キノノイド構造を有する拡張環状 交差共役系の化学

高 橋 か ず 子*

Chemistry of Cyclic Cross-conjugated System Extended by Quinonoid Structure.

Kazuko TAKAHASHI

One of the recent advances in the field of non-benzenoid aromatics would be the chemistry of the extended cyclic cross-conjugated compounds derived by insertion of more complex conjugated π -electron system instead of the exo-double bond in fulvene-, fulvalene-, annulene-, and oxocarbon-systems. Many physical and chemical properties of remarkable interest have been developed in these newly designed cross-conjugated variations. The present review deals with the chemistry of quinarenes, quinarenones, quinocarbons, and their hetero analogs which are the extended cyclic cross-conjugated π -electron systems comprising one or more quinonoid structures. The fundamental insights mentioned here would provide helpful suggestions for the molecular design of organic dyes, highly polarized compounds, electron acceptors or electron donors having a bright prospect of developing the new field of application to the optoelectronics, organic super conductors, and so on.

1. はじめに

A および B の一般式で示される環状交差共役系化合物においては環状 π 電子系の種類を変えることにより 1

～6 のような炭素骨格をもつ化合物がデザインされる。これらの母体化合物や誘導体は既に合成され、物性が明らかにされている¹⁾。近年 A のような二つの環状 π 電子系の間を一つの環外二重結合で結合したのではなく、二つの環状 π 電子系をもっと複雑な共役系で結びつ

けた化合物、例えばキノノイド環、共役ポリエン鎖、クムレン鎖等で結びつけた C, D, E のような化合物が登場して来た。B についても X と炭素環の間をキノノイド環、共役ポリエン環、クムレン鎖等で結びつけた化合物が登場して来た。環状交差共役系の化学は複数の π 電子系の相互作用によって発現する物性を調べるものであるが、C, D, E のような拡張型共役系を考慮することによって共役系の組み合わせ方にも一段と多様性が増し、多くの同族体を系統的に分子設計することが可能となった。その結果さまざまな物性を示す化合物が開発されつつある。特に最近注目されている導電性有機化合物や光

* 東北大学理学部化学第二学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University ()

電導現象に関連した有機色素や有機非線形光学材料として優れた機能をもつ π 電子系の開発が望まれているが、このような応用志向と呼応しつつ今後ますますこの系統の化合物への関心が高まるものと思われる。本稿では著者らの研究を含めて最近の報告の中から特にキノノイド環の導入により π 電子系が拡張された環状交差共役系化合物の研究を紹介しながら、化学構造と物性の相関を考察することにする。

2. キナレン系化合物

フルベン類, 1, 2, 3 およびフルバレン類, 4, 5, 6 等において環外二重結合の代わりに6員環キノノイド構造を導入すると7~12等の炭素骨格へと導くことが

出来る。これらの化合物はキノノイド構造をもつ広い意味での芳香族炭化水素であるからキノン型の arene [アレーン] という意味で“キナレン” (“Quinarene”) と総称することが提案されている²⁾。環の大きさを数字で示し、例えば12は[5.6.7]キナレンと呼ぶ。なお7, 8, 9に見られるようなエキソメチレンは1員環と数えて、例えば9は[1.6.7]キナレンと呼ぶ²⁾。位置番号は9, 12に示した通りである。

2.1. [3.6.5]-および[5.6.7]-キナレン類 [3.6.5]キナレン10自身は未だ合成されていないが誘導体15は次のように合成されている³⁾。*p*-プロモトランにフェニルカルベンを反応させて4-(ジフェニルシクロプロペニル)プロモベンゼンとし、これをマグネシウム臭化物に変えたのち、ジフェニルシクロペンテノンとのグリニャール反応を行い、生成物を脱水すると13が得られる。13をそのまま、脱水素して10のテトラフェニル置換体に導くことは不成功であるが、5員環にシアノ基を導

入して14としたのちトリチル塩で処理すると空气中で安定な赤黒色の結晶として1,4-ジシアノ-2,3,7,8-テトラフェニル[3.6.5]キナレン(15)が単離される。15は溶液状態でも安定である。15の電子スペクトルにおける最長波長部の吸収極大は溶媒の極性が増すに従って

短波長シフトをし、そのシフト値 $\Delta\lambda$ は17⁴⁾や18⁵⁾の $\Delta\lambda$ に比べて8倍から9倍大きい(表1)。このような現象は15が極性溶媒中で著しく安定化するためであり、従って15における15bの寄与が極めて大きいことが判かる。また15の3員環に付いたフェニル基の¹H NMR ケミカルシフトは17のフェニル基プロトンに比べてさらに低磁場であることから15は基底状態で17より一層著しい分極構造をとっていることが判かる。15は水と反応して16を与える。15は二色性(dichroism)を示す。

母体12の合成⁶⁾やフェニル誘導体⁷⁾の合成の試みは不成功だったが次のような誘導体が知られている。4-シクロヘプタトリエニルプロモベンゼンにマグネシウム

Table 1 Solvent effect on the 1st excitation bands of 15, 17, and 18. $\lambda_{\max}$, nm.

Solvent	15	18	17
Benzene	—	358	379
Bromobenzene	632	—	—
Acetone	564	—	—
Acetonitrile	540	347	371
$\Delta\lambda$	-92	-11	-8

Table 2 Solvent effect on the 1st excitation bands of 20, 21, and 22. $\lambda_{\max}$, nm.

