

---

有機・金属ハイブリッド型可逆多中心多段階多電子酸化還元活性分子群の創製

---

15550023

平成15年度～平成17年度科学研究費補助金  
(基盤研究(C))研究成果報告書

平成18年6月

研究代表者 小川 智  
岩手大学工学部助教授

<はしがき>

本研究では、前周期遷移金属あるいは典型金属元素を含む安定5員環メタラサイクル化合物群を合成し、酸化還元活性ヘテロ元素含有複素5員環化合物群への高効率変換を行い、さらにメタロセンとの複合化により電気化学活性ハイブリッド分子群を創製すること目的とする。この着想は、悪臭によりその取り扱いが敬遠されていたメルカプタンに代表されるカルコゲノール類の合成化学的有用性を拡張し、機能材料合成にひとつの新分野を確立するところにある。すなわち、含カルコゲン複素5員環分子群をメタロセン骨格に結合あるいは縮合し、すでに探索的な研究を終了した複素5員環部位に発生する新規な7 $\pi$ 電子系を利用した可逆1中心1段階1電子酸化還元系を、生来、酸化還元活性な金属中心を持つメタロセン類に複合化することにより、有機・金属ハイブリッド型可逆多中心多段階多電子酸化還元系を創製しようとするものである。さらに集積化により、最終的には、多中心多段階多電子移動システムを構築し、分子一つに多機能を持たせるというものである。

近年、有機合成における有機金属錯体の有用性が注目され、それをプリカーサーとして多くの新規化学種が合成されている。さらに、従来では考えられない特殊な構造を持つメタラサイクル類、およびそれに起因する異常な反応性についても注目されている。そのため合成化学、反応化学を専門とする多くの研究者が化合物の設計、合成、さらには、それらメタラサイクル類を利用した機能性材料の創製に邁進している。本研究は、その基礎的研究のひとつに位置づけられ、研究成果は有機金属化学のみならず、広く合成化学分野、機能材料分野の進展に大きな寄与をするものと考えられる。一方、有機分子における異常な $\pi$ 系の形成による、特殊な構造を持つ化学種、およびそれに起因する異常な反応性、機能性が注目されており、その異常系の構築には、従来の $\pi$ 安定系にいかにして電子を与えるか、また逆に電子を奪うかが焦点となるが、高歪み分子中のヘテロ原子間結合に由来する電子移動を利用する発想はこれまでに全く無かった。当該分野における、本研究の独自性は、電子移動能を持つ有機分子である複素環骨格の開発およびその組織的配置と、さらには生来から電子移動能を持つ有機金属錯体との複合化による相乗効果を加味した可逆多中心多段階多電子酸化還元システムの創出にある。

標的化合物である含カルコゲンメタラサイクル類のうち、硫黄を含むものは、2、3の報告例があるが、さらに高周期のセレン、テルルを含むものに関しては、国内外ともその報告例はなく、また、それらをトランスメタル化の観点から有機合成反応に利用している例は全くない。一方、メタロセンに硫黄原子集積体を組み込んだ例は、シクロファン型にメタロセンの2つのシクロペンタジエニルユニットを橋かけした例はいくつかあるが、カルコゲン原子集積体の可逆多中心多段階多電子移動に必須な、メタロセンの単環上にヘテロ原子集積体が縮合した例は、これまでになく、申請者独自のものである。また、酸化還元活性な有機複素環ユニットの組織的配置や遷移金属錯体との複合化による可逆電子移動の機能を発現しようとする試みは、これまでになく、申請者の着想は、極めて独創的であり、かつ先駆的と考えられ、学術的意義はきわめて高い。

## 研究組織

- 研究代表者 : 小川 智 (岩手大学工学部助教授)  
研究分担者 : 吉本則之 (岩手大学大学院工学研究科助教授)  
研究分担者 : 木村 毅 (岩手大学地域連携推進センター助教授)

## 交付決定額 (配分額)

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	1,900,000	0	1,900,000
平成16年度	1,000,000	0	1,000,000
平成17年度	800,000	0	800,000
総計	3,700,000	0	3,700,000

## 研究発表

### (1) 学会誌等

- 1) T. Kimura, M. Hanzawa, S. Ogawa, R. Sato, T. Fujii, and Y. Kawai, Preparation, Structure, and Optical Properties of Chiral Sulfoxides and Disulfoxide Bearing a Trithiole Ring. *Heteroatom Chem.*, **14**, (No.1), 88-94 (2003).
- 2) N. Nagahora, S. Ogawa, S. Yoshimura, Y. Kawai, and R. Sato, Design of Reversible Low Redox Potential Systems Using Five-membered Trichalcogenaheterocycles Containing Heavy Chalcogens; Sulfur, Selenium, and Tellurium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, (No.5), 1043-1054 (2003).
- 3) E. Suzuki, K. Ogawa, S. Ogawa, F. Yagi, L. A. Guzman, and K. Shimizu, A Consideration on the Orientation of L-Alanine Crystals under a Magnetic Field. *日本結晶成長学会誌*, **30**, (No.1), 40-45 (2003).
- 4) 小川 智、含硫黄、セレン、テルル複素5員環分子群を用いた可逆単電子酸化還元システムの構築。 *有機合成化学協会誌 (J. Synthetic Organic Chemistry, Japan)*, **62**, (No.2), 140-149 (2004).
- 5) S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, Control of Carrier Density by Self-assembled Monolayer in Organic Field Effect Transistor. *Nature Materials*, **3**, 317-322 (2004).
- 6) N. Yoshimoto, K. Ogawa, and S. Ogawa, Magnetic Field Effects on Electrochemical Properties of Self-assembled Monolayers with Charge-transfer Groups. *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, **14**, (No.2), 1600-1603 (2004).
- 7) N. Yoshimoto, T. Sato, Y. Saito, and S. Ogawa, Epitaxial Relationships of para-Sexiphenyl Thin Films on Alkali Halide Substrates. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **425**, 279-288 (2004).

- 8) T. Yamamoto, S. Ogawa, and R. Sato, Selective Synthesis, Structure and Oxidation Properties of Isomeric 1,4-Dithiins Fused to Two Benzo[*b*]thiophenes. *Tetrahedron Lett.*, **45**, (No.42), 7943-7946 (2004).
- 9) T. Kimura, K. Ito, S. Ogawa, R. Sato, and Y. Kawai, Generation and Structure Determination of 5,6-Bis(methylthio)-4,7-diethylbenzo[1,2,3]trithiol Dication MBT(2+). *Heteroatom Chem.*, **16** (No. 2), 111-120 (2005).
- 10) N. Nagahora, S. Ogawa, Y. Kawai, and R. Sato, Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of Biferrocenes Annulated with 1,2-Dithiin and 1,2-Dithiin 1,1-Dioxides. *Tetrahedron Lett.*, **46**, (No.24), 4157-4160 (2005).
- 11) H. Muraoka, S. Ogawa, N. Nagahora, Y. Kawai, and R. Sato, Synthesis of New Pentathiepin and Dithiatriselenepin Fused to Ferrocene via Dithiametallacycles. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, (No.11), 2026-2036 (2005).
- 12) N. Yoshimoto, M. Maruyama, T. Nishikawa, Y. Iwasa, T. Shimoda, and S. Ogawa, Effects of Growth Conditions on Structure of Organosilane Monolayers on SiO<sub>2</sub> Substrates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **445**, 49-55 (2006).
- 13) T. Yamamoto, S. Ogawa, M. Sugawara, Y. Kawai, and R. Sato, Efficient Synthesis, Structure, and Redox Reactions of 1,4,6,9-Tetraisopropylchalcogenanthrenes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, (No.3), 460-467 (2006).
- 14) S. Ogawa, H. Muraoka, and R. Sato, Design of Reversible Organic-organometallic Multi-redox Systems Using Thianthrene Having Ferrocene Fragments. *Tetrahedron Lett.*, **47**, (No.15), 2479-2483 (2006).
- 15) S. Ogawa, K. Kikuta, H. Muraoka, F. Saito, and R. Sato, Synthesis, Structure, and Both Cathodic and Anodic Reversible Redox Reactions of Benzochalcogenophenes Containing Ferrocene Units. *Tetrahedron Lett.*, **47**, (No.17), 2887-2891 (2006).
- 16) T. Yamamoto, S. Ogawa, and R. Sato, Structure and Electrochemical Property of Novel 1,4-Diselenins. *Chem. Lett.*, **35**, (No.4), 422-423 (2006).

## (2) 口頭発表

- 1) 小川 智。含カルコゲン複素 5 員環分子群を用いた可逆多電子酸化還元システムの構築。21世紀COE「京都大学化学連携研究教育拠点」化学研究所 構造有機化学シンポジウム「 $\pi$  共役系化学の新展開」、京都、2003。
- 2) 小川 智。7  $\pi$  電子系含カルコゲン複素 5 員環平面分子群を用いた可逆酸化還元システムの構築。有機合成化学協会東北・北海道支部岩手地区講演会、盛岡、2003。
- 3) 佐藤 潤、澤田 晃、中條しづ子、小川 智。p-テルフェニル多置換チオール誘導体の合成とその化学的特性。第 53 回有機反応化学討論会、P74、pp127、大分、2003。
- 4) 小川 智、阿部善行、中條しづ子、佐藤 潤。感磁性有機自己組織化単分子膜の形成と

- 電気化学特性。第 33 回構造有機化学討論会、2C10、pp391、富山、2003。
- 5) 小川 智、菊田研二、中條しづ子、佐藤 潤。フェロセンユニットを組み込んだ[c]チオフェンの合成と多段階酸化還元システムの構築。化学系 7 学協会連合東北地方大会、1P75、pp74、福島、2003。
  - 6) 小川 智、鈴木隆太郎、中條しづ子、佐藤 潤。ドナー型自己組織化単分子膜の分子構造による電気化学特性の変化。化学系 7 学協会連合東北地方大会、2P40、pp135、福島、2003。
  - 7) 佐藤 潤、千葉勇喜、中條しづ子、小川 智。環状ポリスルフィド類の化学的性質：ベンゾペンタチエピンの酸化反応。化学系 7 学協会連合東北地方大会、2P55、pp143、福島、2003。
  - 8) 佐藤 潤、浜坂 剛、中條しづ子、小川 智。o-テルフェニルのチオール化を経由する環状化合物の合成。化学系 7 学協会連合東北地方大会、2P56、pp143、福島、2003。
  - 9) 佐藤 潤、太田英俊、中條しづ子、小川 智。ナフタレン類を出発物質とした新規なチオフェン類の合成。化学系 7 学協会連合東北地方大会、2P67、pp149、福島、2003。
  - 10) 小川 智、村岡宏樹、中條しづ子、佐藤 潤。フェロセン含有チオフェン類の合成と酸化還元特性。第 32 回複素環化学討論会、20-16、pp74、札幌、2003。
  - 11) 吉本則之、佐藤友也、齋藤嘉夫、小川 智。真空蒸着によるフェニレンオリゴマー薄膜のエピタキシャル成長。第 33 回結晶成長国内会議、[801aB04]、大阪大学、(2003.7.30～8.1)。
  - 12) 山本達也、佐藤 潤、河合 靖、中條しづ子、小川 智。ベンゾチオフェンに縮合した 1,4-ジチインの合成、構造及び化学的性質。第 30 回ヘテロ原子化学討論会、0-35、pp300、富山、2003。
  - 13) 小川 智、高瀬靖弘、中條しづ子、佐藤 潤。カルコゲン配位子を有するスピロテルランの合成とその反応。第 30 回ヘテロ原子化学討論会、P-50、pp264、神戸、2004。
  - 14) 山本達也、佐藤 潤、中條しづ子、小川 智。ベンゾチオフェンに縮合した 1,4-ジチインの合成と構造。第 84 春季年会、2F3-35、pp897、神戸、2004。
  - 15) 佐藤 潤、太田英俊、中條しづ子、小川 智。環状ポリスルフィドの立体障害を利用する軸不斉化合物の合成と構造。第 84 春季年会、2F3-45、pp898、神戸、2004。
  - 16) 佐藤 潤、千葉勇喜、中條しづ子、小川 智。ベンゾペンタチエピンの酸化反応：二量化を伴う大環状化合物の生成。第 84 春季年会、2F3-48、pp899、神戸、2004。
  - 17) 佐藤 潤、浜坂 剛、中條しづ子、小川 智。o-テルフェニルから誘導される含硫黄大環状化合物の合成と構造。第 84 春季年会、3F3-07、pp901、神戸、2004。
  - 18) 佐藤 潤、澤田 晃、中條しづ子、小川 智。含硫黄多ベンゼン化合物の光特性を中心とした性質。第 84 春季年会、3F3-08、pp901、神戸、2004。
  - 19) 小川 智、村岡宏樹、中條しづ子、佐藤 潤。フェロセン含有チオフェン類の合成と酸化還元特性。第 84 春季年会、3F3-11、pp902、神戸、2004。

- 20) 小川 智、菊田研二、中條しづ子、佐藤 潤。フェロセンユニットを組み込んだ[c]チオフェンの合成と多段階酸化還元システムの構築。第 84 春季年会、3F3-12、pp902、神戸、2004。
- 21) 小川 智、村岡宏樹、中條しづ子、佐藤 潤。フェロセン含有チオフェン類の合成と酸化還元特性。第 84 春季年会、3F3-11、pp902、神戸、2004。
- 22) 小川 智、高瀬靖弘、中條しづ子、佐藤 潤、河合 靖。カルコゲン配位子を有するスピロテルランの合成とその反応。第 84 春季年会、4F2-28、pp877、神戸、2004。
- 23) 小川 智、鈴木隆太郎、中條しづ子、佐藤 潤。ドナー・アクセプター自己組織化単分子膜の電気化学特性。第 84 春季年会、2C3-10、pp297、神戸、2004。
- 24) 小川 智、阿部善行、中條しづ子、佐藤 潤。感磁性有機自己組織化単分子膜の形成と電気化学特性。第 84 春季年会、2C3-11、pp297、神戸、2004。
- 25) N. Yoshimoto, Y. Mochizuki, Y. Saito, S. Ogawa, K. Omote, Epitaxial Growth of Perylene Thin Films on Alkali Halide Substrates. 6th International Workshop on the Crystal Growth of Organic Materials, p25, Glasgow, UK, Aug.17-21, 2003.
- 26) T. Sato, N. Yoshimoto, Y. Saito, S. Ogawa, Epitaxial Relationships of *p*-Sexiphenyl Thin Films on Alkali Halide Substrates. Korea-Japan Joint Forum 2002, "Organic Materials for Electronics and Photonics", PIII17, Busan, Korea, Sep. 28-Oct. 1, 2003.
- 27) N. Yoshimoto, K. Ogawa, S. Ogawa, Magnetic Field Effects on Electrochemical Property of Self-assembled Monolayers with Charge-transfer Groups. The 18th International Conference on Magnet Technology, Morioka Japan, 4B-a06, Oct. 20-24, 2003.
- 28) 小川 智。感磁性自己組織化単分子膜の配向制御と電気化学特性。日本表面科学会東北支部講演会、仙台、2004。
- 29) 小川 智。感磁性有機自己集合体の創製とデバイスへの応用。第 7 回フレキシブル有機デバイス研究会、名古屋、2004。
- 30) 小川 智、中島智子、中條しづ子、佐藤 潤。ベンゾビス[1,2]ジチオリウム塩の合成と多電子酸化還元反応。化学系学協会東北大会、3P053、pp231、盛岡、2004。
- 31) Alam Ashraful、佐藤 潤、小川 智。New method for synthesis of thiophenes fused to polyaromatics。化学系学協会東北大会、3A14、pp65、盛岡、2004。
- 32) 佐藤 潤、中村幸和、円井哲志、中條しづ子、小川 智。テトラフェニルエチレンの化学的性質と置換基の効果。化学系学協会東北大会、3A15、pp66、盛岡、2004。
- 33) 佐藤 潤、正木隆寛、中條しづ子、小川 智。トリフェニルベンゼンをコアとする新規な機能性化合物の合成。化学系学協会東北大会、3B10、pp91、盛岡、2004。
- 34) 山本達也、小川 智、中條しづ子、佐藤 潤。ベンゾチオフェンに縮合したジチインの合成、構造、及び酸化挙動。第 17 回基礎有機化学連合討論会、2C07、pp146、仙台、2004。
- 35) 小川 智、鈴木隆太郎、中條しづ子、佐藤 潤。ドナー・アクセプター混合自己組織化単分子膜の作製と膜構造の評価。第 17 回基礎有機化学連合討論会、" P010、pp321、仙

- 台、2004。
- 36) 村岡宏樹、小川 智、佐藤 瀏。フェロセンユニットを組み込んだチオフェン誘導体の合成と酸化還元特性。第 17 回基礎有機化学連合討論会、3P070、pp475、仙台、2004。
  - 37) 小川 智、菊田研二、中條しづ子、佐藤 瀏。フェロセンユニットを組み込んだベンゾ [c]チオフェンの合成と多段階酸化還元システムの構築。第 33 回複素環化学討論会、2P-17、pp247、金沢、2004。
  - 38) 環状ベンゾポリスルフィドの立体障害を利用する軸不斉化合物の合成。第 33 回複素環化学討論会、30-03、pp351、金沢、2004。
  - 39) 佐藤 瀏、太田英俊、中條しづ子、小川 智。ベンゾペンタチエピンから誘導される新規な大環状化合物の構造と性質。佐藤 瀏、千葉勇喜、中條しづ子、小川 智。第 31 回ヘテロ原子化学討論会、0-20、pp118、和歌山、2004。
  - 40) 佐藤 瀏、浜坂 剛、中條しづ子、小川 智。o-Terphenyl から誘導される含硫黄大環状化合物の合成と性質。第 31 回ヘテロ原子化学討論会、P-54、pp270、和歌山、2004。
  - 41) 小川 智、鈴木隆太郎、小関良子、中條しづ子、佐藤 瀏。ドナー・アクセプター型シリル末端自己組織化単分子膜の作成と膜構造の評価。第 85 春季年会、3D3-04、pp261、横浜、2005。
  - 42) 村岡宏樹、小川 智、菊田研二、斉藤史人、佐藤 瀏。フェロセン含有チオフェン類の合成と酸化還元特性。第 85 春季年会、3B6-47、pp1006、横浜、2005。
  - 43) 小川 智、須田 充、中條しづ子、佐藤 瀏。1,3-ベンゾジチオリウム塩の合成と酸化還元特性。第 85 春季年会、3B6-47、pp1006、横浜、2005。
  - 44) 佐藤 瀏、正木隆寛、中條しづ子、小川 智。1,3,5-トリフェニルベンゼンをコアとする硫黄を含む  $\pi$  電子集積化合物の合成とその性質。第 85 春季年会、2B6-05、pp992、横浜、2005。
  - 45) 佐藤 瀏、太田英俊、中條しづ子、小川 智。環状ポリスルフィドの立体障害を利用する軸不斉化合物の合成。第 85 春季年会、2B6-07、pp992、横浜、2005。
  - 46) Alam Ashraful、太田英俊、小川 智、佐藤 瀏。Synthesis and Characterization of Thiophenes and Selenophenes Fused to Naphthalenes。第 85 春季年会、2B6-12、pp994、横浜、2005。
  - 47) 佐藤 瀏、千葉 友、澤田 晃、中條しづ子、小川 智。ビス (ポリフェニル) ジスルフィドの励起状態における置換基効果。第 85 春季年会、3B6-37、pp1005、横浜、2005。
  - 48) 山本達也、小川 智、佐藤 瀏。ベンゾチオフェンに縮合したジチインの合成と構造。第 85 春季年会、3B6-38、pp1005、横浜、2005。
  - 49) 佐藤 瀏、浜坂 剛、中條しづ子、小川 智。アセチレンおよびスルフィド部位を有する大環状化合物の合成。第 85 春季年会、4B6-04、pp1007、横浜、2005。
  - 50) 佐藤 瀏、千葉勇喜、中條しづ子、小川 智。ベンゾペンタチエピン類の酸化反応。第 85 春季年会、4B6-05、pp1007、横浜、2005。

- 51) 佐藤 瀏、森 高栄、中條しづ子、小川 智。多環式芳香族化合物から誘導されるベンゾポリスルフィド類の合成と反応。第 85 春季年会、4B6-11、pp1009、横浜、2005。
- 52) N. Yoshimoto, T. Sato, Y. Saito and S. Ogawa, Epitaxial relationships of thin films of phenylene oligomers on alkali halide substrates. The 14th International Conference on Crystal Growth, 958, Grenoble, France, Aug. 9-13, 2004.
- 53) M. Maruyama, N. Yoshimoto, T. Nishikawa, Y. Iwasa, T. Shimoda, and S. Ogawa, Effects of Growth Conditions on Structure of Organosilane Monolayers on SiO<sub>2</sub> Substrates, Korea-Japan Joint Forum 2004 "Organic Materials for Electronics and Photonics", 2P-21, Naha, Japan, Nov. 3-6, 2004.
- 54) Y. Fujita, N. Nakamoto, H. Takeda, T. Hidaka, N. Kimura, H. Suzuki, N. Yoshimoto, and S. Ogawa, A Novel Method for Rapid Formation on High-ordered Self-assembled Monolayer. Mat. Res. Soc. Symp., Proc. 847, EE9.16, Boston, USA, Dec. 1, 2004.
- 55) 小川 智、吉本則之、西川尚男、下田達也。自己組織化単分子膜の作製とそれによる TFT 特性の制御。第 54 回高分子年次大会、1G23、pp. 890、横浜、2005。
- 56) 小林慎一郎、西川尚男、下田達也、小川 智、田口康二郎、岩佐義宏。SAMs による界面修飾有機 MIS ダイオードおよび TFT 特性。第 66 回応用物理学会学術講演会、10a-C-10、pp1169、徳島、2005。
- 57) 中野渡智行、西川尚男、小川 智、吉本則之、下田達也、岩佐義宏。SAMs による有機 TFT の界面修飾における表面活性基の効果。第 66 回応用物理学会学術講演会、10p-R-2、pp1170、徳島、2005。
- 58) 西川尚男、中野渡智行、小林慎一郎、小川 智、吉本則之、岩佐義宏、下田達也。SAMs による有機 TFT の界面修飾とペンタセン TFT の両極性伝導。第 66 回応用物理学会学術講演会、10p-R-3、pp1171、徳島、2005。
- 59) 山本達也、小川 智、佐藤 瀏。ベンゾチオフェンに縮合したカルコゲニン類の合成と構造、及び酸化還元特性。第 35 回構造有機化学討論会、2C01、pp240、大阪、2005。
- 60) 小川 智、吉本則之、西川尚男、小林慎一郎、岩佐義宏、下田達也。自己組織化単分子膜の作製とそれによる TFT 特性の制御 (II)。第 54 回高分子討論会、2Q12、pp. 4478、山形、2005。
- 61) 小川 智、吉本則之、小川 薫。感磁性有機自己集合体の創製。第 54 回高分子討論会、3Q01、pp. 3778、山形、2005。
- 62) 佐藤 瀏、千葉 友、中條しづ子、小川 智。硫黄で連結した芳香族化合物の励起状態。化学系学協会東北大会、1D12、pp181、仙台、2005。
- 63) 小川 智、小関良子、中條しづ子、佐藤 瀏。シリル末端ドナー型自己組織化単分子膜の作製と有機 TFT への応用。化学系学協会東北大会、1D13、pp181、仙台、2005。
- 64) 小川 智、須田 充、中條しづ子、佐藤 瀏。含硫黄複素五員環分子群の合成と可逆電子移動システムの構築。化学系学協会東北大会、1D14、pp182、仙台、2005。



- 65) 佐藤 潤、澤柳弘徳、中條しづ子、小川 智。ピラジンから誘導される含硫黄機能性分子の合成と性質。化学系学協会東北大会、2P073、pp225、仙台、2005。
- 66) 佐藤 潤、菅原直人、中條しづ子、小川 智。ホウ素上に硫黄置換基を有するボラジンの合成と性質。第 55 回有機反応化学討論会、P33、pp90、新潟、2005。
- 67) Ashraful Alam、太田英俊、山本達也、小川 智、佐藤 潤。A New Method for the Synthesis of Dinaphtho[1,2-d;2',1'-d]thiophenes and selenophenes。第 34 回複素環化学討論会、30-10、pp283、大阪、2005。
- 68) 丸山雅義、吉本則之、小川 智、西川尚男、下田達也。自己組織化単分子膜の作製と有機 TFT の特性制御への応用。第 52 回応用物理学関係連合討論会、30p-YM-15、埼玉、2005。
- 69) 小林慎一郎、西川尚男、吉本則之、小川智、下田達也、田口康二郎、岩佐義宏。金属-絶縁体-有機半導体ダイオードの静電容量測定と有機 TFT の特性評価。第 60 回日本物理学会年次大会 (東京理科大)、[25a-YL-13], (2005. 3. 24-27)
- 70) 小川 智、小関良子、佐藤 潤、西川尚男。シリル末端ドナー型自己組織化単分子膜の作製と膜構造の評価。第 86 春季年会、1J3-46、pp1143、千葉、2006。
- 71) 小川 智、刈谷義昭、佐藤 潤、西川尚男。シリル末端アクセプター型自己組織化単分子膜の作製と膜構造の評価。第 86 春季年会、1J3-47、pp1143、千葉、2006。
- 72) Ashraful Alam、小川 智、佐藤 潤。Synthesis of Pentachalcogenepins Having Sulfur and Selenium on 1,2- and 2,3-Positions of Naphthalenes。第 86 春季年会、3J3-07、pp1152、千葉、2006。
- 73) 山本達也、小川 智、佐藤 潤。ベンゾチオフェンに縮合した 1,4-ジカルコゲニン類の合成と特性。第 86 春季年会、3J3-08、pp1153、千葉、2006。
- 74) 佐藤 潤、千葉 友、中條しづ子、小川 智。含硫黄鎖で連結した芳香族化合物の分子内エキシマーの形成。第 86 春季年会、3J3-12、pp1153、千葉、2006。
- 75) 佐藤 潤、多田匡志、中條しづ子、小川 智。ベンゾチオフェンに縮合した 1,2-ジチインの合成、構造、および酸化還元特性。第 86 春季年会、3J3-12、pp1154、千葉、2006。
- 76) 小川 智、中島智子、中條しづ子、佐藤 潤。1,2-ベンゾジチオリウム塩の合成と酸化還元反応。第 86 春季年会、3J3-15、pp1154、千葉、2006。
- 77) 小川 智、須田 充、中條しづ子、佐藤 潤。嵩高い置換基で架橋したビス (1,3-ベンゾジチオリウム塩) の合成と酸化還元反応。第 86 春季年会、3J3-16、pp1154、千葉、2006。
- 78) 佐藤 潤、今野 優、中條しづ子、小川 智。置換基を有するベンゾペンタチエピンの酸化反応。第 86 春季年会、3J3-40、pp1157、千葉、2006。
- 79) 村岡宏樹、小川 智、佐藤 潤。フェロセンユニットを組み込んだカルコゲノフェン類の合成と酸化還元特性。第 86 春季年会、4J3-19、pp1163、千葉、2006。
- 80) S. Ogawa, H. Muraoka, K. Kikuta and R. Sato, Synthesis, Structure and Redox Reactions of

Thiophenes Containing Ferrocene Units. The International Symposium on Dynamic Complexes, P28, Nagoya, Japan, Jan. 9-10, 2005.

- 81) H. Muraoka, S. Ogawa, and R. Sato, Electrochemical Properties of Thiophenes Having Ferrocene Units. The International Symposium on Dynamic Complexes, P74, Sendai, Japan, Oct. 24-25, 2005.
- 82) M. Maruyama, N. Yoshimoto, T. Kakudate, S. Ogawa, H. Fujishiro and T. Endo, Performance of Organic Thin Film Transistors Using Organosilane Monolayers. Korea-Japan Joint Forum 2005 "Organic Materials for Electronics and Photonics", Daejeon, Korea, Oct.26-29 (2005).
- 83) H. Muraoka, S. Ogawa, and R. Sato, Electrochemical Properties of Thiophenes Having Ferrocene Units. 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, 892, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.
- 84) S. Ogawa, H. Muraoka, K. Kikuta, and R. Sato, Synthesis, Structure, and Reversible Multi-electrons Redox Reactions Containing Ferrocene Units. 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, 894, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2005.

