九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

置換p-トロポキノンの合成と電気化学的特性

森，章
九州大学機能物質科学研究所

https://doi.org/10.15017/6538

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 2 (1), pp.179-184, 1988-06-30. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：

機能物質科学研究所
報告第2巻第1号 p. 179-184
(1988. 6)

置換 p-トロポキノンの合成と電気化学的特性

森　　章

（本論文を名誉教授柘植乙彦先生に献呈する）

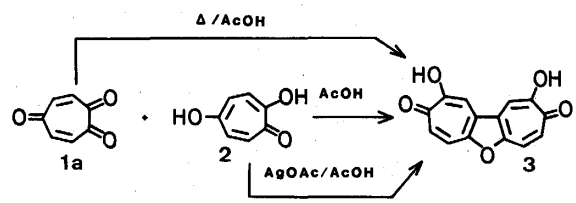
Synthesis and Electrochemical Properties of Substituted *p*-Tropoquinones

Akira MORI

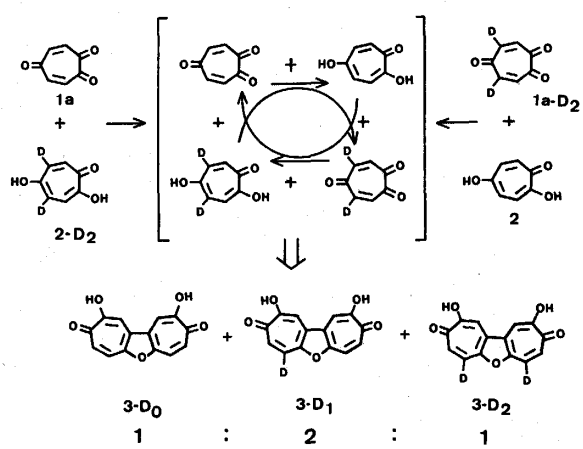
In order to investigate the electrochemical properties, several *p*-tropoquinones were synthesized. In their cyclic voltammgrams, two redox couples appeared and their potentials were affected by substituents. In some cases, a chemical reaction was accompanied during reduction-oxidation processes. Preparative electrolysis was performed to determine the structure of the product. It was concluded that the reversibility of the reduction-oxidation processes in *p*-tropoquinones was similar to those of *p*-benzoquinones and 1,4-naphthoquinones from the substituent effect to the oxidation-reduction potentials of *p*-tropoquinones.

非ベンゼン系キノンである母体 *p*-トロポキノン (**1a**) は1975年に合成され[1]，その化学反応性や物性が調べられた。その結果，**1a** が *p*-ベンゾキノンより強い酸化力を持つことが判明した。

その後，我々は **1a** を酢酸中加熱すると，炭酸ガスの発生を伴い，**1a** のヒドロキノン体である5-ヒドロキシトロポロン (**2**) と共に，**1a** の還元二量体 (**3**) が生成することを見い出した[2,3]。この二量体 (**3**) は **2** の酸化条件下や **1a** と **2** を共存させても得られた。*p*-ベンゾキノンとヒドロキノンはキンヒドロンと呼ばれる電荷移動錯合体を形成することが知られているが，**1a** と **2** の電荷移動錯合体は確認されていなかった。しかしながら，重水素でラベルした **1a** あるいは **2** を用いると，得られる二量体には D_0 体：D_1 体：D_2 体が1：2：1の割合で存在することから **1a** と **2** の間に非常に速い電子の授受，即ち酸化還元平衡が存在す



Scheme 1



Scheme 2

受理日　昭和63年3月22日
本論文は1987年九州大学機能物質科学研究所講演会（12月9日）における講演内容をまとめたものである。

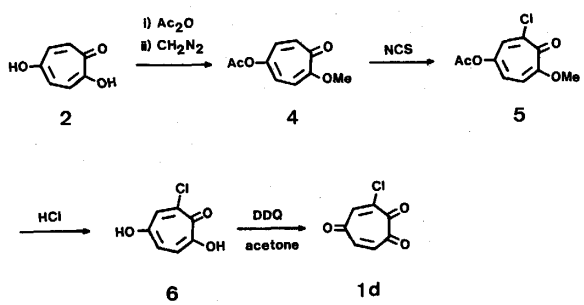
ることが明らかとなった[2]。**1** が酢酸を酸化する能力を持つことが判明したので，*p*-トロポキノン類の酸化力などの電気化学的性質を系統的に調べるために，*p*-トロポキノン類を合成した。これらのキノンの酸化力はその酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリー (CV) 法で測定することによって評価した。

p-トロポキノン類の合成

1）クロル置換 *p*-トロポキノン

1-a） 3-クロロ-*p*-トロポキノン (**1d**)

