

非ベンゼン系芳香族化合物の機能物質への展開

竹下, 齊

九州大学機能物質科学研究所物質合成部門電子機能分子研究分野

森, 章

九州大学機能物質科学研究所物質合成部門電子機能分子研究分野

長尾, 知浩

九州大学機能物質科学研究所物質合成部門電子機能分子研究分野

<https://doi.org/10.15017/6567>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 3 (2), pp.145-166, 1990-12-10. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :



非ベンゼン系芳香族化合物の機能物質への展開

竹下 齊・森 章・長尾 知 浩

(九州大学機能物質科学研究所物質合成部門電子機能分子研究分野)

Recent Progress in the Functional Material Syntheses from Novel Aromatic Compounds

Hitoshi TAKESHITA,* Akira MORI, and Tomohiro NAGAO

Abstract: For syntheses of novel functional materials from non-benzenoid aromatic compounds particularly from troponoids, we have carried out studies on the lines of i) synthesis of dithiocrown ether derivatives annexed to tropolone rings, which showed a selective mercury-capturing ability, ii) syntheses of liquid crystals whose outstanding properties were derived from the Woodward-Hoffmann rule-allowed [1,9] sigmatropic rearrangement of acyloxy groups, and iii) syntheses of J-aggregate dyes of polycondensed non-alternant aromatics, which constituted the first J-aggregating compounds in the polycondensed aromatic compounds.

§ 1. はじめに

§ 2. 七員環共役化合物の構造上の特徴

§ 3. トロポン骨格を持つジチオクラウン誘導体による重金属の検知・捕捉 -

-特に水銀塩の選択的捕捉・定量に就いて

3.1. トロポロンの一般的化学性

3.2. トロポロンのジチオクラウン誘導体の合成

3.3. ジチオクラウン化合物の水銀塩キレート生成

3.4. 水銀コンプレックスの構造

3.5. 水銀錯体の安定性の評価

3.6. 水銀塩の輸送実験

3.7. トロポノイド環を持たないジチオクラウン類縁体との比較

§ 4. 含トロポノイド液晶化合物

4.1. 5-アルコキシトロポロンの合成。

4.2. 5-アルコキシ-2-(4-アルキルベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体の合成。

4.2.1. 5-アルコキシ-2-(4-アルキルベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体。

4.2.2. 5-アルコキシ-2-(4-アルコキシベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体の合成。

4.2.3. 5-アルコキシ-2-(4-フェニルベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体。

4.2.4. 2,5-ビス(4-アルコキシベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体の合成。

4.2.5. 5-アリール-2-ベンゾイルオキシトロポロン誘導体の合成。

4.2.6. 5-アルコキシ-2-(4-アルコキシベンジルオキシ)トロポロン誘導体の合成。

4.2.7. 2,5-ビス(4-アルコキシ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体の合成。

4.3. 5-アミノトロポロンをコアとする液晶化合物の合成。

4.4. トロポノイド系液晶化合物の物性。

§ 5. 会合性トロポノイド色素の合成。

5.1. ジシクロヘプタ[5,6:b]ピラジノ[2,3-g]キノキサリン-3,11-ジオンの合成。

- 5.2. そのテトラプロピル誘導体
- 5.3. その他の関連化合物の会合体, J-会合体形成について。
 - 5.3.1. 五環性化合物
 - 5.3.1.1. 8,10-ジプロピルシクロヘプタ[5,6]ピラジノ[2,3-*b*]フェナジン-9-オン。
 - 5.3.2. 四環性化合物。
 - 5.3.2.1. シクロヘプタ[*b*]ピラジノ[2,3-*g*]キノキサリン-9-オン類。
 - 5.3.2.2. シクロヘプタ[*b*]ベンゾ[*g*]キノキサリン-9-オン。
 - 5.3.2.3. ピラジノ[2,3-*b*]フェナジン類
 - 5.3.3. 三環性化合物。
 - 5.3.3.1. ピラジノ[2,3-*g*]キノキサリン類。
 - 5.3.3.2. 2,3-ジメチルベンゾ[*g*]キノキサリン。
 - 5.3.3.3. シクロヘプタ[2,3-*g*]キノキサリン-8-オン

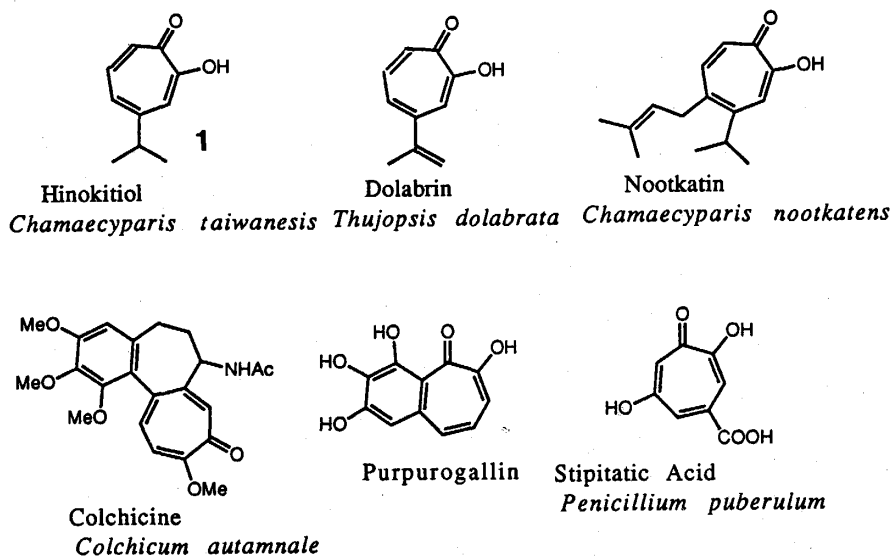
§ 6. 今後の展望

§ 1. はじめに

七員環共役化合物の化学は戦後、日本を中心にして発展してきた有機化学の分野である。¹⁾ その発端は天

然有機化合物としての単離・構造決定と言う通常の有機化学でよく見られるものであったが、殆んど同時に医学、薬学、農学面での興味に触発され、生理生物活性化合物群のソースとして広い学際研究の場で他分野とも絶えず、接触を保ち、関連を持って発達して来た。

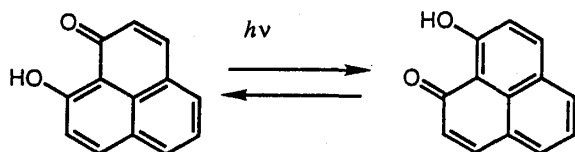
その後、数十年、この分野の化学は有機化学の中で、新奇芳香族化合物の化学 (Chemistry of Novel Aromatic Compounds) として確固たる地位を占めているが、この分野の成果が化学の他の分野の発展に果たした役割は極めて大きい。例えば Woodward-Hoffmann 則²⁾の成立に果たした貢献についても、福井一門のフロンティア電子理論がその理論面で支柱になったのと同時に、³⁾七員環共役化合物を始めとする多くの新奇芳香族化合物が先行実例として、理論の深化、発展、集大成の過程で大きな実証の役割を担ったと言われている。⁴⁾ その中心になったのもまた、我が国の化学者が多い。然しながら、誕生のときから既に学際的な歩みを進めてきたこの分野ではあるが、大まかには依然として基礎的研究の対象として留まっていたのも事実である。例えばコルヒチンは植物の減数分裂を抑制する作用があることから、生理学の分野で膨大な研究成果が発表されたが、実用面で「医薬」と呼ばれるものは遂に出現しなかった。また、近年、機能物質



(Fig.1) Several Natural Tropolones

として「分子デバイス」が注目されるにつれ、多様な構造から期待される多様な機能を応用する一環として、縮重分子内水素結合の系を形成し得るヒドロキノンフェナレノン光メモリーに利用することが提案された。

然し、最適構造を持つ分子として選択されたものと言うよりはむしろ一種のインスピレーションの所産と考えるべきものと言えよう。

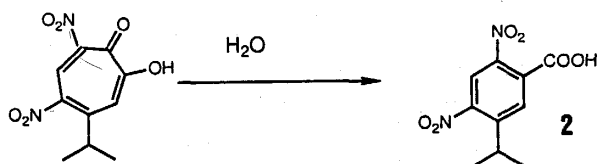


(Fig.2) Photoisomerization of Hydroxyphenalenone

このような歴史的背景のもとに我々の研究室では近年、新奇芳香族化合物の構造的特徴を利用して機能物質を開発すべく検討を行っている。今回はこの中で幾つかのテーマについて現在までの知見を述べる。

§ 2. 七員環共役化合物の構造上の特徴

七員環共役化合物には、環に sp^2 炭素の理想的な原子価角との差に基づく歪がある。正七角形の内角は 128° であるから 8° の差ができる。この値は無視できないが、その歪エネルギーは環の平面性を損なう程ではなく、多くの誘導体は平面構造を持つことがX線解析によって証明されている。⁵⁾ 然しながら、この不安定さを内在した系では周囲の環境が変わることによって非平面構造に変わり、芳香族性を減少させて物性が変化したり反応性が変化したりする。例えば連続

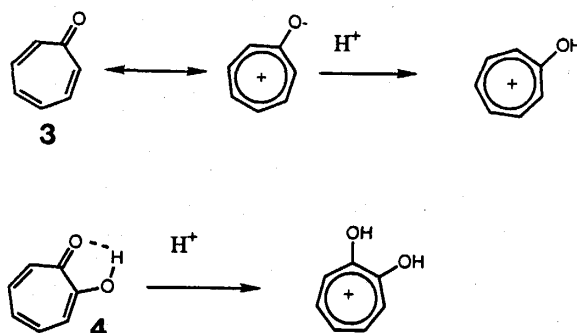


(Fig.3) Ring-Contraction of Dinitrohinokitol

した位置に大きな置換基を入れるとボート型に変わる。ヒノキチオール(1)のジニトロ化合物の場合はその結果として容易に水と温めるだけでベンゼン環を持ったジニトロクミン酸(2)になる。⁶⁾

この物性は分子の性状を化学修飾によって容易に制御できることを示しており、その物性の変動の幅もベンゼン系化合物にはない特徴である。

さて七員環化合物が芳香族性をもつためには、 6π 構造の寄与を環に持たせなければならない。換言すれば、7個の炭素が6個の π 電子を共有する1価の正イオンとなる。従ってトロポロン(3)は酸性中でより安定になると考えられるし、隣接位にプロトンを与え得る水酸基があれば分子内での電子の移動でその要請を充たすことができ、安定な化合物になるであろう。これがトロポロン(4)である。