Solvent	20	21	22
Bromobenzene	934	—	—
(CHCl ₃) ₂	908	667	—
Acetone	733	577	490
Acetonitrile	687	552	494
DMSO	672	534	—
$\Delta \lambda$ (MeCN–Me ₂ CO)	–46	–25	–4

を作用させて得られるグリニャール試薬とジフェニルシクロペンテノンやメチルシクロペンテノンとの反応から出発して 15 の場合とほぼ同様な経路を辿ると空气中で安定な濃青色結晶としてそれぞれ 20⁸⁾ や 21⁹⁾ が単離される。20 も 21 も溶媒の極性が増すに従って電子スペクトルの最長波長部の吸収が短波長シフトし、アセトニトリルとアセトンの間のシフト値 $\Delta \lambda$ をみると 20 は 22¹⁰⁾ の $\Delta \lambda$ より約 10 倍大きい。また 20 はプロモベンゼン中で 934 nm に強い吸収極大を示すが、この吸収は DMSO 中では 672 nm にシフトし、この差は実に 262 nm にも達している。また ¹H NMR において、キノノイド環のアニソトロピー効果を受けない H-3,4 のケミカ

ルシフトをみると 20 (8.89 ppm) は 22¹⁰⁾ (7.68 ppm) より 1.2 ppm, また 21 (9.17 ppm) は 23¹⁰⁾ (8.46 ppm) より 0.71 ppm 程、それぞれ低磁場シフトをしている。これらの事実はカリセン (17, 18) やセスキフルバレン (22, 23) のような混合フルバレンに *p*-キノノイドを挿入して 15 や 20 にすると基底状態の極性が著しく増大することを示している。これは極性構造 15b, 20b, および 21b においてキノノイド環がベンゼノイドの 6 π 系をとり、極性構造が大きく安定化するため、共鳴混成体における極性構造の寄与が著しく増すためと説明される。

クムレン構造が挿入された 24 の電子スペクトルにおいて最長波長部の吸収極大の溶媒効果、 $\Delta \lambda$ 値はベンゼンとメタノールの間で 32 nm であり、25 の相当する $\Delta \lambda$ 値 (25 nm) より大きい¹¹⁾。このことはクムレン構造

の挿入によっても極性が増大することを示している。

両末端の環状 π 電子系に極性構造を安定化するような置換基がある場合とそれが無い場合とを比べると挿入基の効果にも多少差はあるが、共役ポリエン鎖を挿入した場合はベンゾキノノイド環のような著しい極性の増大はみられない。例えば 26¹²⁾ および 27¹³⁾ の電子スペクトルの最長波長部の吸収極大はセスキフルバレン 6^{14, 12a)} よりそれぞれ 30 および 60 nm 程、長波長に現われるが、¹H NMR における H-3,4 のケミカルシフトは 6 (6.0 ~ 6.5 ppm) よりも 26 (5.42 ppm) や 27 (5.78 ~ 5.76 ppm) の方が高磁場であり、極性は減少している。28 の H-3,4 は 29 のそれより 0.42 ppm 程高磁場である¹⁵⁾。26 や 27 は低温では *s*-トランス構造をとっているが温度の上昇に伴い *s*-シス構造との間の平衡が始まり、26 は容易に共旋的 (conrotatory) に 14 π 電子環化反応をする。

27 では 16 π 電子環化反応は認められない。

ジメチル体 30 ではメチル基の立体障害のために平面性がぐずれ分子がねじれる¹⁶⁾。30 では両末端環の間のねじれ角は少なくとも 57 ~ 60° に及んでいる。31 や 32 もナフタレン環のペリ位プロトンとの立体障害によりツイスト構造をとっている¹⁷⁾。これらツイスト型化

合物においては分極の度合はますます強まり、H-3,4の ^1H NMR ケミカルシフトは低磁場 (9.20 ppm) に現われ、アリールトロピリウムイオンのケミカルシフトとほぼ等しい。このような著しい分極にもかかわらず、分子

間でアニオン部とカチオン部とが反応して共有結合を形成してしまわないのはこれらの両イオン部が著しく安定なためである。しかし 2.2. で述べる [1.6.7] キナレン (9) 系では分子間で両イオン中心が互に反応して共有結合型化合物を生成する場合がある。また生成した共有結合が極性溶媒中でヘテロリシスし、共有結合型化合物と双極性化合物とが平衡状態にあるという特異な現象が見出されている。

2.2. [1.6.7]-(9)および[1.6.3]-(7)キナレン類カルボカチオン種とカルバニオン種を同一溶媒中に溶解すれば直接無触媒で互に反応してより安定な共有結合性分子を形成するが、電荷の非局在化等により充分に安定化しているある種のカルボカチオンとカルバニオンでは共有結合分子で存在するよりもむしろイオン種として存在する方が安定であり、見かけ上、両イオン種は互に反応せず有機塩となりイオン対をなして存在することもあり得る。また両イオン種と共有結合分子との安定性に著しい差がない場合は共有結合形成反応とその結合がヘテロリシスする反応とが平衡状態で釣り合うこともありうる。そのような場合、溶媒の極性や溶液の温度等の変化に伴い、平衡がイオン種側に傾いたり、共有結合側に傾いたりするであろう。以下に述べるようなシクロプロベニウムイオン誘導体やトロピリウムイオン誘導体と安定なカルバニオンとの間ではこのような現象が実際に観察されている。

[1.6.7] キナレン誘導体 **34** は *p*-シクロヘプタトリエンルフェニルマロンニトリルをトリチル塩と処理して生じる **33** を炭酸水素ナトリウムで中和すると濃青色の色素として得られる¹⁸⁾。**34** の電子スペクトルはアセトニトリル中で 668 nm に、クロロホルム中で 640 nm に強い吸収を示す。**34** は基底状態において **34a** の寄与が支配的であるにもかかわらず、酸やアルカリと反応して **33** や **35** を与える。このことは溶液中で **34** が **34'** のようなツイスト型双極分子と平衡状態にあることを示して