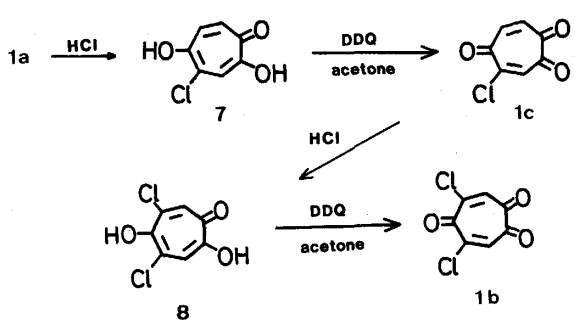
2 のアセチル化およびメチル化で得られる5-アセトキシ-2-メトキシトロポン (**4**) を *N*-クロロコハク酸イミドと反応させると，選択的にクロル原子が7位に導入できた。クロル体 **5** を酢酸中，濃 HCl で加水分解し，3-クロロ-5-ヒドロキシトロポロン (**6**) にし，続いて2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ) で酸化して，**1d** を得た[4]。



Scheme 3

1-b） 4-クロロ-*p*-トロポキノン (**1c**) と4,6-ジクロロ-*p*-トロポキノン (**1b**)

1a の HCl 付加体 **7** を DDQ 酸化すると，**1c** が得られた。**1c** に更に HCl を付加させると，対称構造をもつ4,6-ジクロロ-*p*-トロポキノン (**8**) が得られた。DDQ 酸化して **1b** にした[4]。



Scheme 4

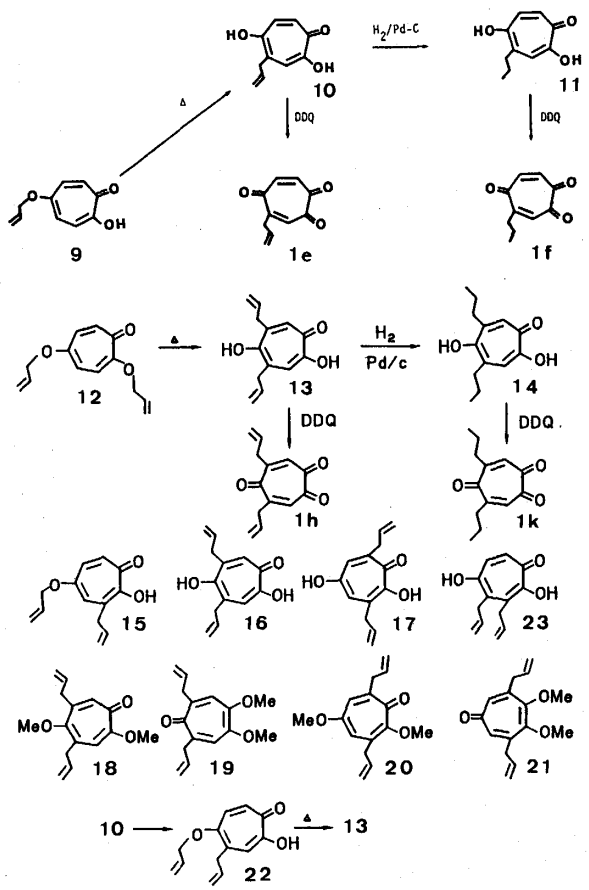
2）アルキル置換 *p*-トロポキノン

2-a） 4-アリル (**1e**), 4-プロピル (**1f**), 4,6-ジアリル (**1h**), および4,6-ジプロピル-*p*-トロポキノン (**1k**)

