

北里大学大学院理学研究科

平成 27 年度博士論文

ジシアノフルベン骨格を有する新規 π 共役系の
合成と還元特性

遠藤 靖孝 (DS-13902)

指導教授 分子機能化学 真崎 康博

ジシアノフルベン骨格を有する新規 π 共役系の
合成と還元特性
分子科学専攻 分子機能化学
DS-13902 遠藤 靖孝

【緒言】一般に、ジシアノフルベン(DCF)骨格を有する分子は高い電子受容性と多段階の酸化還元挙動を有することが知られている。このことから、近年 n 型の分子デバイスへの応用を視野にいたした DCF 関連化合物の研究に興味を持たれている。しかしながら、DCF 誘導体が高い電子受容性を期待できるにもかかわらず、合成の難しさから五員環を電子求引基で修飾し電子受容性を高めた報告例は少ない。本研究では新規な DCF 誘導体の合成を念頭に、化合物 **1-3** の合成とその物性調査について検討を行った。(Figure 1)

【合成】**1** は p -キシレンを出発原料として 8 段階(収率 4%, 深緑色固体)で得られ、**2** および **3** は、いずれもビフェニレンを出発原料としてそれぞれ 5 段階 11%, 深緑色固体,)および 7 段階(4%, 深赤色固体)を経て得られた。

【結果・考察】**1-3** の酸化還元特性を検討した結果(Table 1)、**1** の第一還元電位は TCNQ のそれとほぼ同等の値であり、四段階の可逆な還元波を示したことから高い電子受容能を示すことが明らかとなった。**3** は π 共役系の拡張により還元種における電荷のクーロン反発が軽減され、**1** に比べ第三、第四還元電位が正側にシフトした。**1** はコバルトセンを用いてジアニオン種の単結晶(Figure 2a)の作成に成功した。ジアニオン種 **1²⁻** は、結晶構造、電子スペクトルおよび DFT 計算の結果を総合し中心の π コアがキノイド構造、すなわち s -インダセン構造を寄与として有している可能性を示唆する結果となった。(Figure 2b)

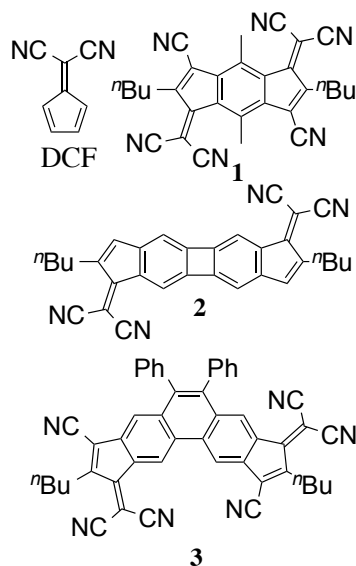


Figure 1. DCF and target compounds

Table 1. Redox potentials^a (V) of **1-3**

Compd.	$E^1_{1/2\text{red}}$	$E^2_{1/2\text{red}}$	$E^3_{1/2\text{red}}$	$E^4_{1/2\text{red}}$
1	-0.30	-0.76	-1.65	-2.14
2	-0.92	-1.18 ^b		
3	-0.66	-0.84	-1.42	-1.64

a. vs. Fc/Fc⁺ *b.* irreversible peak.

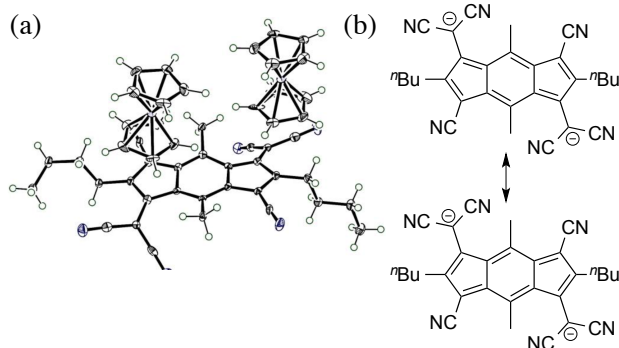


Figure 2. (a) ORTEP drawing of **1•(CoCp₂)₂**,
(b) Plausible resonance structures of **1²⁻**

目次

論文要旨	1
第 1 章 序章	
1-1 電子受容性分子	5
1-2 ジシアノフルベン(DCF)	7
第 2 章 インダセン型新規電子受容性分子	
2-1 s-インダセン	13
2-2 目的	14
2-3 合成	15
2-4 X 線結晶構造解析	17
2-5 構造最適化計算	23
2-6 電子スペクトル	24
2-7 CV および光電子分光を用いた電子受容性の評価	27
2-8 分光電気化学測定	29
2-9 化学的還元	34
2-10 ジアニオン種の構造最適化計算	40
2-11 NICS 計算	42
2-12 まとめ	43
第 3 章 ビフェニレン、フェナントレン型 DCF 誘導体	
3-1 π 拡張型 DCF 誘導体	45
3-2 目的	46
3-3 2a の合成	47
3-4 3a の合成	49
3-5 X 線結晶構造解析	50
3-6 ビフェニレン型 DCF 誘導体の構造最適化計算	57
3-7 フェナントレン型 DCF 誘導体の構造最適化計算	59
3-8 2a 、 15a および 22a の電子スペクトル	61
3-9 3a および 26a の電子スペクトル	65
3-10 酸化還元特性	69
3-11 分光電気化学測定	71
3-12 化学的還元	75
3-13 まとめ	76

第 4 章 総括	78
第 5 章 実験項	79
【付録】 1b の還元種の TD-DFT 計算結果	94
【論文目録】	98
【謝辞】	99

第 1 章 序論

1-1 電子受容性分子

◆酸化還元特性を有する分子

酸化還元特性を有する有機分子は、金属を含まない導電性分子錯体^{1, 2)}や超伝導体³⁾を構成する要素として古くから研究されてきた。例えば、テトラチアフルバレン(TTF)⁴⁾とテトラシアノキノジメタン(TCNQ)⁵⁾の電荷(CT)移動錯体は、金属を含まない分子錯体でありながら高い導電性⁶⁾を示すことがわかり、非常に注目を集めた。

