

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：33401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550053

研究課題名(和文)キノメチド構造が高度に導入されたチオフェン系レドックス分子の創製

研究課題名(英文) Synthesis of novel redox systems having thiophenes highly integrated with quinone methides structure

研究代表者

蔵田 浩之 (Kurata, Hiroyuki)

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号：40263199

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：オリゴチオフェン類のすべてのC-H炭素に2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチレンシクロヘキサ-2,5-ジエノン構造(キノメチド)を導入した、極めて非平面性の高い多段階酸化還元系分子の合成を目的とした研究を行い、テトラキノメチド体およびヘキサキノメチド体の合成を達成した。その構造はX線結晶構造解析から、中央5員環がねじれ舟形に折れ曲がることで立体反発を回避していることがわかった。酸化還元挙動においては、電子授受に応じて分子が大きくコンフォメーションを変化させることが明らかになると共に、その色調が大きく変化するエレクトロクロミズムを示すこともわかった。

研究成果の概要(英文)：We have been interested in conjugated thiophene systems whose all hydrogen atoms are substituted by 2,6-di-tert-butyl-4-methylenecyclohexa-2,5-dienone (quinone-methide) structure. We have prepared thiophene and bithiophene derivatives (we named them "tetraquinothiophene"(1) and "hexaquinobithiophene"(2), respectively). These attract attention in term of dynamic multi-stage redox system as well as a cross conjugated system adopting sulfur atom. Compounds 1 and 2 were synthesized from bromothiophene derivatives via Suzuki-Miyaura coupling. The structure of 1 was determined by X-ray analysis. There were little torsion of pinch-bonds and central five membered ring formed twist boat like conformation. The electrochemical properties of 1 and 2 were examined by cyclic voltammetry and the first reduction waves of them were observed irreversibly. It indicates conformational changes occur with one-electron reduction about both 1 and 2.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：有機化学・構造有機化学

キーワード：キノメチド チオフェン フェノール キノン 酸化還元 立体障害

## 1. 研究開始当初の背景

著者はこの 10 数年間、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチレンシクロヘキサ-2,5-ジエン構造(以下キノメチドと呼ぶ)を様々な共役系に組み込んだ拡張キノン・キノメチド類を合成し、その物性を明らかにしてきた。なかでも、キノメチドを導入することにより生じた分子の非平面性が、拡張キノンのキノン性とビラジカル性を外部刺激によって切り換えることのできるスイッチング機能が注目された (Chem. Lett. 1999, 749., Chem. Lett. 2003, 32, 538)。この研究を通して申請者は、共役系分子が非平面性構造をとることが新たな物性発現の一つの要因になりうることを見だし、様々な非平面性拡張キノン系分子の合成を行ってその物性、特に外部刺激応答性を調べることを研究テーマとしている。最近ではキノン構造から派生したビス(スピロジエン)骨格が、可逆的な結合の開裂-結合を伴う動的変化をもたらすことを見いだしている (Chem. Lett. 2007, 36, 540, Org. Lett. 2008, 10, 3837)。また一部の誘導体は、すりつぶすと結晶の色が変化するメカノクロミズム現象を示し、多様な物性発現の基本構造としての可能性を示唆する結果を得ている。

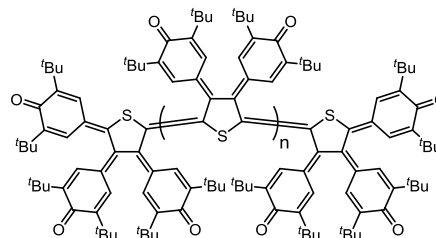
このような研究で得られた非平面性拡張キノン・キノメチド類の知見を基にした次なる展開として著者が考えたのは、「キノメチドを一つや二つではなく、可能な限り組み込んだ分子には、これまでの拡張キノン類にはない物性・機能の発現が期待できないか?」というもののである。