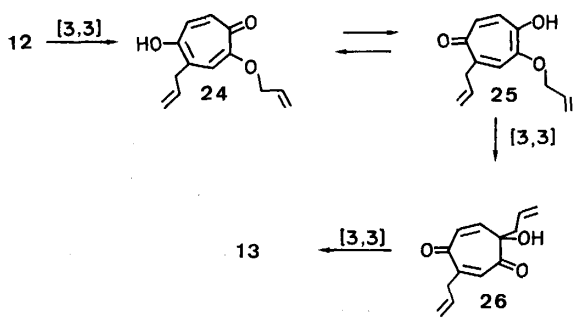
上記キノン (**1e, 1f, 1h, 1k**) の合成には Claisen 転位反応を応用した。**2** と臭化アリルから得られる5-アリルオキシトロポロン (**9**) をキシレン中還流すると，4-アリル-5-ヒドロキシトロポロン (**10**) が得られた。接触水素還元して，4-プロピル-5-ヒドロキシトロポロン (**11**) にする。**10** と **11** を DDQ で酸化すると，**1e** と **1f** が得られた[5]。

次に，2,5-ビス(アリルオキシ)トロポン (**12**) をキシレン中還流して得られる主生成物 (**13**) から **1h** が，**13** の接触水素還元体 (**14**) から **1k** が得られた[5]。

ここで，**12** の転位反応について言及する。以前，**12** の主転位生成物の構造として，副生成物 (**15**) を得たことや Claisen 転位機構を考慮して，3,6-ジアリル体 (**16**) を提出していた[6]。しかしながら，この反応を追試した結果，新たに二種の転位体 (**A** と **B**) が得られ



