論文特集「光化学反応とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (1), p.60~66)

© 1984 The Chemical Society of Japan

テトラシアノベンゼン-芳香族炭化水素- メタノール系の光化学反応

(1983 年 8 月 3 日 受理)

山田 修三・木村 幸則・大橋 守*

1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン (TCNB) はかなり強い電子受容性をもち、芳香族炭化水素と基底状態で弱い電荷移動錯体を形成する。これらの系は光照射に対して安定であるが、メタノールのようなプロトン性溶媒中では反応し、溶媒の関与した 1:1:1 付加物を与える。ベンゼン-TCNB-メタノール系の光照射では 2, 4, 5-トリシアノビフェニル, 2, 4, 5-トリシアノ-4'-メトキシビフェニルおよび 4, 5-ジシアノフタリドを生ずる。フェナントレンおよびアントラセンはいずれも対応する 9-(2, 4, 5-トリシアノフェニル)-10-メトキシ-9, 10-ジヒドロ誘導体を与える。これらの生成物は励起電荷移動錯体の付加反応として説明される。

1 緒 言

基底状態で弱い電荷移動錯体を形成する系は、励起状態では電荷がほぼ完全に移行した電子供与体ラジカルカチオンおよび電子受容体ラジカルアニオン対を生成し、さまざまな光化学反応を行なうことが知られている^{1)~3)}。1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン〔1〕(以下 TCNB と略記する) は強い電子受容体であり、芳香族炭化水素と電荷移動錯体を形成する。その基底状態および励起状態の性質は分光学的手法により、長倉⁴⁾、又賀⁵⁾らによりくわしく検討されている。著者らはすでに TCNB-トルエン系電荷移動吸収帯の光照射により、以下に示す一連の反応(電子移動-プロトン移動-ラジカル付加-脱 HCN) が進行し、置換体〔2〕を生成することを示した⁶⁾。

一般にエキシプレックスあるいは励起電荷移動錯体を経て生成するラジカルアニオン-ラジカルカチオン対は、カチオン側からのプロトン移動により反応が始動する例が多く¹⁾⁷⁾、分子内にプロトン源を有しない場合には逆電子移動がすみやかに起こり、反応を起こすことなく励起状態の消光に終ることが多い⁸⁾⁹⁾。TCNB-ベンゼン系はこの一例であって、TCNB のベンゼン溶液は電荷移動吸収帯を示すが、光照射によっても反応生成物を与えない。しかし TCNB-ベンゼン系を始めとして TCNB-アントラセン, TCNB-フェナントレン系について、外部プロトン源としてメタノールを添加することにより光化学反応が進行し、1:1:1 付加体を生成することを見いだしたのでここに報告する⁹⁾。

3) 又賀 昇, “光化学序説”, 共立出版 (1973) 第 4 章。

4) S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 894 (1966); T. Kobayashi, K. Yoshihara, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2603 (1971).5) H. Masuhara, M. Shimada, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 3316 (1970).6) A. Yoshino, M. Ohashi, T. Yonezawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 97; A. Yoshino, K. Yamasaki, T. Yonezawa, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 735.

7) a) 田附重夫, “電荷移動錯体と有機合成”, 有機合成化学協会編, 技報堂 (1970) p. 95.

b) A. Lablache-Combier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1972**, 4791.

c) R. S. Davidson, “Molecular Association”, Vol. 1, R. Foster (ed.), Academic Press, London (1975) Chap. 4.

d) 大橋 守, 化学の領域, **32**, 703, 830 (1979).

8) N. Mataga, M. Ottolenghi, “Molecular Association”, Vol. 2, R. Foster (ed.), Academic Press, London (1979) Chap. 1.

9) S. Yamada, Y. Kimura, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 667.

電気通信大学材料科学科, 182 東京都調布市調布ヶ丘

1) 日本化学会編, 化学総説, No. 33, “有機光化学の新展開—電子移動反応”, 学会出版センター (1982) p. 19, 61.

2) S. Nagakura, “Excited States”, Vol. 2, E. C. Lim (ed.), Academic Press, New York (1975) p. 321.

