

## 含 7 員環非ベンゼン系キノン類およびキノノイド類の電子受容能力

### Electron Acceptability of Non-benzenoid Quinones and Quinonoid Compounds Containing a Seven-membered Ring

理学部基礎化学科 恒次 丈介, 佐藤 大

Faculty of Science, Department of Chemistry

Josuke TSUNETSUGU and Ohki SATO

The chemistry of quinone has traditionally been based on a six-membered ring system. Recent development of non-benzenoid aromatics opened the way to understanding of essential features of quinone system. This review describes electron acceptability, CT complexes and their conductivity of none-benzenoid quinones and quinonoid compounds containing a seven-membered ring.

#### 1. はじめに

非ベンゼン系芳香族化合物の化学は 1945 年頃から T. Nozoe(日), M. J. S. Dewar(英), K. Hafner(独), R. Breslow(米)等の多くの先覚者によって開拓された化学的にも理論的にも興味のある分野であり, 今日完全な“市民権”を得るに至っているが, この間約 50 年の歳月が経過している。

比較的簡単なベンゼン系芳香族炭化水素であるナフタレンやアントラセンは無色であるのに対して, それらと異性体の関係にある代表的な非ベンゼン系炭化水素であるアズレンやプレイアジエンはそれぞれ青色, 赤色である。

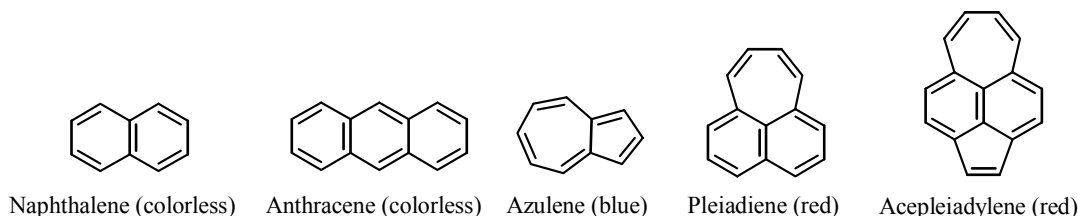


Fig.1 に示すようにベンゼン系に比較して非ベンゼン系は基底状態と励起状態間が狭まっており, またベンゼン系では基底状態と励起状態のエネルギー準位が非結合エネルギー準位をはさんでほぼ対称であるのに対して, 非ベンゼン系では非対称である。さらに, 励起状態におけるエネルギー準位が接近していて, 複雑である。これらの励起状態の解明は不十分であり未解決の部分が多い。従って反応の予測や解析が困難であることが多い。合成化学的には 6 角形が整然と配列するベンゼン系芳香族化合物の化学とは幾何学的にも対称性が異なった様々な変わった化合物をデザインすることができる。

非ベンゼン系芳香族化合物を簡単に表現するならば, 6 角形以外の環状化合物で仮想的な環状完全共役オレフィンと芳香族化合物との中間の性質を示す化合物と言えるだろう。

一方, キノン類<sup>1)</sup>の構造が明らかにされ, キノンが近代合成染料化学の中核物質として華やかな脚光を浴びて登場したのは, 19 世紀中葉における Perkin(英)や Caro, Graebe, Liebermann(独)によるアリザリン合成があつてのことである。キノンはその後, 染料, 医薬品, 合成中間体として広範囲に