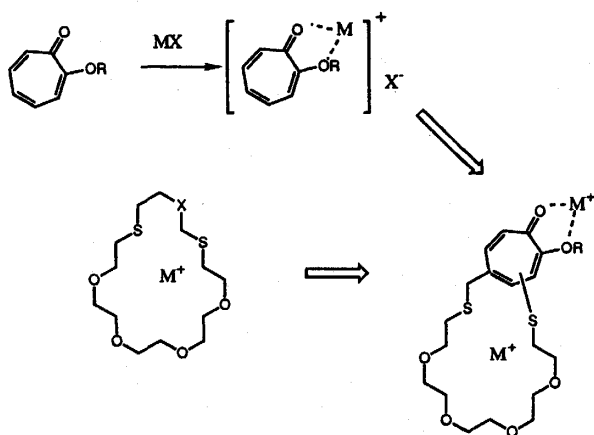
(Fig.4) Troponone and Tropolone and their Stability in Acidic Media

この様にトロポロン・トロポロンは原子価角の歪み、分極構造による安定化と言う振動を受けた芳香族として、構造的特徴から派生する種々の物性には大きな興味を持たれる。

§ 3. トロポロン骨格を持つジチオクラウン誘導体による重金属の検知・捕捉 - 特に水銀塩の選択的捕捉・定量に就いて

トロポロンはエノール化した α -ジケトンであるから金属イオンとキレート化合物を作るであろうと推察される。実際、台湾ヒノキの心材から単離され、非ベンゼン系芳香族化学誕生の契機となったヒノキチオール(1)は植物中では一部鉄イオンと錯化したヒノキチンとして存在することが知られており、¹⁾ 鉄以外にも多くの金属塩と錯体を作り、⁷⁾ 多くの場合に有機溶媒に溶解する。従って、金属イオンとのキレート剤ないし包接剤として近年、益々研究の盛んなアセチ

ルアセトン残基あるいはクラウンエーテル残基とトロポロン骨格を結合させ、その拮抗作用ないし相乗作用を見ることは興味のあることである。水銀を含む各種重金属の検知・捕捉法に就いては従来、多くの研究があり、特に近年に於ける微量分析法の進歩に伴い各種の優れた方法が提案されている。特に、水銀塩或いは水銀イオンの微量分析法はその社会的、環境化学的重要性から多くの研究がなされている。しかしながら、実用的な水銀塩捕集・除去法としての現状はキレート剤を用いる沈澱固化化による方法が主であり、キレート剤などの反復使用を可能にするような可逆的な捕集法は知られていない。



(Fig.5) Molecular Design for Troponoid-Crown Ether Complex.

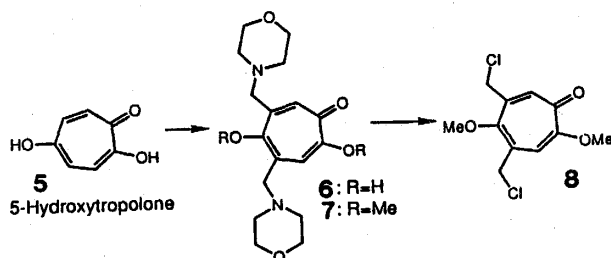
今回、我々は非ベンゼン系芳香族化合物の代表的な物質であるトロポロンの誘導体を基盤とするジチアクラウンエーテル誘導体を合成し、その金属イオン取り込み能力を検討した結果、水銀塩に対し、高い選択能をもつ可逆的脱着能をもつ一群の誘導体を開発することに成功した。⁸⁾

3.1. トロポロンの一般的化学性 トロポロンは七員環状の共役 α -ヒドロキシケトンであり、その隣接酸素官能基が多くの金属と有機溶媒可溶性のキレート化合物を形成することが知られている。

3.2. トロポロンのジチアクラウン誘導体の合成

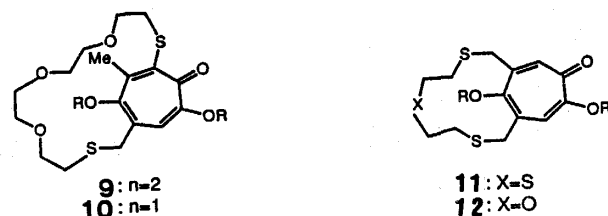
このように、トロポロンはそれ自体、金属イオンと親和性が強い。これに対し種々の分子設計を行って官能基の修飾を施せば、金属イオンに対する配位能を調節して、有用な性質を賦与できるであろう。このような観点からトロポロン環上にクラウンエーテルを修飾してその性状の変化を調べた。

合成上の容易さを考慮して5-ヒドロキシトロポロン(5)を出発原料に選んだ。5とホルマリンとモルホリンを混合すると極めて容易に Mannich 反応が起こって、4,6-ビス(モルホリノメチル)-5-ヒドロキシトロポロン(6)となる。6をジアゾメタンでメチル化の後、得られたジメチルエーテル(7)をクロロギ酸エステルと処理すると、4,6-ビス(クロロメチル)-2,5-ジメトキシトロポロン(8)が得られた。



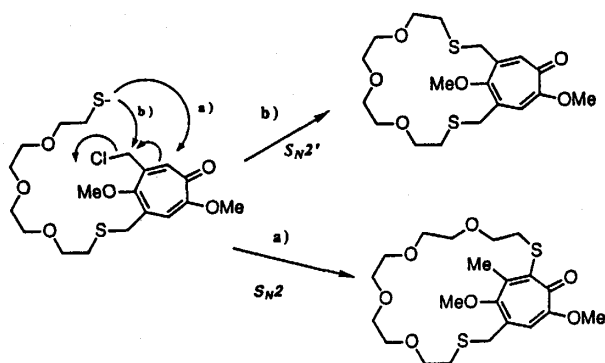
(Fig.6) Derivation of 5-Hydroxytropolone to 4,6-Bis(chloromethyl)-2,5-dimethoxytropolone.

この8にエチレングリコールのオリゴマーの両末端をメルカプトエチル化したクラウン前駆体を反応させると一段階で環状ジチアエーテルが得られた。収率は大環状化合物の生成反応としては良好で、ステップ数も短いので十分合成反応に利用出来る。



(Fig.7) Structures of Dithiocrown Ethers Synthesized from 5-Hydroxytropolone.

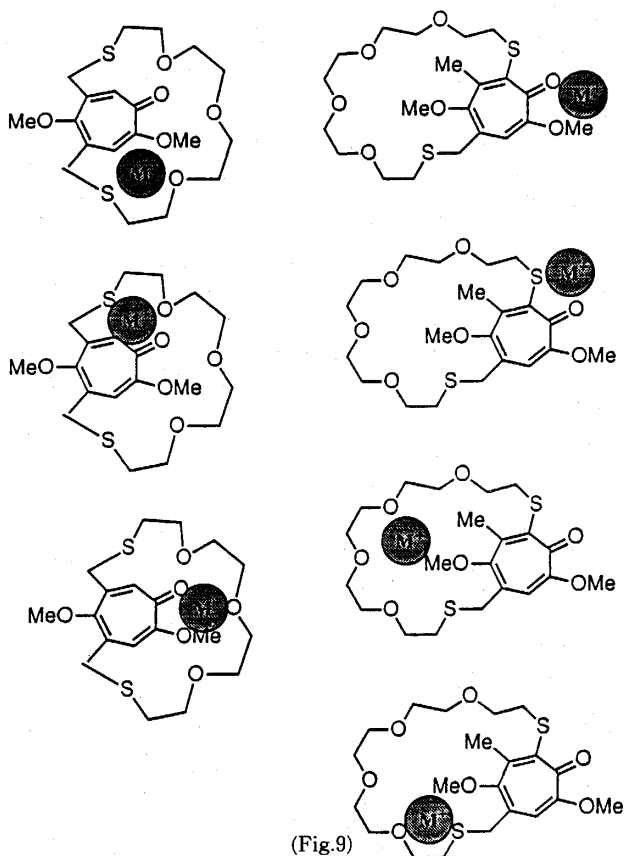
このようにして得られたジチアクラウンエーテル誘導体(9-12)の構造はエーテル鎖の長さの違うによって異なる様式をもっていた。即ち、9に見るように鎖長が短い時には対称な4,6-ビス(チオメチル)誘導体になるが、鎖が長くなると SN2' 型の非対称型生成物になった。



(Fig.8)

3.3. ジチアクラウン化合物の水銀塩キレート生成

このようにして得られたジチアクラウン誘導体はトロポロンの金属親和性に加えて、クラウンエーテル部分の金属取り込み能によって特徴ある金属錯体を生成すると期待される。



(Fig.9)

クラウンエーテルの金属錯体の検出定量に良く用いられる紫外吸収スペクトルによる定量を試みた。これらジチアクラウン誘導体はいずれも、250, 295, 355, 385 nm 付近に吸収極大をもつのでこれら吸収極大の

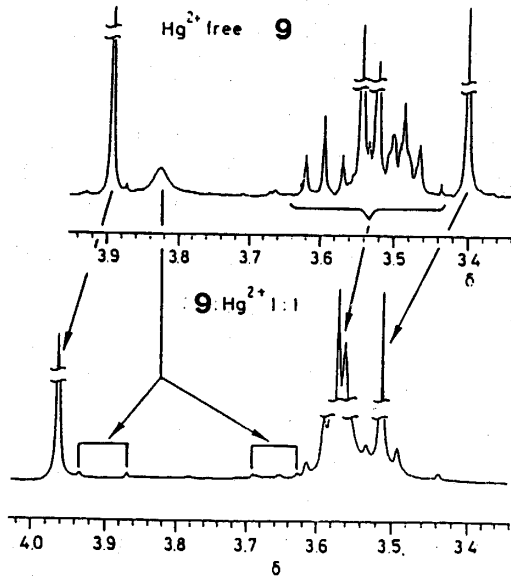
変化から錯形成能を見積もることにした。ジチアクラウンの一定量をメタノールに溶かし金属塩を一定量加えて紫外吸収スペクトルを測定したが、表1に示すように少なくとも Na, K, Ag イオンに就いては変化を認めることが出来なかった。更に、水銀イオンに就いても吸収位置に就いては誤差の範囲を越え無かった。然しながら 表1に見る様に、明らかに吸光係数が増加しており、何等かの相互作用が窺われる。そこで、別種の分析を試みた。

Table 1. UV - Spectral Change of Dithiocrown Ether by Hg - Complexation.

9	9+HgCl ₂
382(6,230)	384(6,840)
352(5,970 sh)	356(6,650 sh)
292(11,500)	294(12,900)
240(12,600)	239(18,300)

幸い、これらジチアクラウン誘導体は有機溶媒に良く溶けるので重水素化クロロホルム中で NMR スペクトルによって検討する事にした。ジチアクラウン誘導体 **9** は H-NMR スペクトルに於いて良く分離した3本のメチレンジナル、1本の芳香族水素シグナルと共に、複雑ながら特徴的なエチレングリコール部のシグナルを示す。特に、メルカプトメチル基のメチレンジナルは δ 3.8 付近に孤立したシグナルとして現れる。後者のメチレンジナルはかなり幅が広く現れているが、これは NMR スペクトル測定周波数の時間単位で化学交換が起こっている事を示している。この場合、化学交換としては立体構造の変化以外には考えられず、長い鎖の芳香環上の回転によると考えて良い。この事から更に、長鎖部分のコンフォメーションには自由度が大きい事も示される。従って、金属イオンの取り込みにも空孔半径の変動に基づく調節機能が働くであろう。

実際、種々の金属イオン添加時の NMR スペクトルを見ても殆どさしたる変化が現れなかった。しかし、水銀塩の存在下に測定した H-NMR スペクトルは全体的にシグナルの低磁場移動が認められ、特に、エチレングリコール部分の中、チオグリコールの α 位のシグナルのシフトの変化が顕著であった。また、幅広く現れていたメチレンジナルが AB タイプに分裂し、その一方が逆に高磁場移動を起こした。



(Fig.10) Change in NMR Chemical Shifts by Complexation with Hg Salt.