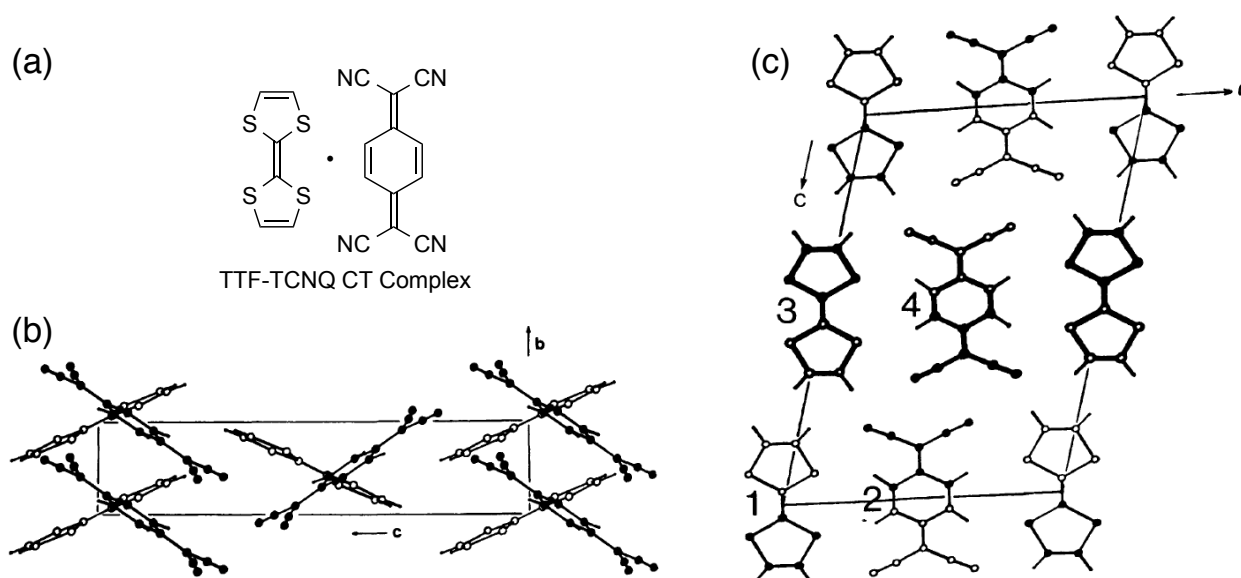


Figure 1-1-1 (a) TTF-TCNQ CT complex (b) and (c) Packing Diagram

現在では、有機 EL 発光素子(OLED)や有機電界効果トランジスタ(OFET)などのような、分子デバイスの応用を指向した研究が盛んに行われている^{7, 8)}。これに伴い、様々な酸化還元特性を有する骨格の探索が行われてきた。**Figure1-1-2** に代表的な電子供与性および電子受容性分子について示す^{4,5,9-12)}。

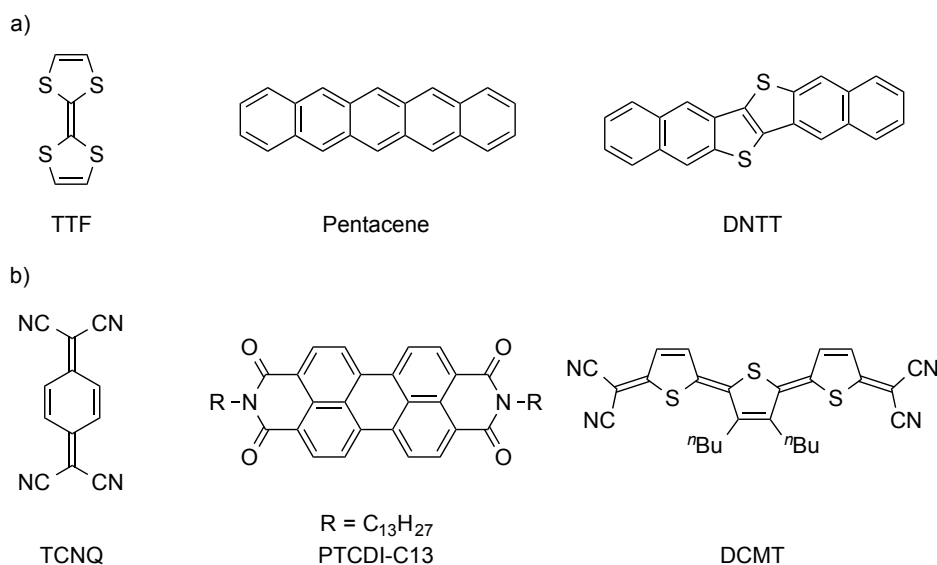


Figure 1-1-2. a) Typical electron-donating molecules and b) Typical electron-accepting molecules

Figure 1-1-2 に示した酸化還元特性を有する分子はそれぞれ電子供与性分子が高い HOMO 準位を電子受容性分子が低い LUMO 準位を有し、これが酸化還元特性を発現する要因となっている。TTF などに代表される電子供与性分子は比較的知見が豊富であり分子デバイスにおける最適化などの知見が多く得られている^{13, 14)}のに対し、TCNQ などに代表される電子受容性分子に関する研究は分子設計や還元種の大気中での安定性といった点から新規な骨格探索がなされていないのが現状である。

◆電子受容性分子

優れた電子受容性分子を開発するには低い LUMO 準位の獲得が重要である。電子受容性分子の例として代表的なのはテトラシアノキノジメタン(TCNQ)である⁵⁾。TCNQ は両端のジシアノメチレンが誘起する電子欠乏状態と中央の六員環が還元時にキノイド構造からベンゼノイド構造に変化する事を駆動力として高い電子受容能を発現する、すなわち低い LUMO 準位を有している。このようなことから TCNQ 誘導体における研究が数多くなされ、中にはフッ素による誘起効果で TCNQ よりも高い電子受容性を獲得した TCNQF₄ の様な誘導体も報告されている²⁾。このような観点から低い LUMO 準位を獲得するには 1.電子求引性の置換基の導入による誘起効果 2.骨格そのものが電子を受容しやすいもの にすることが考えられる。そのような中で筆者らは新規な電子受容性分子の開発に向けてジシアノフルベンに興味を持った。

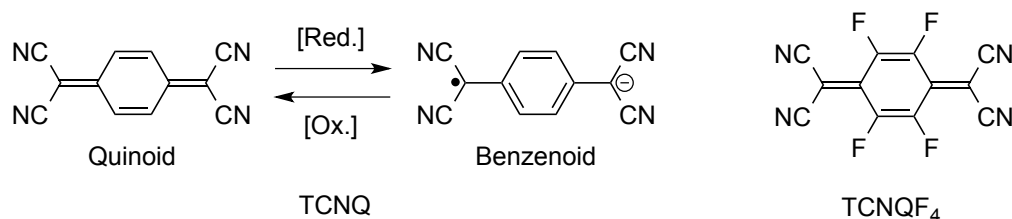
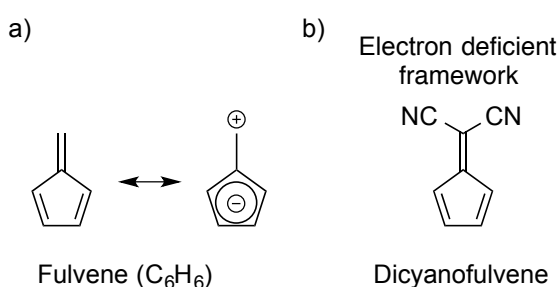


Figure 1-1-3

1-2 ジシアノフルベン(DCF)

◆フルベン

ベンゼンの異性体であるフルベンは、五員環が形式的芳香族のシクロペンタジエニル(Cp)アニオンになりやすい性質を有する事から、エキソメチレン部位が正、五員環側が負に帯電する性質を有している。こういった性質から芳香族性や極性を有する炭化水素の研究の知見を深めるために、1960-1980年代にかけて盛んに反応性や合成に関する研究が行われていた¹⁵⁻¹⁷⁾。(Figure 1-2-1 a))このようなフルベン誘導体の中でもエキソメチレン部位に二つのシアノ基を有するフルベン、すなわちジシアノフルベン(DCF)は、五員環がCpアニオンになりやすいプロアロマティックな性質とシアノ基の電子求引性によって高い電子受容性が期待できる。筆者は、このような点から新規な電子受容性分子の設計にこの骨格を用いる事に興味をもった。(Figure 1-2-1 b))