わたって研究利用されてきている。キノン類は天然色素として非常に大きなグループのひとつで、自然界に彩りを添えている。また、生理学的に重要な作用を持つものが多く、ユビキノンはミトコンドリア中における電子伝達媒介物質として光合成生物や動物細胞中に広く分布していて重要な役割を果たしている。ビタミン K は血液凝固作用を持ち、多くの抗生物質や抗癌作用を示すミマイシンなどがある。キノンの物理的性質の中でもっとも重要なものはその酸化還元性である。比較的簡単な構造でありながら、置換基を導入することにより凡そ $-0.5\text{ V}\sim 1.5\text{ V}(E_{1/2}, \text{vs. SCE, CH}_3\text{CN})$ にわたる範囲のさまざまな有機化合物をデザインすることができる。化学的性質としては Diels-Alder 型反応における ene として多彩な化合物がデザインされ、合成に利用されている。不飽和結合を持ち比較的不安定な構造を有するキノン構造から、安定なベンゼン環構造を有するヒドロキノンへの還元されやすさは、両者間の安定度の差に依存している。このような観点から、非ベンゼン系芳香族化合物のキノン体とヒドロキノン体との間の酸化還元電位を測定し芳香族化による安定度を評価する手法が広く用いられてきた。母体が反芳香族的であるキノンは母体が芳香族的であるキノンと比較して還元されにくい。しかし、このような価から共鳴エネルギーを評価するような試みは必ずしも成功を収めていない。

キノンという言葉は本来ベンゼン系芳香族化合物に対して用いられてきた用語であるから、非ベンゼン系芳香族化合物に対してこの用語を用いるについては若干の説明が必要であろう。ついでに述べておくと、キノンと言う名称は、Berzerius によって古く 1840 年に示唆されている。マラリアの特効薬であった cinchona(南米原産キナノキ属アカネ科)の樹皮に多く含有されている quinic acid (1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylic acid) は融点  $163\text{ }^\circ\text{C}$  の無色結晶であり、タバコ葉、ニンジン葉、リンゴ、モモ、梨、プラムなどにも存在している。これを二酸化マンガンと硫酸と共に蒸留すると得られてくるジケトン化合物に対して quinic と

-one を結び付けて考えられた。キノンとは形式的に芳香環の 2 個の水

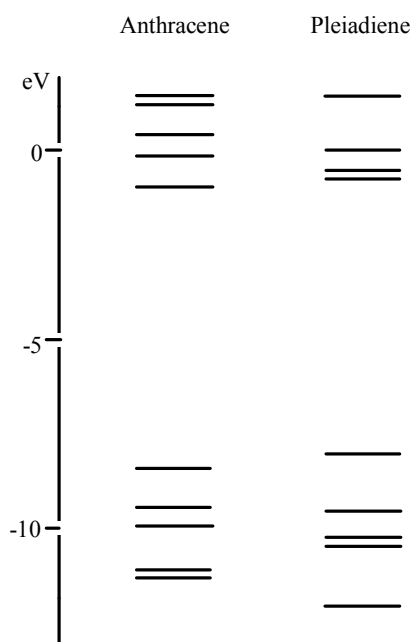


Figure 1. MO energy levels ( $2p_x$ ) calculated by PM3.