Table 2. Changes in the H - NMR Chemical Shifts of Dithiocrown Ether by Hg - Complexation.

	Hg ²⁺ free	crown:Hg ²⁺
-Me	2.45	2.45
-SCH ₂	2.62	2.79
-SCH ₂	2.97	3.08
-OMe	3.88	3.89
aryl H	6.86	6.90

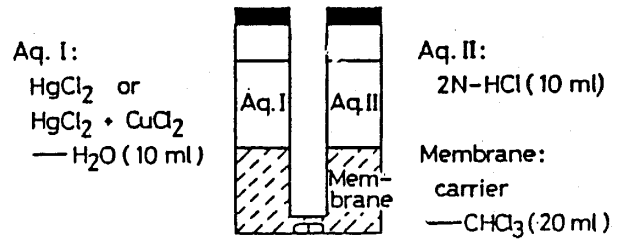
水銀塩とメルカプト基との親和性は周知の事であり、このことは両者の間の強い相互作用を示唆している。更に、この溶液を希塩酸で処理すると 9 を定量的に再生した。

以上のことはクロロホルムに可溶性の水銀化合物の生成を示しており、それに加えて、塩酸によって、脱離することも示している。

従来、水銀塩はイオン交換樹脂によって捕集できることが知られているが、樹脂の再生は困難で、実際には水銀含有樹脂は焼却処分されているのが現状である。若しも、トロポノイド系チアクラウン誘導体が可逆的に水銀イオンを脱離するならば化学的にも極めて興味ある事になる。このことを確実にするために、この金属錯体の組成を分析した。NMR スペクトルによる定量、遊離水銀イオンのデイチゾン塩としてから差紫外吸収スペクトルによる逆定量、いずれに

よっても1:1の組成をもつことが判った。

3.4. 水銀錯体の構造 以上述べたように水銀錯体の組成は1:1であることが判ったが、その精密な分子構造は不明である。然しながら、この錯体は C-NMR スペクトルの解析から少なくともチオエーテル部分と相互作用をもっている事が化学シフトの変化から推察出来る。水銀塩と遊離のクラウンエーテルの C-NMR スペクトルに於いて、最大のシフト差を示すのはイオウ原子の近傍の炭素である。それに対して、カルボニル炭素やメトキシ基の付け根の炭素のシフト差は極めて小さい。このことから、水銀イオンは2個のイオウに主として配位し、クラウンエーテルと芳香環平面の作り出す空間に収まっているものであろう。この際、芳香環平面の役割は水銀イオンのイオウ原子への配位を弱め、外れ易くする働きをもっていると思われる。表2に NMR スペクトルに於ける化学シフトの差を示す。



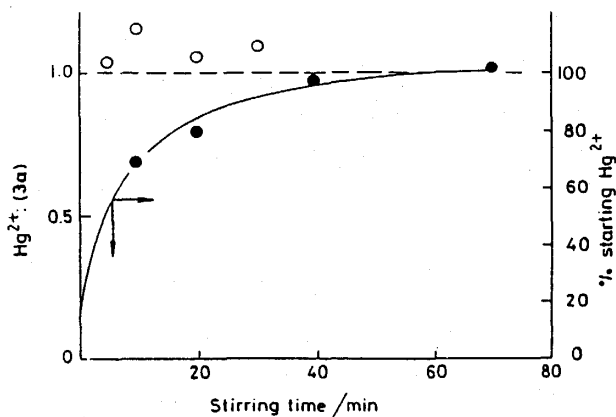
(Fig.11) Apparatus for Ion Transport.

更に、長い鎖をもつクラウンエーテルの C-NMR スペクトルにおいて等価に現れていたメルカプトメチル基のメチレン水素シグナルが水銀塩になると非等価になる事実もコンフォメーションが自由度を失う事を示しており、この推定を支持している。良好な単結晶による X線構造解析が望まれる。

3.5. 水銀錯体の安定性の評価 既に述べたように、これら、水銀錯体は希塩酸と接触させると、定量的に水銀を遊離する。また、他の金属イオンは分光学的に顕著な相互作用を示さないが、水銀錯体の錯形成能に影響を及ぼすことも考えられ、いくつかの基礎的な挙動を検討した。その結果、殆どの金属イオンの当量共存下に錯体を形成せしめることにより、妨害なしに水銀イオンとのみ錯体を生成した。例えば、ナトリウムイオ

ンともかなりの濃度比まで水銀コンプレックスを形成し得ることが判ったが、30%の塩化ナトリウム水溶液に至ると、最早、水銀コンプレックスは生成しない。然し、海水濃度に近い3%付近では何等影響が見られなかった。更に、海水中に多量に存在するマグネシウムイオンも15%に至るまで、何等の支障も示さなかった。とりわけ、銅イオンとの選択性には興味を持たれるが、全く影響を及ぼさないことが、判った。これらの解析は紫外吸収スペクトルによる分析で確認されたが、一部は次節に述べる輸送実験のよって裏付けられた。

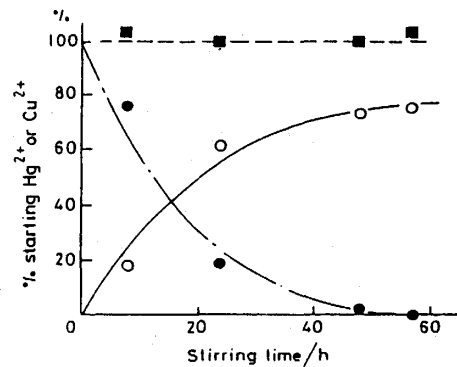
3.6. 水銀塩の輸送実験 すでに述べたようにここで合成した水銀コンプレックスはクロロフォルム中でNMRスペクトルが測定出来る程の溶解度を持っている。従って、二液分配法によって、有機溶媒相への抽出転溶が出来るであろう。図1に示すようなU-字型装置を用いて輸送実験を行い、移動した水銀イオンの濃度を紫外分光法によって定量した。結果を図12に示した。



(Fig.12) Extraction of Hg Salt by Dithiocrown Ether.

図12で判る様に、水銀イオンの有機相への取り込みは極めて速い。2N塩酸による水銀イオンの水相への逆抽出は比較的遅く、水相でのコンプレックスの安定性を示している。特筆すべきことは、これらの操作を繰り返しても再現性が良いことで、殆ど定量的に再現された。

また、選択性評価の一端として、銅塩存在下にこの輸送実験を行った。図13に見るように、銅イオンは完全に原液に留まり、水銀イオンのみが輸送された。



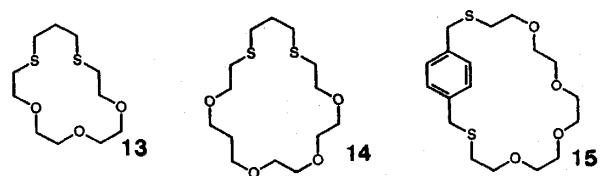
Cu²⁺: ○, Hg²⁺ transported: ●, Hg²⁺ remaining: ■, Cu²⁺ remaining.

(Fig.13) Selective Extraction of Hg Ion from the Mixture of Hg and Cu Salts.

3.7. トロポノイド環を持たないジチアクラウン類縁体との比較

以上、示した様にトロポノイドに結合せしめたジチアクラウンエーテルは水銀イオンと特異的な錯形成能を示す。ところで、イオウを含むクラウンエーテルはクラウンエーテルの発見と殆ど同時に合成され、幾つかの誘導体が既知である。⁹⁾ これらジチアクラウン誘導体の重金属に体する配位能についてもかなりの研究がなされたのは当然である。銀塩との錯形成反応は最も深く研究された所であるが、意外なことに水銀塩との錯形成反応は殆ど見当たらない。我々は、比較の意味で、改めて既知の典型的なチアクラウン誘導体を合成してみた。

即ち、単環性のジチアクラウン誘導体(13, 14), *p*-キシリレン誘導体(15)を常法通りに合成することが出来た。



(Fig.14) Examined Dithiocrown Ethers without Troponoid Moieties.

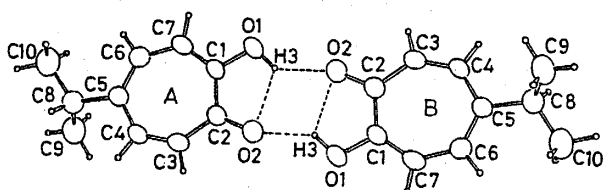
然しながら、これらクラウン誘導体はいずれも水銀塩からキレーション化合物を沈澱するが、塩酸処理についてよっては水銀イオンを遊離する事ができなかつ

た。

特に、15は我々のトロポノイドジチアクラウン誘導体と良く似た構造を持つ。15がトロポノイド類縁体特に異なった挙動を示しているのはトロポノイドジチアクラウン誘導体の可逆的脱着過程にトロポロン環系が不可欠であることの証拠であり、極めて注目に値する。これまでに得られた成果は環境化学的に焦眉の急と目される低濃度水銀化合物の収集除去処理に就いて、可逆的な脱着が可能な反復処理法の開発につながるもので、今後の精力的な研究によって格段の進歩が齎されるであろう。

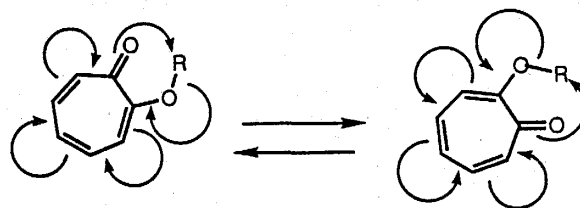
§ 4. 含トロポノイド液晶化合物

先に述べたように、トロポロンの分極したカルボニル基と隣接水酸基は、分子内で水素結合を介した相互作用を持っている。カルボン酸の場合に、酸性を示す水素イオンは二分子間で水素結合に関与することが知られている。トロポロンに於いても結晶状態で二量体として存在することがX線解析によって確かめられているが、¹⁰⁾よく見ると七員環の構造的な特徴を反映して、この水素結合は特別なものである。¹¹⁾



(Fig.15) Non-Linear Hydrogen Bond in Dimeric Structure of 5-Isopropyltropolone.

