), 2.76 (s, 3H), 1.43 (t, 3H) / ppm

アンチ体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.68~6.75 (m, 11H), 5.65 (s, 1H), 4.42 (q, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.43 (t, 3H) / ppm

2置換体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 8.36 (s, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.66-6.73 (m, 30H), 5.63 (s, 1H), 5.36 (s, 2H), 4.43 (q, 6H), 2.70 (s, 6H), 2.46 (s, 3H), 1.45 (t, 9H) / ppm

シン体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 8.36 (s, 1H), 7.66~6.73 (m, 9H), 5.36 (s, 1H), 4.43 (q, 4H), 2.70 (s, 6H), 1.45 (t, 3H) / ppm

アンチ体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.90 (s, 1H), 7.66~6.73 (m, 9H), 5.63 (s, 1H), 4.43 (q, 4H), 2.46 (s, 3H), 1.45 (t, 6H) / ppm

1,8-Dimethoxycarbonyl-13-methyltritycene, 1,8-Dimethoxycarbonyl-16-methyltritycene

上記の方法に従い反応を行った後、ドライアイスの小片を加えた。エーテルを40 ml加え5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液(40 ml×3)で抽出し、水層を酸性にして結晶を析出させる。結晶をろか後、加熱乾燥を行いジアゾメタンでエステル化したのち、カラムクロマトグラフィで分離精製した。(還元体 痕跡量、1置換体 43%、2置換体 41%)

1置換体

60MHz, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.50~6.63 (m, 30H), 5.53 (s, 1H), 5.30 (s, 2H), 3.80 (s, 9H), 2.53 (s, 6H), 2.40 (s, 3H) / ppm

シン体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.50~6.63 (m, 11H), 5.30 (s, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.53 (s, 3H) / ppm

アンチ体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.50~6.63 (m, 11H), 5.53 (s, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.40 (s, 3H) / ppm

2置換体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 8.26 (s, 2H), 7.83 (s, 1H), 7.56~6.73 (m, 27H), 5.63 (s, 1H), 5.40 (s, 2H), 4.06 (s, 18H), 2.66 (s, 6H), 2.46 (s, 3H) / ppm

シン体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.56~6.73 (m, 9H), 5.40 (s, 1H), 4.06 (s, 6H), 2.66 (s, 3H) / ppm

アンチ体

60MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.83 (s, 1H), 7.56~6.73 (m, 9H), 5.63 (s, 1H), 4.06 (s, 6H), 2.46 (s, 3H) / ppm

2 章文献

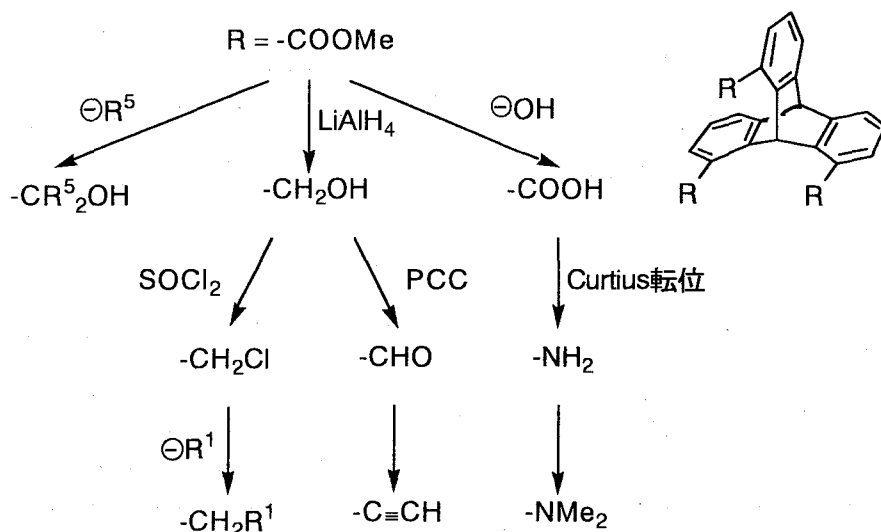
- 1) I. Mori, T. Kadosaka, Y. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 1649.
- 2) M.E. Rogers, B.A. Averill, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3308.
- 3) L. Friedman, F.M. Logullo, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 3089.
- 4) G. Yamamoto, M. Suzuki, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 56, 306.
- 5) F. Ogura, Y. Sakata, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, 45, 3646.
- 6) H.W. Gschwend and H.R. Rodriguez, *Organic Reactions*, **1979**, 26, 1.
- 7) 浅井伸夫 大阪大学大学院理学研究科修士論文 **1987**; T. Kawase, N. Asai, T. Ogawa, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 339
- 8) P.E. Eaton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1421.
- 9) K. Okada, K. Okubo, M. Oda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1991**, 57, 265
- 10) J.G. Lee and H.T. Cha, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 3167.
- 11) R. Singh and G. Just, *Synth. Commun.*, **1988**, 18, 1327.
- 12) A. H. Schmidt, M. Russ, D. Grosse, *SYNTHESIS*, **1981**, 216.
- 13) 新実験化学講座, 丸善, **1978**, 14, 68.
- 14) R.D. Rieke and P.M. Hudnal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 93, 7178.
- 15) C.G. Screttas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 752.
- 16) K.A. Parker and K.A. Koziski, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 674.
- 18) J.F. Garst, C.D. Smith, A.C. Farrar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 7707.

第3章 1,8,13-トリメトキシカルボニルトリプチセンの新規合成と若干の誘導体

[3-1] 序 出発原料としてのトリ(メトキシカルボニル)トリプチセン

すべての置換基が同じトリプチセンを合成する際、1,8-ジ置換アントラセンと3-置換ベンザインとのDiels-Alder反応では、シン体-アンチ体の混合物となり、分離上の煩雑さが生じたりさらに、合成中間体として有用な電子吸引性基の入ったトリプチセンを合成する際は、アンチ体が主生成物となる。また、相当するベンザインの前駆体の合成も問題を伴い容易ではない。

先の章で、1,8-ジクロロアントラセンと3-メチルベンザインとの付加反応で得られたジクロロ-メチルトリプチセンからリチオ化-官能化を経て、メチル-ビス(メトキシカルボニル)トリプチセンが合成できることが分かった。このトリプチセンのメチル基を酸化的に好収率でメトキシカルボニル基に変換できれば、Scheme 3-1に示すようないろいろな官能基変換が期待され、機能的トリプチセン類の合成中間体として有用と考えられるシントリ(メトキシカルボニル)トリプチセン6の既知の方法に優る新規合成法となると期待される。



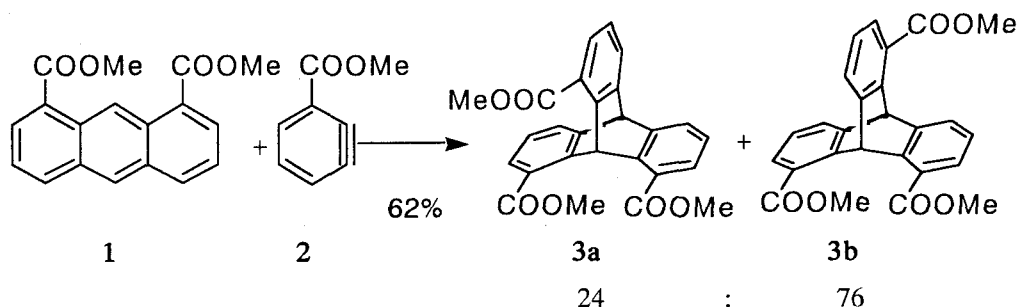
Scheme 3-1

この章では、トリ(メトキシカルボニル)体の新しい合成法とその官能基変換によるいくつかの新しいシントリ置換トリプチセンの合成について述べる。

[3-2] トリメトキシカルボニルトリプチセンの新規合成

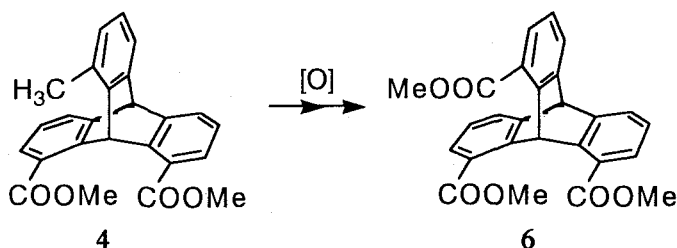
1986年Averillらは1,8-ジメトキシカルボニルアントラセン1と3-メトキシカルボニ

ルベンザイン2によるDiels-Alder反応によりトリエステル体3を62%の収率で合成しているが、シン体：アンチ体の生成比が24:76であり、実際はシントリエステル体3aを14%の収率でしか得ていない(Scheme 3-2)。また、2の前駆体であるメトキシカルボニルアンスラニル酸は室温で分子内アミド結合を作りやすく、不安定な化合物である¹⁾。



Scheme 3-2

従ってこの方法はシン体3aを必要としている場合あまり有用ではない。そこでシン体3aが主生成物であるメチル-ジエステル体4のメチル基をエステル基に変換することを検討した。



Scheme 3-2

はじめにメチル基を直接酸化してカルボン酸を得ことを試みた。トルエンのメチル基を酸化して安息香酸に酸化する方法はいくつかある²⁾。結果は表に示すようにメチル基をカルボン酸に酸化することはできなかった(Table 3-1)。

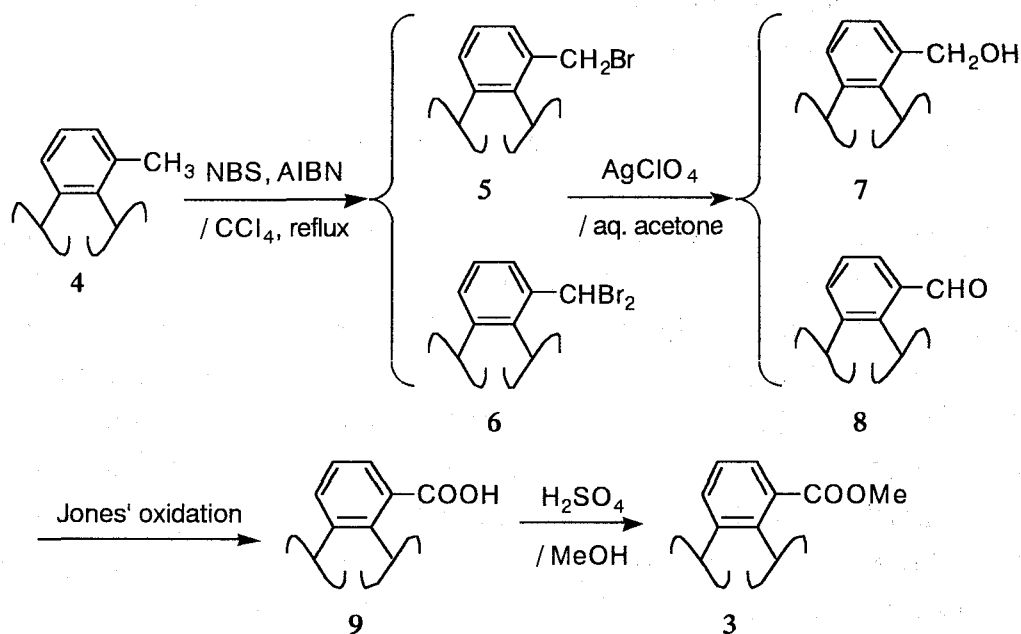
Table 3-1 Attempted oxidation of tripterygium 5

tripterygium	oxidation condition	yield (%)
0.5 mmol	80~85 °C, 1 h / KMnO_4 soln	0
0.3 mmol	KMnO_4 , crown ether, r.t. / Bz	0(recovery)
0.3 mmol	KMnO_4 , crown ether, reflux / Bz	0
1 mmol	1.3 mmol, CrO_3 , r.t., over night / 10 ml AcOH	0(recovery)
1 mmol	2.6 mmol, CrO_3 , 50 °C, over night / 10 ml AcOH	0

穏和な条件での酸化では原料が回収され、一方条件を強くするとメチル基の酸化は進んでいるようであるが、トリプテシンの骨格も酸化されたとと思われる生成物が

得られた。即ち、粗生成物をメチル化したのち主な生成物をクロマトグラフィで分離精製してみると、プロトンNMRにおいてトリプチセンに特徴的な橋頭位の水素(普通5~6ppmにシングレットとして現れる)が観測されなかった。酸化生成物の構造を同定するには至らなかったが、メチル基の直接酸化は適当でないと考え断念した。

次に先の方法とは違った経路でメチル基の変換を行った。トリプチセンのメチル基と橋頭位は共にベンジル位の水素を持つが、橋頭位の水素はラジカル反応に対して比較的不活性である。このことを利用して次のような経路で置換基の変換を試みた(Scheme 3-4)³⁾。



Scheme 3-4

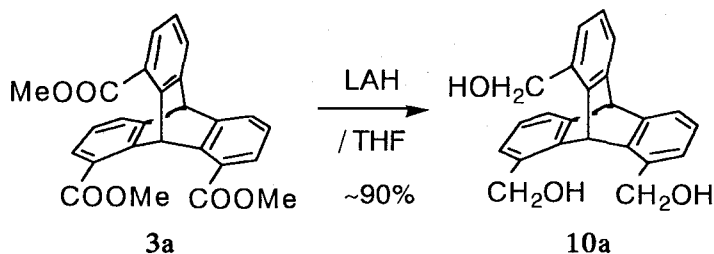
トリプチセンを1.1等量のN-ブロモスクシンイミド(NBS)でプロモ化をすると、モノプロモ体5が主生成物となるがジプロモ体も生成し他に原料4が残る。これをシリカゲルのカラムクロマトグラフィで分離する場合、原料4、モノプロモ体5のシン体と、アンチ体、ジプロモ体6のシン体と、アンチ体を分けねばならないが、原料4、モノプロモ体5のシン体、アンチ体の分離は困難で、またジプロモ体6のシン体と、アンチ体もスポットが尾を引くため完全には分離できない。プロモ基を水酸基に変えると水酸基の強い極性のためプロモ体とは違って、分離が容易となるが、5種の化合物を分離するのはやはり煩雑である。トリエステル体にまでもっていくと2種

類の混合物となりしかもシン体とアンチ体の分子の極性が相当異なるので分離も容易と推定される。一方1.5等量のNBSを使うとさらに多くの原料がジブロモ化まで進み、モノブロモ体5と原料4の混合物とジブロモ体6とが薄層クロマトグラフィで分離がよく反応の進行状況の追跡がしやすくなる。また未反応の原料は痕跡量ほどしか残らなくなる。従って1.5等量のNBSを用いることにした。。プロモ化の反応条件は四塩化炭素に1.5等量のNBS、ラジカル開始剤にアゾイソブチロニトリル(AIBN)を触媒量加え、4時間加熱還流した反応混合物を室温まで冷却し、コハク酸イミドをろ別し、短いシリカゲルのカラムクロマトグラフィで原点物質を除いた。反応混合物を含水アセトンに加え2等量の過塩素酸銀で処理して加水分解しアルコールとアルデヒドの混合物とした。この混合物とアセトン中クロム酸(Jones'試薬)で注意深く酸化し、最後にメタノール-濃硫酸でメチル化すると、シントリエステル体3aとアンチ体3bの混合物が4から62%の収率で得られた。3aと3bの分離はシリカゲルのカラムクロマトグラフィで容易であった。

[3-3] トリスヒドロキシメチル体、トリスクロロメチル体の合成

先に得られた、シントリエステル体3aから誘導が容易なものに、ヒドロキシメチル体10、クロロメチル体11、ホルミル体12がある。このうちクロロメチル体11は更に求核置換反応により、様々な誘導体への変換が可能であり、また、これら誘導体においては置換基とトリプチセン骨格との間の共役がメチレン鎖により遮断されているため、この化合物を用いれば、トリプチセンの置換基間の相互作用で常に問題となってきた、トリプチセン骨格の結合を通した相互作用の寄与を無視できるようになるはずである。従って、三次元的に配置された置換基間の相互作用をみるという当初の研究目的の一つを検討するのに適した化合物となる。従って、3aの10~12への変換を短い経路で、よい収率で行えることが重要となる。

トリスヒドロキシメチル体は常法を一部改良して水素化アルミニウムリチウム(LAH)により還元して高収率で得られた(Scheme 3-5)。

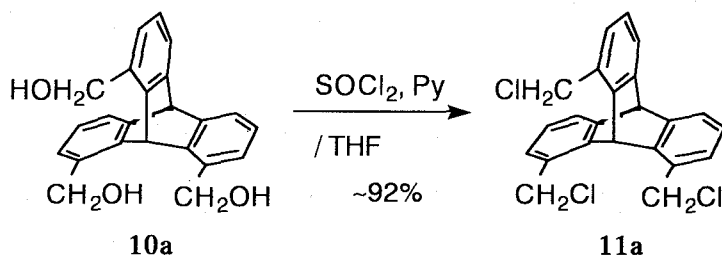


Scheme 3-5

即ち、氷冷下THFに1.5等量(モル等量)のLAHを懸濁しそこへトリプチセンのTHF

溶液を滴下した。一晚攪拌したのち注意深く水を少量ずつ加え未反応のLAHを加分解し反応液が白濁したところで、少量の無水硫酸ナトリウムを加え、固体をろ別し、ろ液を短いシリカゲルのカラムを通して原点物質を除去した。溶媒を留去後残さをメタノール-ベンゼンで再結晶しトリオール**10a**を90%の収率で得た。

トリスクロロメチル体は先に得られた、トリスヒドロキシメチル体**10a**を常法により過剰の塩化チオニルによりクロル化して無色の安定な化合物として92%の収率で得られた。**11a**は母体の塩化ベンジルと同様に求核試剤に反応性が高く、後述するようにトリポダント類などの鍵中間体として有用である(Scheme 3-6)。

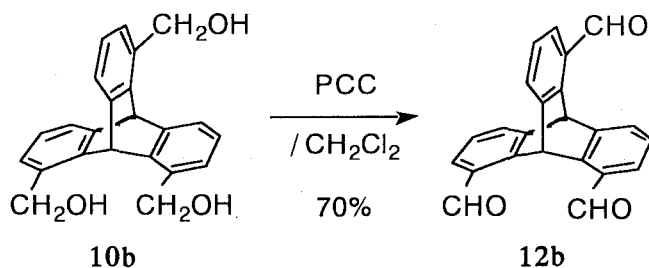


Scheme 3-6

[3 - 4] トリホルミルトリブチセンの合成

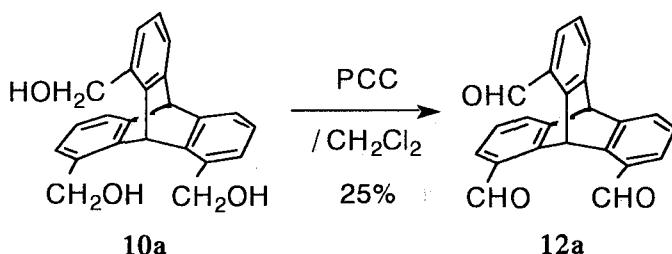
トリス(ヒドロキシメチル)トリブチセンからは、穏やかな酸化反応により相当するホルミルトリブチセンが得られる。アルデヒド誘導体の合成は、相当するカルボン酸から還元により1段階で合成する方法も知られている。通常、良く用いられる還元剤である水素化アルミニウムリチウム(LAH)ではアルコールまで還元され、アルデヒドの段階で止めることは難しい。LAHの還元力を低下させた水素化ジイソブチルアルミニウムによりアルデヒドへの還元が可能であるが、未反応のカルボン酸エステルが混じると分離が難しいため、ここではあまり適当な方法ではない。そこで、トリスヒドロキシメチル体**10a**を酸化することにした。アルデヒドへの酸化はクロクロム酸ピリジニウム(PCC)を用いて酸化することにした⁵⁾。まず反応条件の検討を兼ねた予備実験はシン体の合成副産物であるアンチ体を用いて行った。

5等量のPCCと過剰量のセライトの塩化メチレン懸濁にトリオール**10b**の塩化メチレン懸濁をゆっくり加えた。粘調な反応混合物の固体を塩化メチレンでよく洗い生成物を、シリカゲルのカラムクロマトグラフィで分離すると相当するアンチ体のトリホルミルトリブチセン**12b**が70%の収率で得られた(Scheme 3-7)。



Scheme 3-7

そこでシントリオール体10aの酸化にも同様の方法を適用した(Scheme 3-8)。



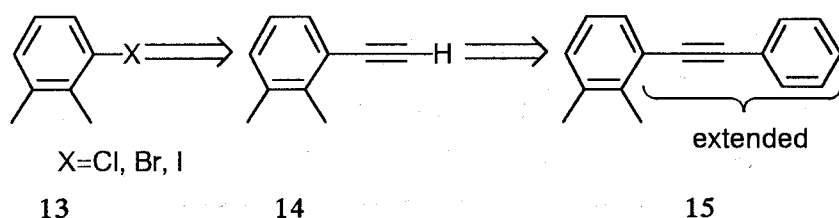
Scheme 3-8

しかしシントリホルミル体12aは25%程度しか得られなかった。アンチ体12bの70%収率の他、同じ条件下の酸化で1,5-ジホルミルトリプチセン、1,8-ジホルミルトリプチセンとも90%程度の収率で得られており、シンホルミル体12aの収率が極端に低いのは以下の観察から、シンホルミル体の構造的特性に由来すると思われる。PCCの粘調な残さから塩化メチレンを用いて抽出した後、溶媒を濃縮乾固して得られる薄緑色の物質はトリホルミル体とした場合100%の収率を越える程であり、TLC分析もかなり良い。吸着剤をシリカゲルから、アルミナに交換して分離精製を行なっても、収率の向上は見られなかった。フロリジルを用いた場合、着色部分との分離がうまくいかなかった。シントリホルミル体12aの単離収率の低下の理由は明確でないが、大きな可能性はカルボニル基への容易な水和が考えられる。12aの3つのホルミル基間の距離はホルミル炭素間で約4.5 Åであり非常に近いわけではないが、3つの極性なカルボニル間の電子的反発はシンジホルミル体より増大すると考えられる。一般に環状 α -ジケトンのようにカルボニル基が隣接位に固定されていると、電子的反発を軽減するために1つのカルボニル基は水和されやすくなる。インダントリオンが中央のカルボニル基に水合してニンヒドリンを熱力学的に安定な形として生成するのは典型的な例である。また一般にアルデヒドはケトンよりやや水合されやすい。従って12aのホルミル基はベンズアルデヒドよりかなり水合されやすいと推定される。そうするとシリカゲルは弱い酸性で表面に水酸基があるので、12aはシリカゲル表面に化学的に結合しやすいことになる。そこで、12aの重クロロホルム溶液に重水を加えてプロトンNMRを測定してみると、ホルミル基の水素

の吸収は同様に見られるが、若干ブロードニングしているのが観測された。これは水和体との平衡による可能性が大きい。

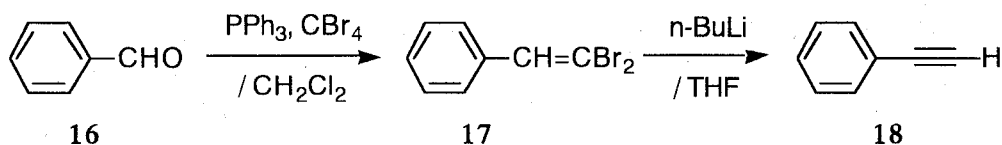
[3 - 5] トリエチニルトリブチセンの合成

第2章でその合成を検討したトリブロモあるいは、トリヨウドトリブチセンがあれば、トリメタロトリブチセンを経て容易に種々のトリ置換トリブチセンに変換することが可能である。しかし残念ながら、トリブロモトリブチセンとトリヨウドトリブチセンの有効な合成法の開発には残念ながら成功しなかった。もし、トリハロトリブチセンのハロゲンをフェニルエチニル基で置換すると生成物のトリス(フェニルエチニル)トリブチセン**15**は三重結合の円筒形 π 電子雲が平行に位置する特異な分子となり、物性の観点からも興味が持たれる。しかし現状ではトリハロトリブチセンを利用することはできない(Scheme 3-9)。



Scheme 3-9

一方、ベンズアルデヒドからフェニルアセチレンへの変換はすでに報告されており(Scheme 3-10)、その方法を適用すれば、シントリエチニルトリブチセン**26**はシントリホルミルトリブチセン**25**から2段階で合成することが可能と期待される^{6a, b)}。**26**は合成中間体としても有用だろう。



Scheme 3-10

実際に**26**を合成する前に、予備実験として、シンジエチニルトリブチセン**21**の合成を試みることにした。ホルミル誘導体からエチニル誘導体への官能基変換は、以下のようにジプロモスチレンを経由して2段階の反応で行える。まずジプロモスチレン誘導体の合成の条件を検討した。

条件1

亜鉛粉末(2等量)、トリフェニルホスフィン(4等量)、四臭化炭素(2等量)を塩化メチレン中室温で24時間攪拌した後アルデヒドを加える。

条件2

トリフェニルホスフィン(8等量)、四臭化炭素(4等量)を塩化メチレン中0℃で20分間攪拌した後アルデヒドを加える。

条件3

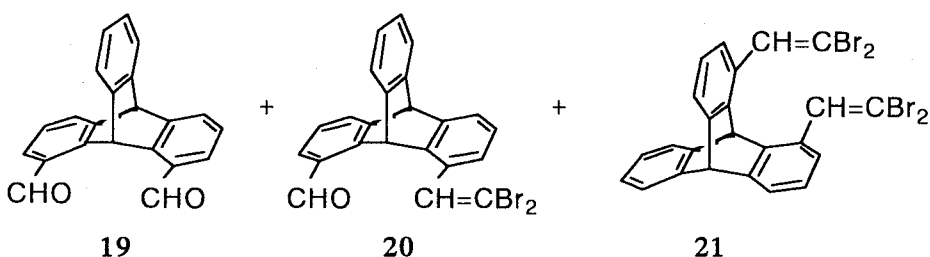
トリフェニルホスフィン(8等量)、四臭化炭素(4等量)を塩化メチレン中0℃で5分間攪拌した後アルデヒドを加える。

条件4

トリフェニルホスフィン(8等量)、アルデヒドを塩化メチレン中0℃で30分間攪拌した後四臭化炭素(4等量)を加える。

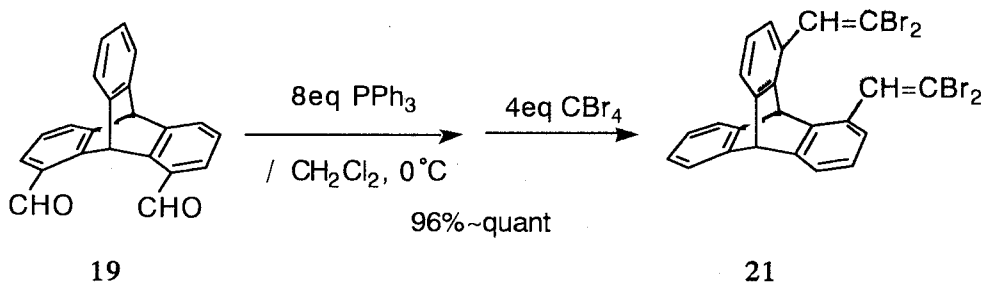
これらの条件での収率をTable3-2に示す。

Table3-2 Transformation of **19** to dibromoethenyltritycene **21**



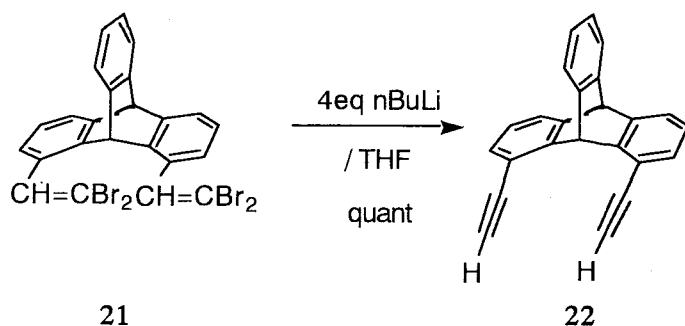
condition	yield (%)		
	19	20	21
1	quant	0	0
2	80	13	trace
3	20	40	30
4	trace	trace	96

目的化合物**21**は条件4で高収率で得られたので以下この条件を適用した。



Scheme 3-11

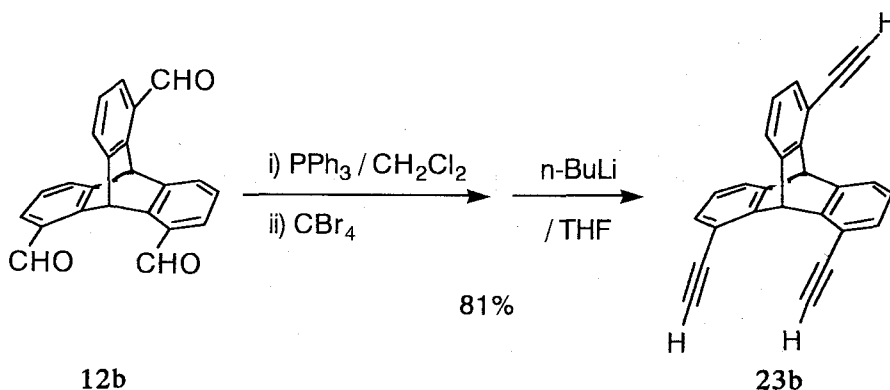
この様にして得られたビスジブロモエテン体**21**にTHF中4等量のn-BuLiを-78度で反応させ、希塩酸で加水分解すると、1,8-ジエチニルトリプチセンが定量的に得られた。



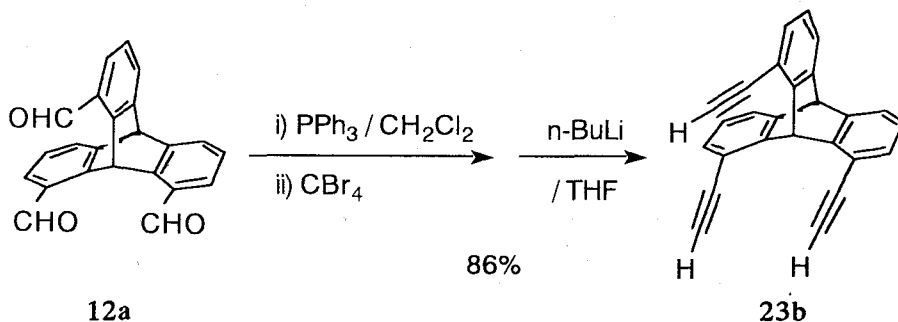
Scheme 3-12

1,8-ジエチニル体は結晶性が悪いので、塩化メチレンの溶液にしてヘキサンを加え、エバポレーターで濃縮乾固したところ、500%の収率の白色粉末が得られた。この白色粉末のプロトンNMRは大量のヘキサンのシグナルを示し結晶格子中への包接を示唆している。しかしこのヘキサンは、1mmHg程度の真空ポンプで減圧にすると比較的容易に除去されたのでかなり弱い包接のようである。

トリエチニル体は、ジエチニルトリプチセンの合成と同じ方法で行った。アンチトリエチニル体**23b**はジプロモエチニル誘導体を経てホルミル体**12b**から81%の収率で得られた。シントリエチニル体**23a**はホルミル体**12a**から86%の収率で得られた。



Scheme 3-13



Scheme 3-14

[3-6] トリス(ヒドロキシメチル)、トリス(クロロメチル)、トリホルミル及びトリエチニルトリプチセンのスペクトルの性質

以上、幾つかの新しいシントリ置換トリプチセンを合成した。置換基間の距離は約4.5Åであり、これらの側鎖は概して短いので置換基間の相互作用がスペクト的に強く現れるのは期待できないが、既知のトリ置換体も含めて若干コメントしたい。

IRスペクトル

トリス(ヒドロキシメチル)体**10**のKBr中でのIRスペクトルは 3240 cm^{-1} にブロードな水酸基の吸収を示し、これは水素結合の存在を示唆している。一般に分子内、分子間水素結合の識別は四塩化炭素などの無極性溶媒中で濃度変化させたスペクトルから情報が得られる。**10**においても溶液でのスペクトルが必要であるが無極性溶媒に難溶のため測定できなかった。この難溶性

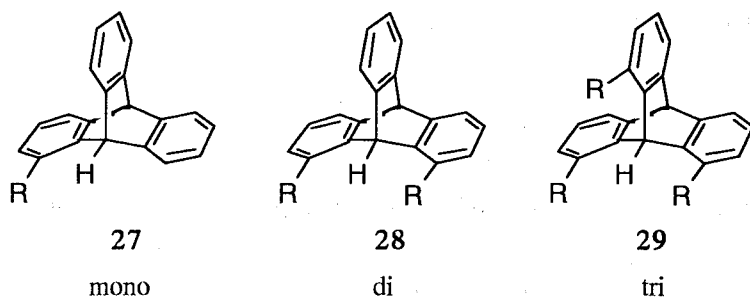
は分子間水素結合の存在を示唆している。

NMRスペクトル

この章で合成したトリプチセンの置換基側の橋頭位の水素のケミカルシフトをTable 3-3に示す。

Table 3-3 Chemical shifts of syn-side ring junction proton

R	chemical shift (ppm)		
	mono	di	tri
H	5.4	5.4	5.4
CH ₃	5.5	5.9	6.2
CH ₂ OH	-	6.0	6.57(DMSO-d ₆)
CH ₂ Cl	-	6.2	6.6
Cl	5.9	6.4	6.9
CO ₂ Me	7.2	7.9	8.6
CHO	-	7.9	8.6
CH=CBr ₂	-	5.63	5.63
C≡CH	-	6.5	6.9