2 実 験

2.1 機 器

生成物の構造研究につぎの分析機器を使用した。日立R-20 B および R-24 型核磁気共鳴装置, 日立 RMU-6 MG 型質量分析計¹¹⁾, 日本分光 IRA-I 型赤外分光器, 日立 204 型蛍光光度計, 日立 124 型可視紫外分光光度計, ヤマト科学 MP 21 型融点測定装置。

光化学反応には大科工業製 12 W および理工科学産業製 10 W 低圧水銀灯, 大科工業製 300 W およびウシオ電機製 100 W 高圧水銀灯を用いた。

2.2 試 薬

TCNB は Lawton らの方法により合成した¹⁰⁾。ベンゼン, アセトニトリル, メタノールは和光純薬製または関東化学製の特級品をそのまま使用した。フェナントレン, アントラセンは東京化成製の一般品をエタノールから再結晶したものを用いた。

2.3 反 応

2.3.1 TCNB-ベンゼン-メタノール系の光照射: TCNB (200 mg, $0.0037 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) をベンゼン-メタノール (1:1) 混合溶媒 300 ml に溶かし, 100 W 高圧水銀灯パイレックスフィルターを用いて, 窒素雰囲気下 4 時間内部照射した。このさい TCNB-メタノールの暗熱反応を防ぐため外套管を氷冷し, 反応系の温度を 10°C 前後にたもった。反応溶液からベンゼン-メタノールを除去したのち, 残留物 (280 mg) から薄層クロマトグラフィーにより 2,4,5-トリシアノビフェニル [3] (11 mg, 収率 4%), 2,4,5-トリシアノ-4'-メトキシビフェニル [4] (12 mg, 4%) および 5,6-ジシアノフタリド [5] (16 mg, 8%) を単離した。

2,4,5-トリシアノビフェニル [3]: mp $260 \sim 261^\circ\text{C}$ (分解), アセトニトリルから再結晶した。

IR (Nujol) (cm^{-1}): 2230, 1600, 1265, 920, 780, 730, 700

NMR (CD_3CN) δ (ppm): 7.63 (5 H, s), 8.17 (1 H, s), 8.40 (1 H, s)

MS (20 eV) (m/z): 230 (18), 229 (M^{++} 100), 228 (7), 202 (15)

UV λ_{max} (MeOH) (nm): 242 ($\epsilon=21000$), 283 (10000), 320 (650)

高分解質量分析 分析値 m/z 229.0608

$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{N}_3$ としての計算値 m/z 229.0623

2,4,5-トリシアノ-4'-メトキシビフェニル [4]: mp $238 \sim 239^\circ\text{C}$, 針状結晶, アセトニトリルから再結晶した。

IR (KBr) (cm^{-1}): 3040, 2230, 1600, 1490, 1380, 1300, 1260, 1180, 1020, 930, 840

NMR (CD_3CN) δ (ppm): 3.90 (3 H, s), 7.19 (2 H, d, $J=9$ Hz), 7.71 (2 H, d, $J=9$ Hz), 8.20 (1 H, s), 8.43 (1 H, s)

MS (20 eV) (m/z): 260 (20), 259 (M^{++} 100), 230 (5), 229 (7), 216 (24)

UV λ_{max} (CH_3CN) (nm): 246 ($\epsilon=18000$), 305 (6500), 345

(6500)

高分解質量分析 分析値 m/z 259.0720

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ としての計算値 m/z 259.0732

5,6-ジシアノフタリド [5]: mp $230 \sim 238^\circ\text{C}$ (分解), アセトニトリルから再結晶した。

IR (liq) (cm^{-1}): 2250, 1780, 1630, 780

NMR (CD_3CN) δ (ppm): 5.47 (2 H, s), 8.22 (1 H, s), 8.43 (1 H, s)

MS (20 eV) (m/z): 184 (M^{++} 21), 183 (6), 156 (11), 155 (100), 127 (23)

UV λ_{max} (MeOH) (nm): 239 ($\epsilon=27000$), 244 (27000), 251 (25000)

高分解質量分析 分析値 m/z 184.0284

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ としての計算値 m/z 184.0272

冷却せずに同様な光照射を行なった場合 [6] を 41% の収率で得た。これは後述の熱反応生成物である。

2.3.2 TCNB-メタノール系の光照射: TCNB (200 mg, $0.0056 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) のメタノール 200 ml 溶液を高圧水銀灯 100 W, パイレックスフィルターを用いて窒素雰囲気下 3 時間 40 分内部照射した。反応溶液からメタノールを除去後反応混合物 (235 mg) をアセトン 5 ml に可溶な部分 (125 mg) と不溶な部分 (111 mg) に分割し, 可溶部から薄層クロマトグラフィーにより TCNB (31 mg) を回収した。不溶部をアセトニトリルから再結晶し, 1,1-ジメトキシ-3-アミノ-5,6-ジシアノ-1*H*-イソインドール [6] (111 mg, 収率 48%) を得た。