Scheme 1-2-1 Fulvene and Dicyanofulvene

◆ジシアノフルベン

ジシアノフルベンの誘導体が初めて合成されたのは 1974 年であり、以下の錯体とトランを反応させる事でテトラフェニル-DCF が緑色固体として得られた¹⁸⁾。(Figure 1-2-2) しかしながら、僅か数例を除いて DCF に関する研究はその後 20 年間ほとんどなされてこなかった。2000 年代には計算化学によって DCF の誘導体に関する研究が行われ、TCNQ よりも高い電子受容性が見込める誘導体があることや、デバイスへの応用が期待できる可能性が Michl や Ottosson により見いだされている^{19, 20)}。

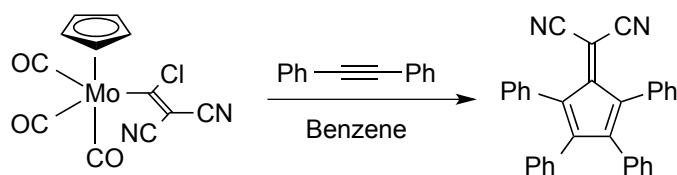


Figure 1-2-2 First reported example of DCF

2010 年に、Swager らによってシクロペンタジエノン誘導体を前駆体として幾つかの新規 DCF 誘導体が報告された²¹⁾。これらの分子は一電子二段階の可逆的な還元 ($E_{red} = -0.94, -1.40 \text{ V vs Fc/Fc}^+$)を起こし、新規な電子材料の骨格に有用であることが示された(Figure 1-2-3 a))。また五員環部分の立体傷害が少ない DCF 誘導体はダイマー化してしまうことについても報告されている (Figure 1-2-3 b))

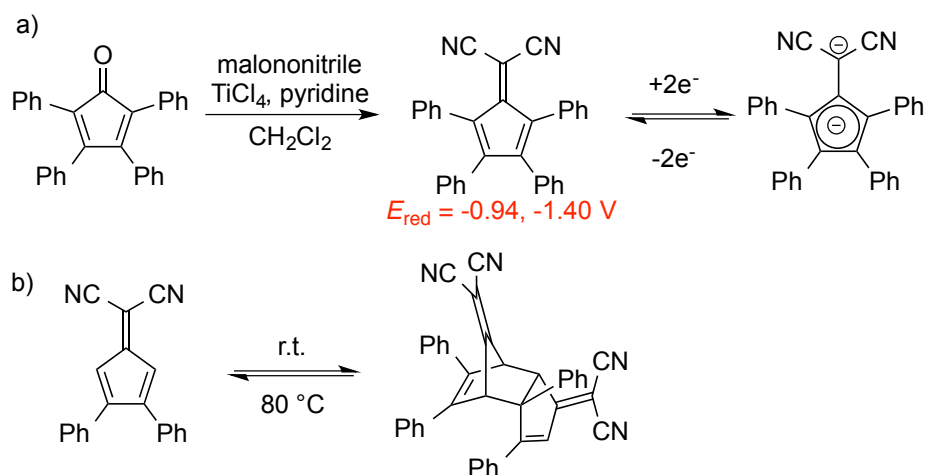


Figure 1-2-3 Synthetic Scheme of tetraphenyl-DCF and redox process

さらに 2011 年には、Diedrich らによって a)Push-Pull 型 DCF が報告され、CT 吸収が $\lambda_{\text{max}} = 782\text{nm}$ に、吸収端が 1100nm に観測された²²⁾。2012 年には b)テトラアルキニル DCF および c)アズレン置換型 DCF がそれぞれ Diedrich、Shoji らによって報告され、二段階の還元挙動や近赤外領域での CT 吸収が観測された^{23, 24)}。

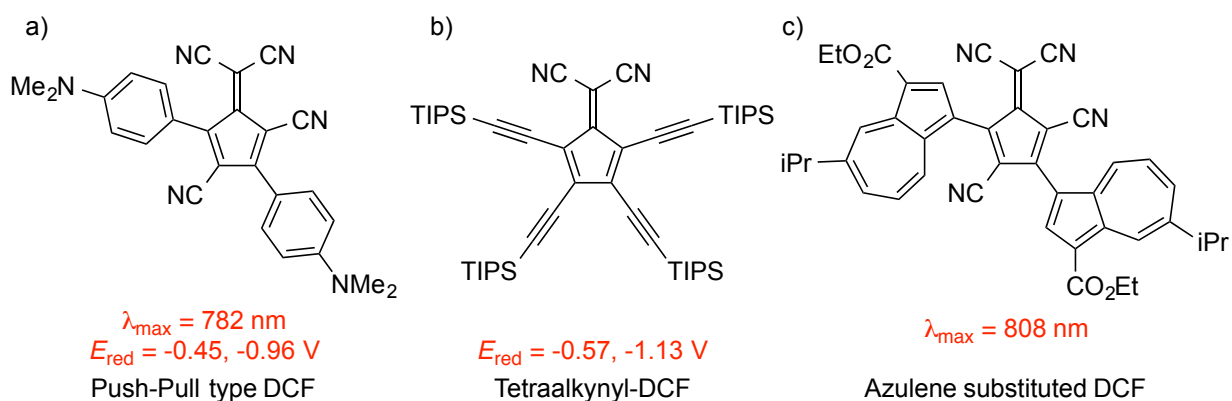


Figure 1-2-4 Recently reported DCF derivatives

2013 年には DCF 誘導体が母体のフルベンと類似した転移反応を起こす事が報告され、合成が困難である六置換ベンゼンを定量的に得るという報告がなされた。このような観点からますます DCF に関する研究が行われていくと考えられる²⁵⁾。

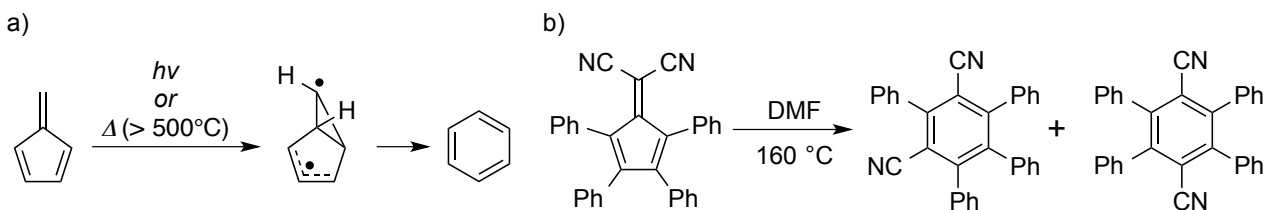


Figure 1-2-5 Rearrangement of a) fulvene and b) tetraphenyl-DCF

◆ジシアノフルベン縮環型分子

DCF 骨格を部分構造として有する分子は、前述の DCF 誘導体とは対照的に古くから電子受容性分子として報告されてきた。特に **Figure 1-2-6 a)**の分子は第一還元電位が $E_{\text{red}} = 0.23 \text{ V vs. SCE}$ であり TCNQ ($E_{\text{red}} = 0.22 \text{ V vs SCE}$) とほぼ同等の値を示している。c) および d) の化合物は四段階の可逆な還元波を示し、複数の電子を受容する能力に優れていることを示している^{1, 26-29)}。