トリフェニルメタンの橋頭位の水素は、置換基による異方性効果と、立体圧縮の効果を受け、通常置換基の数が増えるに従い、低磁場へと水素のケミカルシフトは変化する。立体圧縮のみの効果が橋頭位の水素のケミカルシフトに影響を及ぼすメチル誘導体、クロロメチル誘導体では、置換基が1つ増えるごとに0.4 ppm程度の低磁場シフトが観測された。クロロ置換体では、0.5 ppmと若干ケミカルシフト移動量が大きい。これはクロロ基の誘起効果の寄与があると考えられる。一方、異方性効果の大きいカルボニル基を持つメトキシカルボニル誘導体やホルミル誘導体では、置換基が1つ増えるごとにプロトンのケミカルシフトが、約0.7 ppm低磁場シフトしている。

エチニル体は三重結合による異方性効果が期待される系であるが、エチニル基が一つ増えると、橋頭位のプロトンのケミカルシフトは0.4 ppm低磁場シフトし、その挙動はクロロ体のものに近い。即ち、この橋頭位のプロトンはエチニル基の低磁場方向への異方性効果を受けている。

エチニル体のアセチレン水素はジおよびトリ置換体とも2.44 ppmに観測され、フェニルアセチレンより約0.3 ppm低磁場にあるがエチニル基の数による変化はない。

またエチニル基のカーボンNMRはジ置換体で80.3と81.2 ppm、トリ置換体で82.3と83.1 ppmとトリ置換体の方が低磁場に観測され、三重結合の π 電子雲間のある程度の相互作用を示唆している。

これに対しジブromoエチニル体ではジおよびトリ置換体とも同じケミカルシフトで母体の値に近い。これはコンフォメーションが関わる複雑な異方性効果の存在を示唆しているのだろう。

3 章実験項

1,8,13-Trimethoxycarbonyltryptcene3の合成

50mlの四塩化炭素にDimethoxycarbonyl-methyltryptcene 3.84g(10mmol)、N-ブロモスクシイミド2.67g(15mmol)、触媒量のビスアゾイソブチロニトリル50mgを加え4時加熱環流した。沈殿物をろ別し溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル30g)で精製した。過塩素酸銀4.14g(20mmol)、得られたブロモ化物の混合物をアセトン100mlと水5mlに加え、室温で6時間攪拌した。沈殿をろ別した後、Jones'試薬をスポイトで少しずつ加えていった。このとき溶液の色が茶褐色になるように調整しながら試薬を加えていった。展開溶媒を塩化メチレンにしたTLCで原料以外のスポットがすべて原点にあるようになったら、未反応の試薬をつぶすため2-プロパノールを加えた。緑色の沈殿をろ別後、反応溶液に水を500ml加え、塩化メチレン(100ml×3)で抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、メタノール200mlと硫酸10mlを加え3時間加熱環流した。溶媒が半分になるまで減圧留去し、水200mlを加えた後塩化メチレン(100ml×3)で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去し、残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル70g)を用い分離精製した。42%の収率でシントリエステル体3を得た。

白色結晶

M.p. : 280.3~281.7°C (lit. 287~289°C)

60MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 8.69 (1H, s), 7.57~7.07 (9H, m), 5.53 (1H, s), 4.05 (1H, s) / ppm

1,8,13-Tris(hydroxymethyl)tryptcene10aの合成

無水THF10 mlを入れ、水素化アルミニウムリチウム(228 mg, 6 mmol)を懸濁し氷冷した。そこへトリプチセン3(856 mg, 2 mmol)のTHF溶液10 mlをシリンジで5分かけて加え、一晚攪拌した。スポイトで水をゆっくりと、溶液が白濁するまで加えた。カラムクロマトグラフィ(シリカゲル20 g)に反応液のまま吸着し、メタノールで抽出した。溶媒を減圧留去後白色粉末621 mg(91%)を得た。

白色粉末(メタノール-ベンゼンから再結晶)

M.p. 350.0~360.0°C

MASS (EI) m/z : 344([M]⁺)

270MHz ^1H -NMR (DMSO- d_6 , TMS) δ : 7.33 (3H, dd, $J=6.60$, 0.66Hz), 6.98~6.90 (6H, m), 6.57 (1H, s), 5.60 (1H, s), 5.19 (3H, t, $J=5.28\text{Hz}$), 4.86 (6H, d, $J=5.28\text{Hz}$) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , TMS) δ : 146.07, 142.82, 136.40, 124.33, 124.20, 122.41, 61.13, 53.01, 41.02 / ppm

E. Anal. $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_3$

Found: C, 80.21; H, 5.85; O, 13.94

Calcd: C, 80.19; H, 5.92

1,8,13-Tris(chloromethyl)triptycene11aの合成

還流冷却管をつけた50 mlのナスフラスコ中、トリプチセン**10a** 334mg(1mmol)を THF 20 mlに懸濁し、そこへ塩化チオニル0.3ml (約6 mmol)、ピリジン0.3ml (約4 mmol)を加え、3時間加熱還流した。茶色に変色した反応混合物から溶媒を減圧留去し、残さを短いカラムクロマトグラフィ(シリカゲル30 g)にかけ、ベンゼンで溶出する。白色の結晶368 mg(収率92%)を得た。

無色針状結晶(ベンゼンから再結晶)

M.p.: 210℃付近で茶色く変色

MASS (EI) m/z : 400.4 ($[\text{M}]^+$)

270MHz ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 7.38-7.34 (m, 3H), 7.01-6.97 (m, 6H), 6.56 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 4.03 (s, 6H) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 146.44, 142.76, 132.21, 128.81, 125.76, 124.47, 54.58, 43.99, 42.39 / ppm

E. Anal. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}_3$

Found: C, 68.97; H, 4.36; Cl, 26.41

Calcd: C, 69.28; H, 4.04; Cl, 26.67

1,8,13-Trifolmyltriptycene12aの合成

トリプチセン**10a** 632 mg(1.84 mmol)の塩化メチレン溶液50 mlを、PCC2.98 g(13.8 mmol)とセライト10 gの塩化メチレン懸濁液にゆっくり加えた。30分攪拌した後、溶液をデカンテーションし、残った固体から、生成物を塩化メチレンで抽出し、先の溶液とあわせて、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル50g)に通して、精製をした。

白色の固体を155mg(70%)を得た。

M.p. 237.5~238.5°C

MASS (EI) m/z : 338.1([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 10.44(3H, s), 8.69 (1H, s), 7.57 (3H, d, J=7.92Hz), 7.52 (3H, d, J=7.20Hz), 7.07 (3H, t, J=7.92Hz), 5.53 (1H, s) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 192.55, 146.73, 144.72, 127.86, 126.97, 126.92, 125.19, 54.23, 52.02

E. Anal. C₂₃H₁₄O₃

Calcd: C, 81.64; H, 4.17; O, 14.19

Found: C, 81.58; H, 4.20

1,8,16-Trifolmyltriptycene12bの合成

トリプチセン**10b** 632 mg(1.84 mmol)の塩化メチレン溶液50 mlを、PCC2.98 g(13.8 mmol)とセライト10 gの塩化メチレン懸濁液にゆっくり加えた。30分攪拌した後、溶液をデカンテーションし、残った固体から、生成物を塩化メチレンで抽出し、先の溶液とあわせて、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル50g)に通して、精製をした。白色の固体を435mg(70%)を得た。

M.p. 248.3~249.3°C

MASS (EI) m/z : 338.1([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 10.40(2H, s), 10.38(1H, s), 8.01 (1H, s), 7.70 (1H, d, J=7.20Hz), 7.65 (1H, d, J=7.92Hz), 7.61 (4H, d, J=7.92Hz), 7.08 (1H, t, J=7.56Hz), 7.07 (1H, t, J=7.56Hz), 6.95 (1H, s) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 192.56, 147.40, 146.38, 146.05, 145.94, 129.14, 138.15, 127.10, 126.73, 125.40, 125.20, 125.06, 52.02, 46.75 / ppm

E. Anal. C₂₃H₁₄O₃

Calcd : C, 81.64; H, 4.17; O, 14.19

Found : C, 81.62; H, 4.18

1,8-Diethynyltriptycene22の合成

窒素雰囲気下塩化メチレン5 mlに1,8-ジホルミルトリプチセン31mg(0.1mmol)、トリフェニルホスフィンを加え、氷冷し30分攪拌した。そこへ、四臭化炭素をゆっくり加えた後、30分攪拌した。固形物をろ別した後、溶媒を留去後、カラムクロマト

グラフィ(シリカゲル10g)で精製して、ジブロモエテニル体を得た。窒素雰囲気下ジブロモエテニル体のTHF溶液10mlをドライアイス-エタノール浴で冷却し、1.5mol/lのn-BuLiヘキサン溶液8mlを加えた。1時間攪拌後、2規定の塩酸水溶液を加え、反応溶液を酸性とし、ベンゼンで抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル10g)で精製した。白色の固体(172mg)としてトリエチニル体を86%の収率で得た。

白色結晶(ベンゼン-ヘキサンより再結晶)

M.p.184.3~185.3°C

MASS (EI) m/z : 302.2 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.51~7.48 (1H, m), 7.38~7.37 (1H, m), 7.33 (2H, d, J=7.60Hz), 7.14 (2H, dd, J=7.60, 1.32Hz), 7.20~6.99 (2H, m), 6.93 (2H, t, J=7.60Hz), 6.50 (1H, s), 5.41 (1H, s), 3.34 (2H, s) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 147.2, 145.6, 145.0, 143.9, 128.9, 125.5, 124.9, 123.6, 117.9, 81.2, 54.1, 49.5 / ppm

E. Anal. C₂₄H₁₄

Calcd : C, 95.33; H, 4.67

Found : C, 95.30; H, 4.90

1,8,13-Triethynyltritycene**23a**の合成

塩化メチレン30mlにトリホルミル体**12a** 180 mg(0.53 mmol)、トリフェニルホスフィン2511 mg(9.5 mmol)を加え、氷冷し30分攪拌した。そこへ、四臭化炭素1580 mg(4.77 mmol)をゆっくり加えた後、30分攪拌した。固形物をろ別した後、溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル10g)で精製して、ジブロモエテニル体を得た。窒素雰囲気下ジブロモエテニル体のTHF溶液10mlをドライアイス-エタノール浴で冷却し、1.5mol/lのn-BuLiヘキサン溶液8mlを加えた。1時間攪拌後、2規定の塩酸水溶液を加え、反応溶液を酸性とし、ベンゼンで抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル10g)で精製した。白色の固体(172mg)としてトリエチニル体を86%の収率で得た。

白色結晶(ベンゼン-ヘキサンより再結晶)

M.p. : 220°C

MASS (EI) m/z : 325.7 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.34 (3H, d, J=7.92Hz), 7.15 (3H, d, J=7.92,

0.99Hz), 6.94 (3H, t, $J=7.92\text{Hz}$), 6.50 (1H, s), 5.41 (1H, s), 3.34 (3H,s) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 147.2, 145.6, 145.0, 143.9, 128.9, 125.5, 124.9, 123.6, 117.9, 81.2, 54.1, 49.5 / ppm

E. Anal. $\text{C}_{24}\text{H}_{14}$

Calcd : C, 94.30; H,4.29

Found : C, 95.68; H,4.32

1,8,16-Triethynyltritycene**23b**の合成

塩化メチレン30mlにトリホルミル体**12b** 101 mg(0.3 mmol)、トリフェニルホスフィン865 mg(3.3 mmol)を加え、氷冷し30分攪拌した。そこへ、四臭化炭素598 mg(108 mmol)をゆっくり加えた後、30分攪拌した。固形物をろ別した後、溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル10g)で精製して、ジブロモエチニル体を得た。窒素雰囲気下ジブロモエチニル体のTHF溶液10mlをドライアイス-エタノール浴で冷却し、1.5mol/lの*n*-BuLiヘキサン溶液8mlを加えた。1時間攪拌後2規定の塩酸水溶液を加え、反応溶液を酸性とし、ベンゼンで抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル10g)で精製した。白色の固体(98mg)としてトリエチニル体を81%の収率で得た。

白色結晶(ベンゼン-ヘキサンより再結晶)

M.p. : 213.5~214.5°C

MASS (EI) m/z : 325.7 ($[\text{M}]^+$)

270MHz ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 7.47 (1H, dd, $J=7.59$, 0.99Hz), 7.39(2H, dd, $J=7.59$, 0.99Hz), 7.17 (3H, dd, $J=7.59$, 0.99Hz), 6.95 (1H, t, $J=7.59\text{Hz}$), 6.95(2H, t, $J=7.59\text{Hz}$), 6.50 (1H, s), 5.92 (1H, s), 3.35 (3H, s) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 147.1, 146.3, 128.9, 128.2, 125.1, 124.9, 117.9, 117.4, 81.1, 80.9, 80.3, 51.7, 49.5 / ppm

E. Anal. $\text{C}_{24}\text{H}_{14}$

Calcd : C, 95.63; H, 4.37

Found : C, 95.68; H,4.32

3 章文献

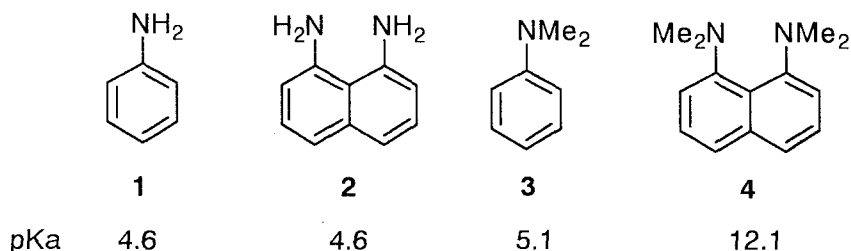
- 1) S. Fioravanti, M.A. Loreto, L. Pellacani, P.A. Tardella, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 5877.
- 2) M.E. Rogers, B.A. Averill, *J. Org. Chem.*, **1988**, 51, 3308.
- 3) 新実験化学講座, 酸化還元, 丸善, **1978**, 15, 150.
- 4) Y. Nakai, K. Inoue, G. Yamamoto, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 2923.
- 5) 有機実験の手引き, **1990**, 3, 35.
- 6a) 有機実験の手引き, **1990**, 3, 88.
- b) E.J. Corey, P.L. Futch, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 3769.

第4章 1,8,13-トリアミノトリプチセンの合成と性質

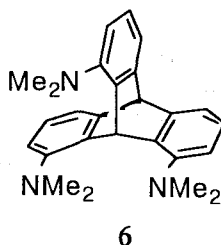
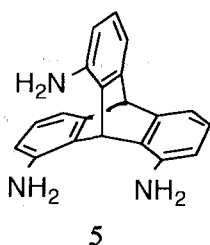
[4-1] 序

アニリン**1**は塩基性の芳香族アミン($pK_a=4.6$)であり、医薬や染料などの重要な原料である。アニリンの反応においては求電子試剤との窒素上での反応とベンゼン環のオルト、パラ位での反応に大別されるが、いずれにおいても窒素原子上の孤立電子対が重要な役割を果たしている。従って複数のアミノ基を持つ芳香族ポリアミンにおいては相互の位置関係に応じてモノアミンにない特異な性質も期待されるようになる。

そのような一例は1,8-ジアミノナフタレン**2**や、その類縁体である。ジアミン**2**の塩基性は**1**とほぼ同じであるが、ビスジメチルアミノ体**4**にすると塩基性が非常に強くなり($pK_a=12.1$)、ジメチルアミノベンゼン($pK_a=5.1$)の実に約1000倍の強さである。この塩基性は脂肪族第三級アミン($pK_a\sim 10$)に比べても約1000倍の強さである^{1a)}。この現象を引き起こす原因は2つある。一つは、**2**のアミノ基間の距離が2.4 Åとかなり近いので、かさ高いジメチルアミノ基にするとメチル基間や孤立電子対間の反発が強くなり系全体に大きな歪みがかかる。2つめは、この状態にモノプロトン化すると、プロトンは強いN-H-Nの水素結合を形成して、両窒素原子間に位置し歪みもかなり解消される。即ち、**4**はプロトンと強く結合して高い塩基性を示すことになることから「プロトンスポンジ」とも呼ばれている。この様な**4**の特異な電子性質から類似の構造的特性を持つポリアミン類が種々合成されている^{1b)}。



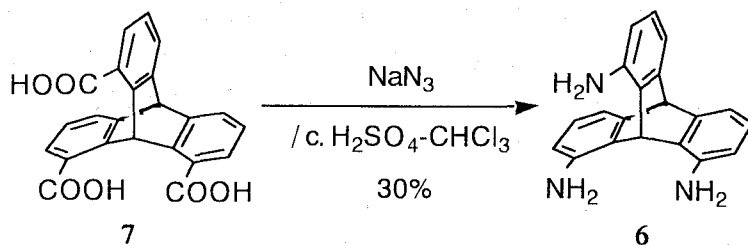
1,8,13-トリアミノトリプチセン**5**は3つのアミノ基が一辺約4 Åの正三角形の頂点に垂直に結合する特異な構造を有しているがその構造は全く知られていなかった。**5**のアミノ基間の距離は**2**よりかなり大きいので、ジメチルアミノ基に変換してもプロトンスポンジとしての性質は弱いと予測されるが、イオン半径のより大きいカチオンに対する配位能力が期待される。さらにアミノ基の反応性を利用すれば種々の側鎖を導入できることになり、**5**を基本骨格とする機能性分子への有用な合成中間体となり得ると期待される。



[4 - 2] 1,8,13-トリアミノトリプチセンの合成

先にトリエステル体の新しい合成を記したが、なお多段階で大量の試剤を得るのは容易ではないのでアミノ基への変換ではできるだけ短い段階でしかも高収率の方法が望ましい。この点、最も短段階の方法はカルボン酸のSchmidt転位であるが、反応条件は強酸性で収率もCurtius転位より一般に低い。Curtius転位は酸塩化物からは一般に好収率で進行する。酸塩化物はカルボン酸に過剰の塩化チオニルなどを作用させれば定量的に進行し、過剰の試薬と溶媒を留去しただけで次の反応に適用できる。Hofmann転位は、トリアミドが高収率で得られれば特に問題はないと予想されるが、トリスエステルからトリアミドの高収率での生成と単離精製（カラムクロマトグラフは使用し難い）に難点が予想される。Lossen転位もトリヒドロキサム酸への変換、精製に難点が考えられる。そこでSchmidt反応とCurtius転位について検討した。

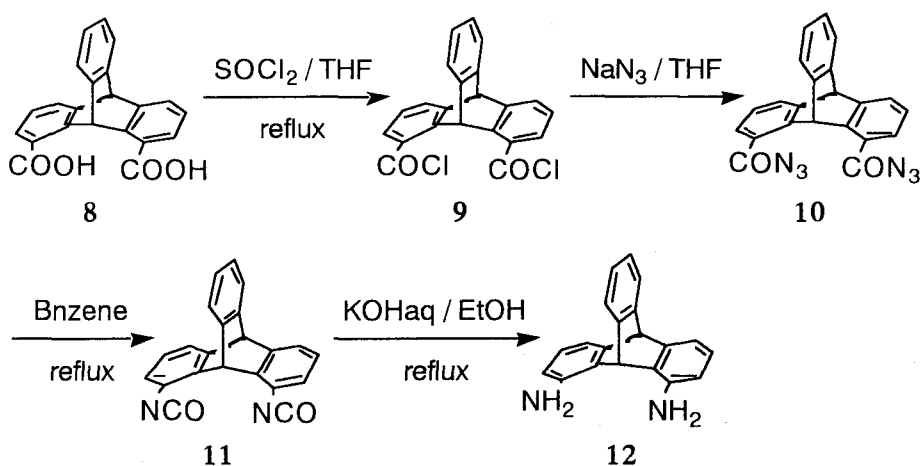
先ずSchmidt反応であるが、トリカルボン酸と濃硫酸の二層系で、室温攪拌下ナトリウムアジドを加え時間攪拌を続けるとトリアミノ体 $\mathbf{9}$ が30%の収率で得られた (Scheme 4-1)。



Scheme 4-1

満足すべき収率とはいえないので反応条件を若干検討したが、収率の向上は見られなかった。

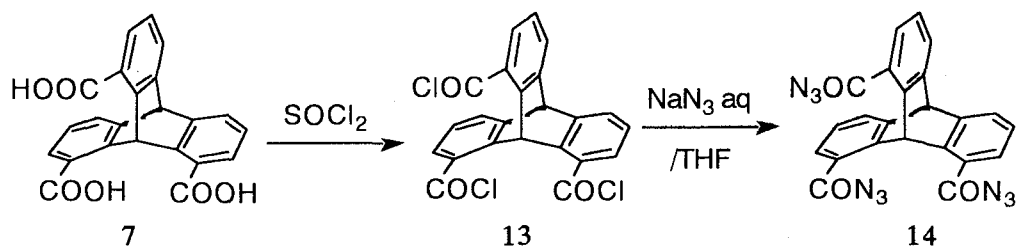
Curtius転位については既にNakagawaらがトリプチセンジカルボン酸 $\mathbf{8}$ から1,8-ジアミノトリプチセンの合成に利用しており、4段階の反応ながら全収率90%の好収率で $\mathbf{2}$ を得ている (Scheme 4-2)²⁾。

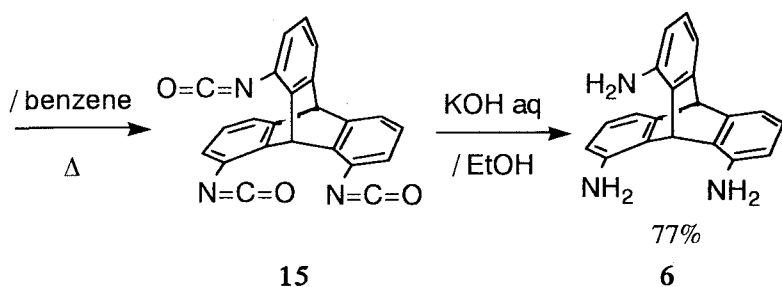


Scheme 4-2

従ってCurtius転位法はトリカルボン酸にも適用できると期待される。トリカルボン酸のトリ酸塩化物への変換はAverillらが既に検討しており問題はない³⁾。

トリエステルをメタノール中水酸化カリウムと加熱して加水分解し、溶液を酸性にすると、トリカルボン酸7が白色固体として95%の高収率で得られた。以下の各段階は中間体の安定性が乏しいので精製することなく連続的に行った。このトリカルボン酸の粗結晶を過剰の塩化チオニルとともに12時間加熱還流したのち未反応の塩化チオニルを減圧留去した。油状残さをTHF溶液としたのち、氷冷下アジ化ナトリウムの水溶液を加えた。氷冷下24時間攪拌後トリスアシルアジド14を酢酸エチルで抽出し、溶媒を減圧留去後ベンゼン中で加熱しアシルアジドの転位反応を行った。2時間ほどで窒素ガスの発生が終了するが、4時間後ベンゼンを減圧留去した。粗トリイソシアナート を30%水酸化カリウム水溶液を含むエタノール中で加熱すると炭酸ガスの発生があり、生成物を酢酸エチルで抽出ついでシリカゲルのカラムクロマトグラフィで分離すると、目的のトリアミン5が77%の収率で薄褐色の固体 (mp 240℃) として得られた(Scheme 4-3)。





Scheme 4-3

[4 - 3] 1,8,13-トリアミノトリプチセンの性質

マスペクトルよりトリアミンの分子イオンピークを得ている。しかし元素分析では水1分子を含んだ組成式であり、IRスペクトルからは1級アミンに特徴的な3000 cm^{-1} 付近の2本の強い吸収は観測されず、ブロードな1本の吸収であることがわかった。

シン-トリアミノトリプチセン5は非常に対称性が高く、合成されたトリアミノ体のプロトンNMRスペクトルは芳香環の部分は簡単な3スピン系である。しかし化学シフトが近いため、一次解析が困難である。従ってシミュレーションを行って化学シフトの帰属を行った(Fig. 4-1)⁴⁾。

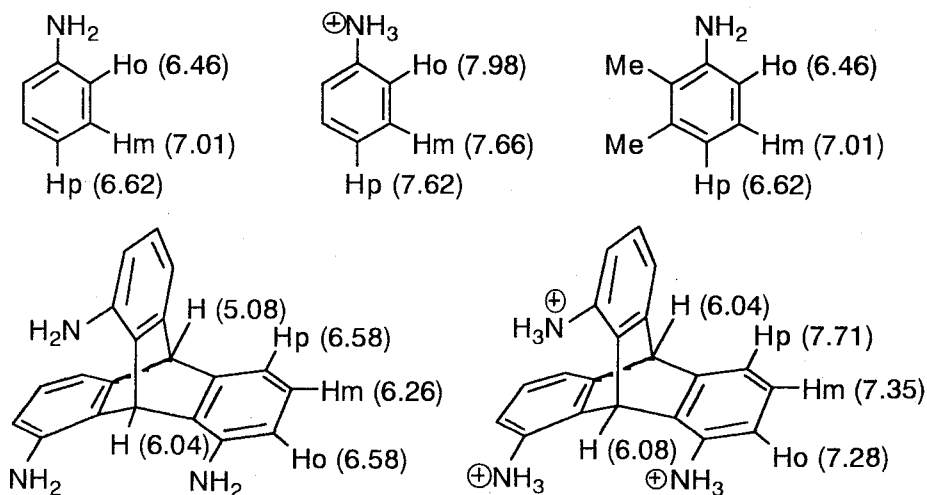


Fig. 4-1

アニリンのベンゼン環の化学シフトはオルト位6.46 ppm、メタ位7.01 ppm、パラ位6.62 ppmであり、1,2-ジメチルアニリンではアミノ基に対しオルト位6.55 ppm、メタ位6.60 ppm、パラ位6.58 ppmという化学シフトでアニリンのアンモニウム塩と比較すると、最大1.5 ppm低磁場シフトしていることが分かる。トリアミノ体6をトリフルオロ酢酸中NMRを測定すると最大1.2 ppm低磁場シフトしていることが分かっ

た。(Fig. 4-2)。これはアニリンのアンモニウム塩のスペクトル(オルト位7.98 ppm、メタ位7.66 ppm、パラ位7.60 ppm)と比較すると、0.2 ppm程高磁場シフトしており、傾向としては、アミン-アンモニウム塩の高磁場シフトの度合いと変わらなかった。

UV吸収スペクトル(Fig. 4-3)ではトリアミノ体で含水アセトニトリル中294 nm ($\epsilon=3800$)、224 nm ($\epsilon=45700$)で、トリアンモニウム体で276 nm ($\epsilon=1400$)、269 nm ($\epsilon=1000$)、213 nm ($\epsilon=50100$)であった。一方アニリンでは、エタノール中280 nm ($\epsilon=1400$)、230nm ($\epsilon=8600$)、アンモニウム塩は254 nm ($\epsilon=200$)、203nm ($\epsilon=7500$)で、トリアミノ体5の方が約15 nm長波長に吸収を持つ。(Table 4-1)。

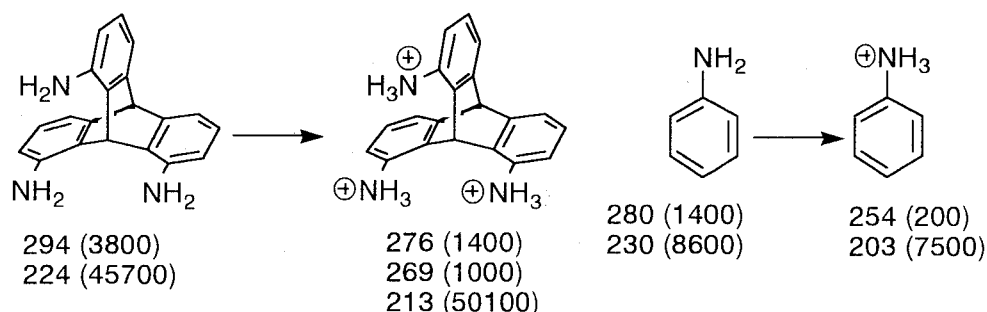
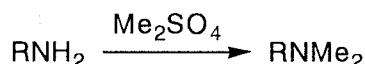
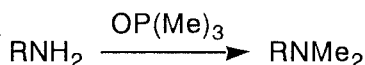
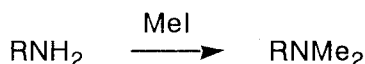


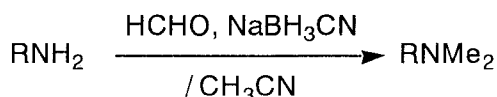
Table 4-1 Absorption maxima of amines and its ammonium salts (/nm (ϵ))

[4-4] アミノ基のメチル化

アミノ基のメチル化はヨウ化メチルによるメチル化や、リン酸トリメチルあるいは、硫酸ジメチル等の鉱酸のメチルエステルと高沸点溶媒中で加熱することによるメチル化が知られている。

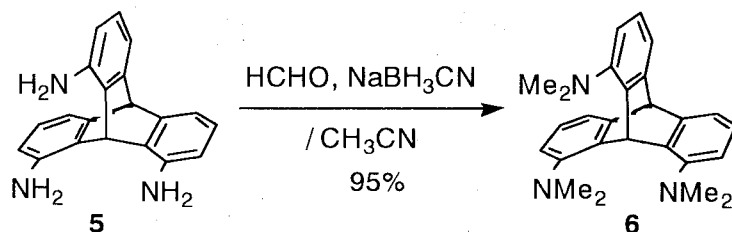


これらアルキル化剤との反応では、メチル化反応の不均化が起こり、モノメチルアミノ体、ジメチルアミノ体などの混合物を与える可能性がある。また高沸点溶媒中での加熱という激しい条件では副反応が起こる危険がある。そこで、ジメチル化の条件としてホルムアルデヒド、ナトリウムシアノボロハイドライドを用いる反応を使うことにした⁵⁾。



この反応は脂肪族アミン、芳香族アミンのどちらにも広範囲に適用でき、また、アミンの塩基性度の範囲 $\text{pK}_a=10.6$ (シクロヘキシルアミン)から2.47(m-ニトロアニリン)まで適応できる。反応は穏和な条件下で進行し、高収率で相当するジメチルア

ミノ体を与える。反応は次のように行った。室温下アセトニトリル中ホルマリン水溶液、ソジウムシアノボロハイドライドと共にトリプチセン5を攪拌する。反応が進行するにつれて、ジメチルアミノ化されたトリプチセンが、析出してくる。沈殿を集め洗浄すると、高収率で、トリス(ジメチルアミノ)トリプチセン6が得られた(Scheme 4-4)。



Scheme 4-4

[4-5] トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンの性質

トリス(ジメチルアミノ)体6とN,N-ジメチルアニリンとの中性状態と酸性状態のプロトンNMRを示した(Fig. 4-2)。

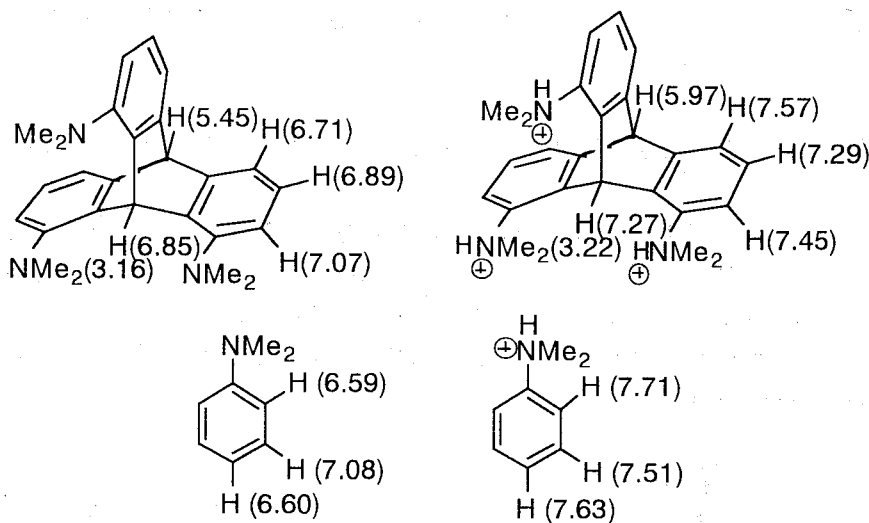
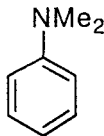
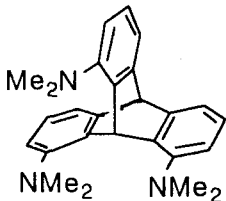


