

機関番号：14401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550039

研究課題名 (和文) ジスピロ構造で架橋されたビチオフェン誘導体の合成と外部刺激応答性

研究課題名 (英文) Synthesis and Response toward External Stimuli of Bithiophene Derivatives Bridged by Spirodienone Structure

研究代表者

蔵田 浩之 (KURATA HIROYUKI)

大阪大学・理学研究科・講師

研究者番号：40263199

研究成果の概要 (和文)：ビチオフェン類をビス (スピロジエノン) 構造で架橋した分子を合成し、その構造、基本的物性を調べた。ジブromo体に対してパラジウム触媒クロスカップリング反応を施して様々な誘導体を合成した。これらはいずれも電子還元によりジスピロ結合の開裂が見出されたが、2,2'-架橋-3,3'-ビチオフェン体においては、その特異な酸化還元挙動からビラジカル体との僅かな平衡の存在を見出すことができた。さらに、N,N-ジアルキルアミノフェニル置換 2,2'-架橋-3,3'-ビチオフェン体ではすりつぶしによって色が変わるメカノクロミズムが観測された。

研究成果の概要 (英文)：Bithiophene derivatives bridged with a bis(spirodienone) unit were synthesized and characterized. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions with bromides afforded a variety of pi-extended derivatives. In these compounds, bond breaking and formation under redox conditions were observed by cyclic voltammetry (CV). Especially, 2,2'-bridged-3,3'-bithiophene derivatives showed significant temperature- and scan rate-dependence on CV. These phenomena indicate the existence of the equilibrium between dispiro-compounds and open-ring biradicals. Furthermore, mechanochromism, N,N-dialkylaminophenyl-substituted 2,2'-bridged-3,3'-bithiophene derivatives showed mechanochromism. During grinding the crystals, the color was changed from yellow to reddish orange, and by exposure to organic solvents, the reddish-orange color was immediately turned back to yellow.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

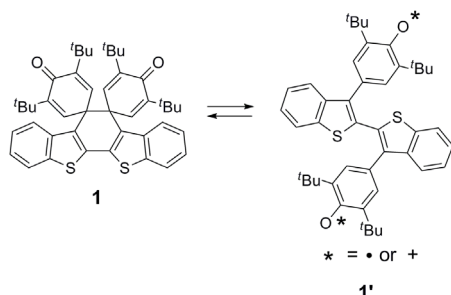
キーワード：チオフェン・分子スイッチング・酸化還元系・メカノクロミズム・スピロ構造・アモルファス・ビラジカル

1. 研究開始当初の背景

著者はこの数年、非平面性拡張キノン系分子の研究を行っており、種々の非平面性拡張キノン類を合成してきた (例えば, *Chemistry*

Letters, **2003**, 32(6), 538–539, *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, 44(2), 316–319, *Synlett* **2007**, 2053–2056). その過程で、チオインジゴをベースとした拡張キノンの合成研究において、予想外の生成物として

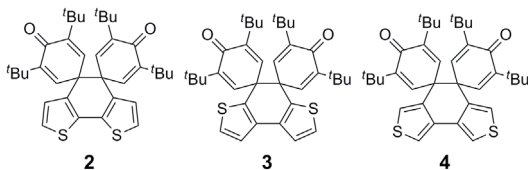
ビス(スピロジエノン)体 **1** を得て、**1** が電子還元ならびに光照射により環開裂を起こし **1'** が得られることを見出した(Scheme 1; *Chemistry Letters* **2007**, *36*(3), 386–387). 著者はこの現象がビチオフェン類の構造制御ならびに構造スイッチングに利用できるのではないかと考えた。



