



Title	テトラアリアル- <i>o</i> -キノジメタン：二電子還元による発生・単離と高度に歪んだ分子構造
Author(s)	岩下, 新一; Iwashita, Shinichi; 鈴木, 孝紀 他
Relation	有機合成化学協会誌 (Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan)
Issue Date	2006-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/14770
Rights	©有機合成化学協会
Type	journal article
File Information	JSOC64-9.pdf



有機合成協会誌 総合論文

和文題目

テトラアリアル-*o*-キノジメタン：二電子還元による発生・単離と高度
に歪んだ分子構造

英文題目

**Tetraaryl-*o*-quinodimethanes: Reductive Generation
and Severely Distorted Geometry**

著者

岩下 新一、鈴木 孝紀*

Shinichi Iwashita and Takanori Suzuki*

所属機関

北海道大学大学院 理学研究院 化学部門

(060-0810 札幌市北区北10条西8丁目)

**Division of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido
University (Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo
060-0810)**

英文概要

Introduction of four aryl groups on the highly reactive *o*-quinodimethane (*o*-QDM) skeleton suppresses the intermolecular reactivities. Thus, the unimolecular isomerization through electrocyclization is the major decomposition path for title molecules. Rational design can prevent thermal isomerization of Ar₄-*o*-QDMs. A new general procedure to generate Ar₄-*o*-QDM has been established here that includes two-electron reduction of the corresponding dication, whose reaction conditions no longer promote electrocyclization of Ar₄-*o*-QDM. Several derivatives of Ar₄-*o*-QDM with the dihydrophenanthrene, dibenzoperylene, or acenaphthene skeleton were isolated for the first time, and the details on their highly strained molecular structures were investigated by low-temperature X-ray analyses. Based on the reversible interconversion between Ar₄-*o*-QDMs and the precursor dication, they represent a new class of electrochromic redox pairs.

Key words:

o-quinodimethane

steric repulsion

strained molecule

X-ray structure

electrocyclization

hydrogen shift

electrochromism

redox system

dication

dye

本文

1. 背景

オルトキノジメタン (*o*-QDM) は極めて反応活性な化学種であり、その多彩な反応性と発生の簡便さから有機合成上有用なビルディングブロックとして広く利用されている¹⁾。一方、*o*-QDM 誘導体の単離はその反応活性のため困難である。母体については極低温マトリクス中でスペクトル観測がなされているに過ぎず²⁾、他の誘導体についても構造に関する実験的な知見は乏しい。

この *o*-QDM を安定化するという観点から、四つのフェニル基がエキソメチレンの末端に導入された誘導体 $\text{Ph}_4\text{-}o\text{-QDM}$ についての検討がなされている (スキーム 1)³⁾。この炭化水素では、フェニル基の高さにより *Diels-Alder* 反応やラジカル経路二量化のような分子間反応性が抑制され、母体 *o*-QDM に比べて大幅に安定化されている。しかし、室温で扱えるほどの安定性はなく、末端フェニル基の一つと二つのエキソメチレン部分が関与する熱的な電子環状反応により閉環体へ容易に異性化する。この分解反応は、光照射により低温でも進行することが報告されており、分子の対称性か

ら、熱及び光のどちらの反応条件でも同一の環化異性体を与える。

著者らはこの $\text{Ph}_4\text{-o-QDM}$ を構造的に修飾して安定化し、単離可能な誘導体を合成して、その構造の詳細な知見を得ようと考えた。この際 $\text{Ph}_4\text{-o-QDM}$ の主要な分解パスである電子環状反応を抑える必要があるが、従来法である前駆体の加熱または光照射による o-QDM 生成法は、その反応条件自体が電子環状反応を促進するため不適当と考えた。

そこで、電子環状反応を促進させない $\text{Ar}_4\text{-o-QDM}$ の発生方法として、著書らは α , α , α' , α' -テトラアリアルール- o -キシリレンジカチオンを前駆体とし、その二電子還元によってキノジメタンを発生させる方法を考案した。この方法で $\text{Ar}_4\text{-o-QDM}$ の発生が可能となれば、このものは酸化還元応答系構築の為の新規骨格として応用できると考えられる⁴⁾。即ち、スキーム2に示すように、 $\text{Ar}_4\text{-o-QDM}$ には鎖状ビオレン⁵⁾と共通した1,1,4,4-テトラアリアルブタジエン型の π 共役系が環内に組み込まれていることで、二電子酸化によりジカチオンの再生が可能となるからである。このようなジカチオン類はトリアリアルメタン色素に特徴的な強い発色を示すと予想されるため、酸化還元による相互変換は劇的な色の変化を

伴うこととなり、電位を入力とし色調の変化を出力とするエレクトロクロミズム応答系⁶⁾としての利用も期待される。

著者らはここ二、三年の研究から、その大きく歪んだ構造にも興味を持たれるAr₄-o-QDMを、テトラアリアルジカチオン類の二電子還元により発生させるという新たな発生手法が有効であることを明らかにした(スキーム3)。また、著者らはAr₄-o-QDM骨格を縮環構造に組み込んだ**3**、**5**及び関連化合物である**7**をそれぞれの前駆体ジカチオンから発生・単離することに成功し、これらの高度に歪んだ構造の詳細を低温X線構造解析により実験的に明らかにするとともに、それらの応答機能についても調査を行った。本総合論文では以上の内容について報告する。

< Schemes 1- 3, Formula 1 >

2. 二電子還元によるAr₄-o-QDMの新規発生法

本手法においてAr₄-o-QDMの前駆体と想定した α , α , α' , α' -テトラアリアル-*o*-キシリレンジカチオンとしては、Hartらによって母体のテトラフェニル体**2'**²⁺についてのみ研究がなされており⁷⁾、硫酸中での観測を通じて、水分に対して極めて不安定な化学種

であることが報告されている(スキーム4)。可逆な応答系の構築という観点からは、ジカチオン種についても単離可能なほど安定なことが望ましく、アリール部分として電子供与基である4-メトキシフェニル基(以下、アニシル基; An)を用いることとし⁸⁾、ジカチオン 2^{2+} の発生から研究を開始した。

無水フタル酸を出発物としてスキーム5に従って合成を進めた。湿気に敏感であるものの、 $2^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ を期待通り大気下でも取り扱うことが可能な赤色の固体として単離した。この結果は、二つの正電荷が近接するo-キシリレンジカチオンに於いても、アニシル基によるカチオン安定化が有効であることを示している。 2^{2+} の紫外可視吸収スペクトルではMeCN中 445nmと 533nmにジアニシルメチリウム発色団に帰属される大きな吸収が見られる(図1)。これらは An_2CPh^+ の吸収極大(497nm)⁹⁾ が励起子相互作用により分裂したものと考えられ、二つのカチオン性発色団が空間を通して相互作用していることを意味している。

ジカチオン前駆体 2^{2+} からo-QDM 1 を発生させるため、ジメトキシエタン中室温で、亜鉛末を用いて還元を行ったところ、二量体過酸化物 10 が単離された(スキーム6)。10 は発生した $\text{An}_4\text{-o-QDM 1}$ が反応条件下で速やかに電子環状反応を起こ

し、続く空気酸化によって生じたものと考えられる。 $\text{Ph}_4\text{-o-QDM}$ の発生反応でも、その電子環状反応で生じた環化異性体が酸素と反応して過酸化物を生成することが報告されていることから^{3a)}、**10**が単離されたという結果はジカチオン前駆体の還元という本研究の鍵反応によって $\text{An}_4\text{-o-QDM 1}$ が系中で発生できたことを示している。過酸化物**10**は容易に分解する活性な化学種で、アントロン誘導体**11**などへと変換されるため、その単離収率は六割程度に留まっているが、系中では o-QDM 1 が効率よく発生していると考えられる。

< Schemes 4- 6, Figure 1 >

3. 安定化された $\text{Ar}_4\text{-o-QDM}$ の単離とエレクトロクロミズム応答系への展開

詳細な構造解析を行い、更には、可逆な相互変換に基づく機能性の付与を行うためには o-QDM 骨格を保持したまま単離できる化合物が必要であり、後続反応である電子環状反応を阻害することが必要となる。この目的を達成するために、**1**の3, 6位に嵩高い置換基を有する化合物を新たにデザインした。この o-QDM 誘導体

では電子環状反応で生成する環化体や続く水素移動で生じる異性体が、末端アリール基と新たに導入した置換基との立体反発により熱力学的に不安定化されることで、*o*-QDMからの異性化が抑制されると考えた(スキーム7)。標的化合物としてテトラクロロ体 **13** を設定し、その前駆体であるジカチオン **12**²⁺ の調製を **2**²⁺ と類似の方法で試みた(スキーム8)。しかしながらベンゼン環上のクロル基とベンジル位のアニシル基の立体反発が大きいため、 α 位への段階的なアニシル基の導入は三置換以上進行せず、目的とした **12**²⁺ を得るには至らなかった。

この結果から、立体的に混んだ構造を持つ骨格の構築には別の方法論が必要であると考え、四つすべてのアリール基を有する歪みのない物質の分子内反応を利用するルートで合成することとした。スキーム9に示すように、ジオレフィンをも分子内で酸化的にカップリング¹⁰⁾ させることで、 α , α , α' , α' -テトラアリール-*o*-キシリレン骨格の中央の六員環を構築することとし、標的化合物として、この方法に適していると考えられるジベンゾ縮環型の *o*-QDM **3** ($R-R' = \text{benzo}$) を設定して検討した。

実際の合成はスキーム10に従って行った。2,2'-ジメチルビフェニルからTMEDA存在下、*n*-ブチルリチウムで脱プロトン化することで発

生させたジリチオ体に、ジアニシルケトンを付加させてジオールに導き、酸触媒で二分子の水を脱離させることでジオレフィン **14** を得た。この電子供与体を四当量の一電子酸化剤 NOBF_4 で処理すると、予想通り、酸化的閉環^{10c)}による1,4-ジカチオンの生成と続く脱プロトン化、更なる二電子酸化を経て目的のジカチオン塩 $\mathbf{4}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ を92%の高収率で得ることができた。ジカチオン $\mathbf{4}^{2+}$ は大気下特別な注意を払わずに扱える安定な化合物であった。酸化剤の当量を減らすと、目的のジカチオン塩は生成するものの低収率であり、ジオレフィン **14** の回収も見られた。これは脱プロトンで生じる化学種(実際には **3**)が原料のジオレフィンよりも酸化され易いことで説明できる。図2に示すX線構造解析の結果から、中央のフェナントレン環がほぼ平面であること、その平面に対しジアリールメチリウム部分がほぼ垂直に近い角度で連結していることが示された。一方、 $\mathbf{4}^{2+}$ の紫外可視吸収スペクトルでは An_2CPh^+ よりも長波長シフトした545nmに吸収極大が確認された。カチオン性クロモフォアとフェナントレン骨格との共役はほぼ完全に切れていることから、吸収のレッドシフトは空間を通じたクロモフォア間の相互作用によるものである。

o-QDMを発生させる目的で、ジカチオン塩 $\mathbf{4}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ をジメ