Fig. 4-3

ジメチルアニリンでは酸性条件下で、最大1 ppmの低磁場シフトで、トリプチセンの系では、最大0.9 ppmの低磁場シフトであった。

トリス(ジメチルアミノ)体6の吸収スペクトルはN,N-ジメチルアニリンに比べて特に顕著な変化は見られない(Table 4-2)。

Table 4-2 UV absorption of amines

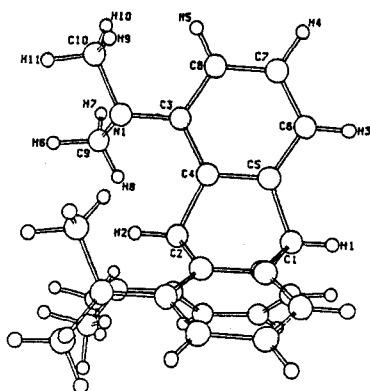
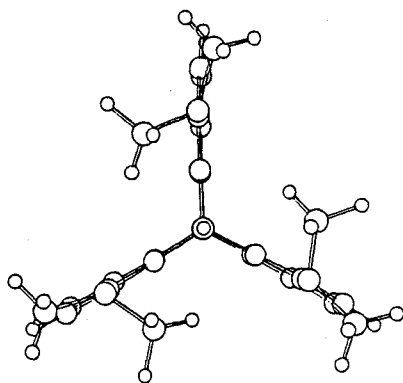
compound	wave length / nm (ϵ)
	245 (4.12) 296 (3.37)
	201 (4.26) 232 (4.02) 295 (3.21)

6のアミノ基の一つにプロトン付加した場合、その4級化したアミノ基は電子吸引性基となり吸収スペクトルにおいて分子内電荷移動(CT)が観測される可能性がある。この観測に成功すれば6のpKaに有効な情報を与えると予想され、注意深く滴定的に追跡したが、有意義な結果は得られなかった。この他にも今までのところ、プロトンに対する6の特徴的挙動は観測されていない。

[4 - 6] X線結晶解析によるトリス(ジメチルアミノ)トリプチセンの構造解析

トリアミノトリプチセン5は再結晶を試みても良好な単結晶を得ることはできなかったが、トリス(ジメチルアミノ)体6ではベンゼン-ジメチルホルムアミドからの再結晶で単結晶が得られたのでX線結晶構造解析を行った。

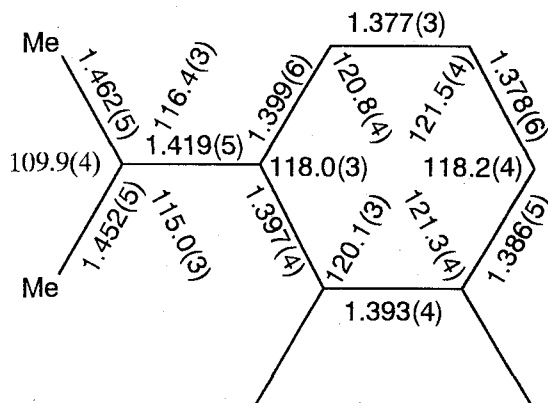
以下に結晶データ、測定データと共に最終的に得られた分子構造の各種データを示す(Table 4-3, Fig.4-3)。



Formula	:	$C_{26}H_{29}N_3$
Crystal System	:	rhombohedral
Space Group	:	$R_{3C}(h)$
Cell parameter	:	$a = 14.035 \text{ \AA}$
		$b = 14.035 \text{ \AA}$
		$c = 18.434 \text{ \AA}$
		$\alpha = 90.00^\circ$
Z value	:	$\beta = 90.00^\circ$
D_{calc}	:	$\gamma = 120.00^\circ$
$R(R_w)$	:	1.215
No. of Ref.	:	0.040(0.041)
		600

Table 4-3

シン側から見ると、置換基の向きに時計回りと、反時計回りの向きのねじれが見られる。この事から、個々のトリプチセンは結晶状態でキラルな分子として存在し、結晶格子中鏡像体同士が、1 : 1 の比率で交互に存在していることが分かる(Fig. 4-4)。N, N-ジメチルアニリンの誘導体の中で、構造解析が行われている化合物に2-ブロモ-4'-ジメチルアミノ-6-シアノスチルベンがある。この化合物の構造のジメチルアニリン部位のを以下に示す(Fig. 4-5)。



Bond lengths and angles of tris(dimethylamino)tritycene

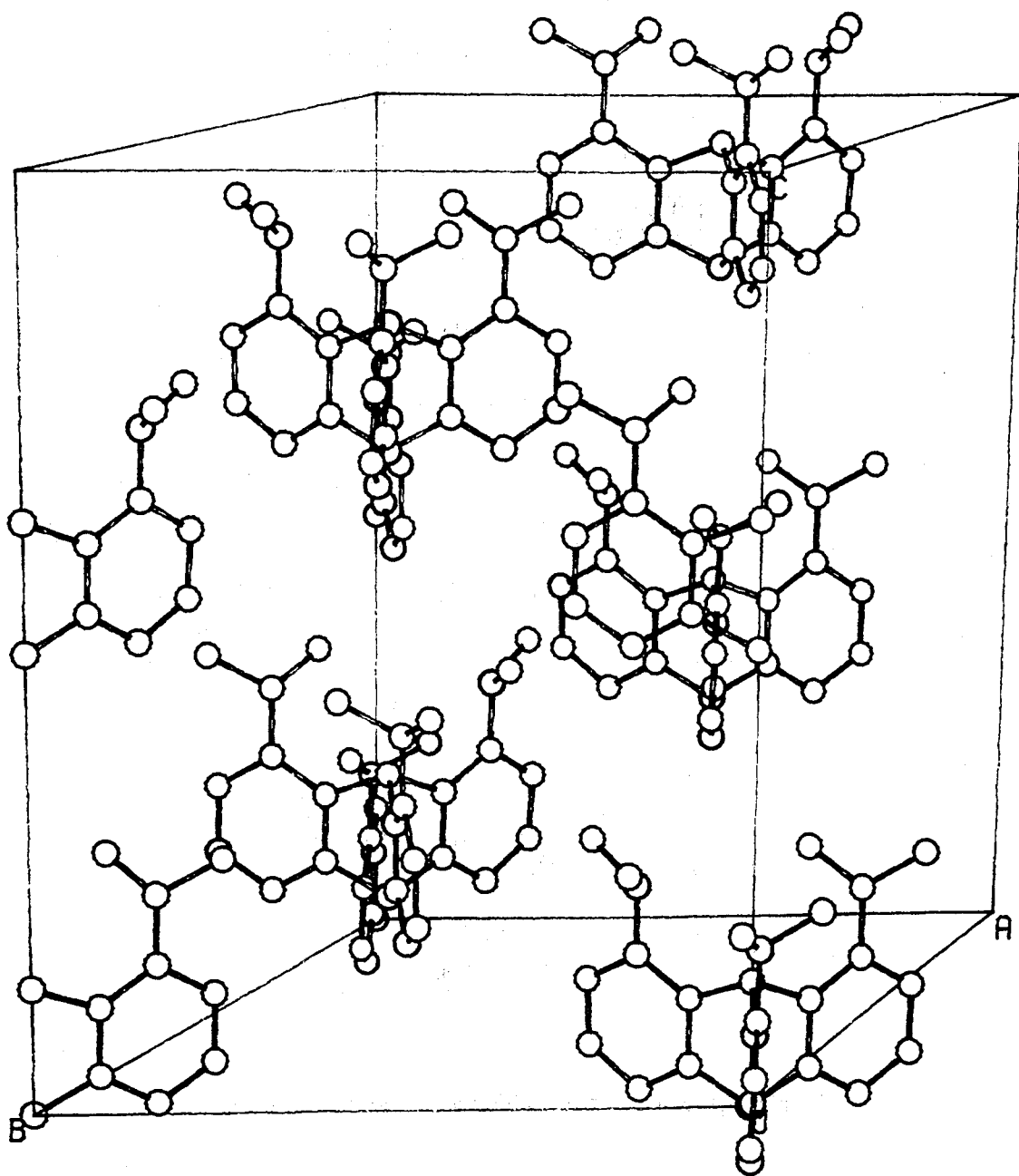


Fig. 4-4

16に対し、アミノ基間の立体反発が大きいジアミノナフタレン4では、C-N-C角度が平均114度と若干sp³混成型となるとともにsp²C-N結合も1.398 Åと長くなっている。

一方トリアミノトリプチセン6ではN,N間の非結合性距離4.55 Åとジアミノナフタレン4の2.56 Åに比べて相当離れている(Fig. 4-8)にもかかわらず、C-N-C角度の平均は114度と更にsp³混成型となり、sp²C-Nも1.414 Åと一層延びている。従って6のジメチルアミノ基のトリプチセンベンゼン環に対する共鳴効果はジメチルアミノアニリンの場合より小さくなっているだろう。

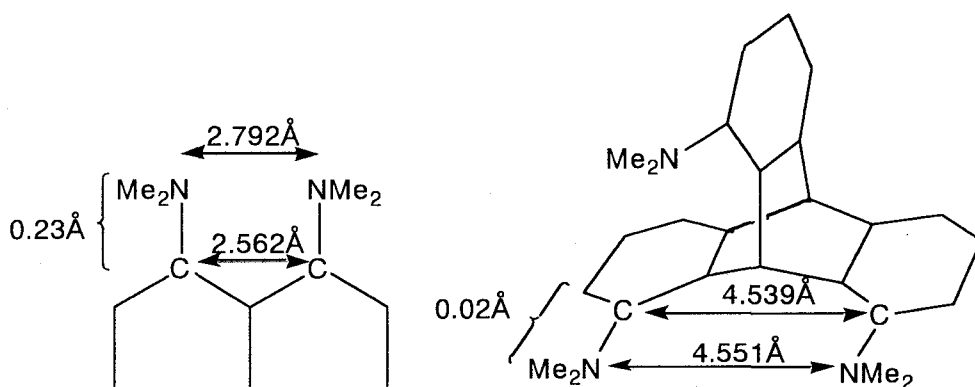


Fig. 4-8

[4-7] トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンの金属イオンに対する挙動

トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンは残念ながら、プロトンスポンジのような大きな塩基性を示さなかった。これはX線結晶構造解析から分かるように、置換基間が立体反発を起こすほど接近していないためである。しかしアミノ基の構造をみると、他のアニリン誘導体のアミノ基とは違い、アミノ基の窒素は、sp³型に近い電子構造をしている。従って、アニリン誘導体などではあまり知られていない金属錯体の配位子としての性質が期待される。

まず、リチウムイオンの影響を検討した。6の重クロロホルム溶液にNMR管中少しずつLiClO₄を加え、プロトンNMRの変化を追跡したところ、若干の変化は見られたものの特記すべきほどではないものであった。

ついで遷移金属イオンの影響についても定性的であるが、若干検討した。

現在、錯体化学の世界では、酵素活性部位が、3つのイミダゾール基が配位した金属部位にあることから、種々のアミノ配位型の金属錯体が合成され、その酵素モデルとしての触媒活性の研究が多くなされている。多くの配位子は、配位子自体堅固な骨格を有するものがあまり知られていず、錯形成後、触媒作用を検討する際に、

配位子自体が反応条件で壊れてしまい、触媒の効率があまり上がらないことが知られている。また、外部から加えられたエネルギーが配位子の分子運動として消費され、錯体の分解ならびにエネルギー効率の低下が知られている。このトリス(ジメチルアミノ)トリプチセンは、3つ置換基があるので、三座配位子としての性質が期待される。

トリプチセン骨格はその堅牢な構造から、酸化条件などの厳しい反応条件以外では、骨格の変化ならびの置換基の置換位置の変化は起こらない。そこでトリプチセンの配位子としての性質を若干検討した。

このトリス(ジメチルアミノ)トリプチセンは、3つ置換基があるので、三座配位子としての性質が期待される。トリプチセンのアミノ基といた位置関係を有する三座配位子にトリピリジン型の配位子あるいは、イミダゾール型配位子が知られている。

そこで、実際に金属と錯体を形成するかどうかを試してみた。

アミンと錯形成をするものに鉄に6つのアミンが配位したヘキサアミン鉄(II)塩等が知られているので、この錯体の合成方法に準じて錯体合成をすることにした。

トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンを濃塩酸にとかし、そこへ塩化第二鉄(FeCl_3)を加えた。塩化鉄を加えたとき針状の黄色い結晶が析出してきた。同様に塩化第一鉄(FeCl_2)を用いて行ったところ結晶は析出してこなかった。

次に、コバルトを用いて先と同様の反応を行った。コバルトは、塩化コバルトが知られているが、これは2価の塩で3価の塩にするには、2価の塩を水溶液とし、空気を溶液に吹き込んで、酸化し3価の塩とする。そこで、まずトリス(ジメチルアミノ)トリプチセンの塩酸溶液に塩化コバルトを加えた。液色は2価のコバルトの色の赤紫を呈したが、結晶は析出しなかった。次にその赤紫の溶液に空気を吹き込むと、液色が青色を呈し、針状結晶が析出してきた。

この結果から、トリプチセンと金属の間で錯体が形成されているかは別として、新しいトリプチセンの性質が示唆された。トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンは、2価の金属イオンに対し結晶化にくいようであるが、3価のイオンに対しては結晶が得られることが分かった。X線結晶構造解析で錯体の構造を明らかにしようと計画したが、良好な結晶を得ることはできなかった。今後更に検討する必要がある。

4 章実験項

1,8,13-triaminotriptycene5の合成

トリカルボン酸400mg(1.04mmol)を塩化チオニル20 mlに加え12時間加熱還流した。反応後残った塩化チオニルをエバポレーターで減圧留去した。反応残さにTHF 20 mlを加え氷冷した。アジ化ナトリウム200 mgを20mlの水に溶かし先の混合物に加えそのまま温度で24時間かくはんした。反応混合物を分液ろうとに加え、水を50 ml加え酢酸エチル(20ml×3)で抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後溶媒を減圧留去した。反応残さにベンゼン100 ml加え、4時間加熱還流した。加熱を始めると気体が発生するが2時間ほどで発生が終わった。ベンゼンを減圧留去し、水酸化カリウム8 g、水20 ml、エタノール100 mlを加え4時間加熱還流した。溶媒を半分になるまで減圧濃縮し、水を100 ml加え酢酸エチル(20ml×3)で抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒を減圧留去し残さを50 gのシリカゲルのカラムクロマトグラフィにかけ薄褐色の239 mg (収率77%)を得た。

白色粉末(メタノール-ベンゼンより再結晶)

M.p.:240℃で分解

MASS (EI) m/z : 299 ([M]⁺)

¹H-NMR (270MHz, DMSO-d₆, TMS) δ: 6.59 (3H, d, J=6.27 Hz), 6.58 (3H, d, J=6.27 Hz), 6.26 (3H, t, J=6.27 Hz), 6.04 (1H, s), 5.08 (1H, s), 3.39 (6H, br s) / ppm

¹³C-NMR (67.8 MHz, DMSO-d₆, TMS) δ:150.70, 145.56, 131.94, 127.98, 115.55, 115.11, 58.05, 37.89 / ppm

IR (KBr) ν : 3842, 3340, 1607, 1480, 1445, 1398, 1331, 1292, 1247, 1198, 1165, 1105, 999, 979 / cm⁻¹

E. Anal. C₂₀H₁₇N₃

Calcd : C, 80.24; H, 5.72; N, 14.04

Found : C, 75.34; H, 5.77; N,12.82 (水1分子含む)

1,8,13-Tris(dimethylamino)triptycene6の合成

トリプチセン(164 mg, 0.55 mmol)、NaBH₃CN(166 mg, 2.64 mmol)を無水アセトニトリル40 mlに溶かす。ホルマリン水溶液10 mlを加えて室温下で攪拌すると次第に白い結晶が析出してくる。結晶を炉別すると目的とするトリプチセンが95%の収率で得られる。

M.p. : 300℃(分解)

Mass(FAB) m/z : 384.1([M+H]⁺)

¹H-NMR (270MHz, DMSO-d₆, TMS) δ: 7.07 (3H, d, J=7.59Hz), 6.89 (3H, t, J=7.59Hz), 6.85 (1H, s), 6.71 (3H, d, J=7.59Hz), 5.45(1H, s), 3.16(18H, s) / ppm

¹³C-NMR (67.8 MHz, DMSO-d₆, TMS) δ:150.70, 145.56, 131.94, 127.98, 115.55, 115.11, 58.05, 37.89 / ppm

E. Anal. C₂₆H₂₉N₃

Calcd : C, 81.45; H, 7.62; N, 10.96

Found : C, 81.43; H, 7.64; N, 10.95

4章文献

- 1a) R.W. Alder, N.C. Goode, N. Miller, F. Hibbert, K.P.P. Hunte, H.J. Robbins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 89; b) F. Hibbert, K.P.P. Hunte, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, **1985**, 1983.
- 2) F. Ogura and M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, 46, 651.
- 3) M.E. Rogers and B.A. Averill, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3308.
- 4a) LAOCN5, L. Cassidei, O. Sciacovelli QCPE No.458.
b) A: T. Takagi, M. Tani, H. Fujiwara PC9801 version of LAOCN5 / HANDAI,
B: T. Takagi, M. Tani, Y. Ichimura, N. Shimizu, A. Kawamura, H. Fujiwara,
Y.Sasaki PC9801 version of PIC / HANDAI.
- 5) R.F. Borsch and A.I. Hassid, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 1673.

第5章 トリプチセン骨格を持ったポダンド類の合成とその性質

[5-1] 序

先の章で、トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンが、プロトンスポンジとしての性質を示さないことが分かった。この理由は、X線結晶構造解析から、置換基間距離が4.5 Åとナフタレンのペリ位に比べ2倍近く離れているため、分子全体に大きな歪みがかかっていないことによるものである。トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンが、プロトンのような小さなゲストに対しては、特異な親和性を示さなかったが、ゲストのイオン半径を大きくしていけば、適当な大きさのゲストに対しホスト-ゲスト錯形成により、イオン選択性が期待される。ホスト分子としてよく知られているものに、クラウンエーテルがある。種々の空孔の大きさのクラウンエーテルが知られているが、ここで、若干のクラウンエーテルの空孔直径を示す(Table 5-1)²⁾。

Table 5-1-1 Hole size of various crown ethers

ポリエーテル環	空孔直径 (Å)
14-クラウン-4	1.2 ~ 1.5
15-クラウン-5	1.7 ~ 2.2
18-クラウン-6	2.6 ~ 3.2
21-クラウン-7	3.4 ~ 4.3
24-クラウン-8	> 4

ここに示すよう、ジメチレンオキシ基が1つ増えるごとに、1 Å程度空孔の直径が大きくなっていくのがわかる。また、1価のイオンとしてアルカリ金属を例にとると各々のイオン半径は $\text{Li}^+=1.36$ 、 $\text{Na}^+=1.94$ 、 $\text{K}^+=2.66$ 、 $\text{Rb}^+=2.94$ 、 $\text{Cs}^+=3.34$ (単位はÅ) となっていることが知られている³⁾。

18-クラウン-6の空孔の大きさがカリウムイオンの直径とほぼ同じで、15-クラウン-5と12-クラウン-4は、それぞれナトリウムカチオン、リチウムカチオンに適した大きさの空孔を持っていることがわかる。従って、一般的にクラウンエーテルの作用はそれぞれ特定の金属イオンに対して特異的である。

中性ポリリガンドと金属イオンとのホスト-ゲスト錯体の安定性(Ks)を決めるのは次のような要素である。

1) binding sites : ホストのドナー原子の種類、数、配置、ゲスト金属イオンの種類、電荷。

2) トポロジー : ホストのない内孔の形、大きさ、コンフォメーション ; 単環式か複環式か、ゲスト金属イオンの形、大きさ。

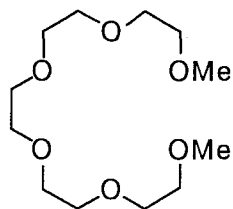
3) ホストの置換基：厚み、疎水性、電子効果。

4) 溶媒。

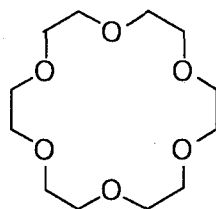
5) ゲストの対アニオン：イオンペアリングの強さ。

これらの中で、ゲスト取り込みの選択性という観点からみて最も重要な要素は、基本的には1)と2)である。まず1)について説明すると、一般的にエーテル酸素のようなhardなドナー原子を持つホストはhardな金属イオン(アルカリ金属イオン(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)), アルカリ土類金属イオン(Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})を好み、逆にN、Sのようなsoftなドナー原子を持つホストはsoftな金属イオン(遷移金属イオンや重金属イオン(Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} など))を好む。ドナー原子は $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ 型の配置(5員環キレート生成)が最もよい。またhardな金属イオンの場合、同じならば2価のイオンは1価のイオンより強く取り込まれるのが普通である。

次に2)については、ホストのbinding sitesが溶媒分子に置き替わって、ゲストにどの程度有効に配位することができるということが、形成される錯体の安定性を決める大きな因子である。よって、ホストのbinding sitesがゲストを包み込むように、しかも立体的によくfitするように配列できることが必要である。さらに取り込みにおいて選択性が発現されるためには、ホストがゲストをより完全に包み込み、しかも強固な構造であることが必要である。実際に、非環状のホスト1から単環式のホスト2、さらに複環式のホスト4へと移るにつれて、取り込みの強さも選択性も向上する。



1

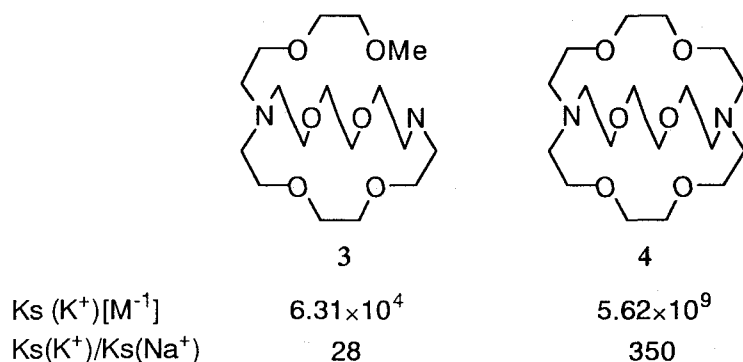


2

$\text{Ks}(\text{K}^+)[\text{M}^{-1}]$
 $\text{Ks}(\text{K}^+)/\text{Ks}(\text{Na}^+)$

1.58×10^2
4.8

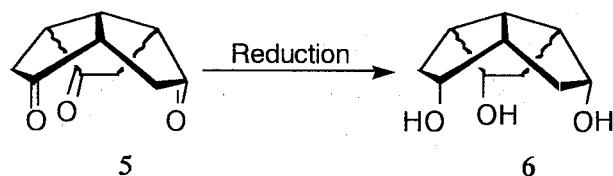
1.26×10^6
63



環状のポリエーテルが同じ長さの非環状ポリエーテルより優れた錯形成試薬であることは知られていたが次に示すような、非環状ホストのうち、7、8のような鎖状の腕がぶら下がったものをポダンド類といい、特に3本の腕の場合はトリポダンドという。

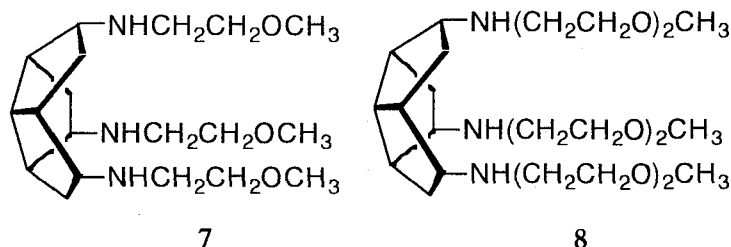
1991年にSerratosらはScheme 5-1に示すようなC3対称を持ちキラルな分子トリケトン5の構造を用い新規なホスト化合物を合成した⁴⁾。

彼らは、まず5のPerhydrotriquinacene骨格の部分のくぼみが適度なホストを組み立てる際の空孔として役に立つと考えた。しかもC3対称を持つためたやすく光学活性型ホストができ不斉な分子を選択的に認識する化合物となる可能性がある。5のカルボニル基を還元すると水素は立体障害の小さい側から付加し、エンドトリオール6が81%の収率で合成された(Scheme 5-1)。



Scheme 5-1

その水酸基に種々の置換基を導入することにより新しいトリポダント型化合物7、8を合成した。



しかしこれらの化合物はアルカリ金属に対し環状エーテルにみられたような良い選択性を示さなかった(Table 5-2)。

Table 5-2 Transport rates^{a)} of alkali-metal cations by hosts through an organic membrane

compound	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
7	4.7	4.2	3.7	2.1
8	2.7	1.9	1.2	1.0
18-Crown-6	1.3	3.7	21.5	10.5

a) in 10^8 mol h^{-1}

この化合物は、ホストとしての性質は優れたものではなかったが、ポダント類の中では、堅固な支持部を有する点で、興味深い化合物である。以前まで知られていたトリポダント類は、3本のポリエーテル鎖をつなぐ部分は全て窒素原子であった。多くの非環状ポリエーテルが環状ポリエーテルに比べて錯形成能が劣ることはよく知られている。これは、非環状型ホストが、環状型ホストに比べ、トポロジ的に不利な構造をしていることによる。トリポダント類も同様にトポロジ的に不利である。先のトリケトン誘導体によるトリポダントではポリエーテル鎖の支持部が堅固なため、トポロジ的に不利な部分が幾分解消されると期待されたが、実際はあまり改善されなかった。やはり、環状化合物と類似の配位能を持つ原子あるいは原子団では、非環状ポダント類の輸送能や選択性は劣るようである。しかし環状化合物に対する非環状化合物の利点を考えてみると、それは非環状化合物では、種々の原子あるいは原子団の挿入が比較的容易であるということである。この利点を活かしてポダント類のbinding sitesを適切に設計すれば、なお機能の向上が期待されるが、この点は今まで十分には検討されていない。そこで、堅固なトリプチセンを支持骨格として種々のbinding sitesをもつトリポダントを合成し、それらの機能を明らかにすることはなお意義のあることと考えられる。

トリケトン**5**の系では、期待される性質が観測されなかったが、トリプチセンの系では、置換基間の距離が異なることや、3つの置換基が平行に並ぶことから違った性質が期待される。しかし、トリス(ジメチルアミノ)トリプチセンの系では、アミノ基の作る空孔の中心に橋頭位の水素が飛び出しているため、空孔の深さがそれほど深くない。橋頭位のプロトンによる立体反発を避けるには、包接に関与するヘテロ原子とトリプチセン骨格との間に適当な長さのメチレン鎖を挿入するのが適当と考えられる。先に合成したトリス(ヒドロキシメチル)トリプチセン**9**やトリス(クロロメチル)トリプチセン**17**はメチレン基が1個挿入されたトリポダント類の有用な合成中間体と期待される。

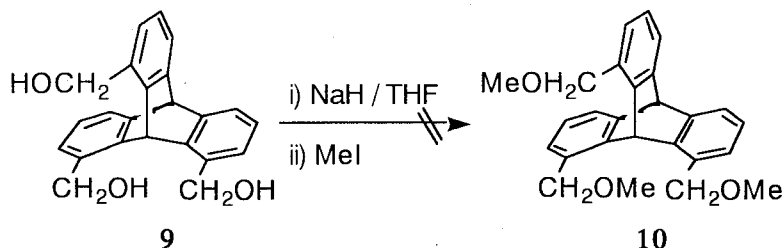
[5-2] ポリエーテル鎖を有するホストトリプチセンの合成

クロロメチル体**11**に種々の求核試剤を反応させて、ホストを合成することにした。ここで合成した化合物は、いずれもトリポダント型ホストと呼ばれるものに分類される。

まず、ポリエーテルで既知のクラウンエーテルやポダント類と比較するためにいくつかの鎖長の異なるエーテル類の合成を行った。

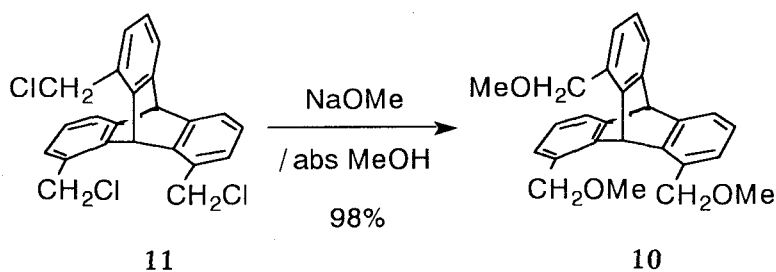
まず、メトキシメチル体**10**の合成を行った。この化合物は、クロロメチル体**11**にメトキシドを反応させることも可能であるが、クロロメチル体の前駆体であるヒドロキシメチル体**9**のトリアルコキシドを生成し、ヨウ化メチルでクウェンチする方法をまず検討した。

窒素雰囲気下、ヒドロキシメチル体**9**を無水THFに溶かし、氷冷し水素下ナトリウムをゆっくり加えてアルコキシドとし、そこへヨウ化メチルを加えて相当するメトキシメチル体**10**を得ようとしたが、ヒドロキシメチル体がアルコキシドになる際難溶性となり析出してしまいヨウ化メチルとスムーズに反応せず、大部分原料回収となった(Scheme 5-2)。



Scheme 5-2

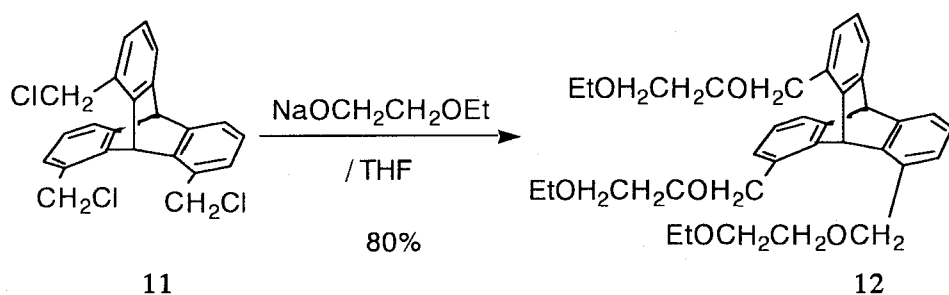
そこでクロロメチル体**11**にメトキシドを作用させてメトキシメチル体**10**とすることにした。この方法の利点は、種々の側鎖をトリプチセンに導入する際、トリプチセン骨格についている置換基の変換を行わなくてもいいことにある。導入したい置換基の方をあらかじめ合成しておき、それと、クロロメチル体**11**を置換反応させることにより、種々のホストトリプチセンを合成することが可能となる。この反応は前述の方法と異なり良好な結果を与えた。即ち、窒素雰囲気下、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液に、クロロメチル体**11**を加えると溶解度の問題も起こらずメトキシメチル体**10** (mp 173℃) が98%の収率で得られた(Scheme 5-3)。



Scheme 5-3

次に、トリス（エトキシ（エトキシ）メチル）トリプチセン**12**を合成した。

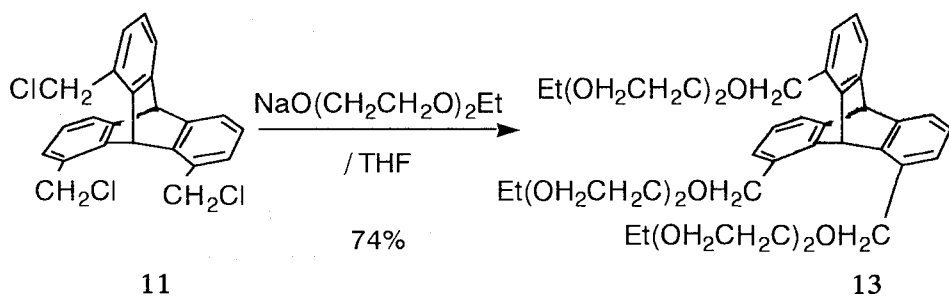
窒素雰囲気下エチレングリコールモノエチルエーテルのTHF溶液を氷冷し、水素化ナトリウムをゆっくり加え相当するアルコキシドとした。そこへ**11**を加え加熱環流し、**12**を無色のオイルとして80%の収率で得た(Scheme 5-4)。



Scheme 5-4

更にエチレンオキシド鎖の長いトリス（エトキシ（エトキシ（エトキシ））メチル）トリプチセン**13**を同様の方法で合成した。

窒素雰囲気下ジエチレングリコールモノエチルエーテルのTHF溶液を氷冷し、水素化ナトリウムをゆっくり加え相当するアルコキシドとした。そこへ**11**を加え加熱環流し、**13**を無色のオイルとして74%の収率で得た(Scheme 5-5)。