Scheme 1

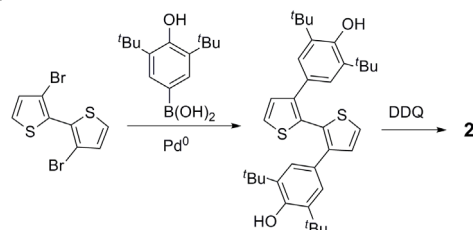
2,2'-ビチオフェンには硫黄原子の向きにより *s-cis* 構造と *s-trans* 構造があり、 β 位(3位および4位)に置換基を導入することによりある程度コントロールはできるが、完全な構造制御は容易ではない。ポリチオフェンにおける導電性向上の観点から、*s-trans* 構造を優先させる研究は数多く行われてきた。一方、*s-cis* 構造に固定化できれば、電子物性の点からは不利になるものの、分子に湾曲部位を発生させることができ、らせん構造への足がかりとなるなど、構造的に興味深い分子の構築の可能性が開ける。しかしながらそのような研究例は少なく、米国の Maesella らによる *ortho*-オリゴチオフェン類の研究や(*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13928), ドイツの Bäuerle らによる環状オリゴチオフェンの研究(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481)が知られている程度である。

そのような観点から見ると、化合物 **1** は架橋によって *s-cis* 構造に固定化されており、架橋鎖が切断された **1'** はアリール基の立体障害により *s-trans* 構造が優先されるので、外部刺激によってビチオフェンの構造変換が行えていることになる。そこで、**1** のベンゼン環を取り除いた化合物 **2** およびその異性体 **3**, **4** を考えれば、チオフェン環の持つ高い官能性、拡張性が活かせることになり、**2-4** はスイッチング機能をもつ化合物の1つのモチーフとなりうる可能性がある。



Scheme 2

(1) ビス(スピロジエノン) **2-4** の合成



3,3'-ジブロモ-2,2'-ビチオフェンと 3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルボロン酸との鈴木-宮浦カップリングによりビスフェノール体を合成し、DDQ によって酸化してビス(スピロジエノン) **2** を高収率で得た(Scheme 2)。同様の手法で、異性体 **3** および **4** も合成した。

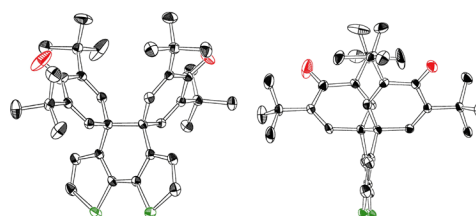


Figure 1. ORTEP drawings of **2**

得られた化合物はいずれも無色の結晶で、X線結晶構造解析により分子構造を明らかに

計・合成し、様々な外部刺激に対する応答性を調べる研究を行うこととした。

2. 研究の目的

著者が合成したビス(スピロジエノン)架橋ビチオフェン類が、電子授受、光照射などの外部刺激によって「架橋-非架橋」を切り替えることで分子構造が制御され、スイッチング分子として機能できるか否かを探ることを目的とする。

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始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ビスフェノール前駆体へと導いたのち、酸化反応によってビス(スピロジエノン)誘導体を得た。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スペクトルや磁化率測定によってラジカル種に関する情報を得た。

4. 研究成果

した。Figure 1 に 2 の ORTEP 図を示す。スピロ炭素同士の結合距離はそれぞれ 1.609(4) Å (2), 1.595(4) Å (3), 1.613(2) Å (4)であり、異性体間に顕著な差異は見られなかった。

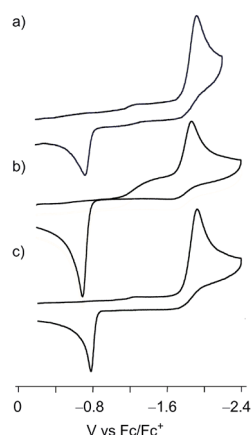
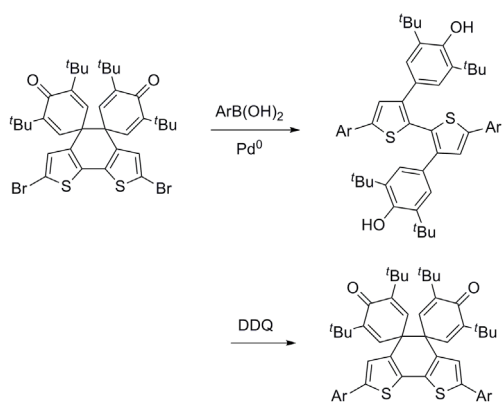


Figure 2. Cyclic voltammograms of a) 2, b) 3 and c) 4 in 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, at 25 °C, 100 mVs^{-1} .