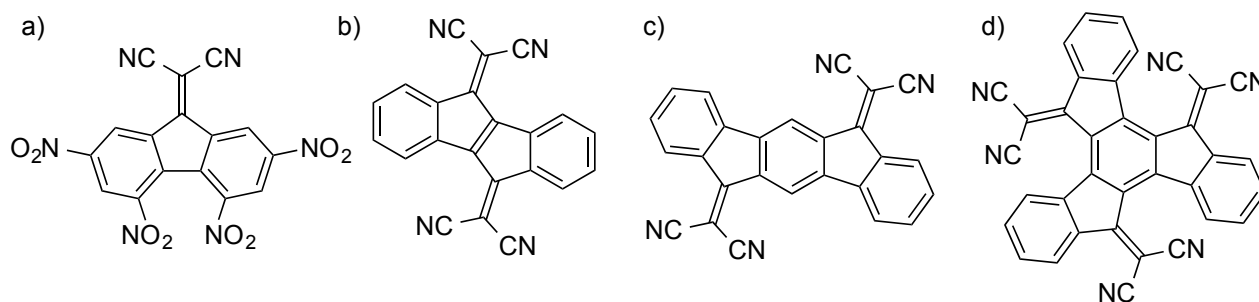


Figure 1-2-6 π -Extended DCF derivatives

これに加えて 2008 年に Marks らによって、**Figure 1-2-7** に示した分子が報告された。それぞれが空気に安定な優れた n 型半導体および両性の半導体として駆動する事が報告されており、分子デバイスへの応用にも有用である事が示されている^{30, 31)}。

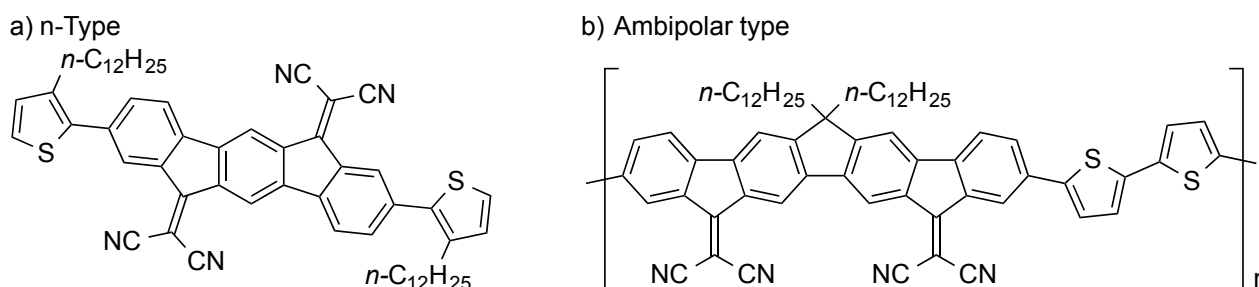


Figure 1-2-7 OFET materials of DCF derivatives

このように、DCF 誘導体および部分構造に DCF 骨格を有する分子は、高い電子受容性や興味深い光学特性を有することから、これらの誘導体研究に強く興味を持たれる^{32, 33)}。しかしながら、芳香環の縮環や立体保護の置換基によって、五員環部位を電子求引基で修飾し電子受容性を高めた例や、それを複数導入して電子受容性を拡張した例はあまり知られていない。(Figure 1-2-8)

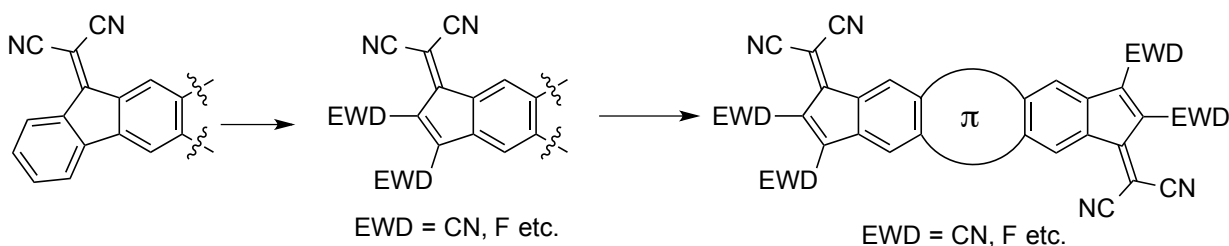


Figure 1-2-8 Enhancement of electron-accepting ability

以上の事を踏まえ、本研究では新規な電子受容性分子の開発にむけて、新規な DCF 誘導体を設計し、その還元特性と電子構造について調査した。第 2 章ではインダセン型の電子受容性分子 **1a** について、第 3 章ではビフェニレン、フェナントレンによる π 拡張型の電子受容性分子 **2a** および **3a** について議論する

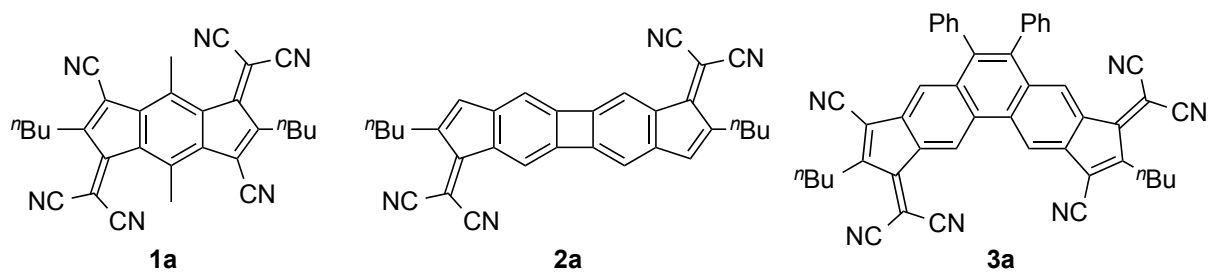


Figure 1-2-9 Target compounds

参考文献

- 1) 有機導電体の化学 半導体,金属,超導電体 斎藤軍治 **2003** 丸善
- 2) A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 232.
- 3) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *Phys. Chem. Lett.*, **1980**, 41, 95.
- 4) (a) F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D*, **1970**, 21,1453-1454. (b) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670.
- 5) D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3370.
- 6) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
- 7) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028.
- 8) K. Takimiya, Y. Kunugi, T. Otsubo, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 578.
- 9) R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4497.
- 10) T. Yamamoto, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2224.
- 11) S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 112108.
- 12) (a) R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1278. (b) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4184.
- 13) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 953.
- 14) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Bre´das, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4436.
- 15) J. H. Day, *Chem. Rev.*, **1953**, 53, 167.
- 16) E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 41.
- 17) R. D. Brown, F. R. Burden, J. E. Kent, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 5542.
- 18) R. B. King, M. S. Saran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 851.
- 19) I. Paci, J. C. Johnson, X. Chen, G. Rana, D. Popovic´, D. E. David, A. J. Nozik, M. A. Ratner, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16546.
- 20) C. Dahlstrand, K. Yamazaki, K. Kilsa, H. Ottosson, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8060.
- 21) T. L. Andrew, J. R. Cox, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2010**, 12, 5302.
- 22) (a) G. Jayamurugan, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Schoenebeck, W. B. Schweizer, B. Bernet, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4520. (b) G. Jayamurugan, O. Dumele, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, W. B. Schweizer, B. Bernet, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3599.
- 23) A. D. Finke, O. Dumele, M. Zalibera, D. Confortin, P. Cias, G. Jayamurugan, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, W. B. Schweizer, G. Gescheidt, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*

2012, 134, 18139.