トキシエタン中亜鉛により還元したところ、 $\text{Ar}_4\text{-}o\text{-QDM}$ 誘導体としては初めての安定な化合物として、**3**の黄色結晶を収率92%で単離することに成功した(スキーム11)。 $o\text{-QDM}$ **3**は先に示した3,6位に置換基のない $\text{An}_4\text{-}o\text{-QDM}$ **1**と異なり熱的に非常に安定であり、トルエン中24時間加熱還流しても電子環状反応による異性化等の分解は進行せず、**3**が定量的に回収された(スキーム12)。その一方で、ジクロロメタン中での紫外光照射($\lambda > 300\text{ nm}$)では電子環状反応が起こり、環化異性体の更なる分解で生じたケトン**15**が収率16%で単離された。以上のように、 $o\text{-QDM}$ **3**が高収率で単離された結果は、本研究で考案した二電子還元による $o\text{-QDM}$ 発生法が、光分解しやすい $o\text{-QDM}$ の場合にも有用であることを示している。

$\text{Ar}_4\text{-}o\text{-QDM}$ 型化合物の構造についての詳細な情報を得るため、初めて単離可能となった誘導体 **3** について、 -150°C におけるX線構造解析を行った(図3)。前駆体ジカチオンでは環外結合が単結合であるため、その周りでの回転によって立体歪みがほとんど生じないのに対し、その部分が二重結合となった $o\text{-QDM}$ **3**では同様な構造を取りえず、非常に大きな立体障害が発生している。例えば、**3**のキノジメタン骨格のエキソメチレン部位のねじれ角($\text{Ar}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}$

=CAr₂)は63.4°にも達していた。o-QDM 3の中央六員環がこのようにねじれた構造をとるのは、互いのπ面が重なり合うよう近接位に強制された内側の二つのアニシル基の立体反発を避けるためである(面間距離 3.35 Å、二面角 13.2°)。しかし依然として、内側二つのアニシル基の間には炭素原子間最接近距離 3.19 Åという非常に近い分子内接触が見られる。一方、エキソメチレン部の二重結合自体はねじれることはなく(ねじれ角 4.2、6.8°)、またその結合長はそれぞれ 1.338、1.353 Åと、環化前駆体 14のエテニル部位(1.347、1.351 Å)と同程度である。このように、分子はジヒドロフェナントレン骨格のねじれによって立体反発を緩和していることが明らかとなった。ジベンゾ縮環のないAn₄-o-QDM 1についても、類似の変形によって立体反発を避けていることが予想される。

続いて、o-QDM 3の酸化還元特性を調査するため、MeCN中サイクリックボルタンメトリー(CV)による電気化学測定を行ったところ(図4)、それぞれ一波二電子の酸化波と還元波が0.5V程も分裂して観測されることが明らかとなった($E^{ox} + 0.78 \text{ V}$, $E_{pc} + 0.25 \text{ V}$)。このような電位のシフトは、一旦3が二電子酸化されてジカチオンになると元には戻りにくいという電気化学的雙安定性を意味する。これは、電子授受の前後で大きな構造変化をする化合物

に特徴的な挙動であり¹¹⁾、先にX線解析で示された *o*-QDM **3** とジカチオン **4**²⁺ の構造の違いとも一致する。また、同数のアニシル基を有する合成前駆体のジオレフィン **14** ($E^{ox} + 1.00 \text{ V}$) に比べ、**3** の電子供与性が増大しているのは、**3** の歪んだ構造に基づく HOMO の上昇が主要な原因であると考えられる。*o*-QDM **3** は二当量の NOBF₄ を作用させる化学的酸化反応により、容易にジカチオン **4**²⁺ へと再酸化された。塩の単離収率は 78% にとどまっているが電気分解では定量的な変化が見られた。即ち、MeCN 中での *o*-QDM **3** の定電流電解酸化の様子を UV-Vis スペクトルで追跡すると、いくつかの等吸収点を示しながら可視部に大きな吸収極大が出現し、黄色の **3** から紫色の **4**²⁺ への変換に伴うクリーンなエレクトロクロミズム挙動を示した(図 5)。以上のことから、*o*-QDM **3** とジカチオン **4**²⁺ の酸化還元対は双安定性を持つ可逆な分子応答系となることが明らかとなった¹²⁾。

本研究におけるキノジメタン発生法では、安定なジカチオンを前駆体とするため、電子供与基を有するものの合成に好都合である。また、ジカチオンの安定性が十分でない誘導体は、単離可能な **3** から官能基変換を行うルートが有効である。一例をスキーム 13 に示す。**3** の BBr₃ 処理でメチル基を除去しキノンメチド **16** へと変換後、酸

塩化物によるエステル化と亜鉛還元により、電子求引基を持つキノジメタン **18** を合成した。これらは、電子受容性を持つWurster型酸化還元系¹³⁾である。

< Schemes 7-13, Figures 2-5 >

4. より高度に歪んだ o-QDM の発生及び単離への挑戦

構造有機化学の分野では高度に歪んだ化合物の特性に関する研究、更にその究極の化合物を発生させる研究が盛んに行われてきた¹⁴⁾。高歪み化合物についての研究は、「普通」の構造とは何か、そして「普通」と「異常」の境界がどこにあるのかを知るための手掛りとなるからである。さらに歪み自身が吸収スペクトルの変化などを引き起こすため¹⁵⁾、新たな機能に結びつく特性を分子に付与できる場合もある。本節では、ジカチオンの還元という手法を用いて、より高度に歪んだ骨格を持つ o-QDM の発生・単離に挑戦するとともに、歪みが o-QDM の反応性や特性に与える影響について検討した結果を示す。具体的には、前節で安定に単離した o-QDM **3** の外側のアニシル基が縮環構造に組みこまれたジベンゾペリレン骨格を持つ o-QDM **5** に関して報告する(スキーム14)。

ジカチオン前駆体 6^{2+} の合成は、前節と同様、酸化的閉環反応を経由するルートで行った(スキーム15)。前節で用いた合成中間体であるジオレフィン **14** への光照射により *cis*-スチルベン部分構造の二ヶ所について縮環反応を行い、1,1'-ビフェナントリル誘導体 **19** を得た。これを四当量の一電子酸化剤で処理すると、酸化的カップリングによる1,4-ジカチオンの生成と続く脱プロトン化、更なる二電子酸化がワンポットで進行し、ジカチオン塩 $6^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$ が良好な収率で得られた。このジカチオンは立体的な歪みのため溶液状態で除々に分解するものの、固体状態では安定に保存できる紫青色の粉末であった。

この塩をTHF中 0°C で亜鉛末を用いて還元したところ、ペリレンのベイ領域の同じ側に二つのアリール基が置換した化合物としては初めて、黄色結晶の **5** の単離、X線構造解析による詳細な構造の解明に成功した。最近 Liuらは、テトラブロモ置換ペリレンビスイミドの鈴木-宮浦反応で、ベイ領域にアリール置換基を導入できることを報告したが¹⁶⁾、**5** ではアリール置換基を取り囲むように更にジベンゾ縮環した構造であるため、ベイ領域の立体歪みはより増大している。実際、モデル化合物についてのPM3計算によれば、**5** と同じπ骨格を持つ炭化水素 **5a'** ではベンゾ縮環位置の異なる異性体

の **5b'** に比べて $6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ も生成熱が大きいことが予想されている(図 6)。

低温 X線構造解析により明らかにされた **5** の ORTEP 図を図 7 に示す。ジアニシル置換されたベイ領域の四炭素がなすねじれ角は 42.1° にもなり、元来平面な縮合多環芳香族骨格も 45° 程度ねじれた構造であることが明らかとなった。しかし、この程度のねじれではベイ領域置換基の立体反発を十分に回避できず、ほぼ平行に重なったアニシル基同士の面間距離は 3.00 \AA に接近したままである。これはファン・デア・ワールス半径和 (3.40 \AA) より一割以上も短い値であり¹⁷⁾、さらに最近接炭素原子間距離は 2.93 \AA にも達している。CV測定によれば、**5** は **3** よりも弱い電子供与体 (MeCN 中、 $E^{\circ x} + 1.03 \text{ V}$) であるが、これは **5** のベイ領域のアニシル基が縮合多環芳香族骨格との共役に関与していないことに起因する。

以上のように、ジベンゾペリレン **5** はフェナントレン型 *o*-QDM の **3** に比べ、より高度に歪んだ骨格構造を持つ。特に、ベイ領域アニシル基が互いに近接位に配置されている構造は、電子環状反応の遷移状態に類似しており、**5** が容易に環化異性化する可能性を示唆する。実際、溶液状態では低温でも電子環状反応とそれに続く水素移動によって、閉環体 **20** へと変換されることが明らかとな

った(スキーム16)。**20**も後続反応によって構造未決定の物質へと分解するが、**20**のX線構造解析で明らかになったように、これは、アニル置換炭素とメチン炭素を結ぶ環内結合が1.60 Å程度まで伸長しているなど、閉環体においても依然として立体歪みが残っているためである。

このようにo-QDM **5**は、その前駆体ジカチオン **6²⁺**及び閉環異性体 **20**とともに容易に分解する扱いの困難な化合物であった。それでも **5**が生成し単離可能であったという事実は、ジカチオンの還元によるo-QDM発生というアプローチが高歪み化合物を合成するための有効な方法であることを示すものである。