### (3) 出版物

なし

### 研究成果による工業所有権の出願・取得状況

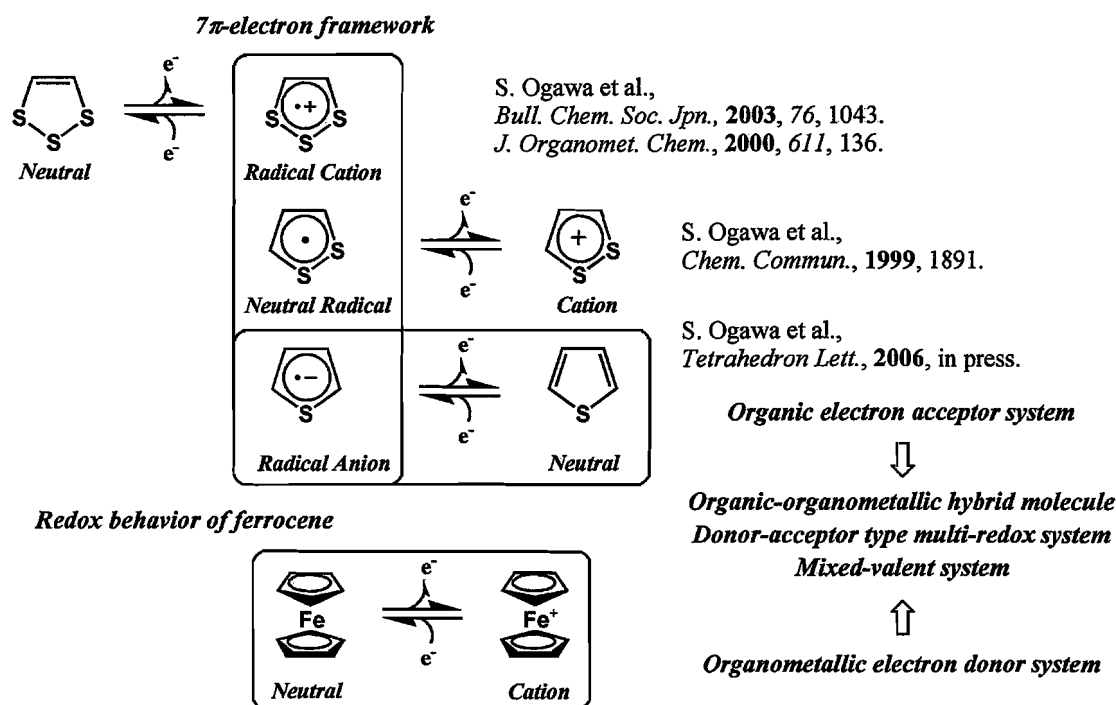
- 1) 小川 智、小川 薫、吉本則之、広井佳臣、「1,3-ジフェロセニルアリアル[c]チオフェン化合物とその製造方法」  
特願 2003-321634、出願 2003年9月12日
- 2) 吉本則之、小川 薫、小川 智、「導電性有機薄膜の製造方法」  
特願 2004-64260、出願 2004年3月8日
- 3) 西川尚男、吉本則之、小川 智、岩佐義宏、小林慎一郎、竹延大志、「有機シラン単分子膜の製造方法、薄膜パターンの形成方法、及び有機半導体装置」  
特願 2005-003796 出願 2005年1月11日
- 4) 西川尚男、小川 智、吉本則之、小林慎一郎、岩佐義宏、「半導体素子の製造方法、半導体素子および半導体装置」  
特願2005-094436 出願 2005年3月26日
- 5) 西川尚男、小川 智、吉本則之、小林慎一郎、岩佐義宏、「半導体素子の製造方法および半導体装置」  
特願2005-094437 出願 2005年3月26日
- 6) 西川尚男、小川 智、小林慎一郎、岩佐義宏、「半導体装置の閾値電圧の制御方法」  
特願2005-262674 出願 2005年9月9日

## 研究成果

### (目的)

これまで申請者らはベンゼン縮環系複素五員環分子群を合成し、複素環内に 3 つの硫黄原子を有するトリチオール骨格ではその一電子酸化によって  $7\pi$  ラジカルカチオン種を、また、複素環内に 2 つの硫黄原子を有するジチオリウム骨格では一電子還元によって  $7\pi$  中性ラジカル種をそれぞれ準安定に形成でき、さらに両者間に高い可逆性を有することから単電子酸化還元システムの構築が可能であることを初めて明らかとしている。

### Redox behavior of sulfur-heterocycles



もう一つの基本骨格である複素五員環内に硫黄原子を1つ有するチオフエンは  $6\pi$  電子系を有し、単電子還元によって  $7\pi$  ラジカルアニオン種が形成でき、従来の含硫黄複素五員環分子群と同様に一電子酸化還元システムの構築が可能であると予想される。これまでにチオフエン骨格を有する化合物の酸化還元特性に関する報告例は数多く存在するが、その大部分はチオフエンの単電子酸化による  $5\pi$  ラジカルカチオン種形成、つまりドナー性に着目したものであり、 $7\pi$  ラジカルアニオン種の発生に関する報告は少なく、特に有機デバイスへの応用を指向した有機アクセプターとしての特性評価は現在まで十分に行われていない。

そこで本研究では、 $\pi$  電子アクセプターとしてチオフエン骨格を選定し、相当する  $7\pi$  ラジカルアニオン種形成と共に、酸化還元活性なフェロセンユニットを複合化することで従来の複素五員環骨格では困難であった、単一分子内に複数の有機部位と有機金属部位に酸

化還元活性点を有するドナー・アクセプター型有機-有機金属ハイブリット分子の創製と多電子移動過程の検討を行うことを目的とした。

### (理論的考察)

これまでに、チオフェン骨格を有する化合物の酸化還元特性についての報告例は多く存在する。しかし、その多くは一電子酸化体である  $5\pi$  ラジカルカチオン種に関するものであり、チオフェン類の一電子還元反応やアニオンラジカル種の発生に関しては、ほとんど報告例が少なく、またその酸化還元的特性に関する知見も得られていない。そこで分子設計に伴い、有機骨格であるチオフェン、一電子還元体である  $7\pi$  ラジカルアニオン種に関する予備的な知見を得るため、理論的考察を行った(Fig. 6)。

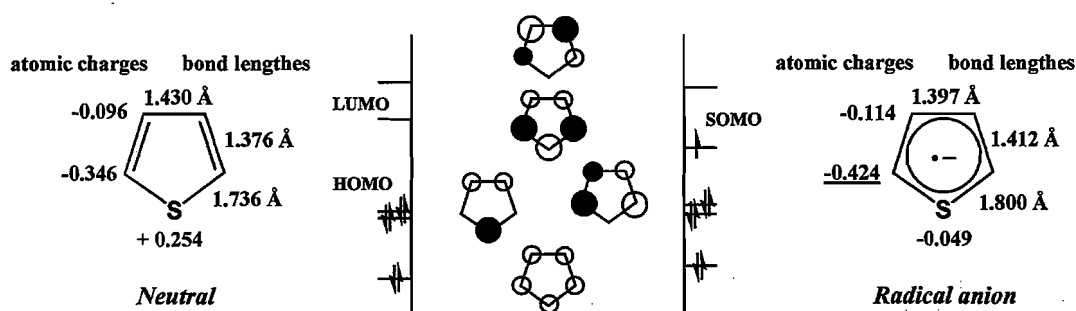


Figure 6. Calculated bond lengths and Mulliken atomic charges and  $\pi$ -bonding in thiophene ring at B3LYP/6-31G(d) level.




左は中性チオフェン、右はラジカルアニオン種について計算により求めた  $\pi$  電子の位相とエネルギー順位及び結合長と電子密度分布を示す。中性チオフェンでは  $6\pi$  電子は対をつくり、結合性軌道に充填される。ラジカルアニオン種では、7つ目の  $\pi$  電子は反結合性軌道に充填され、この時、チオフェン環上のスピンは五員環すべての原子上に分布しており、その中で2位上の電子密度が最も高くなっていることがわかる。よって、2位上には熱力学的な安定化として電子求引性の置換基、または速度論的な安定化として嵩高い置換基の導入が必要と考えられる。

さらにこの SOMO 軌道のエネルギー順位は中性分子の LUMO に比べて、かなり低下していることが分かる。このエネルギー低下の要因は電荷密度分布の結果からスピンの非局在化が原因と考えられ、以上の結果は、チオフェンの閉核構造に一電子導入した際の非局在化による安定化を明確に示し、新規  $7\pi$  電子系チオフェンラジカルアニオン種の形成が十分に可能であることが予想される。

続いて、研究の基本骨格となる母体チオフェン、並びに2種のベンゼン縮環チオフェン(ベンゾ[b]チオフェン、ベンゾ[d]チオフェン)における単電子酸化還元種の熱力学的な安定性の評価を行った。それぞれの骨格に置ける中性状態のエネルギーを0とし、単電子酸化還元

種との相対エネルギーの差を Table 4 に示す。

**Table 4. Relative energy of thiophene and benzothiophenes [kcal/mol]**




	<i>Radical cation</i>	<i>Neutral</i>	<i>Radical anion</i>
 <i>thiophene</i>	+196.0	0	+42.8
 <i>benzo[b]thiophene</i>	+178.2	0	+24.6
 <i>benzo[c]thiophene</i>	+166.0	0	+9.1

Calculated by B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d).

いずれの骨格においても相対エネルギーは、ラジカルアニオン種の方がラジカルカチオン種よりも小さな値を示し、 $7\pi$ ラジカルアニオン種が  $5\pi$ ラジカルカチオン種よりも熱力学的に安定であり、単電子還元が容易に可能であることが示唆される。さらにベンゼン縮環によって共役を拡張したベンゾ[b]-、ベンゾ[c]チオフェンでは母体チオフェンに比べ中性種とのエネルギー差は小さく、この結果は縮合したベンゼン環上へのスピンの非局在化による熱力学的安定化効果を反映するものと考えられる。

チオフェンは  $6\pi$  電子系、ベンゾ[b]-、ベンゾ[c]チオフェンは  $10\pi$  電子系を有し、芳香族性を示す。それぞれの骨格の単電子授受により形成するラジカル種の芳香族性の変化を環電流効果から考察することで、それぞれの安定性を評価することとした。 $\pi$  電子の非局在化による環電流効果は、1996 年に P. v. R. Schleyer らが考案した核種非依存化学シフト (Nucleus-independent chemical shift) を用いて比較することとし、計算は、最適化構造におけるチオフェン環並びに縮合したベンゼン環について行い、結果を Table 5 に示している。

Table 5. Nucleus-independent chemical shift (NICS) values [ppm] of thiophene and benzothiophenes

	<i>Radical cation</i>		<i>Neutral</i>		<i>Radical anion</i>	
	thiophene ring	benzene ring	thiophene ring	benzene ring	thiophene ring	benzene ring
 <i>thiophene</i>	+7.0		-14.3		-16.0	
 <i>benzo[b]thiophene</i>	-1.3	-0.6	-10.9	-12.2	-12.6	-12.9
 <i>benzo[c]thiophene</i>	-6.5	-3.6	-16.6	-5.9	-9.9	-3.6

Calculated by GIAO-HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d).

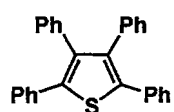
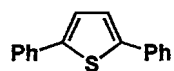
中性種では、いずれのチオフエン誘導体においても NICS 値は負の値であることから  $\pi$  電子の非局在化によるジアトロピック環電流の存在が確認され、予想通り芳香族性を有することが示された。また、いずれのチオフエンラジカルアニオン種でも中性種同様 NICS 値は負の値となり、芳香族性が保持されることがわかる。一方、チオフエン、ベンゾ[b]チオフエンラジカルカチオン種では NICS 値は正の値か 0 に近く中性種に比べ著しく芳香族性が低下しており、ラジカルカチオン種の不安定性が予想される。これに対し、ベンゾ[c]チオフエンラジカルカチオン種では、アニオン種同様 NICS 値が負の値となり、芳香族性が単電子酸化還元に対し維持されることがわかる。従って、ベンゾ[c]チオフエンでは、カチオン種、アニオン種ともにスピンの非局在化によって安定に形成されることが期待される。以上の結果は、チオフエンの閉核構造に一電子導入した際の非局在化による安定化を明確に示しており、新規  $7\pi$  電子系チオフエンラジカルアニオン種の形成が十分に可能であることが予想される。

#### (新規 $\pi$ 電子システムの構築)

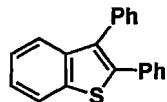
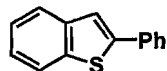
これまでの理論的考察より、母体チオフエン、ベンゾ[b]チオフエン、ベンゾ[c]チオフエンそれぞれにおいて単電子還元による  $7\pi$  電子系チオフエンラジカルアニオン種の形成が十分に可能であることが示された。そこで、フェロセンとチオフエンとの複合化による多段階酸化還元システムの構築に先立ち、新規  $\pi$  電子システムの確立を目的とし、各種チオフエン骨格にアリアル基を導入した分子を合成、電気化学特性の評価を行うこととした。

**Target aryl substituted thiophene derivatives**

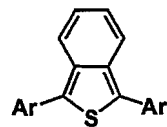
*parent thiophene type*



*benzo[b] type*



*benzo[c] type*

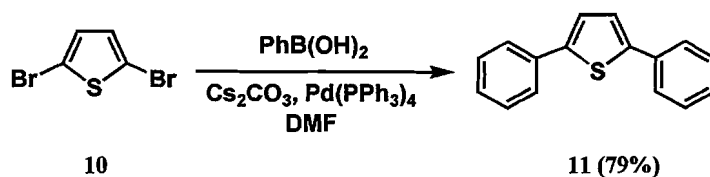


Ar = Ph  
*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
*p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

(合成)

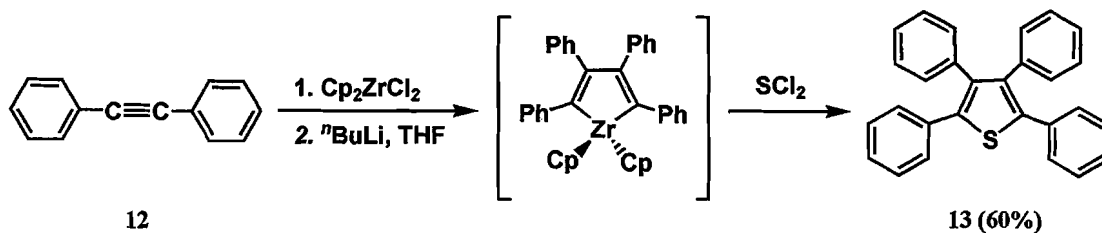
2,5-ジフェニル-, テトラフェニルチオフエンの合成

2,5-ジフェニルチオフエン(11)は、2,5-ジブロモチオフエン(10)とフェニルボロン酸とのパラジウム(0)触媒を用いた鈴木カップリング反応によって合成した(Scheme 3)。



Scheme 3

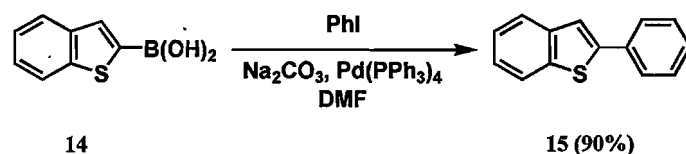
テトラフェニルチオフエン(13)は、ジルコノセンジクロリドに対し、2当量のブチルリチウム、ジフェニルアセチレン(12)を順次作用させることでジルコナシクロペンタジエン中間体を形成させた後、環変換反応によって硫黄源を導入することで合成した(Scheme 4)。



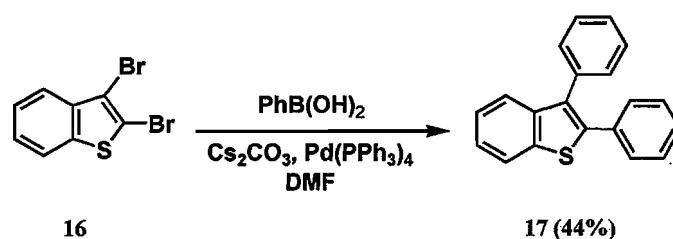
Scheme 4

## 2-フェニル-, 2,3-ジフェニルベンゾ[b]チオフェンの合成

2-フェニル-(15)、2,3-ジフェニルベンゾ[b]チオフェン(17)は、化合物 11 と同様、ボロン酸誘導体とハロゲン化物とのパラジウム(0)触媒を用いたカップリング反応によって合成した (Scheme5,6)。



Scheme 5



Scheme 6

## 1,3-ジアリールベンゾ[c]チオフェンの合成

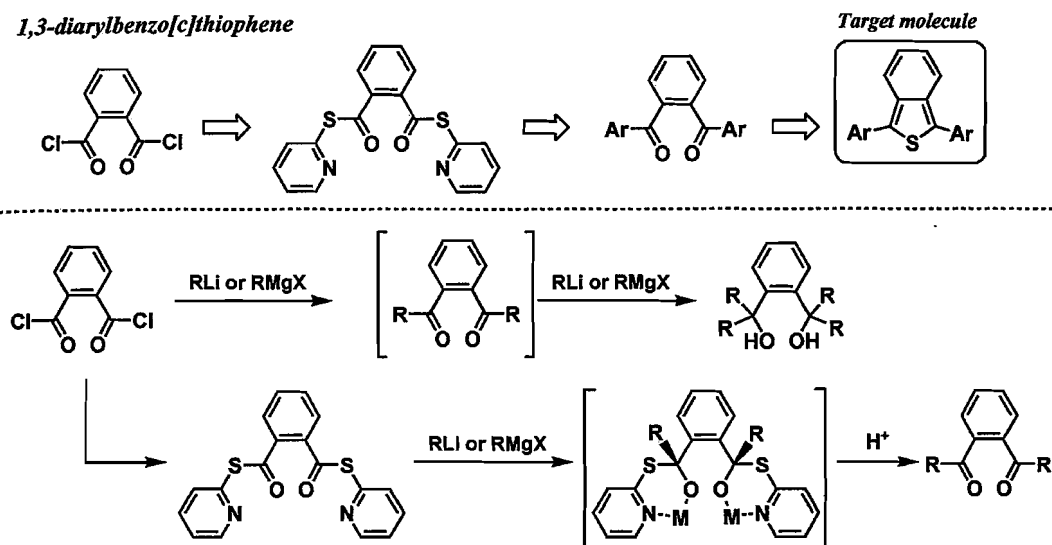
### (i)合成計画

無置換ベンゾ[c]チオフェンは、室温下、結晶構造中でさえ、不安定な化学種であることが知られている。そのため、チオフェン、ベンゾ[b]チオフェンのように無置換体からのワンステップでのボロン酸誘導体、ハロゲン体といったカップリング反応前駆体の合成は困難であり、無置換体を出発物質とするカップリング反応以外での標的化合物合成が求められる。そのため、標的分子の合成経路としてはフタロイルジクロリドを出発物質とし、メルカプトピリジニル基の導入、求核置換反応によるアリール基の導入によって合成前駆体となる *o*-ジアロイルベンゼンへと誘導した後、最終的に硫黄化環化反応によってベンゾ[c]チオフェン骨格を形成する経路を採用した。通常酸クロリドと求核剤との反応ではケトンで反応が停止せず、アルコール形成まで反応が進行することが知られている。そのため、一度メルカプトピリジニル基を導入することで、求核剤との反応により 6 員環安定中間体を經由させることで選択的なジケトン体合成を行うこととした。



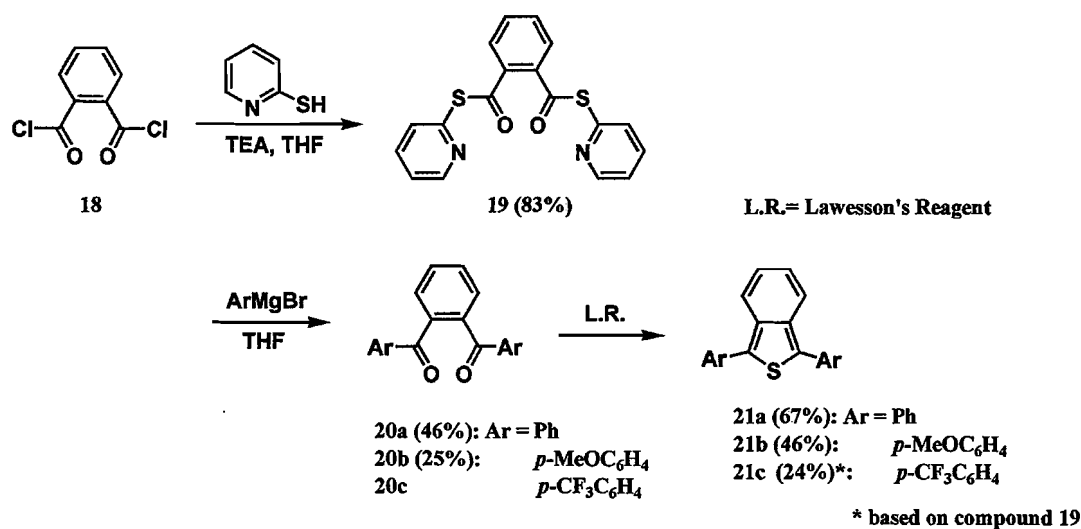
**Synthetic strategy**

**1,3-diarylbenzo[*c*]thiophene**



(ii)合成-Scheme 7-

フタロイルジクロリド(**18**)に THF 溶媒中塩基存在下、2-メルカプトピリジンを作用させることで化合物 **19** を 83% の収率で合成した。合成した化合物 **14** に対し、THF 溶媒中、相当するアリールグリニヤール試薬を作用させることで標的化合物の合成前駆体となる *o*-ジアロノイルベンゼン **20a-c** へと誘導し、引き続きローソン試薬との反応による硫黄化、環化によって目的とする 1,3-ジアリールベンゾ[*c*]チオフェン(**21a-c**)を合成するに至った。なお、**20c** の単離精製は困難であったため、反応後、主生成物としてある程度精製し、引き続き環化反応を行い **21c** として単離した。



Scheme 7

## Analytical data

**2,5-Diphenylthiophene (11):** colorless crystals; 7.26-7.30 (m, 1H, ArH), 7.29 (s, 1H, ArH), 7.38 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H, ArH), 7.63 (d,  $J = 8.0$  Hz, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  124.0, 125.6, 127.5, 128.9, 134.3, 143.6.

**Tetraphenylthiophene (13):** colorless crystals;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.95-6.97 (m, 4H, ArH), 7.08-7.14 (m, 6H, ArH), 7.19-7.25 (m, 10H, ArH).

**2-Phenylbenzo[*b*]thiophene (15):** colorless crystals;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28-7.44 (m, 5H, ArH), 7.54 (s, 1H, ArH), 7.70-7.83 (m, 4H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  119.4, 122.2, 123.5, 124.3, 124.5, 126.5, 128.2, 128.9, 134.3, 139.5, 140.7, 144.2; MS (70 eV)  $m/z$  210 ( $\text{M}^+$ ); Anal. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}$ : C, 79.96; H, 4.79%. Found: C, 79.82; H, 4.79%.

**2,3-Diphenylbenzo[*b*]thiophene (17):** colorless crystals;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.22-7.27 (m, 3H, ArH), 7.30-7.42 (m, 9H, ArH), 7.58-7.60 (m, 1H, ArH), 7.86-7.89 (m, 1H, ArH).

**1,2-Di[*S*-(pyridinyl)]benzenedithioate (19):** colorless crystals; mp 114.3-115.1 °C (lit., 109.7 °C);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.30 (t,  $J = 5.7$  Hz, ArH), 7.65 (dd,  $J = 3.4, 5.6$  Hz, 2H, ArH), 7.31-7.79 (m, 4H, ArH), 7.88 (dd,  $J = 3.4, 5.6$  Hz, 2H, ArH), 8.63 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  123.7, 128.5, 130.4, 132.0, 136.7, 137.3, 150.3, 151.2, 190.1.

***o*-Dibenzoylbenzene (20a):** pale yellow crystals; mp 147.0-147.6 °C (lit. 144-148 °C);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H, ArH), 7.51 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, ArH), 7.61 (s, 4H, ArH), 7.69-7.71 (m, 4H, ArH).

***o*-Bis(*p*-methoxyphenoyl)benzene (20b):** pale yellow crystals, mp 157.3-158.1 °C (lit. 153-156 °C);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.84 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.85 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H, ArH), 7.58 (s, 4H, ArH), 7.67 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  55.4, 113.5, 129.2, 129.9, 130.2, 132.1, 140.1, 163.4, 195.3; IR (KBr)  $\nu$  3069, 2838, 1655, 1596, 1510, 1315, 1263, 1173, 1150, 1032, 937, 840, 753, 599  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  346 ( $\text{M}^+$ ); Anal. Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ : C, 76.29; H, 5.24%; Found: C, 76.55; H, 5.28%.

**1,3-Diphenylbenzo[*c*]thiophene (21a):** yellow crystals; mp 117.6-117.9 °C (lit., 117-119 °C);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.09 (dd,  $J = 3.0, 6.9$  Hz, 2H, ArH), 7.38 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, ArH), 7.51 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H, ArH), 7.69 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H, ArH), 7.83 (dd,  $J = 3.0, 6.9$  Hz, 2H, ArH).

**1,3-Bis(*p*-methoxyphenyl)benzo[*c*]thiophene (21b):** yellow crystals; mp 143.1-144.2 °C (lit., 140-142 °C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.88 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.04-7.06 (m, 2H, ArH), 7.60 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.76 (dd, *J* = 3.1, 6.9 Hz, 2H, ArH), <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 55.4, 114.4, 121.1, 123.8, 126.8, 130.3, 133.1, 134.7, 159.1; IR (KBr) ν 3061, 1921, 1614, 1324, 1166, 1014, 755, 635, 443 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* 346 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S: C, 76.27; H, 5.24%; Found: C, 76.19; H, 5.27%.

**1,3-Bis(*p*-trifluoromethylphenyl)benzo[*c*]thiophene (21c):** yellow crystals; mp 147.6-148.2 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.18 (dd, *J* = 3.0, 6.9 Hz, 2H, ArH), 7.76 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.80 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.83 (dd, *J* = 3.0, 6.9 Hz, 2H, ArH), <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 120.8, 124.1 (q, *J*<sub>13C-19F</sub> = 272.0 Hz), 125.2, 126.1 (q, *J*<sub>13C-19F</sub> = 3.7 Hz), 129.3, 129.5 (q, *J*<sub>13C-19F</sub> = 32.7 Hz), 133.5, 135.9, 137.5; IR (KBr) ν 3061, 1614, 1408, 1325, 1165, 1113, 1068, 1014, 840, 600, 443 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* 422 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>S: C, 62.56; H, 2.86%; Found: C, 62.36; H, 3.21%.