つまり、分子内を水素が移動する(プロトトロピー)とき、関与する電子の数と水素の移動モードの間には規則的な関係があることが、Woodward-Hoffmann 則のシグマトロピーの理論から判っている。¹²⁾ 熱的なプロセスの場合、 $p+q = (4n+2)$ 個の電子を介する環状系の移動の場合に軌道の重なりの良い分子平面の一方向からだけ起こる。従って水素(1原子系)が移動するとき、形式上、相手は5原子、9原子系でなければならない。トロポロンの場合は2個の酸素を含むトロポロネート系を考えることになるがこれが丁度9原子系となる。

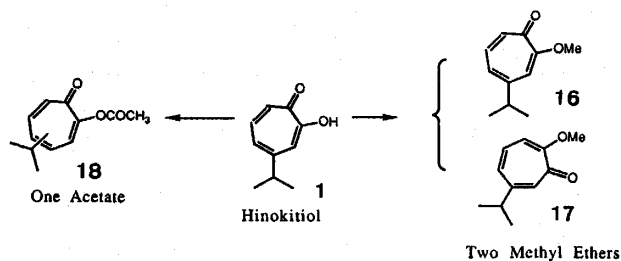


(Fig.16) [1,9] Sigmatropy of Troponoids

この時、水素は9個の原子の間を移動し、トロポロンの側からみれば1個の原子をやりとりしたことになるが、水素に限らず他の原子一般でも起り得ることなので、広義では[1,9]シグマトロピーと呼ぶ。

この様なトロポロン誘導体の水素の分子内移動の現象は最近、固体 NMR によって調べられた他に、¹³⁾ 気相における超音速ジェット分光法によるトンネル効果によって詳しく調べられた。¹⁴⁾

所で、ヒノキチオール (1) のメチルエーテルは二種の異性体(16, 17)が得られるのにそのアセテート(18)は一種類しか得られないことが注意されていた。¹⁵⁾

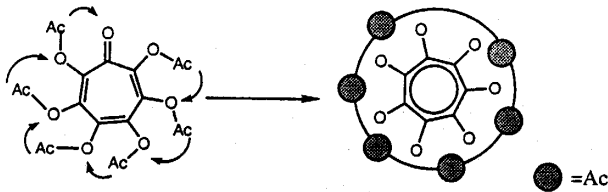


(Fig.17) Acetyl and Methyl Derivatives of Hinokitiol

このことに対し、正宗らはトロポロンのカルボニルの分極構造による速やかな異性化が原因であろうと考え、低温下で C-NMR を測ることにより、その異性化を凍結することで説明した。¹⁶⁾ 彼らの機構はいわば極性イオン機構と言うべきもので、トロポロンの芳香族性を説明するモデルともマッチして好都合と思われた。但し、彼らは同時に反応速度に及ぼす溶媒の効果が少ないことも認めていた。

その後、我々はこの現象に対し、種々の置換基、特にパラ位に当たる5位の酸素置換基の効果を解析して無(低)極性遷移状態を経るシグマトロピー機構を証明した。¹⁷⁾ 究極のヒドロキシ誘導体のアセテート、ヘキサアセトキシトロポロン(19)は6個のアセチル基が

NMR 的時間スケールで7個の酸素上を移動することになる。

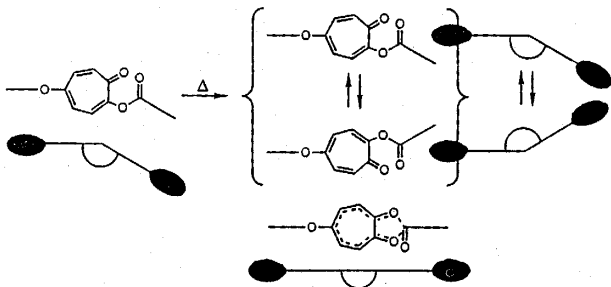


(Fig.18) Degenerated Rearrangement of Hexaacetoxytropone

さて、この様な分子固有の動的性質はどのような機能に結びつけられるであろうか。幾つか考えられる可能性の中から我々は先ず、液晶化合物への展開を選んだ。

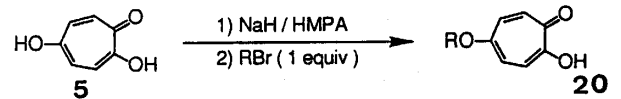
即ち、固体 C-NMR の結果から結晶状態ではアシル基の転位は起っていないことが判った。然し温度が高くなって分子排列が乱れ、融解する以前にシグマトロピーが起こり始める温度があり得るであろう。本来、七員環の特性として2,5-ジ置換トロポロン誘導体に於いても、ベンゼン誘導体に於ける*p*-二置換誘導体のような直線状分子でなく、角度を持って折れまがっている。それがシグマトロピーの開始に伴って、時間平均的に直線状分子の挙動が現れるであろう。更に、微視的にはある瞬間ある瞬間に、トロポロンのカルボニル基の分極で誘起される双極子モーメントも分子長軸方向に揃えられるであろう。これが一種の準安定状態にある液晶の物性に如何なる影響を及ぼすか。この観点から幾つかのタイプの長鎖アルキル誘導体を合成した。

18)



(Fig.19)

4.1.5-アルコキシトロポロンの合成。 まず、始めに一連の液晶性誘導体の共通中間体となる5-アルコキシトロポロンの合成を行った。5-ヒドロキシトロポロン(5)を室温下、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)に溶かし、水素化ナトリウムを用いてアニオンを発生させ、続いて臭化アルキルを1当量作用させることにより選択的に5-アルコキシトロポロン(20)を得た。

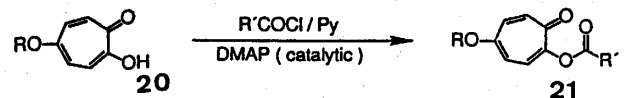


(Fig.20)

アルキル化が5位に選択的に起こる理由は5-ヒドロキシトロポロン(5)の2つの水酸基の中、5-位の水酸基のほうが強酸であることによる。これは5のpKa1が6.47であるのに対し、pKa2は10.1とおおきな差があることによって可能になった。¹⁹⁾

4.2. 5-アルコキシ-2-(4-アルキルベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体の合成。

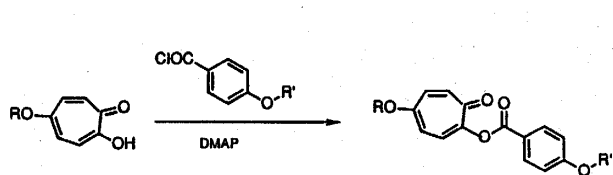
4.2.1. 5-アルコキシ-2-(4-アルキルベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体。 得られた化合物20にピリジン中、4-ジメチルアミノピリジンを触媒として、室温下、*p*-アルキルベンゾイルクロリドを作用させ、容易に種々の5-アルコキシ-2-(4-アルキルベンゾイルオキシ)トロポロン(21)が満足すべき収率で得られた。この種の誘導体はアルキル鎖の異なる安息香酸誘導体を総て用意しなければならず、合成上の制約が大きい。



(Fig.21)

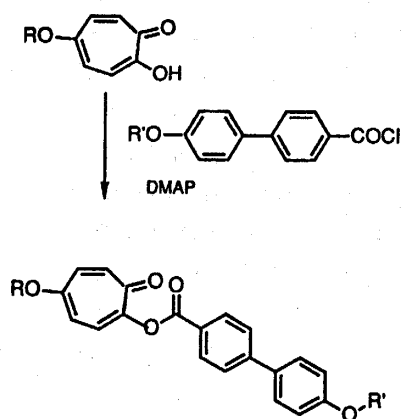
4.2.2. 5-アルコキシ-2-(4-アルコキシベンゾイルオキシ)トロポロン誘導体(22)の合成。 前述のアルキル安息香酸誘導体の代わりに4-アルコキシ安息香酸誘導体を縮合させて作る事ができる。容易に得られる*p*-ヒ

ドロキシ安息香酸誘導体から効果的に作られるので、一連の誘導体を合成するのに適している。



(Fig. 22)

4.2.3. 5-アルコキシ-2-(4-フェニルベンゾイルオキシ)トロポン誘導体(23)。コア部分の剛直性を増すと言う観点から、ベンゾイルオキシ基のパラ位にフェニル基を挿入したビフェニル型の三環式誘導体(23)を合成した。この場合、収率が向上せず多種類の誘導体を合成するにはいたらなかった。



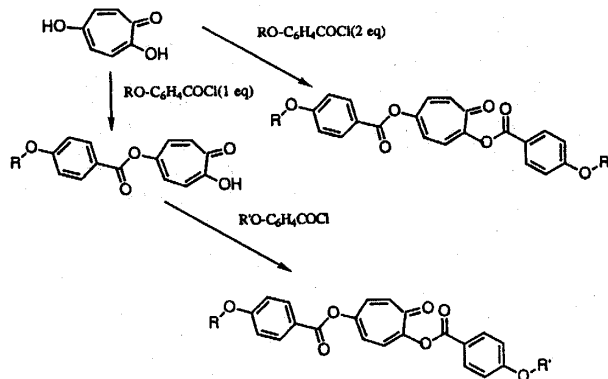
(Fig. 23)

4.2.4. 2,5-ビス(4-アルコキシベンゾイルオキシ)トロポン誘導体(24)の合成。この三環性トロポノイド(24)は5から一挙に作られる。しかし、前述の pKa の差を利用して、鎖の長さの異なるアルコキシ安息香酸誘導体を縮合することもできる。

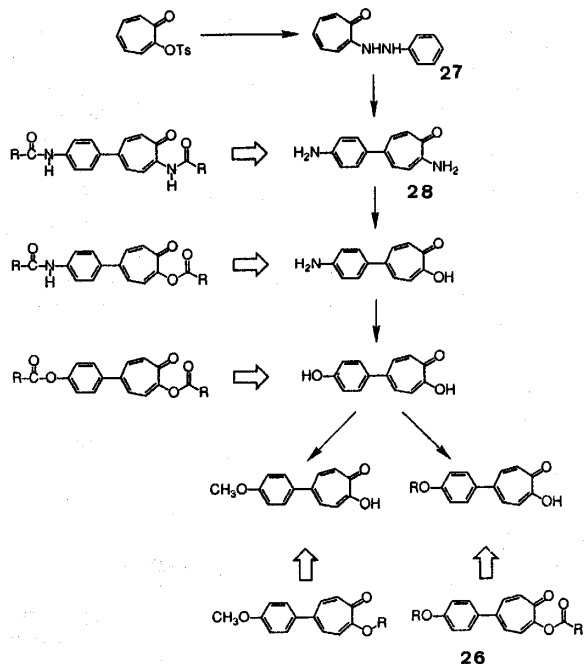
この際、対称形の4,5-ジ置換トロポン誘導体(25)も得られるが、立体的にかさ高い置換安息香酸残基がオルト位にも入る事はむしろ予想外であった。恐らく、フェニル環同士残りスタッキング効果が働いているものであろう。

4.2.5. 5-アリール-2-ベンゾイルオキシトロポン誘導体(26)の合成。2-ヒドラジノトロポン(27)のベンチジン転位によって得られる5-(4-アミノフェニル)