< Schemes 14-16, Figures 6-7 >

5. アセナフテン骨格を持つキノジメタンの”write-protect”機能を持ったエレクトロクロミズム系への展開

第3節では、o-QDM **3**がジカチオンとの相互変換に基づくエレクトロクロミズム応答系になることを述べた。このような可逆な反応を、光などの電気化学以外の外部刺激によって誘起される電子環状反応と組み合わせれば、キノジメタンのエレクトロクロミズム応答に新

たな機能を付与することが可能となる。即ち、ジカチオン色素に変換されない異性体へ、キノジメタンから不可逆的に効率良く変換することができれば、“write-protect”機能を有する応答系が成立することになる(スキーム17)¹⁸⁾。

この目的の達成には、キノジメタンが熱的に安定であること、及び、キノジメタンの電子環状反応が特定の反応条件下で容易に進行することが必要である。また、実験的には電子環状反応を経由して生成した異性体も、安定に取り扱えることが望ましい。前節で述べたように、適度な分子の歪みは電子環状反応を促進することから、この目的に見合ったキノジメタンとしてアセナフテン骨格を有する**7**をデザインした。**7**はフェナントレン骨格を有する**3**に比べ、エキソメチレン結合を持つ五員環が剛直なナフタレン核に縮合していることからねじれにくく、内側二つのアニシル基がより接近して、**3**よりも電子環状反応が起こり易いと考えられる。一方、ジベンゾペリレン誘導体**5**と異なり、外側のアニシル基が縮合環に固定されていないことから、エキソメチレン結合自体がねじれることでアニシル基同士の立体反発を幾分軽減させ、結果として分子全体としての歪みが**5**よりも緩和されると予想される。これにより、アセナフテンキノジメタン**7**は、熱的に高い安定性を持ちながらも光照射によって容易に異性化する

と期待した。本節では、**7** の発生・単離と“write-protect”機能を持つエレクトロクロミズム応答系としての可能性について述べる。標的化合物には電子供与性のアリール基としてジメチルアミノフェニル基を有する **7a** とアニシル基を有する **7b** を設定し、初めにそれらの前駆体であるジカチオン **8a**²⁺ 及び **8b**²⁺ の調製を行った(スキーム18)。

ジメチルアミノフェニル基を有する1,4-ジカチオンからは脱プロトンが起こりにくい^{5b)}ことを考慮し、スキーム19のようにビス(ジアリールエチニル)スルフィド **21** を合成した後、その酸化で生成するチイラン誘導体⁹⁾からの脱硫によって、**8a**²⁺ を安定な暗紫色のI₃⁻塩として単離した。より弱い電子供与性の基質では同様なチイラン経路の脱硫は起こりにくいことが報告されているため¹⁹⁾、アニシル基を持つ **8b**²⁺ の合成は、前述のジカチオン **4**²⁺、**6**²⁺ と同様の方針でスキーム20の通りに行った。この際、酸化のカップリングで生成したジカチオン **8b**²⁺ は湿気に対する反応性が高く副生成物との分離が困難であったため、一旦、水の付加したエーテル **22** へと変換して精製した後、改めて **22** を無水トリフルオロ酢酸中 HBF₄ と反応させることで紫色の BF₄⁻ 塩として単離した。図8に示す **8a**²⁺ (I₃⁻)₂ のX線構造解析によれば、結晶中で **8a**²⁺ は C₂

対称性を持ち、二つのカチオン中心間距離は 3.14 \AA まで接近していることが明らかになった。これらの炭素原子は、互いの正電荷による静電反発を避けるため、アセナフチレン環から面外にずれて存在し、 $C^+ - C_1 - C_2 - C^+$ は 13.7° のねじれ角をなす。また、二つのジアリールメチリウムはアセナフチレン環平面に対し同方向に 45.6° ねじれており、内側の二つのアリール基は平行に重なり、炭素原子間の最近接距離は 3.24 \AA である。

ジカチオン $8a^{2+}$ 及び $8b^{2+}$ の塩をそれぞれ亜鉛で還元したところ、1,2-ビス(ジアリールメチレン)アセナフテン誘導体としては初めて、キノジメタン $7a$ 及び $7b$ が安定な赤色および黄色結晶として高収率で単離された (y. 94, 83%)。アニシル置換体 $7b$ のX線構造解析によれば、 $C_1 - C_2$ 結合周りのねじれ角は、剛直なアセナフテン骨格に組み込まれているにもかかわらず、 $Ar_2C = C_1 - C_2 = CAr_2$ が 45.8° 、 $C_{2a} - C_1 - C_2 - C_{8a}$ が 16.2° と大きな値になっている (図9)。また、エキソメチレンの結合長は 1.363 \AA とヘキサアリールブタジエン誘導体^{5b)}と同程度であり、分子の歪みによる結合長の伸長は起きていない。これに対し二重結合自身は 23.5° もねじれており、これにより、内側二つのアニシル基は互いに π 面を重ね合わせるように位置しているものの(二面角 17.7°)、最近接炭素原子

間距離は 3.22 \AA 程度まで押し広げられ、立体反発が効果的に解消されている。これはジベンゾペリレン誘導体 **5** では不可能な歪の解消法である。

7a はジメチルアミノフェニル基の電子供与性に由来する高い反応性を有し、溶液状態では徐々に酸素と反応して環状過酸化物に変換される、不安定な化学種である。そこでキノジメタン骨格の異性化反応の詳細は、アニシル体についてのみ検討した。**7b** は DMSO 中 100°C に加熱しても変化しない熱的に安定な化合物であるが、ベンゼン中での紫外光照射 ($\lambda > 300 \text{ nm}$) では電子環状反応を経て環化体 **24b** を与えた (スキーム 21)。特に固相状態では単離収率 97% と非常に効率良く変換が起り、光を入力として容易に異性化できることが示された。

次に **7a**、**7b** の応答性分子としての特性を評価するために電気化学測定を行った。**7a** のボルタモグラムは可逆な一波二電子型の酸化波を示し、またその酸化電位は非常に低い値を示した (MeCN 中 $+0.05 \text{ V}$ 、 CH_2Cl_2 中 $+0.01 \text{ V}$) (図 10)。この値は、強力な供与体として良く知られる *N,N,N',N'*-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン (CH_2Cl_2 中 $E^{\text{ox}} +0.24 \text{ V}$) に比べても、**7a** がより酸化され易いことを示す値である。**7a** よりも電子供与性の

低いアニシル体 **7b**でもCVでは同様の波形を与えた(MeCN中 $E^{ox} + 0.61 V (2e)$)。 **7a**及び **7b**が **3**と異なり酸化還元ピークの大きな分裂を示さないのは、電子授受の前後で構造変化がそれほど大きくないためであると考えられ、キノジメタン **7b**及びジカチオン **8a²⁺**のX線構造の比較とも一致する。

アルゴン下での **7a**から **8a²⁺**への電解酸化では、等吸収点を持ったエレクトロクロミズム挙動が見られた(図11)。同様に、三当量のヨウ素を用いる化学的な酸化反応でも **7a**、**7b**から定量的にジカチオンが再生した(**8a²⁺** (I₃⁻)₂; 97%、**8b²⁺** (I₃⁻)₂; 100%)。これとは対照的に、**7b**の光照射で生じた閉環異性体 **24b** (MeCN中 $E^{ox} + 1.00 V$)は **7b**よりも酸化されにくく、また酸化されたとしてもジカチオン **8b²⁺**へは変換されない。このことは、**7b**と **8b²⁺**の相互変換に関して、光閉環反応の関与により"write-protect"機能が成立していることを示すものである²⁰⁾。 **7a**の酸素に対する反応性、**8b²⁺**の水分に対する活性など解決すべき問題はあるが、**7**と **8²⁺**の酸化還元対は、光で誘起される閉環異性化の関与により"write-protect"機能のついたエレクトロクロミズム応答系として、今後期待されるものである。

<Scheme 17-21, Figure 8-11>

おわりに

以上述べたように、著者らは適切な修飾によって電子環状反応を抑制することで、従来単離例のなかったAr₄-o-QDMを安定な化合物として合成・単離できることを示し、その高度に歪んだ構造的特徴をX線構造解析により明らかにした。特に、光・熱に対し不安定なキノジメタンでも、対応するジカチオンからの還元的発生という合成法が有効であることを示した。更に、キノジメタンと前駆体ジカチオンとの相互変換に基づくエレクトロクロミズム応答系が構築できることや、これと電気化学的入力以外の外部刺激を組み合わせることで、より拡張した機能を持つエレクトロクロミズム応答系へと展開可能であることも明らかとなった。現在著者らは、Ar₄-o-QDM類に更なる構造修飾を行うことで、多重入力ー多重出力応答機能などのより高度な機能を持つ応答系へと研究を展開中である。

謝辞

本総合論文で示された研究は、北海道大学大学院理学研究院 化学部門 有機化学第一研究室で行われたものであり、研究遂行に際して多大な尽力と助言をいただいた 藤原憲秀 助

教授、河合英敏 助手にこの場を借りて厚くお礼申し上げます。本内容の一部は、文科省科学研究費 (No. 15350019)ならびに旭化成エレクトロニクス株式会社のサポートを得て実施したものである。

文献

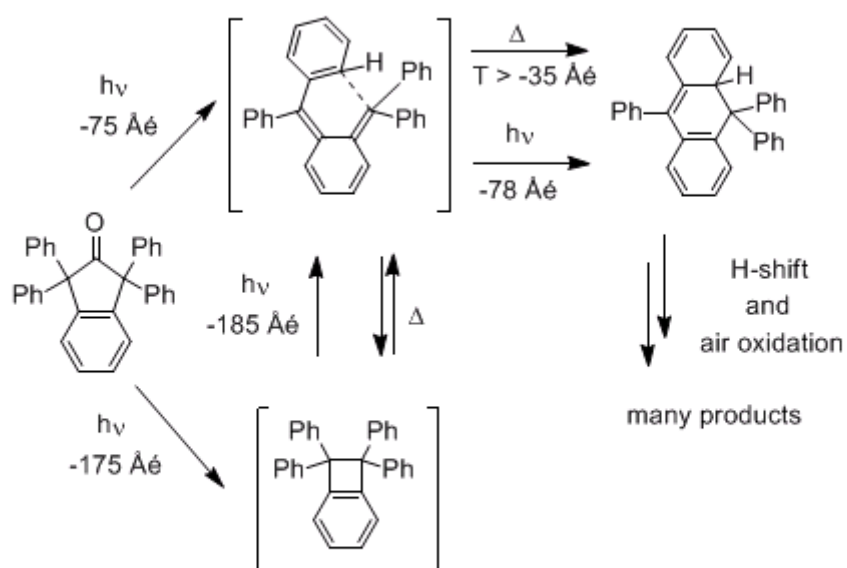
- 1) (a) J. L. Segura, N. Martin, *Chem. Rev.*, **99**, 3199 (1999); (b) W. Oppolzer, *Synthesis*, **1978**, 793; (c) J. L. Charlton, M. M. Alauddin, *Tetrahedron*, **43**, 2873 (1987)
- 2) C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3280(1974)
- 3) (a) G. Quinkert, W. -W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz, F. -G. von der Haar, *Chem. Ber.*, **101**, 2302 (1968); (b) G. Quinkert, W. -W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz, *Tetrahedron Lett.*, **14**, 2193 (1966)
- 4) (a) B. L. Feringa, *Molecular Switches*, VCH, Weinheim, **2001**; (b) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines - A Journey*