1,1-ジメトキシ-3-アミノ-5,6-ジシアノ-1*H*-イソインドール [6]: mp $>240^\circ\text{C}$ (分解), アセトニトリルから再結晶した。

IR (KBr) (cm^{-1}): 3380, 3000, 2830, 2240, 1675, 1570, 1500 ~ 1420, 1400, 1250, 1130 ~ 1000, 980, 960, 910, 900, 820

NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 3.25 (6 H, s), 7.45 (2 H, br. s), 8.21 (1 H, s), 8.38 (1 H, s)

MS (20 eV) (m/z): 242 (M^{++} 8), 211 (14), 210 (86), 181 (15), 180 (64), 179 (30), 154 (16), 153 (100)

分析値 C 59.52%, H 4.00%, N 23.03%

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ としての

計算値 C 59.50%, H 4.16%, N 23.13%

2.3.3 TCNB-メタノール系の暗熱反応: TCNB (50 mg, $0.0057 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) のメタノール溶液 50 ml を 1 時間 30 分間加熱還流させた。反応溶液からメタノールを留去し, 淡青緑色結晶 [6] を定量的に得た。反応を薄層クロマトグラフィーで追跡し, 原料の TCNB が 20 数分で消失することを認めた。

2.3.4 [6] の塩酸処理: [6] 267 mg を水 25 ml-メタノール 30 ml-塩酸 2 ml の混合溶液に溶かし, 室温中数日放置した。白色結晶 4,5-ジシアノフタルイミド [7] (70 mg, 収率 32%) が析出した。

4,5-ジシアノフタルイミド [7]: mp $250 \sim 251^\circ\text{C}$ (分解)。

IR (KBr) (cm^{-1}): 3200, 3040, 2690, 2240, 1730, 1410, 1340, 1290, 1110, 970, 930, 740

NMR (アセトン- d_6) δ (ppm): 8.59 (2 H, s), 10.75 (1 H, br)

MS (20 eV) (m/z): 198 (13), 197 (M^{++} 94), 155 (11), 154 (100), 153 (39), 126 (46)

UV λ_{max} (CH_3CN) (nm): 224 ($\epsilon=43000$), 242 (15000), 250

10) E. A. Lawton, D. D. McRitchie, *J. Org. Chem.*, 24, 26 (1959).

11) 通常, イオン化電子電圧 20 eV, イオン化電子電流 80 μA , 加速電圧 3.2 kV, イオン源温度 200°C , 試料加熱温度 150°C , 直接法導入系を用いた。

(12000), 303 (2100), 315 (2400)

分析値 C 60.75%, H 1.33%, N 21.32%

$C_{10}H_9N_3O_2$ としての

計算値 C 60.92%, H 1.53%, N 21.31%

2.3.5 TCNB-フェナントレン-メタノール系の光照射 (254 nm) : TCNB (128 mg, $0.0036 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), フェナントレン (416 mg, $0.012 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) のメタノール溶液 (200 ml) を低圧水銀灯 12 W, 窒素雰囲気下 4 時間内部照射した。溶媒を留去後反応物をベンゼン数 ml に可溶な部分 (460 mg) と不溶な部分 (80 mg) に分割した。ベンゼン可溶部をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (和光純薬製 C-200, ベンゼンで溶出) で分取後薄層クロマトグラフィー (Kieselgel 60 PF 254, クロロホルムで展開) で精製することにより, 生成物として 9-(2,4,5-トリシアノフェニル)-10-メトキシ-9,10-ジヒドロフェナントレン [8] が 17 mg (収率 10%) および分子量 512 を示す構造未知の生成物 [9] が 8 mg (収率 3%) 単離された。

9-(2,4,5-トリシアノフェニル)-10-メトキシ-9,10-ジヒドロフェナントレン [8] : mp 181~183°C, 無色針状結晶, エタノールから再結晶した。

UV λ_{max} (CH_3CN) (nm) : 253 ($\epsilon=25000$), 257 (25000), 307 (3900)