いる¹⁹⁾。更に **34'** は共有結合分子 **36** と平衡状態にあり、溶媒が無極性溶媒になったり、溶液の温度が下がったりすると平衡は **36** 側に移行し、**36** が無色の結晶として単

離される。この無色の結晶を極性の高い溶媒に溶解すると無触媒で極めて容易に C-C 結合がヘテロリシスして **34'** 側に移行し、濃青色溶液を与える¹⁸⁾。このような現象は結合の歪みや混成変化を受けていない単純な σ 結合が無触媒でヘテロリシスする例として極めて興味深いものである。ごく最近、このような弱い C-C 結合のヘテロリシックな解離平衡に関する詳細な研究が **37** や **38** の系で報告されている²⁰⁾。これらの系におけるヘテロ

リシスの自由エネルギー ΔG_{het} は溶媒の誘電率の逆数と直線関係にある。またヘテロリシスで生成するカルボカチオン種の安定性 (硫酸中での pK_{R^+}) とカルバニオン種の安定性 (DMSO 中での pK_{a}) とヘテロリシスする σ 結合の結合エネルギー ΔH_{het} との間には (式 1) の関係があることも指摘されている²¹⁾。

$$\Delta H_{\text{het}} = 11.98 - 1.178pK_{\text{R}^+} + 1.176pK_{\text{a}} \cdots (1)$$

さらにシアノ基等のヘテロ原子を含まい純炭化水素

系として **39** と **40** との間では $C_{48}H_{51}^+ C_{67}H_{39}^-$ の組成の炭化水素塩が形成され、安定な緑色結晶として単離されている²²⁾。

34 の *p*-ベンゾキノノイド環がヘテロ 5 員環に置き代った **41** は **34'** に相当するツイスト型双極性分子になりにくく、**41** 自身が安定な結晶として単離される¹⁹⁾。

また [1.6.3] キナレン誘導体 **43** はフェニルマロンニトリルと 1,2-ジフェニル-3-エトキシシクロプロペニウムイオンとの反応で生成する **42** を酸と処理すると得られるが²³⁾、基底状態において **43b** の寄与が大きい分子である。

2.3. [7.8.7] キナレン (**47**) 8-オキソヘプタフルベン **44** とジオン **45** の反応で得られる **46** のベンゼン溶液を 140°C に加熱すると空气中で不安定な赤褐色油状物として [7.8.7] キナレン **47** が生成する²⁴⁾。 **47** の電子スペクトルは **46** よりも 20 nm 程短波長であり、8 員環は平面構造をとっていない可能性が強い。

3. キナレン系化合物

シクロプロペノン **48** および、トロポン **50** は電気陰性度の高い酸素原子上に負電荷が誘起されると炭素環はそれぞれ 2π 、および 6π 電子構造の共鳴寄与をとるので高い極性を示すことが予想されるが、実際には両者の極性構造の寄与の程度には大きな差がみられる。**48** においては **48b** の寄与が大きい²⁵⁾ **50** はポリエノンの性質が支配的であり²⁶⁾、以下に述べるように **50b** の寄与はわずかであると考えられる。これらアヌレノンにおける極性は酸素原子の誘起効果と酸素原子と炭素環の間の共役効果の総和によって発現しているので、**48** と **50** の相異は誘起効果によるものか、共役効果による

ものかを見かけ上の性質から判断することは難しい。もしも酸素原子と炭素環の間の環外二重結合を長い共役系で置きかえれば双極中心が遠ざかるので誘起効果は弱まり主として共役効果に基づいた物性が現われるであろう。また長い共役系を導入すると π 電子系が拡大されるので母体アヌレノン自身には見られない新しい物性が発現するであろう。このような観点でアヌレノンの環外二重結合を長い共役系に置きかえた化合物が合成され、共役効果を始め、種々の基礎物性が調べられている。

3.1. ヘテロ原子を含む [3.5] および [5.7] キナレン類 **48** や **50** の酸素原子と奇数員環の間にトリエン鎖を導入し、さらに **49** や **51** のように架橋基で両端を結びつけば分子の骨格が固定し、平面性が保たれると思われる。このような考えで **52**、**55**、および **58** からそれぞれ **53**²⁷⁾、**56**²⁸⁾、および **60**²⁹⁾ が合成された。**57** は重合し易く、安定性に欠けるが¹³⁾、**53**、**56**、**60** は空气中および溶媒中で安定である。**53** の 3 員環に置換したフェニル基の 1H および ^{13}C NMR ケミカルシフトは **54** のそれらよりわずかながら低磁場であり、**53** の 3 員環の陽電荷密度は **54** のそれよりも高いことを示している。これに反して **56** や **60** の 7 員環の 1H (H-2 ~ 5) および ^{13}C (C-2 ~ 5) NMR ケミカルシフトは **50** の相当するプロトンや炭素のケミカルシフトより高磁場であ

り、**56** や **60** は **50** よりもより一層ポリオレフィンのようなものである。**53** の双極子能率の実測値は 8.94D である。この値は **54** より 3.86D 程、また **61** より 3.78D 程大きい。これに反して **56** および **60** の双極子能率の実測値はそれぞれ 5.90D および 5.56D であり、**50** よりそれぞれ 1.6D および 1.26D 程増大しているのみである。**53**、**56**、および **60** について CNDO/2 計算で求めた双極子能率はこれらの実測値をよく再現している。またその

CNDO/2 計算で求めた電荷密度の比較からも 54 の酸素原子が遠ざかった 53 では 53b の寄与が大きい, 50 の酸素原子が遠ざかった 56 や 60 では 56b や 60b の寄