- into Nanoworld*, VCH, Weinheim, **2003**; (c) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994); (d) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J. -P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9399 (1994); (e) A. N. Shipway, I. Willner, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 421 (2001)
- 5) (a) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, F. Barbosa, G. Gescheidt, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, K. Peters, *Chem. Eur. J.*, **6**, 2618 (2000); (b) T. Suzuki, H. Higuchi, M. Ohkita, T. Tsuji, *Chem. Commun.*, **2001**, 1574
- 6) (a) P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, **1995**; (b) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, G. Gescheidt, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1969 (1999); (c) S. Ito, H. Inabe, N. Morita, K. Ohta, T. Kitamura, K. Imafuku, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1669 (2003)
- 7) (a) H. Hart, C. -Y. Wu, R. H. Schwendeman, R. H.

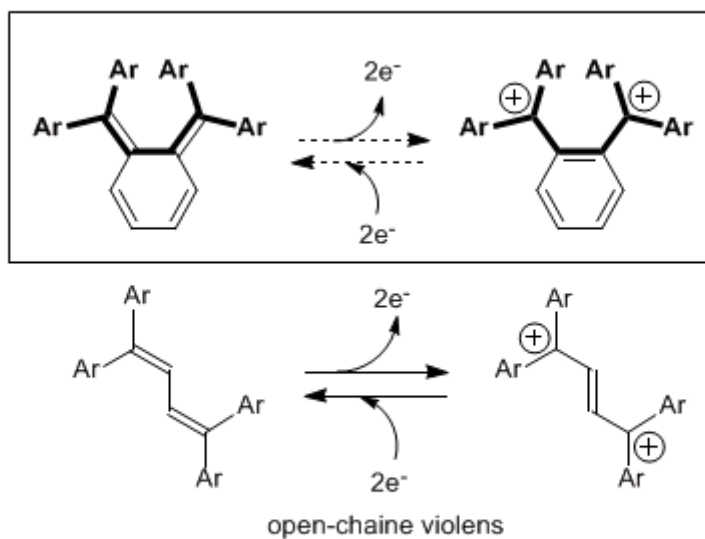
- Young, *Tetrahedron Lett.*, **15**, 1343 (1967); (b) H. Hart, T. Sulzberg, R. R. Rafos, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1800 (1963)
- 8) (a) T. Suzuki, J. Nishida, T. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1329 (1997); (b) T. Suzuki, J. Nishida, T. Tsuji, *Chem. Commun.*, **1998**, 2193
- 9) T. Suzuki, T. Yoshino, J. Nishida, M. Ohkita, T. Tsuji, *J. Org. Chem.*, **65**, 5514 (2000)
- 10) (a) P. Hascoat, D. Lorcy, A. Robert, R. Carlier, A. Tallec, K. Boubekour, P. Batail, *J. Org. Chem.*, **62**, 6086 (1997); (b) M. Guerro, R. Carlier, K. Boubekour, D. Lorcy, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3159 (2003); (c) H. Higuchi, E. Ohta, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Tsuji, T. Suzuki, *J. Org. Chem.*, **68**, 6605 (2003); (d) A. Ohta, Y. Yamashita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1657
- 11) (a) T. Suzuki, H. Higuchi, T. Tsuji, J. Nishida, Y. Yamashita, T. Miyashi, *Chemistry of Nanomolecular Systems, Chapter 1: Dynamic Redox*

- Systems*, eds. T. Nakamura, T. Matsumoto, H. Tada, K. Sugiura, *Springer, Heidelberg*, **2003**, 3; (b) D. H. Evans, R. W. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5057 (1982); (c) H. Kurata, T. Tanaka, M. Oda, *Chem. Lett.*, **1999**, 749
- 12) S. Iwashita, E. Ohta, H. Higuchi, H. Kawai, K. Fujiwara, K. Ono, M. Takenaka, T. Suzuki, *Chem. Commun.*, **2004**, 2076
- 13) (a) K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 875 (1978); (b) H. Kurata, T. Takehara, T. Kawase, M. Oda, *Chem. Lett.*, **2003**, 538
- 14) (a) J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chem. Rev.*, **76**, 311 (1976); (b) B. Halton, *Advanced in Strained and Interesting Organic Molecules, JAI PRESS INC., Stanford, Connecticut*, **1999**, Vol. 7; (c) B. Halton, *Advances in Strained and Interesting Organic Molecules, JAI PRESS INC., Stanford, Connecticut*, **2000**, Vol. 8; (d) F. Fögtle, P. R. Jones *Cyclophane Chemistry, Wile John Wiley & Sons, Chichester*,

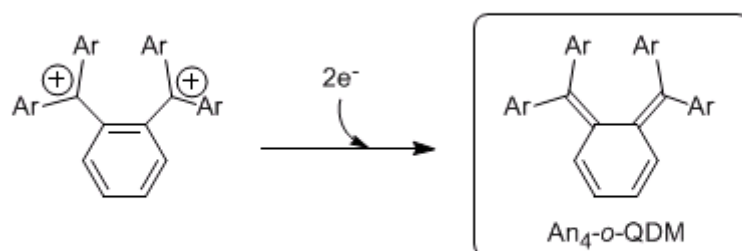
- 1993; (d) R. Gleiter, H. Hopf, *Modern Cyclophane Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2004*
- 15) (a) H. Kawai, T. Suzuki, M. Ohkita, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, **6**, 4177 (2000); (b) T. Tsuji, M. Okuyama, M. Ohkita, H. Kawai, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 951 (2003)
- 16) W. Qiu, S. Chen, X. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *Org. Lett.*, **8**, 867 (2006)
- 17) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., *Cornell University Press, Ithaca, 1960*, p. 260
- 18) T. Suzuki, H. Takahashi, J. Nishida, T. Tsuji, *Chem. Commun.*, **1998**, 1331
- 19) Y. Steudel, R. Steudel, M. W. Wang, *Chem. Eur. J.*, **8**, 217 (2002)
- 20) T. Suzuki, S. Iwashita, T. Yoshino, H. Kawai, K. Fujiwara, M. Ohkita, T. Tsuji, K. Ono, M. Takenaka, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 467 (2006)



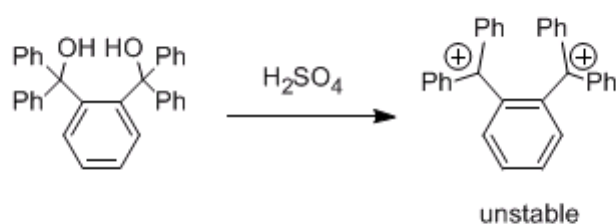
Scheme 1 Generation and degradation of tetraphenyl derivative of *o*-QDM



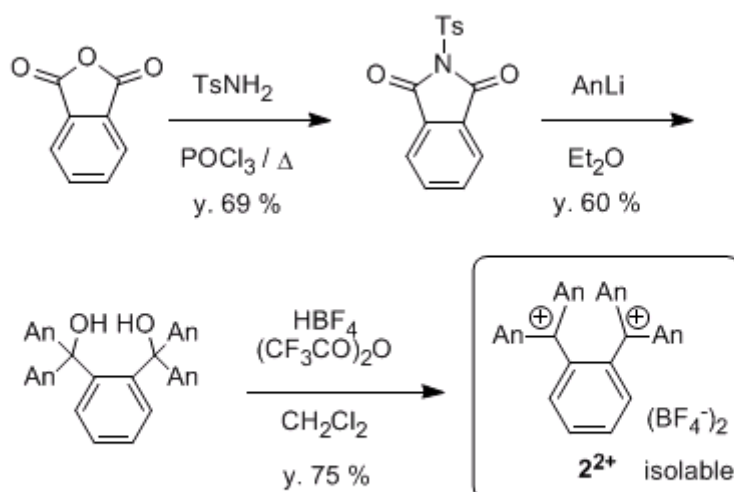
Scheme 2 Redox system of tetraaryl derivatives of *o*-QDM



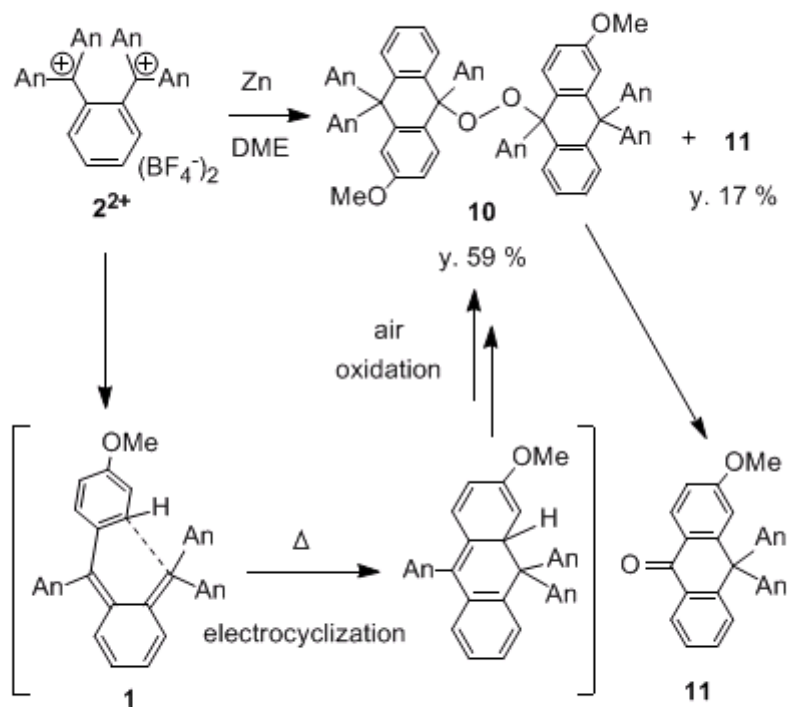
Scheme 3 New method to generate Ar_4-o -QDM



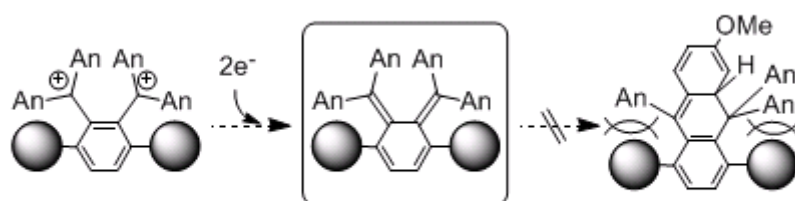
Scheme 4 Generation of tetraphenyl dication by Hart et al.