IR (KBr) (cm^{-1}) : 2920, 2240, 1610, 1490, 1460, 1090, 750

NMR (アセトン- d_6) δ (ppm) : 3.37 (3 H, s), 4.65 (1 H, d, $J=4 \text{ Hz}$), 5.12 (1 H, d, $J=4 \text{ Hz}$), 7.22 (1 H, s), 7.80~7.30 (6 H, m), 8.25~8.00 (2 H, m), 8.62 (1 H, s)

MS (20 eV) (m/z) : 362 (16), 361 (M^+ , 60), 360 (7), 346 (8), 331 (29), 330 (100), 329 (65), 328 (18)

分析値 C 79.63%, H 3.95%, N 11.51%

$C_{24}H_{15}N_3O$ としての

計算値 C 79.76%, H 4.18%, N 11.63%

生成物 [9] : 各種溶媒に難溶で NMR の知見は得られなかった。

IR (KBr) (cm^{-1}) : 2920, 2240, 1610, 1500, 1400, 1120, 1080, 750

MS (20 eV) (m/z) : 512 (M^+ , 50), 480 (34), 304 (100)

2.3.6 TCNB-フェナントレン-メタノール系の光照射 (366 nm) : TCNB (107 mg, $0.0027 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), フェナントレン (221 mg, $0.0056 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) をメタノール中 (220 ml) 300 W 高圧水銀灯 (石英) を用いて窒素雰囲気下 5 時間内部照射した。メタノールを減圧留去, 反応混合物 (402 mg) をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分取, さらに薄層クロマトグラフィー (展開溶媒ベンゼン) で精製し 9-シアノフェナントレン [10] (30 mg, 収率 25%), および 9-シアノ-9,10-ジヒドロフェナントレン [11] (22 mg, 収率 18%) を単離した。フェナントレン 36 mg を回収した。

9-シアノフェナントレン [10] : mp 108~111°C (文献値¹²⁾ 110~112°C), IR¹²⁾, NMR¹³⁾ が標準スペクトルに一致した。

9-シアノ-9,10-ジヒドロフェナントレン [11] : mp 81~83°C (文献値¹⁴⁾ 84~85°C)。

UV λ_{max} (CH_3CN) (nm) : 266 ($\epsilon=6500$), 293 sh (1000)

IR (KBr) (cm^{-1}) : 2940, 2230, 1490, 1450, 750

NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 3.20 (2 H, d, $J=7 \text{ Hz}$), 4.07 (1 H, t, $J=7 \text{ Hz}$), 8.00~7.10 (8 H, m)

MS (20 eV) (m/z) : 205 (M^+ , 100%), 204 (29), 190 (12), 178 (10), 165 (14)

2.3.7 TCNB-アントラセン-メタノール系の光照射 : TCNB (105 mg, $0.0016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), アントラセン (270 mg, $0.0040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) をメタノール 380 ml 中低圧水銀灯 10 W, 窒素雰囲気下 4 時間内部照射した。反応中に沈殿したアントラセン二量体 (65 mg, 19%)¹⁵⁾ を濾別し, 母液のメタノールを除去, 残留物にアセトン数 ml を加え, 不溶部 (135 mg, 橙色結晶, TCNB とアントラセンの錯体) を濾別し, 可溶部をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出溶媒ベンゼン), 薄層クロマトグラフィー (展開溶媒ベンゼン) で精製し, 無色結晶 6 mg [12] を得た。アントラセン 34 mg を回収した。

9-(2,4,5-トリシアノフェニル)-10-メトキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [12] : mp <150°C (分解), エタノールから再結晶した。

IR (KBr) (cm^{-1}) : 2920, 2240, 1610, 1490, 1460, 1070, 790, 760, 720

NMR (アセトン- d_6) δ (ppm) : 3.57 (3 H, s), 5.49 (1 H, s), 6.04 (1 H, s), 7.79~7.34 (8 H, m), 8.48 (1 H, s), 8.69 (1 H, s)

MS (20 eV) (m/z) : 361 (M^+ , 16%), 346 (18), 331 (29), 330 (100), 329 (13), 193 (11), 179 (16), 178 (38)

高分解質量分析 分析値 m/z 361.1169

$C_{24}H_{15}N_3O$ としての計算値 m/z 361.1191

3 結 果

メタノール-ベンゼン 1 : 1 混合溶媒中 TCNB を高圧水銀灯 (バイレックスフィルター) で光照射したところ 2,4,5-トリシアノビフェニル [3], 2,4,5-トリシアノ-4'-メトキシビフェニル [4], および 5,6-ジシアノフタリド [5] をそれぞれ 4, 4, 8% の収率で得た。各生成物の構造は各種物理定数から推定した。

反応溶液を冷却することなく光照射する場合, 1,1-ジメトキシ-3-アミノ-5,6-ジシアノ-1H-イソインドール [6] が得られたが, これは TCNB-メタノール系の光照射および暗熱反応によっても好収率に得られる。TCNB-メタノールの熱反応については Wildi

12) C. J. Pouchert, J. R. Campbell, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", No. 834 E, Aldrich Chem. Co. (1970).