与はごくわずかであることがうかがえる。即ちジフェニルシクロプロベニリデン残基は酸素原子と強く共役するのに対し、シクロヘプタトリエニリデン残基は酸素原子とごく弱く共役することが実験的に証明された。このことは以下に述べる電子スペクトルにおける分子内 C-T 吸収の吸収強度からも裏付けられる。53 の電子スペクトルでは 400 nm 付近の強い吸収極大の他に 500 nm 付近に中心をもち、600 nm にまで及ぶ広い吸収 (E_1 band) が強く現われる²⁷⁾。56 や 60 においても同様な広い吸収が長波長部に現われるが吸収強度は 53 より弱い。これらの吸収は MCD スペクトルにおいてファラデー B 項がいずれも負のサインであり³⁰⁾、CNDO/S 法や PPP-CI 法との対照や遷移にあずかる軌道の性質からこれらの吸収は酸素原子とヘテロ 5 員環を電子供与体とし、ジフェニルシクロプロベニウムイオン、あるいはトロピリウムイオンの縮重した LUMO の片方の軌道を受容体とする分子内 C-T 吸収であることが判かり、前述の吸収強度の差から酸素原子と 3 員環の共役効果は酸素原子と 7 員環の共役効果よりもかなり大きいことが判かる。50 はポリエノンであると考えられたこともあったが²⁶⁾、56 や 60 において弱いながらもはっきりとした分子内 C-T 吸収が現われることは母体 50 が完全なポリエノンではなく、弱いながらも双極構造 50b の寄与による共鳴安定化効果を持った化合物であることを示すものである²⁹⁾。

3.2. [3. 6]-および[6. 7]-キナレノン類 2.1. でベンゾキノノイド環を挿入すると基底状態の極性が著しく増大する例を述べたが、ジフェニルシクロプロベニ

54 やトロポン 50 のベンゾローグである [3. 6] キナレノン 63 や [6. 7] キナレノン 66 ではどのような性質が見られるであろうか。63³¹⁾ や 66³²⁾ およびその誘導体³³⁾ は拡張型環状交差共役系化合物の中でも最も古くから研究され、拡張環状交差共役系の原点であるにもかかわらず取り扱い難いため不確実な点が多かったが、最近 63 と 66 の正確な物性が報告された^{34, 35)}。62 をジクロロメタン中、 $1 \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 濃度に溶かした溶液を脱気下、 -40°C で当モルのジイソプロピルエチルアミンで中和すると 63 が明るい橙色溶液として生成する。しかし 63 はこの溶液中で 63^{*} を経由して 64 との平衡混合物として存在しており、この溶液の ^1H NMR スペクトルでは 63 と 64 のシグナルが区別して観察され

る。3 員環に置換したフェニル基の ^1H NMR ケミカルシフトを比べると 63 は 54 より 0.32 ~ 0.22 ppm, 68 より 0.76 ~ 0.61 ppm 低磁場であり、むしろ 62 に近い値である。即ち 63 では 63b の寄与が著しく、54 の π 電子系に p -ベンゾキノノイドを導入すると著しく電荷分離が促進されることが判かる³⁴⁾。65 からほぼ同様に 66 が合成されるが、66 も溶液中で 67 と平衡状態

で存在する³⁵⁾。66の7員環プロトン(H-2~5)の¹H NMR ケミカルシフトは6.98 ppmでありトロポン50のそれ(7.00 ppm)に近い。またクルル体69や70のH-2~5のケミカルシフトも66や50のそれと殆んど変わらず、メトキシ体71や72では66や50より高磁場シフトする³⁵⁾。即ちトロポンにベンゾキノノイドを導入

しても電荷分離は特に促進されない。過去の研究においてこれらの〔6.7〕キナレノン類は双極構造の寄与が著しい化合物であると報告されたこともあったが^{33c)}、最近上記のように修正された。CNDO/2計算で求められた電荷密度(図1)を見るとフェノキシクロモホア上に分布している電荷の合計は63(-0.33e)の方が66(-0.21e)よりはるかに大きい。また63や66においても53や

Fig. 1
Total charge densities of 63 and 66.

60に見られた分子内C-T吸収が600 nm付近に現われるが、このC-T遷移の過程(図2)でフェノキシクロモホアから3員環または7員環に流れる電荷量は正味で63の方が66より多い³⁵⁾。このように酸素原子と3員環の組み合わせと酸素原子と7員環の組み合わせを比較すると電子供与能力も電子受容能力も3員環の方が7員環より強く、前者の組み合わせにおいて著しい共鳴安定化効果が発現することが証明された。

63も66も共にそれぞれ溶液中でオリゴマー64や67

と共存しているが、これは63も66も共に著しく分極した化合物であるために分子間で反応してオリゴマーを

Fig. 2 The 2p π AO coefficients in the MO's responsible for E1 transition of 63.

与えるのであると考えられがちであるが、このような動力学的性質とそれぞれの基底状態の電子構造とは明確に区別して考察しなければならない。66の基底状態は66bの寄与に乏しいばかりでなく、オルト水素相互の立体障害のために分子の平面構造に歪みが加わっているので不安定である。それに反してツイスト構造66[‡]では全ての π 電子環が芳香族化し、オルト水素の立体障害が除かれる。従って66の7員環と6員環の間の二重結合は容易に回転しやすく、回転によって一挙に分極しやすいため、高いpolarizabilityを示すのである。事実70および71の回転障壁はそれぞれ13.4 kcal mol⁻¹および14.0 kcal mol⁻¹と測定され³⁵⁾、これは炭素、炭素二重結合の回転障壁としては極めて低い値である。平衡混合物中におけるモノマーの割合は63の場合の方が66の場合より多い。これはモノマーとオリゴマーの間のポテンシャルエネルギーバランスにおいて63と64の平衡の方が66と67の平衡の場合よりもモノマーが相対的に安定であることを示しており、63の共鳴安定化効果が66に比べて大きいことを示唆している。酸素原子の α 位に1個の置換基を持つ70と71は低温ではオリゴマーを与えるが0°C以上ではモノマーとして存在し、