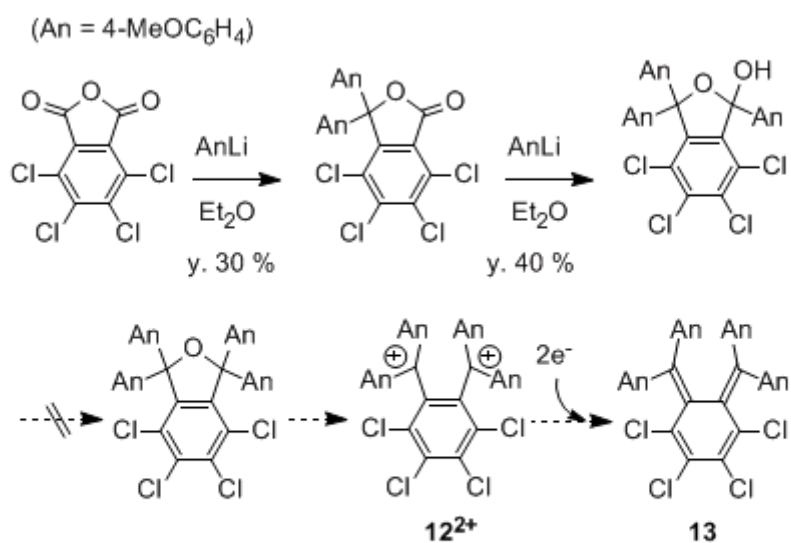
Scheme 5 Preparation of precursor dication 2^{2+}



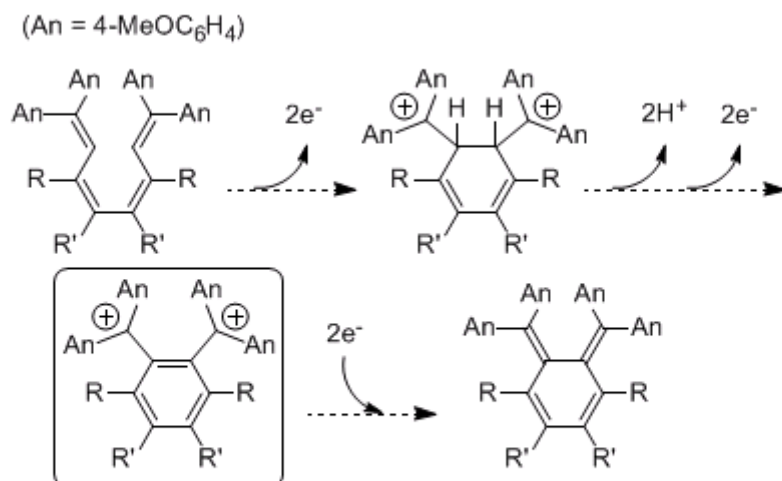
Scheme 6 Reduction of dication 2^{2+}



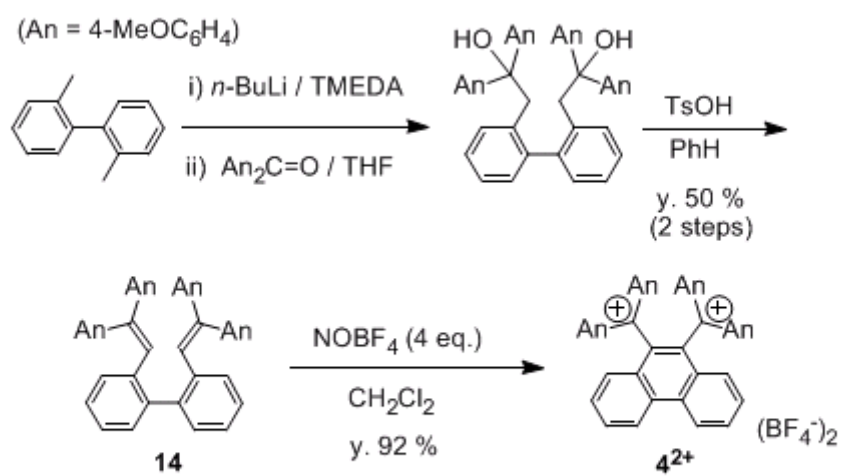
Scheme 7 Suppression of isomerization by the bulky substituents at 3,6-positions



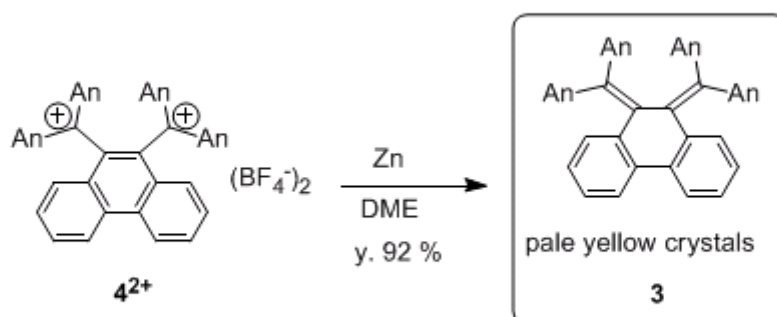
Scheme 8 Attempted preparation of dication 12^{2+} and *o*-QDM **13**



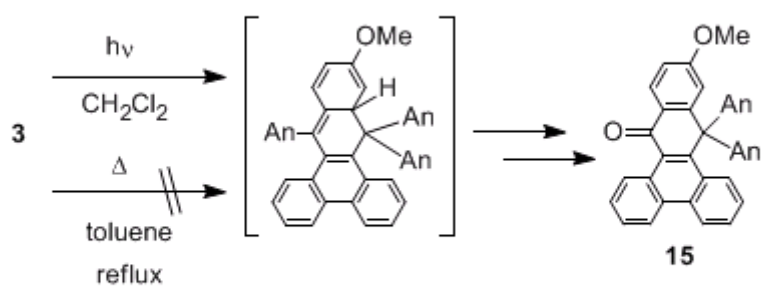
Scheme 9 Formation of precursor dication by oxidative cyclization protocol



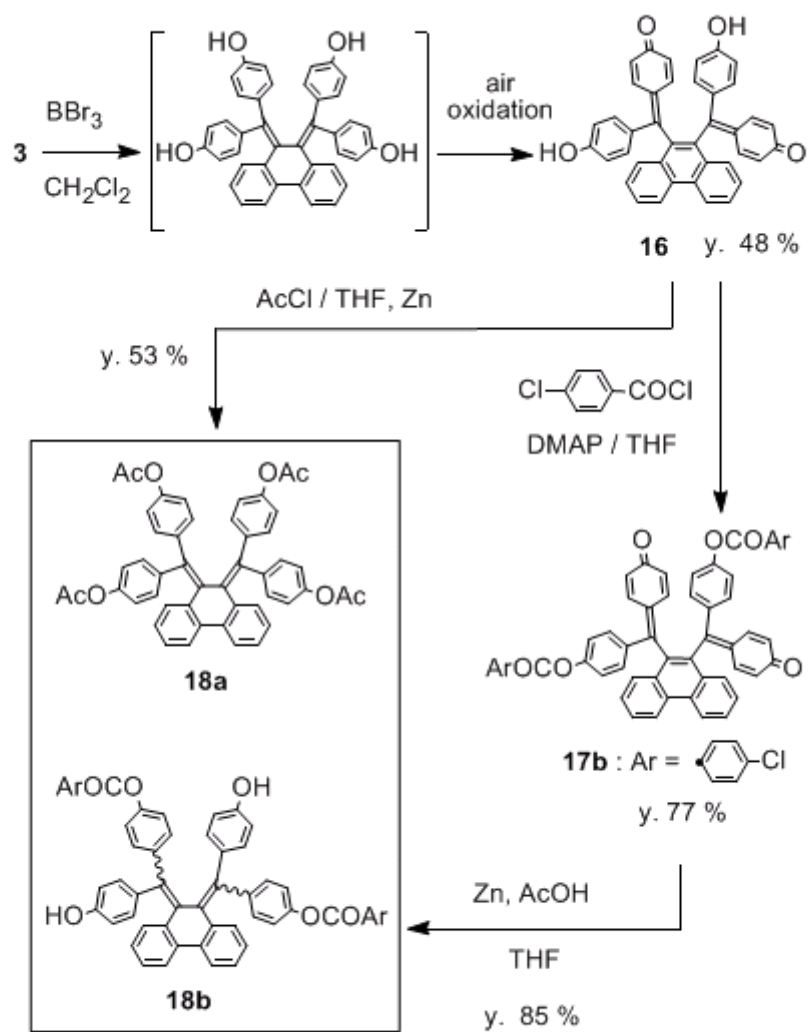
Scheme 10 Preparation of dication **4²⁺**