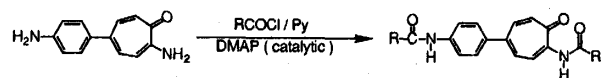
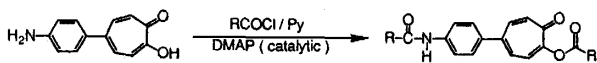
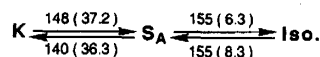
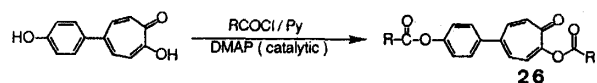
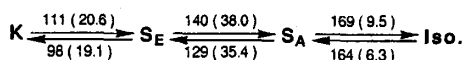
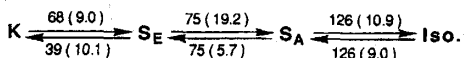
トロポン(28)を出発原料にして容易に合成される。



(Fig. 24)

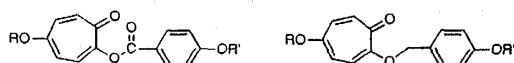


(Fig. 25-1)

Transition Temp. / °C (ΔH / kJ·mol⁻¹)Transition Temp. / °C (ΔH / kJ·mol⁻¹)Transition Temp. / °C (ΔH / kJ·mol⁻¹)

(Fig.25-2)

4.2.6. 5-アルコキシ-2-(4-アルコキシベンジルオキシ)トロポン誘導体(29)の合成。又、シグマトロピーが同等条件では起こり得ないベンジルオキシ誘導体も比較の為に合成した。



22

26

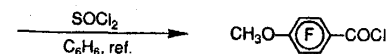
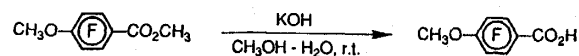
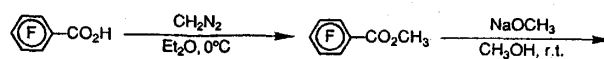
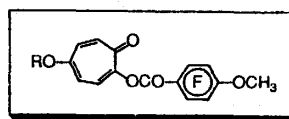
Table. 3 Transition temperatures and enthalpy changes of 22 and 26

4.2.7. 2,5-ビス(4-アルコキシ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゾイルオキシ)トロポン誘導体(30)の合成。

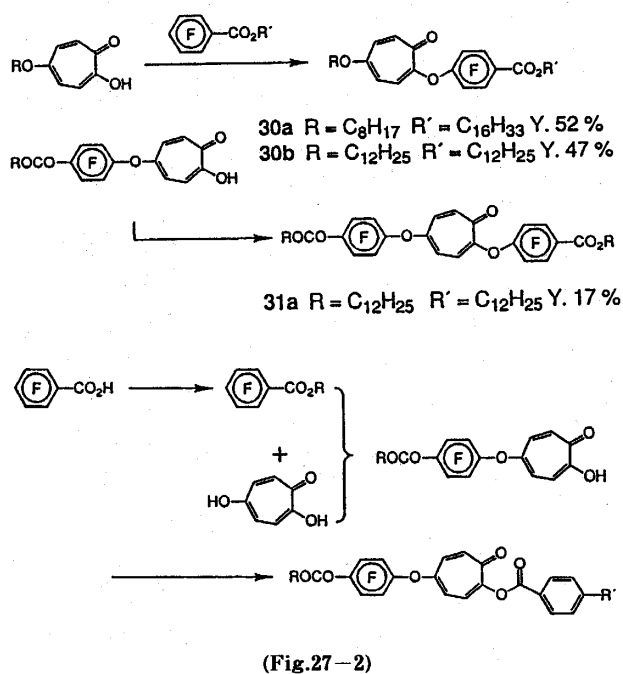
明らかにトロポロン環の[1,9]シグマトロピーは液晶性の発現に有利なファクターであることから、次に、分子排列を制御するような構造要素として、ベンゾエート部分の分子間力を低下させる為に、フッ素化安息香酸誘導体の合成を行った。

	R	R'	Transition temp. / °C ; (ΔH / kJ·mol ⁻¹)
22 a	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	Cry $\xrightleftharpoons[60 (69.0)]{90 (9.6)}$ S _C $\xrightleftharpoons[90 (10.0)]{90 (9.6)}$ Iso
22 b	C ₆ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₅	Cry $\xrightleftharpoons[67 (34.8)]{76 (4.3)}$ S _A $\xrightleftharpoons[76 (5.6)]{76 (4.3)}$ Iso
22 c	C ₁₂ H ₂₅	C ₄ H ₉	Cry $\xrightleftharpoons[64 (24.3)]{70 (4.6)}$ S _A $\xrightleftharpoons[70 (5.4)]{70 (5.4)}$ Iso S _C $\xrightleftharpoons[54 (0.7)]{54 (0.7)}$ Iso
22 d	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	Cry $\xrightleftharpoons[71 (42.3)]{44 (34.7)}$ Iso N $\xrightleftharpoons[50 (2.1)]{50 (2.1)}$ Iso
26 a	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	Cry $\xrightleftharpoons[83 (44.7)]{55 (42.3)}$ S _A $\xrightleftharpoons[80 (14.2)]{80 (14.2)}$ Iso
26 b	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₀ H ₂₁	Cry $\xrightleftharpoons[87 (48.9)]{63 (31.9)}$ S _A $\xrightleftharpoons[81 (12.9)]{81 (12.9)}$ Iso
26 d	C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₁₃	Cry $\xrightleftharpoons[71 (26.6)]{71 (24.7)}$ Iso

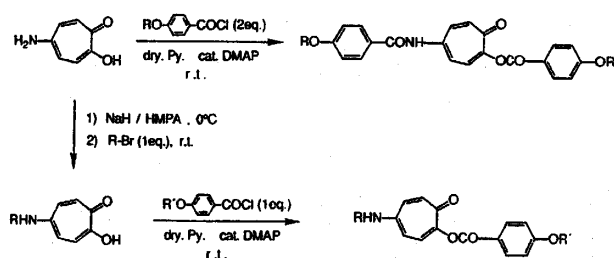
(Fig.26)



(Fig.27-1)



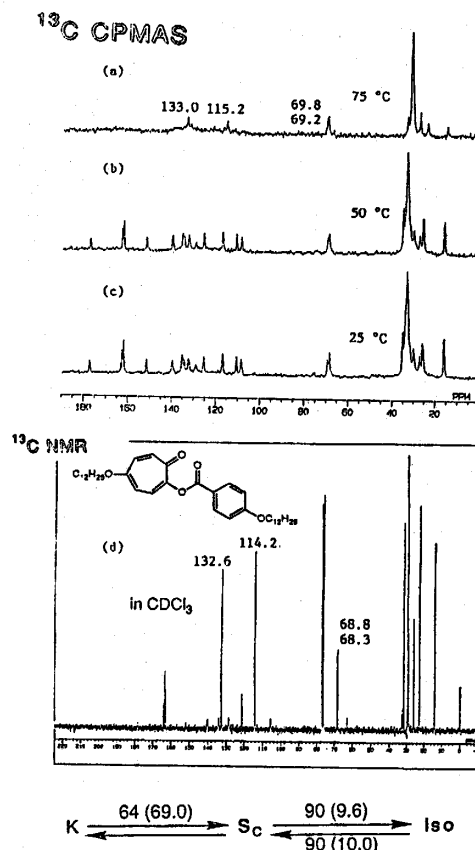
4.3. 5-アミノトロポロンをコアとする液晶化合物の合成。 トロポロン(4)の5-位にアミノ基を導入した5-アミノトロポロンは基本的なトロポノイドであり、5と類似した物性をもつ上に、アミノ基上に1個のアルキル基を置換しても尚1個の水素原子を保持する。従って、この水素は水素結合に関与して酸素置換体とは異なる挙動を呈すると期待される。そこで以下の図に示すように幾つかの誘導体を合成した。



(Fig.28)

4.4. トロポノイド系液晶化合物の物性。 以上の様に、系統的に合成した双環性の5-アルコキシ-2-(*p*-アルコキシベンゾイル)トロポロン、三環性の2,5-ビス(*p*-アルコキシベンゾイル)トロポロン、四環性の5-(*p*-アルコキシベンゾイルオキシ)-2-(*p*-アルコキシベン

ゾイル)トロポンの誘導体の物性を調べた。その結果、明らかに液晶状態の近くでシグマトロピーが開始されることが、NMR によって確かめられた。



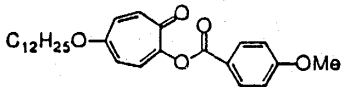
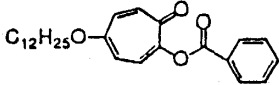
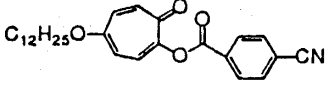
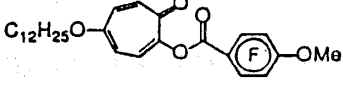
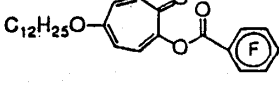
(Fig.29) CPMAS Spectra of Liquid Crystalline Troponoid.

また、2,5-ビス(4-アルコキシ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゾイルオキシ)トロポロンでは予想した分子間力減少の効果の外に、強いフッ素の誘起効果によってベンゼン環が電子欠乏性となるために[1,9]シグマトロピーの速度が大きくなった。合成法上、制約があるが興味ある化合物群である。又、水素結合によって分子排列を規定することは液晶相の高次の制御を目指すための一つのアプローチとなるであろう。5-アミノトロポロンから長鎖アルキル誘導体を合成したのはこの観点からの分子設計である。その一種は三環性の5-(*p*-アルコキシベンゾイルアミノ)-(2-アルコキシベンゾイルオキシ)トロポロン、もう一種は双環性の5-アルキルアミノ-2-(*p*-アルコキシベンゾイルオキシ)トロポンの誘導体である。トロポロンの5位置換基を酸素から窒素に代えることは共鳴効果によって七員環部の電子密度の増大をもたらし、[1,9]シグマトロピーは遅くなる。また、水素結合能を有する化合物であるか

ら、必然的に融点が高くなり、また高温における分子の分解も起こりやすい。このため、5-アミノ誘導体では対応する酸素置換体よりもアルキル基を長鎖にしなければならないであろう。この様な前提をふまえて幾

つかの誘導体を合成した。結果は予想通りであった。液晶性の評価解析は偏光顕微鏡観察、示差熱量曲線の測定解析によって行った。代表的な結果は表に示す。

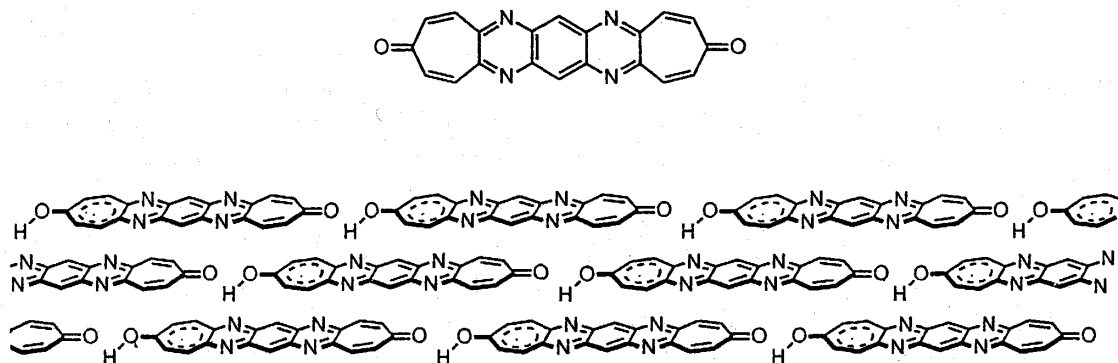
Table 4. Activation Parameters of [1, 9] Sigmatropy