Scheme 5



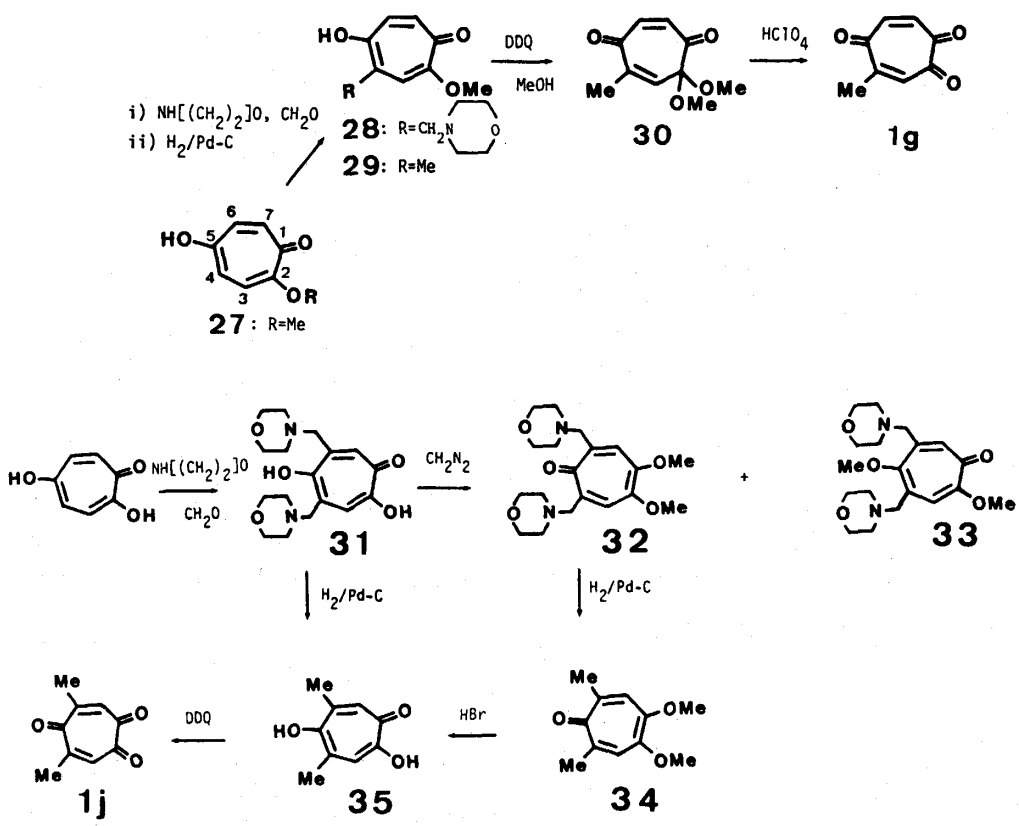
Scheme 6

た。**A** の ^{1}H-NMR スペクトルには二種の七員環水素がそれぞれ一重線として現れたことから **A** は3,6-ジアリル体 (**16**) である。従って，以前非対称な式を与えられていた主生成物の構造式は対称な式に訂正されねばならなくなった。対称な式として，4,6-ジアリル体 (**13**) と3,7-ジアリル体 (**17**) が考えられた。そこで，**A** をジアゾメタンでメチル化すると，非対称的なジメチルエーテル体 (**18** あるいは **20**) と対称体 (**19** あるいは **21**) が得られた。しかしながら，非対称ジメチルエーテル体の環水素間にメタカップリングが観測されないので，**18** 式が妥当である。従って，**A** の構造式は **13** となる。更に，**13** は4-アリル体 (**10**) からも合成できることから，その構造は確実である。転位体 **B** は環水素が AB カルテットとして観測されることから，3,4-ジアリル-5-ヒドロキシトロポロン (**23**) と決定された[7]。

転位の機構については **12** とその重水素標識化合物の交叉実験から分子内転位反応であることを確かめ，Scheme 6 のように考えた。主生成物 (**13**) についてのみ示す。**12** の5位のアリル基が [3,3] 移動し，続いて互変異性化後，連続的に [3,3] 移動が起こり **13** を与えると考えた。

2-b）4-メチル (**1g**)，4,6-ジメチル (**1j**) および 3,7-ジメチル-*p*-トロポキノン (**1m**)

5-ヒドロキシ-2-メトキシトロポン (**27**) をモルホリノメチル化すると，好収率で **28** になる。接触水素還元して，**29** を得たが，**29** のメトキシル基の加水分解は不成功であった。しかしながら，**29** を DDQ で酸化すると，*p*-トロポキノンアセタール体の 7,7-ジメトキシ-5-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエン-1,4-ジオン (**30**) が



Scheme 7

得られた。続いて，過塩素酸水溶液で加水分解し，**1g** に導いた[5]。

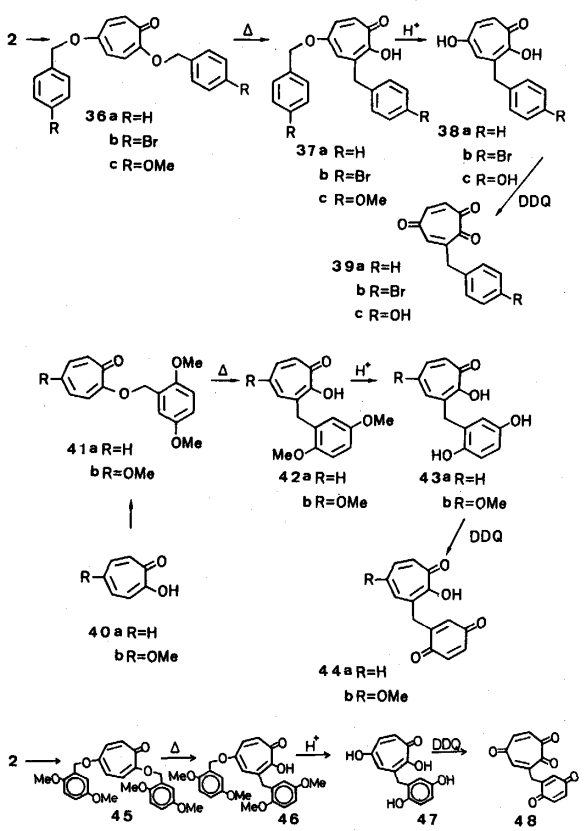
次に，**2** をモルホリノメチル化すると，ビスモルホリノメチル体 (**31**) が定量的に得られた。ジアゾメタンによるメチル化後，対称体ジメチルエーテル (**32**) を接触水素還元して，ジメチル体 (**34**) にした。加水分解し，DDQ 酸化で **1j** を得た[5]。

3,7-ジメチル体 (**1m**) は既知の方法[8]で合成した。

3）アリールメチル置換 p-トロポキノン

アリールメチル置換 p-トロポキノン類の合成にはアリールメトキシトロポンの熱転位反応を基本的な方法として用いた[9]。**2** とベンジルアルコール類を NaH 存在下縮合させて，ビスアリールメトキシトロポン (**36a, b, c**) を得た。デカリン中加熱して 3 位転位体 (**37a, b, c**) にし，加水分解，DDQ 酸化で p-トロポキノン体 (**39a b, c**) を得た[10]。