化合物 2–4 の酸化還元挙動を CV 法で調べたところ、いずれも還元波と再酸化波の電位差の非常に大きな擬可逆な一組の波が観測された(Figure 2)。これは二電子還元により中央六員環が開裂することを示しており、電子授受により分子構造が大きく変化することが観測された。しかしながら、3 においては -1.0 V 付近からなだらかに立ち上がる波が観測され、やや異なる挙動を示した。これについては後述する。

(2) ビス (スピロジエノン) 2–4 の官能化

化合物 2–4 はいずれも NBS によりチオフェン環をブロモ化でき、対応するブロモ体は鈴木–宮浦カップリングに供することで様々なアリール基を導入できることがわかった。カップリング生成物は還元されたビスフェノール体となるが、これらは DDQ で容易にスピロジエノン体へ戻ることができる(Scheme 3)。



Scheme 3

(3) ビス (スピロジエノン) 3 の特異な酸化還元挙動

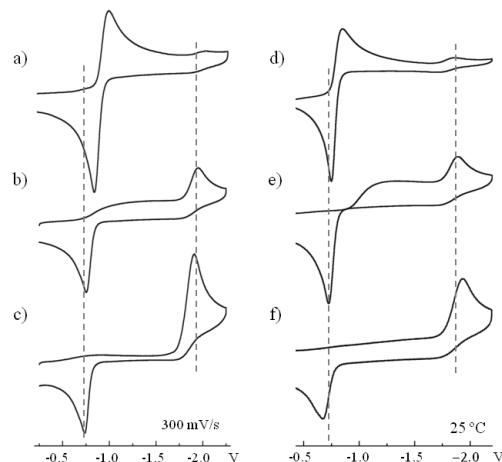
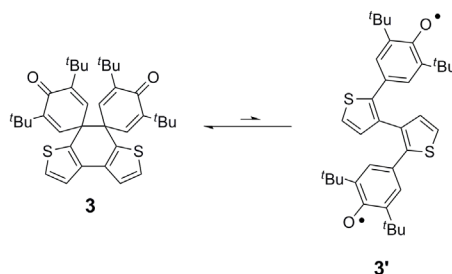


Figure 3. Cyclic voltammograms of 3 in 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{DMF}$: a) at 80 °C, b) at 25 °C, c) at 0 °C, d) scan rate 10 mVs^{-1} , e) 100 mVs^{-1} , f) 1000 mVs^{-1} .

化合物 3 について、CV 法による還元電位の測定を詳細に検討したところ、測定温度、掃引速度によってボルタモグラムが大きく変化することがわかった(Figure 3)。低温下では -2 V 付近に非可逆な還元波が観測され、対応する再酸化波が -1 V 付近に現れるという、電位差の大きな擬可逆な酸化還元波を示すが、高温下では -1 V 付近に可逆な波として観測された(Figure 3 a–c)。また、室温下において掃引速度を遅くすると低温時と、速くすると高温時と同様の波形が観測された(Figure 3 d–f)。

このような特異な酸化還元挙動は、2 や 4 においては観測されず、3 においては、ジスピロ構造が開裂したビラジカル構造 3' とのごくわずかな平衡が存在することを示している(Scheme 4)。ESR スペクトルを測定することによりビラジカル構造を確認することができた。スピン密度はチオフェン環にも大きく染み出しているが、ラジカル同士のビチオフェン環を通した相互作用は小さい。



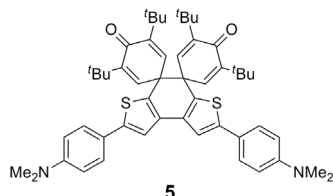
Scheme 4

この平衡は他の分光的手法では観測できず、今回見出された現象は、レドックス活性な化合物の平衡挙動の検出手段として興

味深い。

(4) メカノクロミズムの発現

本研究において、最も意外でありかつ最も重要な結果は、**2**の*N,N*-ジメチルアミノフェニル誘導体**5**においてメカノクロミズムが観測されたことである。