24) T. Shoji, S. Ito, T. Okujima, N. Morita, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 8308.

25) A. D. Finke, S. Haberland, W. B. Schweizer, P. Chen, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9827.

26) T.K. Mukherjee, *Tetrahedron*. **1968**, 24, 721.

27) E. Le Goff, R. B. LaCount, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 2529.

28) W. Frank, R. Gompper, *Tetrahedron Lett*, **1987**, 28, 3083.

29) K. Jacob, J. Y. Becker, A. Ellern, V. Khodorkovsky, *Tetrahedron Lett*, **1999**, 40, 8625.

30) H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8580.

31) H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M. K. Delimeroglu, A. Zhukhovitskiy, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5586.

32) A. D. Finke, F. Diederich, *Chem. Rec.* **2015**, 15, 19–30.

33) A. D. Finke, B. O. Jahn, A. Saithalavi, C. Dahlstrand, D. Nauroozi, S. Haberland, J. isselbrecht, C. Boudon, E. Mijangos, W. B. Schweizer, S. Ott, H. Ottosson, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8168.

第 2 章 インダセン型新規電子受容性分子

2-1 s-インダセン

優れた電子受容性を有する新規な DCF 誘導体を設計する上で、筆者は母骨格として s-インダセンに着目した。s-インダセンは 12π 反芳香族炭化水素であり、芳香族、反芳香族に関する研究が盛んに行われていた時期に、Hafner らによって研究された骨格である。無置換体は、1964 年に低温状態の溶液中でのみ観測され、反芳香族に由来する高い反応性が示された¹⁾。その後、電子的に安定化をはかった誘導体として 1980 年にビスジメチルアミノ体、1986 年には嵩高い ^tBu 基で安定化をはかった誘導体についての研究がそれぞれ Hafner らによって報告され、電子状態や反応性に関する研究が行われた²⁻⁴⁾。(Figure 2-1-1) s-インダセンの最も興味深い特性は炭化水素でありながら二電子還元されることである。テトラ-^tブチル-s-インダセンに対してリチウムを反応させると二電子還元されて芳香族ジアニオンが生成する報告例があり、その結晶構造解析も行われている⁵⁾。

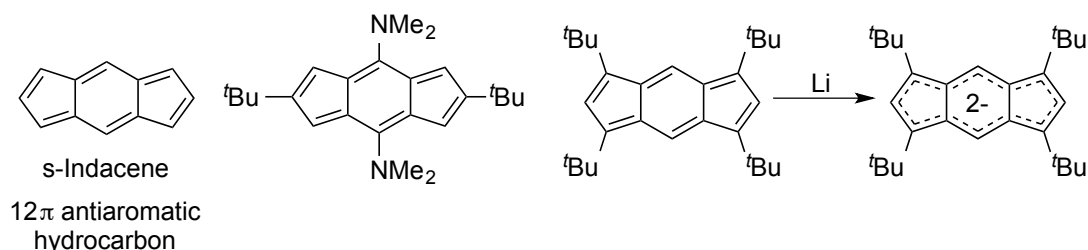


Figure 2-1-1 s-Indacene and its derivatives

近年ではベンゾ縮環型の s-インダセン、すなわちインデノフルオレン(IF)誘導体に関する報告がなされている(Figure 2-1-2 a)。インデノフルオレン類は 20π 電子系の形式的反芳香族炭化水素であり 2010 年に Haley らによって indeno[1,2-*b*]fluorene 型の安定な誘導体(Figure 2-1-2 b))が単離された⁶⁻⁸⁾。これに端を発して OFET 及びビラジカル性を有す IF 誘導体に関する報告が盛んに行われるようになってきた⁹⁻¹²⁾。(Figure 2-1-2 c, d)

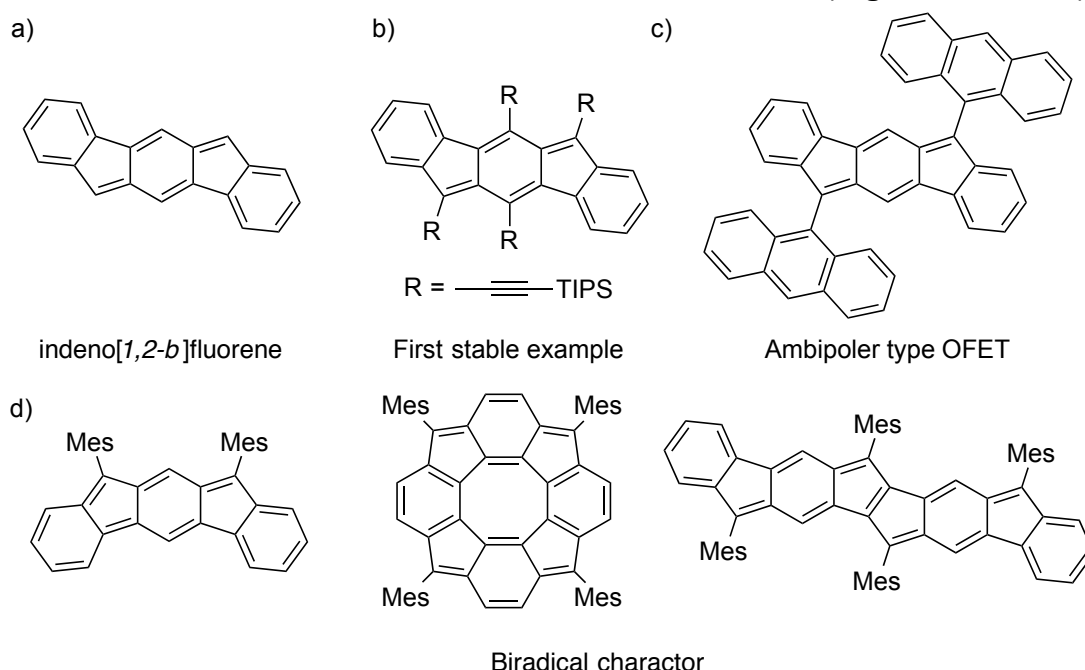
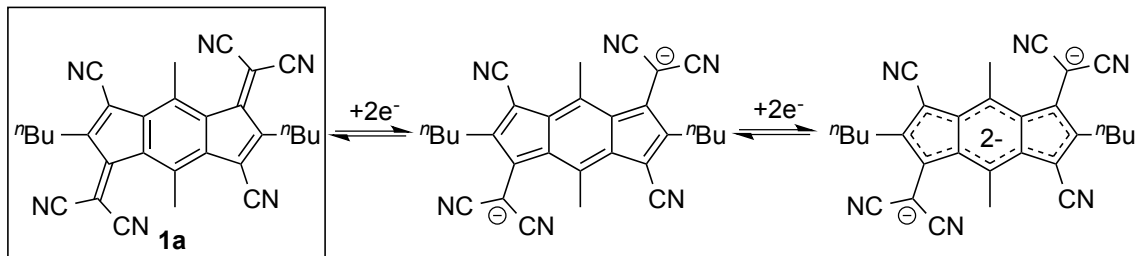