トロポロン (**40a**) および5-メトキシトロポロン (**40b**) と2,5-ジメトキシベンジルアルコールから対応する2-アリールメトキシ体 (**41a, b**) を得，熱転位で **42a, b**，続いて加熱分解，DDQ 酸化でトロポニルメチル-p-ベンゾキノン体 (**44a, b**) に導いた[11]。



Scheme 8

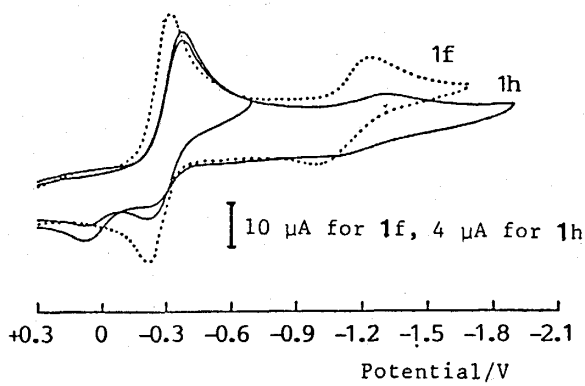


図 1 CV of **1f** and **1h**.

一方，**2** と2,5-ジメトキシベンジルアルコールからジアリールメトキシ体 (**45**) にし，熱転位，加水分解，DDQ 酸化を経て，ビスキノン体 (**48**) を合成した[11]。

p-トロポキノン類の CV 測定

CV 測定は乾燥ジメチルホルムアミド (DMF) 中，0.1 M の Bu_4NBF_4 を支持電解質とし，作用電極および対極に Pt 線，参照電極に Ag/AgCl 電極を用いて行った。代表的な例として **1f** と **1h** の CV を図 1 に示す[12]。

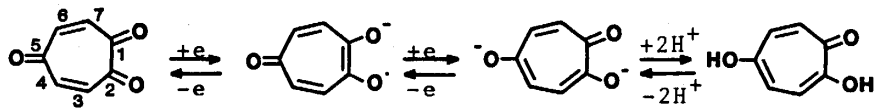
1f の CV には二組の酸化還元波が観測され，このことは一電子の授受が二段階で行なわれていることを意味する。**1h** では第二波，特に酸化側の波がほとんど観測されず，代りに，+0.1 V 付近に酸化波が現れた。この酸化波は第一還元波出現後，走査を約 −0.6 V 付近で折返しても，幾分波高は減少したが，観測された。従って，この波はアニオンラジカル種から由来したと考えられる。

以上のようにして得られた **1, 39, 44** および **48** の酸化還元電位を参照化合物と共に表にまとめた。

Zuman はベンゾキノンおよびナフトキノン類の可逆系において，半波電位と Hammett 置換基定数との間に直線関係が成立することを報告した[13]。そこで，**1** の第一半波電位 (E_1) および第二波電位 (E_2) と Hammett 定数 (σ) をプロットした。E_1 と $\Sigma\sigma_p$ をプロットすると，図 2 のように良い直線関係が得られた。E_2 は $\Sigma\sigma_p$ とは直線関係を示さず，$\Sigma\sigma_m$ と直線関係を示した。

傾きはベンゾキノン，ナフトキノンと同程度であったことから p-トロポキノンの酸化還元系もベンゾキノンやナフトキノンと同程度の可逆系と見做せる。傾きが正であることから，電子吸引基が電位を上げてい

表　1　Reduction Potentials of Several **1** Derivatives



1

a：unsubstituted　e：4-allyl　j：4,6-dimethyl
b：4,6-dichloro　f：4-propyl　k：4,6-dipropyl
c：4-chloro　g：4-methyl　m：3,7-dimethyl
d：3-chloro　h：4,6-diallyl

	E_1	E_2		E_1	E_2		E_1	E_2		E_1	E_2[a)]
1a:	−0.21	−1.10	**1f:**	−0.27	−1.16	**1m:**	−0.37	−1.17	**44a:**	−0.39	−0.56
1b:	0.04	−0.68	**1g:**	−0.28	−1.15	**39a:**	−0.26	−1.04	**44b:**	−0.39	−1.09
1c:	−0.90	−0.89	**1h:**	−0.31	—	**39b:**	−0.24	−0.80	**o-BQ:**	−0.29	—
1d:	−0.10	−0.91	**1j:**	−0.36	−1.24	**39c:**	−0.19	−0.72	**p-BQ:**	−0.44	−1.55
1e:	−0.25	−1.17	**1k:**	−0.37	−1.22	**48:**	−0.20	−1.10	**TQ:**	−0.50	−1.58
							(−0.51	−1.68)[b)]			

a) Potentials in V were determined by CV method in a standard three-electrode cell (working electrode, Pyrex glass-sealed Pt wire; reference electrode, standard Ag/AgCl) at 22–23 °C in anhydrous DMF with 0.1 M Bu_4NBF_4 under N_2 atmosphere with a scan rate of 100 mV/s. b) Numbers in parenthesis are potentials of the benzoquinone part.