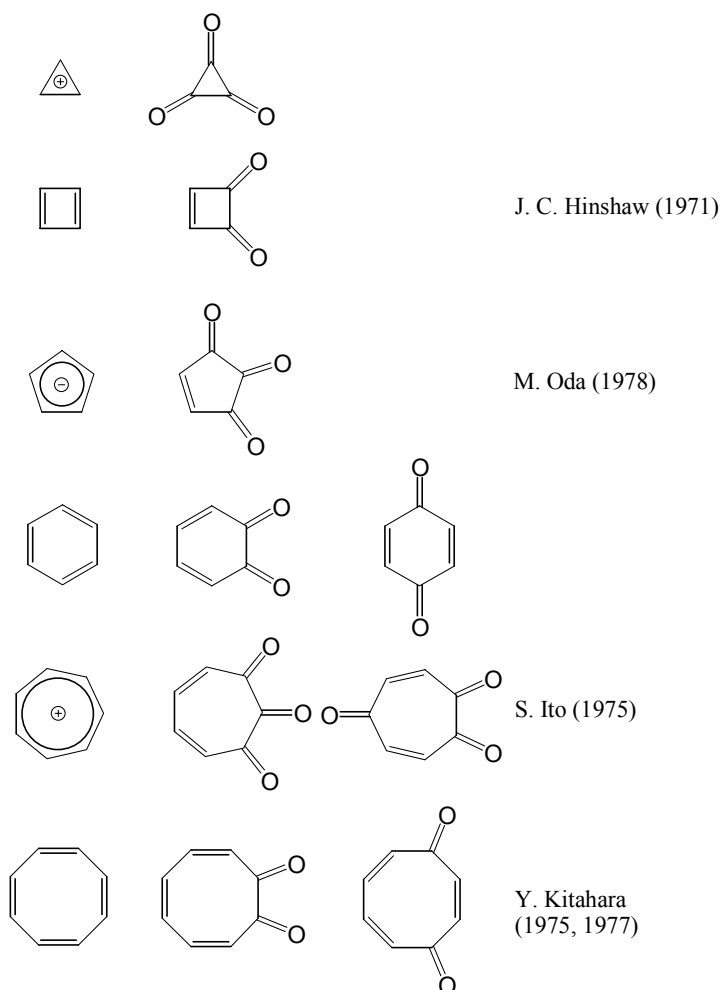


Figure 2. Some selected quinones and their mother skeletons.

素原子が2個の酸素原子で置き換わり、これらのカルボニル基と複数のオレフィン結合が交差共役系を形成している化合物を基本形としているものと見なすことができる。そして、物理的には従来キノンとして認識されてきたベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノンなどの酸化還元電位を目安として、大変曖昧な定義となるが、その近傍にある比較的可逆性の良い酸化還元電位系を有する化合物群とでも言うことができよう。化学的には、従来特性として挙げられてきたのは、Diels-Alder 反応を行うとか、Thiele の反応( $H_2SO_4/Ac_2O$ )によりトリアセテートを与えるなどが挙げられているが、曖昧な説明を与えるに過ぎない。Fig.2 に基本的なキノンとその母体構造を示した。

## 2. 含7員環非ベンゼン系キノン類

これらの基本骨格を含むキノンのなかでも、7員環キノン類は現在最も良く研究されている化合物群である。ここでは、私たちが関わってきた、アズレン<sup>2)</sup>、プレイアジエン<sup>3)</sup>、アセプレイアジレン<sup>4)</sup>などのキノンを中心に述べることにする。先に述べたように、キノン類の利用範囲は非常に広範囲に及んでいるが、その中核となる物理的性質は酸化還元電位である。Fig.3 にいくつかのキノン類の酸化還元電位( $E^{1/2}$ )を示す。オルトベンゾキノン(不安定)とトロポキノン、オルトアセプレイアジレンキノンがほぼ同等の値を示し、パラアセプレイアジレンキノン系列では環の縮合数が増加しても酸化還元電位の減少を招かない例もある。

一般にオルトキノン類がパラキノン類よりも高い酸化還元電位を示すが、オルトキノンでは6,7員環キノンが5員環キノンよりも高い電位を示す。異性体関係にあるプレイアジエンキノンとアントラキノンでは同じ値を示し、ナフトキノンとアズレンキノンでは前者のほうが高い値を示す。このような半波電位はHOMO-LUMO間のエネルギーの半分の値と比例関係にあるはずであるが、同系列の化合物間では凡そその関係が成り立つ場合もあるが、異系列の化合物間では比較や予測が困難であり、殆ど整合性が認められない。