## (多段階酸化還元システムの構築)

### (分子設計)

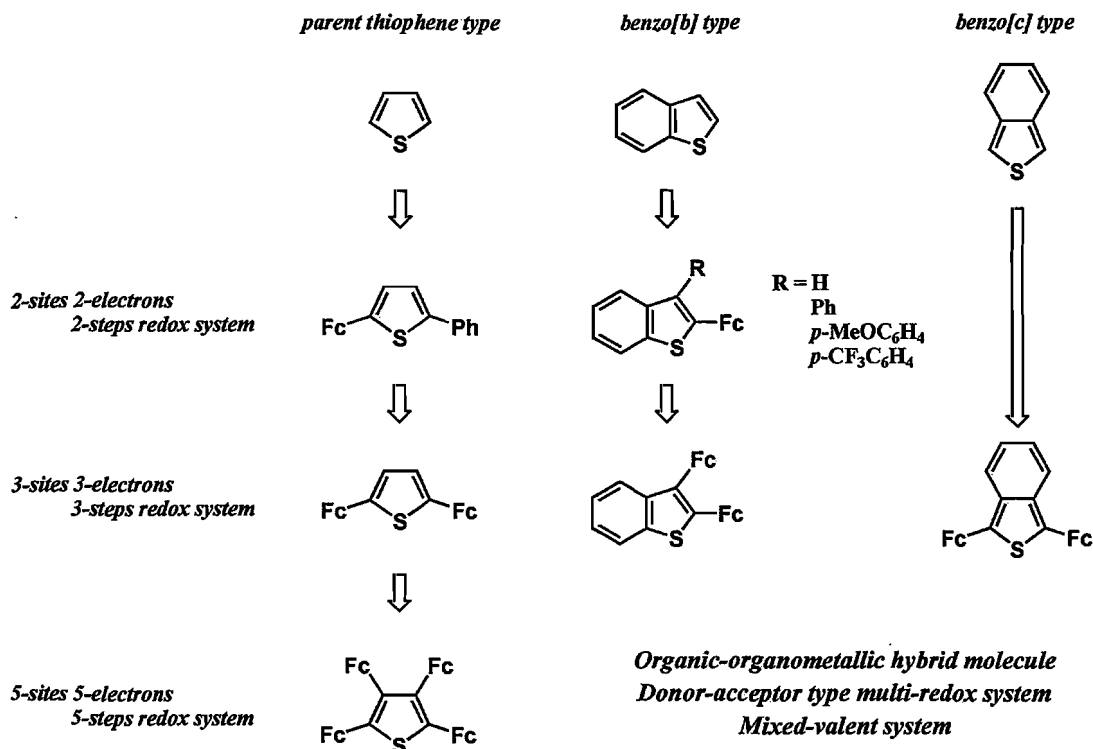
アリール置換母体チオフェン、ベンゾ[*b*]チオフェン、ベンゾ[*c*]チオフェンを合成、その電気化学特性を評価した結果、いずれの化合物においても中性種- $7\pi$ ラジカルアニオン種間の電気化学的可逆性が確認された。従って、母体チオフェン、ベンゾ[*b*]チオフェン、ベンゾ[*c*]チオフェン、いずれの骨格においても安定なチオフェンラジカルアニオン種が形成できることは明らかであり、本研究の目的であるチオフェン(有機アクセプター部位)とフェロセン(有機金属ドナー部位)の複合化による多段階酸化還元系の構築は十分可能であると期待される。

まず母体チオフェンを基本骨格とする多段階酸化還元システムの構築としてチオフェンの2,5位にラジカルアニオン種の熱力学的安定化を考慮したフェニル基、酸化還元部位並びに三次元的な嵩高さによる速度論的安定化としてフェロセニル基を導入した非対称2置換2-フェロセニル-5-フェニルチオフェンを選定した。続いて、より段階的な電子移動が可能なフェロセンユニットを2つ組み込んだ2,5-ジフェロセニルチオフェン、最も多段階の電子移動が期待されるチオフェン環上すべてをフェロセニル基で置換したテトラフェロセニルチオフェンを選定した。

ベンゾ[*b*]チオフェンを中心有機骨格とする多段階酸化還元系としては、2位にフェロセニル基を導入した2-フェロセニルベンゾ[*b*]チオフェンを基本に、3位の置換基による酸化還元特性の変化とラジカルアニオン種の安定性に及ぼす置換基効果を検証するため、単純アリール基であるフェニル基、電子供与性 *p*-メトキシフェニル基、電子求引性 *p*-トリフルオロフェニル基を導入した分子を標的化合物とした。さらに2,5-ジフェロセニルチオフェン同様、3中心3電子3段階の多電子移動が可能な酸化還元系構築として2,3-ジフェロセニルベンゾ[*b*]チオフェンを設計した。

ベンゾ[*c*]タイプでは、1,3位にフェロセニル基を導入した1,3-ジフェロセニルベンゾ[*c*]チオフェンを標的分子とし、この構造異性体となる2,3-ジフェロセニルベンゾ[*b*]チオフェンとの酸化還元特性を比較することでベンゼンの縮環位置、並びにフェロセンの結合位置の違いによる影響を考察することとした。

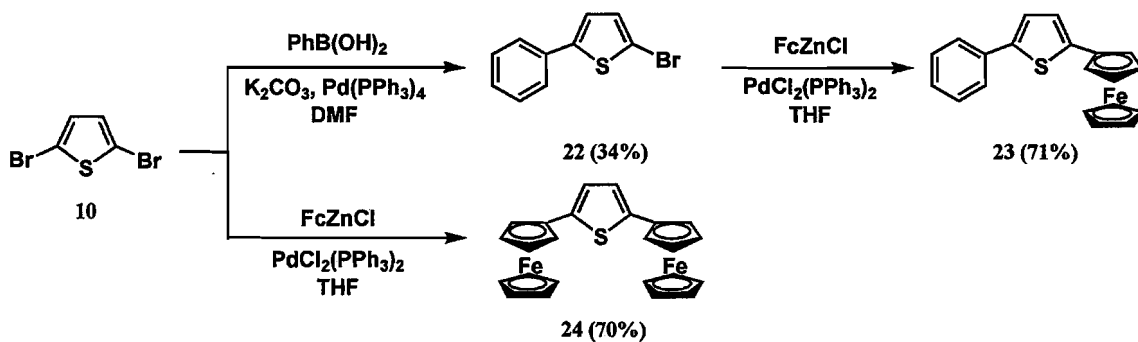
## Molecular design



(チオフェンタイプ多段階酸化還元システムの構築)

(i) 2,5 位 2 置換チオフェン誘導体の合成-Scheme 8-

2,5-ジブロモチオフェン(10)を出発物質とし、スズキカップリング反応によるフェニル基の導入、Iyoda らによって報告された塩化フェロセニル亜鉛とのパラジウム(II)を用いたカップリング反応を用いフェロセニル基を導入することで 2-フェロセニル-5-フェニルチオフェン(23)を良好な収率で合成した。もう一方の標的分子である 2,5-ジフェロセニルチオフェン(24)は同様のカップリング反応を用いフェロセニル基を 2,5 位に導入することで、ワンステップで合成した。



Scheme 8

### (ii) X線結晶構造解析

合成した化合物 **23** は X 線結晶構造解析による視覚化に成功している (Fig. 9)。チオフェン環とフェニル基ならびにフェロセニル基の距離は、それぞれ 1.470、1.454 Å であり、sp<sup>2</sup> 混成炭素間の単結合距離と比較して短く、二重結合性を有していることがわかる。また、チオフェン環とベンゼン環及び Cp 環の最小二乗平面間のねじれ角は、それぞれ 13.260°、7.639° と共平面に近く、予想されるチオフェンとフェニル基間の  $\pi$  共役に加え、結晶格子中、チオフェンとフェロセニル基間でフルバレン骨格を形成していることは、チオフェンとフェロセニル基間での  $\pi$  共役の存在を明らかに示している。

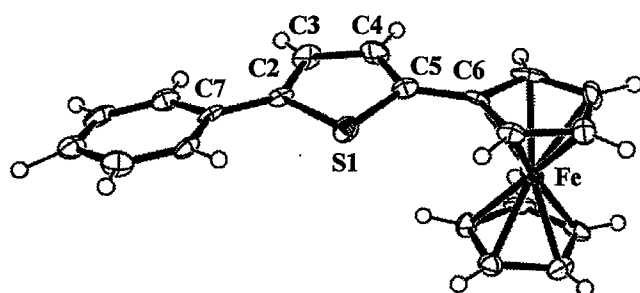


Figure 9. ORTEP drawing of 2-ferrocenyl-5-phenylthiophene (**23**). Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability.

### Crystal Data

Empirical Formula	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> FeS
Formula Weight	344.25
Crystal System	orthorhombic
Space Group	Pbca (#61)
a/Å	9.648(4)
b/Å	8.690(3)
c/Å	36.15(1)
V/Å <sup>3</sup>	3030(2)
Z	8
Dc/gcm <sup>-3</sup>	1.509
$\mu$ (MoK $\alpha$ )/cm <sup>-1</sup>	11.24
R <sub>1</sub> (I > 2.00 $\sigma$ (I))	0.039
Rw (all data)	0.036
GOF	0.999

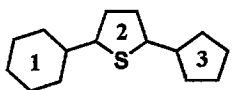
Table 5-1.  
Selected bond lengths (Å)

S1-C2	1.724(4)
C2-C3	1.358(6)
C3-C4	1.395(6)
C4-C5	1.353(6)
C5-C6	1.454(5)
C2-C7	1.470(5)

Table 5-2.  
Selected bond angles (°)

S1-C2-C3	109.2(3)
C2-C3-C4	114.1(4)
C3-C4-C5	114.3(4)
C4-C5-S1	109.8(3)
C5-S1-C2	92.5(2)

Table 5-3.  
Selected dihedral angles of planes (°)

	plane 1 and 2	13.260
	plane 2 and 3	7.639

### (iii) 電気化学特性の評価

合成したチオフェン誘導体 **23**、**24** について電気化学的手法を用いその電子移動能並びに電子授受体の安定性の評価を行った。

まず、化合物 **23** について測定溶媒として THF を用い、室温下、還元側に掃印した後、折り返し酸化側の掃印を行った。掃引速度 100 mV/s では還元側の掃引において、チオフェン部位の単電子還元由来する還元波が観測されるものの、対応する酸化波の電流値は弱く疑可逆で観測された。しかし、掃引速度を 400 mV/s とすることで、還元波の電気化学的可逆性が観測され、この結果より、チオフェン誘導体 **23** の単電子還元により形成するラジカルアニオン種が準安定であることがわかる。一方、酸化側の掃印では +0.25 V にフェロセン部位からの単電子酸化に帰属される可逆な酸化波が観測された (Fig. 10)。これより、掃引電位により酸化、還元過程を制御可能なドナー・アクセプター型有機-有機金属ハイブリット

分子の創製、並びに 2 中心 2 電子 2 段階可逆酸化還元システムの確立に成功したことになる。

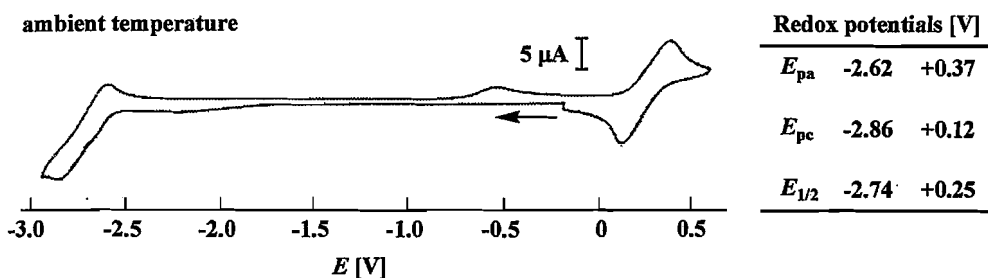
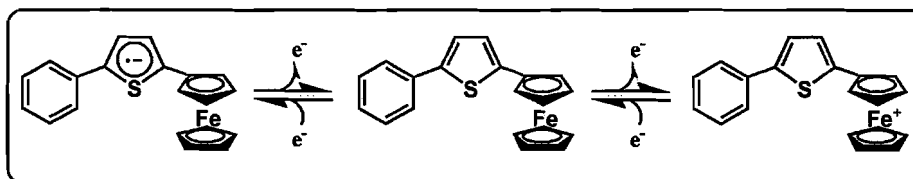


Figure 10. Cyclic voltammogram of 2-ferrocenyl-5-phenylthiophene (23).  
 Condition: concentration,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$  solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate,  $400 \text{ mVs}^{-1}$ .

*2-sites 2-electrons 2-steps redox system*



化合物 24 について同条件下測定を行った結果、還元側の掃引においてチオフェン部位の単電子還元は疑可逆で観測され、室温下におけるラジカルアニオン種の不安定性が示された。そこで測定温度を 243 K にて再度測定を行ったところ、還元側でチオフェン部位、酸化側で分子内の 2 つのフェロセンユニットからの混合原子価状態を経由した 2 段階の可逆な酸化波が観測された(Fig. 11)。この結果は、低温条件下における目的とした 3 中心 3 電子 3 段階可逆酸化還元システムの確立と共に、チオフェン骨格に複数のフェロセンユニットを導入することで混合原子価状態を経由したフェロセンユニットからの多段階の酸化が可能であることを明らかとするものである。

Redox potentials [V]			
$E_{pa}$	-2.74	+0.28	+0.42
$E_{pc}$	-2.91	+0.08	+0.22
$E_{1/2}$	-2.83	+0.18	+0.31

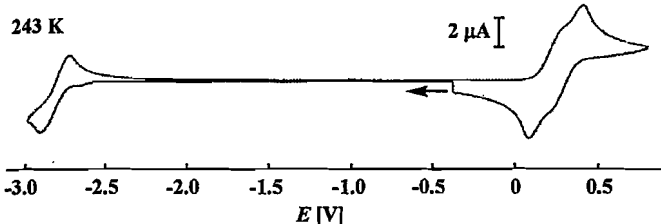


Figure 11. Cyclic voltammogram of 2,5-diferrocenylthiophene (24). Condition: concentration,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$  solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

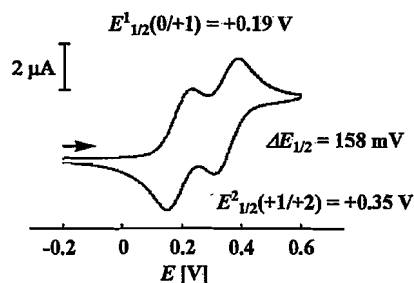
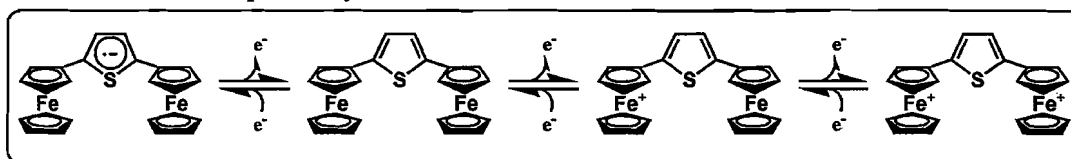


Figure 12. Cyclic-(top) and differential pulse (bottom) voltammograms of compound 24. Condition: concentration,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution.

#### 3-sites 3-electrons 3-steps redox system



また、測定溶媒を塩化メチレンに変え酸化側の測定を行ったところ、2つのフェロセンユニットからの2段階酸化の半波電位差の増加が確認された(Fig. 12)。この溶媒効果は以下のように説明される。

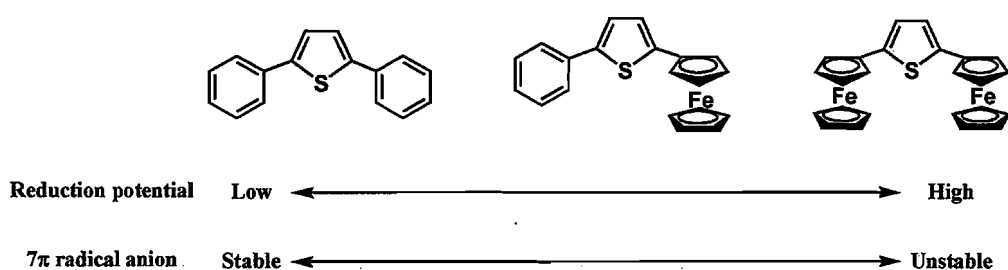
CV 測定における溶媒-基質の相互作用、イオン対相互作用といった錯形成は、媒体(測定溶媒 - 支持電解質)の効果によるものであり、混合原子価状態を経由する多段階酸化の電位差に強く影響する。錯形成に影響する溶媒の重要なパラメーターとして誘電率( $\epsilon$ )、双極子モーメント( $m$ )、ドナー数(DN)、アクセプター数(AN)が挙げられる(DN、ANとは、それぞれカチオン種、アニオン種との溶媒和のし易さを示すパラメーターであり、DNが大きいほどカチオン種に溶媒和し易く、ANが大きいほどアニオン種と溶媒和し易いことを意味する)。CVによる多フェロセニル化合物の多段階酸化過程の観測において特に重要となる溶媒のパラメーターはANであり、これは溶媒が支持電解質カウンターアニオンと溶媒和することでカチオン種と支持電解質カウンターアニオンとのイオン対形成を妨げるためである。つまり、混合原子価状態においてFe(III)と支持電解質カウンターアニオンとがイオン対を形成すれば、当然Fe(II)からFe(III)への電子の非局在化は起きにくくなり、結果として混合原子価状態における金属中心間の相互作用は低下し、多段階酸化の半波電位差は減少する。従って、支持電解質カウンターアニオンが測定溶媒によって溶媒和され、カチオン中心とのイオン対形成を妨げられればFe(II)からFe(III)への電子の非局在化による金属中心間の相互作用が強められ(混合原子価状態が安定化され)、半波電位差は増加する。今回の場合、測定溶媒として用いたTHFと塩化メチレンではANが7.8、12.8と塩化メチレンの方が大きいため、塩化メチレン溶媒中ではTHFよりもイオン対形成が妨げられ、半波電位差の増加が起



きたことになる。

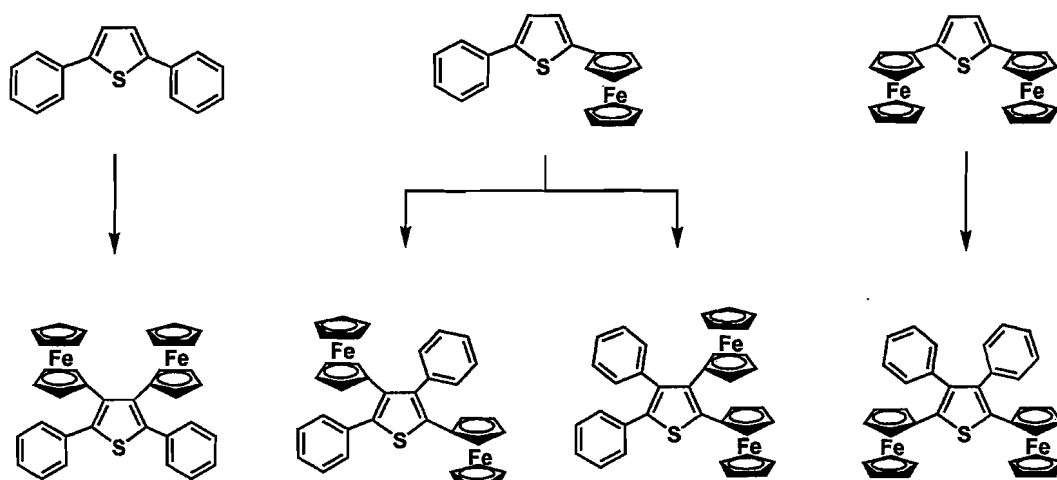
これまでの2,5位2置換チオフエン誘導体の電気化学特性を比較するとフェニル基の減少に伴い還元電位のカソードシフトさらに  $7\pi$ ラジカルアニオン種の安定性の低下が確認される。これはフェニル基による  $\pi$ 共役拡張に伴う LUMO エネルギーの低下、並びにスピンの非局在化によるラジカルアニオン種の熱力学的安定化に比べて、フェロセニル基によるフルバレン骨格形成による  $\pi$ 共役拡張の程度は低く、また三次元的な嵩高さによる速度論的安定化ではフェニル基ほどのラジカルアニオン種の十分な安定化は得られないことを示している。

*Electrochemical properties of 2,5-disubstituted thiophene*



この結果を受け、アクセプター性の向上かつ安定な多段階酸化還元システム構築を目的として、還元電位の低電位化並びに立体混雑によるラジカル種 of 速度論的安定化を考慮し、これら3種のチオフエン誘導体の3,4位へフェニル基並びにフェロセニル基を位置選択的に導入したジフェロセニルジフェニルチオフエンを次の標的分子に設定した。

### New Target Molecules

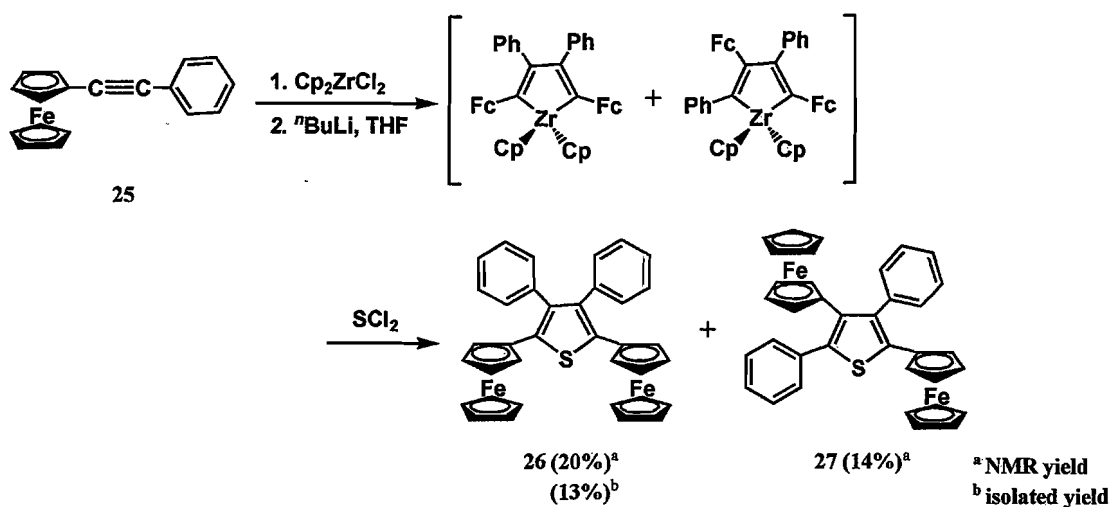


*3-sites 3-electrons 3-steps multi-redox system*

*Thermodynamic and/or kinetic stabilization of radical anion  
Low reduction potential*

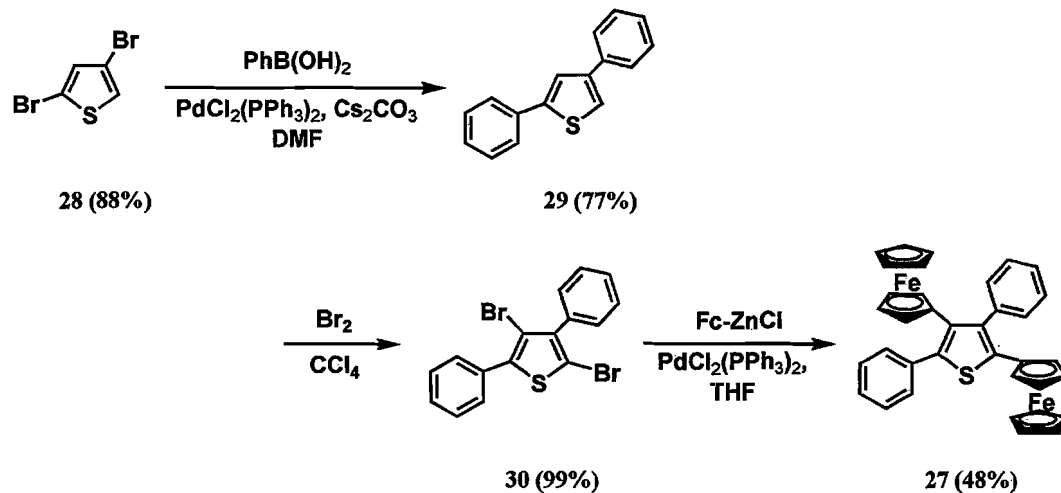
#### (iv) ジフェロセニルジフェニルチオフエンの合成

標的化合物である四置換チオフエン合成は、テトラフェニルチオフエンの同様にアセチレンとジルコニウムとの酸化的環化反応によってジルコナシクロペンタジエン中間体を形成させた後、環変換反応によって硫黄原子を導入する方法を選択した(Scheme 9)。その結果、標的分子である2種類の構造異性体2,5-ジフェロセニル-3,4-ジフェニルチオフエン(26)及び2,4-ジフェロセニル-3,5-ジフェニルチオフエン(27)が得られた。しかし、この場合もう一つの標的分子である2,5-ジフェニル-3,4-ジフェロセニルチオフエンの生成は確認されなかった。この結果は、反応中間体であるジルコナシクロペンタジエン形成における安定性、つまり、熱力学的な要因と嵩高い置換基の立体障害による速度論的な要因によるものと考えられる。



Scheme 9

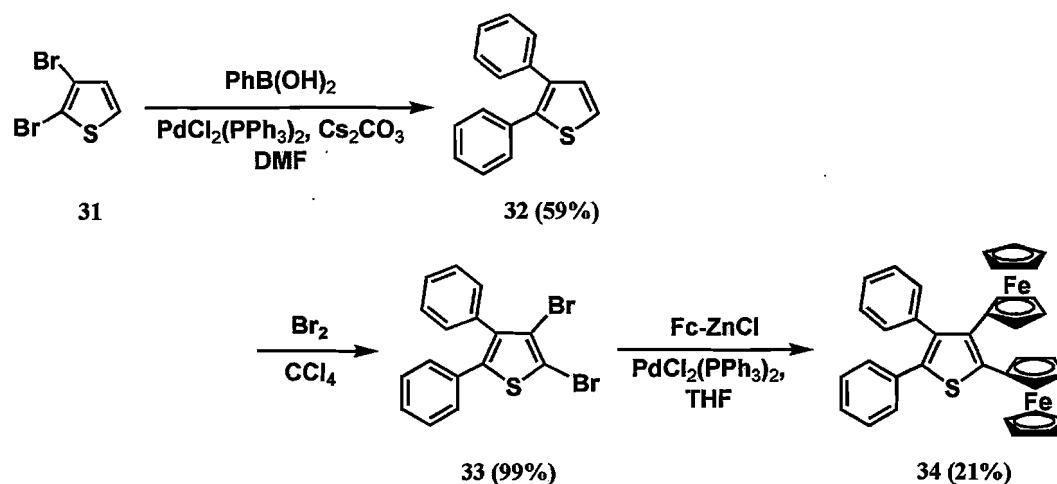
これら 2 種の位置異性体 26、27 は各種クロマトグラフィーによる分離は非常に困難であり、対称性を有し結晶性の良い 26 を再結晶によって単離収率 13% で得ることに成功した。そこで化合物 27 の別ルートでの選択的合成を検討した(Scheme 10)。



Scheme 10

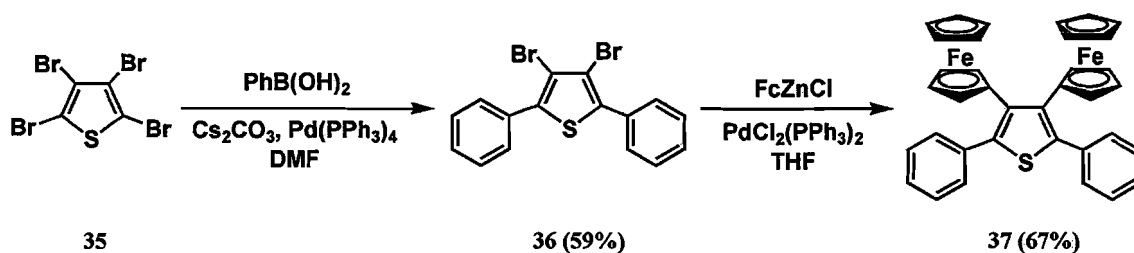
2,4-ジブロモチオフェン(28)を出発物質とし、鈴木カップリング反応によって 2,4 位フェニル基を導入した後、四塩化炭素溶媒中、小過剰量の臭素を作用させチオフェン環上のみを選択的に臭素化することで 2,4-ジブロモ-3,5-ジフェニルチオフェン(30)を合成した。最後にカップリング反応によって目的の位置にフェロセニル基を導入することで選択的に 27 を合成することに成功した。

この合成法を参考とし、もう一つの標的分子である 2,3-ジフェロセニル-4,5-ジフェニルチオフェン(34)の合成を行った(Scheme 11)。2,3-ジブロモチオフェンを出発物質とし、フェニル基の導入、引き続き臭素化によってカップリング反応合成前駆体となる化合物 33 へと誘導した後、フェロセニル基を導入することで 27 同様選択的に 34 を合成するに至った。



Scheme 11

最後の位置異性体となる 2,5-ジフェニル-3,4-ジフェロセニルチオフェン(37)は、テトラブロモチオフェン(35)から段階的にカップリング反応を行うことでフェニル基、フェロセニル基を導入することで合成した(Scheme 12)。



Scheme 12

#### (v) X線結晶構造解析

4種のジフェロセニルジフェニルチオフェン誘導体において現在まで2,5-ジフェロセニル-3,4-ジフェニルチオフェン(26)の構造解析に成功している。フェロセンとフェニル基間の反発によりチオフェン環上の結合距離及び結合角度は無置換のチオフェンに比べて増大しており、またすべての置換基はチオフェン環に対してプロペラ型の配置となっていることが二面角から明らかとなった。

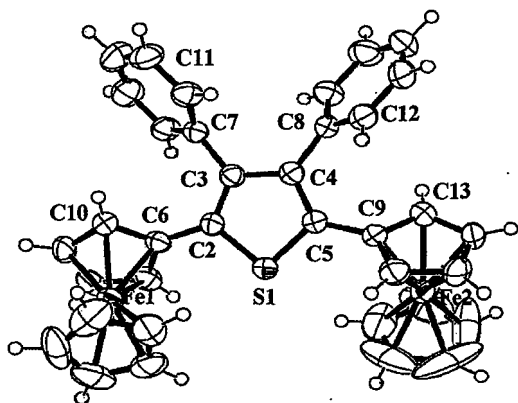


Figure 13. ORTEP drawing of 2,5-diferrocenyl-3,4-diphenylthiophene (27). Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability.