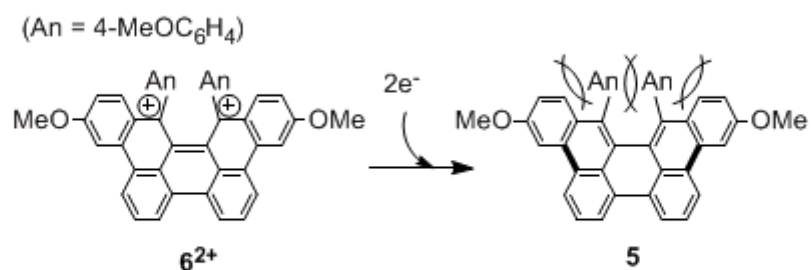
Scheme 11 Successful reductive generation of *o*-QDM **3**



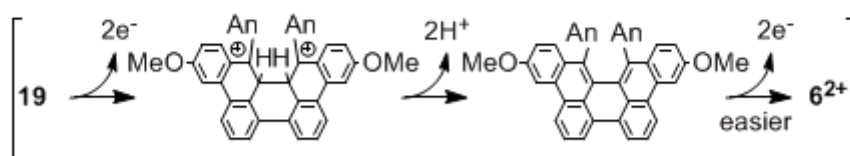
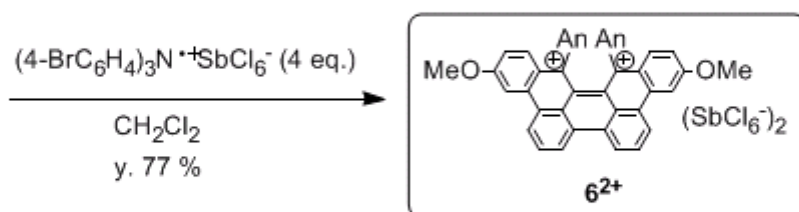
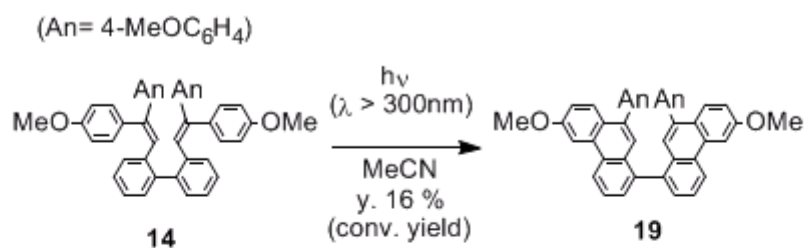
Scheme 12 Thermal stability and photoinduced isomerization of **3** to **15**



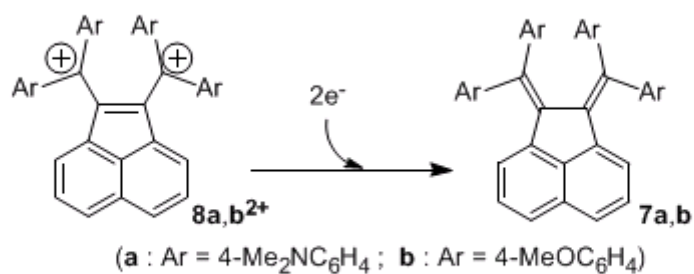
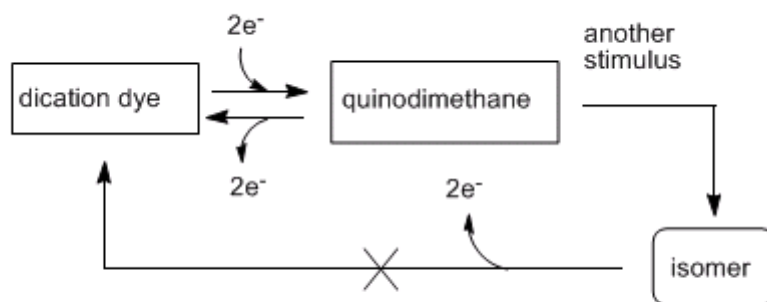
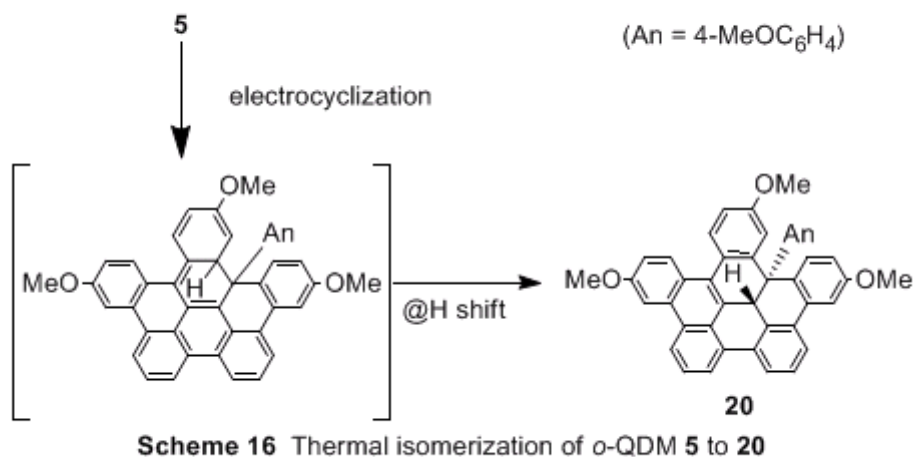
Scheme 13 Modification of aryl substituents in the o-QDM skeleton of **3**

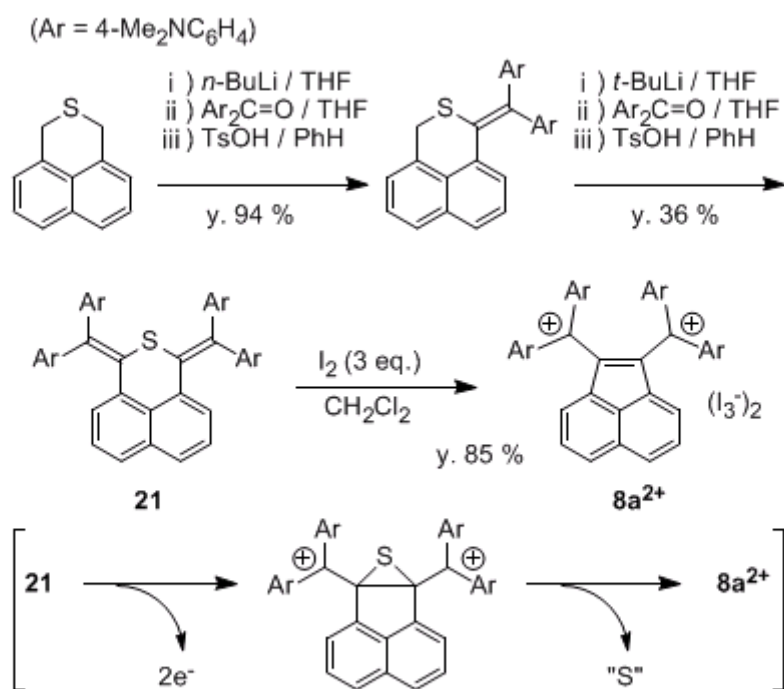


Scheme 14 Reductive generation of highly hindered dibenzoperylene **5**

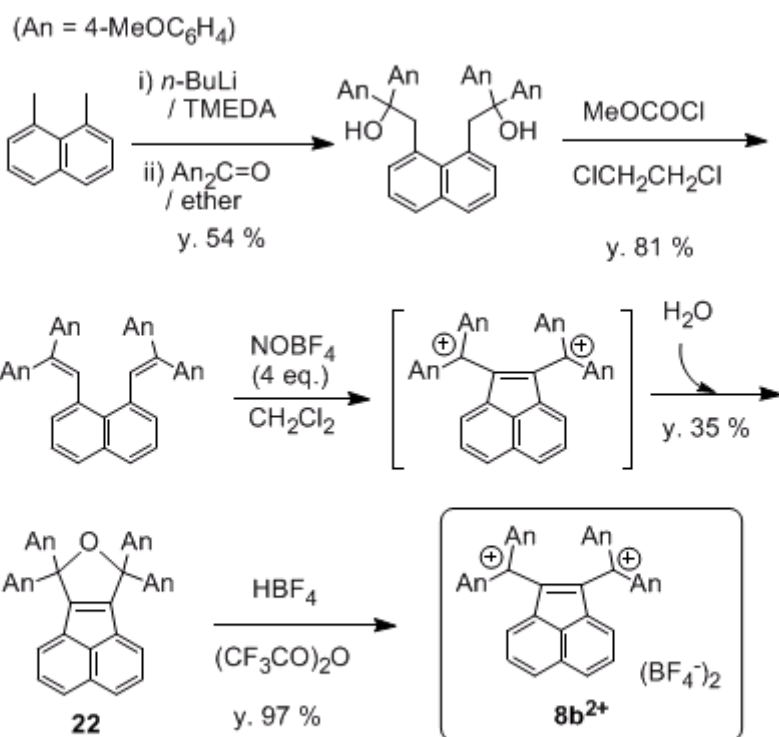


Scheme 15 Oxidative cyclization of 1,1-biphenanthryl **19** to precursor dication **6²⁺**

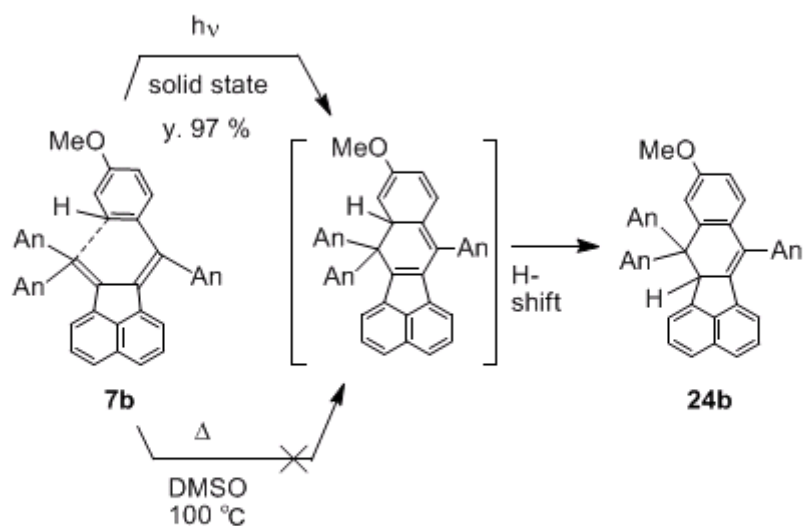




Scheme 19 Preparation of **8a²⁺** by oxidative desulfurization

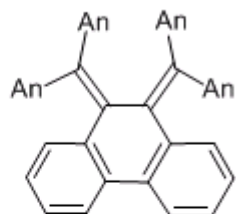


Scheme 20 Preparation of dication **8b²⁺** by oxidative cyclization



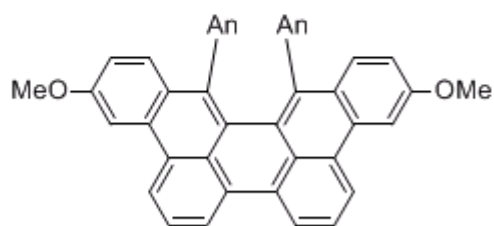
Scheme 21 Controllable electrocyclicization of acenaphthenequinodimethane **7b** to **24b**