Scheme 5-5

[5 - 3] ポリエーテル鎖を有するホストトリプチセンの抽出能の測定

これら3種類のトリポダンドについて側鎖のエーテル鎖の長さが包接能にどのように影響するかをイオン抽出能を測定することにより検討した。

ホスト-ゲスト化学の中で、ホストのゲスト親和性を決める一つの方法に、ホストによるゲスト抽出能の測定がある。ゲストとして、アルカリ金属を用いてその抽出能を調べることにした。種々の測定条件があるが、ここでは以下に示す方法を用いることにした。

相当するアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム）のピクレート塩0.25 mmol/l、水酸化物0.10 mol/l、塩化物0.50 mol/lの濃度の水溶液5 mlと、相当するホストトリプチセン2.50 mmol/lの塩化メチレン溶液5 mlの二層系を、25℃の温度条件下、12時間激しく攪拌した。12時間後塩化メチレン層を取り出し、ピクレーートの380 nmでのUV吸収を測定した。参考となるジベンゾ18-クラウン-6のカリウムイオンに対する抽出を行った際のUV吸収を100%としてそれぞれのホストのゲストに対する抽出能を決定した(Fig. 5-1)。

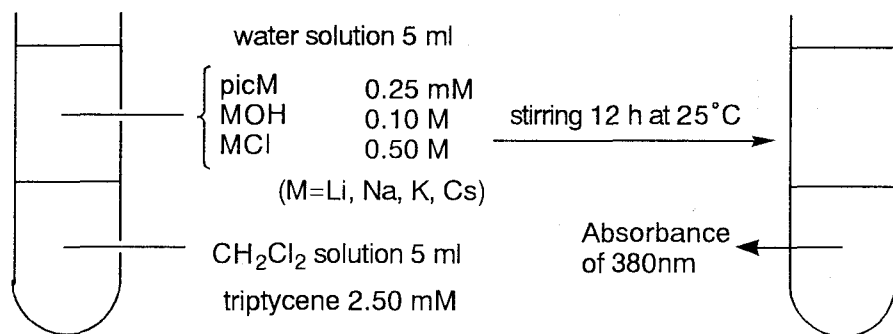
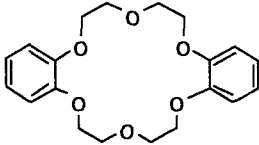
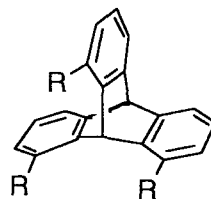


Fig 5-31

この結果を以下に示す。

Table 5-3 Alkali metal extraction of triptycene **10**, **12**, **13**

triptycene R		Ex %			
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
CH ₂ OMe	(10)	1.2	0.4	5.0	0
CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OEt	(12)	1.9	3.0	6.3	9.6
CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Et	(13)	2.2	0.2	3.6	7.8
		2.3	9.6	100	75



結論的には、ポリエーテルポダンド**10**~**13**は抽出能、イオン選択能ともに低く、ホストとしての優れた性質を示さないといえる。3種の中で**10**の結果が最も劣るのはエーテル酸素の数が少ないとともに橋頭位のプロトンの立体障害の影響もあるかもしれない。12と13は測定誤差（約1%と推定）を考慮するとほとんど有意義な相違はないように思われる。抽出能が低いのは側鎖の自由度が高すぎる可能性もある。

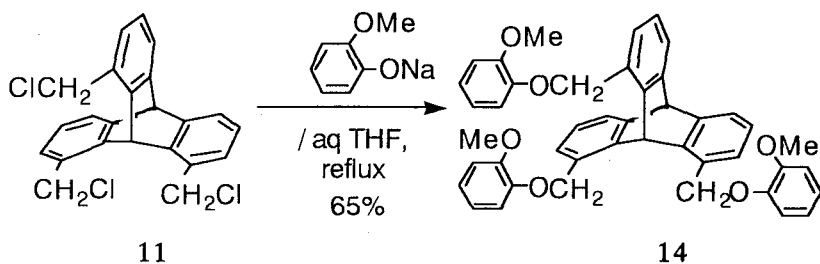
〔5-4〕側鎖に芳香環を含むホストトリプチセンの合成

そこで、今度は、エチレン部位にベンゼンが縮環した側鎖を導入し、側鎖の自由度を制限したホストトリプチセンを合成しその抽出能を測定することにした。

自由度の制限された側鎖として、エチレン部位にベンゼン間が縮環したホストトリプチセンを合成することにした。エトキシ（エトキシ）メチル体類縁体としてカテコールのモノメチルエーテルとクロロメチル体**11**が縮合したホストトリプチセン**14**を合成することにした。また、比較化合物として、フェノールと2-キノリノールが縮合したホストトリプチセンも合成することにした。

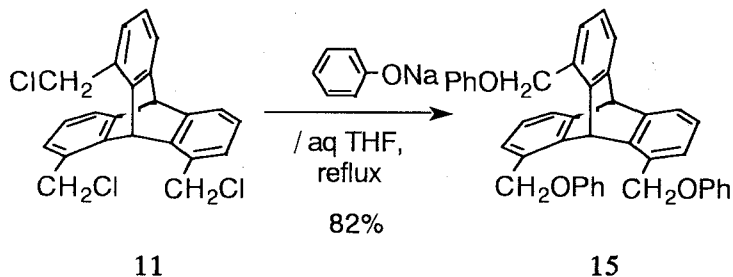
合成方法は次の通りである。

含水THF中水酸化ナトリウムとカテコールモノメチルエーテルを反応させ、フェノキシド誘導体とし、そこへクロロメチル体**11**を加えることにより**14**を収率65%で合成した(Scheme 5-6)。

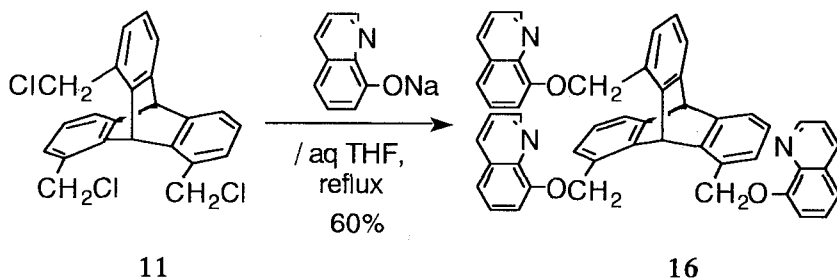


Scheme 5-6

フェノール、2-キノリノールの場合も同様に行い、相当するホストトリプチセン 15 と 16 をそれぞれ 82%、60% の収率で得た (Scheme 5-7, Scheme 5-8)。



Scheme 5-7



Scheme 5-8

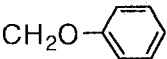
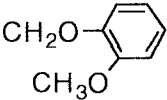
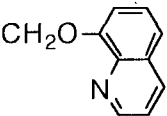
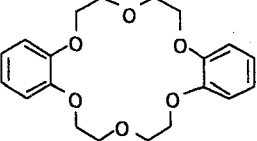
これら、ベンゼン環を導入したホストトリプチセンに対し先と同様にイオン抽出能を測定した。

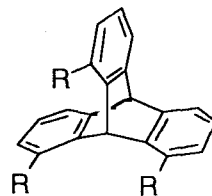
[5 - 5] 側鎖に芳香環を含むホストトリプチセンの抽出能の測定

第三節と同様の方法で、水層から、塩化メチレン層へのピクレート塩の抽出により抽出能を測定した。

結果をTable 5-4に示す。

Table 5-4 Alkali metal extraction of triptycene **14**, **15**, **16**

tritycene R	Li ⁺	Ex % Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
 (14)	2.8	11	0	9.3
 (15)	4.7	4.5	4.7	1.9
 (16)	16	21	12	15
	2.3	9.6	100	75



エトキシ（エトキシ）メチル体**12**とオルトメトキシ（フェノキシ）メチル体**15**とを比べた場合、この両者の違いは、エチレン鎖の回転の自由度の大きさの違いである。抽出能を比較すると、リチウムイオン、ナトリウムイオンのような比較的小さいゲストに対しては、オルトメトキシ（フェノキシ）メチル体**15**の方が抽出能は高い傾向がうかがわれるが、カリウムイオン、セシウムイオンのような比較的大きいゲストに対しては、エトキシ（エトキシ）メチル体**12**の方が高い抽出能を示している。これは、ポリエーテル鎖がゲストに対し配座を変え、ホストの空孔の大きさが変わっているためだと考えられる。

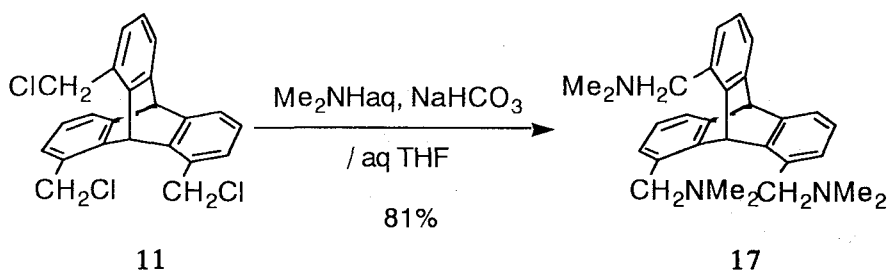
キノリノールが縮合したホストトリプチセン**16**は、他のベンゼン縮環型ホストトリプチセンと比べよい抽出能を示した。この抽出能の変化がキノリン環の窒素原子によると思われるので、先のポリエーテル鎖のホストトリプチセンの窒素類縁体の合成をした。

[5-6] 含窒素ホストトリプチセンの合成

含窒素ホストトリプチセンの合成は、一般によく知られているアミノ基のアルキル化の方法を用いることにした。アミノ基のアルキル化はアミンとハロゲン化アルキルの反応で生成するハロゲン化水素を炭酸水素ナトリウムで除去することにより

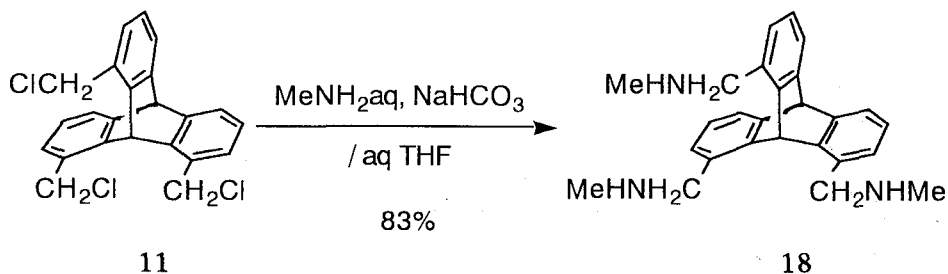
合成される。そこで、側鎖の方をアミン、クロロメチル体の方をハロゲン化アルキルとし、縮合反応を行うことにした。該当するホストトリプチセンとしてはメトキシメチル体に相当するN,N-ジメチルアミノメチル体17、N-メチルアミノメチル体18、エトキシ（エトキシ）メチル体に相当するN,N,N'-トリメチルエチレンジアミンとクロロメチル体が縮合したホストトリプチセン19を合成することにした。

含水THF中ジメチルアミン、クロロメチル体11、炭酸水素ナトリウムを加え加熱環流すると相当するジメチルアミノメチル体17が81%の収率で得られた(Scheme 5-9)。



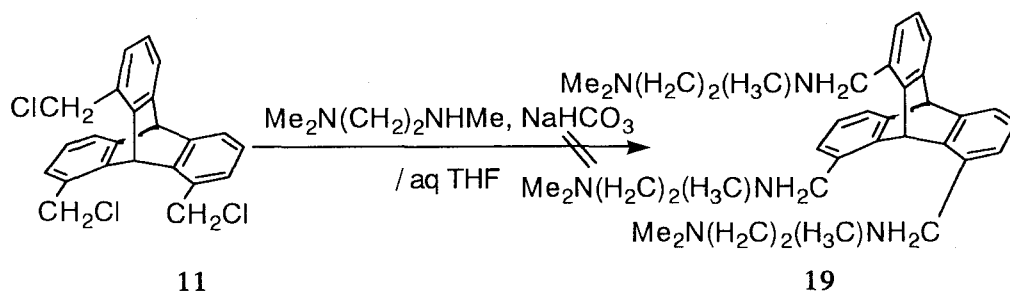
Scheme 5-9

同様にジメチルアミンのかわりに、メチルアミンを用いて反応を行うと相当するメチルアミノメチル体18が83%の収率で得られた(Scheme 5-10)。



Scheme 5-10

しかし、N,N,N'-トリメチルエチレンジアミンとクロロメチル体11との反応では、目的とするホストトリプチセン19を得ることはできなかった。これは、ジメチルアミノ基側と、メチルアミノ基側とで反応性に選択性が小さく、第四級アンモニウム塩の生成が競争的に起こっている可能性が大きいことが確認はしていない(Scheme 5-11)。

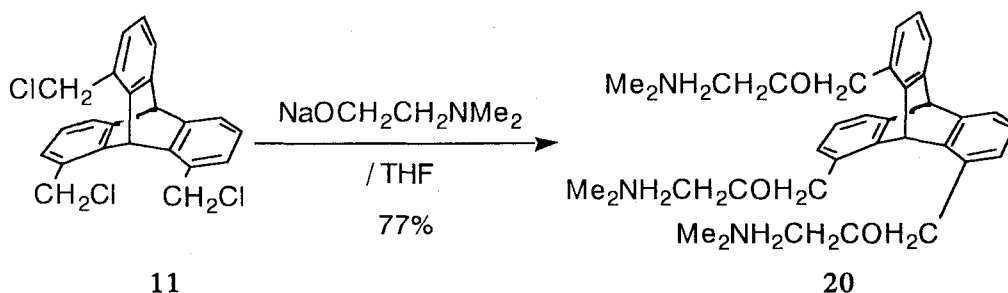


Scheme 5-11

そこで、N,N,N'-トリメチルエチレンジアミンのかわりに、2-(N,N-ジメチルアミノ)エタノールを用いたホストトリプチセン**20**の合成を行った。この場合、包接部位が、窒素原子と、酸素原子の混合型となるが、先のキノリノールの縮合したホストトリプチセンと同じ原子配置になるので、側鎖の自由度の束縛のありなしの直接の比較化合物となりうる。以下に合成方法を示す。

2-(N,N-ジメチルアミノ)エタノールは末端がアルコールなので、ポリエーテル鎖のホストトリプチセンの時と同様の方法で合成する事にした。

無水THF中水酸化ナトリウムとアミノエタノールを反応させ、アルコキシドとした。そこにクロメチル体**11**を加え、相当するホストトリプチセン**20**を77%の収率で得た(Scheme 5-12)。



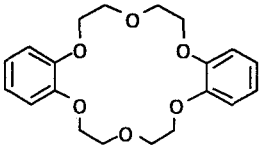
Scheme 5-12

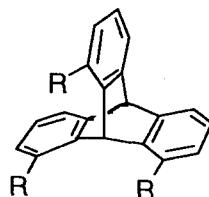
次にこの含窒素ホストトリプチセンのイオン抽出能を測定した。

[5-6] 含窒素ホストトリプチセンの抽出能の測定

含窒素ホストトリプチセンの抽出能は、先と同様の方法で行った。結果を表5-5に示す。

Table 5-5 Alkali metal extraction of triptycene 17, 18, 20

tritycene R		Ex %			
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
CH ₂ NHMe	(18)	9.5	25	0	0.5
CH ₂ NMe ₂	(17)	46	61	32	37
CH ₂ OCH ₂ CH ₂ NMe ₂	(20)	78	74	100	88
		2.3	9.6	100	75



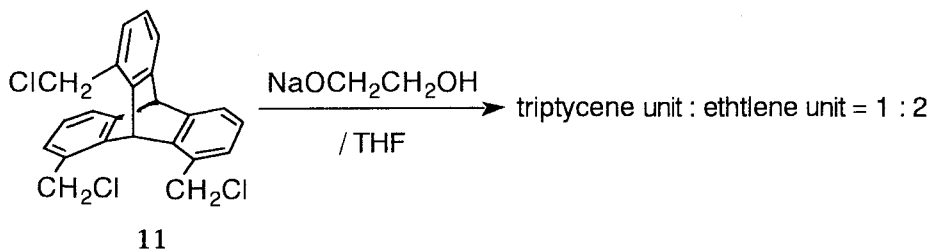
キノリノールで置換した16で示唆されたように、側鎖の酸素原子が窒素原子に変わることにより、抽出能が大きく向上している。ポリエーテル鎖を有するホストトリプチセンに対し、20倍以上大きい抽出能を示している。ジメチルアミノメチル体では、ナトリウムイオンに対しよいイオン抽出能を示している。一方メチルアミノメチル体では、全体的にあまりイオン抽出能がよくない。アミノ基に置換しているメチル基の影響が、トリプチセンのイオン抽出能を制御していると考えられる。近接位に固定されたアミノ基に置換されたメチル基の立体反発によるものと考えられる。先の第4章で、ナフタレンの1、8位に置換したジメチルアミノ基による、メチル基間の立体反発と窒素原子上の非共有電子対間の電子的反発との両方が、無視できないほど大きく関与し、全体として、ナフタレン骨格を歪ませていることを述べた。しかし置換基間の距離がナフタレンのペリ位より離れたトリプチセンの系では、置換基間の立体反発の方が、窒素原子の非共有電子対間の電子的反発より大きく影響しているため置換基間の立体反発を解消した結果、非共有電子対が、互に向き合うような形を取り結果として、包接するのにより空孔を作っていると考えられる。一方、メチルアミノメチル体では、メチル基間の立体反発が、ジメチルアミノ基よりも小さく、置換基間の立体反発と、窒素原子上の非共有電子対間の電子的反発の両方が緩和される配座をとり、結果としてあまり大きい包接能を示さないと考えられる。

抽出能に関して特に注目に値するのが、アミノエタノールが縮合したホストトリプチセン20である。カリウムイオンに対し100%のイオン抽出能を示し、イオンの選択性は低いものの、ジベンゾ-18-クラウン-6と同程度のイオン抽出能を示した。

ホストトリプチセンの置換基として、アミノエタノールが縮合したトリプチセンがカリウムイオンに対して、ジベンゾ-18-クラウン-6と同程度の抽出能を示した。しかし選択性に関しては、それほど大きくはなかった。これは、側鎖の自由度が大きいとゲストの大きさに合わせ、ある程度ホストの空孔の大きさが変化するためと思われる。そこで、2つのトリプチセンをエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールでつないだクリプタンド型ホストをの合成を計画した。

まず、エチレングリコールで検討した。エチレングリコールに、1等量の水素化ナトリウムを作用させモノアルコキシドとし、クロロメチル体**11**に作用させトリス(2-ヒドロキシエトキシ)メチル体の生成を期待した。

実際に反応を行ったところ、目的とする、トリプチセン1分子に対しエチレングリコールが3分子縮合したトリプチセンは生成せず、トリプチセン1分子に対しエチレングリコール2分子が反応した生成物が76%の収率で得られた(Scheme 5-13)。



Scheme 5-13

プロトンNMRスペクトルから、トリプチセン骨格の水素の数とエチレンの水素の数の比は、1つのトリプチセン骨格にたいし2つのエチレングリコールが結合した比に相当することが分かった。またベンジル位のゲミナルの水素のケミカルシフトが異なることから、このトリプチセンは C_2 対称を持つことが分かった。従って、この化合物の構造は以下の2種類の構造の可能性がまず考えらるが、ベンジル位のパターンは**21**の妥当性を示している。

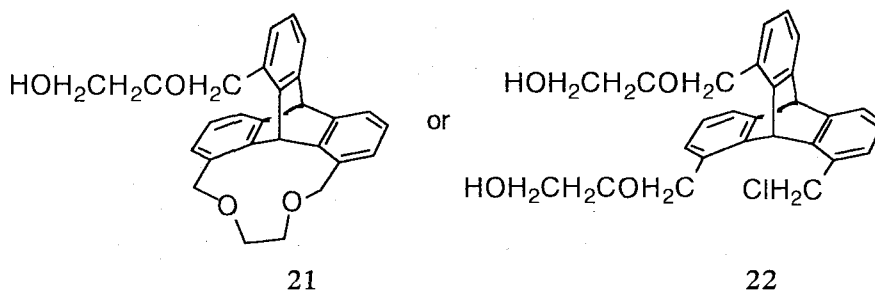
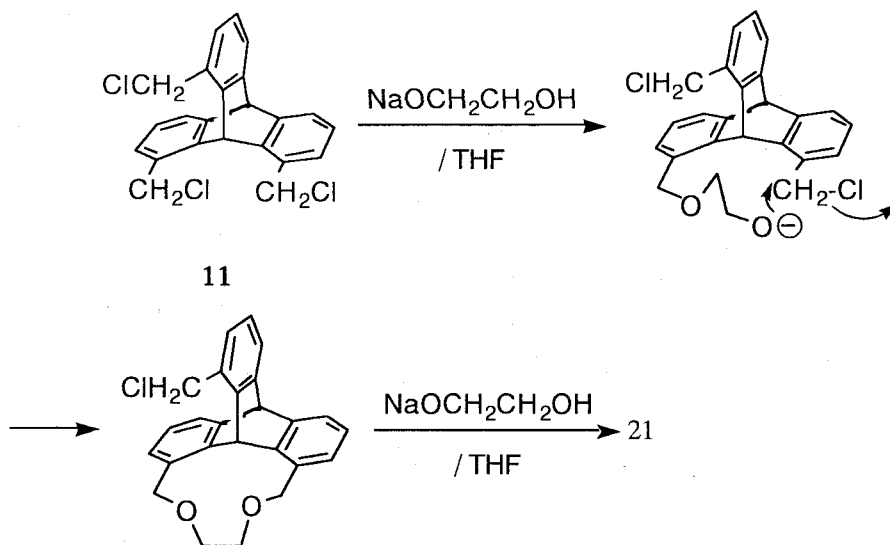


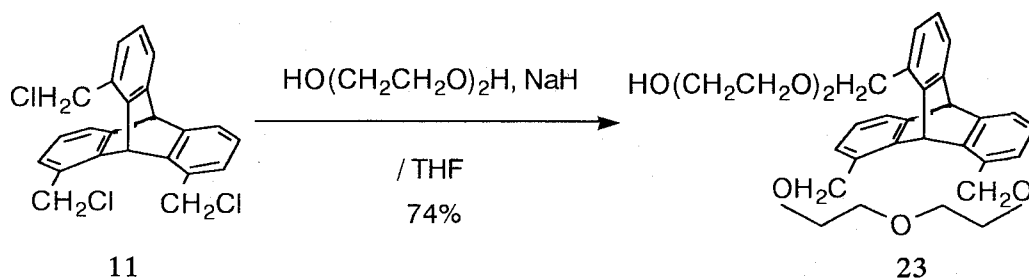
Fig. 5-8-2

マスペクトルを測定したところ、分子イオンピークが414.3と観測され、塩素原子が含まれていず分子量からも**21**と決定された。これは最初に導入された2-ヒドロキシエトキシ基が分子内で容易に閉環し、その後3番目の塩素が置換されたのだらう(Scheme 5-14)。

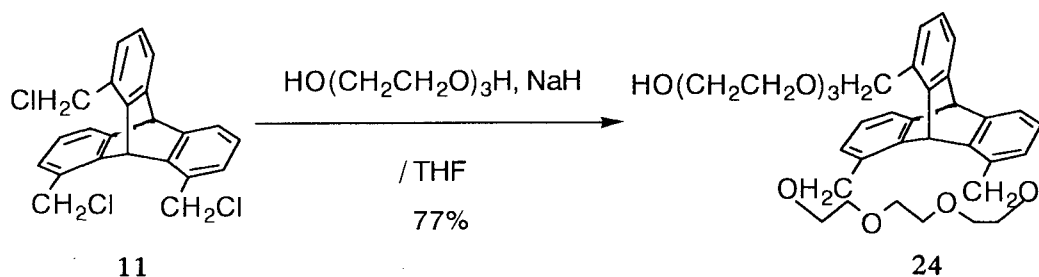


Scheme 5-14

そこで、どれくらいの長さのグリコール類で、ラリアート型化合物ができるかを検討することも含めて、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、の2種でも反応を行った。反応条件は先と同様な方法である。即ち、窒素雰囲気下、グリコールをTHFに溶かし氷冷し、水素化ナトリウムを加えアルコキシドとした。そこへ、クロロメチル体**11**を加え加熱環流した(Scheme5-15, Scheme5-16)。



Scheme5-8-4



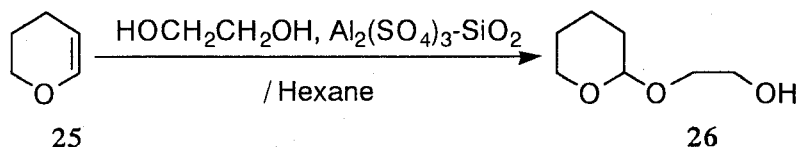
Scheme 5-16

いずれの生成物も同様に閉環反応が起きている。これらの化合物のホストとしての性質も興味を持たれるが、今後の課題として残されている。いずれにしてもこの方法では目的とするエチレングリコールが3分子縮合したトリプチセンは合成できない。そこで別の方法を用いて合成することにした。

[5-9] クリプタンド型ホストトリプチセンの合成の試み

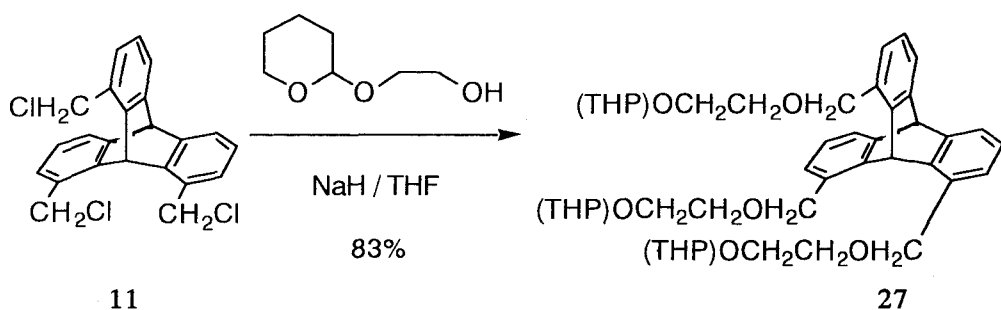
前節で、エチレングリコールのモノアルコキシドをクロロメチル体**11**に縮合させる方法では、目的とするポダント型ホストトリプチセンではなくラリアート型トリプチセンが生成することが分かった。そこで、エチレングリコールの一方の水酸基を保護した後、アルコキシドとクロロメチル体**11**と縮合し、保護基をはずし水酸基とした後その水酸基をアルコキシドとし、再度**11**と縮合しクリプタンド型化合物とすることにした。

最初にエチレングリコールの一方の水酸基をジヒドロピラン(DHP)で保護することにした。方法は、シリカゲルに吸着した硫酸アルミニウムを触媒として、ヘキサン中DHPでエチレングリコールの一方の水酸基を保護した(Scheme 5-17)。



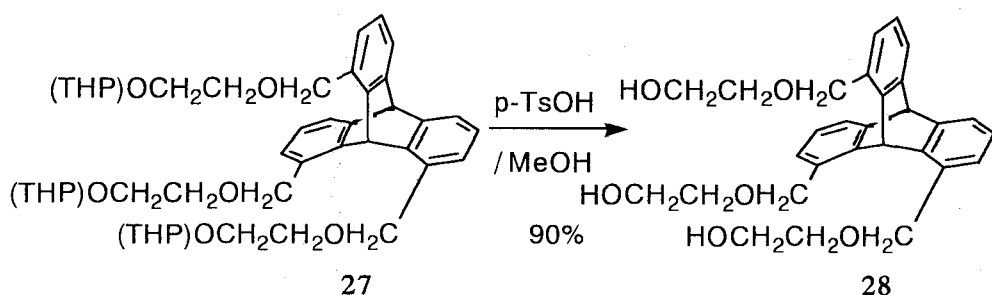
Scheme 5-17

次に、ポダント型トリプチセンを合成したときと同様の方法で生成したエチレングリコール誘導体**26**をクロロメチル体**11**に縮合させるとトリ置換体**27**が無色のオイルとして収率83%で得られた(Scheme 5-18)。



Scheme 5-18

保護基の加水分解はメタノール中パラトルエンスルホン酸と共に、このトリプチセン誘導体を加熱環流することで行い、目的とする脱保護したトリプチセン $\mathbf{28}$ を90%の収率で得た(Scheme 5-19)。



Scheme 5-19

次に、クロロメチル体 $\mathbf{11}$ と縮合して目的とするクリプタンド型、トリプチセンとすることを検討した。窒素雰囲気下、無水THF中エチレングリコールの縮合したトリプチセンと水素化ナトリウムを反応させて、トリアルコキシドとしクロロメチル体と縮合させようとしたが、トリアルコキシド体を生成する際に、不要物としてアルコキシドが析出してしまった。それでも目的の反応を期待して懸濁状態のところへクロロメチル体を加えて加熱環流などしたが、現在のところ目的のクリプタンド型化合物の生成を確認するに至っていない。

[5-10] まとめ

5-1節で、ホスト化合物の一般的な性質を述べた。一般にポリアミンのホストは、ポリエーテル型のホストに比べアルカリ金属に対する抽出能は低い。また非環状型ホストは環状型ホストに比べ、抽出能がはるかに低い。トリプチセンの含窒素型のポダンド類は、そのような傾向とは違った傾向を示した。窒素、酸素混合型のホストでは、カリウムカチオンに対し、ジベンゾ-18-クラウン-6と同程度抽出能を示した。これは、ポダンド類の中でも特筆すべき性質である。ホストの柔軟性から、

イオン半径に対する選択能は、環状型ホストに比べ悪いという欠点がある。クリプトンド型化合物の合成の試みの過程でラリアート型の興味深い化合物も得られたが、原料の不足もあって十分な検討には至らなかった。原料合成が改善されれば、シントリ置換トリプチセンを支持骨格とするさらに興味深いホストの合成も可能であろう。

5 章実験項

1,8,13-Tris(methoxymethyl)triptycene10の合成

アルゴン雰囲気下ナトリウムメトキシド(ナトリウム230 mg, 10 mmol)の無水メタノール溶液20 mlに1,8,13-トリス(クロロメチル)トリプチセン100 mg (0.25mmol)を氷冷下で加える。混合物を2時間加熱環流した後2規定の塩酸水溶液でクエンチしベンゼンで抽出、シリカゲルのカラムクロマトグラフィで精製後白色の粉末を378 mg (98%)得た。

M.p. : 173.1~174.1℃

MASS (EI) m/z : 386.0 ([M]⁺)

270MHz (¹H-NMR, CDCl₃, TMS) δ : 7.32 (3H, t, J=4.95, 3.71Hz), 6.94 (3H, d, J=3.71Hz), 6.94 (3H, d, J=4.95Hz), 6.57 (1H, s), 5.43 (1H, s), 4.73 (6H, s), 3.44 (9H, s) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 146.4, 143.9, 132.5, 125.9, 124.7, 123.4, 72.7, 58.0, 54.5, 42.4 / ppm

E. Anal. C₂₆H₂₆O₃

Calcd. C, 80.80; H, 6.78; O, 12.42

Found C, 80.30; H, 6.75

1,8,13-Tris(ethoxy(ethoxy)methyl)triptycene12の合成

アルゴン雰囲気下エチレングリコールモノエチルエーテル1.46 g (10 mmol)の無水THF溶液に水素化ナトリウム400 mg (60% oil suspension, 10 mmol)をゆっくり加える。水素化ナトリウムが溶けた後1,8,13-トリス(クロロメチル)トリプチセン100 mg (0.25 mmol)を加え3時間加熱環流する。2規定の塩酸でクエンチした後酢酸エチルで抽出し、硫酸ナトリウムで有機層を乾燥した。溶媒を留去後残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィで精製し無色のオイル136 mg (79%)を得た。

B.p. : <200℃ (1mmHg)

MASS (FAB) m/z : 560.2 ([M+H]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.29 (3H, dd, J=6.93, 1.48Hz), 6.87 (3H, dd, J=7.66, 1.48Hz), 6.92 (3H, dd, J=7.66, 6.93Hz), 6.52 (1H, s), 5.41 (1H, s), 4.86 (6H, s), 3.64~3.54 (12H, m), 3.46 (6H, q, J=6.93Hz), 1.19 (9H, t, J=6.93Hz) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 146.21, 143.53, 132.48, 125.78, 124.56, 124.17, 70.89, 69.73, 69.29, 66.46, 54.43, 41.93, 15.07 / ppm