α 位に 2 個置換基を持つ 69 と 72^{33a)} は低温でもオリゴマーを与えず結晶として単離できる。75 の双極子能率の実測値は 9.4D である^{33e)}。73^{33d)}、74³⁶⁾ および 66 のジベンゾ体^{33d)} も単離されている。

1,6-メタノ[10]アヌレンの C-1,6 位の渡環効果と酸素原子—3 員環の共役効果とが協奏する π 電子系である 76 では基底状態で 76b の寄与が大きい³⁷⁾、両者が協奏せず、渡環効果が発現すればする程酸素原子—3 員環の共役効果が阻害される 77 の系では 77b における渡環効果が避け難いため基底状態における 77b の寄与は小さいものとなる³⁸⁾。

[5.6] キナレノン 78 や 79 は深紫色の結晶として単離され³⁹⁾、カルボニル基への 1,2 付加やキノンメチドへの 1,6 付加反応が見出されている。1,3-ジチオリデン構造を持つものとしては 80⁴⁰⁾、81⁴¹⁾ および 82⁴²⁾ 等が合成されている。82 も基底状態において双極構造の寄与が大きい。キノノイドメソイオン 83⁴³⁾ も合成されている。

4. キノカルボン類

前節までに述べた化合物は分子の長軸方向に沿ってキノノイド環が導入され、共役系が一方に延びたものであるが、2 個、3 個および 4 個のキノノイド環が二方、三方、および四方に向けて導入され、共役系が放射状に延びた π 電子系もある。

全ての炭素が酸化されているオキソカルボン類やそのジ-およびテトラアニオン 84—86 等の芳香族性についての一連の研究が 1970 年以前からなされていた⁴⁴⁾、これらの系にもキノノイド構造を導入して π 電子系を拡大しようとする意図から種々のポリキノシクロアルカン類が合成され、キノカルボン類と言う慣用名で呼ばれて

いる⁴⁵⁾。トリキノカルボン類としては 90、92、93 および 94 が合成されている。トリクロロシクロプロペニウ

ムイオンにトリエチルアミンの存在下、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールを作用させて得られる 87 にアルカリを作用させ、ジアニオン 88 としたのち、これに当モルのフ

ェリシアン化カリウムを作用させると安定なアニオンラジカル 89 が生成する。89 は強い ESR シグナルを示し、不対電子は 3 個のベンゼン環に完全に非局在化している。88 に 2 モル当量のフェリシアン化カリウムを作用させると安定な暗青色固体として 90 が生成する⁴⁶⁾。90 は電子スペクトルでベンゼン中 769 nm に最長波長部の吸収極大を示す。¹H NMR スペクトルにおいて 90 の *t*-ブチル基は 2 種類の非等価なシグナルとして現われるので 6 員環と 3 員環の間の環外二重結合を軸とする回転は NMR のタイムスケールより早くは起きていない。91 の酸化で生成する 92 はクロロホルム中、790 nm に強い吸収を示し、¹H NMR ではやはり 2 種の非等価な *t*-ブチル基によるシグナルを与える⁴⁷⁾。更に 93 や 94 のような同族体も合成されている⁴⁸⁾。90 と同様、92、93 および 94 はそれぞれ一電子還元により極めて安定なア

Table 3 Electronic spectral 1st excitation bands (nm, log ϵ) and reduction potentials (V, in CH_2Cl_2 vs. SCE) of polyquinocycloalkanes.

Compd.	λ_{max} , nm (log ϵ)	solvent	E_1^{red}	E_2^{red}
90	760 (4.71)	Benzene	+0.05	-0.33
92	790 (4.11)	Chloroform	+0.02	-0.27
93	830 (3.34)	Chloroform	+0.05	-0.27
94	850 (4.18)	Chloroform	+0.02	-0.28
96	660 (4.54)	Chloroform	0.00	-0.04
97	640sh (4.25)	Benzene	+0.30	-0.24
98	672 (4.60)	Benzene	+0.25	-0.14
Chloranil	—		0.00	-0.78
DDQ	—		+0.57	-0.32
100	595 (4.35)	c-Hexane	-0.18	-0.51

ニオンラジカルを与える。これは酸化型であるトリキノシクロプロパン類, **90**, **92**, **93** および **94** はキノノイド構造をとり芳香族の安定化を受けないのに対し, 還元型であるアニオンラジカル, 例えば **89** では芳香族の共鳴安定化された3通りの[3.6]キナレノン構造を介して不対電子が非局在化するためである。**90**, **92**, **93** のアニオンラジカルに比べて **94** のアニオンラジカルは平面性が悪い。**90**, **92** および **93** は強い酸化剤 (強い電子受容体) であり, ハイドロキノン酸化する。これらはウルスター型二段階酸化還元系であり, 表3に示したように **90**, **92**, **93** および **94** の第一還元電位 (E_1^{red}) は +0.05 ~ +0.02 V であり, 第二還元電位 (E_2^{red}) は -0.27 ~ -0.33 V であり, これらの値はクロラニル ($E_1^{\text{red}} = 0.0$ V, $E_2^{\text{red}} = -0.78$ V) の酸化力を超えるものである。

更にジシアノメチリデンやシクロペンタジエニリデンが導入された類縁体として **95**⁴⁹⁾, **96**⁴⁹⁾, **97**⁵⁰⁾ および

98⁵⁰⁾ が合成されている。表3よりこれらの E_1^{red} はクロラニルと DDQ の中間の値であり, E_2^{red} は DDQ よりも大きい値を示し, 強い酸化力を持つことを示している。