ある基本構造に対して置換基を高度に導入することにより、その構造の「極限の姿」(どこまで結合を伸ばせるか?どこまでπ平面を歪めることができるか?)を探る研究がこれまでに多くなされてきた。例えば米国の R. Pascal Jr.らによって合成されたペンタセン誘導体は、ベンゼン環が高度に導入されることによってペンタセン骨格が大きく歪み、その両端でほぼ 90 度ねじれているという驚異的な分子である。また、高度にフッ素化されたポリマーであるテフロンのように、我々の実生活に大いに役立っているものもあり、「置換基が高度に導入された化合物の研究」は決してキワモノ的なものではなく、有機分子(特にπ電子系)の持つポテンシャルを最大限に引き出すことができるものであり、有機物性化学の発展に大きく寄与できると考えている。

## 2. 研究の目的

「過ぎたるは及ばざるがごとし」という諺があるが、化学にはしばしば「過ぎたる」ことから新しい知見が得られることがある。著者は本研究においてキノメチドという酸化還元(レドックス)活性な構造がチオフェン系共役骨格に可能な限り導入した分子を合成し、その「過剰なキノメチド構造の導入」がもたらす新物性・新機能の発現を目指す。

具体的な標的分子として、「高度キノメチド置換オリゴチオフェン類(チャート 1)」を取り上げ、それらの系統的な合成を行う。得られた化合物については、分子構造、電子構造を解明し、さらに酸化還元挙動を調べることでレドックス分子としての基礎的物性を明らかにすると共に、主として外部刺激応答性を軸とした新たな物性発現の可能性を探る。



高度キノメチド置換オリゴチオフェン類

チャート 1

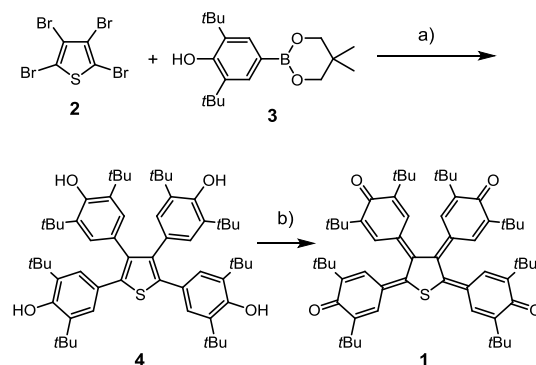
## 3. 研究の方法

標的分子の合成は、鈴木-宮浦カップリングをはじめとした各種遷移金属触媒クロスカップリング反応を駆使してポリフェノール前駆体へと導いたのち、酸化反応によって達成した。得られた化合物は、各種スペクトル測定によって同定し、X線結晶構造解析によって分子構造に関する知見を得た。電子授受に関する情報は、主としてサイクリックボルタンメトリー(CV)法によって酸化還元挙動を観測することによって得た。また、ESRスペクトルからラジカル種に関する情報を得た。

## 4. 研究成果

## (1) テトラキノチオフェン 1 の合成

テトラブロモチオフェン 2 に対して過剰量のボロン酸エステル 3 を鈴木-宮浦カップリングに供し、テトラフェノール体 4 を高収率で得た。4 をアルカリ性フェリシアン化カリウムあるいは DDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ) で酸化することにより 1 を得ることができた(スキーム 1)。



a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DME/H<sub>2</sub>O; b) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KOH<sub>aq</sub>, or DDQ, THF

スキーム 1

化合物 **1** は赤橙色の結晶で、その溶液は黄橙色を呈す。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいてシャープなシグナルが得られたことから、キノメチド部のねじれによるラジカル種の寄与はほとんどない。X線結晶構造解析により構造を明らかにすることができ、中央5員環がねじれ舟形に大きくねじれることによってキノメチド間の立体反発を解消していることが明らかとなった (図1)。