E. Anal. C₃₅H₄₄O₆

Calcd. C, 74.97; H, 7.91; O, 17.12

Found C, 74.88; H, 7.67

1,8,13-Tris(ethoxy(ethoxy(ethoxy))methyl)triptycene13の合成

アルゴン雰囲気下ジエチレングリコールモノエチルエーテル2.5 mlの無水THF溶液に水素化ナトリウム200 mg (60% oil suspension 5 mmol)をゆっくり加える。水素化ナトリウムが溶けた後1,8,13-トリス(クロロメチル)トリプチセン50 mg (0.13 mmol)を加え3時間加熱環流する。2規定の塩酸でクエンチした後酢酸エチルで抽出し、硫酸ナトリウムで有機層を乾燥した。溶媒を留去後残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィで精製し無色のオイル79 mg(74%)を得た。

B.p. : <200°C (1mmHg)

MASS (FAB) m/z : 715.4 ([M+Na]⁺)

270MHz ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 7.30 (3H, dd, J=6.67, 1.74Hz), 6.97 (3H, dd, J=7.67, 1.74Hz), 6.94 (3H, dd, J=7.67, 6.67Hz), 6.49 (1H, s), 5.41 (1H, s), 4.85 (6H, s), 3.63 (12H, s), 3.54~3.46 (12H, m), 3.50 (6H, q), 1.19 (9H, t) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 146.25, 143.56, 132.45, 125.85, 124.81, 123.25, 70.86, 70.56, 70.48, 69.73, 69.21, 66.50, 54.45, 41.97, 15.08 / ppm

E.Anal. C₄₁H₅₆O₉NaCl

Calcd. C, 65.54; H, 7.51; O, 19.17; Na, 3.06; Cl, 4.72

Found C, 65.58; H, 7.48

1,8,13-Tris((dimethylamino)methyl)triptycene17の合成

炭酸水素ナトリウム100 mg(1.2 mmol)と50%ジメチルアミン水溶液の含まれた含水THF(水5 ml, THF 10 ml)に1,8,13-トリス(クロロメチル)トリプチセン100 mg (0.25 mol)を加え4時間加熱した。反応混合物に20 mlの水を加えベンゼンで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。ベンゼンを留去後、白色の結晶を104 mg(90%)得た。塩化メチレン-ヘキサンより再結晶し無色のプリズム状結晶を得た。

M.p. : 147.7~148.7°C

MASS (EI) : 425.2 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.55 (3H, dd, J=5.48, 2.97Hz), 6.93 (1H, s), 6.86 (3H, d, J=5.44Hz), 6.53 (3H, d, J=2.97Hz), 5.36 (1H, s), 3.72 (6H, s), 2.22 (18H, s) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 146.5, 143.7, 132.7, 125.6, 124.5, 123.7, 72.9, 58.3, 54.4, 40.0 / ppm

E. Anal. C₂₉H₃₅N₃

Calcd. C, 81.84; H, 8.29; N, 9.87

Found C, 81.82; H, 8.31; N, 9.86

1,8,13-Tris((methylamino)methyl)triptycene18の合成

炭酸水素ナトリウム79 mg (0.94 mmol)と50%ジメチルアミン水溶液10 mlの含まれた含水THF(水10 ml, THF 10 ml)に1,8,13-トリス(クロロメチル)トリプチセン100 mg (0.25 mmol)を加え4時間加熱した。反応混合物に50 mlの水を加えベンゼンで抽出し、有機層

を硫酸ナトリウムで乾燥した。ベンゼンを留去後、白色の結晶を定量的に得た。塩化メチレン-ヘキサンより再結晶し無色のプリズム状結晶を得た。

M.p. :240°C (dec)

MASS (FAB) m/z : 384.1 ($[M+H]^+$)

270MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.38 (3H, dd, $J=5.45$, 2.97Hz), 6.98 (3H, d, $J=5.45\text{Hz}$), 6.97 (3H, d, $J=2.97\text{Hz}$), 6.71 (1H, s), 5.48 (1H, s), 4.33 (6H, s), 4.30 (3H, s), 2.46 (9H, s) / ppm

67.80MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 146.7, 143.6, 132.6, 125.4, 124.6, 123.8, 72.7, 58.5, 54.3, 40.2 / ppm

E. Anal. $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_3$

Calcd. C, 81.43; H, 7.62; N, 10.95

Found C, 81.45; H, 7.61; N, 10.94

1,8,13-Tris((dimethylamino)(ethoxy)methyl)tritycene20の合成

N,N-ジメチル-2-アミノエタノール2 mlのTHF溶液10 mlに水素化ナトリウム200 mg (60% oil suspension 5 mmol)を加えた。そこへ1,8,13-トリス(クロロメチル)トリプチセン 40 mg(0.1 mmol)を加え6時間加熱環流した後2規定の塩酸でクエンチし、エーテルで抽出し有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去すると無色の液体43 mg(77%)が得られた。

B.p. >200°C (1mmHg)

MASS (FAB) m/z : 558.3 ($[M+H]^+$)

270MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 7.35-7.25(3H,m), 6.97-6.82(6H,m), 5.43(1H,s), 4.83(6H,s), 3.57(6H,t, $J=6.93\text{Hz}$), 2.26(6H,t, $J=6.93\text{Hz}$), 2.22(18H,s) / ppm

67.80MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 146.2, 143.5, 132.4, 125.7, 124.5, 124.1, 70.8, 69.7, 69.9, 66.4, 54.4, 41.9, 15.0 / ppm

E. Anal. $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}_3$

Calcd. C, 75.37; H, 8.49; O, 8.61; N, 7.53

Found C, 75.35; H, 8.47; O, 8.63; N, 7.55

1,8,13-Tris(phenoxy)methyl)tritycene15の合成

フェノール94 mg(1 mmol)と水酸化ナトリウム40 mg (1 mmol)の溶けた含水THF6 ml (水 1 ml, THF 5 ml)の溶液にトリプチセン40 mg (0.1 mmol)を加え1 2時間加熱環流した。水を加えた後エーテルで抽出し有機層を水酸化ナトリウム溶液で洗浄し未反応のフェノールを除去した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し白色の粉末を47 mg (82%)得た。ベンゼン-ヘキサンから再結晶し無色のプリズム状結晶を得た。

M.p. : 173.5~174.5°C

MASS (FAB) m/z : 571.4 ([M-H]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.44 (6H, t, J=4.92Hz), 7.24 (3H, t, J=7.92Hz), 7.10~6.95 (6H, m), 6.85 (3H, d, J=7.92Hz), 6.45 (6H, d, J=7.92Hz), 6.27 (1H, s), 5.56 (1H, s), 4.95 (6H, s) / ppm

¹³C-NMR(67.80MHz,DMSO-d₆,TMS)δ:158.5, 146.3, 144.3, 131.0, 129.8, 129.7, 126.9, 125.3, 124.3, 114.4, 67.6, 54.5, 42.7 / ppm

E. Anal. C₄₁H₃₂O₃

Calcd. C, 85.99; H, 5.63; O, 8.38

Found C, 85.98; H, 5.62; O, 8.40

1,8,13-Tris(2'-methoxy(phenoxy)tritycene14の合成

グアヤコール342 mg (3 mmol)と水酸化ナトリウム120 mg (3 mmol)を溶かした含水THF (水5 ml, THF5 ml)にトリプチセン40 mg (0.1 mmol)を加え3時間加熱環流した。反応混合物をエーテルで抽出し、未反応のグアヤコールを除くため有機層を水酸化ナトリウム水溶液で水洗した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し他の地溶媒を留去後残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィで精製し目的とするトリプチセンを白色粉末(43 mg, 65%)として得た。ベンゼン-ヘキサンから再結晶し無色のプリズム状結晶を得た。

M.p. : 179.0~180.0°C

MASS (EI) m/z : 662 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.39 (3H, d, J=6.92Hz), 7.03 (3H, d, J=6.60Hz), 6.98 (3H, d, J=6.92Hz), 6.88 (3H, q, J=8.24Hz), 6.83 (3H, d, J=6.27Hz), 6.59 (3H, t, J=7.59Hz), 6.48 (3H, t, J= Hz), 6.47 (1H, s), 5.51 (1H, s), 5.17 (6H, s), 3.36 (12H, s) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 149.7, 148.4, 146.3, 143.9, 131.6, 128.3, 126.3, 123.8, 121.3, 114.4, 111.8, 69.2, 55.6, 54.6, 42.6 / ppm

E. Anal. C₄₄H₃₈O₆

Calcd. C, 78.73; H, 5.78; O, 14.49

Found C, 78.71; H, 5.79; O, 14.50

1,8,13-Tris(hydroxy(ethoxy)methyl)tritycene28の合成

窒素雰囲気下無水THF20 mlにエチレングリコールモノTHPエーテル1.46 g (10 mmol)を加え氷冷した。水素化ナトリウム(60% oil suspension 11 mmol)をゆっくり加え溶けるまで攪拌した後、1,8,13-トリス(クロロメチル)トリプチセン398 mg (1mmol)を固体のままTHF溶液に加えた。2時間加熱環流した後2規定の塩酸で過剰のアルコキシドをつぶし、弱酸性溶液とした。水50 mlを加えベンゼン(20 ml×3)抽出した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル、30 g)で分離精製した。得られた固体を含水メタノール50 ml中p-トルエンスルホン酸100 mgを加え終夜加熱環流し

た。水50 mlを加え、酢酸エチル(100ml×3)で抽出後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、30 g)で分離精製し目的化合物を77%(367 mg)の収率で得た。

M. p. : 68.5~69.5°C

MASS (FAB) m/z : 475.1 ([M-H]⁺)

IR (KBr) ν : 3374, 2864, 1641, 1433, 1357, 1197, 1157, 1101, 893, 831, 800, 772, 729, 683, 654, 550, 467 / cm⁻¹

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.35 (3H, dd, J=4.29, 2.64Hz), 6.99~6.90 (6H, m), 6.76 (1H, s), 5.45 (1H, s), 4.84 (6H, s), 3.75 (6H, m), 3.66 (6H, m), 2.61 (3H, s) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 146.6, 144.1, 131.9, 126.6, 125.0, 123.9, 72.1, 71.6, 61.6, 54.6, 42.7 / ppm

5 章文献

- 1) F.Vogtle, *Top. Curr. Chem.*, **1981**, 98, 43.
- 2) C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 386.
- 3) C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
- 4) S. Fioravanti, M.A. Loreto, L. Pellacani, P.A. Tardella, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 5877.

6章 トリフェニルメチルカチオン組み込んだトリプチセンの合成

[6-1] 序

トリプチセンの置換基としてジアリールヒドロキシメチル基を導入し強酸を作用させることにより置換基としてジアリールメチルカチオンを導入することが可能である。この置換基を導入することによりトリプチセンのベンゼン環を加えてちょうどトリフェニルメチルカチオンが組み込まれたトリプチセンとなる。この置換基を1つ、2つ、3つと増やしたり、置換基の位置を変えることにより、分子内相互作用の変化が観測される。この相互作用は、NMRスペクトルにおける束縛回転やUV-Vis吸収スペクトルにおける電荷移動吸収として観測されると予想される。電子供与体（ドナー）と電子受容体（アクセプター）との間に部分的に電荷が移動することによって、安定化した錯体即ち電荷移動（Charge-Transfer；以下CTと略記）錯体が生じることは、無機、有機を問わずきわめて広範な化学の分野において認められている。特にMullikenによって理論的基礎を与えられて以来¹⁾、CT相互作用の概念は多くの錯対の合成と物性、そして反応過程の解釈に重要な役割を果たしてきた²⁾、³⁾。

この相互作用は通常ドナー（D）の最高被占軌道（HOMO）とアクセプター（A）の最低空軌道（LUMO）との相互作用によるもので、分子間力としては比較的弱い（<10 kcal/mol）部類に属する。このため、溶液中では常にCT錯体D・Aはその構成要素DとAとの解離平衡(Eq. 6-1)にあると考えられる。しかしDとAを同一分子内に組み込んで特定の位置関係に固定すれば、溶液中でも解離し得ないCT錯体が形成され、DまたはAの本来の性質に及ぼすCT相互作用の影響、更にこのような相互作用と構造との関係などが明らかになるはずである。

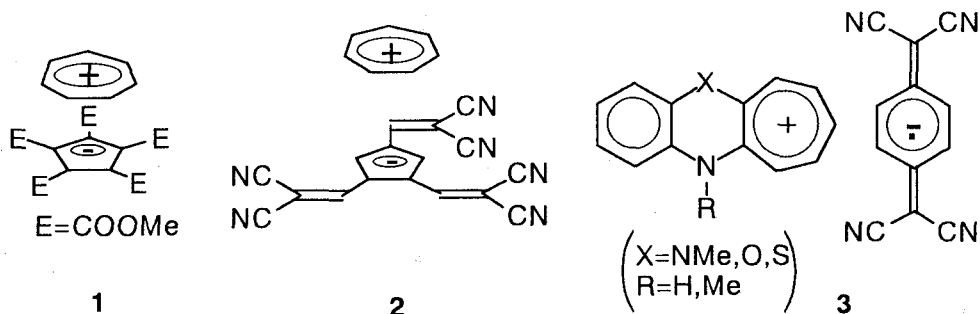


一方、従来不安定な反応中間体として機構論的研究の対象とされてきた炭素陽イオンは、現在ではヒュッケル系を中心に種々の構造のものが安定なイオン結晶として合成、単離されている。これらはいずれも強い π アクセプターであり、その反応性に対してこのような分子内CT相互作用がどのような影響を及ぼすかという点はきわめて興味深い。

それ自信強い求電子剤である炭素陽イオンと求核性の高いドナーとは、一般には互いの相互作用が強いため直ちに共有結合生成または一電子移動などの反応を起こし、反応過程で明確なCT錯体の形成が観測される例は少ない。一方、比較的安定な

炭素陽イオンは適度なイオン化ポテンシャルをもつ π （または n ）ドナーとの間に弱い相互作用を示し、CT錯体を形成するにとどまり、それ以上の強い結合の生成には至らない。

例えば典型的なヒュッケル系 6π 陽イオンであるトロピリリウムイオンは、 Br^- 、 I^- 等の陰イオン⁴⁾あるいは芳香族炭化水素などとの間にCT錯体を形成する^{5)、6)}ことが知られており、特に電子吸引基により安定化したシクロペンタジエニド陰イオンとの間では安定なCT錯体1、2^{7)、8)}が単離されている。また最近の研究例では、3のようなヘテロ置換トロピリリウムイオンとTCNQアニオンラジカルとのCT錯体が電気伝導物質としての観点から研究されている⁹⁾。



溶液中においてCT現象を検知する分光学的手段として紫外-可視（UV-Vis）スペクトルにおけるCT吸収体の観測がある。この吸収エネルギー E_{CT} はドナーのHOMOからアクセプターのLUMOへの遷移エネルギーに対し、ドナーのイオン化ポテンシャル(IP)とアクセプターの電子親和力(EA)により(Eq. 6-2)のように表される^{5、6、10)}。

$$E_{\text{CT}} = \text{IP} - \text{EA} + C \quad (\text{Eq. 6-2})$$

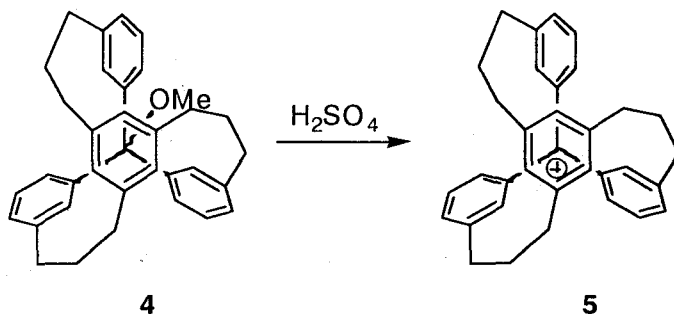
これに基づいて、種々の炭素陽イオン類とある特定のドナーとの間のCT吸収からこれら陽イオン類のLUMO準位が求められ、還元電位または一電子還元反応速度など実験的に求められた被還元性のパラメーターとの間に直線的自由エネルギー関係の成立することが示されている。

しかしながら、これらはいずれも基底状態での炭素陽イオンの反応性に関するパラメーターであり、CT錯体形成状態にある陽イオンの性質を調べるためには、分子内に固定されたドナーを持つ分子錯体を合成する必要がある。同一分子内で2つ以上の π 電子系が相互作用し得る構造としてはいろいろ可能性が考えられるが、トリプチセンの系では空間を通しての相互作用を持つものとしての性質に興味をもたれる。

トリアリールカチオンを組み込んだトリプチセン類との比較化合物としては次の

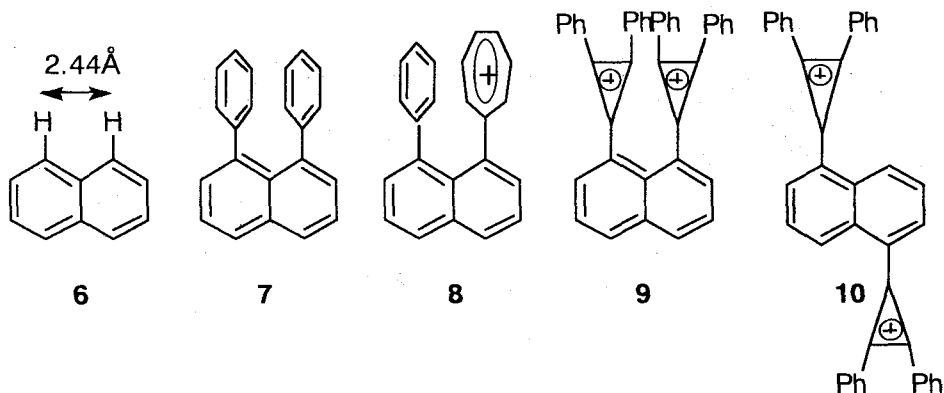
ようなものがある。

トリフェニルメチル陽イオンを含むシクロファン5が4から合成された¹¹⁾。このカチオンは濃硫酸を作用させると容易に生成し深赤色($\lambda_{\text{max}}=403\text{nm}$)になるが、背面のベンゼン環の電子的効果については明らかにされていない(Scheme 6-1)。



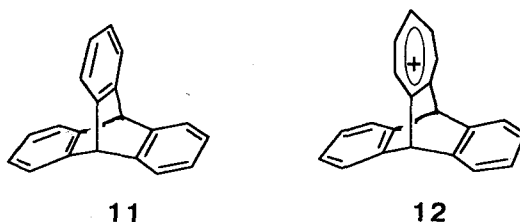
Scheme 6-1

ナフタレンのペリ位にカチオンを組み込んだ系8は、Okamotoらにより合成されている¹²⁾。ナフタレンのペリ位にある置換基は2.44 Åときわめて近い距離にあるので隣接基間の相互作用を検討する研究によく用いられている。1,8-ジフェニルナフタレン7がHouseらによって合成されたが、UV-Visスペクトルにおいて[nm]パラシクロファンに認められたような強い相互作用はみられなかった¹³⁾。1つのベンゼン環をトロピリウムイオンに置き換えた8においてはUV-Visスペクトルに分子内CT遷移に基づく吸収が明瞭に観測された。また、 $\text{p}K_{\text{R}^+}$ の測定からはトロピリウムカチオンに比べて安定化されていることが分かった。またシクロプロペニウムカチオンを1、8位に組み込んだ系9では1、5位に置換基のついた比較化合物10よりも不安定化していることが分かった¹³⁾。これは近接した陽電荷の静電的反発によるものである。



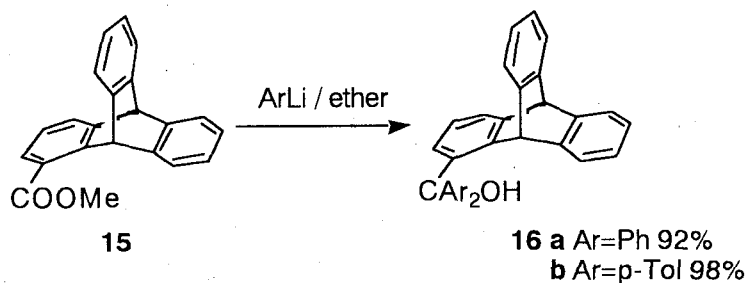
互いに120度の二面角をもつ3個のベンゼン環からなるトリプチセン11はBartlettらによって初めて合成されて以来¹⁴⁾、その分子内 π 電子相互作用が議論の対象とさ

れたが、UV-Visスペクトルでみる限りそのような相互作用は明確でない。このように互いに離れた π 電子系の間の、空間を通しての相互作用について、Murataらはベンゼン環の代わりに強いアクセプターとしてのトロピリリウムイオンやテトラシアノキノジメタンを組み込むことによって明瞭なCT吸収を観測して詳細な研究を行っている¹⁵⁾。

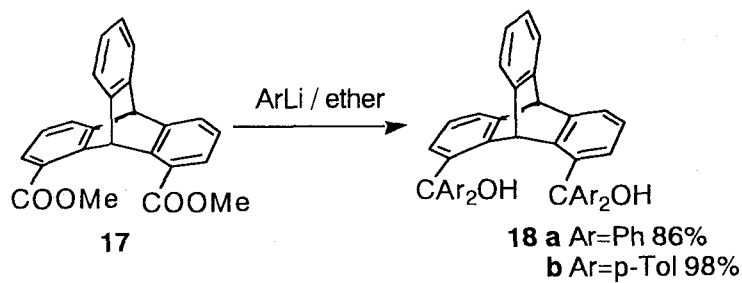


[6 - 2] トリフェニルカルビノール誘導体の合成

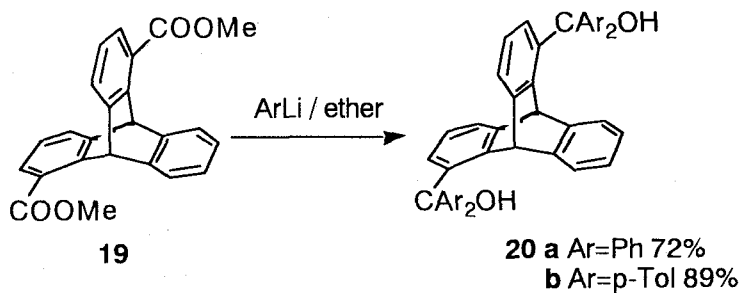
カチオン類の前駆体であるトリフェニルカルビノール誘導体**16**、**18**、**20**および**22**および**24**はアルゴン雰囲気下エーテル中臭化アリールとリチウムパウダーから系内で発生させた過剰量のアリールリチウムに相当するトリブチセンのエステル体**15**、**17**、**19**、**21**を加え合成した。なお、**24**は立体障害のためか生成しにくいいため、トリブチセンのTHF溶液を加えた後終夜で加熱還流した。**16**、**18**、**20**の合成では室温で終夜撹拌した。p-トリル基はカチオンを若干安定化する効果もあるが、プロトンNMRスペクトルを簡単にして解析を容易にするために導入した。またトリ置換体**24**では、カルビノールにおいてフェニル体のNMRでは純度の判定が難しく、p-トリル基ではメチル基がよい指標であった。



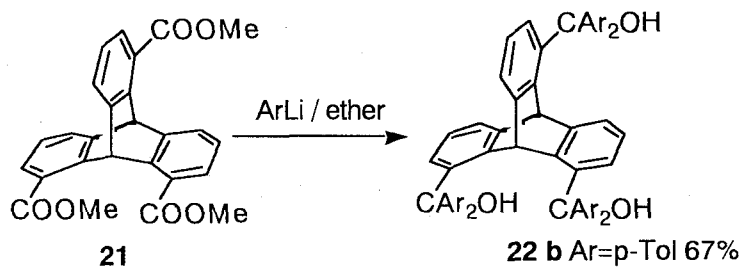
Scheme 6-2



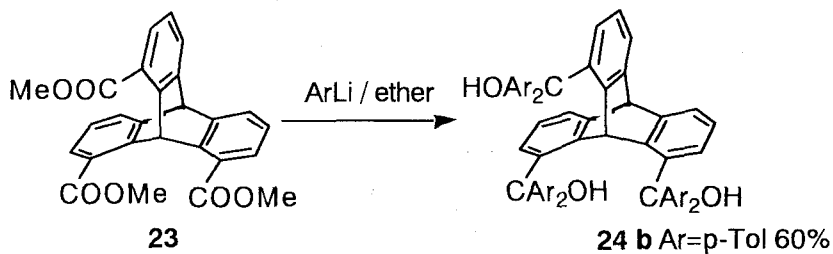
Scheme 6-3



Scheme 6-4

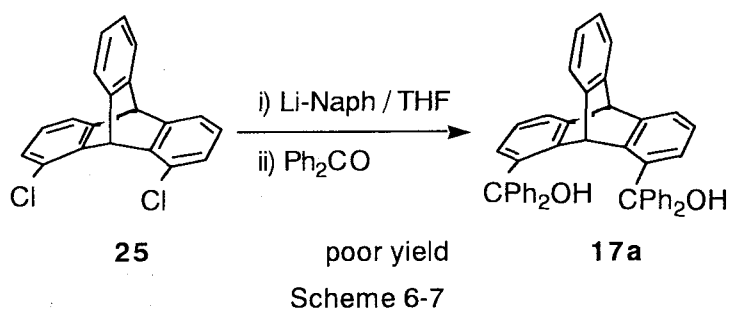


Scheme 6-5



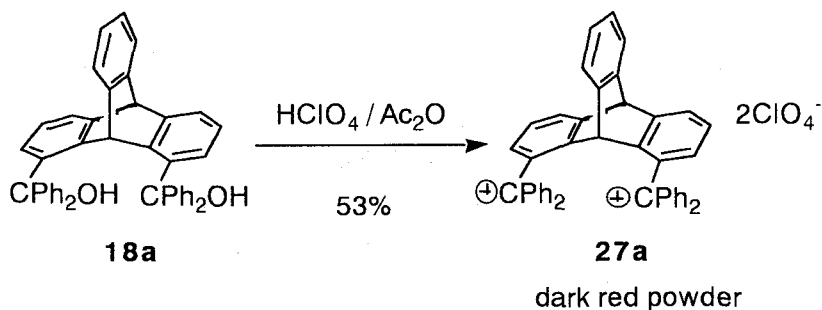
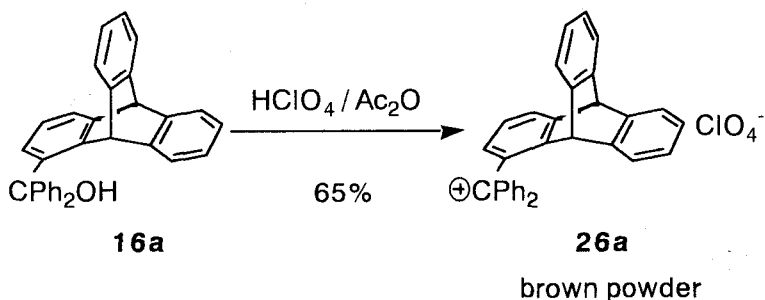
Scheme 6-6

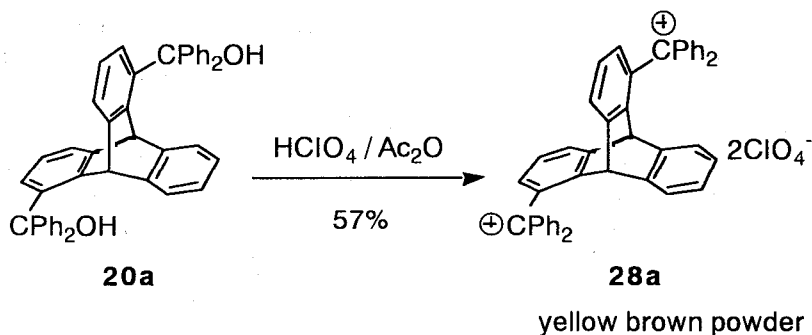
他の合成方法としてジクロロトリプチセン**25**をリチウムナフチリドでリチオ化し、ベンゾフェノンと反応させる経路が考えられるが、実際に行ってみると目的とするカルビノール誘導体はほとんど得られなかった(Scheme 6-7)。



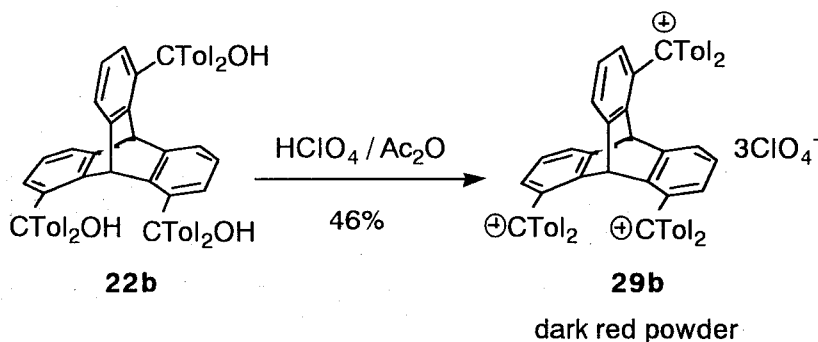
[6-3] トリアリールメチルカチオン類の合成

トリアリールメチルカチオン類は常法に従い合成した。水が入らないように塩化カルシウム管を取り付けた反応溶液中無水酢酸にトリフェニルカルビノール体を懸濁し、氷冷した。トリフェニルカルビノール体に対し、少過剰量の過塩素酸水溶液を少しずつ滴下するとカルビノールと生成した塩はいずれも無水酢酸に溶けていき溶液となった。トリフェニルカルビノール体**16a**、**18a**、**20a**においては、塩が生成すると溶液の色は当初緑に変色し、やがて赤色となった。氷冷下一時間かくはんした後、無水エーテルを沈澱が析出するまで加えた。沈澱をアルゴン雰囲気下濾過し、酢酸臭がなくなるまで、無水エーテルでよく洗浄した。減圧乾燥後冷蔵庫で保存した。

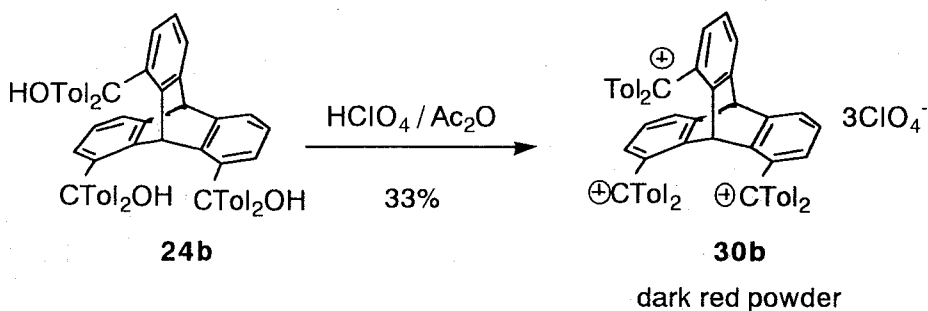




Scheme 6-10



Scheme 6-11



Scheme 6-12

各々の塩はアルゴン雰囲気下、無水アセトニトリルより再結晶を試みたが、一部加水分解が起きるとカルビノール体の方が塩よりも溶解度が低いため、さきに結晶化し、純粋な塩の単結晶を得るのが難しいのみならず、かえって不純化してしまう。従って以下の種々の測定は当初の沈殿を用いて行った。