テトラキノシクロブタン **100** およびジキノシクロブタンジオン類 **105** と **109** は以下のようにして合成されている。**99** をトルエン中, 数日間還流すると安定な結晶として **100** が生成する⁵¹⁾。**100** の電子スペクトルは

90 とよく似ているが可視部の吸収は **90** より短波長である。**90** は平面性のよい分子であるが **100** は 36° のねじれ角でプロペラ型コンホメーションをとっている。**90** はハイドロキノン酸化するが **100** はそのような性質を示さず酸化力は弱い。しかし **100** もウルスター型二段階酸化還元系であり, **100** の一電子還元で生成するアニオンラジカル **101** はジアリールジキノシクロブタン構造を介して不対電子が4個のベンゼン環に非局在化しているため極めて安定なアニオンラジカル種である⁵²⁾。

103 に塩化アルミの存在下, 2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノールを作用させて得られる 104 を二酸化鉛で酸化すると、不安定な 105 が得られる⁵³⁾。105 もハイドロキノンに酸化する。106 に 4-リチオ-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェニルトリメチルシリルエーテルを作用させて得られる 107 をメタノリシスし、次いで加水分解して 108 を得、これをフェリシアン化カリウムで酸化すると 109 が生成する⁵³⁾。105 および 109 の一電子還元で生成するア

ニオンラジカルでは不対電子は三つの環に完全に非局在化している。108 は二色性(dichroism)を示し、THF 中で 534 nm ($\log \epsilon$ 5.17) に最長波長部の吸収極大を示す吸収スペクトルを与えるが固体状態では 595 nm から 670 nm に及ぶ広い反射スペクトルを示す。ガラス面上に 108 の薄膜をつくると赤色光を吸収し、緑色光を反射する。97 も二色性固体であり、その電子スペクトルはベンゼン溶液で 609 nm ($\log \epsilon$ 4.80) に吸収を示し、固体状態では 870 ~ 925 nm に及ぶ広い反射スペクトルを与える⁵⁰⁾。108 のフェノキシ酸素がジメチルアミノ基に置きかえられたスクワリリウム色素は IBM 社で開発された電子写真感光体の光キャリアー発生層として用いられている⁵⁴⁾。

5. キノノイド挿入型 TTF 類縁体

前節で述べたポリキノシクロアルカン類の場合は酸化型が電子親和力の大きいキノノイド構造からなり、還元型が芳香族的共鳴安定化の寄与を受けた系(ウルスター型電子受容体)であったが、本節では還元型がイオン化ポテンシャルの小さいキノノイド構造からなり、酸化型が芳香族的共鳴安定化の寄与を受けた系(バイツ型電子供与体)よりなる電子供与体について述べる。

TTF の環外二重結合をキノノイド構造で置きかえた 110 から一電子酸化が起きて生じるカチオンラジカル 111 や更に酸化されたジカチオン 112 では両末端基のみならず中央キノノイド環がベンゼン環に芳香族化す

る。このため 111 や 112 は大きく安定化するし、またジチオール環が遠く離れるため、ジカチオン状態 112 における分子内クーロン斥力も小さくなると期待される。このようなことから 110 は TTF の性能を凌ぐ電子供与体であろうと考えられ、110 の基本骨格を含むキノノイド挿入型 TTF が種々合成された。

p-キシレンクロリドより 5 段階の反応で得られる 113 をヨウ化リチウムで還元すると緑黒色のヨウ素錯体 114 が生成する。114 は鋭い ESR シグナルを示すことからイオンラジカル塩と中性の C-T 錯体との間の平衡状態にあると考えられる。114 の室温での比抵抗値 ρ は $8.5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ である⁵⁵⁾。112 のテトラメチル誘導体は TCNQ のアニオンラジカル 2 分子と紫黒色の錯体を形

成する。115の比抵抗値は $10^3 \Omega \text{cm}$ である⁵⁶⁾。

トルエン-3,4-ジチオールとテレフタルアルデヒドの縮合により得られる117に1モルのトリチル塩を作用させてモノカチオンとし、これをトリエチルアミンと処理すると118が生成する。118はDDQと1:1錯体を形成する。この錯体の室温における比抵抗値は $\rho_{\text{RT}} = 2.8 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ である⁵⁷⁾。116にmCPBAを作用させ119としたのち、これをDBNで処理して120に導き、0.01 mmHgで300°Cに加熱すると121が生成する。しかし121は溶液中で不安定であり、TCNQとの錯体形

成は認められない⁵⁸⁾。

117から118を得る場合と同様な方法により1,6-メタノ[10]アムレン環を含んだ122⁵⁹⁾や123⁶⁰⁾が合成されている。122はアセトニトリル中、+0.44 V (Ag/AgCl) に2電子一段階酸化還元波を示し、DDQとの間で組成の異なる数種の錯体を形成する。それら錯体の比抵抗値 ρ は $6.2 \times 10^6 \sim 20 \Omega \text{cm}$ であった。ヨウ素錯体124の比抵抗値は $10^5 \Omega \text{cm}$ である⁶¹⁾。125は121と異なり

極めて安定であり、一電子二段階の酸化還元系である⁶²⁾。現在までのところキノイド挿入型TTF類縁体を電子供与体としたC-T錯体の中で高電導性のものは見出されていないが、126⁶³⁾ ($E_1^{\text{ox}} = +0.20 \text{ V}$, $E_2^{\text{ox}} = +0.36 \text{ V}$, in CH_3CN , Ag/AgCl)はTCNQと高電導性錯体127を形成し、この錯体は低温で金属的性質を示すことが明らかにされている⁶⁴⁾。