### Crystal Data

Empirical Formula	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> Fe <sub>2</sub> S
Formula Weight	604.36
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /c (#14)
<i>a</i> /Å	10.49(1)
<i>b</i> /Å	10.64(1)
<i>c</i> /Å	24.42(4)
$\beta$ /°	92.4(1)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2721(6)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> /gcm <sup>-3</sup>	1.475
$\mu$ (MoK $\alpha$ )/cm <sup>-1</sup>	11.67
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.049
<i>R<sub>w</sub></i> (all data)	0.168
GOF	0.999

Table 6-1.  
Selected bond lengths (Å)

S1-C2	1.732(3)
C2-C3	1.370(5)
C3-C4	1.441(4)
C2-C6	1.445(5)
C3-C7	1.475(4)

Table 6-2.  
Selected bond angles (°)

S1-C2-C3	111.2(2)
C2-C3-C4	112.7(3)
C2-S1-C5	92.6(2)
C6-C2-C3	129.6(3)
C7-C3-C2	121.7(3)

Table 6-3.  
Selected torsion angles (°)

C6-C2-C3-C7	4.7(5)
C8-C4-C3-C7	-5.2(5)
C9-C5-C4-C8	4.1(5)
S1-C2-C6-C10	137.8(3)
C4-C3-C7-C11	-56.8(5)
C12-C8-C4-C3	130.0(3)
C13-C9-C5-C4	-49.4(5)

### (v) 電気化学特性の評価

合成した一連のジフェロセニルジフェニルチオフェン 26、27、34、37 の電気化学特性の評価結果を Fig. 14 及び Table 7 に示す。

THF 溶媒中、室温下、いずれの化合物においてもチオフェンラジカルアニオン種形成に由来する還元波は観測されるものの、対応する酸化波は観測されず不可逆であり、ラジカルアニオン種の不安定性が示された。また、ジフェロセニルジフェニルチオフェン 26、27、34、37 における還元電位( $E_{pc}$ )は、それぞれ-2.93、-2.91、-2.88、-2.88 Vであり、チオフェン環の2,5位上へのフェニル基の導入によってわずかなアノードシフトが確認された。このアノードシフトは、2置換チオフェン誘導体の場合と同様にフェニル基の $\pi$ 共役拡張によるLUMOエネルギーの低下と考えられるが、2置換体ほどのシフトは観測されず、 $\pi$ 共役によるラジカルアニオン種の十分な熱力学的安定化効果も観測されなかった。これは、4置換体では置換基間の反発によってすべての置換基がプロペラ型の配置となり、チオフェンとフェニル基が共平面構造からねじれるため、 $\pi$ 共役が2置換体よりも縮小することが原因と考えられる。その一方で、置換基がプロペラ型の配置となることで立体混雑に起因する速度論的安定化でもラジカル種の安定化は不十分であり、これは置換基間の反発によって生じたチオフェン部位の結合距離、角度の変化がラジカルアニオン種のチオフェン環上でのスピンの非局在化を弱めたためと考えられる。

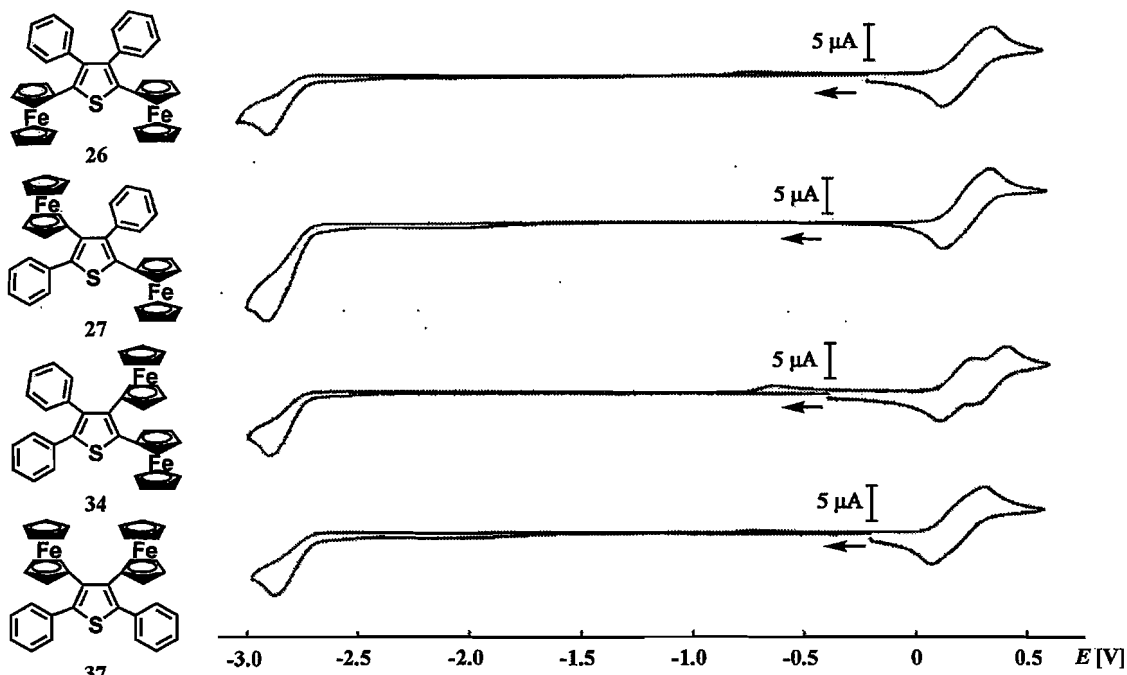


Figure 14. Cyclic voltammograms of differrocenyldiphenylthiophenes.  
 Condition: concentration,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$  solution;  
 working electrode, glassy-carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Table 7. Redox potentials [V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ]

26		27		34		37	
$E_{\text{pa}}$	+0.36	$E_{\text{pa}}$	+0.33	$E_{\text{pa}}$	+0.24 +0.40	$E_{\text{pa}}$	+0.32
$E_{\text{pc}}$	-2.93 +0.16	$E_{\text{pc}}$	-2.91 +0.13	$E_{\text{pc}}$	-2.88 +0.10 +0.27	$E_{\text{pc}}$	-2.88 +0.07
$E_{1/2}$	—	$E_{1/2}$	—	$E_{1/2}$	+0.17 +0.34	$E_{1/2}$	—

酸化側の掃引では、2,3-ジフェロセニル-3,4-ジフェニルチオフェン(34)以外の化合物では、非常に近接した位置に 2 波の酸化波が重なって観測された。そこで 4 種のジフェロセニルジフェニルチオフェン位置異性体のフェロセン置換位置による 2 段階酸化過程の詳細を検証するため、測定溶媒を塩化メチレンに変え酸化側の測定を行った(Fig. 15)。

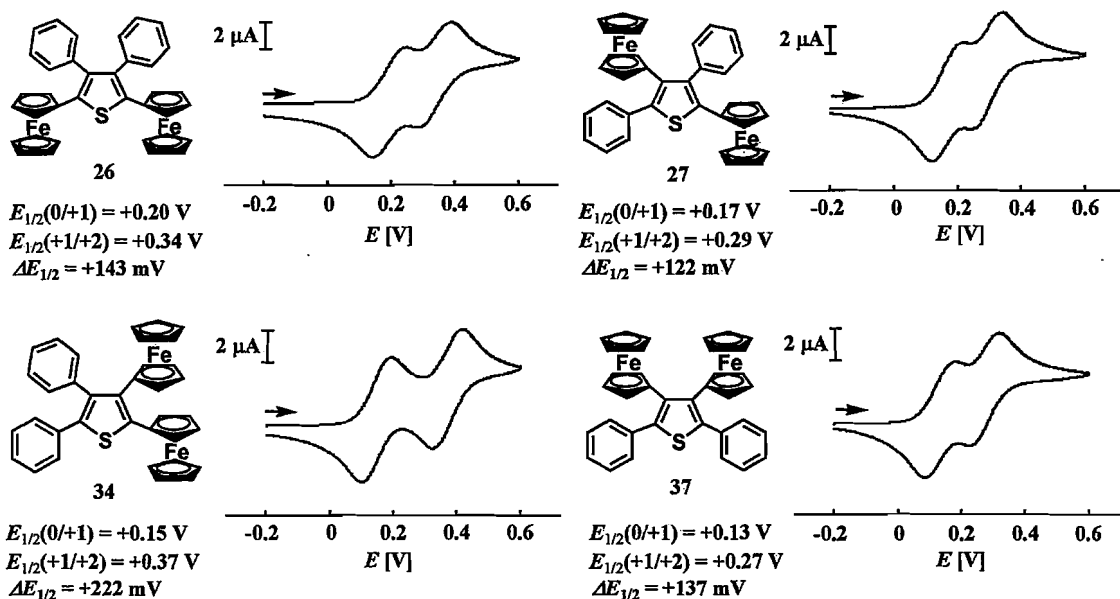


Figure 15. Cyclic voltammograms of diferrocenyldiphenylthiophenes. Condition: concentration,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

観測された可逆2段階酸化波の半波電位差( $\Delta E_{1/2}$ )は、 $27 < 37 < 26 < 34$ の順で増加しており、特に化合物 34 では著しい電位差の増加が観測された。多フェロセニル化合物におけるフェロセン部位からの多段階酸化の電位差は、混合原子価状態における金属中心間(Fe(II)-Fe(III))の電子的相互作用(非局在化)に起因し、今回の場合、2つのフェロセンユニットをチオフェン骨格によって連結しているため、混合原子価種における金属中心間の相互作用はスパーサーであるチオフェンを介した through-bond、through-space 相互作用の2種の電子移動過程で起こると考えられる。through-bond(結合を介した)相互作用は、電子が通過するスパーサーの性質やその数により影響され、電子がスパーサー(チオフェン)軌道上を飛び移っていく電子移動過程である。また、through-space(空間を通した)相互作用は、ドナー(Fe(II))、アクセプター(Fe(III))間を隔てる空間を電子が移動する過程であり、この電子移動は軌道の重なりに依存して起こり、反応体の軌道間の距離と相対的な配向によって決定される。観測されたジフェロセニルジフェニルチオフェン誘導体間の半波電位差の増加は、フェロセンユニットの置換位置の違いによる、チオフェン骨格に対するフェロセンの立体配座、チオフェンとフェロセン間の二重結合性、金属中心間の距離、スパーサーであるチオフェンの結合形態、電子状態の差異によって through-bond、through-space 相互作用の強弱が変化した結果導かれたと考えられる。

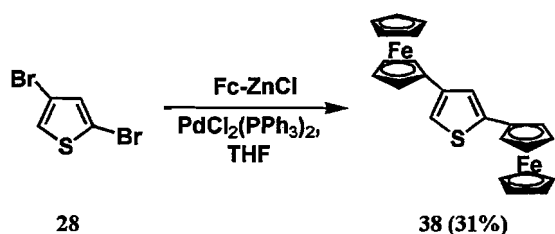
多フェロセニル化合物の多段階酸化の電位差は、これまで述べたような混合原子価種の金属中心間の相互作用(電子的相互作用)の他に、クーロン反発(静電的相互作用)の影響を含んだ結果として観測される。従って、チオフェンの 2,3 位、3,4 位へフェロセンユニットを

導入した **34**、**37** の場合には、他の二分子に比べて金属中心間の距離が近いこと、観測された電位差には電子的な要因の他に静電的な要因を含んでいると考えられる。

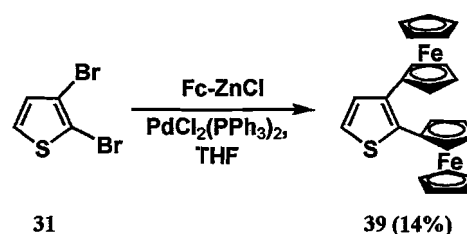
フェロセンの置換位置の違いによる混合原子価状態を経由した多段階酸化過程の変化について、より詳細な検討を行うことを目的とし、ジフェロセニルジフェニルチオフェンに対応するジフェロセニルチオフェン誘導体を合成し、酸化過程を CV 法により評価することとした。

#### (vi) ジフェロセニルチオフェンの合成

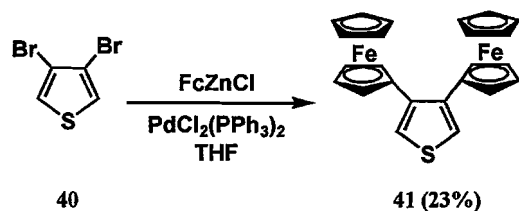
合成は、相当するジブromチオフェン(**18,31,40**)と塩化フェロセニル亜鉛とのパラジウム(II)触媒を用いたカップリング反応によってワンステップで合成した(Scheme 13,14,15)。



Scheme 13



Scheme 14



Scheme 15

#### (vii) X線結晶構造解析

合成した 3,4-ジフェロセニルチオフェン(**41**)については、単結晶の作製に成功したため、X線結晶構造解析を行った。**41**は結晶格子中、二分子独立で存在しており、その一方の分子のORTEP図並びに結合距離、角度をFig. 16、Table 7に示している。通常、近接位の二つのフェロセンユニットは互いに反発を避けるよう face-to-face の配置となることが知られている。しかし、解析結果より、チオフェン環とフェロセンの Cp 環とのねじれ角は、 $96.7^\circ$ であり、2つのフェロセンユニットは一方がチオフェン環に直交し、もう一方がほぼ共平面となっていることが明らかとなった。チオフェンとフェロセンとの結合距離は、 $1.481 \text{ \AA}$  (C3-C6)、 $1.478 \text{ \AA}$  (C4-C7)とどちらも二重結合性は弱く、また、共平面構造となっている方が直交している場合に比べて結合距離がわずかに長いことがわかる。従って、**41**におけるフェロセニル基の Cp 環とチオフェン環の平面性は、2-フェロセニル-5-フェニルチオフェン



(23)の結晶構造で確認されたような2位のフェロセンとチオフエン間のフルバレン骨格形成による共役の拡張というよりは、結晶格子中、最密充填構造をとる際に一方が直交し、もう一方が平面となったと考えられる。

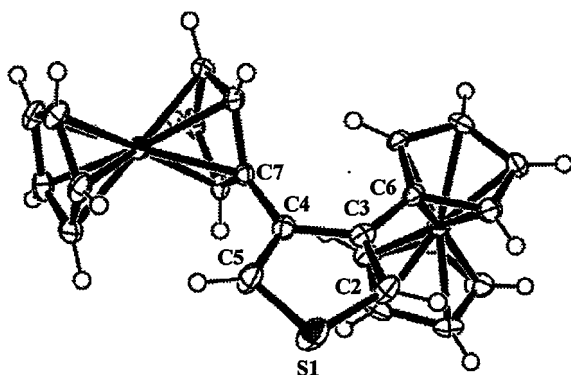


Figure 16. ORTEP drawing of 3,4-diferrocenythiophene (41) for one of the two independent molecules. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability.

#### Crystal Data

Empirical Formula	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Fe <sub>2</sub> S
Formula Weight	452.18
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /c (#14)
<i>a</i> /Å	19.6796(16)
<i>b</i> /Å	10.4973(9)
<i>c</i> /Å	19.8082(10)
$\beta$ /°	115.790(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3684.5
<i>Z</i>	8
<i>D<sub>c</sub></i> /gcm <sup>-3</sup>	1.630
$\mu$ (MoK $\alpha$ )/cm <sup>-1</sup>	16.921
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0299
<i>R<sub>w</sub></i> (all data)	0.0379
GOF	1.035

Table 7-1.

Selected bond lengths (Å), bond angles (°), torsion angles (°)

Selected bond lengths (Å)		Selected bond angles (°)	
S1-C2	1.706(2)	S1-C2-C3	112.15(18)
C2-C3	1.378(4)	C2-C3-C4	111.8(2)
C3-C4	1.443(3)	C3-C4-C5	110.9(2)
C4-C5	1.367(3)	C4-C5-S1	113.37(19)
C5-S1	1.701(3)	C5-S1-C2	91.68(14)
C3-C6	1.481(3)	Selected torsion angles (°)	
C4-C7	1.478(4)	C4-C3-C2-S1	2.0(2)
		C5-C4-C3-C2	-2.3(3)
		S1-C5-C4-C3	1.5(2)
		C7-C4-C3-C6	-4.0(4)

Table 7-2.

Selected dihedral angles of least-squares planes (°)

	plane 1 and 2	96.329
	plane 1 and 3	7.161
	plane 2 and 3	89.328

#### (viii) 電気化学特性の評価

一連のジフェロセニルチオフエン誘導体のCV法による酸化過程の評価結果をFig. 7に示す。観測された半波電位差( $\Delta E_{1/2}$ )は、**38** << **41** < **24** << **39** の順で増加しており、フェロセンの置換位置が対応するジフェロセニルジフェニルチオフエンと同様の傾向となっていることがわかる。フェニル基の導入による電位差への影響は、2,5-ジフェロセニルチオフエン(**24**)、3,4-ジフェロセニルチオフエン(**41**)では、フェニル基を導入したジフェロセニルジフェニルチオフエン **26**、**37** よりも電位差が増加したのに対し、2,4-ジフェロセニルチオフエン(**38**)、2,3-ジフェロセニルチオフエン(**39**)では対応する **27**、**34** に比べて電位差の低下が観測された。2置換体ジフェロセニルチオフエン **24**、**38** では、チオフエンとフェロセン環の単結合まわりの回転によって柔軟な配座を取れるのに対し、4置換体 **26**、**27** では置換基環の反発によ

ってフェロセンの立体配座に制限が生じると考えられる。従って 2 置換体と 4 置換体の電位差はフェロセンのチオフェン環に対する立体配座が through-bond、through-space 相互作用に影響したことに起因する。一方、39、41 では近接位に 2 つのフェロセンユニットが置換しているため、互いに反発を避ける配置を取っていると予想される。そのため、フェニル基を導入した 4 置換体 34、37 においても大きな立体配座の変化はないと考えられるので、この場合観測された電位差は、チオフェン環上へのフェニル基の導入によってチオフェン骨格の結合形態、電子状態の変化が through-bond、through-space 相互作用に影響したことに起因すると考えられる。

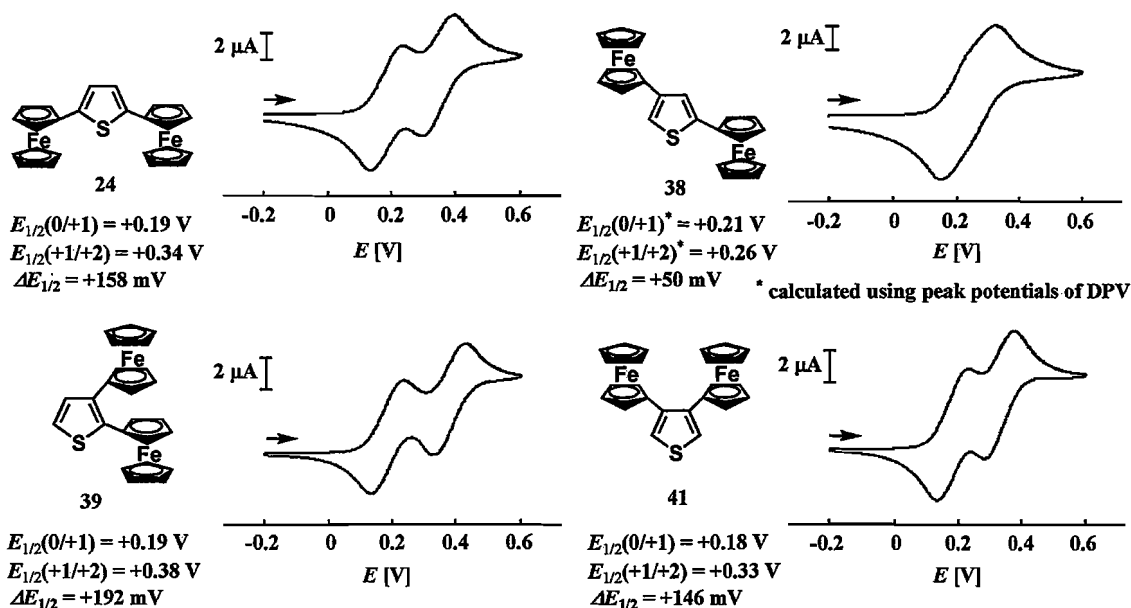
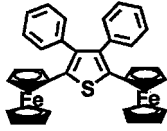
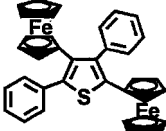
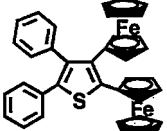
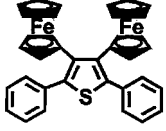
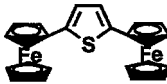
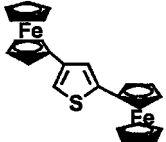
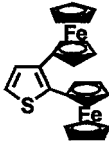
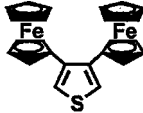


Figure 17. Cyclic voltammograms of diferrocenyldiphenylthiophenes. Condition: concentration, 2 mmol dm<sup>-3</sup> sample in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution; counter electrode, Pt; scan rate, 100 mVs<sup>-1</sup>.

これまで得られたジフェロセニルジフェニルチオフェン、ジフェロセニルチオフェン誘導体の電気化学データを Table 8 に示す。2 つのフェロセンユニットをチオフェンで架橋したジフェロセニルチオフェンの酸化過程が、フェロセンの置換位置の違いから生じるフェロセンの立体配座、二重結合性、金属中心間の距離の差異により、混合原子価状態の安定性、つまり、through-bond、through-space 相互作用による電子の非局在化の寄与が変化することで異なる電位差で起こることを示している。また、フェニル基を導入することでフェロセンの立体配座、チオフェンの骨格の結合形態、電子状態を変化することで、フェロセンの置換位置が同じでも、酸化過程を変化できることがわかる。従って、チオフェン環上のフェロセニル基の置換位置、フェニル基の導入により混合原子価状態を経由するフェロセンの酸化過程を制御できることが示された。

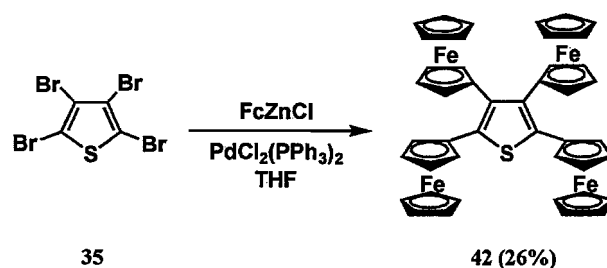
Table 8. Electrochemical data

				
26	27	34	37	
$E_{1/2}^1$ [V]	+0.20	+0.17	+0.15	+0.13
$E_{1/2}^2$ [V]	+0.34	+0.29	+0.37	+0.27
$\Delta E_{1/2}^b$ [mV]	+143	+122	+222	+137
$K_c^c$	$3.5 \times 10^2$	$1.3 \times 10^2$	$6.6 \times 10^3$	$2.3 \times 10^2$
				
24	38	39	41	
$E_{1/2}^1$ [V]	+0.19	+0.21 <sup>d</sup>	+0.19	+0.18
$E_{1/2}^2$ [V]	+0.34	+0.26 <sup>d</sup>	+0.38	+0.33
$\Delta E_{1/2}^b$ [mV]	+158	+0.050	+192	+146
$K_c^c$	$5.2 \times 10^2$	7.2	$2.0 \times 10^3$	$3.2 \times 10^2$

<sup>a</sup> Data collected in 2 mmol dm<sup>-3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution containing 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] at 293 K; working electrode, glassy-carbon, reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution, counter electrode, Pt; scan rate; 100 mVs<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ . <sup>c</sup>  $\ln(K_c) = nF(\Delta E_{1/2})/RT$ . <sup>d</sup> calculated using peak potentials of DPV.