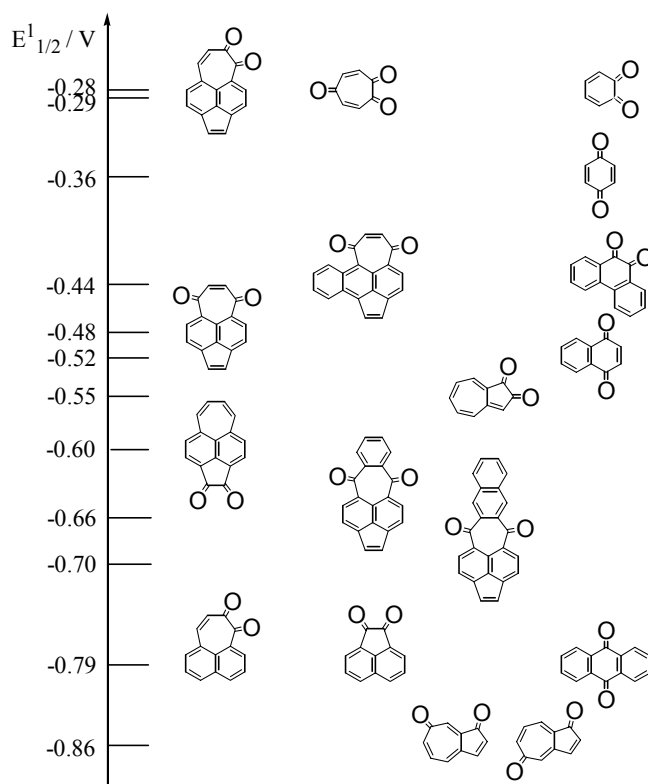


Figure 3. Some selected redox potentials of 7-membered-ring quinones and reference compounds.

## 3. ハロゲン化による酸化還元電位の変化

より強力な酸化還元能力や電子受容能力を持つキノンを開発するために様々な工夫がなされていて、そのひとつとして母体キノンに置換基として電子吸引基であるニトロ基、シアノ基、ハロゲンなどを導入することが試みられている。しかし、一般に複数のニトロ基やシアノ基を導入することは合成化学的に困難であることが多い。ここではアズレンキノンやアセプレイアジレンキノンのハロゲン誘導体について述べる。ハロゲン原子の電子求引性誘起効果と共鳴効果の相乗作用より一般に  $-Br \geq -Cl$  の順に酸化還元電位は上昇する。アズレンキノンにおいてはトリブロモ体が母体に比し 0.43 V 上昇した最も高い値を示し、<sup>5)</sup> アセプレイアジレンキノンではトリブロモ体が母体に比較して 0.23 V の上昇を示した。<sup>6)</sup> 1,4-ベンゾキノンではテトラブロモ体では母体と比較して 0.56 V の上昇が見られ、置換位置

により電子的ならびに立体的な影響が共役系に現れるので変化の仕方は一様ではなくなる。Fig.4 にハロアズレンキノンの酸化還元電位を示した。

#### 4. キノイド型キノン類

近年有機伝導性物質(有機半導体, 有機金属, 有機超伝導体)の開発, 探索が盛んに行われているが, 代表的な有機電子受容体であるテトラシアノキノジメタン(TCNQ)の導電性電荷移動型錯体の構造化学ならびに物理的な研究によって導電性の発現には 2 つの重要な因子があることが明らかになってきた。<sup>7)</sup> すなわち, (1)同種の構成分子の様な分離積層型堆積(stacking) (2)錯体分子における部分電荷移動, である。これらの研究において