[6 - 4] カチオン誘導体のNMRスペクトル

母体トリフェニルメチルカチオンはプロペラ型構造をとると共に、各フェニル基は約9 kcal/molの活性化エネルギーで回転している。従って常温のNMRスペクトルの

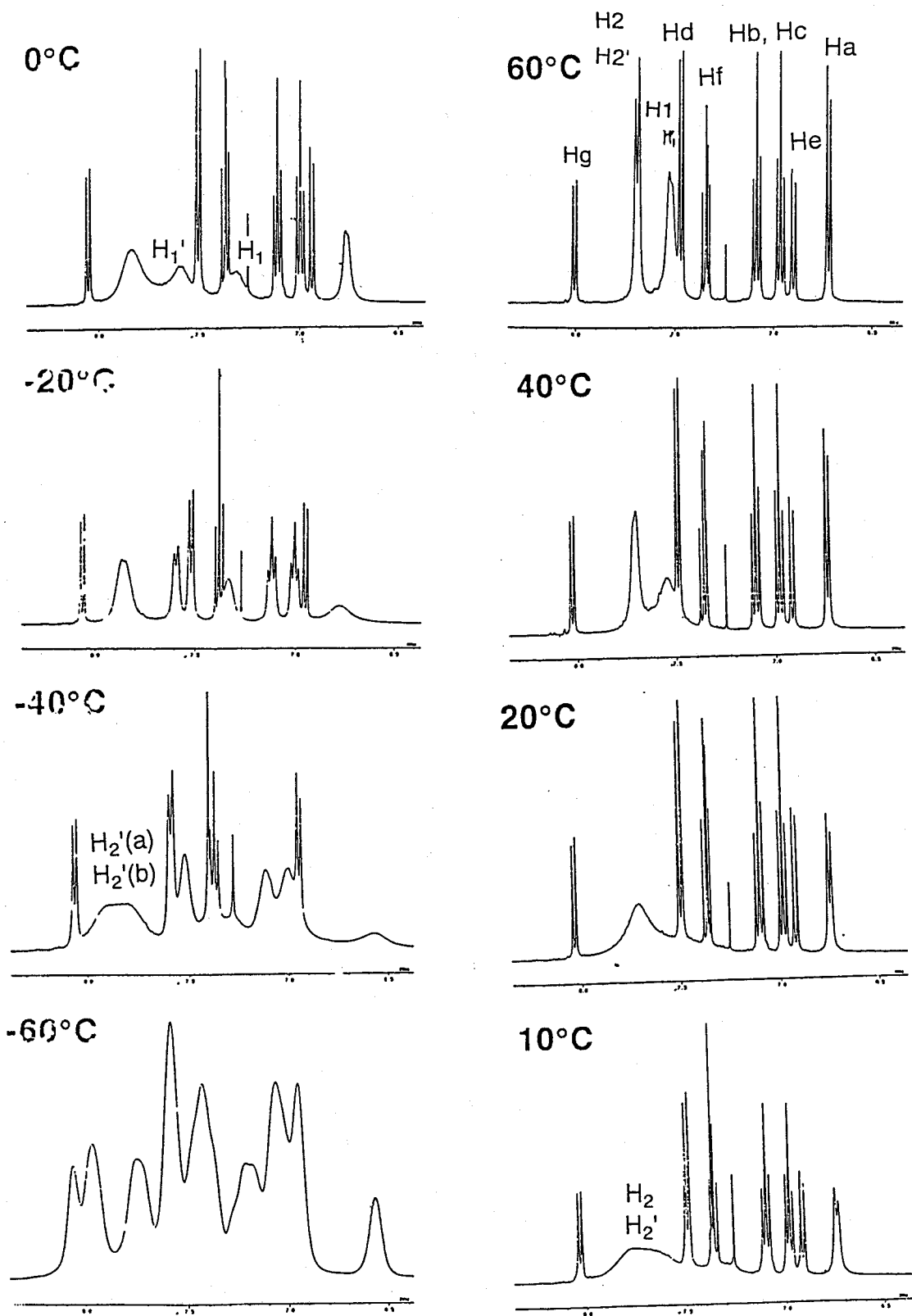


Fig. 4-1 Proton NMR spectra of 26b at various temperature in CDCl₃-CF₃COOH

測定条件下では回転の早い平均化したスペクトルが観測されている。しかし前節で合成したトリプチセンのカチオンのプロトンNMRスペクトルにおいて、室温で一部ブロードなシグナルが観測され、束縛回転を示唆している(Fig. 6-1)。

トリプチセンのカチオンの系で最も簡単な系であるモノカチオンで束縛回転の様子を更に詳しく調べるためp-トリル体で温度可変NMRを測定した。このことより、-40℃～60℃でHe、f、gのピークがシャープなのは結合C環-C⁺の回転が最も早いからと推測されるHa、b、c（特にHa）の約0℃以下でのブロードニングは結合B環-C⁺の束縛回転によると推定される。Haは約-10℃でコアレスしているのではないかと考えられる。また、結合A環-C⁺が回転しなければ2つのトリル基は大きく非等価のはずである。2つのトリル基の水素は、-20℃付近でコアレスしており従って、この辺の温度が結合A環-C⁺の回転に関係している。溶媒として重クロロホルム-トリフルオロ酢酸混液を用いたため十分な温度範囲で測定できなかったがカチオンセンター部分の結合のそれぞれの回転の活性化エネルギーをEq. 6-3より概算した。

$$\Delta G^\ddagger = 4.57T_c (10.32 + \log T_c - \log \Delta \nu) \quad (\text{Eq. 6-3})$$

- (1). トリル基のメチル基のスペクトルの変化は結合A環-C⁺の回転に由来する。
Tc=-40 °Cとしたと $\Delta \nu=55.93\text{Hz}$ 、 $\Delta G^\ddagger=11.3\text{ kcal/mol}$ (-40 °C)である。
- (2). Haについては結合B環-C⁺の回転に由来し、Tc=-20 °Cとしたとき
 $\Delta \nu=16.39\text{ Hz}$ 、 $\Delta G^\ddagger=11.7\text{ kcal/mol}$ (-20 °C)である。
- (3). H1、H1'については結合A環-C⁺の回転に由来し、Tc=20 °Cとしたとき
 $\Delta \nu=207.89\text{ Hz}$ 、 $\Delta G^\ddagger=13.6\text{ kcal/mol}$ (20 °C)である。
- (4). H2、H2'については結合A環-C⁺の回転に由来し、Tc=15 °Cとしたとき
 $\Delta \nu=107.94\text{ Hz}$ 、 $\Delta G^\ddagger=13.7\text{ kcal/mol}$ (15 °C)である。
- (5). H2'(a)、H2'(b)については結合B環-C⁺の回転に由来し、Tc=-40 °Cとしたとき
 $\Delta \nu=87.95\text{ Hz}$ 、 $\Delta G^\ddagger=11.1\text{ kcal/mol}$ (-40 °C)である。

この結果から、(1)と(3)、(4)の値が大きく異なっていることが分かる。60度の差よりエントロピー項がこの回転エネルギーに効いてくることになるがはっきりしたことは今のところ分かっていない。またこの温度範囲での測定においては結合A環-C⁺の回転エネルギーが得られていない。C環はトリプチセンの骨格の立体効果をあまり受けないので、結合C環-C⁺の回転は単純のトリアリアルメチルカチオン類のものと同程度で10 kcal/mol程度と推定される。従ってこの結果を図示すると次のようになる(Fig.6-2)。

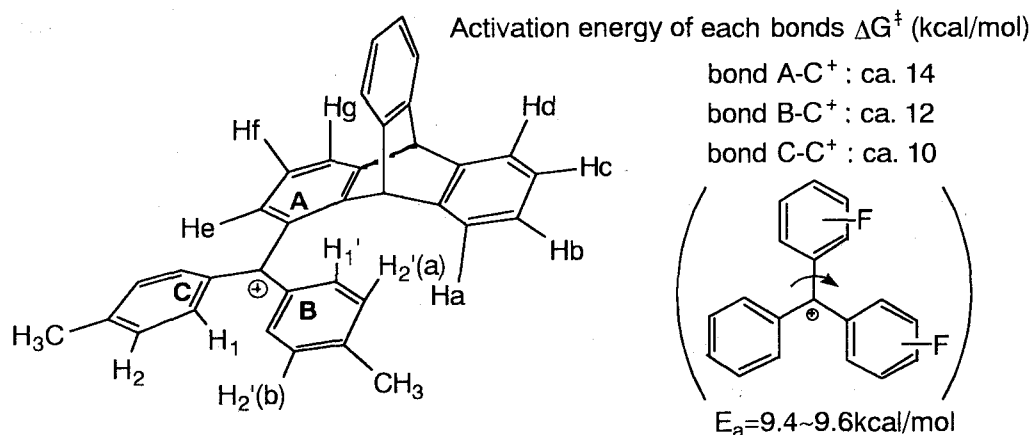
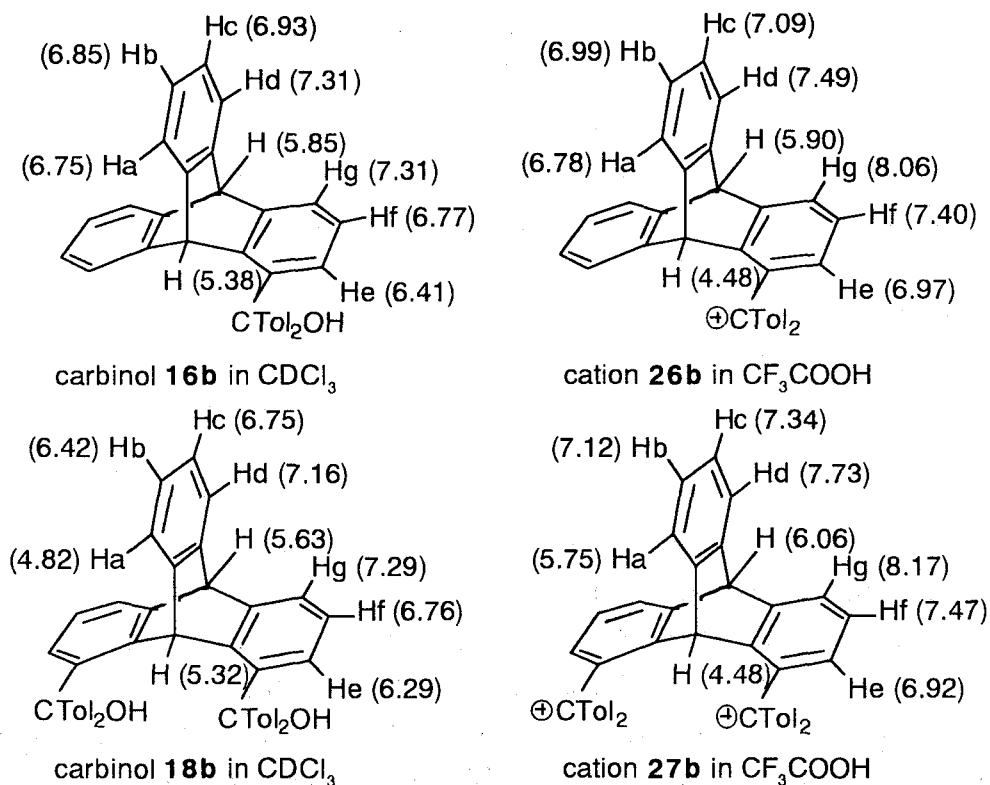


Fig. 6-2 Chemical shift of proton NMR (ppm)

またカチオン類のトリプチセン部分の化学シフトの帰属の推定は行えたが、トリル基の部分はブロードになっているため帰属は行えていない。カチオン類と前駆体のカルビノール体のプロトンNMRデータを推定帰属とともにFig. 6-3に示す。



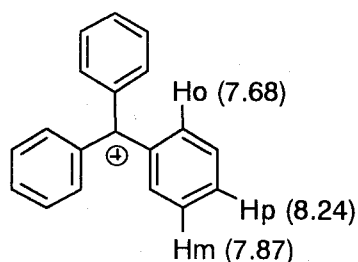


Fig. 6-3

トリプチセンのカチオン部が結合していないベンゼン環も低磁場シフトしていることからカチオンの正電荷は分子全体にかなり非局在化しているのがわかる。これはモノカチオン**26b**とシン-ジカチオン**27b**とを比較するとさらに明らかになる。モノカチオン**26b**では最大0.2 ppm程度の低磁場シフトだがシン-ジカチオン**27b**では最大0.6 ppm程度も低磁場シフトしており、このベンゼン環の電子密度がかなり低下している。これに対しカチオン部が結合したベンゼン環はシン-ジカチオン**27b**でのパラ位(Hg)で0.88 ppmの低磁場シフトがみられたが、これはモノカチオンでの0.75 ppmの差と大差ない。これは母核であるトリフェニルメチルカチオンと比べても、大きなケミカルシフトの差はみられなかった。しかしオルト位のHcはトリフェニルメチルカチオンのHoと比べかなり高磁場シフトしている。これはトリル基の反磁性環電流のアニソトロピー効果の影響を受けているものと考えられる。また、無置換のベンゼン環のシン側の水素Haは他の水素に比べ高磁場に観測されるのも同じ理由だろう。同様のことがシン側の橋頭位にも見られる。アンチ側の橋頭位は正電荷の非局在化によりカルビノール体に比べ低磁場シフトしているが、シン側の橋頭位は高磁場シフトしている。単環性芳香属化合物のプロトンNMRのケミカルシフトと電荷密度の間にはSpiesecke-Sneidrの関係式(Eq. 6-4)がある¹⁸⁾。

$$\delta = K\Delta\rho \quad (\text{Eq. 6-4})$$

(δ : charge of chemical shift, $K=10$ (ppm), $\Delta\rho$: change of charge)

δ の値は、カチオンのHc、Hdのケミカルシフトの平均と前駆体のHc、Hdのケミカルシフトの平均との差として計算した。

ジカチオンの場合 $\Delta\rho$ は $\delta=0.58$ であるから、

$$\Delta\rho = \frac{\delta}{K} = \frac{0.58}{10} = 0.058$$

ベンゼン環の炭素は6つあるので

$$0.058 \times 6 = 0.348$$

となり、荒い近似ではあるが**27b**の未置換のベンゼン環は約35%正電荷を帯びて

いる。

同様にモノカチオン、ベンゼン環をトロピリリウムカチオンに置き換えた系に適用すると、各々約10%、約17%の正電荷を帯びていることが分かる。

アンチ体ジカチオンについては、前駆体であるカルビノール体が分子内に C_2 軸が存在するため、トリプチセン骨格には5種類の化学シフトを示す系になる。しかし実際は1次解析困難なスペクトルを示す。カチオンにおいても同様に解析が困難である。アンチージカチオン**28b**のHaはモノカチオン**26b**のH aと同程度のケミカルシフトを示している。

トリカチオンにおいては、特にシントリカチオンで置換基の混みあいからか明確なスペクトルが得られていない。

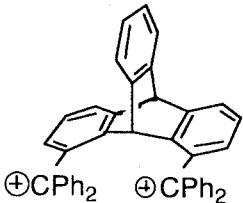
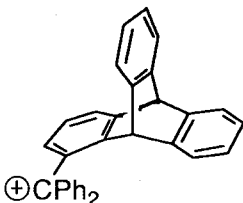
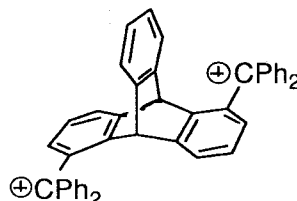
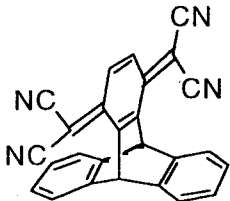
[6 - 5] カチオン類の紫外－可視スペクトル

トリフェニルメチルカチオンの紫外－可視スペクトルは硫酸中で430 nm (ϵ =41700)と460 nm (ϵ =40700)に二つの極大吸収を示す。

トリプチセンのカチオン類はアセトニトリル、塩化メチレン、トリフルオロ酢酸の3種の溶媒で測定した。アセトニトリル、塩化メチレンでは定性的なスペクトルを、トリフルオロ酢酸で定量的なスペクトルを測定した。トリフルオロ酢酸中でのスペクトルをFig.6-5、6-6に示す。

トリアリールメチルカチオンに特徴的な400～500 nmの強い吸収の強度はシンージカチオンではモノカチオンの約1.5倍、シンートリカチオンでは約2.8倍（但しこの場合フェニル基ではなくp-トリル基となっている）である。この値は単純な算術計算から予想される2倍及び3倍より小さく、少なくとも原因の一つは立体的込み合いによるカチオン共役部分の平面性の低下による若干の共鳴阻害が考えられる。またモノカチオンとジカチオンには500～600 nmに分子内電荷移動吸収に基づくやや弱い吸収がみられる。これらの吸収がCT吸収であることはトリカチオンや母体のトリフェニルメチルカチオンには観測されないことから支持される。このCT吸収は無置換のベンゼン環からトリチルカチオン部へのCTと考えられる。これらの吸収位置をTable 6-1 に示す。

Table 6-1 Solvent effect on CT band

compound	$\lambda_{\max}$ (nm)		$\Delta\lambda_{\max}$
	CH_2Cl_2	CH_3CN	
 27a	591	553	38
 26a	600	563(sh)	37
 28a	574	562	12
 31	535	505	30

これらの吸収は極性の強いアセトニトリルからより極性の弱い塩化メチレンへと溶媒を変えると長波長シフトを示す。特にシン体はアンチ体よりも変化が大きく基底状態でシン体の方が分極が大きい、即ち電荷移動の程度が大きいことを示唆している。この傾向はトロピリウムイオンやTCNQをトリプチセンに組み込んだドナー-アクセプター系でも観測されている¹¹⁾。一般にUVスペクトルにおいて励起状態

の極性が基底状態より大きい場合は、極性溶媒中で励起状態の安定化の程度が相対的に大きいので赤色移動し、逆に基底状態の分極が大きいと青色移動する。**26a**～**28a**のCT吸収においても当てはまると考えると、観測されたアセトニトリル中の青色移動は、それらの化合物では基底状態でかなり電荷の移動があることになる。この点は未だ明確ではないが興味のある問題であろう。トリプチセン型のドナー－アクセプター系におけるCT相互作用の重要な点はドナーとアクセプターが平行に位置しているのではなく120度の角度で位置している点である。通常分子内あるいは分子間のCT相互作用はドナーとアクセプターが平行に位置する場合が多いが、この場合ドナーとアクセプターの軌道の重なりが小さいにもかかわらず強い相互作用がみられた。トリプチセン骨格の場合ではthrough-bondの相互作用も可能でこの点の考慮も必要と思われる。

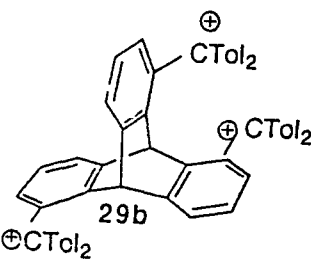
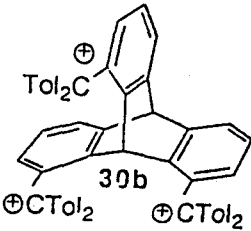
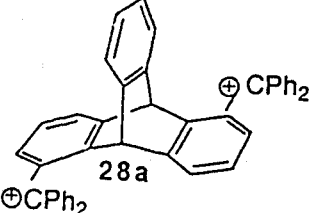
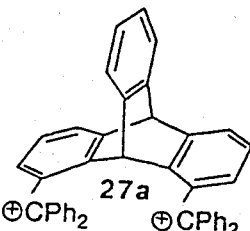
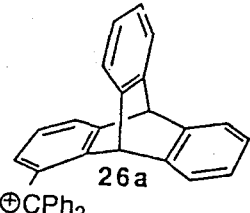
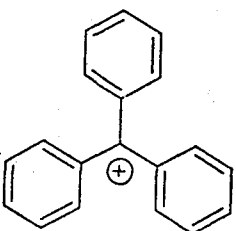
[6－6] カチオン類のサイクリックボルタンメトリー (CV) による還元電位

カチオン類の電気化学的還元電位はカルボカチオンの熱力学的安定性に関する尺度である pK_{R+} と良い相関関係があることが知られている。Breslowはこの関係を利用して非常に弱い炭化水素酸であるシクロプロペンやシクロヘプタトリエンの pK_a を評価した^{19a)}。本章で合成したトリプチセン骨格に組み込んだトリフェニルメチルカチオン類の pK_{R+} についての若干の情報を与えると期待される。定性的にモノカチオン、ジカチオン、トリカチオンと多価カチオンになるにつれて、分子内電荷移動による安定化の減少やクーロン反発の増大などによりカチオンの熱力学的安定性は減少し、従って還元電位は正側に増大すると予想される。

CV法による測定はアセトニトリル溶媒中、電解質として $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ を用いて行った。測定条件下第一還元電位は測定されたが、第二還元電位は観測されなかった。このような例は1,8-ビスシクロプロペニウムナフタレンや関連化合物においても報告されている^{19b)}。得られた還元電位をトリフェニルメチルカチオンのものと比較してTable 6-2に示す。

モノカチオンは電子スペクトルから分子内電荷移動があり、このこと自体は若干の安定化を示唆するが、その還元電位はトリフェニルメチルカチオンより正側に大きく逆に不安定化を示している。これはトリチル基のベンゼン環の一つがかさ高いトリプチシル基に代わったことによりカチオンセンター周辺の平面性が低下して、この不安定化の方が電荷移動による安定化より大きいとして理解できる。ジカチオンはモノカチオンと同様の還元電位を示すが、シン体の方が還元されにくく、これはCT吸収に対する溶媒効果とも対応していると考えられる。一方、トリカチオンは予想通りかなり不安定化されている。シン体とアンチ体とではアンチ体の方が若干

E1/2(V vs SCE)

 29b	0.61
 30b	0.53
 28a	0.24
 27a	0.17
 26a	0.23
	0.07

CV, CH₃CN, Bu₄NClO₄, 0.1V/sec

Table 6-2 Reduction potentials of cation derivatives

還元され易い。この理由については、シン体の一電子還元で生成したカチオンラジカルやジラジカルのラジカル中心とカチオン中心の間でthrough-space的安定化の相互作用がある可能性も考えられるが明確ではない。

[6 - 7] 計算化学によるカチオン類の構造

現在のところトリプチセンのカチオン類のX線結晶解析による構造決定が行われていないので計算化学の手法を用いてその構造を推定してみた。最初に分子力場法を用いて行った。プログラムはN.L. AllingerのMM2(77)、とMM2(85)を用いた（以降まとめてMM2法と呼ぶ）²⁰⁾。

MM2法は式に従い立体エネルギーの総和を計算するがそれぞれの項の値を決定するのにパラメーターが必要である(Eq. 6-5)。

$$V = \sum V_{\text{DW}} + \sum V_{\text{伸縮}} + \sum V_{\text{捻れ}} + \sum V_{\text{変角}} \quad (\text{Eq. 6-5})$$

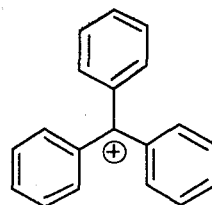
即ち1) van der Waalsのパラメーター類、2) 結合伸縮パラメーター類3) ねじれパラメーター類、4) 変角パラメーター類である。MM2法を使用しトリプチセンのカチオン類を計算する際、カルボカチオンを含むパラメーターで決定されているものは1) のvan der Waalsパラメーター類のみであり、2)、3)、4) のパラメーターは未知であった。そこでトリフェニルメチルカチオン、トリス(p-メトキシフェニル)メチルカチオンのX線結晶解析^{21、22)}の結果をよく再現するように、これらのパラメーター類を決定した。得られた構造のグラフィックスを次に示し付表にそれらの座標(cartesian)を示した。

また、Table 6-3にMM2法から求めた各フェニル基の基準面に対する捻れ角をX線結晶解析構造の結果と比較して示した。

Table 6-3 Comparison of calculated data and X-ray data

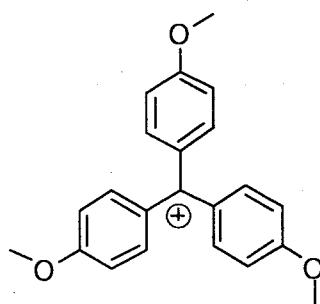
p-tolyl cation

	Calcd.	Observed
twist angle	32.6°	32.7°
distance		
C(+)-C	1.45Å	1.45Å



p-anisyl cation

	Calcd.	Observed
twist angle	30°	32.7°
distance		
C(+)-C	1.45Å	1.50Å
C-C	1.35Å	1.40Å
C-O	1.37Å	1.42Å
C-O-C	118°	110°



これらの値はトリス（p-メトキシフェニル）メチルカチオンの配座解析とほぼ同様な結果を与えた。トリフェニルメチルカチオンとトリアニシルカチオンより得られたパラメーターを用い、実際にトリプチセンのモノカチオンの系に適用し計算を行った。カチオン中心炭素とその炭素に結合しているベンゼン環炭素との炭素環距離は1.45 Åとトリフェニルメチルカチオンの場合の結合距離と変わらないが、各ベンゼン環同士のねじれ角は34.3度（平均値）と計算され、トリフェニルメチルカチオンの場合と比べ2度ほど大きくねじれている。これは、カチオン中心の炭素と、結合している3つのベンゼン環との共役阻害が、トリフェニルメチルカチオンに比べ大きいことを示唆している。

6 章実験項

1-Triptycyl-diphenylmethylalcohol16aの合成

アルゴン雰囲気下リチウム140mg(20 mmol)を10 mlのエーテルに懸濁した。リチウムの懸濁液へブロモベンゼン0.9 ml (1.8mmol)のエーテル溶液10 mlを40滴滴下した。3分待ち更に滴下した(滴下終了まで約20分かかる)。この時穏やかに還流するように加温した。滴下終了後1時間かくはんした。調整したフェニルリチウム溶液へ1-メトキシカルボニルトリプチセン**15** 352 mg (1.13 mmol)のTHF溶液10 mlを一度に加えた(溶液の色は赤褐色に変化した)。終夜室温でかくはん後、反応混合物に2規定の塩酸水溶液を発泡しなくなるまでゆっくりと加えて過剰のトリルリチウムをつぶし、酢酸エチル(20ml×3)で抽出有機層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィ(50 g)副生したビフェニールを除き白色結晶(収率92%)を得る。ベンゼン-ヘキサンで再結晶。

M.p.: 248.7~249.7℃青色に着色

MASS (FAB) m/z : 436.2 ([M]⁺)

270MHz ¹HNMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.31 (2H, d, J=6.92Hz), 7.10 (10H, s), 6.93 (3H, td, J=7.42, 1.48Hz), 6.85 (2H, td, J=7.42, 1.48Hz), 6.77 (1H, td, J=8.16, 1.24Hz), 6.75 (2H, td, J=6.18, 1.24Hz), 6.41 (2H, dd, J=8.16, 1.24Hz), 5.85 (1H, s), 5.38 (1H, s) / ppm

67.80MHz ¹³CNMR (CDCl₃, TMS) δ : 146.3, 143.6, 132.6, 125.8, 124.6, 123.2, 98.8, 70.9, 69.3, 66.6, 62.0, 54.5, 42.0, 30.5, 25.4, 19.4 / ppm

E.Anal. C₃₃H₂₄O

Calcd. : C, 90.79; H, 5.54; O, 3.67

Found : C, 90.50; H, 6.74

1-Di(p-tolyl)hydroxymethyltriptycene16bの合成

アルゴン雰囲気下リチウム105mg(15 mmol)を5 mlのエーテルに懸濁した。リチウムの懸濁液へp-ブロモトルエン1.15 g (6.7 mmol)のエーテル溶液10 mlを40滴滴下した。3分待ち更に滴下した(滴下終了まで約20分かかる)。この時穏やかに還流するように加温した。滴下終了後1時間かくはんした。調整したフェニルリチウム溶液へ1-メトキシカルボニルトリプチセン**15** 524 mg (1.68 mmol)のTHF溶液10 mlを一度に加えた(溶液の色は赤褐色に変化した)。終夜室温でかくはん後、反応混合物

に2規定の塩酸水溶液を発泡しなくなるまでゆっくりと加えて過剰のトリルリチウムをつぶし、酢酸エチル(20ml×3)で抽出有機層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィ(50g)副生したビフェニールを除き白色結晶(763 mg、収率98%)を得る。ベンゼン-ヘキサンで再結晶。

M.p. 264.3~265.3℃

MASS (EI) m/z : 464.3 ([M]⁺)

270MHz ¹H NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.31 (2H, d, J=6.92Hz), 7.10 (8H, s), 6.93 (3H, td, J=7.42, 1.48Hz), 6.85 (2H, td, J=7.42, 1.48Hz), 6.77 (1H, td J=8.16, 1.48Hz), 6.75 (2H, td J=6.18, 1.24Hz), 6.41 (2H, dd, J=8.16, 1.24Hz), 5.85 (1H, s), 5.38 (1H, s), 2.37 (6H, s) / ppm

67.80MHz ¹³C NMR (CDCl₃, TMS) δ : 146.3, 143.6, 132.6, 125.8, 124.6, 123.2,

98.8, 70.9, 69.3, 66.6, 62.0, 54.5, 42.0, 30.5, 25.4, 19.4 / ppm

E.Anal. C₃₅H₂₈O

Calcd. : C, 90.48; H, 6.08; O, 3.44

Found : C, 90.36; H, 6.24

1,8-Bis(diphenylhydroxymethyl)tripitycene18aの合成

アルゴン雰囲気下リチウム700mg(100 mmol)を100 mlのエーテルに懸濁した。リチウムの懸濁液へブロモベンゼン8.48ml (80mmol)のエーテル溶液100 mlを40滴滴下した。3分待ち更に滴下した(滴下終了まで約60分かかる)。この時穏やかに還流するように加温した。滴下終了後1時間かくはんした。調整したフェニルリチウム溶液へトリプチセン17 3.12g(10mmol)のTHF溶液100mlを一度に加えた(溶液の色は赤褐色に変化した)。終夜室温でかくはん後、反応混合物に2規定の塩酸水溶液を発泡しなくなるまでゆっくりと加えて過剰のトリルリチウムをつぶし、酢酸エチル(100ml×3)で抽出有機層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィ(50g)副生したビフェニールを除き白色結晶(72%)を得る。ベンゼン-ヘキサンで再結晶。

M.p.: 248.7~249.7℃ (dec)

MASS (EI) m/z : 436.2 ([M]⁺)

270MHz ¹H NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.29 (d, 3H, J=6.93Hz), 6.99~6.88 (m, 6H), 6.53 (s, 1H), 5.41(s, 1H), 4.88 (s, 6H), 4.60 (s, 3H), 3.88~3.78 (m, 6H), 3.68~3.58 (m, 9H),

3.47~3.43 (m, 3H), 1.81~1.48 (m, 18H) / ppm

67.8MHz ^{13}C NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 146.3, 143.6, 132.6, 125.8, 124.6, 123.2, 98.8, 70.9, 69.3, 66.6, 62.0, 54.5, 42.0, 30.5, 25.4, 19.4 / ppm

E.Anal. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_2$

Calcd. : C, 88.86; H, 6.21; O, 4.93

Found : C, 88.75; H, 6.32

1,8-Bis(di(p-tolyl)hydroxymethyl)tirptycene**18b**の合成

アルゴン雰囲気下リチウム140mg(20 mmol)を10 mlのエーテルに懸濁した。リチウムの懸濁液へp-プロモトルエン8.48ml (80mmol)のエーテル溶液100 mlを40滴滴下した。3分待ち更に滴下した(滴下終了まで約60分かかる)。この時穏やかに還流するように加温した。滴下終了後1時間かくはんした。調整したフェニルリチウム溶液へ1,8-ジメトキシカルボニルトリプチセン**17** 624 mg(1.68mmol)のTHF溶液20mlを一度に加えた(溶液の色は赤褐色に変化した)。終夜室温でかくはん後、反応混合物に2規定の塩酸水溶液を発泡しなくなるまでゆっくりと加えて過剰のトリルリチウムをつぶし、酢酸エチル(50ml×3)で抽出有機層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィ(50g)副生したビフェニールを除き白色結晶(960 mg, 98%)を得る。ベンゼン-ヘキサンで再結晶。

M.p.: 276°C (dec)

MASS (EI) m/z : 674.5 ($[\text{M}]^+$)

270MHz ^1H NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 7.29 (2H, dd, $J=7.21, 1.20\text{Hz}$), 7.16 (1H, d, $J=7.21\text{Hz}$), 7.16 (1H, d, $J=7.21\text{Hz}$), 7.10 (4H, d, $J=8.10\text{Hz}$), 7.02 (4H, d, $J=8.10\text{Hz}$), 6.91 (8H, s), 6.76 (2H, t, $J=7.21\text{Hz}$), 6.75 (1H, td, $J=7.21, 1.20\text{Hz}$), 6.42 (1H, td, $J=7.21, 1.20\text{Hz}$), 6.29 (2H, dd, $J=7.21, 1.20\text{Hz}$), 5.32 (1H, s), 4.81 (1H, d, $J=7.21\text{Hz}$), 2.38 (6H, s), 2.30 (6H, s) / ppm

67.80MHz ^{13}C NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 146.3, 143.6, 132.6, 125.8, 124.6, 123.2, 98.8, 70.9, 69.3, 66.6, 62.0, 54.5, 42.0, 30.5, 25.4, 19.4 / ppm

E.Anal. $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{O}$

Calcd. : C, 88.70; H, 6.56; O, 4.73

Found : C, 89.12; H, 6.34

1,5-Bis(diphenylhydroxymethyl)tirptycene**20a**の合成

アルゴン雰囲気下リチウム140mg(20 mmol)を10 mlのエーテルに懸濁した。リチウムの懸濁液へブロモベンゼン1.7ml (16mmol)のエーテル溶液10mlを40滴滴下した。3分待ち更に滴下した(滴下終了まで約60分かかる)。この時穏やかに還流するように加温した。滴下終了後1時間かくはんした。調整したフェニルリチウム溶液へ1,5-ジメトキシカルボニルトリプチセン**19** 720g(2mmol)のTHF溶液100mlを一度に加えた(溶液の色は赤褐色に変化した)。終夜室温でかくはん後、反応混合物に2規定の塩酸水溶液を発泡しなくなるまでゆっくりと加えて過剰のトリルリチウムをつぶし、酢酸エチル(100ml×3)で抽出有機層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィ(50g)副生したビフェニールを除き白色結晶(882mg, 72%)を得る。ベンゼン-ヘキサンで再結晶。

M.p.: 245.3~246.7°C

MASS (EI) m/z : 436.2 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.10~6.65 (28H, m), 6.38 (2H, dd, J=5.28, 3.28Hz), 5.82 (2H, s) / ppm