Formula 1

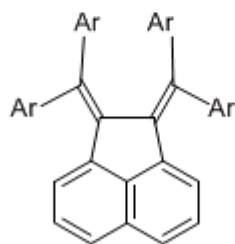


(An = 4-MeOC₆H₄)

3



5



7a: Ar = 4-Me₂NC₆H₄
7b: Ar = 4-MeOC₆H₄

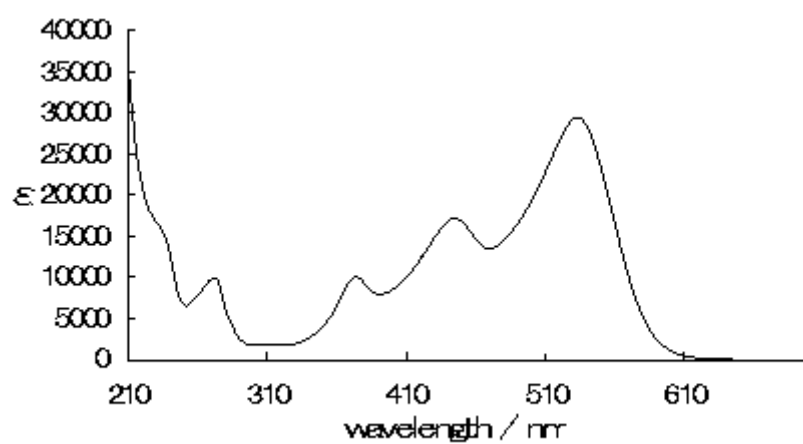


Fig. 1 UV-Vis spectrum of $2^{2+}(\text{BF}_4)_2$ in MeCN

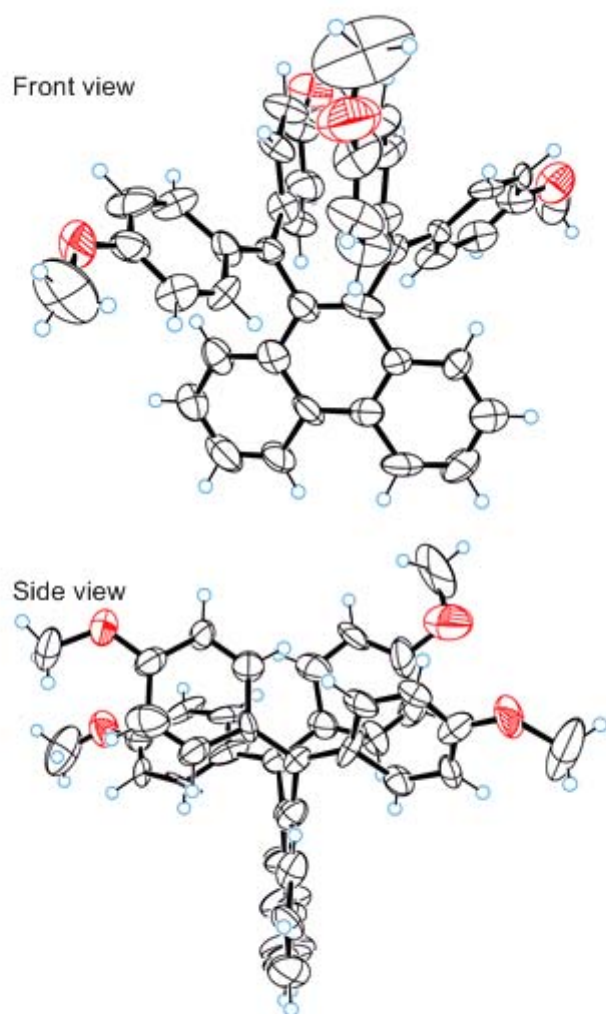


Fig. 2 Molecular structure of 4^{2+} obtained by X-ray analysis on I_3^- salt

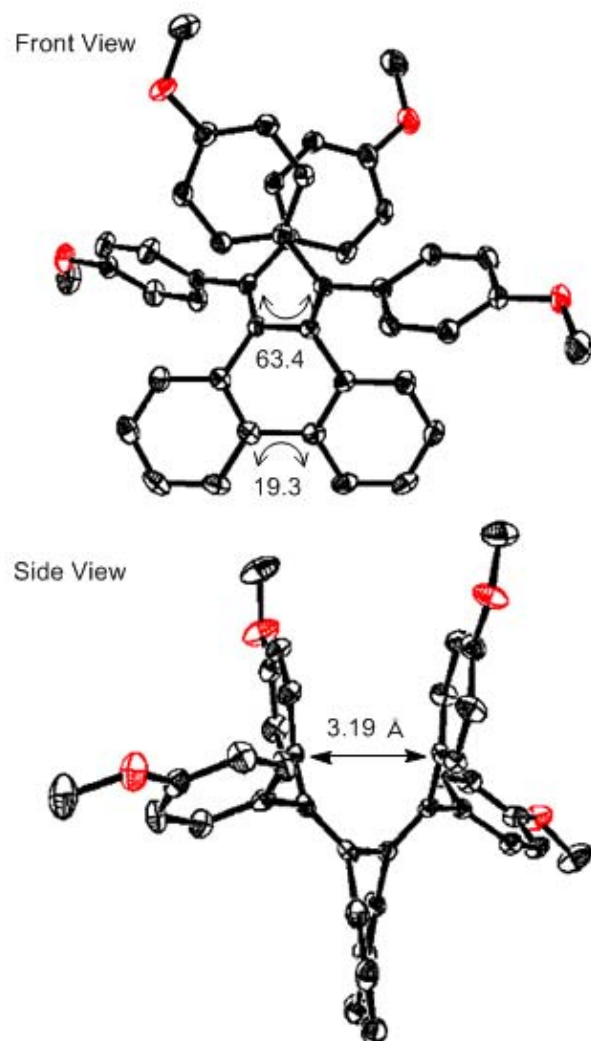


Fig. 3 Molecular structure of **3** determined by X-ray analysis at $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$

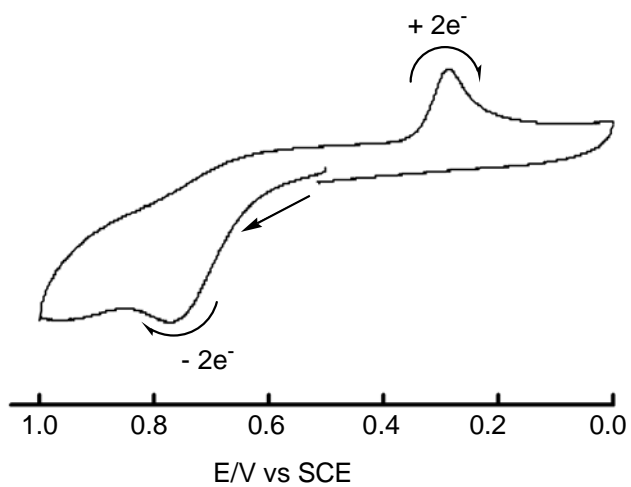


Fig. 4 Cyclic voltammogram of **3** (E/V vs SCE) measured in MeCN containing 0.1 mol dm⁻³ Et₄NClO₄ (scan rate 100 mV s⁻¹).

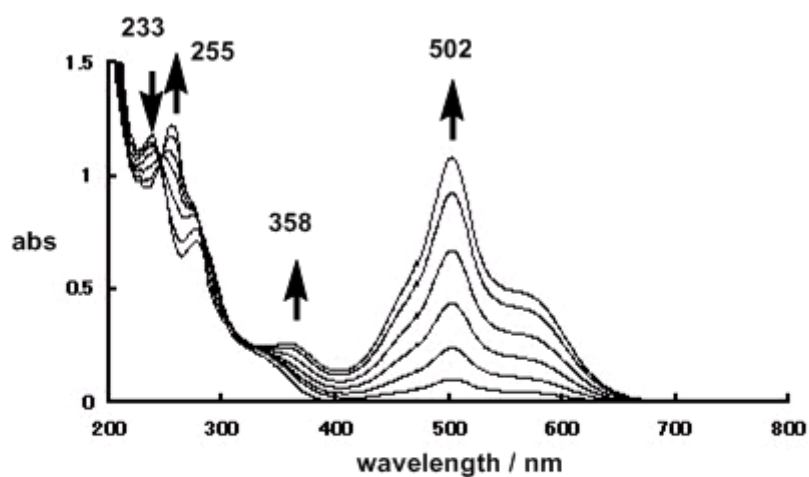


Fig. 5 Changes in UV-vis spectra of **3** (3.5 mL, 1.6×10^{-5} mol dm^{-3} in MeCN) upon constant-current electrochemical oxidation ($28 \mu\text{A}$ at 5 min interval). $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.05 mol dm^{-3}) was used as an electrolyte.