非常に多数のベンゼン系 TCNQ 型化合物が用いられてきたが, 非ベンゼン系 TCNQ 型化合物は殆ど用いられてこなかった。それと言うのも, これらの化合物が合成されていなかったからである。最初に合成された有機金属, TTF-TCNQ (1973)のような, 1 次元的な金属的物质(TCNQ カラム, TTF カラムの方向のみに電気が流れる)は温度を下げてゆくとほぼ 60 K で絶縁体に相転移する。これは 1 次元物質の特徴であり, パイエルス転移と呼ばれる。パイエルス転移は, 周期的格子の歪に伴って生ずる電荷密度波 Charge Density Wave (CDW)の発生と深い関係がある。すなわち歪が加わると電子系にはエネルギーの利得があり, 格子系では歪エネルギーの損失が生じるが, 理論計算によれば低温において結晶が歪んで絶縁体になるほうが, エネルギーの利得が大きいことが証明されている。また, スピン密度波(Spin Density Wave)の発生によっても絶縁体に相転移する。その中身はふたつに分けて考えることができるが, その 1 はスピンパイエルス転移と呼ばれるもので, 1 次元線上の分子がスピンを有している場合, 温度が低くなると隣接する二個の電子が, 合成スピンのゼロになるように近づいて電子系には利得が生ずるが, 格子系には歪みが生ずる。その 2 は, 動き回る電子の方向の異なるスピンの空間に波打って, 全体として反強磁性となり, 結果として 1 個の分子上のスピンの極端に小さくなり, エネルギーの利得がある。このような格子系の歪みを伴わないでスピン間の反強磁性的相互作用のみによるスピンの密度波の発生する転移を SDW 転移と言う。超伝導を発現させるためにはこのような相転移を押さえ込まなければならない。先に述べたように, 非ベンゼン系芳香族化合物は色彩に富み(電子が動きやすい)非結合準位に関して非対称な基底状態と励起状態のエネルギー軌道を有していて, それに基づく特異な物理性を有しているが, さらに 6 角形にはない幾何学配置を有している。従って, これらの化合物が上記のふたつの要求にどのような対応を示すか興味を持たれる。有機化合物の中でもっとも強い電子受容能力を有するのは TCNQ や *N,N*-ジシアノベンゾキノジミン(DCNQI)などのキノイド化合物である。特に近年開発された後者は, 前者の有する立体的制約を緩和している点で, 安定度は劣るが, 魅力ある化合物である。<sup>8)</sup> Fig.5 にアズレン<sup>3)</sup>, アセプレイアズレン<sup>6)</sup>系キノイド化合物などの酸化還元電位を示す。

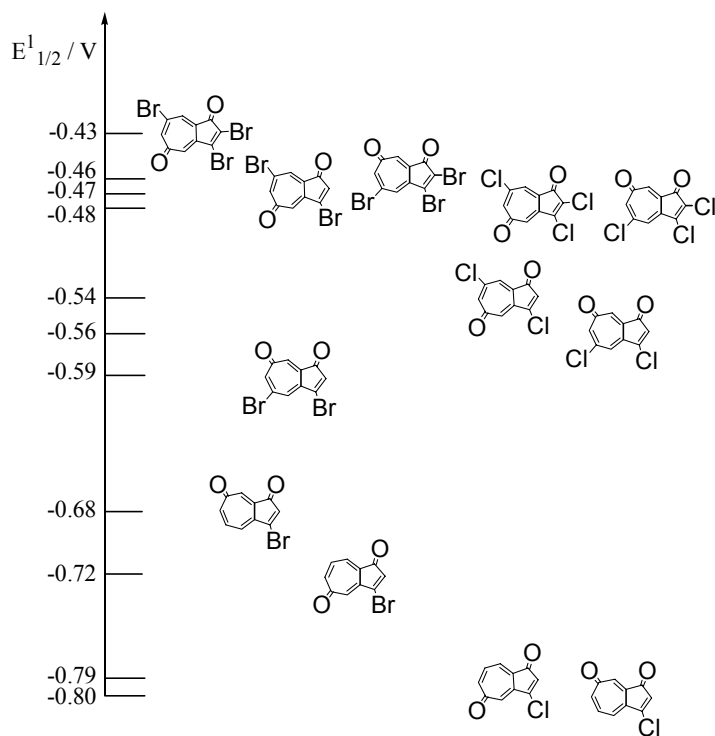


Figure 4. Redox potentials of haloazulenquinones.