13) C. J. Pouchert, J. R. Campbell, "The Aldrich Library of NMR Spectra", Vol. 1, 138 D, Aldrich Chem. Co. (1974).

14) M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, 746.

15) A. Schönberg, G. O. Schenck, O.-A. Neumüller, "Preparative Organic Photochemistry", Springer-Verlag, New York (1968) p. 97.

らの報告があり¹⁶⁾, [13a] または [13b] 式が与えられているが, その IR スペクトルに 2240 cm^{-1} の CN 基の吸収を示し, また NMR スペクトルも δ 8.38 と 8.20 にそれぞれ 1H ずつの単一重線が存在し, 2 個の芳香族プロトンが非対称であることを示していることから [13] 式でなく [6] 式と考えられる。さらにこのものは塩酸処理により容易にジシアノフタルイミド [7] を与えることから, その構造は確実にされた。

TCNB-フェナントレン-メタノール系の低圧水銀灯照射により TCNB-フェナントレン-メタノールの 1:1:1 付加物である 9-(2,4,5-トリシアノフェニル)-10-メトキシ-9,10-ジヒドロフェナントレン [8] を生じる。9,10-置換基の立体配置は明らかでない。トリシアノフェニル基の結合した 9-位のプロトンが δ 4.65 に, またメトキシル基の結合した 10-位のプロトンが δ 5.12 にいずれも結合定数 10 Hz の二重線として存在するので, この両プロトンは *ae* または *ee* の関係にある。

一方, トリシアノフェニル置換基の 6-位のプロトンは δ 7.22 と異常に高磁場シフトしている。3-位のプロトンは δ 8.62 であり, これは TCNB-トルエンの置換生成物 [2]⁶⁾ の δ 7.84, 8.11 や後で述べる [12] の 8.48, 8.69 に対比される。したがって 6-位プロトンの高磁場シフトはベンゼン環のアノトロピー効果に帰されるべきであり, トリシアノフェニル置換基は図式 1 に示すようにクアシアキシャル位にあるものと推論される。こうすれば 9-位のプロトンはエクアトリアル配列になり, 10-位プロトンとのシス, トランス関係を NMR の結合定数からは論じえないことになる。

一方, 同様な TCNB-フェナントレン-メタノールの三者混合物を高圧水銀灯で照射すると 9-シアノフェナントレン [10] および

Scheme 1

9-シアノ-9,10-ジヒドロフェナントレン [11] を生ずる。Yasuda らは CN^- イオン存在下 1,4-ジシアノベンゼン-フェナントレン系の光照射をアセトニトリル中で行ない, 好収率で [10] および [11] を得たことを報告している¹⁴⁾。エキシプレックスを経て生成するフェナントレンのラジカルカチオンを CN^- イオンが求核攻撃して生成したものと説明されている。

本反応においても同様な機構により [10], [11] が生成するものであろうが, それには CN^- イオンの存在が必要である。[8] は(フェナントレン+TCNB+メタノール-HCN)に相当し, また構造未知であるが質量スペクトルより(フェナントレン+2TCNB+メタノール-2 HCN)に相当する [9] などが生成することから, 反応系中にはかなりの量の CN^- が存在するものと考えられよう。

TCNB フェナントレン系は長波長部 470 nm まで達する弱い電荷移動吸収帯がみられる。高圧水銀灯-フェナントレンフィルターを用いてこの吸収帯を選択照射しても反応はみられない。低圧水銀灯および高圧水銀灯を用いたさいにみられる生成物の差は電荷移動吸収帯の関与によるものでなく, 出力の大きな高圧水銀灯を用いるときには, いったん生成した [8], [9] がさらに反応して消費され CN^- を生成して生成物 [10], [11] を生成するものと考えているが, 必ずしも明確な根拠はない。この点はさらに検討を要するものと思われる。

TCNB-アントラセンメタノール系の低圧水銀灯を用いた光照射ではアントラセン二量体とともに [8] に相当する 9-(2,4,5-トリシアノフェニル)-10-メトキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [12] が生成する。この場合も 9,10-位の相対的立体配置は不明である。また高圧水銀灯照射ではフェナントレンの場合と異なり,

16) B. S. Wildi, J. E. Katon, *J. Polym. Sci.*, **2**, 4709 (1964); E. Ciganek, W. J. Linn, O. W. Webster, "The Chemistry of the Cyano Group", Z. Rapport (ed.), Interscience, London (1970) p. 528.