Compounds	$\frac{\Delta H^\ddagger}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G^\ddagger_{298}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{k_{273}}{\text{s}^{-1}}$
	44.9±2.9	-55.1±9.9	61.4	7
	44.4±1.5	-48.6±5.0	58.8	30
	37.7±2.1	-56.2±7.9	54.5	210
	36.4±1.0	-45.8±3.7	50.1	1300
	33.5±2.9	-50.6±11.1	48.6	2300

現在までに得られた結果は十分にトロポノイドの構造を反映し、従来のベンゼン環を基本とする液晶化合物にはない特徴を發揮した。そのデータは明らかに水素結合の効果一つを取っても特異であり、今後、トロポノイド系液晶化合物は縮重[1,9]シグマトロピーと5位置換基の分子間水素結合という2つの分子設計上の新要素の組込みにより、大きな展開がもたらされるであろう。

§ 5. 会合性トロポノイド色素の合成。

5.1. ジシクロヘプタ[5,6:b]ピラジノ[2,3-g]キノキサリン-3,11-ジオン(31a)の合成。この31aはカトロポキノンと1,2,4,5-ベンゼンテトラミンの縮合により合成した。²⁰⁾ このものは、有機溶媒に難溶であり、塩化メチレンで連続抽出後昇華精製により純品を得た。



(Fig.30) Aggregation Mode of Dicyclohepta[5,6 b]pyrazino[2,3-g] quinoxaline-3,11-dione in Acidic Media.

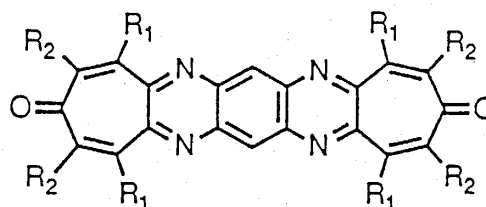
31aはクロロホルム中では黄色で424, 448, 476nmに吸収を示し、最長吸収波長である476 nmの吸光係数は36,000であった。ジメチルホルムアミド(DMF)中ではオレンジ色で574 nmに吸収を示し、濃塩酸とTHFの9:1の混合液中では698 nmに吸光係数58,000の幅広い吸収を示した。硫酸中では緑色となり、562, 611, 669 nmに吸収を示した。特に最長吸収波長である669 nmの吸収は196,000と、非常に大きい吸光係数を示し、その半値幅は 175 cm^{-1} と、非常に小さい値であった。

31aをトリフルオロ酢酸(TFA)に溶かすと、ある程度速い経時変化が観測された。最初は黄色であり、457, 482 nmに吸収を示したが、この吸収は減少し508 nmに等吸収点を示しながら、新たな吸収を637 nmに現れ、青色に変化した。この変化に対応するような経時変化がH-NMRでも見られた。**31a**をTFA-d中に入れると最初はクロロホルム中でのケミカルシフト(7.91 (H-1,5,9,13), 7.07 (H-2,4,8,12), 9.12 (H-7,15))に比べ、低磁場にシフトした(8.51 (H-1,5,7,13), 7.51 (H-2,4,8,12), 9.68 (H-7,15))シグナルを示し、カチオン種を形成したことを示した。しかしこのシグナルは時間がたつにつれ減少し、新たに7.0-7.8 ppmにブロードなシグナルを示した。このH-NMRの変化は、**31a**が各々平面状に積層し、お互いの π -電子系の磁気異方性効果のためこのような高磁場シフトが起こったものであり、**31a**は酸性溶媒中で会合を起こすことを示した。

ところで、**31a**の濃硫酸中でのスペクトルには非常に大きな吸光係数を有する半値幅の小さい鋭い吸収が見られた。この吸収の性格も会合体形成、特にJ-会合体形成を示していると考えられるので、その蛍光スペクトルを測定して検討した。**31a**の濃硫酸中での蛍光スペクトルを670 nmで励起して観測したとき675 nmに強い発光がみられた。そのStokes lossは6 nmと非常に小さく、これは共鳴蛍光である。また、675 nmの励起スペクトルは吸収スペクトルとよい一致をみせた。従って、**31a**は濃硫酸中でJ-会合体²¹⁾を形成することが明確となった。このJ-吸収帯は 10^{-7} mol/l という低濃度でも観測された。

濃硫酸中での化学種としてはカチオンラジカルの存在も考えられる。そこで、**31a**の濃硫酸中でのESRスペクトルを測定した。 $3.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ という高濃度にもかかわらず、わずかのカチオンラジカルしか観測されなかった。また、そのスペクトルはブロードなス

ペクトルであり、窒素による5.5Gの微細構造は観測できたが、水素による微細構造は観測できなかった。この結果は会合体の中にラジカル種の存在を示しているが、蛍光スペクトルに寄与している化学種とは異なることを示している。



31a: $R_1=R_2=H$

31b: $R_1=H, R_2=n-C_3H_7$

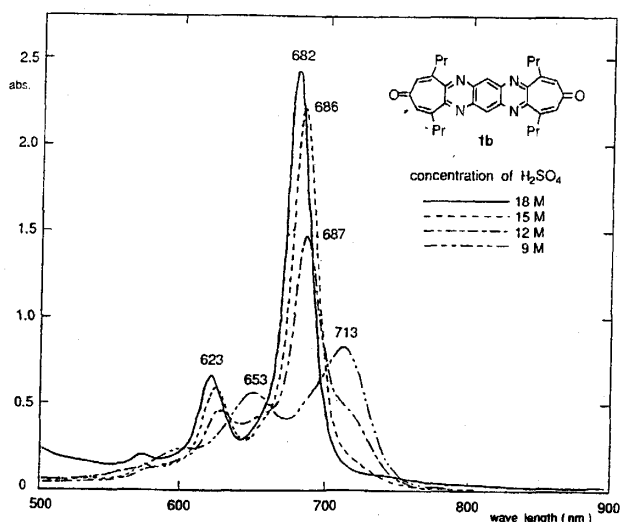
31c: $R_1=n-C_3H_7, R_2=H$

(Fig.31)

5.2. 31aのテトラプロピル誘導体(31b及び31c) 2種の異性体, 31b及び31cは、対応するジプロピル- α -トロポキノノンと1,2,4,5-ベンゼンテトラミンとを縮合させ、それぞれ赤色結晶として、71%, 68%の収率で得た。

両者は**31a**と同様にクロロホルム中では黄色を呈し、**31b**は444, 467 (27500) nm, **31c**は433, 460, 487 (26800) nmに吸収を示し、後者の方が20 nm程長波長に最長吸収波長を示した。また、TFA中では両方とも黄色から青色への経時変化があった。TFA中でのH-NMRの変化からに**31a**と同様、会合体を形成していることが明らかとなった。

濃硫酸中では**31b**は681 nmに、半値幅 512 cm^{-1} 、吸光係数133000の吸収、**31c**は682 nm半値幅 612 cm^{-1} 、吸光係数138800の吸収がみられた。それぞれの蛍光スペクトルには、**31b**は622 nmで励起して687 nmに、**31c**は680 nmで励起して691 nmに強い発光が観測され、共鳴蛍光がみられた。また、各々の励起スペクトルは吸収スペクトルとよい一致をみせた。従って両者とも濃硫酸中でJ-会合体を形成していることが判った。会合体の形成にプロピル基の立体的な影響は小さいと考えられる。



(Fig.32) Spectral changes of 31b (1.02×10^{-5} mol/l) in H_2SO_4 -THF (9:1)

31bについては、カチオンラジカルを生成しない強酸性の溶媒として、トリフルオロメタンスルホン酸を用いて会合体の生成を検討した。この溶媒中では679 nmに半値幅540 cm^{-1} 、吸光係数187000の吸収があり、620 nmで励起して蛍光スペクトルを測定すると、681 nmに強い発光が観測され、共鳴蛍光がみられた。681 nmでの励起スペクトルは吸収スペクトルとよい一致をみせた。従って、31bはトリフルオロメタンスルホン酸中でJ-会合体を形成する。カチオンラジカルの会合体への関与は同様に小さいことが判った。

以上から、ジシクロヘプタ[5,6:b]ピラジノ[2,3-g]キノキサリン-3,11-ジオン類は酸性溶媒中で会合しやすく、特に濃硫酸中では非常にきれいなJ-会合体を形成することが明らかとなった。

5.3. その他の関連化合物の会合体、J-会合体形成について。

会合体、特にJ-会合体形成の一般性と限界性を知るためにいくつかの誘導体を合成しその構造要素と会合性について検討した。²²⁾

5.3.1. 五環性化合物

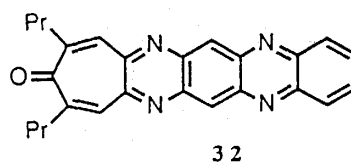
5.3.1.1 8,10-ジプロピルシクロヘプタ[5,6]ピラジノ[2,3-b]フェナジン-9-オン(32).

31cのトロポニン環を1つベンゼン環に変えたものが32である。4,6-ジプロピル-p-トロポキノンと2,3-ジ

アミノフェナジンより、63%の収率で赤色結晶としてを合成した。

32はクロロホルム中では黄色を呈し、448, 473 (25,900) nmに吸収を示した。TFA 中では経時変化は無く、直ちに青色となった。

濃硫酸中では青緑色となり、682 nmに吸光係数86500、半値幅1062 cm^{-1} の吸収を示した。これらは32に比べると、半値幅が大きく、吸光係数が小さい吸収であった。その蛍光スペクトルを626 nmで励起して観測したとき、689 nmに強い発光がみられ、共鳴蛍光があった。また、689 nmの励起スペクトルは吸収スペクトルとよい一致を見せた。従って、32も濃硫酸中でJ-会合体を形成する。



(Fig.33)

31のトロポニン環を両方ともベンゼン環に変えた5,7,12,14-テトラアザペンタセン誘導体の合成を試みたが、すべて失敗に終わった。

5.3.2. 四環性化合物。

5.3.2.1. シクロヘプタ[b]ピラジノ[2,3-g]キノキサリン-9-オン類(33). 2,3-ジメチル-7,11-ジプロピルシクロヘプタ[b]ピラジノ[2,3-g]キノキサリン-9-オン(33a).