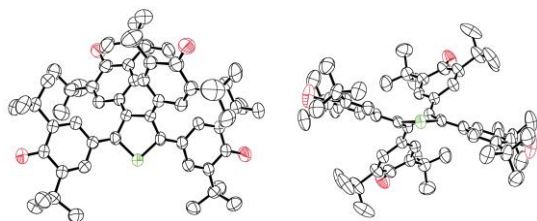
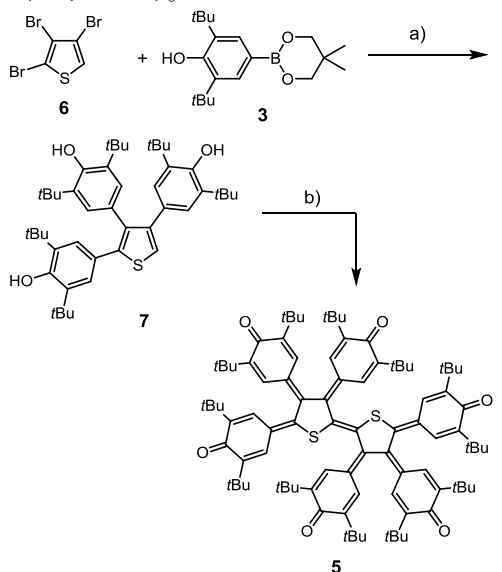


図1 化合物 **1** の分子構造

### (2) ヘキサキノビチオフェン **5** の合成

まず、**1** の合成と同様に、対応するヘキサフェノール体を合成して酸化する方法を検討したが、目的の **5** を得ることはできなかった。そこで2,3,4-トリブロモチオフェン **6** からトリフェノール体 **7** を合成し、**7** を酸化的に二量化させることで **5** を得ることができた (スキーム2)。



a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DME/H<sub>2</sub>O; b) I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/NaHCO<sub>3(aq)</sub>  
スキーム2

化合物 **5** は緑色の粉末で、結晶構造は得られていないが、DFT 計算による最安定構造は **1** とほぼ類似した構造を示している。

### (3) 化合物 **1** および **5** の性質

図2に**1**および**5**の電子スペクトルを示す。吸光係数に違いはあるものの、**1**、**5**の極大吸収波長は似通っており、系の拡張に伴う共役の伸長はほとんどないことがわかる。**1**、**5**は交差共役系に分類されるため、この結果はある意味妥当なものと言える。なお蛍光は、いずれもほとんど見られなかった。

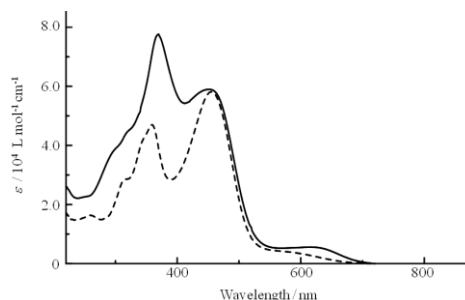


図2 化合物 **1** および **5** の電子スペクトル (ジクロロメタン中、破線: **1**、実線: **5**)

酸化還元挙動を CV 法によって調べた。**1** および **5** のボルタモグラムを図3に示す。

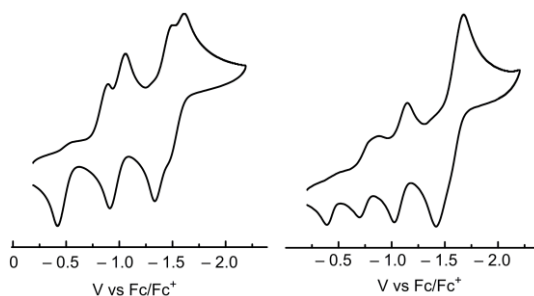
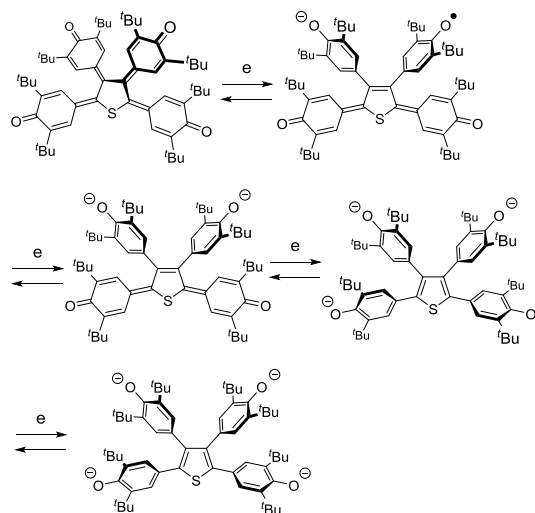