9-シアノアントラセンや 9-シアノ-9,10-ジヒドロアントラセンは確認されなかった。おそらく 9-シアノアントラセンが少量生成したとしてもアントラセンとの [4+4] 付加反応や二量化反応が進行し単離しえなかったものであろう。

4 考 察

4.1 励起状態での電子移動反応におよぼすプロトン供与体の効果

励起状態における電子移動を経由する反応に対して、プロトン供与体を添加した場合、つぎの三効果がみられている。

第一は前述 TCNB-トルエン系の光置換反応¹⁷⁾やジシアノベンゼン-アミン系の光置換反応¹⁷⁾にみられる反応の抑制効果であって、この場合中間体のラジカルカチオンからのプロトン移動を添加プロトン源が競争的に抑制するからと説明されている。

第二の場合は本反応でみられるような促進効果で、その典型的な例が 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ)-トルエン系の光付加反応¹⁸⁾やベンゼンに対するアミン類の付加反応¹⁹⁾にみられる。この場合はプロトン移動段階に三分子錯体に相当する橋かけ型中間体が仮定されている。

第三の場合はプロトン供与源の存在により反応の形式がまったく変わってしまう場合であって、無水マレイン酸-ベンゼン系の付加反応にみられる酢酸の効果²⁰⁾、あるいはアニソール-アクリロニトリル系における付加反応から置換反応への変化などにみられる²¹⁾。中間体として存在する双極イオンへのプロトン付加、あるいは初期生成物にあるラジカルアニオンへのプロトン付加などで説明されている。

本反応の場合はもちろん第二または第三の場合に相当するわけであるが、単なる促進効果というより新しい反応形式が進行すると考えた方が合理的であろう。とくに本反応の場合は単にプロトンが反応に関与するだけでなく、メトキシ基が反応生成物に含まれるので、メトキシドアニオンの求核反応が起こる段階も考慮しなければならない。

溶媒が生成物に直接関与し、本反応のように電子供与体-電子受容体-メタノールの 1:1:1 反応生成物が得られた例はすでに McCullough らによる 2-ナフトニトリル-テトラメチルエチレン-メタノール系の光照射反応²²⁾、および Pac らの 9-シアノフェナントレン-テトラメチルエチレン-メタノール系のエキシプレックス型反応²³⁾にみられる。McCullough らの結果は示唆に富むものであって、提出されている機構を図式 2 に示した。なお重水素

Scheme 2

標識実験によりメタノールから導入される H と側枝置換基はシスの関係にあることが示され、立体特異的に一種類の生成物のみが得られている。

4.2 推定反応機構

TCNB-ベンゼン, TCNB-フェナントレン, TCNB-アントラセンいずれの場合も電荷移動吸収帯が観測されるので、励起状態での電子移動により反応が開始されることは間違いなからう。後続反応には図式 3 に示すように 2 種類の経路が考えられる。経路 a

Scheme 3

17) M. Ohashi, K. Miyake, K. Tsujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1683 (1980).

18) K. Yamasaki, A. Yoshino, T. Yonezawa, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 9; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 93.

19) M. Bellas, D. Bryce-Smith, M. T. Clarke, A. Gilbert, G. Klunkin, S. Krestonosich, C. Manning, S. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 2571.

20) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Tetrahedron Report No. 40*, "The Organic Photochemistry of Benzene II", Pergamon Press, Oxford (1978).

21) M. Ohashi, Y. Tanaka, S. Yamada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 800; *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3629.

22) J. J. McCullough, R. C. Miller, W.-S. Wu, *Can. J. Chem.*, **55**, 2909 (1977).

23) K. Mizuno, C. Pac, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2993 (1974).