Figure 2-1-2. Indenofluorene and its derivatives

2-2 目的

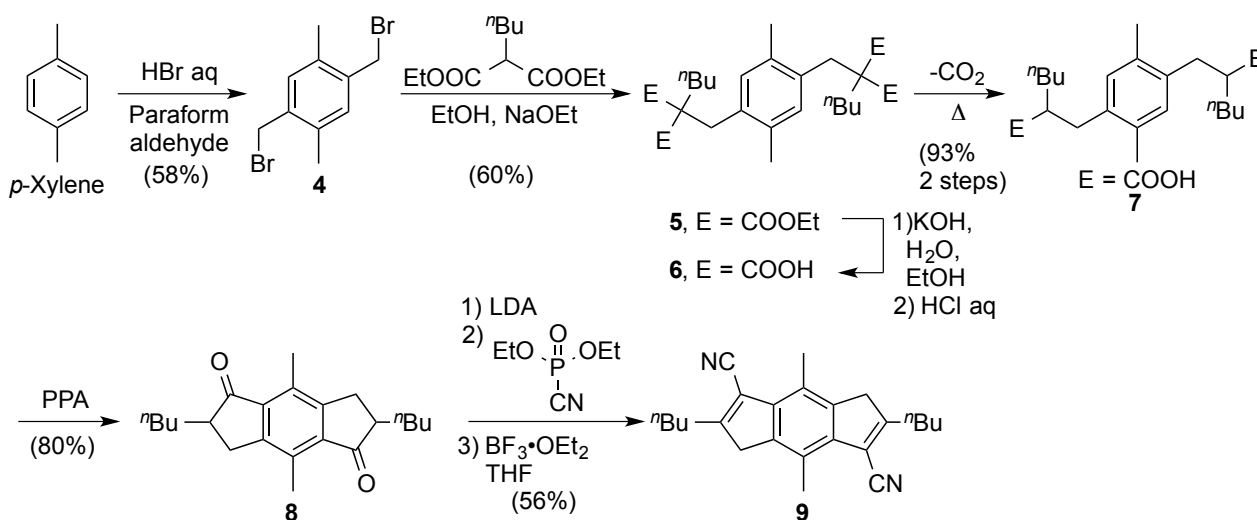
以上の点から、DCF 骨格を有するインダセン誘導体は還元過程で *s*-インダセンの構造を共鳴構造として少なからず有し、これがさらに還元される場合に還元種が安定化することが期待されるため、複数の電荷を保持する上で有利であると考えられる。このような点から化合物 **1a** を合成し、その還元特性や電子状態について調査する事とした。



2-3 合成

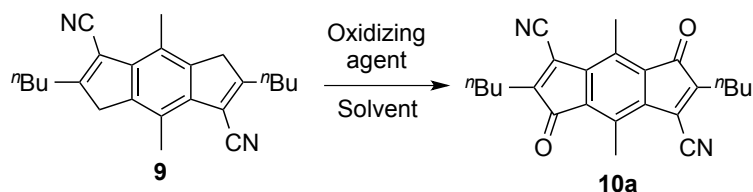
2-3-1 1a の合成

1a の合成を **Scheme2-3-1** に示す。*p*-キシレンを出発原料として、パラホルムアルデヒドと臭化水素酸を用いたブロモメチレーションによって **4** を合成した(58%)¹³⁾。続くマロン酸エステル合成にてテトラエステル体 **5** を収率 60%で合成し、これに対して水酸化カリウムによる加水分解及び加熱による脱炭酸でジカルボン酸 **7** を 93%の収率を得た。**7** に対しポリリン酸によるフリーデルクラフツアシル化を行い、文献既知のジケトン体 **8** を収率 80%得る事ができた¹⁴⁾。ジエチルシアノホスホナートを用いたシアノ化によって **9** を収率 56%で合成した。



Scheme 2-3-1 Synthesis of **9**

次にジシアノ体 **9** の五員環部分のメチレン基を酸化するために酸化反応について検討を行った。二酸化セレンを用いた Entry3 の条件で **10a** を 53%で合成することに成功した。

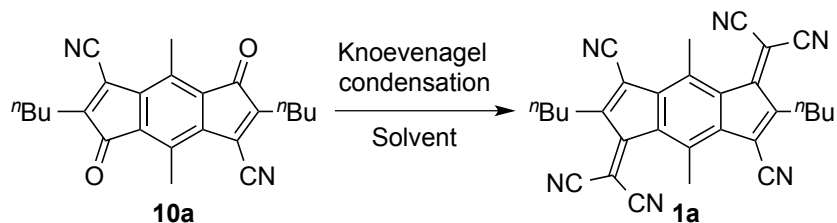


Scheme 2-3-2 Synthesis of **10a**

Table 2-3-1. Reaction conditions

Entry	Oxidizing agent	Solvent	Temp.	Time	yield
1	CrO ₃ 0.2 eq tBuOOH aq 28 eq	CH ₂ Cl ₂	r.t.	5 days	Complex mixture
2	SeO ₂ 0.5 eq tBuOOH aq 20 eq	CH ₂ Cl ₂	r.t.	2 days	Trace
3	SeO ₂ 15 eq	dioxane	reflux	2 h	53%

得られた **10a** に対し、クネフェナーゲル縮合を行うことで **1a** の合成検討を行った。ルイス酸として四塩化チタンを用いた Entry2 の条件で、目的物 **1a** を深緑色固体として得る事ができた。



Scheme 2-3-3 Synthesis of **1a**

Table 2-3-2. Reaction conditions

Entry	Base	Lewis acid	malononitrile	Solvent	yield
1	piperidine 20 eq	none	11 eq	EtOH	Complex mixture
2	pyridine 12 eq	TiCl ₄ 6 eq	6 eq	CH ₂ Cl ₂	53%

2-4 X 線結晶構造解析

標的化合物 **1a** およびその前駆体 **10a** の単結晶はそれぞれベンゼン/ヘキサン、ジクロロメタン/ヘキサンの溶媒拡散法によって得る事ができた。結晶学的なデータを以下に示す。