図3 化合物 **1** および **5** のサイクリックボルタモグラム (左: **1**、右: **5**, 0.1 M nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/THF, 100 mV/s)

いずれも4つの還元波および再酸化波が観測されたが、特徴的なのは第2から第4還元波は可逆に観測されるのに対し、第1還元波とその再酸化波の間には大きな電位差があることである。これは電子授受の過程で分子に大きな構造変化があることを示し、非平面性を有する酸化還元系に特有の現象である。化合物 **1** の還元挙動をスキーム3にまとめた。



スキーム3 化合物 **1** の還元挙動

折れ曲がり構造をもつ **1** が1電子還元を受けると、LUMOの係数の分布から考えてβ位のキノメチドが還元される。その結果生じたアニオンラジカルは、チエノキノイドが平面

となるため分子はねじれ構造へと大きく変化する。しかしながらアニオンラジカル以降の還元過程ではコンフォメーション変化は非常に小さい。したがって第1波には大きな電位差が生じるが、第2波以降は可逆に観測されると考えられる。

化合物**1**のアニオン種の構造に関する更なる知見を得ることを目的として、**1**について脱気THF中、金属ナトリウムによる電子還元を行い、その変化を電子スペクトルで追跡した。電子スペクトルの経時変化を図4にまとめた。

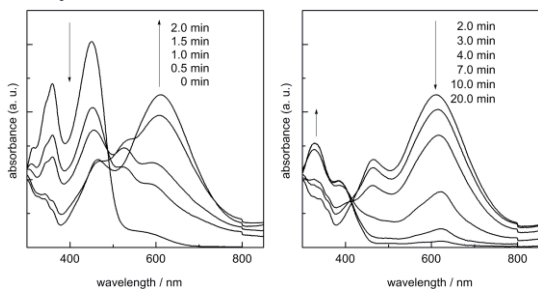


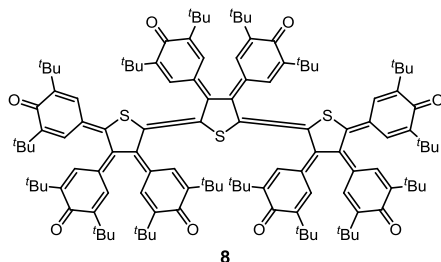
図4 化合物**1**のアルカリ金属還元に伴うスペクトル変化 (THF中、左:反応開始から2分後まで、右:2分後から20分後まで)

反応開始から2分程度の際に600 nm付近の吸収が増大し、溶液は黄橙色から濃青色へと変化した。さらに還元を続けると、600 nm付近の吸収が減少すると共に、320, 380 nmの吸収が増加し、溶液は蛍光を有する淡黄緑色へと変化した。これらのスペクトル変化をスキーム1の変化と併せて考えると、600 nm付近の吸収はチエノキノイド構造を有するジアニオン種に帰属することが妥当であり、黄緑色の蛍光はテトラアニオン種に由来するものと考えられる。

化合物**5**についても同様にアルカリ金属還元を行ったところ、チエノキノイド構造を有するテトラアニオン種、黄色の蛍光を発するヘキサアニオン種が観測された。

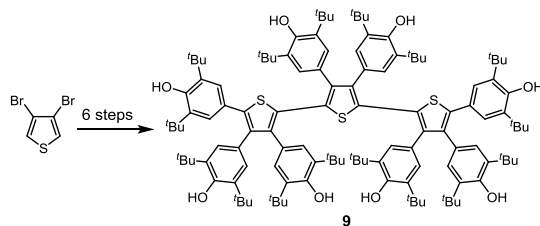
#### (4) オクタキノターチオフェン**8**の合成検討

さらにチオフェン環の数を増やした化合物**8**の合成を検討した。**8**の中央部は**1**や**5**には見られない立体反発が存在すると考えられ、どのような分子構造をとるのかに興味を持たれる。