31のトロポニン環1個を欠く、四環性の誘導体として合成した。1,2,4,5-ベンゼンテトラミンにジアセチル、次に3,7-ジプロピル-p-トロポキノンを逐次反応させて、黄色の結晶として33aを14%の収率で合成した。ピラジン環への酸の求核付加を避けるためメチル基で2,3位を保護した。

33aはクロロホルム中では黄色で、389, 409, 430 (17000) nmに吸収を示した。TFA 中では速い経時変化を示し、溶解させた直後は黄色で418 nmに吸収を示したが、約20分で紫色に変化し、461 nmに等吸収点を示しながら545 nmに新たに吸収を示した。TFA-d 中での H-NMR の測定結果より、会合体を形成することが明らかとなった。

濃硫酸では青色となり630, 686 nmに吸収を示した。

最長吸収波長である686 nmの吸収は半値幅1045 cm^{-1} , 吸光係数53600であった。しかし, その蛍光スペクトルを630 nmで励起して観測しても強い発光は観測できなかつた。従って, J-会合体は形成しなかつたと結論した。

2,3-ジフェニル-シクロヘプタ[b]ピラジノ[2,3-g]キノキサリン-9-オン(33b)。1,2,4,5-ベンゼンテトラミンに, α -トロポキノン, 次にベンジルを逐次反応させて, オレンジ色の結晶として**33b**を合成した。**32**と同様に, ピラジン環への酸の求核付加を避けるためフェニル基で2, 3位を保護した。

33bはクロロホルム中では, 434, 458 (33400) nmに吸収を示した。TFA 中では, **33a**と同様に経時変化を起こしたが, その速度は**33a**に比べて非常に遅いものであった。最初は赤色で, 484 nmに吸収を示し, 3日後には青色となり, 新たに646, 737 nmに吸収を示した。これは, **33b**のフェニル基が会合体形成の妨げになった為と考えられる。TFA-d 中での H-NMR の測定結果より, 会合体を形成することが明らかとなった。

33bは濃硫酸中でも経時変化があった。最初は青色で, 最長吸収極大波長は698 nmであったが, 710 nmに等吸収点を示しながら756 nmに新たな吸収を示した。しかし最終的に698 nmの吸収は消えず, 2つの化学種の平衡となった。その蛍光スペクトルを630, 670, 680, 698, 740, 756 nmで励起して測定したが, いずれも強い発光は観測されず, 共鳴蛍光は見られなかつた。この場合も J-会合体は形成しない結論した。

以上より, シクロヘプタ[b]ピラジノ[2,3-g]キノキサリン-9-オン類は酸性溶媒中で会合体は形成するが, J-会合体は形成しない。

5.3.2.2. シクロヘプタ[b]ベンゾ[g]キノキサリン-9-オン(34)。31のピラジン環の1つをベンゼン環に変えた誘導体である。

α -トロポキノンと2,3-ジアミノナフタレンより72%の収率でオレンジ色の結晶として得た。

34はクロロホルム中では黄色で, 410, 431, 494 (1500, sh) nmに吸収を示した。TFA 中では, 433, 457 nmに吸収を示し, 黄緑色であった。濃硫酸中では赤色で, 524 (18400), 597 (2100, sh) nmに吸収を示した。TFA-d 中での H-NMR スペクトルは, クロロホルム中での化学シフト値に比べ, すべてのピークが低磁場にシフトしてカチオン種の形成を示唆するが, 会合体形成を示唆する高磁場シフトは1日おいても観測されなかつた。TFA, 濃硫酸のいずれの溶媒中でも J-

会合体形成に特有な半値幅の狭い, 吸光係数の大きな吸収は観測されない。従って**34**は J-会合体も他の会合体も形成しない。

5.3.2.3. ピラジノ[2,3-b]フェナジン類(35)

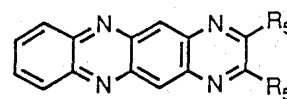
2,3-ジメチルピラジノ[2,3-b]フェナジン(35a) **33**のトロポン環をベンゼン環に変えた誘導体である。

ジアセチルと2,3-ジアミノキノキサリンより黄色粉末として, 12%の収率で得た。

35はクロロホルム中では黄色で, 407, 446, 477 (3200) nmに吸収を示した。TFA 中では経時変化は無く, 青色で604 (73100) nmに吸収を示した。しかし, TFA-d 中での H-NMR の測定結果より, 会合体を形成することが明らかとなった。また, 濃硫酸中では赤紫色であった。これは517 nmの吸収を反映した結果であり, スペクトルはさらに900 nm以上に吸収ピークがあることを示していた。J-会合体の形成については現在のところ不明である。

2,3-ジフェニルピラジノ[2,3-b]フェナジン(35b)

35bはクロロホルム中では黄色で, 439, 460, 493 (3100) nmに吸収を示した。TFA では**35a**と同じ程度の速さの経時変化がみられ, 最初は赤色で502 nmに吸収を示し, 除々に変色していった紫色となり, 新しい吸収を662 nmに示した TFA-d 中での H-NMR の測定結果より, 会合体を形成することが明らかとなった。また, 濃硫酸中では緑色となり, 681 nmに吸光係数82700の吸収がみられ, その蛍光スペクトルを626, 670 nmで励起して観測したが, 強い発光はなかつた。従って, **35**は会合体を形成するが, J-会合体は形成しないと結論した。**35b**の濃硫酸中での ESR スペクトルには**31**に比べて多量のカチオンラジカルが確認された。しかし, 窒素や水素との結合による微細構造の解析はできなかつた。



35a: $R_5 = \text{Me}$

35b: $R_5 = \text{Ph}$

(Fig.34)

5.3.3. 三環性化合物。

5.3.3.1. ピラジノ[2,3-*g*]キノキサリン類(36)。

2,3,6,7-テトラメチルピラジノ[2,3-*g*]キノキサリン(36a)。31のトロポン環のない化合物である。

2当量のジアセチルと1,2,4,5-ベンゼンテトラミンより、褐色の結晶として69%の収率で得た。

36aはクロロホルム中では無色で361, 372 (12900) nmに吸収を示した。TFA 中では357, 375 nmに吸収を示し無色であったが徐々に青色に変わっていき、610, 645 nmに吸収を示した。TFA-*d* 中でのH-NMR の測定結果より、会合体を形成することが明らかとなった。濃硫酸中では黄緑色でこれは、428, 454 nm の吸収を反映し結果であり、スペクトルさらに、900 nm 以上の近赤外領域にまで吸収があることを示していた。J-会合体の形成については現在のところ不明である。

2,3,6,7-テトラフェニルピラジノ[2,3-*g*]キノキサリン(36b)。2当量のベンジルと1,2,4,5-ベンゼンテトラミンより黄色結晶として66%の収率で得た。

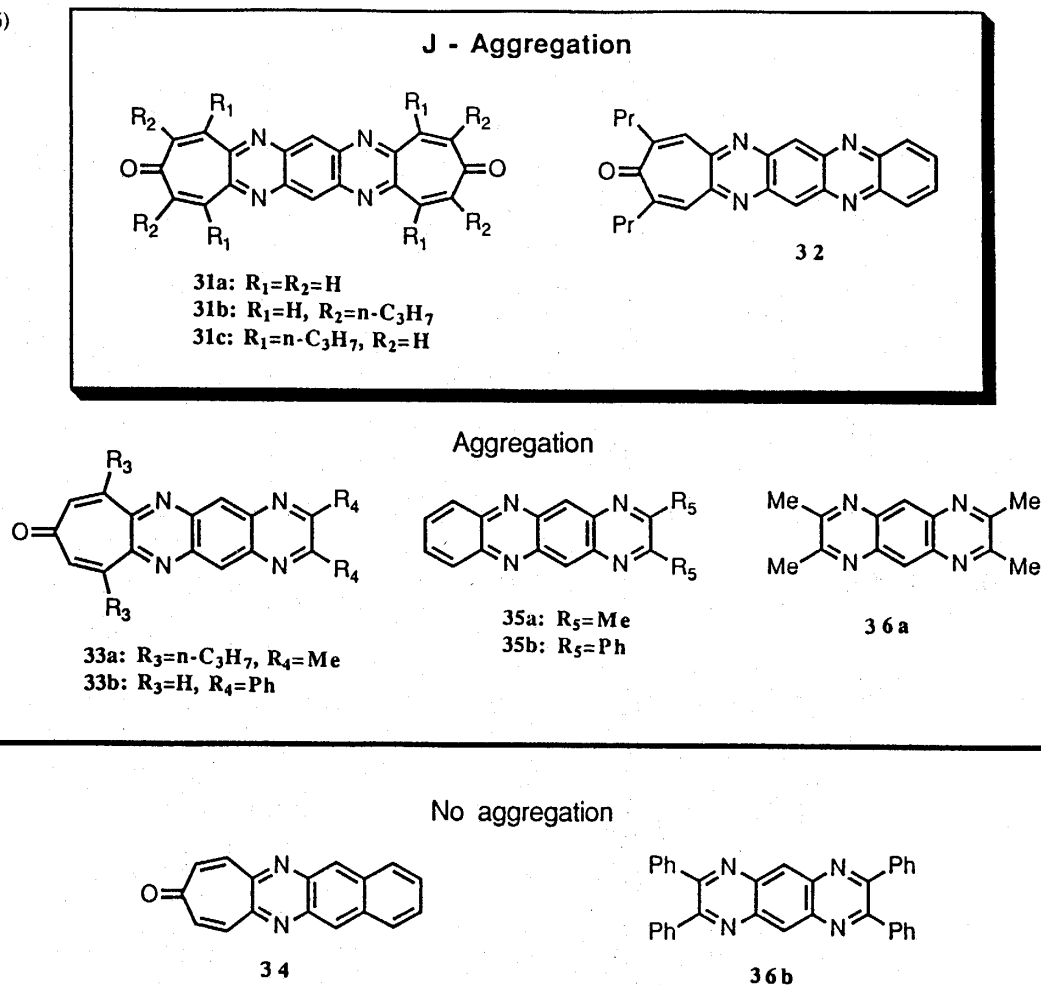
36bはクロロホルム中では黄色で413, 429 (29,500) nmに、TFA 中では赤色で505, 526 (33,900, sh) nmに、濃硫酸中では緑色で634, 675 (41000) nmにそれぞれ吸収を示した。TFA-*d* 中でのH-NMR は経時変化は無く、クロロホルム中での化学シフトに比べ約0.6 ppm の低磁場シフトを示し、カチオン種の存在を示唆した。また、濃硫酸中で ESR スペクトルを測定すると、35bと同様に強いカチオンラジカルのシグナルが観測された。従って、36bは会合体を形成しない。36aとの間のこのような違いは36bの4つのフェニル基がテトラアザアントラセン環に対して垂直の立体配座を取り、その強い立体障害の結果、会合が強く妨げられるからであろう。

5.3.3.2. 2,3-ジメチルベンゾ[*g*]キノキサリン(37)。

36bのピラジジン環を1つベンゼン環にした37は、ジアセチルと2,3-ジアミノナフタレンより淡黄色結晶として90%の収率で得た。

クロロホルム, TFA, 濃硫酸のいずれでも黄色で、

(Fig.35)



37のクロロホルム中での吸収は348, 364 (7800), 407 (1400,sh) nmに現れた。TFA 中では387 (12200) 472 (1300) nmに, 濃硫酸中では427 (17000), 574 (1100) nmに現れた。いずれも会合体を形成していないと考えられる。

5.3.3.3. シクロヘプタ[2,3-g]キノキサリン-8-オン(38)

31分子の半分の共役構造を有する38は*p*-トロポキノンと*o*-フェニレンジアミンより92%の収率で淡黄色結晶として得られた。

クロロホルム, TFA, 濃硫酸のいずれでも黄色で, その吸収スペクトルはクロロホルム中で, 356, 374 (15600), 394 (14600) nm, TFA 中で394 nm, 濃硫

酸中で, 420 (19100), 450 (19300) nmにそれぞれ吸収を示した。いずれの溶媒中でも経時変化はない。TFA-*d* 中での H-NMR には経時変化は無く, クロロホルム中での化学シフトに比べ総てのシグナルがカチオン種の存在による低磁場シフトを示した。従って, 会合体は形成していない。

以上より会合体形成にはテトラアザアントラセン環が必要であり, J-会合体の形成には五環性でトロポン環が1つは必要である事が示唆される。

J-会合体のモデルは各々の分子が積層したモデルを考えている。しかし, 会合数はいまだ決定に至らず, 今後の課題として残っている。

Table 5-1.