(ix) テトラフェロセニルチオフエンの合成

テトラフェロセニルチオフエン(42)は、パラジウム触媒存在下、テトラブromoチオフエン(35)と塩化フェロセニル亜鉛とをカップリング反応させることによって一段階で合成することに成功した(Scheme 16)。



Scheme 16

(x) 電気化学特性の評価

母体チオフエンとフェロセンとの複合化において最も多段階の電子移動が期待されるテトラフェロセニルチオフエン(42)の酸化還元特性を電気化学的手法(CV, DPV)により評価し

た。まず、これまで同様、THF 溶媒を用い酸化側、還元側の同時測定を行ったところ、-3.03 V にチオフェンの単電子還元由来する還元波が観測され、 $\pi$  共役の縮小、電子供与性であるフェロセニル基の導入によって先の 2 置換、4 置換チオフェン誘導体に比べ還元電位のカソードシフトが観測された。また、チオフェン環すべての炭素上に三次元的に嵩高いフェロセニル基を置換したことで、立体的な混雑からラジカル種の数論的安定化が期待されたが、対応する酸化波は観測されず不可逆であり、ラジカルアニオン種の不安定性が示された。この結果は、先のジフェロセニルジフェニルチオフェンの場合と同様、フェロセニル基間の立体反発、つまり立体的な要因によってチオフェン部位にひずみが生じたことが原因と考えられる。

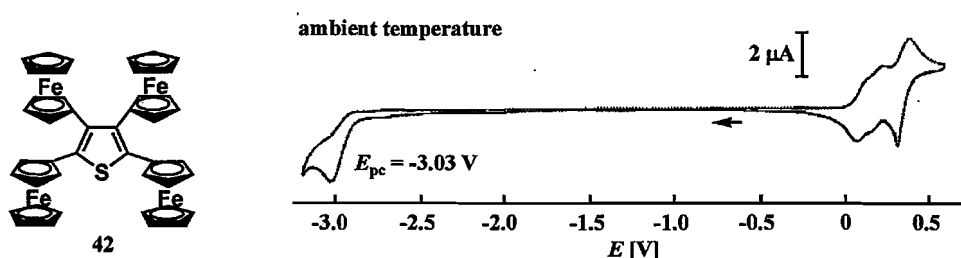


Figure 18. Cyclic voltammograms of tetraferrocenylthiophene (42).  
Condition: concentration,  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$  solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

続いて、測定溶媒を塩化メチレンに変え酸化側の掃引を行った。その結果、期待される 4 段階の酸化波は観測されず、分子内の 2 つのフェロセン部位からの 2 段階の可逆な酸化波の後、3 段階目の酸化はストリッピング型の波形として観測された。

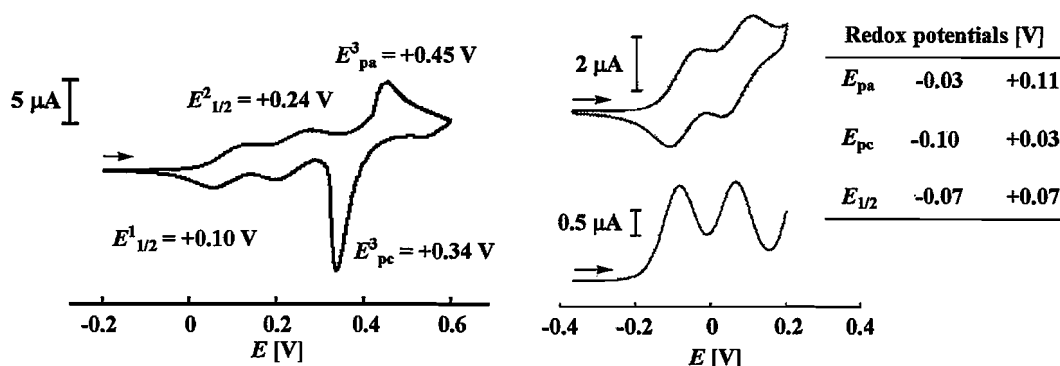


Figure 19. Cyclic- (left and right (top)) and differential pulse (right (bottom)) voltammogram of 42.  
Condition: concentration,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$  solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

そこでフェロセニル、ジフェロセニルチアントレンの場合と同様に、多カチオン種のイオン対形成を防ぐため、嵩高いカウンターアニオンを有する支持電解質を用いて再度測定を行ったところ、予想通り分子内の4つのフェロセン部位からの3種の混合原子価状態を経由した可逆な4電子移動過程の観測に成功した。これは単一分子内のフェロセンユニットからの4段階の可逆な電子移動過程を観測した初めての例となる。

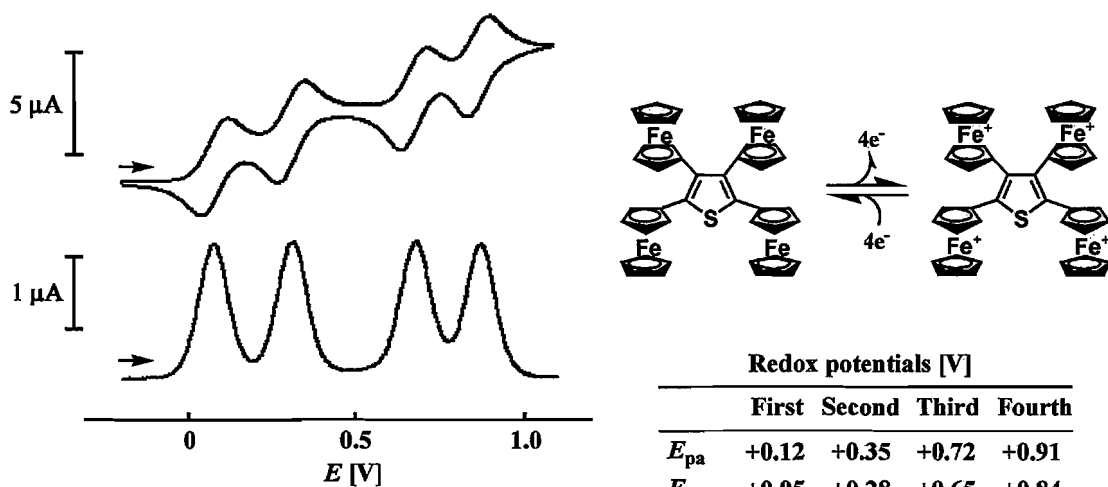


Figure 20. Cyclic- (top) and differential pulse- (bottom) voltammograms of 42: Condition: concentration, 1 mmol  $\text{dm}^{-3}$  sample in 0.05 mol  $\text{dm}^{-3}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.01 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  in 0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate, 100  $\text{mVs}^{-1}$ .

## Analytical data

**2-Phenyl-5-bromothiophene (22):** colorless crystals;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.02 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H, ArH), 7.04 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H, ArH), 7.29 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, ArH), 7.37 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, ArH), 7.51 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, ArH);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  111.4, 123.2, 125.6, 127.9, 129.0, 130.8, 133.6, 145.9.

**2-Ferrocenyl-5-phenylthiophene (23):** orange crystals; mp 141.0-142.0 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.11 (s, 5H, *free-Cp*), 4.29 (t,  $J = 1.7$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.59 (t,  $J = 1.7$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.97 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, ArH), 7.14 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, ArH), 7.24-7.28 (m, 1H, ArH), 7.35-7.39 (m, 2H, ArH), 7.59-7.61 (m, 2H, ArH);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  66.8, 68.7, 70.0, 80.0, 123.1, 123.2, 125.3, 127.1, 128.9, 134.5, 141.5, 142.9; IR (KBr)  $\nu$  3082, 1595, 1508, 1102, 1022, 807, 756, 691, 505  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  344 ( $\text{M}^+$ ); Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FeS}$ : C, 69.78; H, 4.68%. Found: C, 69.48; H, 4.91%.

**2,5-Diferrocenylthiophene (24):** orange crystals; mp >300 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.11 (s, 5H, *free-Cp*), 4.27 (t,  $J = 1.8$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.56 (t,  $J = 1.8$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.81 (s, 2H, ArH);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  66.6, 68.5, 69.9, 80.4, 122.3, 140.6; IR (KBr)  $\nu$  1103, 1024, 806, 789, 507, 479  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  452 ( $\text{M}^+$ ); Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{S}$ : C, 63.75; H, 4.46%. Found: C, 63.66; H, 4.61%.

**2,5-Diferrocenyl-3,4-diphenylthiophene (26):** orange crystals; mp 170 °C (decomp.);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.118 (s, 10H, *free-Cp*), 4.124 (br s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.127 (br s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.01-7.04 (m, 4H, Ar-H), 7.15-7.19 (m, 6H, Ar-H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  68.2, 68.4, 69.9, 79.8, 126.6, 127.6, 130.6, 135.5, 137.2, 138.8; IR (KBr)  $\nu$  3094, 3053, 1600, 1440, 1001, 816, 700, 498  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  604 ( $\text{M}^+$ ); Anal. calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{S}$ : C, 71.54, H, 4.67%; Found: C, 71.20, H, 4.62%.

**2,4-Diferrocenyl-3,5-diphenylthiophene (27):** orange crystals; mp 190 °C (decomp.);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.71 (s, 5H, *free-Cp*), 3.77 (t,  $J = 2.0$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.93 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.95 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.07-4.08 (m, 7H, *free-Cp* and  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.35-7.48 (m, 10H, Ar-H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  67.2, 68.1, 68.5, 69.0, 69.5, 69.9, 79.6, 81.6, 127.5, 127.6, 128.0, 128.1, 130.5, 131.3, 133.7, 135.8, 136.2, 138.3, 138.5, 138.8; IR (KBr)  $\nu$  3093, 1441, 1105, 1001, 819, 701, 498  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  604 ( $\text{M}^+$ );

**2,4-Diphenylthiophene (29):** colorless crystals;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27-7.31 (m, 2H,

ArH), 7.36-7.42 (m, 5H, ArH), 7.58-7.65 (m, 5H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  119.7, 122.3, 125.8, 126.3, 127.2, 127.7, 128.8, 128.9, 134.3, 135.8, 143.1, 145.0.

**2,4-Dibromo-3,5-diphenylthiophene (30):** colorless solid;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38-7.51 (m, 8H, ArH), 7.61-7.64 (m, 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  109.0, 109.6, 128.1, 128.3, 128.6, 128.7, 129.2, 130.2, 132.6, 134.7, 139.0, 142.5.

**2,3-Diphenylthiophene (32):** colorless solid;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.15 (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H, ArH), 7.22-7.31 (m, 11H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  124.1, 126.8, 127.3, 128.3, 128.4, 129.1, 129.3, 130.5, 134.3, 136.6, 138.1, 138.7.

**2,3-Dibromo-4,5-diphenylthiophene (33):** colorless crystals;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.10-7.14 (m, 2H, ArH), 7.18-7.22 (m, 5H, ArH), 7.33-7.36 (m, 3H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  110.1, 117.4, 127.97, 128.03, 128.3, 128.5, 128.7, 130.5, 132.9, 135.3, 138.1, 140.8.

**2,3-Diferrocenyl-4,5-diphenylthiophene (34):** orange crystals; mp >225 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  3.69 (s, 5H, *free*-Cp), 3.82 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.94 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.28 (s, 5H, *free*-Cp), 4.36 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.51 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.13-7.16 (m, 2H, ArH), 7.17-7.21 (m, 3H, ArH), 7.22-7.27 (m, 2H, ArH), 7.31-7.35 (m, 3H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  66.6, 67.8, 68.5, 69.5, 69.6, 71.9, 81.4, 82.1, 126.5, 126.8, 127.5, 127.7, 129.0, 131.2, 134.4, 135.9, 136.5, 136.9, 137.6, 139.2; IR (KBr)  $\nu$  3095, 1597, 1441, 1106, 1001, 820, 694, 494  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  604 ( $\text{M}^+$ ); Anal. calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{S}$ : C, 71.54, H, 4.67%; Found: C, 71.34, H, 4.83%.

**3,4-Dibromo-2,5-diphenylthiophene (36):** colorless crystals; mp 106.0-107.0 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37-7.47 (m, 6H, ArH), 7.64-66 (m, 4H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  112.2, 128.6, 128.8, 129.0, 132.8, 138.1; IR (KBr)  $\nu$  3418, 3050, 1477, 1439, 745, 699, 689  $\text{cm}^{-1}$ .

**2,5-Diphenyl-3,4-diferrocenylthiophene (37):** orange crystals; mp 210 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.55 (s, 10H, *free*-Cp), 3.95 (t,  $J = 1.7$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.00 (t,  $J = 1.7$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.44-7.50 (m, 6H, ArH), 7.67-7.69 (m, 4H, ArH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  66.7, 68.7, 72.5, 83.7, 127.9, 128.1, 131.5, 135.7, 136.3, 138.5; IR (KBr)  $\nu$  3098, 1443, 1108, 1003, 819, 743, 701, 498  $\text{cm}^{-1}$ ; SIMS (70 eV)  $m/z$  607 ( $\text{M}^+$ ); Anal. calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{S}$ : C, 71.54, H, 4.67%; Found: C, 71.81, H, 4.88%.

**2,4-Diferrocenylthiophene (38):** orange crystals; mp 207.5-208.5 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  4.07 (s, 5H, *free*-Cp), 4.12 (s, 5H, *free*-Cp), 4.26 (t,  $J = 1.5$  Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.30 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.54 (t,  $J = 1.5$  Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.61 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.96 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H, ArH), 7.08 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  66.5, 66.9, 68.4, 68.6, 69.4, 70.0, 80.2, 81.4, 115.5, 121.7, 139.8, 143.0; IR (KBr)  $\nu$  3102, 1408, 1024, 822, 805, 660, 498, 485 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV)  $m/z$  452 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub>S: C, 63.75; H, 4.46%. Found: C, 63.81; H, 4.49%.

**2,3-Diferrocenylthiophene (39):** orange crystals; mp 137.5-138.5 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4.03 (s, 5H, *free*-Cp), 4.15 (brt, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.16 (s, 5H, *free*-Cp), 4.23 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.24 (brt, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.37 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.10 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H, ArH), 7.12 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  67.7, 67.9, 68.7, 69.2, 69.8, 70.4, 122.2, 129.9, 135.7, 135.8; IR (KBr)  $\nu$  3089, 1410, 1272, 1105, 1002, 918, 675, 497 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV)  $m/z$  452 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub>S: C, 63.75; H, 4.46%; Found: C, 63.54; H, 4.48%.

**3,4-Diferrocenylthiophene (41):** orange crystals; mp 161.5-162.0 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4.08 (s, 10H, *free*-Cp), 4.16 (t,  $J = 1.6$  Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.22 (t,  $J = 1.6$  Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.38 (s, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  67.5, 69.3, 69.8, 82.7, 122.8, 138.8; IR (KBr)  $\nu$  3089, 1105, 999, 867, 813, 786, 501, 473, 453 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV)  $m/z$  452 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub>S: C, 63.75; H, 4.46%; Found: C, 64.03; H, 4.52%.

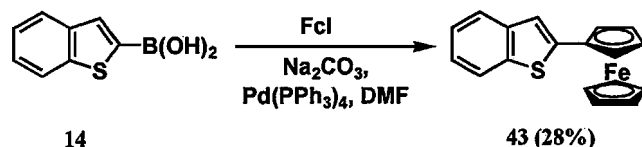
**Tetraferrocenylthiophene (42):** orange crystals; mp 235 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  3.68 (s, 10H, *free*-Cp), 3.78 (br s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.94 (br s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.40 (t,  $J = 1.7$  Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.41 (s, 10H, *free*-Cp), 4.79 (t,  $J = 1.7$  Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  66.2, 67.8, 68.7, 70.1, 72.0, 73.4, 83.1, 83.7, 134.9, 137.2; IR (KBr)  $\nu$  3097, 1638, 1411, 1107, 1000, 818, 496 cm<sup>-1</sup>; SIMS (70 eV)  $m/z$  820 (M<sup>+</sup>); Anal. calcd for C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>Fe<sub>4</sub>S: C, 64.43, H, 4.42%; Found: C, 64.13, H, 4.38%.



(ベンゾチオフェンタイプ多段階酸化還元システムの構築)

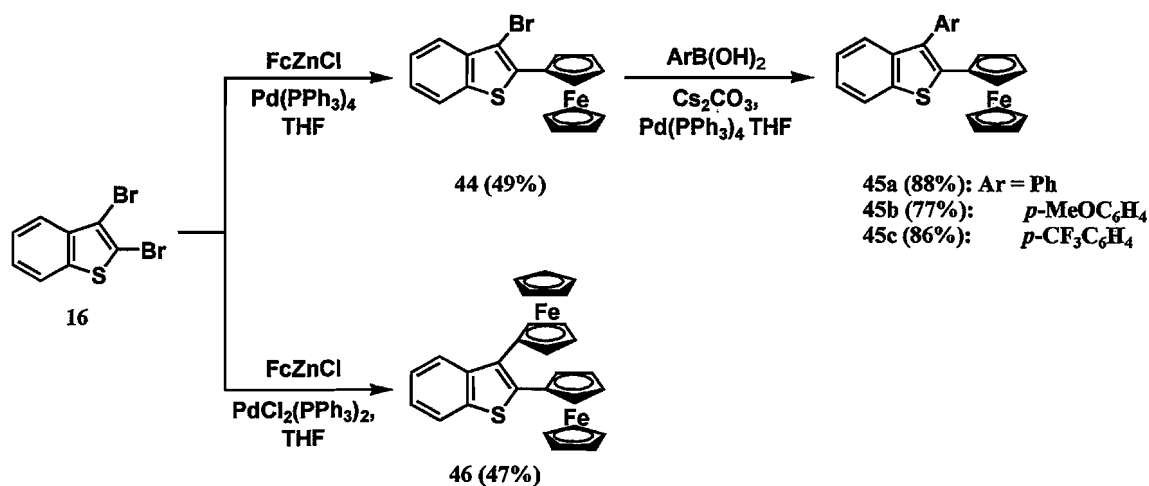
(i) ベンゾ[b]チオフェン誘導体の合成

2-フェロセニルベンゾ[b]チオフェン(43)は、ベンゾ[b]チオフェン 2-ボロン酸(14)とヨードフェロセンとの鈴木カップリング反応によって合成した(Scheme 17)。



Scheme 17

2-フェロセニル-3-アリールベンゾ[b]チオフェン(45a-c)は、2,3-ジブromoベンゾ[b]チオフェン(16)からカップリング反応により、フェロセニル基、アリール基を段階的かつ選択的に導入することで合成した。2,3-ジフェロセニルベンゾ[b]チオフェン(46)は、これまで同様ワンステップで2,3位にフェロセニル基を導入することで合成に至った(Scheme 18)。



Scheme 18

(ii) X線結晶構造解析

合成した一連のベンゾ[b]チオフェン誘導体において、2,3-ジフェロセニルベンゾ[b]チオフェン(46)の最終的な構造は X線結晶構造解析にて決定した。以下に得られたデータを示す(Fig. 21, Table 8)。チオフェン環上2,3位のフェロセンユニットは互いに反発を避けるよう、置換したシクロペンタジエニル環同士が face-to-face で位置していることが分かる。また、チオフェンと3位のフェロセンとの結合距離が 1.490 Å であるのに対し、2位のフェロセンとの結合距離は 1.458 Å であり、sp<sup>2</sup>混成炭素間の単結合距離と比較して短く、二重結合性を帯びていることが確認された。

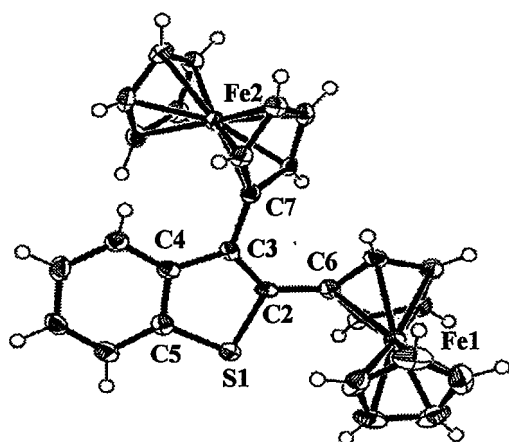


Figure 21. ORTEP drawing of 2,3-diferrocenylbenzo[*b*]thiophene (46). Dichloromethane molecule is omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability.

### Crystal Data

Empirical Formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Fe <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub>
Formula Weight	587.17
Crystal System	triclinic
Space Group	P-1 (#2)
<i>a</i> /Å	11.429(2)
<i>b</i> /Å	11.043(2)
<i>c</i> /Å	11.191(2)
$\alpha$ /°	83.94(2)
$\beta$ /°	68.99(2)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1193.4(5)
<i>Z</i>	2
<i>D<sub>c</sub></i> /gcm <sup>-3</sup>	1.634
$\mu$ (MoK $\alpha$ )/cm <sup>-1</sup>	15.43
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.046
<i>R<sub>w</sub></i> (all data)	0.112
GOF	1.004

Table 8-1.  
Selected bond lengths (Å), bond angles (°), torsion angles (°)

bond lengths		bond angles	
S1-C2	1.760(4)	S1-C2-C3	112.5(3)
C2-C3	1.355(4)	C2-C3-C4	113.0(3)
C3-C4	1.451(5)	C3-C4-C5	118.5(3)
C4-C5	1.404(5)	C4-C5-S1	112.2(2)
C5-S1	1.735(3)	C5-S1-C2	91.0(2)
C2-C6	1.458(4)	C7-C3-C2	122.3(3)
C3-C7	1.490(5)	C6-C2-C3	130.3(3)
		torsion angles	
		S1-C2-C3-C4	2.5(3)
		S1-C5-C4-C3	1.7(3)

Table 8-2.  
Selected dihedral angles of least-squares planes (°)

	plane 1 and 2	1.146
	plane 1 and 3	45.060
	plane 1 and 4	33.584
	plane 3 and 4	46.015

### (iii)電気化学特性の評価

合成した分子群の電気化学的手法による電子移動能並びに電子授受体の安定性の評価を行った。2-フェロセニルベンゾ[*b*]チオフェン(43)のCV測定を行ったところ、室温下ではチオフェン部位の単電子還元波は疑可逆であり、低温化においてのみ還元波の良好な電気化学的可逆性が観測され、酸化側ではフェロセン部位からの可逆電子移動に帰属される酸化波が観測されたことから、目的とした二中心に電子に段階酸化還元システムの構築に成功したことになる。この結果は、室温下、単電子還元により形成するベンゾ[*b*]チオフェンラジカルアニオン種が不安定であり、ベンゼン縮環によるラジカル種の熱力学的安定化が不十分であることを示している。また、観測された半波電位は-2.85 Vであり、2置換体2-フェロセニルチオフェン(23)、2,5-ジフェロセニルチオフェン(24)よりも還元電位のカソードシフトしており、共役拡張によるLUMOエネルギーの低下は、チオフェン環の2,3位へのベンゼンの縮環よりも、2,5位のフェニル基、フェロセニル基導入による共役効果の方が高いことがわかる。

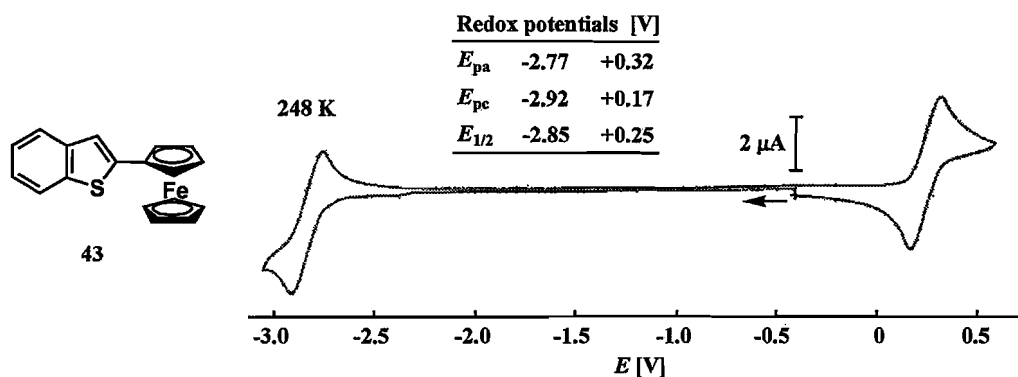
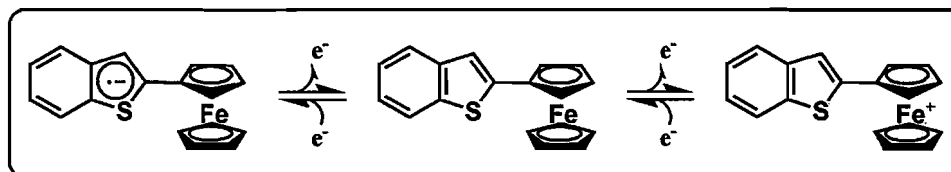


Figure 22. Cyclic voltammogram of 2-ferrocenylbenzo[b]thiophene (43).  
 Condition: concentration, 2 mmol dm<sup>-3</sup> sample in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/THF solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution; counter electrode, Pt; scan rate, 100 mVs<sup>-1</sup>.

**2-sites 2-electrons 2-steps redox system**



続いて、2-フェロセニル-3-アリールベンゾ[b]チオフェン類 **45a-c** の観測されたサイクリックボルタモグラムを Fig. 23、観測された酸化還元電位を Table 9 に示す。酸化側の掃引で観測されたフェロセン部位からの可逆単電子酸化は、それぞれ半波電位+0.28 (**45a**)、+0.27 (**45b**)、+0.28 V (**45c**)で観測され、この結果は、3位に導入したアリール基の置換基効果によるフェロセンの酸化還元特性への影響はないことがわかる。還元側の掃引では、チオフェン部位からの単電子移動が、**45a** では疑可逆、**45b** では可逆で観測された。しかし、電子求引性の *p*-トリフルオロメチルフェニル基を導入した **45c** では、還元電位の低電位化、ラジカル種の安定化が期待されたが、結果は-3.0 V までの掃引範囲にてチオフェン部位からの単電子移動に帰属できる明確な還元波は観測されなかった。還元波が観測された **45a,b** と 2-フェロセニルベンゾ[b]チオフェン(**43**)の還元電位( $E_{pc}$ )を比較すると、-2.92 (**43**)、-2.92 (**45a**)、-2.94 V (**45b**)であることから、ベンゾ[b]チオフェンの3位へのアリール基の導入による還元電位への影響はないと考えられる。

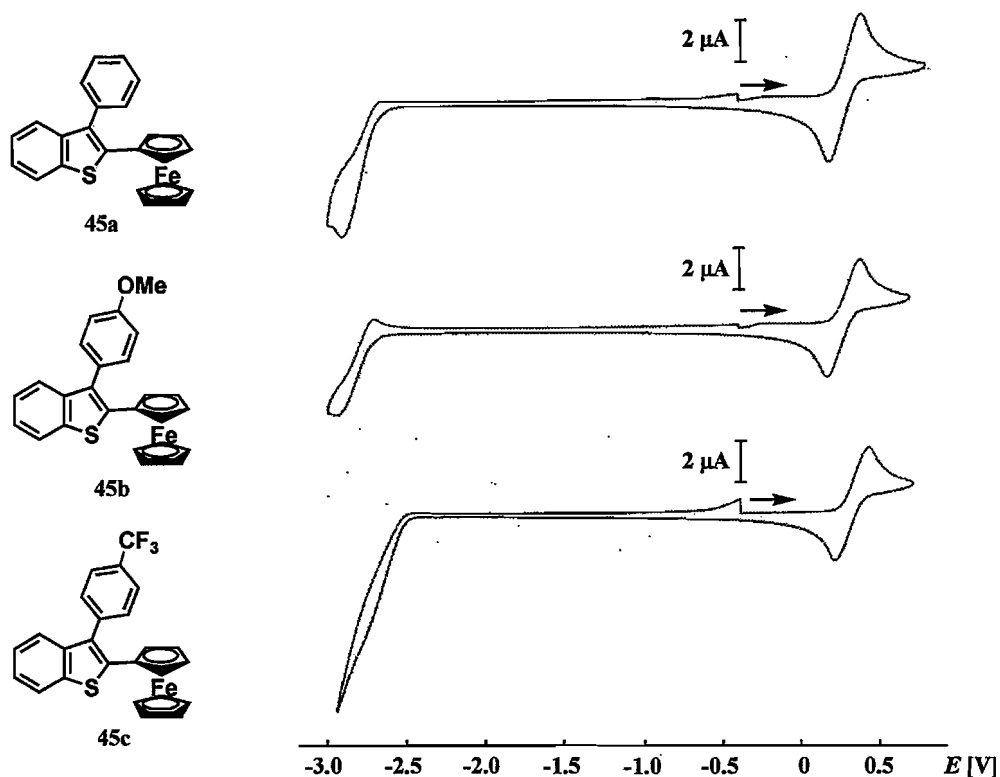


Figure 23. Cyclic voltammograms of compound 45a-c. Data collected in  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  THF solution containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  at 233 K; working electrode, glassy-carbon, reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution, counter electrode, Pt; scan rate;  $200 \text{ mVs}^{-1}$ .

Table 9. Redox potentials [V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ]

	neutral/ $7\pi$ radical anion			ferrocene/ferrocenium cation		
	$E_{\text{pa}}$	$E_{\text{pc}}$	$E_{1/2}$	$E_{\text{pa}}$	$E_{\text{pc}}$	$E_{1/2}$
45a	-2.70 <sup>a</sup>	-2.92 <sup>a</sup>	—	+0.38	+0.17	+0.28
45b	-2.71	-2.94	-2.87	+0.37	+0.16	+0.27
45c <sup>b</sup>	—	—	—	+0.37	+0.18	+0.28

<sup>a</sup> quasi-reversible. <sup>b</sup> Reduction peak was not observed.