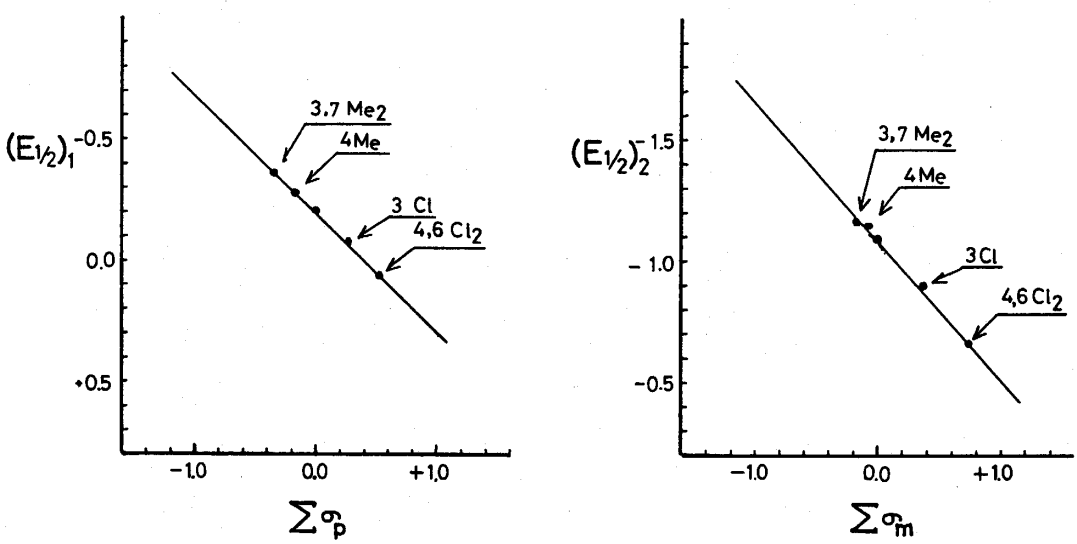
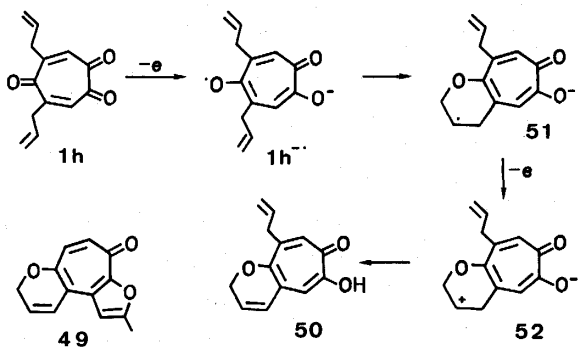


図2　Relation of Half-Wave Potentials to the Sum of the Hammett Substituent Constants.

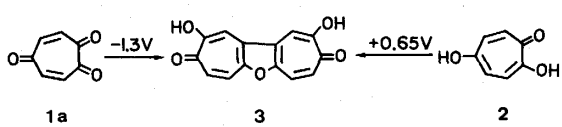
ることが判った。

次に，3-(アリールメチル)-*p*-トロポキノン類 (**39**) の酸化還元電位を見ると，**39a** と **39b** の電位にほとんど差がなく，4-アリル体 (**1e**) の電位に近い。ベンゼン環上のブロム原子の効果は無視できる。しかしながら，**39c** の E_1 は母体 *p*-トロポキノン (**1a**) の電位を越えている。キノン部とベンゼン環部はいづれの場合もメチレン部でブロックされているので，キノン部がベンゼン環の電子的な影響を受けるのは考えにくい。従って，**39c** の電位が高いのはベンゾキノン系で知られているように，*p*-トロポキノン部とフェノール水酸基との水素結合のためと考えられた。しかしながら，**39c** では分子内水素結合は構造的に無理なので，CV 測定濃度が約 1×10^{-3} mol/l ながら分子間水素結合により "protonated quinone" が *p*-トロポキノン部の電位を上げるのに寄与したと結論した[10)]。