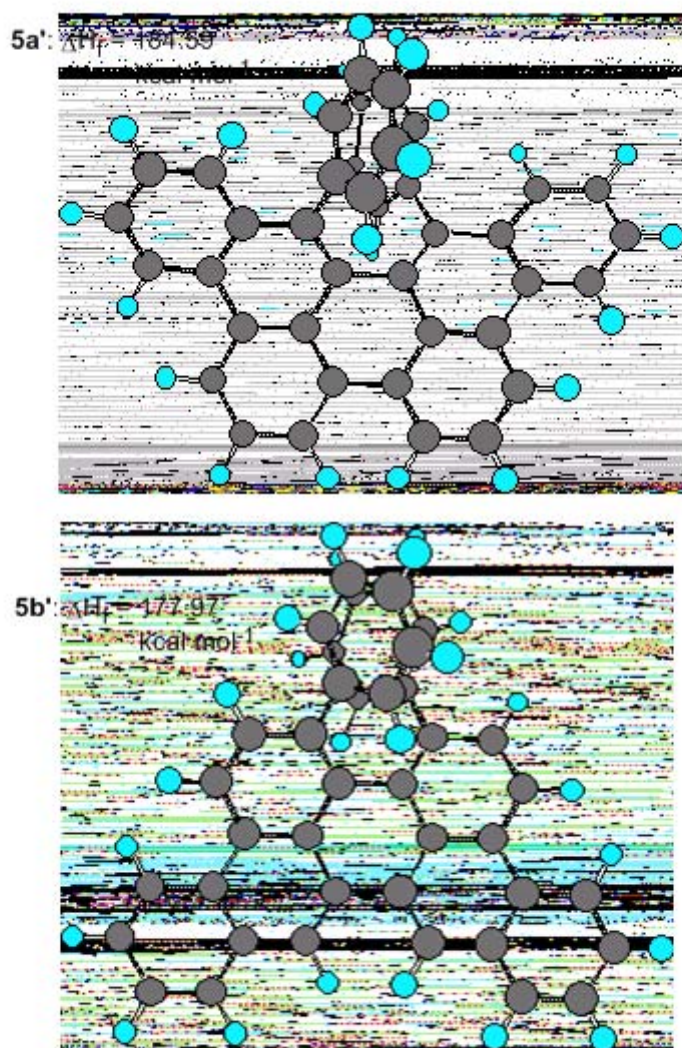


Fig. 6 PM3-optimized structures for isomeric dibenzoperylene derivatives of **5a'** and **5b'**

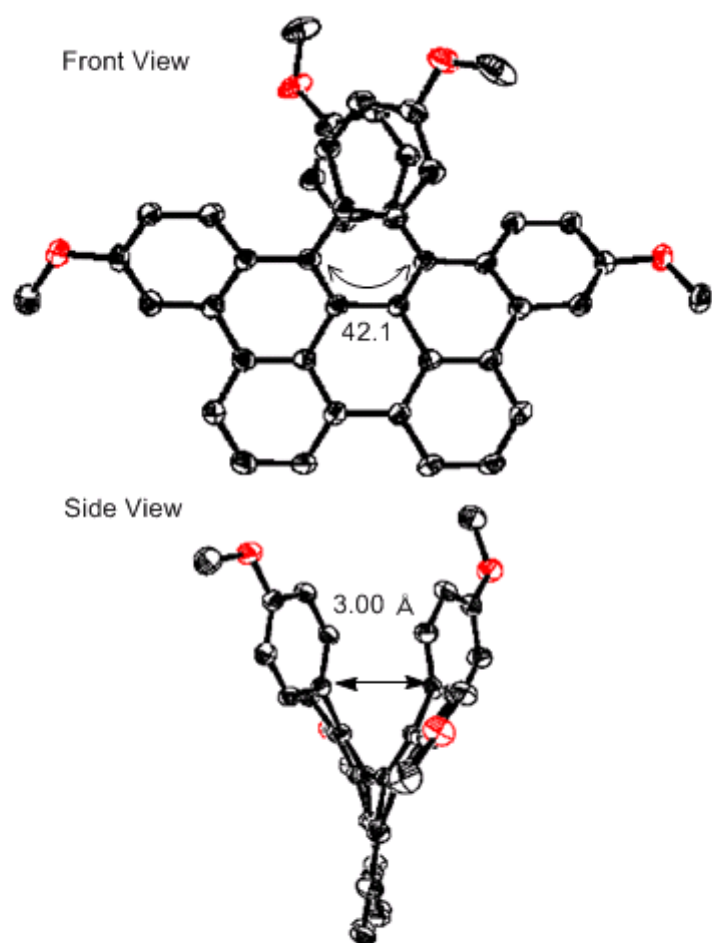


Fig. 7 Molecular structure of **5** determined by X-ray analysis at -120°C

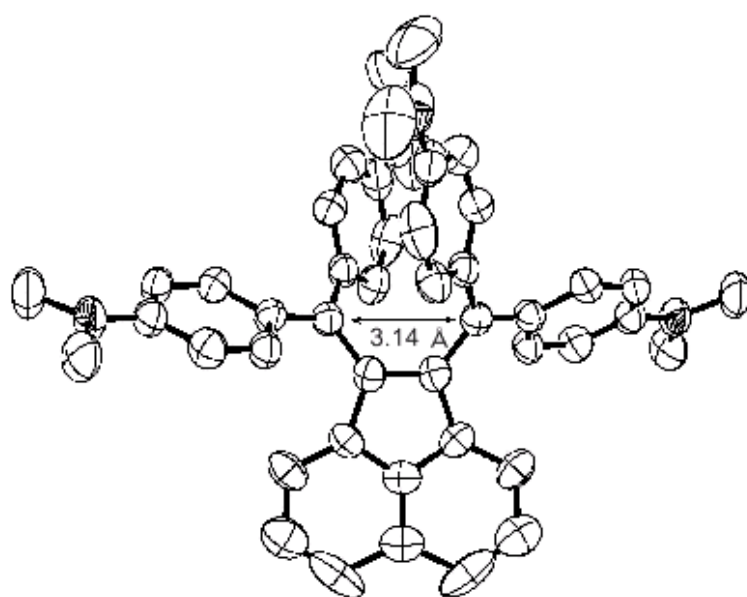


Fig. 8 Molecular structure of $8a^{2+}$ determined by X-ray analysis on I_3^- salt

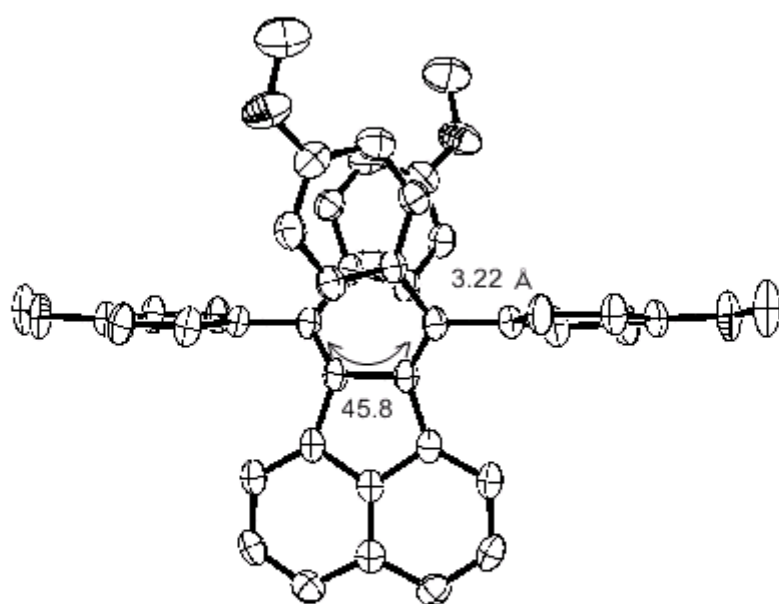


Fig.9 Molecular structure of **7b** determined by X-ray analysis at -120°C

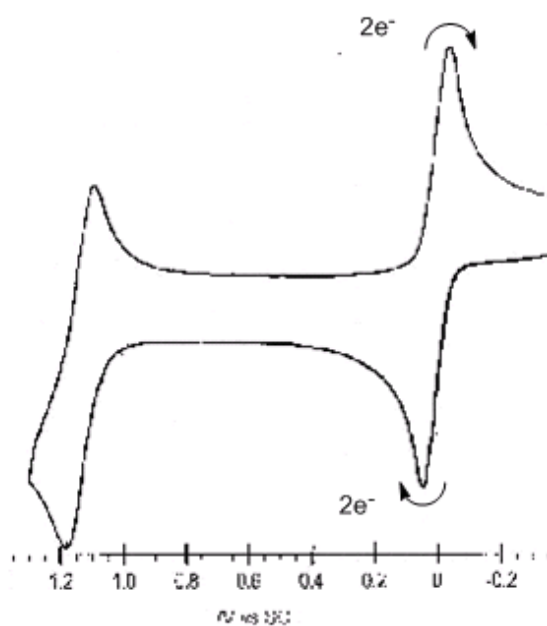


Fig. 10 Cyclic voltammogram of **7a** (E/V vs SCE) measured in CH_2Cl_2 containing 0.1 mol dm^{-3} $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (scan rate 100 mV s^{-1}). A pair of peaks at $+1.13\text{V}$ are assigned to the oxidative process of $[(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{C}^+]$ moieties in $\mathbf{8a}^{2+}$ to give $\mathbf{8a}^{4+}$.

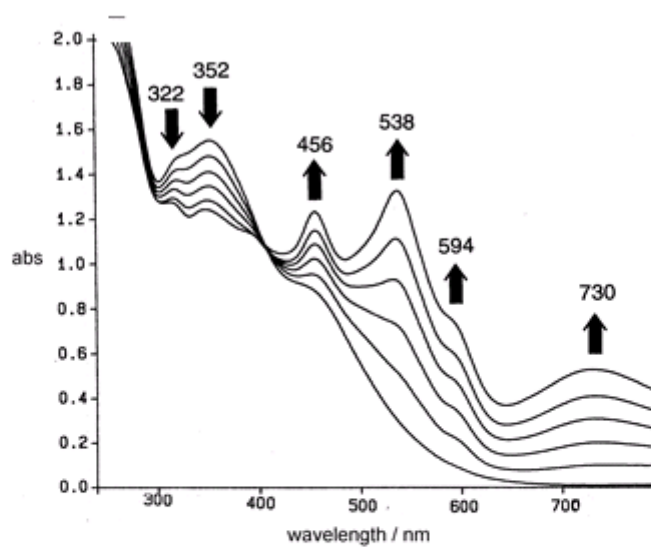


Fig. 11 Changes in UV-Vis spectra of **7a** (3.5 mL, 7.6×10^{-5} mol dm⁻³ in CH₂Cl₂) upon constant-current electrochemical oxidation (30 μ A at 1 min interval). *n*-Bu₄NBF₄ (0.05 mol dm⁻³) was used as an electrolyte.