会合体形成能 (その1)

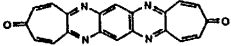
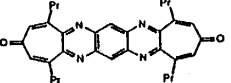
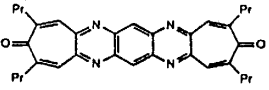
				
吸収スペクトル (nm)	CHCl ₃	424,448,476 (黄)	444,467 (黄)	433,460,487 (黄)
	TFA	457,482⇌637 (黄) → (青)	472⇌637,700 (黄) → (青)	633,710 (青)
	H ₂ SO ₄	562,611, 571,622, 669(J-band) (緑)	574,621, 681(J-band) (緑)	682(J-band) (青緑)
蛍光スペクトル (nm)	H ₂ SO ₄	675 (λ _{ex} =670) 共鳴蛍光	687 (λ _{ex} =622) 共鳴蛍光	691 (λ _{ex} =680) 共鳴蛍光
ESR	H ₂ SO ₄	ラジカルがある。 a _N =5.5G 7本		
¹ H-NMR (ppm)	CDCl ₃	7.07,7.91 9.12	1.09,1.77,3.19 7.06 9.04	1.04,1.70,2.80 7.85 9.00
	TFA- <i>d</i>	経時変化がある。 すべてのピークが高磁場シフトする。 7.51,8.35,9.68 ↓ 7.0-7.8	経時変化がある。 7員環, 6員環のプロトンは高磁場にシフトする。 7.55,9.54 ↓ 7.0-7.9	速い経時変化がある。 1.09,1.5-1.8 2.7-3.0 7.31,7.59
会合体形成能		会合体を形成する。 濃硫酸中ではJ-会合体を形成する。	会合体を形成する。 濃硫酸中ではJ-会合体を形成する。	会合体を形成する。 濃硫酸中ではJ-会合体を形成する。

Table 5-2.

会合体形成能 (その2)

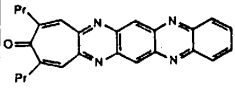
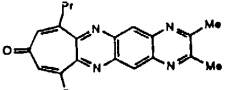
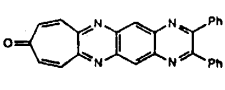
				
吸収スペクトル (nm)	CHCl ₃	448,473 (黄)	389,409,430 (黄)	434,458 (黄)
	TFA	(青)	418⇔545 (黄) → (青)	484⇔646,707 (赤) → (青)
	H ₂ SO ₄	682(J-band) (青緑)	630,686 (青)	698⇔756 (青) → (緑)
蛍光スペクトル (nm)	H ₂ SO ₄	689(λ _{ex} =626) 共鳴蛍光。	蛍光はない。	蛍光はない。
ESR	H ₂ SO ₄			ラジカルがある。 a _N = 5 G 7本
¹ H-NMR (ppm)	CDCl ₃	1.05,1.70,2.78 7.81,7.8-8.3 9.18	1.06,1.74,3.14 2.83 7.00,8.74	7.3-7.7 6.99,7.86 9.00
	TFA-d		速い経時変化。 7員環, 6員環の プロトンは高磁場 シフトする。 7.48,9.28 ↓ 7.0-7.5	遅い経時変化。 すべてのピークが 高磁場シフトとする。 7.49,8.34 7.5-8.0,9.64 ↓ 7.2-7.9
会合体形成能		会合体を形成する。 濃硫酸中ではJ-会 合体を形成する。	会合体を形成する。 J-会合体は形成し ない。	会合体を形成する。 J-会合体は形成し ない。フェニル基 は会合形成を妨げ る。

Table 5-3.

会合体形成能 (その3)

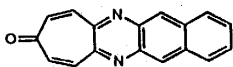
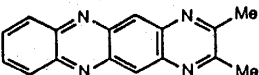
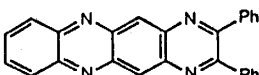
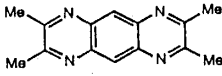
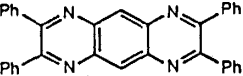
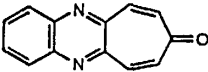
				
吸収スペクトル (nm) CHCl ₃		410,431 (黄)	407,446,477 (黄)	460 (黄)
	TFA	433,457 (黄緑)	604 (青)	502⇌662 (赤) → (紫)
	H ₂ SO ₄	524 (赤)	517,900以上 (赤紫)	681 (緑)
蛍光スペクトル (nm) H ₂ SO ₄				蛍光はない。
ESR H ₂ SO ₄ ピーク数				ラジカルがある。 1本
¹ H-NMR (ppm)	CDCl ₃	7.00,7.87 7.6-7.7,8.1-8.2 8.78	2.85 7.8-7.9,8.2-8.3 9.01	7.,-7.7,7.8-8.3 9.20
	TFA-d	経時変化はない。 7.56,8.40 8.0-8.05 8.35-8.45 9.20	経時変化はない。 2.5-2.8 7.0-7.8	遅い経時変化。 すべてのピークが 高磁場ソフトする。 7.5-7.9,8.4-8.8 9.91 ↓ 7.0-7.8
会合体形成能		会合体は形成しない。	会合体を形成する。 J-会合体の形成については不明。	会合体を形成する。 J-会合体は形成しない。

Table 5-4.

会合体形成能 (その4)

				
吸収スペクトル (nm) CHCl ₃		361,372 (無色)	413,429 (黄)	356,374,393 (無色)
	TFA	35.,375⇌610,695 (無色) → (青)	505 (赤)	394 (黄)
	H ₂ SO ₄	428,454,900以上 (黄緑)	634,675 (緑)	420,450 (黄)
蛍光スペクトル (nm) H ₂ SO ₄				
ESR	H ₂ SO ₄ ピーク数		ラジカルがある。 1本	
¹ H-NMR CDCl ₃ (ppm)		2.81	7.3-7.7	6.99,7.82
	TFA-d	8.64 遅い経時変化がある。 3.20,9.46 ↓ 2.1-3.1 6.3-8.7	9.03 経時変化はない。 7.5-7.9 9.63	7.7-8.3 経時変化はない。 7.69,8.38 8.4-8.7
会合体形成能		会合体を形成する。 J-会合体形成については不明。	会合体は形成しない。	会合体は形成しない。

§ 6. 今後の展望

近年、機能物質開発に於ける有機化合物の重要性が増々高まっているが、有機化合物は多彩であり、要求される機能に最適な化合物の選択は時として困難である。既知化合物の物性すら総て解明されている訳ではなく、その選択には既存システムとの融合性など、第二義的な要因も無視できない。ここに述べた非ベンゼン系芳香族化合物を基盤とする場合、その点で未知のファクターが多く、基礎からの検討が不可欠である。然しながら、潜在的に既存大系の限界を超える優れた機能物質の供給源としての期待もまた大きい。ここに示した事例はあくまでも、基礎研究であるが、この観点で貴重な示唆を含んでいる。今後の進展を期待する。

文 献

1. a) 野副鉄男, 薬学, **3**, 174 (1949); b) P. L. Pauson, *Chem. Rev.*, **55**, 9 (1955); c) G. M. Badger, "Aromatic Character and Aromaticity", University Press, Cambridge, 1969; d) J. P. Snyder, ed. "Non-Benzenoid Aromatics" I and II, Academic Press, N. Y., 1971.
2. R. B. Woodward, R. Hoffmann, "Conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1971.
3. K. Fukui, *Account. Chem. Res.*, **4**, 57 (1971).
4. 例えば S. Ito, Y. Fujise, T. Okuda, Y. Inoue, *Bull. Chem. Soc.*, **39**, 1351 (1966); T. Miyashi, M. Nitta, Y. Mukai, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3433.
5. Y. Sasada, K. Osaki, I. Nitta, *Acta Cryst.*, **7**, 113 (1954).
6. T. Nozoe, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **I**, **34**, 199 (1952).
7. T. Uemura, S. Miyakawa, *Science and Light*, **2**, 146 (1953); 岡好良, 松尾茂樹, 日本化学会誌, **77**, 1663 (1956).
8. H. Takeshita, A. Mori, S. Hirayama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 564.
9. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
10. J. M. Robertson, *Acta Cryst.*, **1**, 101 (1948).
11. H. Sekiya, Y. Nishimura, A. Mori, H. Takeshita, N. Nishiyama, 九州大学総理工報告, **12**, 305 (1990).
12. H. Takeshita, A. Mori, H. Watanabe, T. Kusaba, M. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 4335 (1987); S. Sugiyama, A. Mori, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1987**, 1247.
13. H. Takeshita, S. Sugiyama, K. Tomiyasu, A. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 4339 (1987).
14. H. Sekiya, H. Takesue, Y. Nishimura, Z.-H. Li, A. Mori, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1988**, 1601.
15. T. Nozoe, T. Mukai, K. Takase, A. Matsukuma, *Proc. Acad. Jpn.*, **27**, 152 (1950).
16. S. Masamune, A. V. Kemp-Jones, J. D. Green, M. Yaasunami, K. Takase, T. Nozoe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 283.
17. H. Takeshita, A. Mori, H. Watanabe, T. Kusaba, M. Kodama, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **60**, 4335 (1987).
18. A. Mori, M. Uchida, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1989**, 591;
19. N. Yui, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **I**, **40**, 114 (1956).
20. H. Takeshita, A. Mori, T. Nagao, T. Nagamura, *Chem. Lett.*, **1988**, 175.
21. E. E. Jelley, *Nature*, **138**, 1009 (1936); **139**, 631 (1937).
22. H. Takeshita, A. Mori, T. Nagao, T. Nagamura, *Chem. Lett.*, **1989**, 1719.