分子が電荷移動錯体を形成する場合によっては電子供与体として、またある場合には電子受容体として作用するような両性の性質⁶⁵⁾を示すキノイドも知られている。130⁶⁶⁾の系ではシクロブテンキノンメチド型芳香族性でカチオンラジカル種131を安定化し、シクロブタジエン型反芳香族性で酸化型132を不安定化し、還元型128には[4]ラジアレン型非芳香族性を取り入れられている。この系は130を中心とした四段階酸化還元系である。セミキノン131の生成定数 $K_{\text{sem}} = 4.5 \times 10^9$ は非常に大きく、平衡は99.99%以上131に片寄っている。また131から132への酸化に要するエネルギー $E_2^{\text{ox}} - E_1^{\text{ox}} = 0.51 \text{ eV}$ は $11.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ に相当し、これは静電的効果を見ればシクロブタジエンの反芳香族性に由来する不安定化エネルギーに相当する。この値はBreslowが他の系から導いたシクロブタジエンの反芳香族性に基づく不安定化エネルギー $13 \sim 16 \text{ kcal mol}^{-1}$ とよい一致を示している。

6. おわりに

以上キノイド構造によって拡張された各種環状交差共役系について主な研究を紹介した。キノイド構造以外に共役ポリエン鎖、クムレン結合等で π 電子系が拡張された化合物についても更に深く触れるべきであったが紙面の都合で割愛した。

非ベンゼン系芳香族化合物の中には一見簡単に見えても極めて複雑な性質を示すものがあるが、新たな共役系を導入して π 電子系を拡大したり、多数の同族体を系統的に研究することにより、複雑な物性の中に含まれている本質的な特性を解析することが出来るし、更に求める物性を発現させるために π 電子系の設計を巧みに工夫することも出来るようになる。

近年ポリパラフェニレンやポリチオフェンのような π 共役型導電性有機ポリマーの開発や、電子供与体と電子受容体との π 電子錯体やラジカル塩である有機電導体、有機超電導体等の開発に多大な関心が寄せられている。更にまた光電導現象を利用した光ディスクメモリー媒体の記録材料および増感剤としての有機色素の開発も盛んである。また半導体レーザーの開発と相まって、非線形光学効果の大きい有機非線形光学材料としての機能が期待される著しく分極した π 電子系に対しても熱い視線が集まっている。有機 π 電子系ではピコ秒より高速の応答が可能であり、また種々の置換基を導入したり、分子骨格を変化させること等により優れた性能の発現が期待できるので無機材料や単結晶および無定形シリコン等で占められている従来の電子工学材料の分野を機能性有機 π 電子系がとって代わろうとするきざしがみられる。非ベンゼン系有機化合物はその活用のしかたによってはベンゼン系には見られない画期的な性能が期待出来る。本稿で取り上げた基礎研究はこのような応用志向に沿って有機分子の骨格や π 電子系を多様に変化させて優れた機能を追求する場合に多くの示唆を提供しており、このような分野は今後益々、周辺応用分野を含めて発展することが予想される。

(昭和61年3月6日受理)

文 献

- 1) 北原喜男, 浅尾豊信, 小田雅司, “新しい芳香族系の化学”(日本化学会編, 化学総説)東京大学出版会 No. 15, P. 82 (1977); 村田一郎, “理論有機化学(構造編)”(中川正澄編), P. 191 (1974); 吉田善一, 大沢映二, “芳香族性”化学モノグラフ 22 (化学同人), p. 75 (1971)
- 2) K. Takahashi, S. Takenaka, T. Nozoe, *Tetrahedron*, **30**, 2191 (1974)
- 3) K. Takahashi, F. Ishikawa, K. Takase, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4655
- 4) H. Prinzbach, E. Woishnik, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 2472 (1969)
- 5) E. D. Bergmann, I. Agranat, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1956**, 512
- 6) T. Niem, M. D. Raush, *J. Org. Chem.*, **42**, 275 (1977)
- 7) K. Takahashi, S. Takenaka, Y. Kikuchi, K. Takase, T. Nozue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2272 (1974)
- 8) K. Takahashi, K. Takase, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 245
- 9) K. Takahashi, I. Oikawa, K. Takase, *Chem. Lett.*, **1974**, 1215
- 10) K. Takahashi, unpublished work
- 11) 吉田善一, 荒木修喜, 生越久靖, 第11回非ベンゼン系芳香族化学討論会予稿集 P. 173 (1978)
- 12a) H. Babsh, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 645
- b) H. Bingmann, A. Beck, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, **114**, 1679 (1981)
- 13) O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe, H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, **117**, 2027 (1984)
- 14) M. Neuenschwander, W. K. Schenk, *Chimia*, **26**, 194 (1972)
- 15) S. Kuroda, M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.*, **1974**, 773
- 16) K. Takahashi, T. Sakae, K. Takase, *ibid.*, **1978**, 237
- 17) T. Sakae, K. Takahashi, K. Takase, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1979**, 889
- 18) K. Takahashi, N. Hirata, K. Takase, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 1285
- 19) K. Takahashi, K. Takase, T. Sakae, *Chem. Lett.*, **1980**, 1485
- 20) E. M. Arnett, E. B. Troughton, A. T. McPhail, K. E. Molter, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6172 (1983); E. B. Troughton, K. E. Molter, E. M. Arnett, *ibid.*, **106**, 6726 (1984); E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 339 (1985)
- 21) E. M. Arnett, B. Chawla, K. Molter, K. Amarnath, M. Healy, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5288 (1985)
- 22) K. Okamoto, T. Kitagawa, K. Takeuchi, K. Komatsu, K. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 173
- 23) R. Gompper, E. Kutter, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.*, **78**, 545 (1966); K. Eiglmeyer, Th. Eicher, *ibid.*, **80**, 798 (1968)
- 24) Y. Kitahara, M. Oda, H. Miyazaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 487 (1976)
- 25) R. C. Benson, W. H. Flygare, M. Oda, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2772 (1973); N. J. Fitzpatrick, M. O. Fanning, *J. Mol. Struct.*, **25**, 197 (1975)
- 26) D. J. Bertelli, T. G. Andrews, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*,