これは全くの偶然の発見で、**5**のIRスペクトルを測定するために乳鉢ですりつぶしたところ、黄色の粉末が赤橙色に大きく変化したのである。この赤橙色の粉末は空气中で1日以上放置しておいても安定であるが、ヘキサンなどの有機溶媒と接触させると瞬時に元の黄色に戻るということがわかった。

N,N-ジメチルアミノ基以外のアミノ基を有する化合物を合成し、メカノクロミズムの有無を調べたところ、ピペリジル基やモルフォル基などのアルキルアミノ基の場合にはメカノクロミズムが見られたが、ジフェニルアミノ、カルバゾリル基では見られなかった。さらに、アミノ基を有さない誘導体ではメカノクロミズムは全く観測されていない。

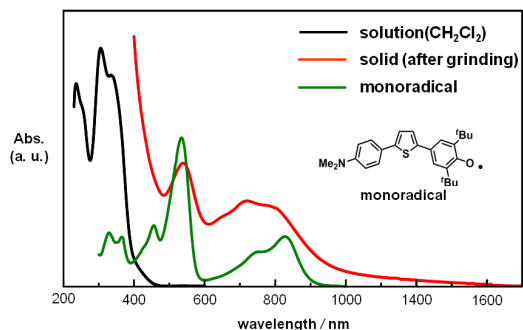
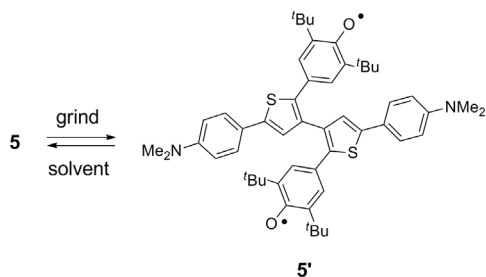


Figure 4. UV-Vis spectra of **5**.



電子スペクトルによる考察から、赤橙色の発色元はジスピロ構造が開裂したピラジカル体**5'**であることが示唆された(Figure 4, Scheme 5)。すりつぶし後の赤褐色粉末の固体

ESR スペクトルを測定したところ、フェノキシラジカルとして妥当なスペクトルが得られ、着色体が開環ピラジカル種**5'**であることが確認できた。2つのスピン間相互作用が比較的小さく、2つのスピン中心は互いに離れた構造をとっていると推測される。磁化率測定によりスピン密度を見積もったところ、約2-3%であることがわかった。

また、メカノクロミズムの各段階について、粉末X線回折測定を行ったところ、すりつぶした赤橙色粉末はアモルファス相をとっていることがわかった(Figure 5)。一方、メカノクロミズムを示さない系ではすりつぶしてもアモルファスとならない。

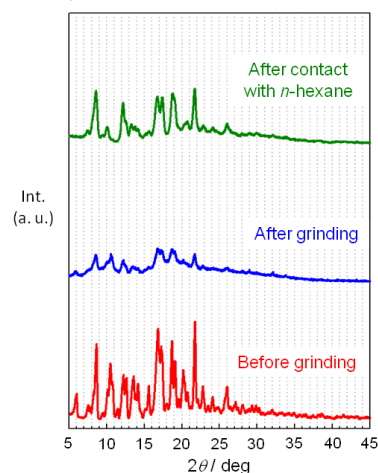


Figure 5. XRD patterns of **5**

したがって本メカノクロミズムの機構は現在のところ、1) すりつぶすことによって結晶に外的なエネルギーが加わりアモルファスへと相転移し、2) 過剰のエネルギーによって比較的弱いスピロ炭素同士の結合が切れ、3) 分子のパッキングが緩やかなアモルファス状態ゆえに分子構造が変化して準安定なピラジカル種が生成し、4) そのピラジカル種はアミノ基によって安定化されるとともに可視部に吸収をもたらす、5) 有機溶媒と接触すると局所的に溶液となりピラジカルの再結合が起こる、というプロセスを経ていると考えている。