トロポキノニルメチル-*p*-ベンゾキノン (**44**) の電位はトルキノン (TQ) よりも高く，この電位の上昇は分子内水素結合で説明できる。**44a** と **44b** の電位差はほとんど認められなかった。**48** の CV には4つの波が



Scheme 9



Scheme 10

観測され，各波の電位は **48** の構造成分である *p*-トロポキノンや *p*-ベンゾキノンに比べて，ほとんど変わらない値を示した[11]。

定電位電解

1）4,6-ジアリル-*p*-トロポキノン (**1h**) の電解

前項で述べたように，**1h** の CV には +0.1 V 付近に酸化波が現れた。この波は約 −0.6 V 付近で走査を折返しても観測されることからアニオンラジカル種から別の化学種へ変換し，その化学種から電子移動が起こるためと考えた。そこで，**1h** について乾燥 DMF 中 Bu_4NBF_4 を支持電解質とし，ポテンショスタットで電位を第一還元電位付近の −0.4 V に設定し，マクロ電解を行った[11]。生成物は一種類だけ得られ，各種スペクトルデータや類似化合物 (**49**)[6] との ^{1}H-NMR の比較から **50** と決定した。

50 の生成経路を Scheme 9 に示した。従って，新たな酸化波は **1h** のアニオンラジカル種 (**1h**$^{-\cdot}$) の環化体 (**51**) から (**52**) への電子移動に由来すると考えられる。

2）**1a** および 5-ヒドロキシトロポロン (**2**) の電解

母体 *p*-トロポキノン **1a** の電解を −1.3 V に電位を設定し，**1h** と同条件で行うと，二量体 **3** が生成した[11]。

同様に5-ヒドロキシトロポロンを +0.65 V で電解しても，**3** が得られた。

以上，*p*-トロポキノン類のもつ酸化還元能に焦点を絞って述べてきたが，これらの基礎的な研究を通して，*p*-トロポキノン類が機能性発現のための有用な材料になり得ることを明らかにした。

例えば，Hammett プロットから *p*-トロポキノンにクロル原子とシアノ基を 2 個づつ導入すれば，現在市販されている最強のキノン系有機酸化剤である DDQ を凌ぐ最強の有機酸化剤となり得ることが判った。今後挑戦すべき課題である。

最後にこの研究の遂行にあたり，ご指導いただきました九州大学機能物質科学研究所竹下　齊教授並びに積極的に貢献された同大大学院総合理工学研究科分子工学専攻励起反応学講座の諸氏に感謝いたします。

また，この研究の一部は文部省科学研究費の援助によりました。

文　　献

1) S. Ito, Y. Shoji, H. Takeshita, M. Hirama, K. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1075.
2) H. Takeshita, T. Kusaba, A. Mori, *Chem. Lett.*, **1982**, 701.
3) H. Takeshita, T. Kusaba, A. Mori, *Chem. Lett.*, **1983**, 1371.
4) T. Kusaba, A. Mori, H. Takeshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 515 (1985).
5) A. Mori, Y. Isayama, T. Kusaba, H. Takeshita, 九州大学総理工報告, **6**, 185 (1985).
6) H. Takeshita, K. Tajiri, I. Kouno, 九州大学生研報告, **70**, 65 (1979).
7) H. Takeshita, A. Mori, Y. Goto, T. Nagao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1747 (1987).
8) A. Kawamata, Y. Fukazawa, Y. Fujise, S. Ito, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 1083.
9) H. Takeshita, H. Mametsuka, A. Chisaka, N. Matsuo, *Chem. Lett.*, **1981**, 73; H. Takeshita, H. Mametsuka, *Heterocycles*, **22**, 663 (1984).
10) H. Takeshita, A. Mori, Y. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1125 (1986).
11) A. Mori, Y. Goto, H. Takeshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2497 (1987).
12) A. Mori, T. Kusaba, Y. Isayama, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1986**, 155.
13) P. Zuman, "Substituent Effects in Organic Polarography", Plenum Press, N.Y. (1967), Chap. VIII, pp.273−308.