ベンゾ[b]チオフェン骨格とフェロセンの複合化において最も多段階の電子移動が期待される 2,3-ジフェロセニルベンゾ[b]チオフェン(46)の測定を同条件下行ったところ、酸化側の掃引では、予想通り混合原子価状態を経由した 2 段階の可逆酸化波が観測された。一方、還元側の掃引では 2-フェロセニルベンゾ[b]チオフェン(43)同様、室温下ではチオフェン部位の還元波が疑可逆で観測された。しかし、測定温度を  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  にて再度測定を行ったところ、チオフェン部位からの電子移動が可逆で観測され、低温条件下ではラジカルアニオン種が安定に存在し、結果として 3 中心 3 電子 3 段階の可逆な電子移動過程が観測された。

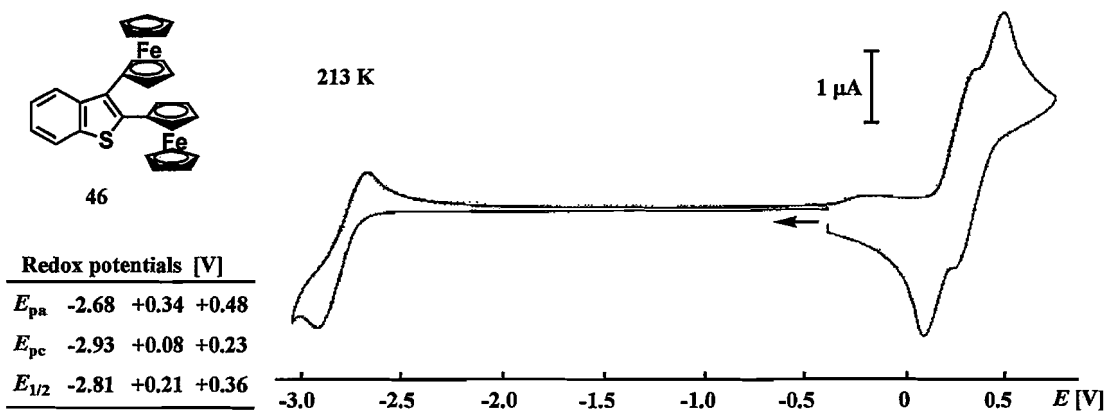
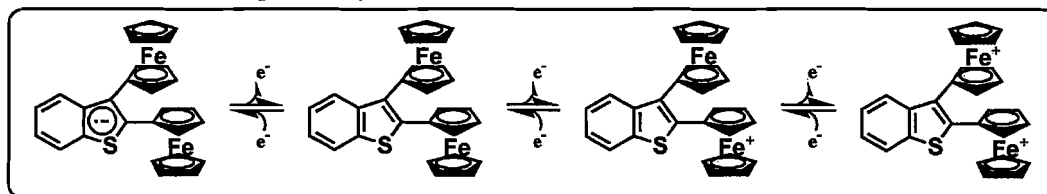


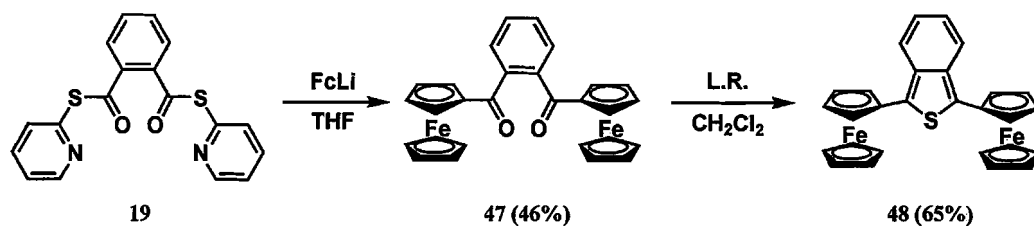
Figure 24. Cyclic voltammogram of 2,3-diferrocenylbenzo[*b*]thiophene (46). Condition: concentration, 2 mmol dm<sup>-3</sup> sample in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/THF solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution; counter electrode, Pt; scan rate, 100 mVs<sup>-1</sup>.

3-sites 3-electrons 3-steps redox system



(iv) 1,3-ジフェロセニルベンゾ[*c*]チオフェンの合成

標的分子 **48** の合成は、1,3-ジアリールベンゾ[*c*]チオフェン(**21a-c**)合成と同様の合成法を用い、1,2-ジ[*S*-(2-ピリジニル)]ベンゼンジチオエート(**19**)にフェロセニルリチウムを作用させることで *o*-ジフェロセノイルベンゼン(**47**)へと誘導した後、ローソン試薬を用いた硫黄化、引き続き環化反応によって合成した(Scheme 19)。



Scheme 19

(v) X線結晶構造解析

1,3-ジフェロセニルベンゾ[*c*]チオフェン(**48**)のX線結晶構造解析より、結晶格子中、分子内2つのフェロセンユニットはベンゾ[*c*]チオフェン骨格に対し、上下逆向きに位置してお

り、アンチ配座となっていることが明らかとなった。また、チオフエンと2,5位のフェロセン間の結合距離は1.461 Åと、チオフエン骨格と1,3位に結合したフェロセニル基間の結合距離が単結合距離よりも短くなっていることがわかる。

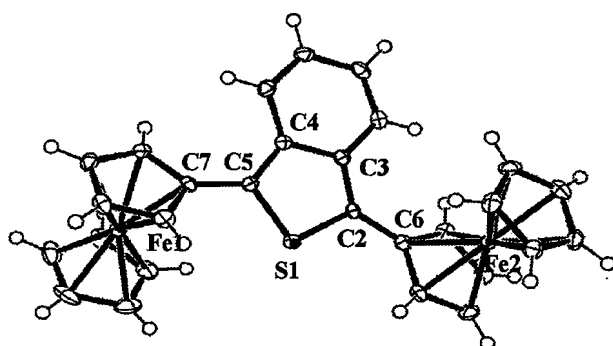


Figure 25. ORTEP drawing of 1,3-diferrocenylbenzo[c]thiophene (48). Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability.

#### Crystal Data

Empirical Formula	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> Fe <sub>2</sub> S
Formula Weight	502.23
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /c (#14)
a/Å	11.9107(8)
b/Å	14.1854(8)
c/Å	12.218(1)
β/°	92.359(3)
V/Å <sup>3</sup>	2062.6(3)
Z	4
D <sub>c</sub> /gcm <sup>-3</sup>	1.617
μ(MoKα)/cm <sup>-1</sup>	15.20
R <sub>1</sub> (I > 2.00σ(I))	0.025
R <sub>w</sub> (all data)	0.031
GOF	1.011

Table 10-1. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), torsion angles (°)

bond lengths		bond angles	
S1-C2	1.720(2)	S1-C2-C3	110.2(1)
C2-C3	1.393(2)	C2-C3-C4	112.4(2)
C3-C4	1.443(2)	C3-C4-C5	112.9(1)
C4-C5	1.390(2)	C4-C5-S1	120.4(1)
C5-S1	1.714(2)	C5-S1-C2	94.16(8)
C2-C6	1.461(2)	C6-C2-C3	130.9(2)
C5-C7	1.461(2)	C7-C5-C4	129.3(2)
		torsion angles	
		S1-C2-C3-C4	0.1(2)
		S1-C5-C4-C3	-0.7(2)

Table 10-2. Selected dihedral angles of least-squares planes (°)

	plane 1 and 2	0.877
	plane 1 and 3	22.887
	plane 1 and 4	149.103
	plane 3 and 4	160.660

理論計算により、1,3-ジフェロセニルチオフエン(48)の anti 体、syn 体それぞれにおける最適化構造を求め、そのエネルギー差を算出したところ、anti 体が syn 体に比べ 0.8 kJ/mol 安定であることが明らかとなった。結晶格子中、1,3-ジフェロセニルベンゾ[c]チオフエンは anti 体として安定な構造を有していることがわかる。

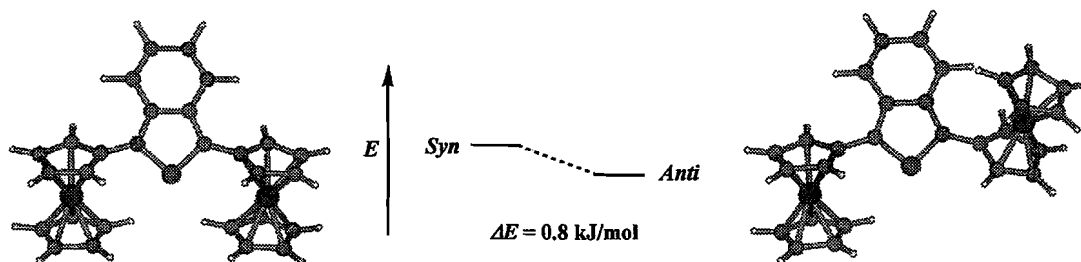


Figure 26. Optimized structure of syn- and anti-1,3-diferrocenylbenzo[c]thiophene (48), and their zero point vibrational energies. The geometries were optimized with B3LYP/3-21G(d). The zero point vibrational energies were computed at the same level, and were not scaled.

(vi) 電気化学特性の評価

1,3-ジフェロセニルベンゾ[c]チオフェン(48)の酸化還元特性を、これまで同様 CV 法により評価した。その結果、THF 溶媒中、室温下においてチオフェン部位及びフェロセン部位からの可逆 3 電子酸化還元波が観測された。この時、チオフェン部位の電子移動過程は、これまでのフェロセンユニットを組み込んだ母体、ベンゾ[b]チオフェン誘導体と比較して良好な可逆性を有し、さらに還元電位のアノードシフトが確認され、チオフェン環上 3,4 位へのベンゼン縮環による LUMO エネルギーの低下及びラジカル種の高い安定化が示された。これにより、還元側でチオフェン有機部位からの可逆電子移動に加え、酸化側で混合原子価状態を経由したフェロセン金属部位からの 2 段階の可逆電子移動過程の観測に成功し、目的としたベンゾ[c]タイプ 3 中心 3 電子 3 段階酸化還元システムが確立できたことになる。

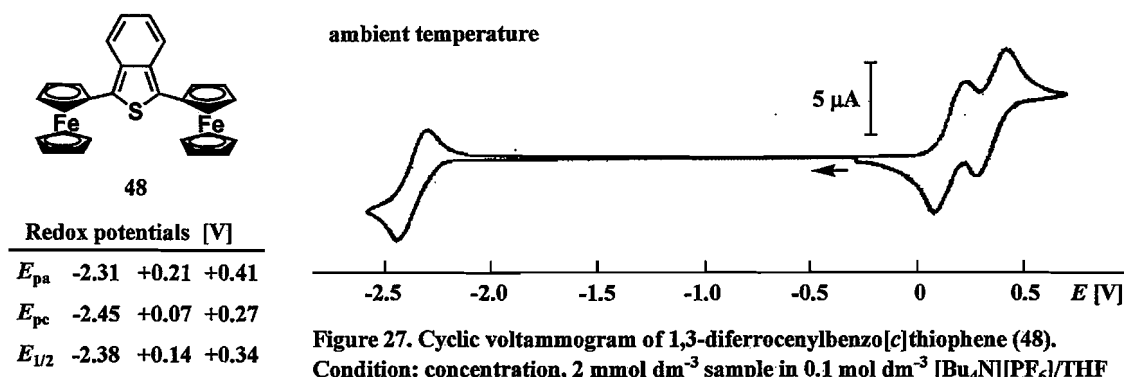
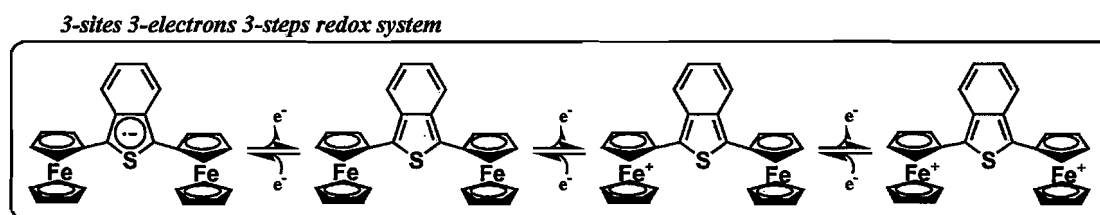


Figure 27. Cyclic voltammogram of 1,3-diferrocenylbenzo[c]thiophene (48). Condition: concentration,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$  solution; working electrode, glassy-carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .



構造異性体の関係にある 2,3-ジフェロセニルベンゾ[b]チオフェン(46)と 1,3-ジフェロセニルベンゾ[c]チオフェン(48)のフェロニル基の結合位置並びにベンゼンの縮合形態の違いによる混合原子価状態の安定性を比較するため、塩化メチレン溶媒を用い CV 測定を行った。いずれのジフェロセニルベンゾチオフェン誘導体においても電位差が広い 2 段階の可逆な酸化波が観測された(Fig. 28)。

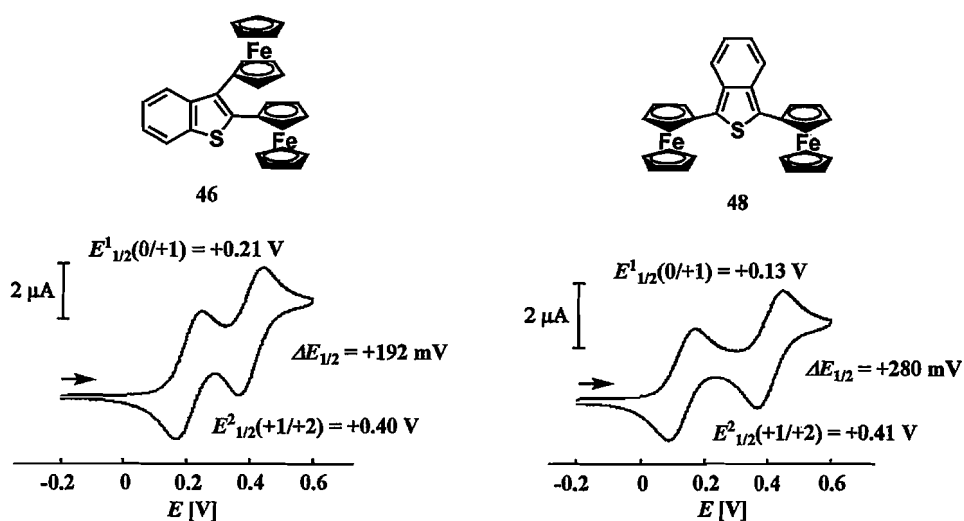
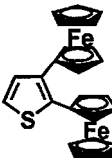
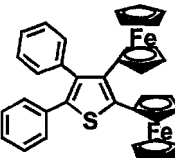
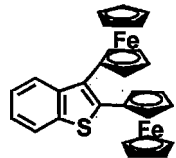
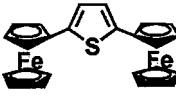
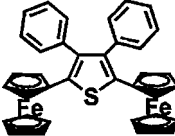
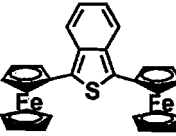


Figure 28. Cyclic voltammogram of diferrocenylbenzothiophene (46 (left) and 48 (right)).  
 Condition: concentration, 2 mmol dm<sup>-3</sup> sample in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution;  
 working electrode, glassy-carbon; reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup>  
 [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution; counter electrode, Pt; scan rate, 100 mVs<sup>-1</sup>.

これまで得られた、チオフェン骨格の2,3位にフェロセニル基を導入したチオフェン誘導体 34、39、46 並びに 2,5位にフェロセニル基を導入した 24、26、48 の電気化学データを Table 11 に示す。化合物 34、39、46 の観測された電位差は、いずれも 200 mV 程度であり、フェニル基の導入、ベンゼン縮環による金属中心間の相互作用はあまり変化しないことがわかる。一方、化合物 34、39、46 で観測された電位差は、34、39 ではわずか 15 mV であり、フェニル基の導入による酸化還元特性の変化はわずかであるが、3,4位へベンゼンを縮環した 46 では電位差が 280 mV と著しく増加しており、これまで合成したジフェロセニルチオフェン誘導体の中で最大である。従って、ベンゾ[c]チオフェン骨格が混合原子価状態における金属中心間の電子的相互作用を強めるスペーサーとしての機能に特に優れていることが明らかとなった。



Table 11. Electrochemical data<sup>a</sup>

2,3-diferrocenylthiophene type		
		
39	34	46
$E_{1/2}(0/+1) = +0.19$ V	$E_{1/2}(0/+1) = +0.15$ V	$E_{1/2}(0/+1) = +0.21$ V
$E_{1/2}(+1/+2) = +0.38$ V	$E_{1/2}(+1/+2) = +0.37$ V	$E_{1/2}(+1/+2) = +0.41$ V
$\Delta E_{1/2} = +192$ mV	$\Delta E_{1/2} = +222$ mV	$\Delta E_{1/2} = +192$ mV
$K_c = 2.0 \times 10^3$	$K_c = 6.6 \times 10^3$	$K_c = 2.8 \times 10^3$
2,5-diferrocenylthiophene type		
		
24	26	48
$E_{1/2}(0/+1) = +0.19$ V	$E_{1/2}(0/+1) = +0.20$ V	$E_{1/2}(0/+1) = +0.13$ V
$E_{1/2}(+1/+2) = +0.34$ V	$E_{1/2}(+1/+2) = +0.34$ V	$E_{1/2}(+1/+2) = +0.41$ V
$\Delta E_{1/2} = +158$ mV	$\Delta E_{1/2} = +143$ mV	$\Delta E_{1/2} = +280$ mV
$K_c = 5.2 \times 10^2$	$K_c = 3.5 \times 10^2$	$K_c = 1.1 \times 10^5$

<sup>a</sup> Data collected in 2 mmol dm<sup>-3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution containing 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] at 293 K for 24, 26, 34, 39 and 281 K for 46, 48; working electrode, glassy-carbon, reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution, counter electrode, Pt; scan rate; 100 mVs<sup>-1</sup>.  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(+1/+2) - E_{1/2}(0/+1)$ .  $\ln(K_c) = nF(\Delta E_{1/2})/RT$ .

(vii) 理論的考察

観測されたジフェロセニルベンゾチオフェン 46、48 間の電気化学特性の違いを理論計算によって評価した。Figure 29 に最適化構造における HOMO-LUMO の軌道図ならびにエネルギー順位を示している。軌道図より、ベンゼン縮環による共役の拡張に加え、チオフェンと結合したフェロセンのシクロペンタジエニル基間での  $\pi$  共役がいずれの分子においても確認され、この結果は X 線結晶構造解析で観測された二重結合性を裏付ける結果である。エネルギー順位では、ベンゾ[c]体 48 が、ベンゾ[b]体 46 に比べて HOMO が高く、LUMO が低いことから 48 がドナー、アクセプター性に優れていることがわかる。この結果は、ベンゼン縮環ならびにフェロセニル基環の  $\pi$  共役による HOMO-LUMO エネルギーギャップの減少を明確に示し、観測された酸化還元電位の傾向と一致し、ジフェロセニルベンゾチオフェンの酸化還元電位の妥当性が証明された。

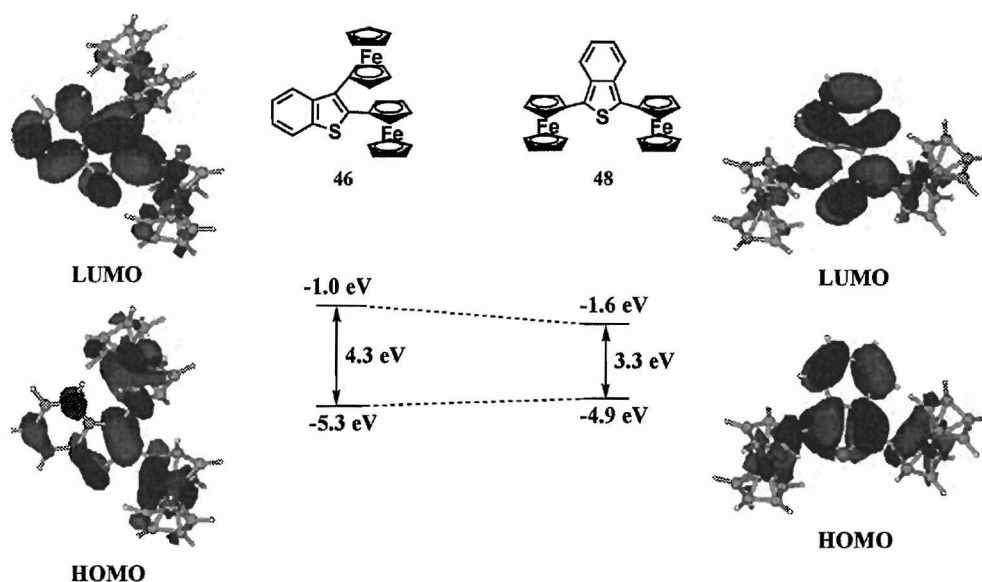
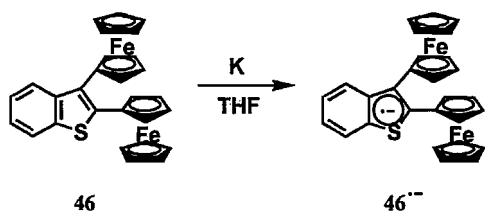


Figure 29. The HOMO-LUMO orbitals and their energies calculated at the B3LYP/3-21G(d) level of theory.

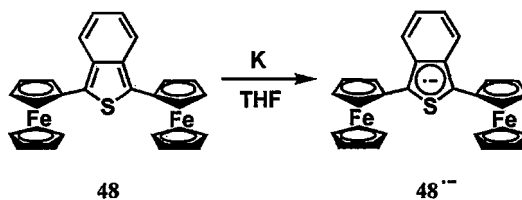
	Benzo[b]thiophene (46)		Benzo[c]thiophene (48)
<i>Reduction half-potentials</i>	$E_{1/2}(0/-1) = -2.81 \text{ V}$	<	$E_{1/2}(0/-1) = -2.38 \text{ V}$
<i>First oxidation half-potentials</i>	$E_{1/2}(0/+1) = +0.21 \text{ V}$	>	$E_{1/2}(0/+1) = +0.13 \text{ V}$

#### (viii) ESR 測定

単電子還元によるチオフェンラジカルアニオン種の形成を確認するため、化学的手法による還元反応を行った(Scheme 20, 21)。THF 溶媒中、金属カリウムにより還元し、ESR 測定を行ったところ、どちらのベンゾチオフェン誘導体についてもシグナルが観測されたことから不対電子の存在が確認された(Fig. 30, 31)。この結果は、チオフェン部位の一電子還元による新規  $7\pi$  ラジカルアニオン種の形成を支持し、CV 法で観測された還元波がチオフェン部位の可逆一電子移動であることが証明されたことになる。



Scheme 20



Scheme 21

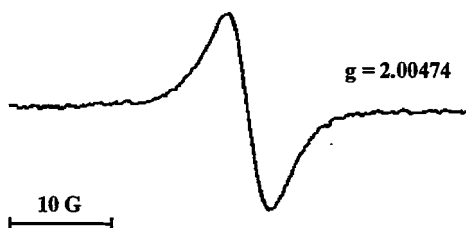


Figure 30. ESR spectrum of radical anion of 46. microwave, 1 mW; field,  $322.812 \pm 5$  mT; sweep time, 2.0 min; MOD. width, 0.40 mT; amplitude, 300.0.

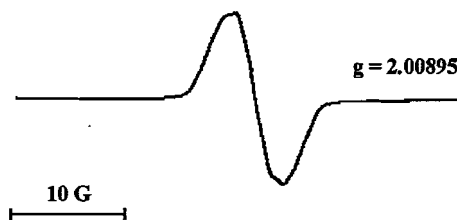


Figure 31. ESR spectrum of radical anion of 48. microwave, 1 mW; field,  $322.064 \pm 5$  mT; sweep time, 2.0 min; MOD. width, 0.35 mT; amplitude, 3.0.

## Analytical data

**2-Ferrocenylbenzo[*b*]thiophene (43):** orange crystals; mp 133.5-135.0 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.12 (s, 5H, free-CpH), 4.35 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, CpH), 4.67 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, CpH), 7.21 (s, 1H, ArH), 7.24-7.33 (m, 2H, ArH), 7.65-7.76 (m, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 67.4, 69.2, 70.1, 79.4, 117.9, 122.0, 122.6, 123.5, 124.3, 139.1, 140.6, 143.9; IR (KBr) ν 1421, 1104, 815, 747 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* 318 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>FeS: C, 67.94; H, 4.43%. Found: C, 68.18; H, 4.47%.

**3-Bromo-2-ferrocenylbenzo[*b*]thiophene (44):** orange plate; mp 125.5-126.6 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.19 (s, 5H, free-Cp), 4.41 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.99 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.34 (td, *J* = 0.8, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.41 (td, *J* = 0.8, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.76 (dd, *J* = 0.8, 8.0 Hz, 1H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 69.3 (2C), 70.1, 77.6, 103.4, 121.8, 122.6, 124.9, 125.1, 136.7, 138.5, 139.5; IR (KBr) ν 3457, 3094, 1542, 1445, 1422, 1258, 1000, 808, 493 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* 398 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>FeS: C, 54.44; H, 3.30%; Found: C, 54.58; H, 3.30%.

**2-Ferrocenyl-3-phenylbenzo[*b*]thiophene (45a):** brown plate; mp 161.2-161.9 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.08 (s, 5H, free-Cp), 4.18 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.23 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.22-7.36 (m, 5H, ArH), 7.40-7.49 (m, 3H, ArH), 7.78 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 68.8, 69.0, 70.0, 78.8, 121.7, 122.4, 123.9, 124.3, 127.5, 128.6, 130.3, 132.2, 136.2, 138.1, 139.4, 141.5; IR (KBr) ν 3062, 1425, 1055, 1001, 812, 758, 730, 609, 497 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* 394 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>FeS: C, 73.10; H, 4.60%; Found: C, 72.96; H, 4.84%.

**2-Ferrocenyl-3-(*p*-methoxyphenyl)benzo[*b*]thiophene (45b):** dark brown plate; mp 185.2-186.0 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.08 (s, 5H, free-Cp), 4.19 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.26 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.23-7.35 (m, 5H, ArH), 7.76-7.78 (m, 1H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 55.3, 68.7, 69.0, 70.0, 78.9, 114.0, 121.7, 122.4, 123.9, 124.2, 128.3, 131.4, 131.8, 138.0, 139.2, 141.7, 159.0; IR (KBr) ν 2833, 1609, 1508, 1456, 1286, 1242, 1105, 1032, 820, 763, 578, 532, 496 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* 424 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>FeOS: C, 70.76; H, 4.75%; Found: C, 70.68; H, 4.80%.

**2-Ferrocenyl-3-(*p*-trifluoromethylphenyl)benzo[*b*]thiophene (45c):** dark brown plate; mp 239.1-240.7 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.11 (s, 5H, free-Cp), 4.216 (br t, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.219 (br t, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.27-7.35 (m, 3H, ArH), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.80 (d, *J* = 7.6 Hz, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 69.1, 69.3, 70.2, 78.4, 121.9, 122.1,

124.28, 124.34 (q,  $J_{13\text{C}-19\text{F}} = 272.2$  Hz), 124.6, 125.6 (q,  $J_{13\text{C}-19\text{F}} = 3.6$  Hz), 129.8 (q,  $J_{13\text{C}-19\text{F}} = 32.2$  Hz), 130.7, 130.8, 138.3, 140.3, 140.7, 140.9; **IR (KBr)**  $\nu$  3059, 1930, 1616, 1403, 1067, 918, 840, 765, 622  $\text{cm}^{-1}$ ; **MS (70 eV)**  $m/z$  462 ( $\text{M}^+$ ); **Anal.** Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeOS}$ : C, 64.95; H, 3.71%; Found: C, 64.71; H, 4.04%.

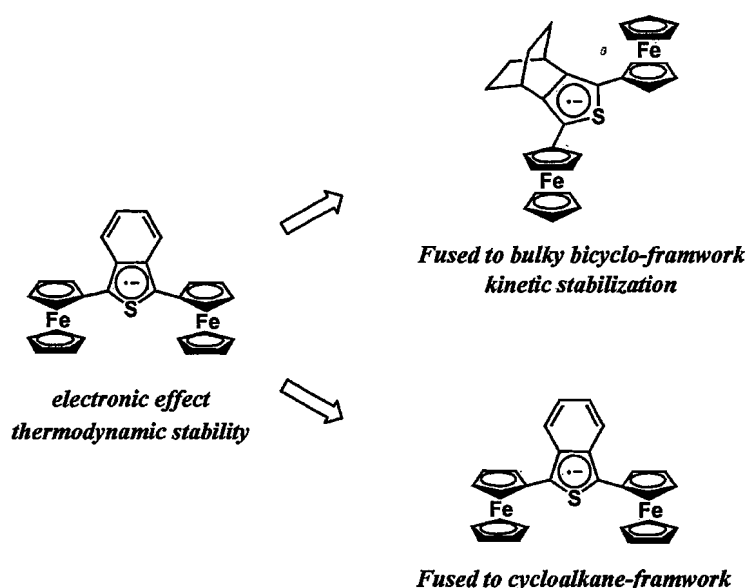
**2,3-Diferrocenyl benzo[*b*]thiophene (46):** brown crystals; mp 175.9-176.3 °C;  **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  4.06 (s, 5H, *free*-Cp), 4.15 (s, 5H, *free*-Cp), 4.25 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.26 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.32 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.36 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.35 (td,  $J = 1.3, 8.0$  Hz, 1H, ArH), 7.44 (td,  $J = 1.3, 8.0$  Hz, 1H, ArH), 7.78 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, ArH), 8.57 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, ArH);  **$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  68.3, 68.1, 69.2, 69.6, 70.0, 70.6, 80.5, 80.8, 121.7, 123.5, 123.8, 124.1, 128.9, 138.7, 138.9, 140.0; **IR (KBr)**  $\nu$  3100, 2362, 1412, 1320, 1107, 1000, 820, 733, 490  $\text{cm}^{-1}$ ; **MS (70 eV)**  $m/z$  502 ( $\text{M}^+$ ); **Anal.** Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{S}$ : C, 66.96; H, 4.42%; Found: C, 67.28; H, 4.65%.