最近、結晶のすりつぶしやポリマーの引っ張りといった、機械的な外力に対して応答し、色調や発光特性が変化する化合物の報告が相次いでおり、「メカノクロミズム」が一つのトレンドとなりつつある。本研究で見出された系は、単分子における結合の開裂とその再結合による構造変化と、結晶における結晶相とアモルファス相との相変化の相乗効果によってはじめて発現する点が、これまでの化合物とは異なり、新たなメカノクロミック系として注目される。

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 15 件)

- (1) **An effective Synthesis of *N,N*-Dimethylamides from Carboxylic Acids and a New Route from *N,N*-Dimethylamides to 1,2-Diaryl-1,2-diketones.** T. Kumagai, T. Anki, T. Ebi, A. Konishi, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, K. Katsumoto, C. Kitamura T. Kawase *Tetrahedron* **2010**, *66*(46), 8968–8973. 査読有.
- (2) **Dinaphthopentalenes: Pentalene Derivatives for Organic Thin-Film Transistors.** T. Kawase, T. Fujiwara, C. Kitamura, A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, S. Shinamura, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, *49*(42), 7728–7732. 査読有.
- (3) **Alternating Covalent Bonding Interactions in a One-Dimensional Chain of a Phenalenyl- Based Singlet Biradical Molecule Having Kekulé Structures.** A. Shimizu, T. Kubo, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, Y. Morita, K. Nakasuji *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*(41), 14421–14428. 査読有.
- (4) **Synthesis and Characterization of Teranthene: A Singlet Biradical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Having Kekulé Structures.** A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*(32), 11021–11023. 査読有.
- (5) **Hydrogen-Bonded Quartz-type Network of Diprotonated Tetrakis(4-pyridyl)-methane Dications.** K. Matsumoto, D. Inokuchi, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kubo *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*(7), 2854–2856. 査読有.
- (6) **Synthesis and Identification of a Trimethylenemethane Derivative π -Extended with Three Pyridinyl Radicals.** K. Matsumoto, D. Inokuchi, Y. Hirao, H. Kurata, K. Sato, T. Takui, T. Kubo *Organic Letters* **2010**, *12*(4), 836–839. 査読有.
- (7) **Pentaleno[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophene Derivatives: First Synthesis, Properties, and a Molecular Structure.** A. Konishi, T. Fujiwara, N. Ogawa, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, C. Kitamura, T. Kawase *Chemistry Letters* **2010**, *39*(3), 300–301. 査読有.
- (8) **Resonance Balance Shift in π - π One-Dimensional Chain of Delocalized Singlet Biradical.** A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Matsuzaki, H. Okamoto, M. Nakano, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo *Angewandte Chemie, International Edition* **2009**, *48*(30), 5482–5486. 査読有.
- (9) **Shape-Persistent, Double-Helically Twisted Macrocycles with Two Quaterphenyl Moieties: Synthesis, Structure and Physicochemical Properties for a Chiral Sensor.** T. Kawase, Y. Daifuku, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo *Comptes Rendus Chimie* **2009**, *12*(3–4), 403–411. 査読有.
- (10) **An Extremely Simple Dibenzopentalene Synthesis from 2-Bromo-1-ethynylbenzenes Using Nickel(0) Complexes: Construction of Its Derivatives with Various Functionalities.** T. Kawase, A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo *Chemistry—A European Journal* **2009**, *15*(11), 2653–2661. 査読有.
- (11) **Chiral Tetrakis(2-thienyl)methane Derivative: A Possible Precursor for Cryptochiral Tetraalkylmethanes.** K. Matsumoto, K. Miki, H. Kurata, N. Rikitake, T. Nehira, T. Inagaki, G. Pescitelli, Y. Hirao, T. Kawase, M. Oda, T. Kubo *Chemistry Letters* **2008**, *37*(12), 1236–1237. 査読有.
- (12) **Tetrahedral Oligothiophenes; Synthesis, X-ray Analysis, and Optoelectronic Properties of Highly Symmetrical, 3D-Branched Oligothiophenes.** K. Matsumoto, T. Tanaka, S. Kugo, T. Inagaki, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kawase, T. Kubo *Chemistry—An Asian Journal* **2008**, *3*(12), 2024–2032. 査読有.
- (13) **The First Synthesis of 2,2':5',2''-Terthiazole.** H. Kurata, H. Takakuwa, K. Matsumoto, T. Kawase, M. Oda *Synlett* **2008**, (18), 2882–2884. 査読有.
- (14) **Synthesis and Functionalization of 3,3-Bis(spirodienone)-Bridged 2,2-Bithiophene: A New Building Block for Redox-Active Molecular Switching Materials.** H. Kurata, S. Kim, T. Fujimoto, K. Matsumoto, T. Kawase, T. Kubo *Organic Letters* **2008**, *10*(17), 3837–3840. 査読有.