まず、3,4-ジブロモチオフェンから鈴木-宮浦カップリングを駆使して6段階で前駆体のオクタフェノール体**9**を合成した(スキ-

ム4)。



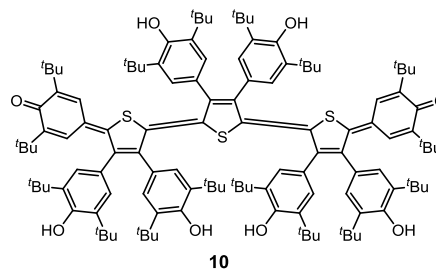
スキーム4

得られた**9**に対して酸化反応を施すことにより**8**を得ることを検討した。しかしながら、多種多様な酸化剤を用いて様々な反応を検討したが、いずれの場合の生成物は複雑な混合物となり、同定可能な化合物が単離されることはなかった。

そこで、なぜ**8**が得られないのかを明らかにするために、前駆体のポリフェノール体の酸化反応を系統的に調べた。

反応様式の異なる3種の酸化剤(DDQ, アルカリ性フェリシアン化カリウム, 五塩化アンチモン)をテトラフェノール体**4**, ヘキサフェノール体, オクタフェノール体**9**にそれぞれ作用させて生成物を分析した。また五塩化アンチモンについては滴定実験を行い、反応をUV-Visスペクトルで追跡した。

その結果、フェノール部位の数が増えるほど、反応中間体として重要な役割を果たすチエノキノイド構造がとり難くなることがわかった。オクタフェノール体においてはチエノキノイド構造**10**を全く検出することができず、分子両末端のチオフェン環α位のフェノール部位と、残りの6つのβ位フェノール部位との反応性に差がないと言える。



さらに、ポリフェノール体に塩基を作用させて発生したポリアニオン種のサイクリックボルタモグラムを詳細に解析することで、**8**が合成できないのは、中間体であるキンクキノン型のチエノキノイド構造**10**が本質的に不安定であるためと結論付けられた。不安定さの理由としては現在のところ、過大な立体障害に加えて、多数の芳香環がキノイド構造をとることによる芳香族共鳴安定化の低下を考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Hiroaki Ozo, Yasutaka Uno, Chitoshi Kitamura, Hiroyuki Kurata, Masaji Oda, John W. Jones, Jr., Lawrence T. Scott, Takeshi Kawase Bicyclo[6.3.0]undecapentaenyl Anion: The Next Higher Homolog of Indenyl Anion with Exceptionally Large Ion-Pairing Effects on its Tropicity *Chemistry-An Asian Journal* **2014**, 9(3), 893–900. DOI: 10.1002/asia.201301307. 査読有
- ② Kouzou Matsumoto, Maho Nishizawa, Yasukazu Hirao, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo Synthesis and Characterization of Nickel Complex of 4-Amino-3-pyridinethiolate *Heterocycles* **2014**, 87, 175–178. DOI:10.3987/COM-13-S(S)2 査読有
- ③ Akihito Konishi, Yasukazu Hirao, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo Investigating the edge state of graphene nanoribbons by a chemical approach: Synthesis and magnetic properties of zigzag-edged nanographene molecules *Solid State Communications* **2013**, 175–176, 62–70. DOI:10.1016/j.ssc.2013.07.005 査読有
- ④ Akihito Konishi, Yasukazu Hirao, Kouzou Matsumoto, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo Facile Synthesis and Lateral  $\pi$ -Expansion of Bisanthenes *Chemistry Letters* **2013**, 42(6), 592–594. DOI:10.1246/cl.130153 査読有
- ⑤ Akihito Konishi, Yasukazu Hirao, Kouzou Matsumoto, Hiroyuki Kurata, Ryohei Kishi, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano, Kazuya Tokunaga, Kenji Kamada, and Takashi Kubo Synthesis and Characterization of Quarteranthenes: Elucidating the Characteristics of the Edge State of Graphene Nanoribbons at the Molecular Level *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135(4), 1430–1437. DOI: 10.1021/ja309599m 査読有
- ⑥ Yoshiaki Ueda, Yusuke Tanigawa, Chitoshi Kitamura, Hiroshi Ikeda, Yuichi Yoshimoto, Mirai Tanaka, Kazuhiko Mizuno, Hiroyuki Kurata, Takeshi Kawase 3,14-Bis(p-nitrophenyl)-17,17-dipentyltetrabenzo[a,c,g,i]-fluorene: A New Fluorophore Displaying Both Remarkable Solvatochromism and Crystalline-Induced Emission *Chemistry-An Asian Journal* **2013**, 8(2), 392–399. DOI:10.1002/asia.201200976 査読有
- ⑦ Akihiro Shimizu, Yasukazu Hirao, Kouzou Matsumoto, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo, Mikio Uruichi, Kyuya Yakushi Aromaticity and  $\pi$ -bond covalency: prominent intermolecular covalent bonding interaction of a Kekulé hydrocarbon with very significant singlet biradical character *Chemical Communications* **2012**, 48(45), 5629–5631. DOI:10.1039/c2cc319559 査読有