- 91, 5286 (1969)
- 27) K. Takahashi, K. Nishijima, K. Takase, S. Katagiri, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 205 (1983)
- 28) K. Takahashi, T. Sakae, K. Takase, *Chem. Lett.*, **1980**, 179
- 29) K. Takahashi, K. Nishijima, N. Makino, K. Takase, S. Katagiri, *ibid.*, **1982**, 1895
- 30) A. Tajiri, M. Hatano, K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 290 (1983)
- 31) A. S. Kende, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1882 (1963); B. Fohlisch, P. Burgle, *Liebigs Ann. Chem.*, **701**, 67 (1967)
- 32) C. Jutz, F. Voithenleitner, *Chem. Ber.*, **97**, 29 (1964); P. Bladon, P. L. Pauson, G. R. Procter, W. J. Rodger, *J. Chem. Soc., C*, **1966**, 926; T. Nozoe, *Japanese Patent*, 17674 (1964), *Chem. Abstr.*, **62**, 5234
- 33a) T. Nozoe, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1473 (1967)
- b) T. Nozoe, K. Takahashi, *ibid.*, **40**, 1480 (1967)
- c) J. J. Looker, *J. Org. Chem.*, **32**, 2941 (1967)
- d) B. Fohlisch, P. Burgle, D. Krokenberger, *Chem. Ber.*, **101**, 2717 (1968)
- e) B. Fohlisch, P. Burgle, D. Krokenberger, *ibid.*, **101**, 4004 (1968)
- 34) K. Takahashi, K. Ohnishi, K. Takase *Tetrahedron Lett.*, **25**, 73 (1984)
- 35) K. Takahashi, T. Nozoe, K. Takase, T. Kudo, *ibid.*, **25**, 77 (1984)
- 36) R. West, K. Kusuda, V. N. M. Rao, *Synthesis*, **1972**, 553
- 37) K. Takahashi, K. Ohnishi, K. Takase, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5685 (1984)
- 38) K. Takahashi, K. Ohnishi, K. Takase, *Chem. Lett.*, **1985**, 1447
- 39) H.-D. Becker, K. Gustafsson, *J. Org. Chem.*, **41**, 214 (1976)
- 40) K. Hirai, *Tetrahedron*, **27**, 4003 (1971)
- 41) J. Nakayama, N. Matsumaru, M. Hoshino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 565
- 42) R. Neidlein, H. Zeiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 1032 (1981)
- 43) 荒木修喜, 青山直充, 仏願保男, 第18回非ベンゼン系芳香族化学討論会予稿集 p.71 (1985)
- 44) R. West, J. Niu, "Nonbenzenoid Aromatics" Vol I, Ed. J. P. Snyder, P. 311, Academic Press, New York and London (1969)
- 45) L. A. Wendling, S. K. Koster, J. E. Murray, R. West, *J. Org. Chem.*, **42**, 1126 (1977)
- 46) R. West, D. C. Zecher, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 152 (1967); R. West, D. Zecher, *ibid.*, **92**, 155 (1970); R. West, D. Zecher, *ibid.*, **92**, 161 (1970)
- 47) J. L. Benham, R. West, J. A. T. Norman, *ibid.*, **102**, 5047 (1980)
- 48) J. L. Benham, R. West, *ibid.*, **102**, 5054 (1980)
- 49) D. E. Wellman, R. West, *ibid.*, **106**, 355 (1984)
- 50) K. Komatsu, R. West, D. Beyer, *ibid.*, **99**, 6290 (1977)
- 51) S. Koster, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 1380
- 52) S. K. Koster, R. West, *J. Org. Chem.*, **40**, 2300 (1975)
- 53) L. A. Wendling, S. K. Koster, J. E. Murray, R. West, *ibid.*, **42**, 1126 (1977)
- 54) P. J. Melz, R. B. Champ, L. S. Chang, C. Chiou, G. S. Keller, L. C. Licican, R. R. Neiman, M. D. Schattuck, W. J. Weiche, *Photogr. Sci. Eng.*, **21**, 73 (1977); V. B. Jipson, C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 105 (1981)
- 55) Y. Ueno, M. Bahry, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4607
- 56) J.-M. Fabre, E. Torreilles, L. Giral, *ibid.*, **1978**, 3703
- 57) Y. Ueno, A. Nakayama, M. Okawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 74
- 58) M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **43**, 82 (1978)
- 59) R. Neidlein, D. D.-T.-Viet, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, H.-P. Geserich, W. Ruppel, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 574 (1984)
- 60) R. Neidlein, H. Zeiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 204 (1980)
- 61) M. R. Bryce, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2403 (1984); *idem*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1985**, 1675
- 62) 高橋かず子, 柴田勝正, 高瀬嘉平, 日本化学会第49春季年会, 講演予稿集II, P. 761 (1984)
- 63) Z. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3469 (1983)
- 64) Z. Yoshida, H. Awaji, T. Sugimoto, *ibid.*, **25**, 4227 (1984); 御崎洋二, 梶田 徹, 淡路 弘, 杉本豊成, 吉田善一, 第18回非ベンゼン系芳香族化学討論会予稿集 P. 259 (1985)
- 65) S. Hunig, M. Horner, P. Schilling, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 556 (1975); K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1432 (1982)
- 66) M. Horner, S. Hunig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 410 (1977); M. Horner, S. Hunig, H.-U. Reizig, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 658