- (15) **8,14,30,36-Tetramethoxy[2.0.2.0](1,6)naphthalenophane-1,19-diyne: A Double-Helically Twisted Cyclophane by Diastereoselective Dimerization.** T. Kawase, T. Nakamura, K. Utsumi, K. Matsumoto, H. Kurata, M. Oda *Chemistry—An Asian Journal* **2008**, 3(3), 573–577. 査読有.

〔学会発表〕(計 7 件)

- (1) **Synthesis and Properties of 2,2'-Bis(spirodienone)-Bridged-3,3'-Bithiophene Derivatives – An Unusual Redox Behavior Coused by Ring-Opening.** H. Kurata, T. Fujimoto, Y. Atsuji, Y. Hirao, K. Matsumoto, T. Kubo The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010, 15-20, Dec. 2010, Honolulu, Hawaii, USA)
- (2) **Mechanochromism of 2,2'-Bis(spiro-dienone)-Bridged-3,3'-Bithiophene Derivatives.** H. Kurata, Y. Atsuji, Y. Hirao, K. Matsumoto, K. Amimoto, T. Kubo The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010, 15-20, Dec. 2010, Honolulu, Hawaii, USA)
- (3) **2,2'-ビス(スピロジエノン)-3,3'-ピチオフェン誘導体のメカノクロミズム** 蔵田浩之・阿辻裕美子・平尾泰一・松本幸三・網本貴一・久保孝史 第 21 回基礎有機化学討論会(2010 年 9 月 9–11 日, 名古屋 (名古屋大学))
- (4) **ピラジカル性を有する拡張キノン系分子の合成と性質** 蔵田浩之・阿辻裕美子・小西彬仁・平尾泰一・松本幸三・久保孝史 シンポジウム「電子状態理論の新機軸」(2010 年 8 月 9–10 日, 岡崎 (岡崎コンファレンスセンター))
- (5) **2,2'-ビス(スピロジエノン)架橋-3,3'-ピチオフェン誘導体のメカノクロミズム** 阿辻裕美子・蔵田浩之・藤本貴久・平尾泰一・松本幸三・網本貴一・久保孝史 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月 26–29 日, 東大阪 (近畿大学))
- (6) **ビス(スピロジエノン)架橋ピチオフェン類の合成と特異な酸化還元挙動** 藤本貴久・蔵田浩之・平尾泰一・松本幸三・久保孝史 第 35 回有機典型元素化学討論会 (2008 年 12 月 11–13 日, 八王子 (首都大東京))
- (7) **ビス(スピロジエノン)構造で架橋されたピチオフェン誘導体の合成・構造・反応性** 蔵田浩之・藤本貴久・金翔・平尾泰一・松本幸三・川瀬毅・久保孝史 第 19 回基礎有機化学討論会 (2008 年 10 月 3–5 日, 吹田(大阪大学))

6. 研究組織

(1) 研究代表者
蔵田 浩之 (KURATA HIROYUKI)
大阪大学・理学研究科・講師
研究者番号 : 40263199

(2) 研究分担者
なし ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者
なし ()

研究者番号 :