有

- ⑧ Kouzou Matsumoto, Maho Nishizawa, Yasukazu Hirao, Hiroyuki Kurata, and Takashi Kubo Isolation And First X-Ray Structures of Nickel Complexes of 1,2,5-Thiadiazole-3,4-Dithiolate (TDAS) in Protonated Forms *Heterocycles* **2012**, 86(2), 2991–2996. DOI:10.3987/COM-12-S-S(N)107 査読有
- ⑨ Chitoshi Kitamura, Yusuke Tanigawa, Takashi Kobayashi, Hiroyoshi Naito, Hiroyuki Kurata, Takeshi Kawase 17,17-Dialkyltetrabenzo[a,c,g,i]fluorenes with Extremely High Solid-state Fluorescent Quantum Yields: Relationship between Crystal Structure and Fluorescent Properties *Tetrahedron* **2012**, 68(6), 1688–1694. DOI:10.1016/j.tet.2011.12.069 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① 鈴木 健志・蔵田 浩之・西内 智彦・平尾 泰一・久保 孝史 キノメチド置換オリゴチオフェンの酸化還元挙動 日本化学会第94春季年会 2014年3月27–30日 名古屋 (名古屋大学 東山キャンパス)
- ② 鈴木 健志・蔵田 浩之・平尾 泰一・西内 智彦・久保 孝史 キノメチド構造が高度に集積化されたオリゴチオフェン類の合成と性質 第24回基礎有機化学討論会 2013年9月25–27日 東京 (学習院大学 目白キャンパス創立百周年記念会館)
- ③ 鈴木 健志・蔵田 浩之・平尾 泰一・松本 幸三・久保 孝史 キノメチド置換オリゴチオフェンの合成と物性 日本化学会第93春季年会 2013年3月22–25日 滋賀 (立命館大学 びわこ・くさつキャンパス)
- ④ 鈴木 健志・井上 泰平・蔵田 浩之・平尾 泰一・松本 幸三・久保 孝史 キノメチド構造が高度に集積化されたオリゴチオフェン類の合成と性質 第23回基礎有機化学討論会 2012年9月19–21日 京都 (京都テルサ)
- ⑤ 井上 泰平・蔵田 浩之・平尾 泰一・松本 幸三・久保 孝史 キノメチド構造が高度に導入されたチオフェンおよびピチオフェンの合成と物性 第38回有機典型元素化学討論会 2011年12月7–9日 金沢 (石川県立音楽堂)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

蔵田 浩之 (KURATA, Hiroyuki)  
福井工業大学・工学部・教授  
研究者番号：40163199