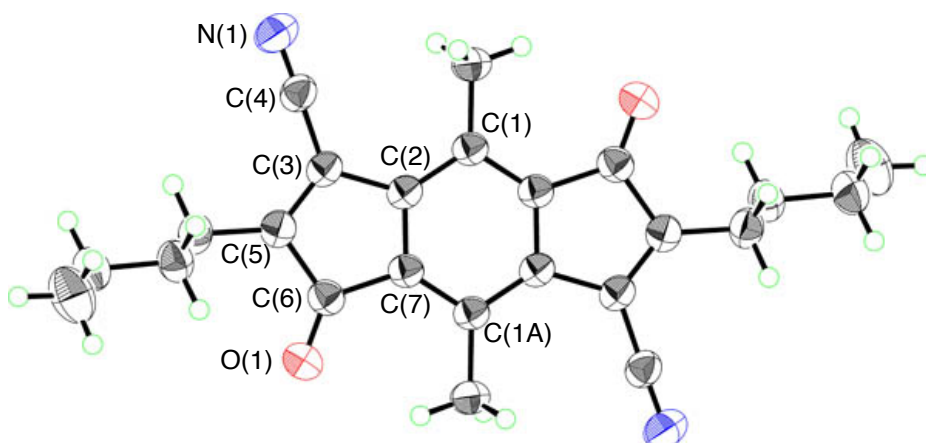
Table 2-4-1. Detailed X-ray parameters of **1a** and **10a**

Identification code	1a	10a
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₄ N ₆	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂
Formula weight	234.28	186.23
Temperature	173 K	173 K
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> -1 (#2)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.1235(14) Å <i>b</i> = 8.1521(7) Å <i>c</i> = 10.0755(9) Å <i>a</i> = 90 ° <i>b</i> = 102.5460(10)° <i>g</i> = 90 °	<i>a</i> = 4.698(2) Å <i>b</i> = 9.524(4) Å <i>c</i> = 12.274(5) Å <i>a</i> = 107.122(5) ° <i>b</i> = 96.442(5) ° <i>g</i> = 99.141(5) °
Volume	1212.53(19) Å ³	2923.5(11) Å ³
<i>Z</i>	4	2
Density (calcd.)	1.283 g/cm ³	1.211 g/cm ³
Absorption coefficient	0.079 mm ⁻¹	0.077 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	492	198
Crystal size	0.35 x 0.35 x 0.08 mm ³	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³
<i>q</i> range for data collection	1.38 to 27.50°.	1.76 to 27.48°
Index ranges	-19<= <i>h</i> <=12, -10<= <i>k</i> <=10 -13<= <i>l</i> <=12	-5<= <i>h</i> <=6 -9<= <i>k</i> <=12 -15<= <i>l</i> <=7
Reflections collected	6570	2880
Independent reflections	2737	2220
Data/restraints/parameters	2737 / 0 / 165	2117/0/211
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.118	1.042
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0367, <i>wR</i> ₂ = 0.1006	<i>R</i> ₁ = 0.0500, <i>wR</i> ₂ = 0.1319
Final <i>R</i> indices [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0492, <i>wR</i> ₂ = 0.1187	<i>R</i> ₁ = 0.0666, <i>wR</i> ₂ = 0.1486
CCDC deposition No.	1013598	1013597

前駆体 10a の結晶構造

Figure 2-4-1 に得られた前駆体 **10a** の分子構造を示す。化合物 **10a** は中央の π コア(インダセン骨格)が高い平面性を有していた。加えて、両端にシクロペンタジエノン構造を有しているにも関わらず、中央のベンゼン環には結合交替がほとんどみられない。結合長から求めた HOMA(harmonic oscillator model of aromaticity)の値も 0.979 とベンゼン環そのものに近いことがわかる¹⁵⁾。対して、C(2)-C(7)の結合長は C(3)-C(5)の結合長と比較しても 0.056Å 伸張している事から、電子的に不安定なシクロペンタジエノン¹⁶⁾としての寄与を避け、**Figure 2-4-2** に示すような **Structure A** の寄与が強いと考えられる。

Top view



Side view

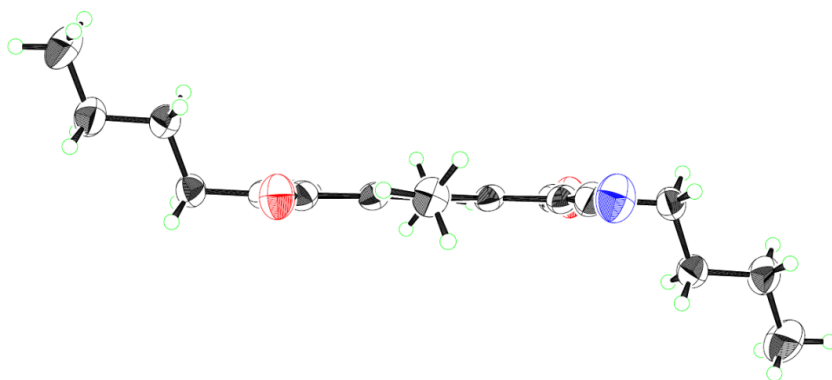


Figure 2-4-1 ORTEP drawing of compound **10a**; Selected bond length [Å]: C(1)-C(2) 1.397(2), C(2)-C(3) 1.497(2), C(3)-C(4) 1.435(2), C(4)-N(1) 1.140(2), C(3)-C(5) 1.344(2), C(5)-C(6) 1.506(2), C(6)-O(1) 1.209(2), C(6)-C(7) 1.499(2), C(7)-C(1A) 1.401(2), HOMA value of central six-memberd ring: 0.979

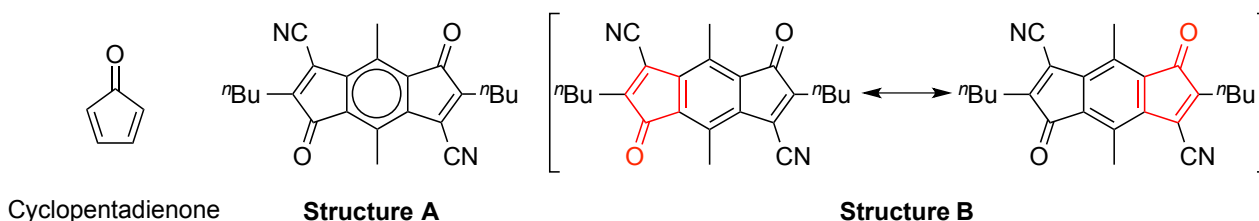


Figure 2-4-2

Figure 2-4-3 に前駆体 **10a** のパッキング構造を示す。**10a** の結晶構造は、中心のインダセンユニットがメチル基とブチル基の立体反発を避けながらスリップスタックし、一次元カラム構造を形成していた。加えて π 平面同士の面間距離は約 3.5\AA であり、分子間 π - π 相互作用が示唆される結果となった。