はラジカルイオン対が結合して双極イオン中間体を形成し、これにメタノールが協奏的に付加するもので、前述 2-ナフトニトリル-テトラメチルエチレン-メタノール系の反応に類似する方式である。経路 b はラジカルイオン対にそれぞれプロトン化およびメトキシドイオンの付加が起こったのちラジカル結合する場合で、TCNB-トルエン系の光反応に代表される機構である。

本実験においてフェナントレンおよびアントラセン-TCNB-メタノール系で生成物が立体特異的に一種類の異性体のみ生成することは McCullough により提出された機構と類似した形式が考えられ、経路 a の機構が推定される。この場合、立体的な反応経路を考えるかぎり生成物の立体構造は $[8']$, $[12']$ に示したように 9,10-位のプロトンはシス配置にあることになる。しかし、現時点では生成物の立体構造が明確でない、経路 b の可能性を完全に除外することはできない。

ベンゼン-TCNB-メタノール系では多様な反応生成物が得られるが、図式 3 と似た機構を考えれば、反応中間体として $[15]$ に示したジヒドロビフェニル体が考えられる。 $[15]$ は容易に空気酸化をうけて $[4]$ を生成したものであろう。メタノールと反応していない $[3]$ はベンゼン-無水マレイン酸系におけるプロトンの作用で反応経路が変わる場合と類似して、図式 4 に示すように直接双極中間体イオンへのプロトン付加で生成するのか、あるいは中間体 $[15]$ の脱メタノールにより生成するものか明確でない。

一方、フタリド $[5]$ が生成することから中間体 $[16]$ の存在が示唆され、ラジカル反応の関与する可能性もある。単一の経路

Scheme 4

でなく競争的な多様な反応の寄与を考える必要があろう。

5 結 論

基底状態で弱い電荷移動錯体を形成するベンゼン系芳香族炭化水素-TCNB 系は光照射によっても反応しないが、プロトン供与体であるメタノールの存在下では典型的な電子移動反応を経て 1:1:1 の付加生成物を与える。この反応は励起状態の電子移動により生成するラジカルカチオン-ラジカルアニオン対がラジカル的に結合して中間体の双極イオンを生じ、ついでメタノールが協奏的に反応するものとして理解される。あるいはこの対にメタノールが付加して生ずるラジカルを経由するものかも知れない。

しかし、これら 1:1:1 付加生成物の収率は必ずしも高くなく、またラジカルを中間体とする生成物も得られていることから、数種の反応が競争的に起こっている可能性がある。いずれにしても反応を起こさない励起電荷移動錯体も、プロトン供与体の存在下では付加反応が起こることを明確になしえたわけである。TCNB-ベンゼン系は励起一重項状態で 96.7% が電荷移動構造が寄与しているとの長倉らの分光学的研究があり²⁾、本研究はこの化学種の運命に一つの知見を加えることになる。

元素分析を引き受けていただいたブリストル萬有研究所内藤隆之博士、精密質量測定をしていただいた東京薬科大学志田保夫講師に感謝します。

Special Articles on
Photochemical Reactions and Applications

Photoinduced Reactions of Tetracyanobenzene-Aromatic
Hydrocarbon-Methanol Systems

Shuzo YAMADA, Yukinori KIMURA and Mamoru OHASHI*

*Department of Materials Science, The University of Electro-Communications ;
Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo 182 Japan*

Although 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB) reacts with toluene upon irradiation through electron-transfer followed by proton-transfer to give substitution products, the TCNB-benzene system is photochemically stable under similar conditions owing to the lack of a proton source in the molecule. However, irradiation of phenanthrene and anthracene as well as benzene in the presence of TCNB in methanol gave the corresponding 1 : 1 : 1 addition-elimination products. Thus the TCNB-benzene-methanol system gave 2,4,5-tricyanobiphenyl, 2,4,5-tricyano-4'-methoxybiphenyl and 5,6-dicyanophthalide together with the thermally reacted product, 1,1-dimethoxy-3-amino-5,6-dicyano-1 *H*-isoindole. Irradiation of the phenanthrene- and anthracene-TCNB-methanol systems gave the corresponding 9-(2,4,5-tricyanophenyl)-10-methoxy-9,10-dihydro derivatives. As a possible mechanism the formation of radical cation-radical anion pair upon irradiation of the TCNB-aromatic system followed by coupling of the pair leading to a zwitterion to which methanol then adds to give the stereospecific 1 : 1 : 1 addition products is proposed.