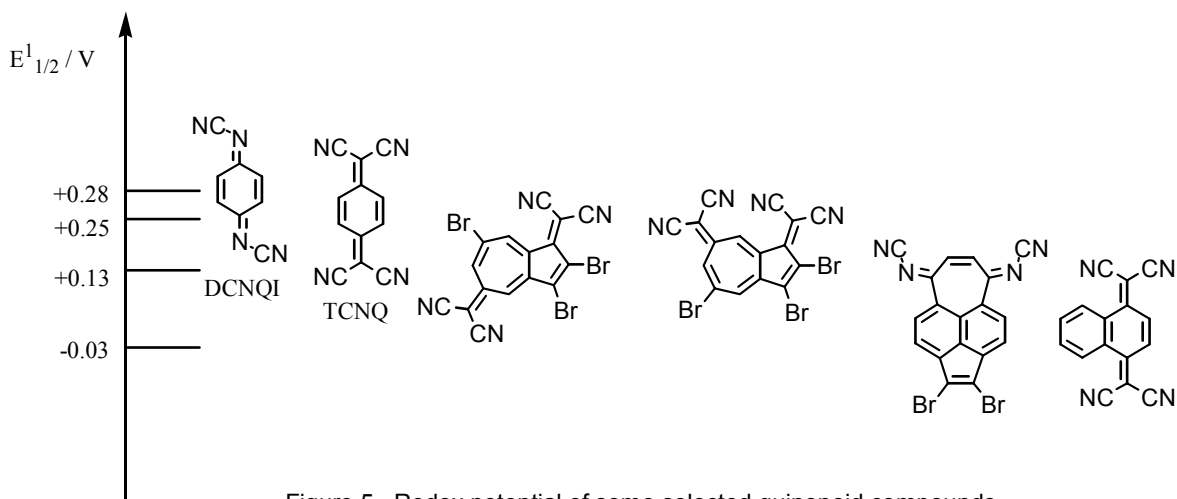
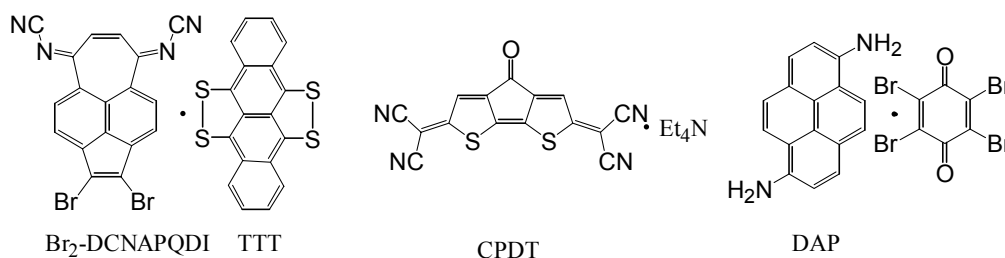


Figure 5. Redox potential of some selected quinonoid compounds.

## 5. 錯体形成と伝導性

前節に述べたように、錯体における格子系と電子系の微妙なバランスが伝導性や超伝導性に重要な影響を及ぼしていることが明らかにされてきているが、具体的に半導体、金属あるいは超伝導性を示す錯体を合成すると、経験的に集積され解析された指針らしきものが電子系にはあるが格子系については乏しい。CT 錯体が導電性を示すためには電子供与体と電子受容体が安定なラジカルで存在し、前者から後者に中途半端な電荷移動があり、かつ分離積層カラム構造を構成していることが要請されている。我々は様々なハロゲン化アズレンキノンと TTF との 1:1 あるいは 2:1 錯体 12 種類を合成し 4 端子法による電気伝導度をしらべたところ、残念ながら導電率は  $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  以下で絶縁体であった<sup>9)</sup> (一般に電気伝導度が  $10^6 \sim 10^0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  の場合を金属,  $10^0 \sim 10^{-6} \sim 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  の範囲を半導体, それ以下を絶縁体とする)。TTF との錯体形成において良導伝体となるのは受容体の還元電位が  $-0.02 \text{ V} \sim -0.34 \text{ V}$  の場合であるとの有力な説もあり、筆者等が用いたハロアズレンキノン類の還元電位は  $-0.8 \text{ V} \sim -0.4 \text{ V}$  で、もう少し高い還元電位が必要とされるのかも知れない。ジブromo DCNAPQDI と TTT との 1:1 紫色錯体は 296 K で  $3.4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 銅との 7:6 錯体は  $2.3 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  などの値を示し、DCNAPQDI と銅の 4:5 錯体は  $2.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  であった。<sup>6)</sup> いずれの場合も温度上昇に伴う電気抵抗の減少が認められ、半導体であることを確かめた。