67.8MHz ¹³C NMR (CDCl₃, TMS) δ : 146.3, 143.6, 132.6, 125.8, 124.6, 123.2, 98.8, 70.9, 69.3, 66.6, 62.0, 54.5, 42.0, 30.5, 25.4, 19.4 / ppm

E.Anal. C₄₈H₄₀O₂

Calcd. : C, 88.86; H, 6.21; O, 4.93

Found : C, 88.97; H, 6.10

1,5-Bis(di(p-tolyl)hydroxymethyl)tirptycene**20b**の合成

アルゴン雰囲気下リチウム70mg(10 mmol)を10 mlのエーテルに懸濁した。リチウムの懸濁液へp-ブromotoluen 1.36 g (8mmol)のエーテル溶液100 mlを40滴滴下した。3分待ち更に滴下した(滴下終了まで約60分かかる)。この時穏やかに還流するように加温した。滴下終了後1時間かくはんした。調整したフェニルリチウム溶液へトリプチセン**19** 370mg(1mmol)のTHF溶液10mlを一度に加えた(溶液の色は赤褐色に変化した)。終夜室温でかくはん後、反応混合物に2規定の塩酸水溶液を発泡しなくなるまでゆっくりと加えて過剰のトリルリチウムをつぶし、酢酸エチル(10ml×3)で抽出有機層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィ(50g)副生したビフェニールを除き白色結晶(597mg, 89%)を得る。ベンゼン-ヘキサンで再結晶。

M.p.: 275°C (dec)

MASS (EI) m/z : 674.5 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.10 (8H, s), 7.07 (8H, s) 6.85 ~6.77 (4H, m), 6.73~6.65 (4H, m), 6.38 (2H, dd, J=5.28, 3.28Hz), 5.82 (2H, s), 2.43 (2H, s), 2.17 (12H, s) / ppm

67.8MHz ¹³C NMR (CDCl₃, TMS) d : 146.3, 143.6, 132.6, 125.8, 124.6, 123.2, 98.8, 70.9, 69.3, 66.6, 62.0, 54.5, 42.0, 30.5, 25.4, 19.4 / ppm

E.Anal. C₃₅H₂₈O

Calcd. : C, 88.70; H, 6.56; O, 4.73

Found : C, 89.00; H, 6.29

1,8,13-Tris(di(p-tolyl)hydroxymethyl)tirptycene**24b**の合成

アルゴン雰囲気下リチウム184mg(26.4 mmol)を10 mlのエーテルに懸濁した。リチウムの懸濁液へp-ブロモトルエン2.05g (12mmol)のエーテル溶液100 mlを40滴滴下した。3分待ち更に滴下した（滴下終了まで約60分かかる）。この時穏やかに還流するように加温した。滴下終了後1時間かくはんした。調整したフェニルリチウム溶液へトリプチセン**23** 428mg(1mmol)のTHF溶液100mlを一度に加えた（溶液の色は赤褐色に変化した）。終夜室温でかくはん後、反応混合物に2規定の塩酸水溶液を発泡なくなるまでゆっくりと加えて過剰のトリルリチウムをつぶし、酢酸エチル(100ml×3)で抽出有機層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィ(50g)副生したビフェニールを除き白色結晶(530mg, 60%)を得る。ベンゼン-ヘキサンで再結晶。

M.p. : 225°C (dec)

MASS (EI) m/z : 884.5 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 9.19 (1H, s), 7.29 (3H, dd, J=6.10, 0.99Hz), 6.92 (12H, d, J=7.92Hz), 6.74 (3H, td, J=7.92, 0.99Hz), 6.67(12H, d, J=7.92Hz), 6.25 (3H, dd, J=6.19, 0.99Hz), 5.43 (1H, s), 2.26 (18H, s) / ppm

67.8MHz ¹³C NMR (CDCl₃, TMS) d : 146.3, 143.6, 132.6, 125.8, 124.6, 123.2, 98.8, 70.9, 69.3, 66.6, 62.0, 54.5, 42.0, 30.5, 25.4, 19.4 / ppm

E.Anal. C₆₅H₅₈O₃

Calcd. : C, 88.00; H, 6.59; O, 5.41

Found : C, 88.23; H, 6.40

1,8,16-Tris(di(p-tolyl)hydroxymethyl)tripitycene22bの合成

アルゴン雰囲気下リチウム184mg(26.2mmol)を10 mlのエーテルに懸濁した。リチウムの懸濁液へp-ブromotoluene 2.05g (12mmol)のエーテル溶液10 mlを40滴滴下した。3分待ち更に滴下した(滴下終了まで約60分かかる)。この時穏やかに還流するように加温した。滴下終了後1時間かくはんした。調整したフェニルリチウム溶液へトリプチセン21 428g(1mmol)のTHF溶液100mlを一度に加えた(溶液の色は赤褐色に変化した)。終夜室温でかくはん後、反応混合物に2規定の塩酸水溶液を発泡しなくなるまでゆっくりと加えて過剰のトリルリチウムをつぶし、酢酸エチル(20ml×3)で抽出有機層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去し残さをシリカゲルのカラムクロマトグラフィ(50g)副生したビフェニールを除き白色結晶(530mg, 67%)を得る。ベンゼン-ヘキサンで再結晶。

M.p.: 225°C (dec)

MASS (EI) m/z : 884.5 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.09~6.96 (12H, m), 6.90 (8H, s), 6.65~6.58 (4H, m), 6.24~6.10 (4H, m), 5.80 (1H, s), 5.58 (1H, s), 4.74 (1H, dd, J=7.17, 1.24Hz), 2.29 (12H, s), 2.23 (6H, s) / ppm

67.8MHz ¹³C NMR (CDCl₃, TMS) δ : 146.3, 143.6, 132.6, 125.8, 124.6, 123.2, 98.8, 70.9, 69.3, 66.6, 62.0, 54.5, 42.0, 30.5, 25.4, 19.4 / ppm

E.Anal. C₆₃H₅₈O₃

Calcd. : C, 88.00; H, 6.59; O, 5.41

Found : C, 88.14; H, 6.50

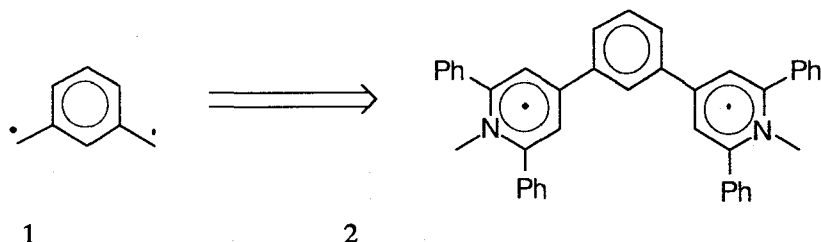
6 章文献

- 1) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 811.
- 2) R. Foster, "*Organic Charge-Transfer Complexes*", Academic Press, London.
- 3) S. P. McGlynn, *Chem. Rev.*, **1958**, 58, 1113.
- 4) K.H. Harmon, F.E. Cummings, D.A. Davis, D.J. Diestler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3349; M. Feldman, S. Winstein, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 853; E.M. Kosower, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 956.
- 5) M. Feldman, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3338.
- 6) M. Feldman, S. Winstein, *Theor. Chim. Acta*, **1968**, 10, 86.
- 7) H. J. Dauben, Jr., J.D. Wilson, *Chem. Commun.*, **1968**, 1629.
- 8) T.G. Beaumont, K.M.C. Davis, *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 1010.
- 9) V.E. Kampar, *Russ. Chem. Rev.*, **1982**, 107.
- 10) G. Breigleb, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 617.
- 11) M. Nakazaki, K. Yamamoto, T. Toya, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 1611.
- 12) K. Komatsu, N. Abe, K. Takahashi, K. Okamoto, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 2712.
- 13) H.O. House, R.W. Magin, H.W. Thompson, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 2403.
- 14) P.D. Bartlett, M.J. Ryan, S.G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 2649.
- 15) T. Nakazawa, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 1996.
- 16a) A.K. Colter, I.I. Schuster and R.J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 2278.
b) R.J. Kurland, I.I. Schuster, A.K. Colter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 2279.
- 17) W. Kemp, 化学・生化学・薬学・医学のためのやさしい最新のNMR入門,
1988, 培風館.
- 18) H. Spiessacke and W.G. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, **1961**, 14, 468.
- 19a) R. Breslow and W. Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 411.
b) K. Komatsu, N. Abe, K. Takahashi, and K. Okamoto, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44,
2712.
- 20) MM2(77)は大沢映二版, MM2(87)はQCPE版.
- 21) A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry and K. Eriks, *Acta. Cryst.*, **1965**, 18,
437.
- 22) P. Andersen and B. Klewe, *Acta. Chem. Scand.*, **1965**, 19, 791.

7章 トリプチセン骨格に導入したラジカル種間の相互作用

[7-1] 序

先の章で、トリブチセンにトリアリルメチルカチオンを組み込んだ系の性質を述べた。ジカチオン、トリカチオンをラジカル還元をして得られるビラジカル、トリラジカルの性質に興味を持たれる。ラジカル種に関しては、近年有機化合物による強磁性体の研究が多く行われている。その多くは、非ケクレ分子の構造を持つ化合物である。非ケクレ分子の代表適例であるメタキノジメタン型の分子**1**では、NBMO法より分子上の2つのラジカルは、同じスピンを持つと計算され、多くのメタ置換ベンゼンビラジカルの系が合成されて、そのスピンの多重度が測定されている¹⁾。また当研究室の松本によって、メタ位にピリジルラジカル部位を組み込んだベンゼン**2**が合成され、そのラジカルの性質が検討されている。



また別に、ラジカル分子を結晶中で、スピンの整列した状態で結晶化するよう工夫する方法がある。分子間におけるスピン間相互作用の強さは磁気モーメントの大きさが大きくなればなるほど大きくなり、分子間距離が大きくなれば小さくなることが知られている。相互作用を強力にするためには分子の磁気モーメントを大きくするか、または分子間距離を短くすればよい。分子間距離を短くする方法にはいくつか知られており、例えば、クーロン親和力や水素結合などの相互作用を利用すると、中性分子間の van der Waals 相互作用より近接位に分子を固定することが可能となる²⁾。

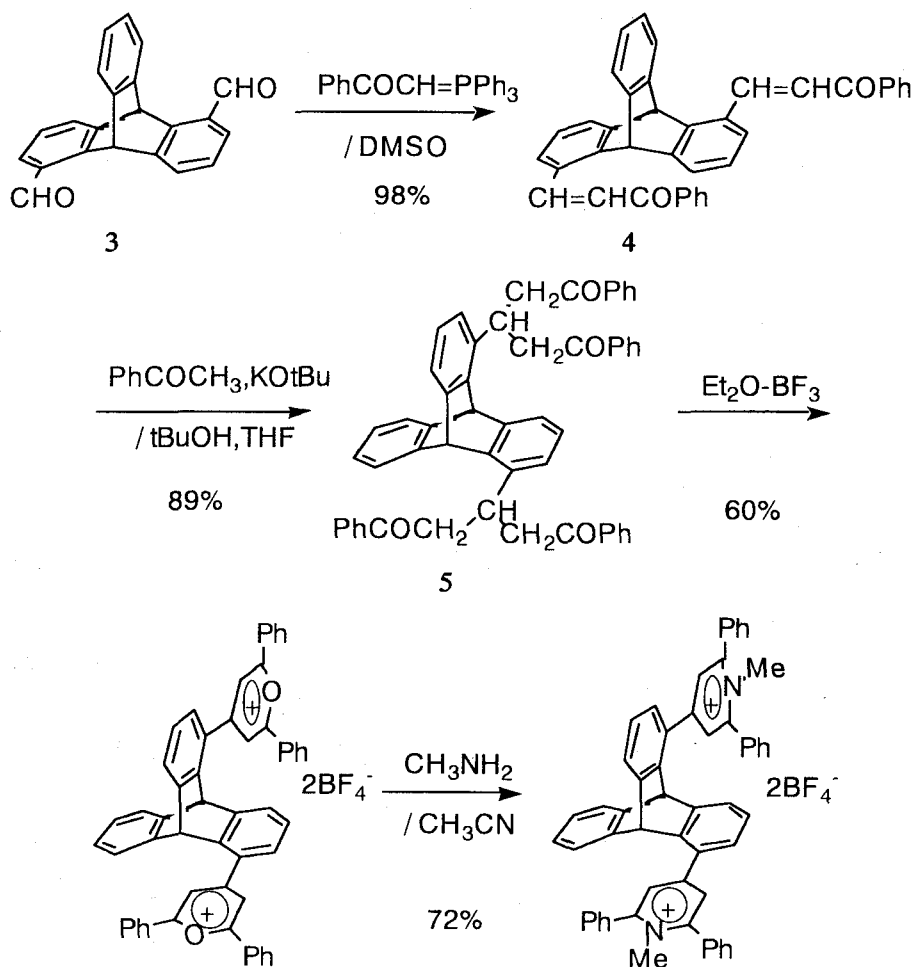
トリプチセンの系では、先の π 共役の系の場合と異なり、 σ 結合により各ベンゼン間が近接位に固定されている。この場合トリプチセンにおけるラジカル部位の配向性は、ラジカル分子を結晶化して並べるのとは異なり、あらかじめ固定されているため複数のラジカル部位の位置関係によるラジカル電子のスピン状態を検討するのに都合の良い系と考えられる。従って、トリプチセンの置換基として、適当な位置にラジカル部位を組み込むことにより、ラジカル部位同士の距離を近接に固定することが可能となりスピンスピン相互作用により、スピンの整列が観測されることが期待される。この章ではトリアリアルラジカルを組み込んだトリプチセンと1,8位にピリジルラジカルを置換基として有するトリプチセンの磁氣的性質について検討した。

[7-2] カチオン種の合成と性質

トリフェニルカチオン部位を組み込んだトリプチセン類は、6章で述べた方法で合成した。

ピリジニウムカチオンを組み込んだトリプチセンを、下に示すスキームに従い合成した(Scheme 7-1)^{3), 4)}。

まず、フェナシルブロミドのトリフェニルホスホニウム塩とカリウム *tert*-ブトキシドから発生させたWittig試薬とホルミルトリプチセン $\mathbf{3}$ を反応させ、相当するベンゾイルエチレン誘導体 $\mathbf{4}$ とした。この $\mathbf{4}$ にアセトフェノンをMichael付加させ、この付加体 $\mathbf{5}$ を三フッ化ホウ素ジエチルエーテル中環化脱水させることによりピリリウムカチオン誘導体 $\mathbf{6}$ とした。最後に $\mathbf{6}$ にメチルアミンを反応させると、相当するピリジニウムカチオン誘導体 $\mathbf{7}$ が全収率38%で得られた。

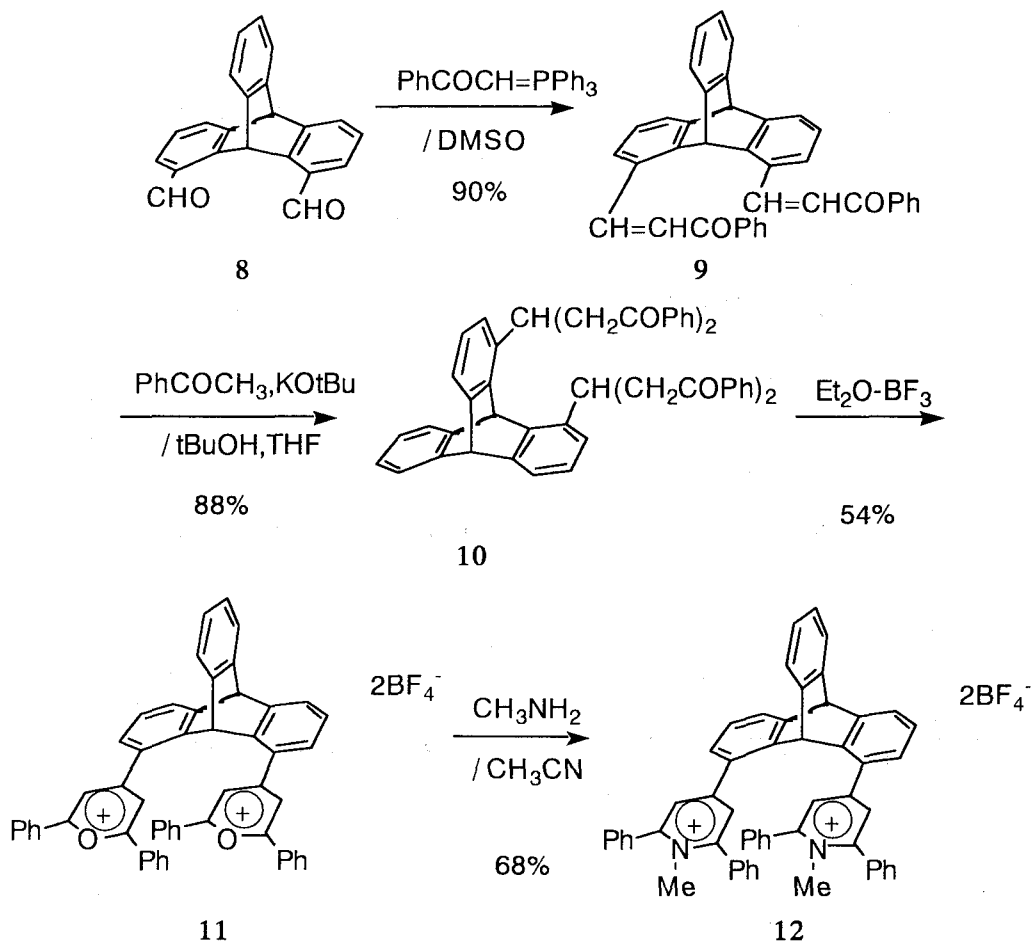


6

7

Scheme 7-1

同様の方法で、1,8-ジ置換体も合成した(Scheme 7-2)。

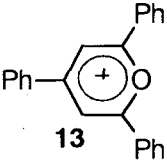
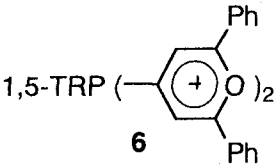
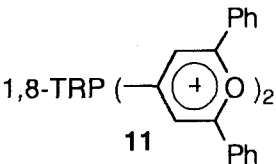
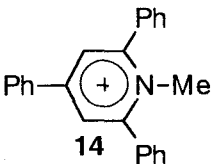
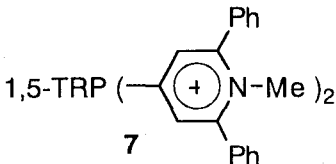
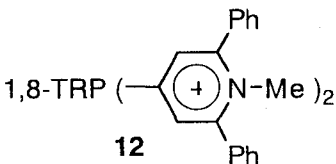


Scheme 7-2

同様の方法でシントリ置換体の合成も検討し、トリス(ベンゾイルエチレニル)体の生成は確認されたが、難溶性でしかも立体障害の増大のためか、以降の反応が難しく目的とするトリカチオンの合成には至らなかった。

合成したピリリウムカチオン誘導体6と11は、いずれも黄色の結晶で、ピリジニウムカチオン誘導体7と12は無色の結晶である。これらのカチオン類で最も必要かつ興味のある物性はラジカルへの還元性とラジカルの安定性について情報をもたらす電気化学的還元電位でありTable 7-1にCV法による測定値と吸収スペクトルの最大吸収波長を示した(Table 7-2-1)。

Table 7-1 Reduction potentials and wave length of cations

	$E^{1/21}$	$\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon)^{2)}$
 13	-0.42	404 (24600)
 6	-0.43	406 (47200)
 11	-0.47	403 (46900)
 14	-1.20	302 (31600)
 7	-1.19	300 (61300)
 12	-1.20	300 (60900)

1) V vs SCE in 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$, scan rate 100mV/sec2) in CH_3CN , 13: in DMF

還元電位を母体のトリフェニルピリリウムカチオン13とトリフェニルピリジニウムカチオン14と比較して大きな電位差の変化が見られないので、トリプチセン骨格

によるフェニル基以上の安定化や置換基間の立体反発による共役阻害の寄与は少ないと考えられる。最大吸収波長を比較した場合、各々の化合物の最大吸収波長の違いが小さい。また、トリプチセンの系では吸光系数が、母体のカチオンの約2倍の大きさを示していることから、トリプチセン骨格によるカチオンの安定化、並びに置換基間の立体障害が小さいことが分かる。これらの結果からここで合成したジカチオン類の還元性、相当するジラジカルの安定性はそれぞれ13や14と同程度と推定される。

前章でトリアリールメチルカチオンを2つ組み込んだトリプチセンの置換基を持たないベンゼン間の δ^+ 性が大きいことを述べた。シンジ置換体だけでもここで新たに2種のジカチオン11と12が合成されたがトリプチセン骨格への影響を比較してみた。トリプチセン骨格の水素のケミカルシフトはピリリウム体11では他の芳香族プロトンとの重なりのため同定が難しいが、ピリジニウム体12ではFig. 7-1のように同定された。置換基の直接の影響の小さい C_{13} 、 C_{14} 位の水素のケミカルシフトはトリアリールメチルカチオン体の方が低磁場である。これはピリジニウムカチオンが 6π 電子系として閉核構造をとるので置換基としての電子吸引力は相対的に小さいためと解釈される。従って分子内CT相互作用も小さいと考えられる。

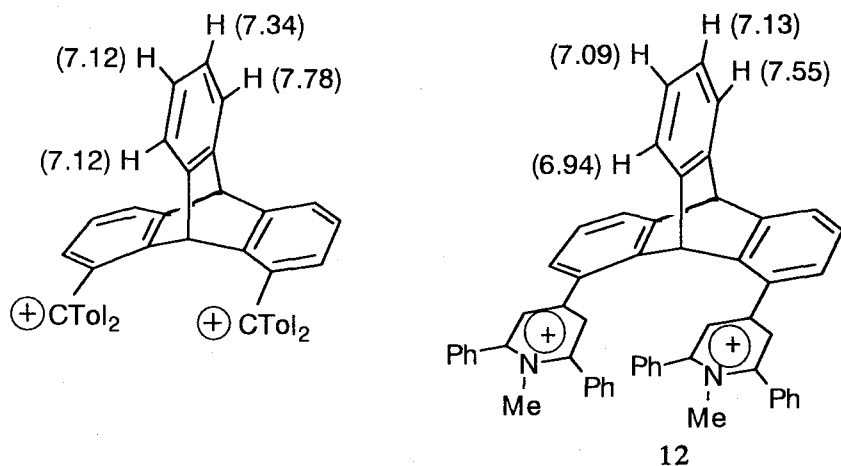


Fig. 7-1

[7 - 3] ラジカル種の発生

そこで、ジカチオン類のアルカリ金属による還元を検討した。カチオン種の還元は、下に示した装置(Fig. 7-1)を用い次の手順で行った。

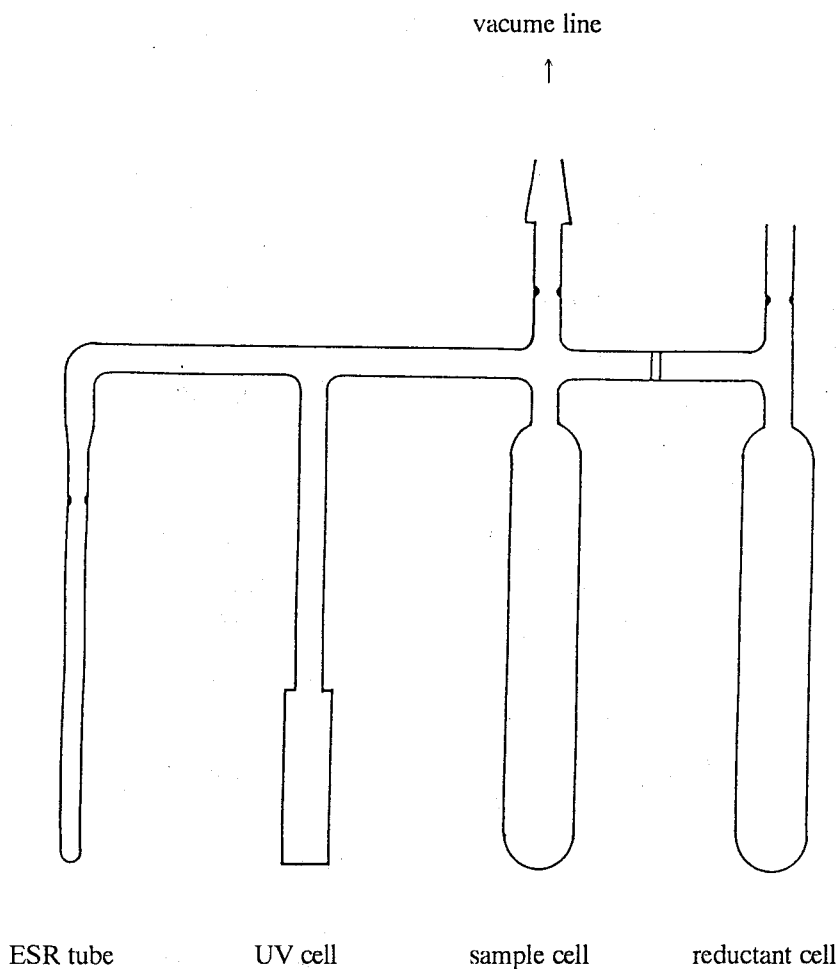


Fig. 7-1

- 1) 測定試料約 1 mmgをサンプルセルにいれ、還元剤を還元剤セルにいれる。
- 2) 装置を真空ラインにつなぐ。
- 3) 還元剤セルの入り口を封じる。
- 4) 系全体を脱気する。
- 5) 溶媒を約10mlサンプルセルに真空蒸留する。
- 6) 溶媒中の溶存酸素を除く。
- 7) サンプルセルの入り口を封じる。
- 8) 溶液を還元剤セルに移動しサンプルの還元を行う。
- 9) UVセルに溶液を移動しUVスペクトルを測定する。
- 10) ほとんどのカチオン種由来の吸収が消失しラジカル種の吸収が最大になるまで操作8)、9)を繰り返す。

この還元操作は、ピリジニウムカチオン誘導体の場合、還元剤はナトリウムア

マルガム、溶媒はナトリウムアマルガムで乾燥したアセトニトリルを用いて行った。
還元に伴うUV吸収の変化を以下に示した。

1,5-ビピリリウムカチオン体6

還元剤との接触時間が長くなるにつれて、280、353、406 nmの吸収が減少していき、480 nmに新しい吸収が現れ増大していった(Fig. 7-3)。480 nmの吸収からラジカル種によるものと推定される。更に還元剤との接触時間を長くすると、480 nmの吸収が減少していった。溶液の色は、カチオン由来の薄黄色が退色しはじめ還元が進みラジカル種の吸収が強くなるにつれてオレンジ色が濃くなっていき、さらに還元が進みラジカルの吸収が減少しはじめると、茶色に変化した。この結果はラジカル種の安定性が高くなく高濃度生成は難しいことを示唆している。

1,5-ビピリジニウムカチオン体7

還元剤との接触時間が長くなるにつれて、300 nmの吸収が減少していき、360、570 nmに新しい吸収が現れ増大していった。更に還元剤との接触時間を長くすると、360、570 nmの吸収が減少していくが6の場合ほど顕著ではない(Fig. 7-4)。溶液の色は還元が始まる前は無色で、還元が進みラジカル種の吸収が強くなるにつれて紫色が濃くなっていき、さらに還元が進みラジカルの吸収が減少しはじめると、紫色が減少していった。この結果はピリジニウム体のラジカル種はピリリウム体より安定であるとの以前からの観測と一致し、ESR研究への適性を示している。

1,8-ビピリリウムカチオン体11

還元剤との接触時間が長くなるにつれて、273、350、403 nmの吸収が減少していき、470 nmに新しい吸収が現れ増大していった。更に還元剤との接触時間を長くすると、470nmの吸収が減少していった(Fig. 7-5)。溶液の色は、カチオン由来の薄黄色が退色しはじめ還元が進みラジカル種の吸収が強くなるにつれてオレンジ色が濃くなっていき、さらに還元が進みラジカルの吸収が減少しはじめると、茶色に変化した。

1,8-ビピリジニウムカチオン体12

還元剤との接触時間が長くなるにつれて、300 nmの吸収が減少していき、363、560 nmに新しい吸収が現れ増大していった。更に還元剤との接触時間を長くすると、363、560 nmの吸収が減少していった(Fig. 7-6)。溶液の色は還元が始まる前は無色で、還元が進みラジカル種の吸収が強くなるにつれて紫色が濃くなっていき、さらに還元が進みラジカルの吸収が減少しはじめると、紫色が減少していった。

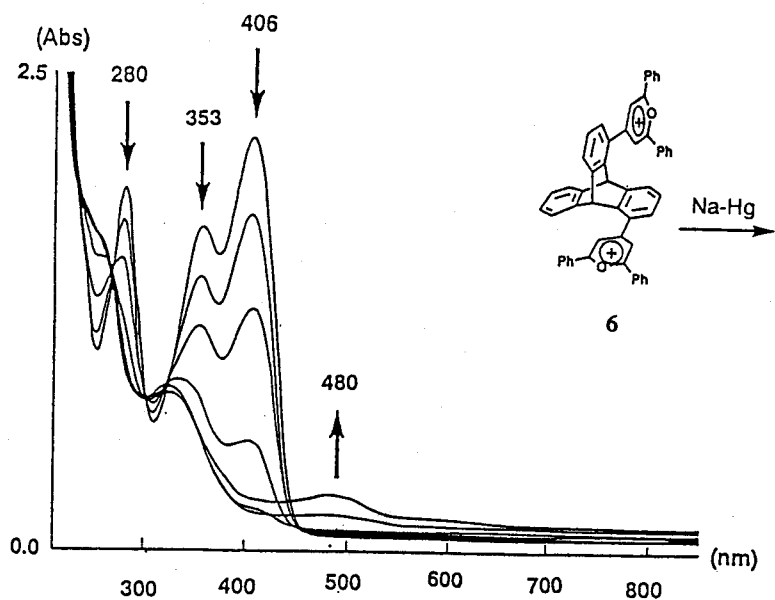


Fig. 7-3 UV spectral change of 6 upon Na-Hg reduction

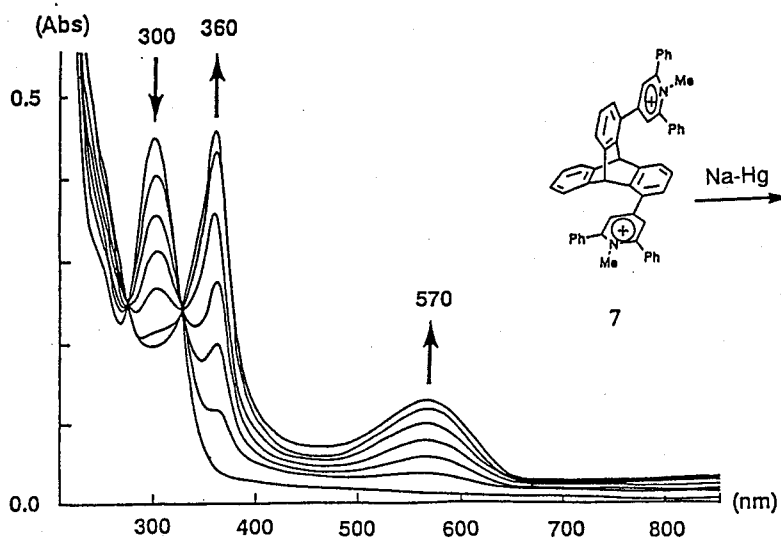


Fig. 7-4 UV spectral change of 7 upon Na-Hg reduction

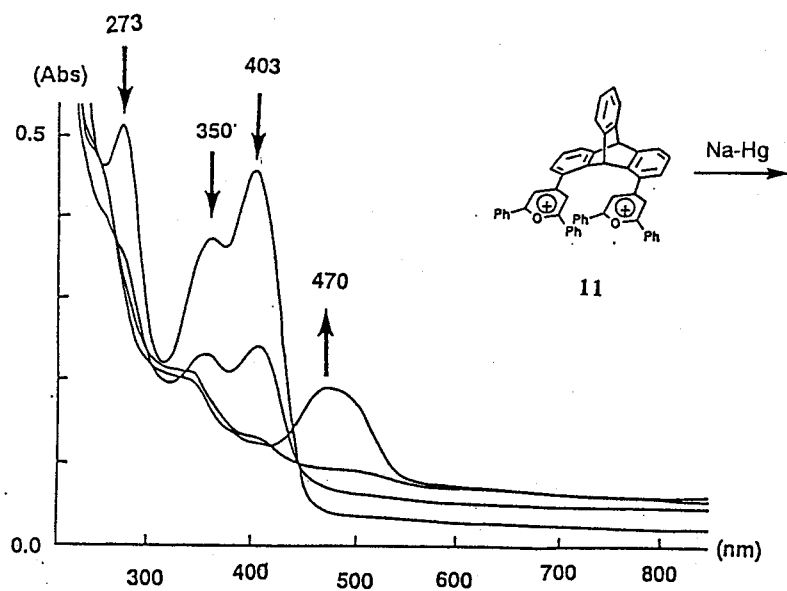


Fig. 7-5 UV spectral change of 11 upon Na-Hg reduction

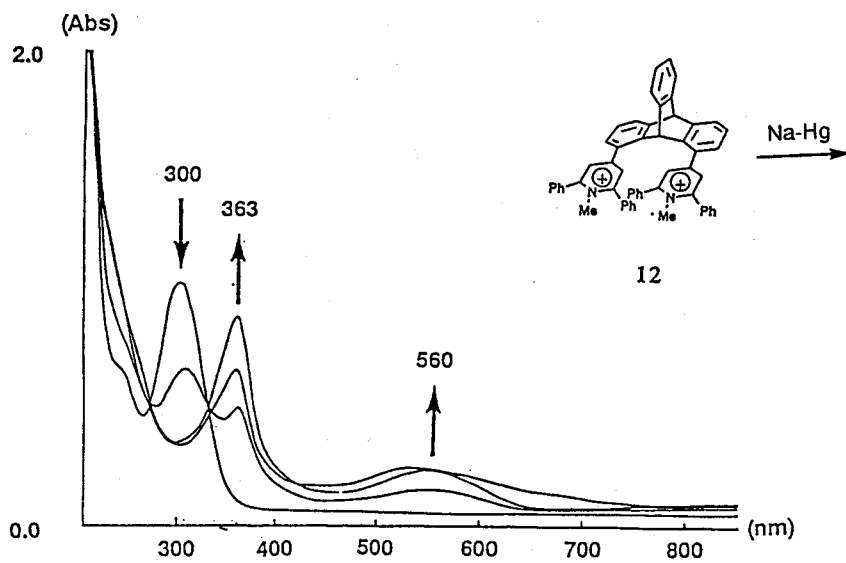


Fig. 7-6 UV spectral change of 12 upon Na-Hg reduction

トリアリールメチルカチオン誘導体の場合、還元剤を亜鉛粒、溶媒をナトリウムアマルガムで乾燥した塩化メチレンを用いて行った。トリアリールメチルカチオン体を還元する際、ピリジニウムカチオンを還元する条件と同じくナトリウムアマルガムを還元剤として用いると、還元剤と接触するとすぐにアニオン種へと還元が進みすぎて、ラジカルの吸収を観測することができなかった。そこで、次に還元剤としてナトリウムアマルガムより還元力の弱い亜鉛粉末で検討した。この場合も、先のアマルガムの時と同様に還元剤と接触するとすぐにアニオン種へと還元が進みすぎてラジカルの吸収を観測できなかった。亜鉛粉末から、亜鉛粒に還元剤の形状を変えて還元剤とカチオン種との接触面積をすくなくして還元を行ってみるとうまくラジカル種が観測された。