***o*-Diferrocenoylbenzene (47):** red crystals; mp >300 °C (decomp.);  **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  4.21 (s, 10H, *free*-Cp), 4.48 (t,  $J = 1.9$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.68 (t,  $J = 1.9$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.58 (dd,  $J = 3.3, 5.6$  Hz, 2H, ArH), 7.83 (dd,  $J = 3.3, 5.6$  Hz, 2H, ArH);  **$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  70.2, 71.0, 72.2, 79.2, 128.5, 129.7, 140.1, 200.1; **IR (KBr)**  $\nu$  3089, 1711, 1644, 1445, 1374, 1286, 1026, 828, 506  $\text{cm}^{-1}$ ; **MS (70 eV)**  $m/z$  502 ( $\text{M}^+$ ); **Anal.** Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_2$ : C, 66.97; H, 4.42%; Found: C, 67.01; H, 4.43%.

**1,3-Diferrocenylbenzo[*c*]thiophene (48):** purple crystals; mp 196.0 °C (decomp.);  **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  4.18 (s, 10H, *free*-Cp), 4.39 (t,  $J = 1.8$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.74 (t,  $J = 1.8$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.00 (dd,  $J = 3.1, 6.9$  Hz, 2H, ArH), 7.81 (dd,  $J = 3.1, 6.9$  Hz, 2H, ArH);  **$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  68.4, 68.6, 69.9, 80.2, 121.9, 123.0, 130.7, 135.2; **IR (KBr)**  $\nu$  3093, 2927, 1741, 1644, 1464, 804, 740  $\text{cm}^{-1}$ ; **MS (70 eV)**  $m/z$  502 ( $\text{M}^+$ ); **Anal.** calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{S}$ : C, 66.96, H, 4.42%; Found: C, 66.80, H, 4.47%.

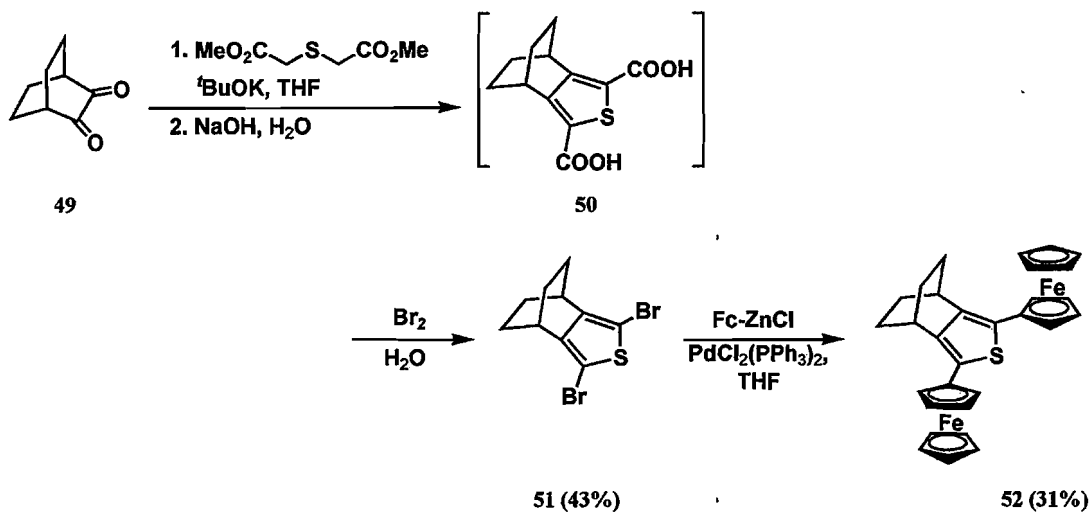
(シクロアルカン縮環チオフェン誘導体の合成と酸化還元特性)

これまでの研究から、2種のベンゾチオフェン誘導体 **46**、**48** が一電子還元によってラジカルアニオン種を形成でき、特にベンゾ[c]チオフェンラジカルアニオン種は、電子的な効果によって熱力学的に非常に安定であることが明らかとなった。そこで次のステップとして、チオフェンラジカルアニオン種の安定化に必要な要因を検証するため、立体効果によるラジカル種の速度論的安定化を考慮し、嵩高いビシクロ骨格を3,4位に縮環したチオフェン誘導体を次の標的分子に選定した。比較化合物として単純シクロヘキサン縮環チオフェン誘導体を選定した。これら二種のシクロアルカン縮環チオフェン誘導体を合成し、電気化学特性の評価を行うこととした。



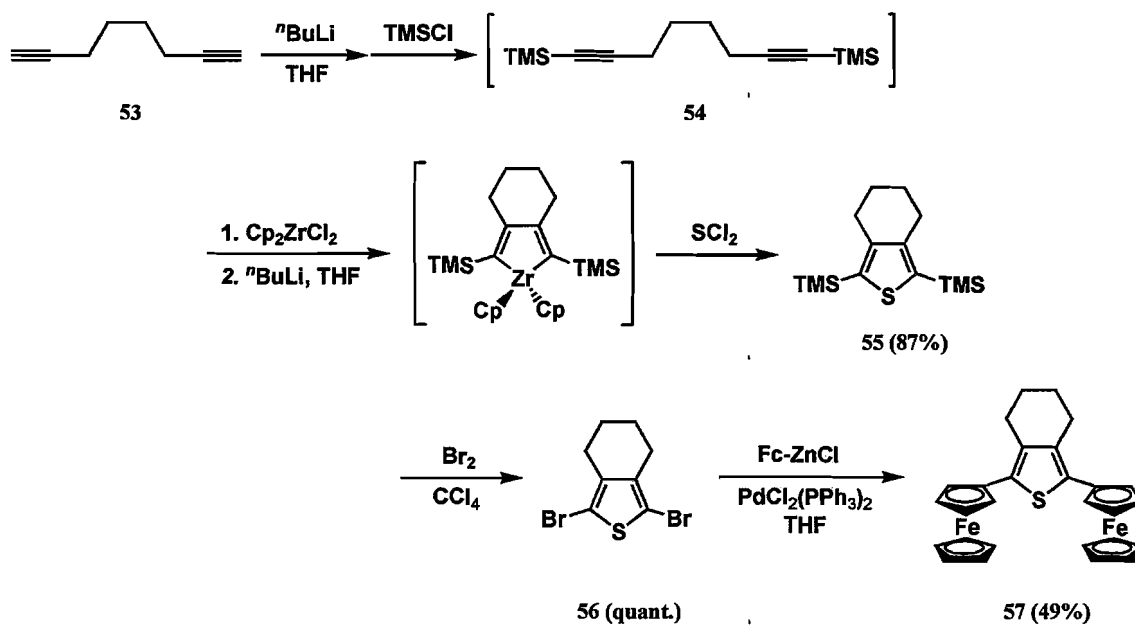
(i) シクロアルカン縮環チオフェン誘導体の合成-Scheme 22, 23-

カップリング反応の前駆体となるプロモ体 **51** は、小松先生らによって報告されている Hinsberg カップリングを用いた合成法に従い、合成した。このプロモ体と塩化フェロセニル亜鉛とのパラジウム(II)触媒を用いたカップリング反応により目的化合物へと誘導しました。



Scheme 22

1,7-オクタジイン(**53**)の末端をトリメチルシリル化した後、ジルコニウムとの酸化的環化反応によってジルコナシクロペンタジエン中間体を形成後、環変換反応によって硫黄原子を導入することで化合物 **55** へと誘導した。さらに過剰量の臭素を作用させることでチオフェンの2,5位をプロモ化し、カップリング反応の合成前駆体となる **56** を合成した。最終的にカップリング反応によってフェロセニル基を導入することで目的物を得た。



Scheme 23

### (ii) X線結晶構造解析

ビスクロオクテノチオフェンの解析結果を。ORTEP 図から、分子設計どおり、ビスクロ骨格の縮環によるチオフェン部位の速度論的安定化が十分に期待される構造であることがわかる。また、チオフェンとフェロセニル基間の結合距離は、1.467 Å とベンゾ[c]チオフェン誘導体 **48** の構造解析で観測された結合距離とほぼ同じであった。

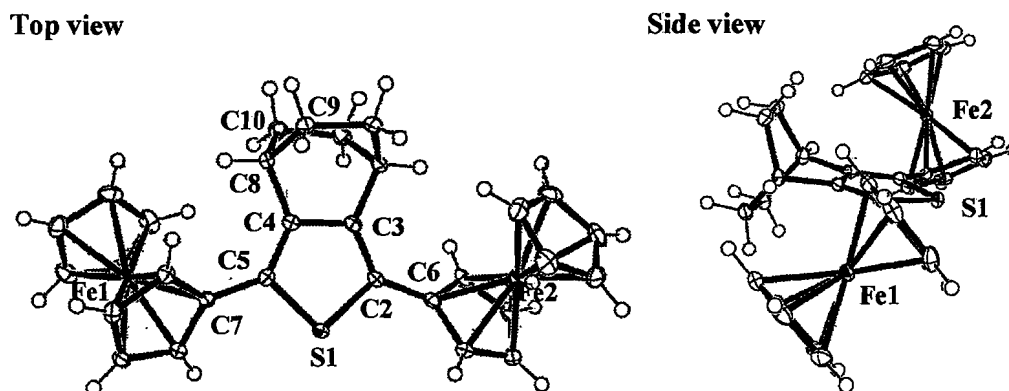


Figure 32. Ortep drawing of 2,5-diferrocenylbicyclo[2,2,2]octenothiophene (**52**). Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability.

#### Crystal Data

Empirical Formula	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> Fe <sub>2</sub> S
Formula Weight	532.32
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /c (#14)
a/Å	14.308(1)
b/Å	20.931(1)
c/Å	14.351(1)
β/°	149.037(2)
V/Å <sup>3</sup>	2211.3(3)
Z	4
D <sub>c</sub> /gcm <sup>-3</sup>	1.599
μ(MoKα)/cm <sup>-1</sup>	14.23
R <sub>1</sub> (I > 2.00σ(I))	0.022
R <sub>w</sub> (all data)	0.051
GO <sub>F</sub>	1.034

Table 12-1. Selected bond lengths (Å), bond angles (°)

bond lengths		bond angles	
S1-C2	1.739(3)	S1-C2-C3	109.4(2)
C2-C3	1.369(4)	C2-C3-C4	113.9(3)
C3-C4	1.429(3)	C3-C4-C5	113.8(2)
C2-C6	1.467(2)	C4-C5-S1	109.3(1)
C5-C7	1.468(4)	C5-S1-C2	93.5(1)
C4-C8	1.500(5)		
C8-C9	1.540(3)		
C8-C10	1.546(2)		

Table 12-2. Selected dihedral angles of planes (°)

The diagram shows the bicyclo[2,2,2]octenothiophene core with three planes labeled 1, 2, and 3. Plane 1 is the left cyclopentane ring, plane 2 is the thiophene ring, and plane 3 is the right cyclopentane ring.

plane 1 and 2	38.421
plane 1 and 3	108.744
plane 2 and 3	136.810

### (iii) 電気化学特性の評価

合成した分子群の電気化学的手法による電子移動能並びに電子授受体の安定性の評価結果を以下に示す。

THF 溶媒、低温条件下、**52** の測定を行ったところ、半波電位-3.02 V にチオフェンラジカルアニオン種形成に由来する可逆還元波が観測された。この結果は、ベンゼン環からビスクロ骨格へと変化したことによる π 共役縮小が著しい還元電位のカソードシフトを引き起



こすことを明らかとし、さらに室温条件下では還元波が不可逆で観測され、ビシクロ骨格縮環による速度論的安定化ではラジカル種の十分な安定化は得られないことが示された。一方、比較化合物である **57** においても同様であり、低温化においてのみ、半波電位-2.96 V にチオフエン部位に由来する可逆な電子移動過程が観測された。従って、ビシクロアルカン、シクロアルカン縮環によるラジカルアニオン種の安定化効果、並びに還元電位の著しい変化は観測されず、チオフエンラジカルアニオン種の安定化には芳香環縮環による熱力学的安定化の寄与が大きいと結論付けられる。

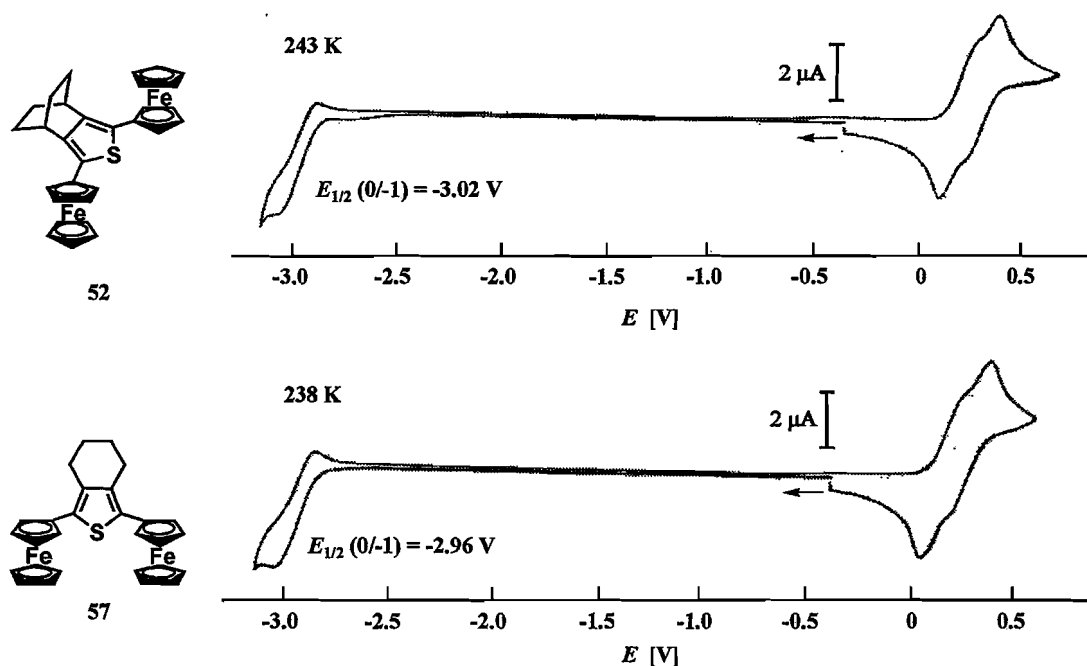


Figure 33. Cyclic voltammograms of 2,5-diferrocenylbicyclo[2,2,2]octenothiophene (**52**) (top) and 2,5-diferrocenylcyclohexenothiophene (**57**) (bottom). Condition: concentration, 2 mmol dm<sup>-3</sup> sample in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/THF solution; working electrode, glassy carbon; reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution; counter electrode, Pt; scan rate, 100 mVs<sup>-1</sup>.

次に、測定溶媒を塩化メチレンに変え、これら 2 種のシクロアルカン縮環チオフエン誘導体 **52**、**57** の酸化側の測定を行った(Fig. 34)。どちらの化合物においても酸化電位並びに電位差に大きな差は観測されず、還元過程同様、3,4 位に縮環したビシクロアルカン、シクロアルカンの違いによる多段階酸化過程への影響はないと考えられる。

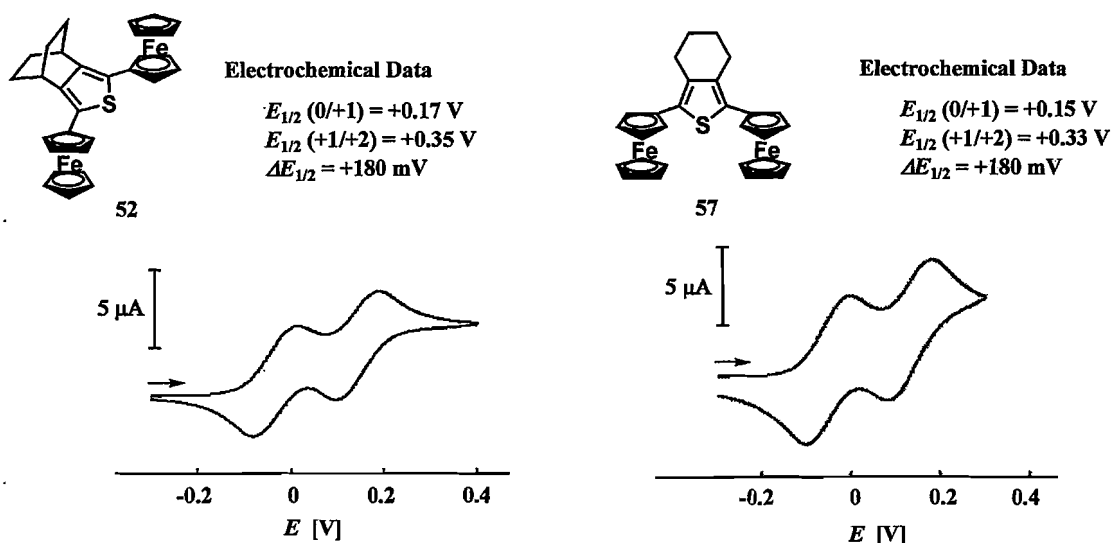
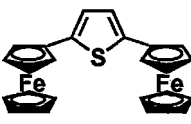
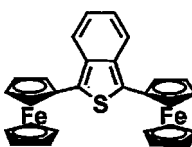
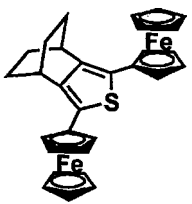
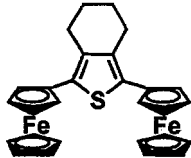


Figure 34. Cyclic voltammograms of 52 (left) and 57 (right). Condition: concentration, 2 mmol dm<sup>-3</sup> sample in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution; working electrode, glassy carbon; reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution; counter electrode, Pt; scan rate, 100 mVs<sup>-1</sup>.

次に、2,5-ジフェロセニルチオフェンの3,4位への縮環骨格の違いによる還元電位の変化について考察を行った。標準となる無置換化合物 24、ベンゼンを縮環した 48、ビシクロ骨格を縮環した 52、単純シクロアルカン縮環した 57 の観測された還元波の半波電位を Table 13 に示す。半波電位は、52>57>24>48 の順に低下しており、ベンゼンの縮環が著しい還元電位のアノードシフトを引き起こし、シクロアルカン縮環ではカソードシフトを引き起こすことがわかる。52 と 57 の還元電位の差は、ビシクロ骨格による σ-π 共役による電子供与の結果として 52 の還元電位が 57 よりもカソードシフトして観測されたと考えられる。

Table 13. Reduction half-wave potentials [V]<sup>a</sup>

			
24	48	52	57
$E_{1/2} = -2.83 \text{ V}$	$E_{1/2} = -2.38 \text{ V}$	$E_{1/2} = -3.02 \text{ V}$	$E_{1/2} = -2.96 \text{ V}$

<sup>a</sup> Data collected in 2 mmol dm<sup>-3</sup> THF solution containing 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]; working electrode, glassy-carbon, reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution, counter electrode, Pt; scan rate, 100 mVs<sup>-1</sup>; temperature, 243 K for 24 and 52, ambient temperature for 48, 238 K for 57.

これらの結果に対し、理論的考察を行った。化合物 **24**、**48**、**52**、**57** に対応するチオフェン骨格の最適化構造における LUMO の軌道図、並びにエネルギー順位を Fig. 35 に示す。エネルギー順位は、ビスクロ[2,2,2]オクテノチオフェン、シクロヘキセノチオフェン、チオフェン、ベンゾ[*c*]チオフェンの順で低くなっており、母体チオフェンを基準としてベンゼン縮環が LUMO エネルギーを低下させ、シクロアルカン縮環が LUMO エネルギーを向上させることがわかる。このモデル計算の結果から、化合物 **24**、**48**、**52**、**57** の CV 測定で観測された還元電位の妥当性が証明された。

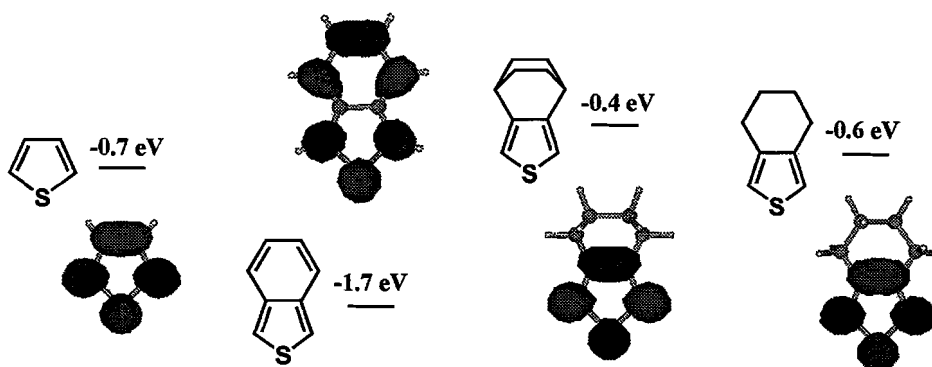


Figure 35. The LUMO orbitals and their energies calculated at the B3LYP/6-311+G(d,p) level.

## Analytical data

**2,5-Dibromo-3,4-bicyclo[2,2,2]octenothiophene (51):** colorless crystals;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.40 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.07 (m, 2H, CH);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  25.4, 30.4, 100.8, 144.8.

**2,5-Diferrocenyl-3,4-bicyclo[2,2,2]octanothiophene (52):** orange crystals; mp 164 °C (decomp.);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.49 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33 (br s, 2H, CH), 4.16 (s, 10H, *free-Cp*), 4.25 (t,  $J = 1.8$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.51 (t,  $J = 1.8$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  26.3, 30.2, 67.9, 68.0, 69.7, 80.6, 128.0, 141.4; IR (KBr)  $\nu$  3094, 2951, 2860, 1470, 1107, 1020, 1000, 820, 800, 502, 487  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  532 ( $\text{M}^+$ ); Anal. Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{S}$ : C, 67.69; H, 5.30%. Found: C, 67.43; H, 5.30%.

**2,5-Bis(trimethylsilyl)-3,4-cyclohexenothiophene (55):** orange oil;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.33 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.78-1.81 (m, 4H, ring- $\text{CH}_2$ ), 2.81-2.84 (m, 4H, ring- $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -0.2, 23.6, 27.7, 137.1, 147.0.

**2,5-Dibromo-3,4-cyclohexenothiophene (56):** colorless oil;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.70-1.73 (m, 4H, ring- $\text{CH}_2$ ), 2.48-2.51 (m, 4H, ring- $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  22.5, 26.1, 106.4, 138.5.

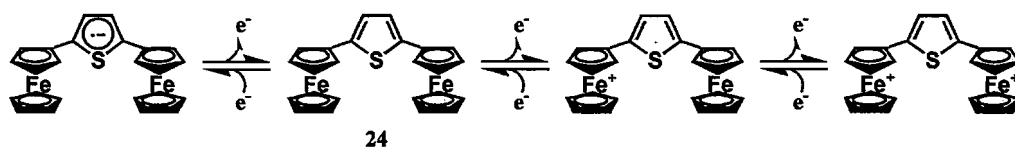
**2,5-Diferrocenyl-3,4-cyclohexanothiophene (57):** orange crystals; mp 198.5-199.5 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.74-1.77 (m, 4H, ring- $\text{CH}_2$ ), 2.70 (br s, 4H, ring- $\text{CH}_2$ ), 4.16 (s, 5H, *free-Cp*), 4.27 (t,  $J = 1.9$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.54 (t,  $J = 1.9$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  23.3, 27.0, 68.0, 68.1, 69.7, 80.8, 132.2, 134.7; IR (KBr)  $\nu$  3092, 2927, 2856, 1106, 1000, 815, 500, 480  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV)  $m/z$  506 ( $\text{M}^+$ ); Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FeS}$ : C, 66.43; H, 5.18%. Found: C, 66.05; H, 5.37%.