最近の注目すべき報告としては、それほど高くない電位 ( $E^{1/2}$ ;  $+0.04 \text{ V}$ ) を有するヘテロフェンキノノイド化合物 CPDT と  $\text{Et}_4\text{N}$  の 1:1 錯体が  $2.6 \times 10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  と良導電性を示したり,<sup>10)</sup> ジアミノピレン DAP とテトラブromoベンゾキノンの 1:1 錯体が混合積層構造であるにもかかわらず  $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  と良導電性を示す<sup>11)</sup> など、従来の常識とは合わない報告もでてきている。さらなる良導電性錯体開発のためには、錯体格子構造の精密な制御・設計が可能になることが必要であることは論を待たない。



## 6. おわりに

含 7 員環非ベンゼン系キノン類およびキノノイド化合物は未だ天然物として単離されたことの無い化合物群であるが、合成法なども徐々に確立されてきているので、今後この方面の研究が進展することを期待したい。

ここで紹介したような 7 員環化合物の合成研究については紙数の関係で述べることができなかつたが、分析センター管理下の分析機器なしには研究を進めることは不可能であったことを記して分析センターに御礼申し上げる次第である。また研究の遂行に協力して頂いた多くの共同研究者に感謝する。

## 文献

- 1) "The Chemistry of Quinonoid Compounds", ed by S. Patai, John Wiley and Sons, New York (1974), Vol. 1 and 2; "The Chemistry of Quinonoid Compounds", ed by S. Patai and Z. Rappoport, John Wiley and Sons, London (1988), Vol. 1 and 2.
- 2) T. Nozoe and H. Takeshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1149 (1996); O. Sato, N. Matsuda, S. Yoshioka, A. Takahashi, Y. Sekiguchi and J. Tsunetsugu and (the late) T. Nozoe, *J. Chem. Res. (M)*, **1998**, 635, and *J. Chem. Res. (S)*, **1998**, 108.
- 3) A. Ohashi, T. Aida and J. Tsunetsugu, *J. Mol. Struct.*, **324**, 75 (1994); J. Tsunetsugu, M. Kanda, M. Takahashi, K. Yoshida, H. Koyama, K. Shiraishi, Y. Takano, M. Sato and S. Ebine, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1984**, 1465.
- 4) J. Tsunetsugu, T. Ikeda, N. Suzuki, M. Yaguchi, M. Sato, S. Ebine, and K. Morinaga, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1985**, 785; J. Tsunetsugu, S. Tanaka, S. Ebine and K. Morinaga, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1988**, 1541; S. Suzuki, S. Tanaka, J. Tsunetsugu, M. Higashi, and H. Yamaguchi, *J. Chem. Res. (M)*, **1991**, 1601; J. Frei, H. Yamaguchi, J. Tsunetsugu and G. Wagniere, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1413 (1990); K. Morita, T. Aida, K. Morinaga and J. Tsunetsugu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1994**, 1215.
- 5) O. Sato, Y. Koizumi, Y. Sekiguchi, S. Yoshioka, J. Tsunetsugu, Y. Z. Yan, A. Mori, H. Takeshita, and T. Nozoe, *Chem. Lett.*, **2000**, 1078.
- 6) 佐藤 大, 岡田有司, 山本大祐, 高橋かず子, 恒次丈介, 未発表.
- 7) T. Ishiguro, K. Yamaji and G. Saito, "Organic Superconductors," 2nd Ed., Springer, Berlin, 1998.
- 8) A. Aumüller and S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, **1986**, 165; S. Hünig, M. Kemmer, H. Meixner, K. Zinzger, H. Wenner, T. Bauer, E. Tillmanns, F. R. Lux, M. Hollstein, H. G. Gross, U. Langohr, H. P. Werner, J. U. von Schütz, and H. C. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 899.
- 9) 小泉洋介, 修士論文(1999).
- 10) K. Takahashi and S. Tarutani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 1233.
- 11) T. Fujinawa, H. Goto, T. Naito, T. Inabe, T. Akutagawa and T. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 21 (1999).