1,8-ビス(p-トリル)メチルカチオン誘導体13

還元剤との接触時間が長くなるにつれて、460nmの吸収が減少していき、363、560 nmに新しい吸収が現れ増大していった。更に還元剤との接触時間を長くすると、363、560 nmの吸収が減少していった(Fig. 7-7)。溶液の色は、カチオン由来の薄褐色の溶液の色が退色しはじめ還元が進みラジカル種の吸収が強くなるにつれて、更に還元を進めるとラジカルの吸収が減少しはじめ、溶液の色は薄黄色から褐色へと変化した。

[7 - 4] ラジカル種の ESR スペクトル測定と結果

前節のジカチオン類のアルカリ金属還元吸収スペクトルによる追跡で、ラジカル種の生成が示唆された。そこで還元剤との適当な接触時間の後、溶液をESRチューブに移し、チューブを封じきった後、液体窒素で冷却して凍結状態でESRスペクトルの測定を行った。

ピリリウム体については吸収スペクトル追跡の結果からもラジカル種の不安定性が示唆されたが、ESR測定においても明瞭なシグナルを観測することはできなかった。

しかしピリジニウム体においては興味ある置換位置依存性が明らかになった。即ち、1,5-ジ置換体では明確な三重項状態のシグナルは観測されなかったが(Fig. 7-8)、1,8-ジ置換体では三重項状態に特徴的なシグナルが明確に観測された(Fig. 7-9)。スペクトルから微細構造定数D値は98Gであり、Eq. 7-1の関係式から不対電子間平均距離Rは6.6 Åとなる。

$$D(G) = \frac{3\beta}{R^3} = \frac{27800}{R^3(\text{\AA})} \quad \text{Eq. 7-1}$$

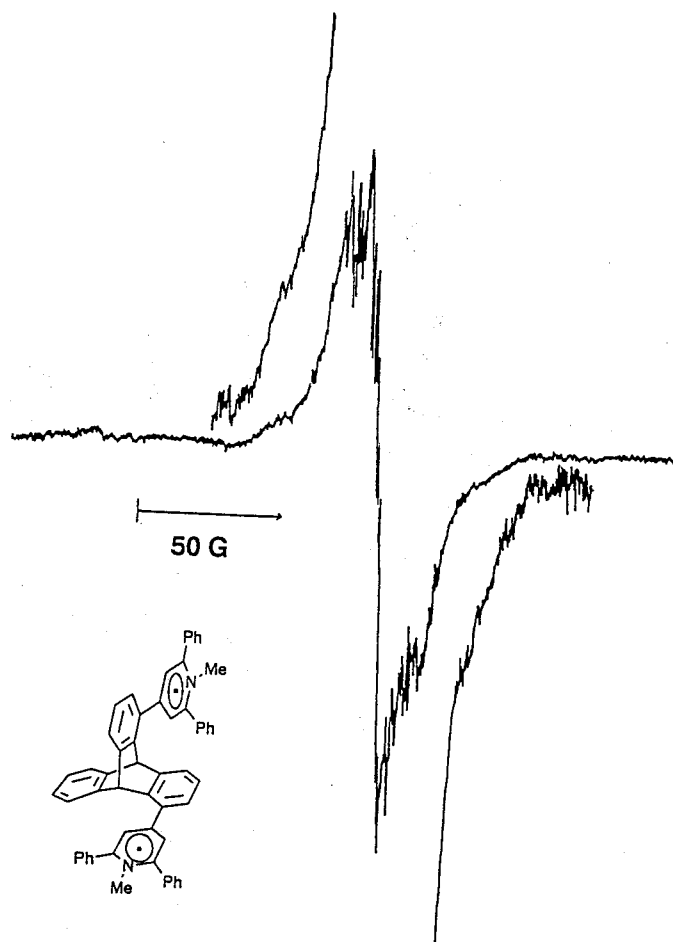


Fig. 7-8 ESR spectrum of biradical from 7 in 2-Me-THF-CH₃CN

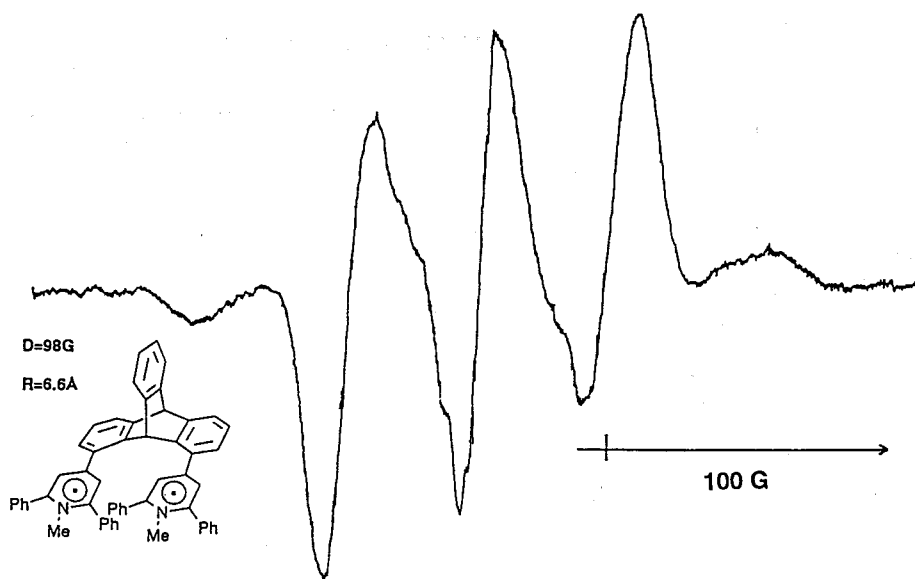


Fig. 7-9 ESR spectrum of biradical from 12 in 2-Me-THF-CH₃CN

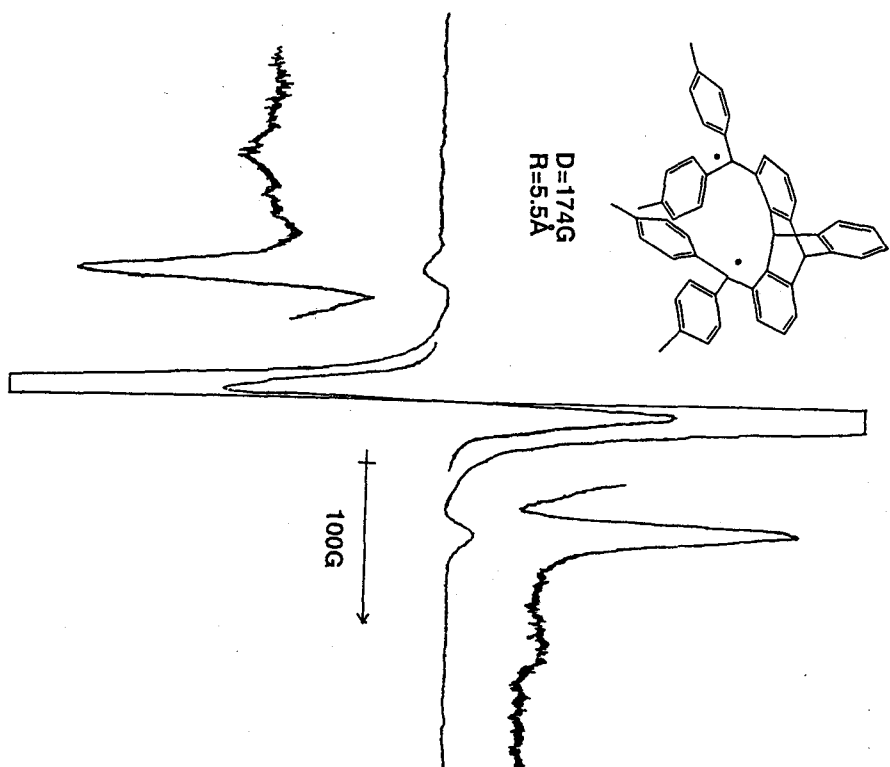


Fig. 7-11 ESR spectrum of biradical from 13 in CH_2Cl_2

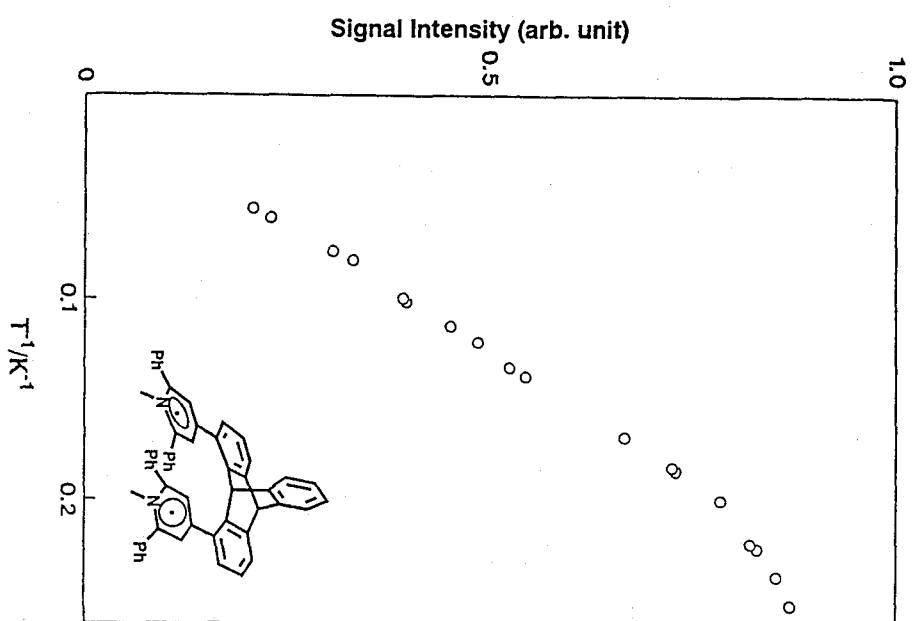


Fig. 7-10 Temperature dependent ESR of biradical from 12

更に4K間での温度可変ESRスペクトル(Fig. 7-10)から一重項状態が三重項状態より4.59 cal/mol安定であると計算されるが、このエネルギー差は非常に小さく、軌道はほとんど縮退しているといえる。

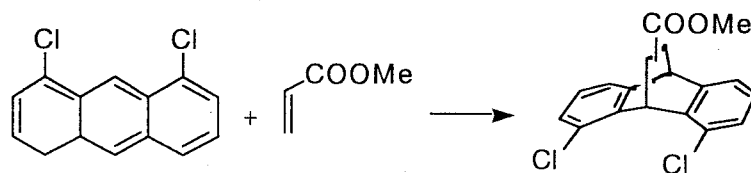
また、1,8-ジ置換のトリアリールラジカルでも、三重項状態に特有のシグナルが観測され(Fig. 7-11)、スペクトルから $D=174\text{G}$ 、 $R=5.5\text{\AA}$ の値が得られる。

[7 - 5] 考察

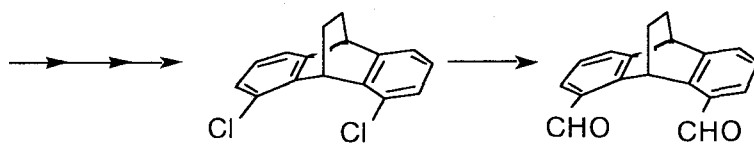
ESRスペクトルの結果、1,8-ジ置換体では、明確な三重項状態が観測され、一方1,5-ジ置換体では、明確な三重項状態が観測されなかった。この位置依存性は興味ある事実である。

1991年に、塚田と務台はトリプチセンの2、6位にジフェニルカルベン部位を組み込みそのビスカルベンの五重項状態を報告している⁵⁾。著者によると、2、6位に置換したカルベン類電子のスピンのそろう理由に、NBMO法を拡張して考察を行っている。橋頭位の結合が、2枚のベンゼン環の相互作用に関与している場合は、カルベン炭素上の電子の位相は逆になり、橋頭位の結合が関与せず2枚のベンゼン環が空間を通して相互作用する場合は電子の位相が同じになると考え、このビスカルベンの系は、トリプチセン骨格のベンゼン環同士の空間を通した相互作用が大きいと考察している(Fig.7-5-1)。この考えを1,8-と1,5-ジ置換体に適用すると、1,5-ジ置換体で三重項状態が観測されると予測される。しかし実際は、1,8-ジ置換体で明確な三重項状態が観測された。

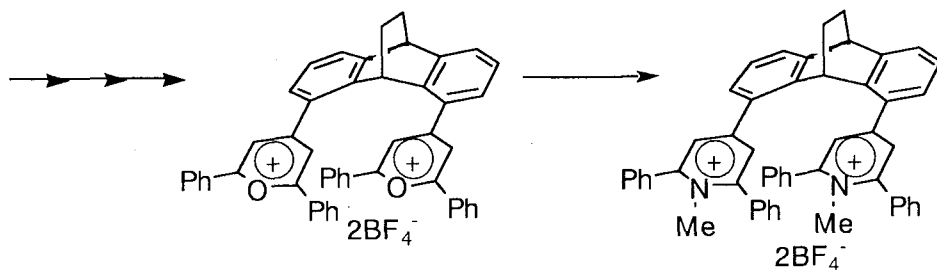
現在のところ、トリプチセン骨格がラジカルのスピンの整列にどのような影響を及ぼしているかは明確ではない。トリプチセンの骨格が必要なのか、あるいは、ラジカル部位がトリプチセンのベンゼン環と同じ空間配置をしていればよいのかは分かっていない。そこで、ラジカル部位をトリプチセンと同一の空間配置にすることができる系に、9,10-エタノ-9,10-ジヒドロアントラセンの系があるので、実際に9,10-エタノ-9,10-ジヒドロアントラセン1,8位にピリジニウムカチオンを導入した化合物の合成を計画した(Scheme 7-5-1~7-5-3)。



Scheme 7-5-1



Scheme 7-5-2



Scheme 7-5-3

合成を試みたが、9,10-エタノ-9,10-ジヒドロアントラセンの誘導体は、結晶性が悪く、純粋なピリリウムカチオン誘導体を得るには至らなかった。

7 章実験項

1,5-Bis(benzoylphenyl)tritycene4の合成

窒素雰囲気下フェナシルトリフェニルホスホニウムブロミドとカリウムtブトキシドをDMSO 25 mlに加熱して溶かした。そこジホルミルトリプチセン3 305 mg (1 mmol) のDMSO溶液 10 mlを加えた。2晩100℃で加熱攪拌した後、ベンゼン150 mlで抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル30 g)で分離精製し相当するトリプチセンを98% (497 mg) の収率で得た。

薄黄色の結晶 (ベンゼン-ヘキサンより再結晶)

M.P.142.7~143.7℃

MASS (EI) m/z : 514.0 ([M]⁺)

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 8.50 (d, 2H, J=15.51Hz), 8.08 (d, 4H, J=6.93Hz), 7.60~7.41 (m, 14H), 7.35 (s, 2H), 7.09-7.02 (m, 4H), 6.02 (s, 2H) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 190.0, 145.5, 144.2, 140.5, 138.2, 133.0, 130.1, 128.7, 128.6, 128.3, 125.9, 125.7, 125.6, 124.1, 123.7, 123.0, 49.9 / ppm

IR (KBr) ν : 3451, 3056, 1663, 1602, 1577, 1471, 1447, 1425, 1339, 1292, 1266, 1225, 1159, 1035, 1020, 975, 844, 805, 773, 752, 731, 698, 638, 588, 546, 461 / cm⁻¹

E.Anal. C₃₈H₂₆O₂

Calcd. C, 88.7; H, 5.09; O, 6.22

Found C, 88.4; H, 5.31

1,5-Bis(1',3'-dibenzoylisopropyl)tritycene5の合成

トリプチセン91 mg (0.2 mmol)をTHF 10 mlとtBuOH 6 mlの混合溶媒に加えた。さらに、アセトフェノン1 mlとカリウムtブトキシドを加え室温で終夜攪拌した。水50 mlを反応溶液に加えベンゼン(30 ml×3)で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル30 g)で精製し目的とするトリプチセンを134 mg (89%)得た。

無色の結晶(ベンゼン-ヘキサンより再結晶)

M.p. 199.7~200.7℃

MASS (FAB) m/z : 755.6([M+])

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.54~7.47 (4H, m), 7.38 (8H, t, J=7.26Hz), 7.31 (2H, dd, J=5.28, 3.30Hz), 7.18 (2H, dd, 2H, J=6.93, 1.32Hz), 6.95~6.85 (6H, m), 5.93

(1H, s), 5.28 (1H, s), 4.79 (2H, q, J=6.92Hz), 3.52 (1H, dd, J=6.92, 2.64Hz), 3.47 (3H, dd, J=6.92, 2.64Hz), 3.34 (2H, t, J=6.92Hz), 3.28 (2H, t, J=6.92Hz) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) δ : 198.5, 145.6, 143.3, 137.9, 136.9, 133.0, 128.5, 128.2, 125.2, 123.8, 122.9, 122.6, 50.3, 44.5, 32.3 / ppm

IR(KBr) ν : 3453, 3061, 1689, 1597, 1580, 1475, 1354, 1263, 1211, 988, 756, 688, 612, 470 / cm^{-1}

E.Anal. $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_4$

Calcd. C, 85.9; H, 5.61; O, 8.48

Found C, 86.0; H, 5.65

1,5-Bis(2',6'-diphenylpyridinium-4'-yl)tritycene6の合成

窒素雰囲気下トリフルオロボラン-エーテル錯体2ml中、トリプチセン5 75mg (0.1mmol)とカルコン42mg (0.2mmol)を110℃で6時間加熱した。氷冷後無水エーテルを沈殿が析出してくるまで加えた。沈殿をろ別し結晶を無水エーテルで洗浄後、乾燥することにより、黄色結晶を51mg(60%)得た。

黄色粉末

M.p. 260℃ (dec)

MASS (FAB) m/z : 716.4 ($[\text{M}-2\text{BF}_4]^+$)

UV (CH_3CN) λ_{max} : 403 (4.67), 356 (4.56), 279 (4.55) / nm

IR (KBr) ν : 3386, 1621, 1494, 1054, 777, 685, 622 / cm^{-1}

270MHz ^1H -NMR (CDCl_3 - CF_3COOD , TMS) δ : 8.44 (4H, s), 8.41 (8H, d, J=7.59Hz), 7.94 (4H, d, J=7.59Hz), 7.86 (8H, t, J=7.59Hz), 7.78 (2H, dd, J=5.94, 2.31Hz), 7.63 (2H, dd, J=5.28, 3.30Hz), 7.46~7.38 (4H, m), 7.29 (2H, dd, J=5.28, 3.30Hz), 6.08 (2H, s) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR (CDCl_3 - CF_3COOD , TMS) δ : 173.5, 169.8, 147.7, 145.5, 144.4, 138.1, 132.7, 132.0, 130.1, 129.8, 129.5, 128.8, 128.3, 127.8, 125.5, 119.4, 52.5 / ppm

E. Anal. $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{B}_2\text{F}_8$

Calcd. C, 72.17; H, 4.29; O, 3.57; B, 2.42; F, 17.03

Found C, 72.15; H, 4.31

1,5-Bis(2',6'-diphenyl-1'-methylpyridinium-4'-yl)tritycene7の合成

アセトニトリル5mlにトリプチセン6 46mg (0.054mmol)とメチルアミンのエタノール溶液270mg(約0.25mmol)を加え室温で終夜攪拌した。無水エーテルを沈殿が析出

するまで加え、析出した沈殿をろ別した。ろ別した沈殿を無水エーテルで洗浄し無色の沈殿を34mg(72%)得た。

無色の粉末

M.p. 274.4~275.4°C

MASS (FAB) m/z : 829.6 ($[M-BF_4]^+$)

UV (CH_3CN) λ_{max} : 291 (4.78), 274 (4.79)

IR (KBr) ν : 3426, 1625, 1563, 1444, 1468, 1255, 1062, 778, 701, 660, 602, 522, 480, 454 / cm^{-1}

270MHz 1H -NMR (CD_3CN , TMS) δ : 7.92 (4H, s), 7.85~7.90 (8H, m), 7.76 (12H, m), 7.55 (2H, dd, $J=6.93, 1.32Hz$), 7.38 (2H, dd, $J=5.27, 3.30Hz$), 7.27 (2H, dd, $J=7.92, 1.32Hz$), 7.22 (2H, q, $J=7.92, 7.25Hz$), 7.04 (2H, dd, $J=5.61, 3.30Hz$), 6.02 (s, 2H), 3.92 (s, 6H) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR (CD_3CN , TMS) δ : 158.2, 156.8, 146.9, 145.1, 144.5, 139.3, 138.8, 133.9, 133.0, 132.5, 130.5, 130.1, 127.3, 127.1, 125.1, 51.2, 46.3 / ppm

E. Anal. $C_{56}H_{42}N_2B_2F_8$

Calcd. C, 82.36; H, 5.19; N, 3.43; B, 2.65; F, 6.37

Found C, 82.34; H, 5.22; N, 3.40

1,8-Bis(benzoylphenyl)tritycene9の合成

窒素雰囲気下フェナシルトリフェニルホスホニウムブロミドとカリウムt-ブトキシドをDMSO25mlに加熱して溶かした。そこジホルミルトリプチセン8 305 mg (1mmol) のDMSO溶液10mlを加えた。2晩100度で加熱攪拌した後、ベンゼン150mlで抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル30g)で分離精製し相当するトリプチセンを90% (457mg)の収率で得た。

pale yellow needle

M.p. 138.3~139.3°C

MASS (EI) m/z : 514.2 ($[M]^+$)

IR (KBr) ν : 3466, 3066, 1662, 1602, 1578, 1474, 1446, 1425, 1344, 1292, 1266, 1234, 1214, 1160, 1035, 1021, 976, 845, 800, 766, 511, 498, 472, 461 / cm^{-1}

270MHz 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS) δ : 8.39 (2H, s, $J=15.55Hz$), 7.99(4H, dd, $J=7.58, 1.32Hz$), 7.53~7.37 (14H, m), 7.34 (2H, s), 7.23~7.01 (4H, m), 6.45 (1H, s), 5.48 (1H, s) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, TMS) δ : 190.0, 146.3, 144.9, 144.4, 143.4, 140.4, 138.1,

132.7, 130.6, 128.6, 128.3, 125.8, 125.7, 125.6, 125.3, 125.1, 124.4, 123.7, 123.3, 54.4, 45.6 / ppm

E. Anal. $C_{38}H_{26}O_2$

Calcd. C, 88.7; H, 5.09; O, 6.22

Found C, 88.6; H, 5.36

1,8-Bis(1',3'-dibenzoylisopropyl)tritycene10の合成

トリプチセン9 91 mg (0.2 mmol)をTHF 10 mlとtBuOH 6 mlの混合溶媒に加えた。さらに、アセトフェノン1mlとカリウムt-ブトキシドを加え室温で終夜攪拌した。水 50 mlを反応溶液に加えベンゼン(30 ml×3)で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル30 g)で精製し目的とするトリプチセンを88% (132 mg)の収率で得た。

無色の結晶(ベンゼン-ヘキサンより再結晶)

colorless prism

M.p. 207.5~208.5°C

MASS(FAB) m/z : 755.5 ([M+H]⁺)

IR (KBr) ν : 3058, 1684, 1597, 1448, 1214, 1001, 754, 689, 627, 472 / cm^{-1}

270MHz ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 7.87 (4H, d, J=7.26Hz), 7.65 (4H, s, J=7.59Hz), 7.44 (2H, d, J=7.26Hz), 7.39 (2H, d, J=6.26Hz), 7.32 (4H, t, J=7.26Hz), 7.23~7.15 (8H, m), 7.02 (2H, d, J=6.93Hz), 6.95 (2H, d, J=6.93Hz), 6.91~6.82 (8H, m), 6.51 (1H, s), 5.34 (1H, s), 4.92 (2H, q, J=6.26Hz), 3.73 (1H, d, J=6.26Hz), 3.66 (1H, d, J=6.27Hz), 3.54 (2H, t, J=3.96Hz), 3.49 (2H, t, J=5.94Hz), 3.24 (1H, d, J=6.93Hz), 3.18 (1H, d, J=6.93Hz) / ppm

67.80MHz ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 198.5, 197.5, 145.0, 142.8, 138.5, 137.0, 132.7, 132.5, 128.5, 128.4, 128.1, 127.9, 125.1, 125.0, 124.9, 124.2, 123.2, 122.5, 122.0, 55.1, 45.7, 45.0, 43.4, 32.2 / ppm

E. Anal. $C_{54}H_{42}O_4$

Calcd. C=85.9, H=5.61, O=8.48

Found C=85.8, H=5.68

1,8-Bis(2',6'-diphenylpililium-4'-yl)tritycene11の合成

窒素雰囲気下トリフルオロボラン-エーテル錯体2ml中、トリプチセン10 75mg (0.1mmol)とカルコン42mg (0.2mmol)を110°Cで6時間加熱した。氷冷後無水エーテ

ルを沈殿が析出してくるまで加えた。沈殿をろ別し結晶を無水エーテルで洗浄後、乾燥することにより、黄色結晶を49mg(54%)得た。

黄色粉末

M.p. 200°C (dec)

MASS (FAB) m/z : 716.4 ($[M-2BF_4]^+$)

UV (CH_3CN) λ_{max} : 403 (4.60), 356 (4.44), 276 (4.44) / nm

IR (KBr) ν : 3392, 1624, 1579, 1440, 1261, 1061, 777, 684, 628, 521 / cm^{-1}

270MHz 1H -NMR ($CDCl_3$ - CF_3COOD , TMS) δ : 8.25(4H, s), 8.11 (8H, dd, $J=7.92$, 1.33Hz), 7.90 (2H, d, $J=6.60$ Hz), 7.67 (8H, t, $J=7.92$ Hz), 7.45 (2H, t, $J=7.92$ Hz), 7.42~7.26 (4H, m), 6.30 (1H, s), 5.91 (1H, s) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR ($CDCl_3$ - CF_3COOD , TMS) δ : 173.2, 169.4, 149.1, 146.4, 144.1, 143.1, 137.6, 132.6, 131.7, 130.4, 129.6, 129.3, 129.0, 128.6, 128.1, 126.9, 124.1, 119.0, 55.9, 29.2 / ppm

E. Anal. $C_{54}H_{38}O_2B_2F_8$

Calcd. C, 72.17; H, 4.29; O, 3.57; B, 2.42; F, 17.03

Found C, 72.18; H, 4.30

1,8-Bis(2',6'-diphenyl-1'-methylpyridinium-4'-yl)tritycene12の合成

アセトニトリル5mlにトリプチセン11 46 mg (0.054 mmol)とメチルアミンのエタノール溶液270 mg(約0.25 mmol)を加え室温で終夜攪拌した。無水エーテルを沈殿が析出するまで加え、析出した沈殿をろ別した。ろ別した沈殿を無水エーテルで洗浄し無色の沈殿を32 mg(68 %)得た。

無色の粉末

M.p. 274.4~275.4°C

MASS (FAB) m/z : 829.6 ($[M-BF_4]^+$)

UV (CH_3CN) λ_{max} : 303 (4.63)

270MHz 1H -NMR (CD_3CN , TMS) δ : 7.77 (4H, s), 7.73~7.60 (22H, m), 7.55 (1H, d, $J=7.26$ Hz), 7.26 (2H, t, $J=7.59$ Hz), 7.15 (2H, dd, $J=7.92$, 1.32Hz), 7.13 (1H, d, $J=7.92$ Hz), 7.07 (1H, td, $J=7.26$, 1.32Hz), 6.94 (1H, td, $J=7.26$, 1.32Hz), 6.12 (1H, s), 5.88 (1H, s), 3.85 (6H, s) / ppm

67.80MHz ^{13}C -NMR (CD_3CN , TMS) δ : 158.2, 157.0, 148.2, 146.3, 143.8, 143.0, 133.8, 132.5, 130.4, 130.3, 129.6, 128.7, 127.7, 127.3, 127.1, 125.9, 123.8, 96.8, 54.9, 48.4, 46.7 / ppm

E. Anal. $C_{56}H_{42}N_2B_2F_8$

Calcd. C, 82.36; H, 5.19; N, 3.43; B, 2.65; F, 6.37

Found C, 82.33; H, 5.20; N, 3.43

7 章文献

- 1) 塚田秀行, 務台潔, 有合化, **1989**, 154.
- 2) R. Lombard and J.-P. Stephan, Bull. Soc. chim. France, **1958**, 1458
- 3) A.R. Kartritaky, U. Gruntz, D.H. Kenny, M.C. Rezende, H. Sheikh, J. C. S. Perkin. I, **1979**, 431.
- 4) K. Inoue and H. Iwamura, Chem. Phys. Lett., **1993**, 207, 551.

謝辞

本研究を行うにあたり、研究の位置づけから、実験技術、データ類の解析、本論文の作成に至るまで常に暖かく熱心なご指導と御助言を賜りました小田雅司教授に心よりお礼申し上げます。多くの有益なご協力と御助言並びに励ましを頂きました伊興田正彦博士（現在東京都立大学教授）、岡田恵次博士、川瀬 毅博士並びに蔵田浩之博士に感謝致します。また多くの助言、励ましを頂いた小田研究室の学生の皆様、事務の安部貴子氏に感謝します。

ESRスペクトルを測定して下さった大阪大学理学部反応物理化学講座の村井久雄博士、温度可変ESRスペクトルを測定して下さった東北大学反応化学研究所の秋山公男博士、手老省三教授に感謝します。

副査を引き受けて下さった大阪大学理学部の井畑敏一、中筋一弘両教授には、最後までなかなかできない博士論文を辛抱強く待っていただき、本当申し訳ありませんでした。

困難な測定も快く引き受けて下さいましたNMR室の李健一博士、土居幹嗣氏、安達清治氏、質量分析室の安達広、元素分析室の奥宮正和氏、林かずよ氏、池内智美氏、X線結晶解析室の山本哲夫氏に深く感謝致します。

この他多くの皆様のおかげで本研究ができたことを記しておきます。

最後に、高校入学より今日まで進学の手助けをしてくれ、経済的、精神的に終始応援してくれた両親に深く感謝します。

平成七年三月

植田 一正