(ジフェロセニルセレンOFエン誘導体の合成と多段階酸化還元反応)

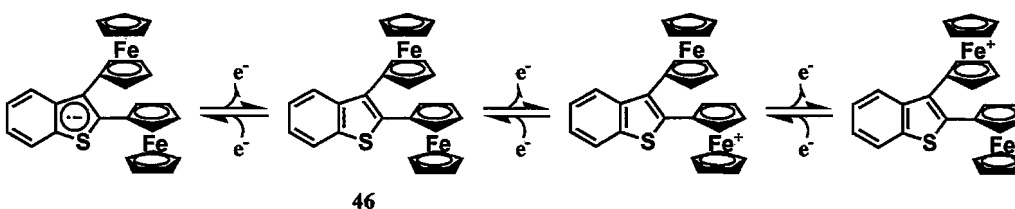
これまで中心有機アクセプター部位としてチOFエンを選定し、有機金属ドナー部位としてフェロセンを複合化したドナー・アクセプター型多電子酸化還元システムの構築、さらには、チOFエン骨格に複数のフェロセンユニットを導入することにより、混合原子価状態を経由した多段階の電子移動過程の検討を目的として研究を展開してきた。母体チOFエン、ベンゾ[b]チOFエン、ベンゾ[c]チOFエンを中心骨格とし、それぞれ位置選択的にフェロセニル基を導入したジフェロセニルチOFエン誘導体を合成し、その酸化還元特性を電気化学的手法を用い評価した結果、いずれの分子においても還元側においてチフェン部位、酸化側において分子内の 2 つのフェロセンユニットからの独立した可逆電子移動過程が観測され、一連の化合物群において単分子でドナー性、アクセプター性の双方の特性を有する新規ハイブリット分子の創製かつ 3 中心 3 電子 3 段階の安定な電子授受が可能な多電子酸化還元システムの確立に成功している。

**3-sites 3-electrons 3-steps redox system**

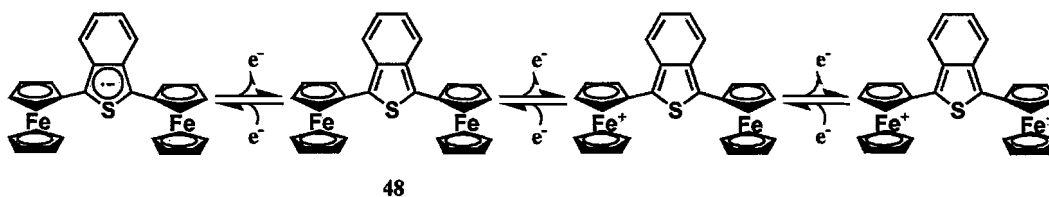
*parent thiophene type*



*benzo[b] type*

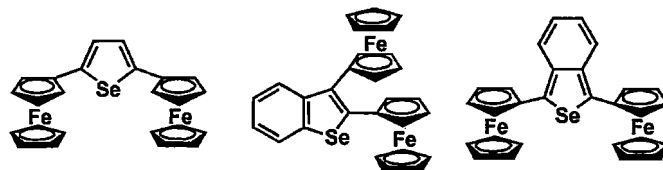


*benzo[c] type*



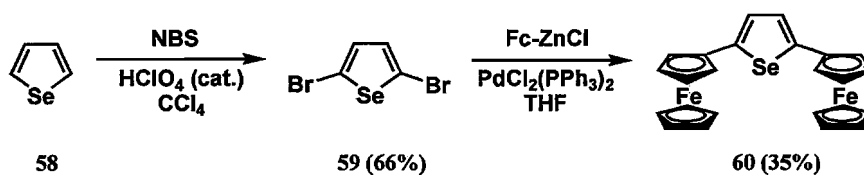
チOFエン骨格に、フェロセンを複合化した多電子多段階酸化還元系構築の更なる発展としてチOFエンの高周期類縁体であるセレンOFエンを基本骨格とした 3 種のセレンOFエン誘導体を標的分子とし、中心カルコゲン原子の高周期化に伴う酸化還元特性の変化を明らかとすると共に、新規多段階酸化還元システムの構築を目的として研究を展開した。

*New target molecules*



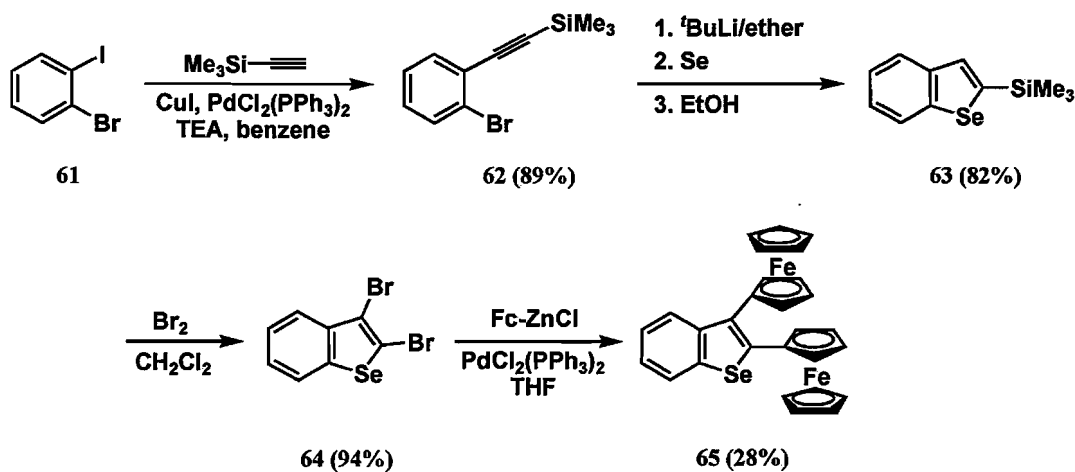
(i) 合成

セレンフェン(58)を出発物質とし、四塩化炭素溶媒中、過塩素酸存在下、*N*-ブロモスクシンイミドにより 2,5 位をプロモ化した後、塩化フェロセニル亜鉛とのパラジウム(II)触媒を用いたカップリング反応により 2,5-ジフェロセニルセレンフェン(60)を得た(Scheme 24)。



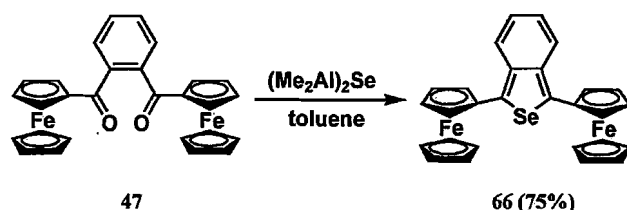
Scheme 24

ヨードプロモベンゼン(61)を出発物質とし、菌頭カップリング反応を用いたトリメチルシリルエチニル基の導入、引き続き、リチウムハロゲン交換反応、セレン化、エターノール処理により分子内環化させ、化合物 63 へと誘導した後、過剰量の臭素を作用させることでカップリング反応前駆体となる 2,3-ジプロモベンゾ[*b*]セレンフェン(64)を合成した。このプロモ体と塩化フェロセニル亜鉛とのパラジウム触媒を用いたカップリング反応により 2,3-ジフェロセニルベンゾ[*b*]セレンフェン(65)へと誘導した(Scheme 25)。



Scheme 25

もう一つの標的分子である 1,3-ジフェロセニルベンゾ[c]セレノフェン(66)は、*o*-ジフェロセノイルベンゼン(47)を、ビス(トリブチルスタニル)セレニドとトリメチルアルミニウムから調整したセレン化試剤、ビス(ジメチルアルミニウム)セレニドによりセレン化した後、引き続き環化反応によって合成に成功している(Scheme 26)。



Scheme 26

### (ii) X線結晶構造解析

合成した3種のセレノフェン誘導体のうち、ジフェロセニルベンゾセレノフェン 65、66の最終的な構造はX線結晶構造解析によって確定している。

2,3-ジフェロセニルベンゾ[b]セレノフェン(65)の結晶構造を Fig. 36、結合距離、角度を Table 14 に示す。分子内2つのフェロセンユニットは、チオフェン環に対し、2位に結合したフェロセニル基が  $140^\circ$ 、3位に結合したフェロセニル基では  $40^\circ$  ねじれて位置し、互いに反発を避けるよう *anti* 配座となっていることがわかる。チオフェン環と結合したフェロセンの Cp 環との結合距離は、1.464、1.468 Å であり、チオフェンの2位に結合したフェロセンとの間の二重結合性が確認された。

1,3-ジフェロセニルベンゾ[c]セレノフェン(66)の解析結果を Fig. 37、Table 15 に示す。2つのフェロセンユニットはセレノフェン骨格に対し、アンチ配座となっており、さらにセレノフェンとフェロセン間の結合距離は 1.451、1.447 Å と  $\text{sp}^2$  混成炭素間の単結合距離と比較して短く、二重結合性を帯びており、また、セレノフェン環と結合したシクロペンタジエニル環の最小二乗平面間のねじれ角がそれぞれ  $22^\circ$ 、 $33^\circ$  と平面に近くなっていることからセレノフェンとフェロセン環の  $\pi$  共役が支持される。

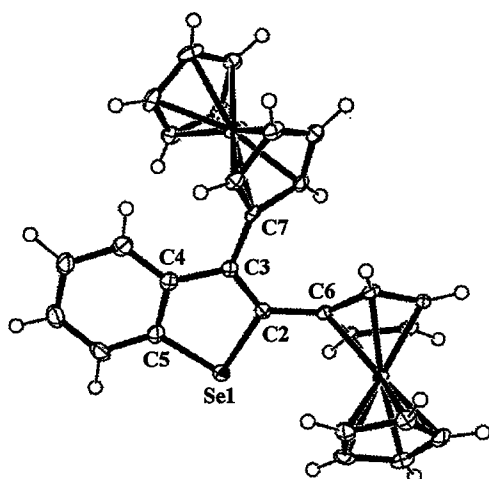


Figure 36. ORTEP drawing of 2,3-Diferrocenylbenzo[*b*]selenophene(65). Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability.

Crystal Data	
Empirical Formula	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> Fe <sub>2</sub> Se
Formula Weight	549.14
Crystal System	monoclinic
Space Group	C2/c (#15)
<i>a</i> /Å	18.582(8)
<i>b</i> /Å	10.370(4)
<i>c</i> /Å	23.543(10)
$\beta$ /°	110.76(4)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4242(3)
<i>Z</i>	8
<i>D<sub>c</sub></i> /gcm <sup>-3</sup>	1.720
$\mu$ (MoK $\alpha$ )/cm <sup>-1</sup>	30.968
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0281
<i>R</i> (All data)	0.0425
<i>R<sub>w</sub></i> (All data)	0.0597
GOF	0.971

Table 14-1. Selected bond lengths (Å), bond angles (°)

bond lengths		bond angles	
Se1-C2	1.9030(19)	Se1-C2-C3	112.59(19)
C2-C3	1.360(2)	C2-C3-C4	114.32(17)
C3-C4	1.455(2)	C3-C4-C5	114.80(17)
C4-C5	1.405(3)	C4-C5-Se1	111.26(14)
C5-Se1	1.8798(19)	C5-Se1-C2	87.01(8)
C2-C6	1.464(2)	C7-C3-C2	122.54(17)
C3-C7	1.481(2)	C6-C2-C3	130.60(18)

Table 14-2. Selected dihedral angles of least-squares planes (°)

	plane 1 and 2	2.7
	plane 1 and 3	139.6
	plane 1 and 4	38.7
	plane 3 and 4	142.2

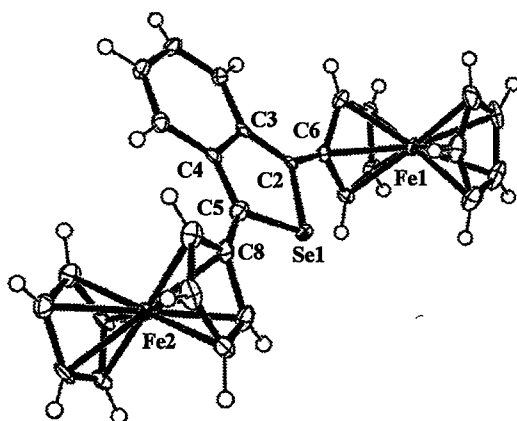


Figure 37. ORTEP drawing of 1,3-diferrocenylbenzo[*c*]selenophene(66). Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability.

Crystal Data	
Empirical Formula	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> Fe <sub>2</sub> Se
Formula Weight	549.14
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /a (#14)
<i>a</i> /Å	12.139(4)
<i>b</i> /Å	14.190(5)
<i>c</i> /Å	12.083(4)
$\beta$ /°	92.01(2)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2080(1)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> /gcm <sup>-3</sup>	1.753
$\mu$ (MoK $\alpha$ )/cm <sup>-1</sup>	31.58
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.041
<i>R</i> (all data)	0.048
<i>R<sub>w</sub></i> (all data)	0.114
GOF	1.015

Table 15-1. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), torsion angles (°)

bond lengths		bond angles	
Se1-C2	1.867(4)	Se1-C2-C3	109.9(3)
C2-C3	1.381(5)	C2-C3-C4	115.3(3)
C3-C4	1.456(5)	C3-C4-C5	115.0(3)
C4-C5	1.386(5)	C4-C5-Se1	110.0(3)
C5-Se1	1.862(4)	C5-Se1-C2	89.8(2)
C2-C6	1.447(5)		
C5-C8	1.451(6)		
		torsion angles	
		Se1-C2-C6-C7	30.1(5)
		C9-C8-C5-Se1	-21.9(5)

Table 15-2. Selected dihedral angles of least-squares planes (°)

	plane 1 and 2	1.193
	plane 1 and 3	21.663
	plane 1 and 4	32.720
	plane 3 and 4	21.009



(iii) 電気化学特性の評価

合成したジフェロセニルセレンフェン誘導体について電気化学的手法を用い、その電子移動能、電子授受体の安定性の評価を行った。チオフェン誘導体の電気化学特性評価により得られた知見から、混合原子価状態を経由する 2 段階の酸化過程の観測は塩化メチレン溶媒、-3.0 V 付近まで掃引が求められるセレンフェンの還元過程の観測は THF 溶媒を用いて CV 測定を行った。

酸化側の測定結果を Fig. 38 に示す。いずれのセレンフェン誘導体においても予想通り、分子内のフェロセンユニットからの 2 段階の可逆な電子移動過程が観測され、さらにモノカチオン、ジカチオン形成に由来する酸化波の電位差は、母体、ベンゾ[b]、ベンゾ[c]セレンフェンの順で増加していることがわかる。この結果は、セレンフェン骨格に対するフェロセンユニットの置換位置、並びにベンゼンの縮合形態の違いによって、混合原子価状態における金属中心間の相互作用が強まることを示し、この相互作用の強弱によって異なる電位差にて 2 段階の酸化が起きたと考えられる。

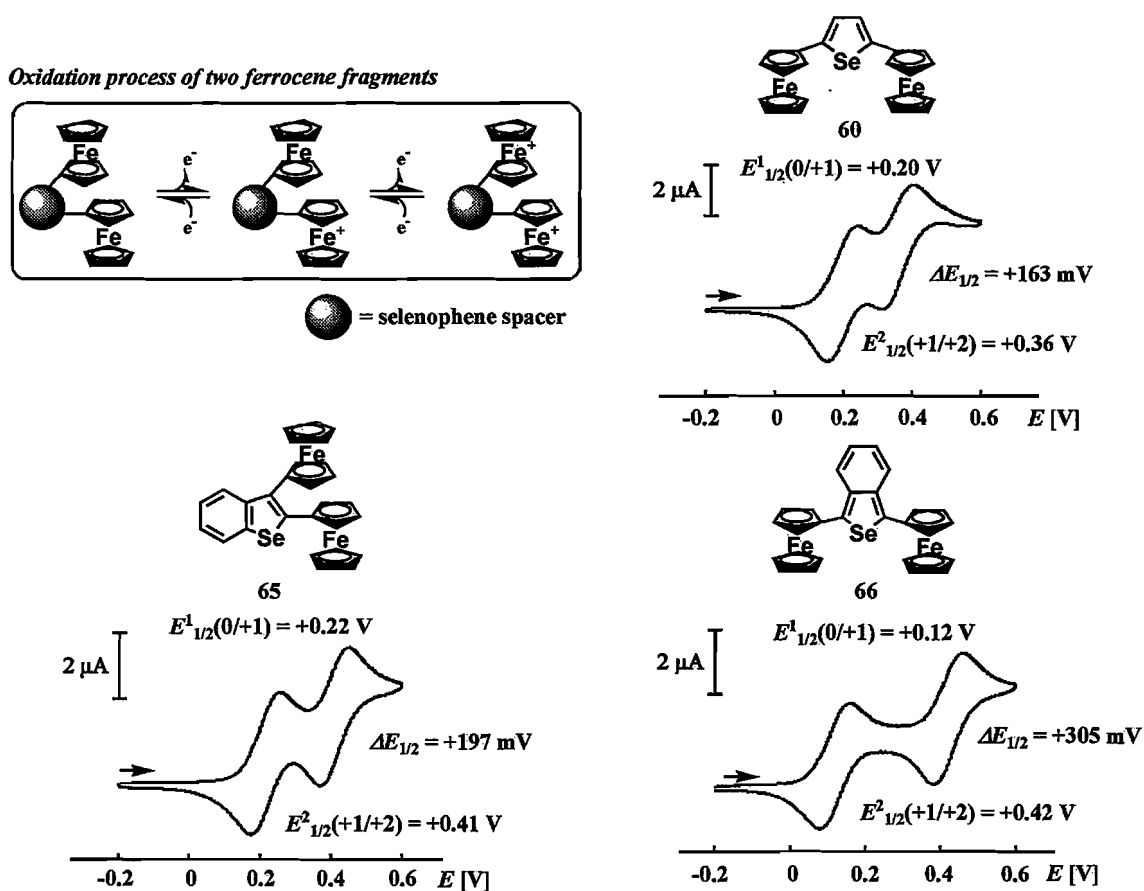


Figure 38. Cyclic voltammograms of diferrocenylselenophene. Condition: concentration,  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sample in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution; working electrode, glassy carbon; reference electrode,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$  solution; counter electrode, Pt; scan rate,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

続いて、還元側の評価結果を Fig. 39 に示す。すべての化合物において低温条件下、セレンフェンとセレンフェンラジカルアニオン間の単電子移動過程は可逆であり、観測されたそれぞれの還元電位は、母体セレンフェン、ベンゾ[b]セレンフェンでは-2.8 V、ベンゾ[c]セレンフェンでは-2.3 V で観測された。

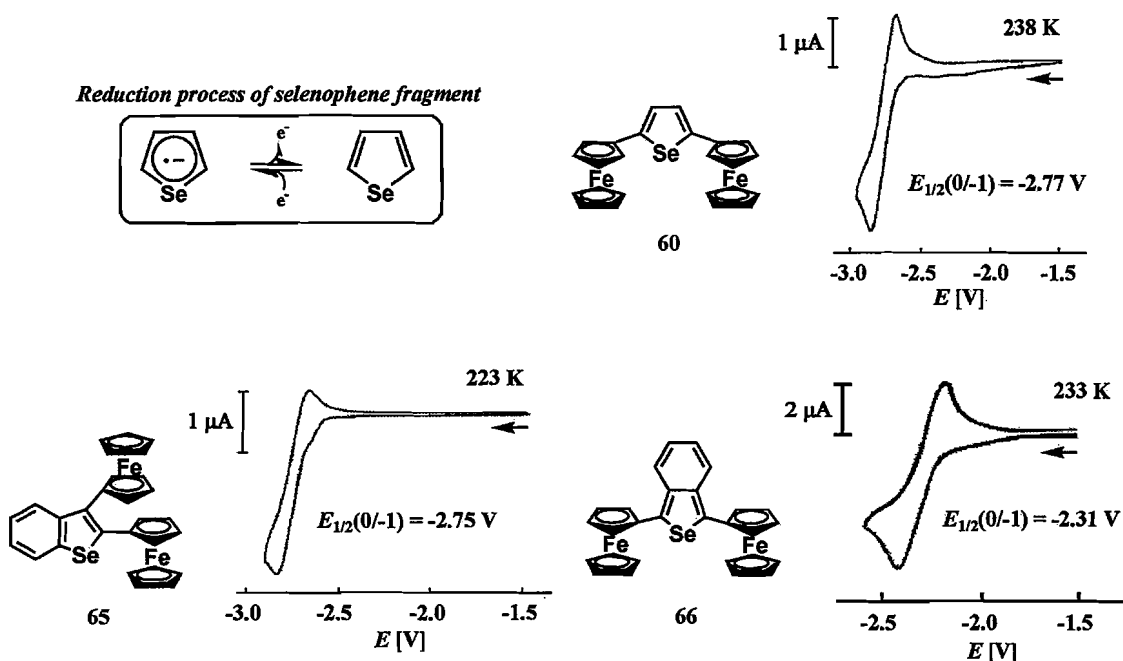


Figure 39. Cyclic voltammograms of diferrocenylselenophene. Condition: concentration, 2 mmol dm<sup>-3</sup> sample in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/THF solution; working electrode, glassy carbon; reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>3</sub>CN solution; counter electrode, Pt; scan rate, 100 mVs<sup>-1</sup>.

ここまでの電気化学特性の評価より、3種のセレンフェン誘導体において、還元側でセレンフェン部位、酸化側でフェロセンユニットからの2段階の可逆な電子移動過程が観測され、目的とする新規3中心3電子3段階の酸化還元システムの構築を達成した。これら3種のセレンフェン誘導体の酸化還元特性を比較すると、母体セレンフェンとベンゾ[b]セレンフェン誘導体間に酸化還元電位に大きな差確認されなかったのに対し、ベンゾ[c]セレンフェンではこれら2種のセレンフェン体と比較して酸化電位のカソードシフト、還元電位のアノードシフトが確認され、ベンゾ[c]体の良好なドナー、アクセプター性が示された。

この結果を受け、セレンフェン誘導体間の電気化学特性の違いを理論計算によって評価した。Fig. 40には最適化構造におけるHOMO-LUMOの軌道図ならびにエネルギー順位を示している。軌道図より、ベンゼン縮環による共役の拡張に加え、セレンフェンと結合したフェロセンのシクロペンタジエニル基間でのπ共役がそれぞれの分子で確認される。また、エネルギー順位の比較すると、母体、ベンゾ[b]セレンフェン誘導体間ではHOMO-LUMO共にエネルギー差はないのに対し、ベンゾ[c]セレンフェンでは他の2分子に比べHOMOが高く、LUMOが低いことからベンゾ[c]体がドナー、アクセプター性に優れていることがわ

かる。この結果は、ベンゼン縮環ならびにフェロセニル基環の  $\pi$  共役による HOMO-LUMO エネルギーギャップの減少を明確に示し、観測された酸化還元電位の傾向と一致し、セレノフェン誘導体の酸化還元電位の妥当性が証明された。

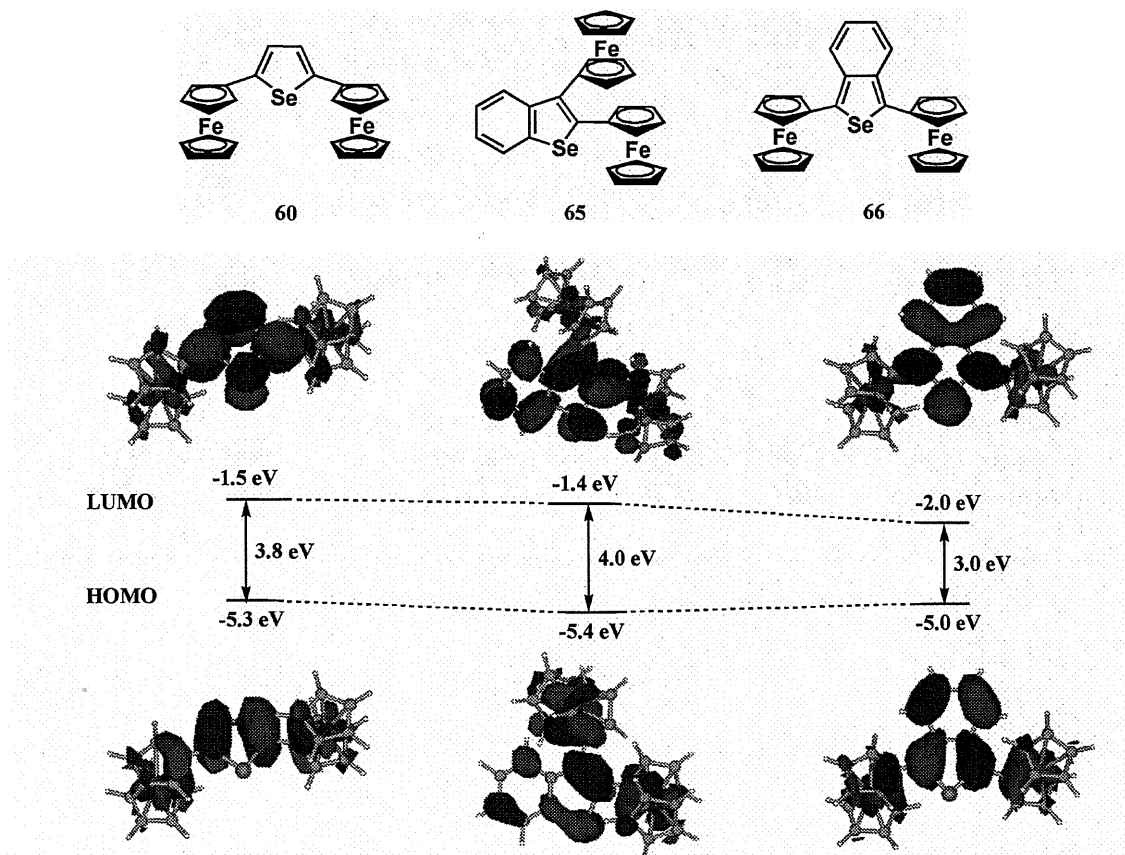
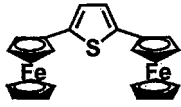
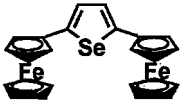
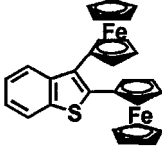
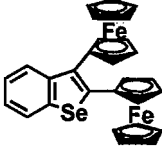
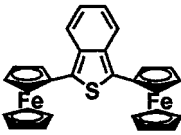
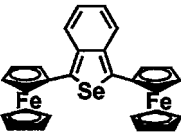


Figure 40. The HOMO-LUMO orbitals and their energies calculated at the B3PW91/LANL2DZ level of theory.

	Selenophene (60)	Benzo[b]selenophene (65)	Benzo[c]selenophene (66)
<i>Reduction half-wave potentials</i>	$E_{1/2}(0/-1) = -2.77$ V	$\approx E_{1/2}(0/-1) = -2.75$ V	$< E_{1/2}(0/-1) = -2.31$ V
<i>First oxidation half-wave potentials</i>	$E_{1/2}(0/+1) = +0.20$ V	$\approx E_{1/2}(0/+1) = +0.22$ V	$> E_{1/2}(0/+1) = +0.12$ V

ジフェロセニルチオフェン誘導体 24、46、48 とジフェロセニルチオフェン誘導体 60、65、66 の電気化学データを Table 16 に示す。これより、各チオフェン誘導体とセレノフェン誘導体間において還元、酸化電位に大きな変化が観測されなかったことから、硫黄、セレンの中心カルコゲン原子の違いによる LUMO エネルギー、並びに混合原子価状態のフェロセニル金属中心間の相互作用に及ぼす影響は小さいと考えられる。

Table 16. Electrochemical data of differocenylothiophene and selenophene derivatives

 24	$E^1_{1/2}(0/+1) = +0.19 \text{ V}$ $E^2_{1/2}(+1/+2) = +0.35 \text{ V}$ $\Delta E_{1/2} = +158 \text{ mV}$ $E_{1/2}(0/-1) = -2.84 \text{ V}$	 60	$E^1_{1/2}(0/+1) = +0.20 \text{ V}$ $E^2_{1/2}(+1/+2) = +0.36 \text{ V}$ $\Delta E_{1/2} = +163 \text{ mV}$ $E_{1/2}(0/-1) = -2.77 \text{ V}$
 46	$E^1_{1/2}(0/+1) = +0.21 \text{ V}$ $E^2_{1/2}(+1/+2) = +0.41 \text{ V}$ $\Delta E_{1/2} = +196 \text{ mV}$ $E_{1/2}(0/-1) = -2.79 \text{ V}$	 65	$E^1_{1/2}(0/+1) = +0.22 \text{ V}$ $E^2_{1/2}(+1/+2) = +0.41 \text{ V}$ $\Delta E_{1/2} = 197 \text{ mV}$ $E_{1/2}(0/-1) = -2.75 \text{ V}$
 48	$E^1_{1/2}(0/+1) = +0.13 \text{ V}$ $E^2_{1/2}(+1/+2) = +0.41 \text{ V}$ $\Delta E_{1/2} = +280 \text{ mV}$ $E_{1/2}(0/-1) = -2.38 \text{ V}$	 66	$E^1_{1/2}(0/+1) = +0.12 \text{ V}$ $E^2_{1/2}(+1/+2) = +0.42 \text{ V}$ $\Delta E_{1/2} = 305 \text{ mV}$ $E_{1/2}(0/-1) = -2.31 \text{ V}$

### Analytical data

**2,5-Diferrocenylselenophene (60):** red crystals; mp >215 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.12 (s, 10H, *free-Cp*), 4.28 (t, *J* = 1.8 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.52 (t, *J* = 1.8 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.94 (s, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 67.0, 68.6, 70.1, 82.6, 124.3, 146.4; IR (KBr) ν 3082, 1239, 1103, 1025, 999, 807, 790, 497 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* 500 (M<sup>+</sup>).

**2,3-Diferrocenylbenzo[*b*]selenophene (65):** red crystals; mp 194.6-195.1 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.06 (s, 5H, *free-Cp*), 4.12 (s, 5H, *free-Cp*), 4.22 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.25 (brs, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.30 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.29 (td, *J* = 1.0, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.44 (td, *J* = 1.0, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 8.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 67.2, 68.1, 69.3, 69.9, 70.2, 70.9, 82.1, 83.0, 123.7, 124.2, 125.0, 126.3, 131.3, 140.1, 142.6, 142.8; IR (KBr) ν 3099, 1412, 1107, 1029, 1001, 822, 761, 729, 489 cm<sup>-1</sup>.

**1,3-Diferrocenylbenzo[*c*]selenophene (66):** purple crystals; mp 196.0 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.19 (s, 10H, *free-Cp*), 4.39 (t, *J* = 1.8 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.69 (t, *J* = 1.8 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.86 (dd, *J* = 3.1, 7.1 Hz, 2H, ArH), 7.67 (dd, *J* = 3.1, 7.1 Hz, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 68.7, 69.2, 70.2, 82.4, 122.5, 122.7, 137.6, 139.6; <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 687.8; IR (KBr) ν 3090, 2346, 1655, 1410, 1314, 1104, 1000, 838, 819, 741, 478 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* 550 (M<sup>+</sup>); Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>Fe<sub>2</sub>Se: C, 61.24; H, 4.04%. Found: C, 60.99; H, 4.34%.