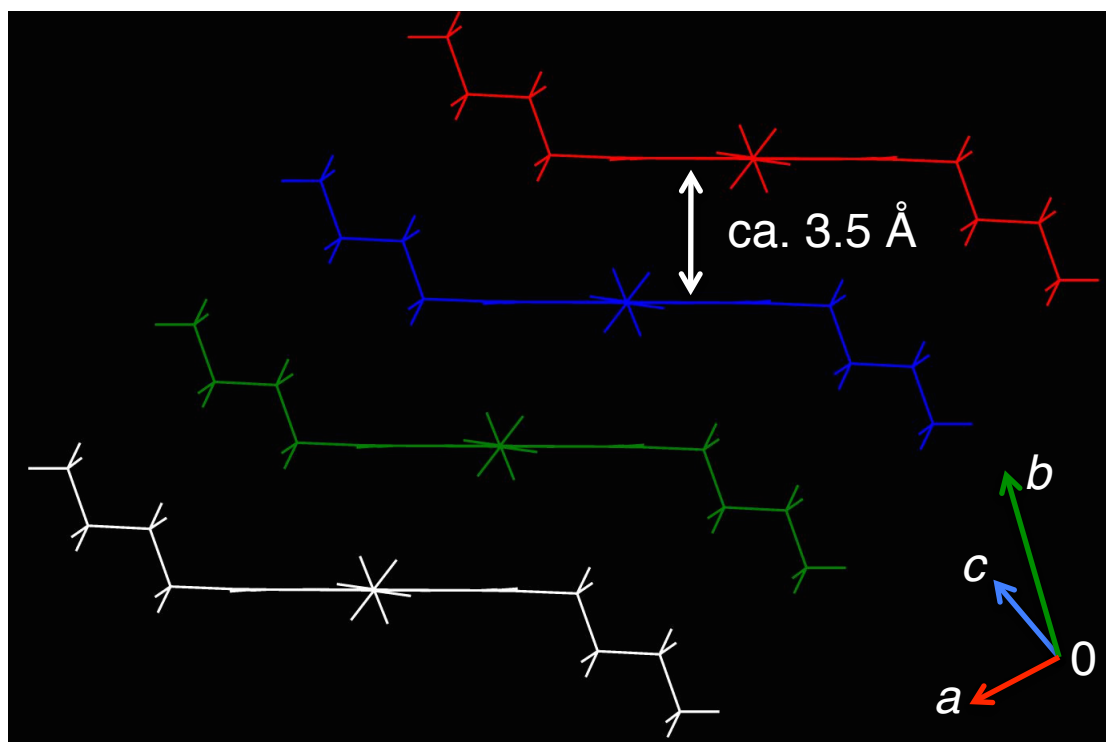
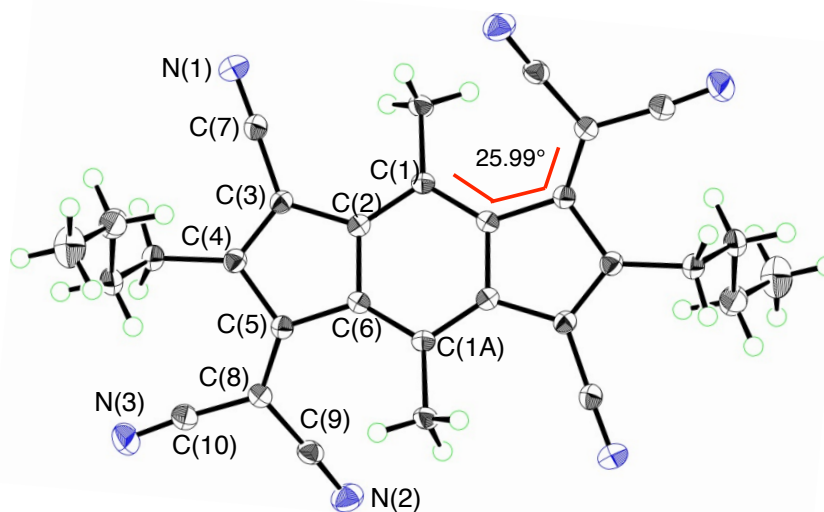


Figure 2-4-3 Packing diagram of compound **10a**

標的化合物 1a の結晶構造

Figure 2-4-4 に得られた標的分子 1a の分子構造を示す。化合物 1a は前駆体 10a とは対照的に分子の中心に対称心を持つようなひずんだ構造をしていた。この歪みはメチル基とジシアノメチレンのシアノ基と立体反発に起因するものであり、C(1)-C(5)-C(6)-C(8)の二面角は 25.99° と分子自体が大きくねじれていることがわかる。これに付随して中心のベンゼン環はイス型に歪んでいた。加えて、10a と同様にベンゼン環の結合長から求めた HOMA(harmonic oscillator model of aromaticity)の値は 10a に比べて僅かに減少していた (0.915)。これはおそらく部分構造であるジシアノフルベン骨格に由来する電子的な不安定化効果および分子の歪みによるものであると考えられる。

Top view



Side view

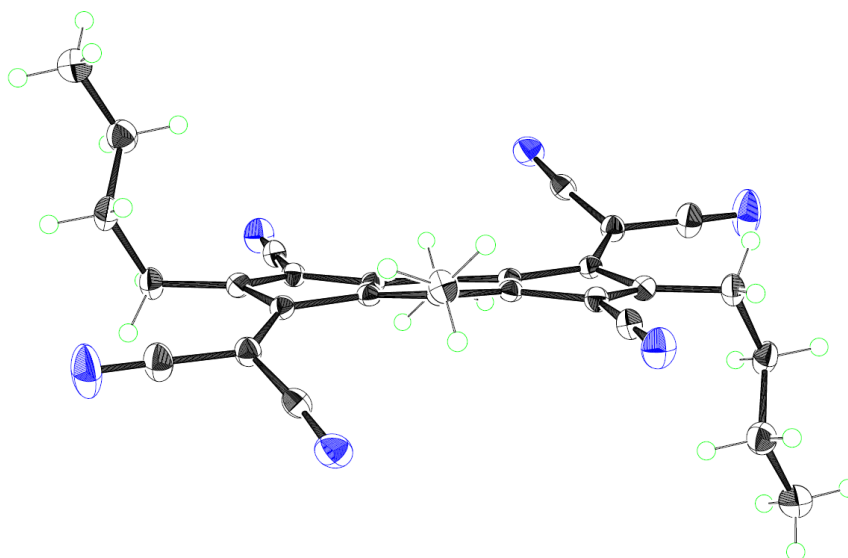


Figure 2-4-4 ORTEP drawing of compound 1a; Selected bond length [Å]: C(1)-C(2) 1.398(2), C(2)-C(3) 1.476(2), C(2)-C(6) 1.411(2), C(3)-C(4) 1.361(2), C(4)-C(5) 1.485(2), C(5)-C(6) 1.479(2), C(5)-C(8) 1.370 (2), C(6)-C(1A) 1.407(2), C(8)-C(9) 1.441(2), C(8)-C(10) 1.438(2), C(9)-N(2) 1.145(2), C(10)-N(3) 1.147(2), HOMA value of central six-membered ring: 0.915

Figure 2-4-5 に標的分子 **1a** のパッキング構造を示す。**1a** の結晶構造は前駆体 **10a** とは対称的に edge to face 型にスタックしていた。インダセンコア同士での明確な相互作用は見られなかった。一方、N(2)は他の分子のシアノ基の炭素(C7)と近接していた。(Figure 2-4-6)

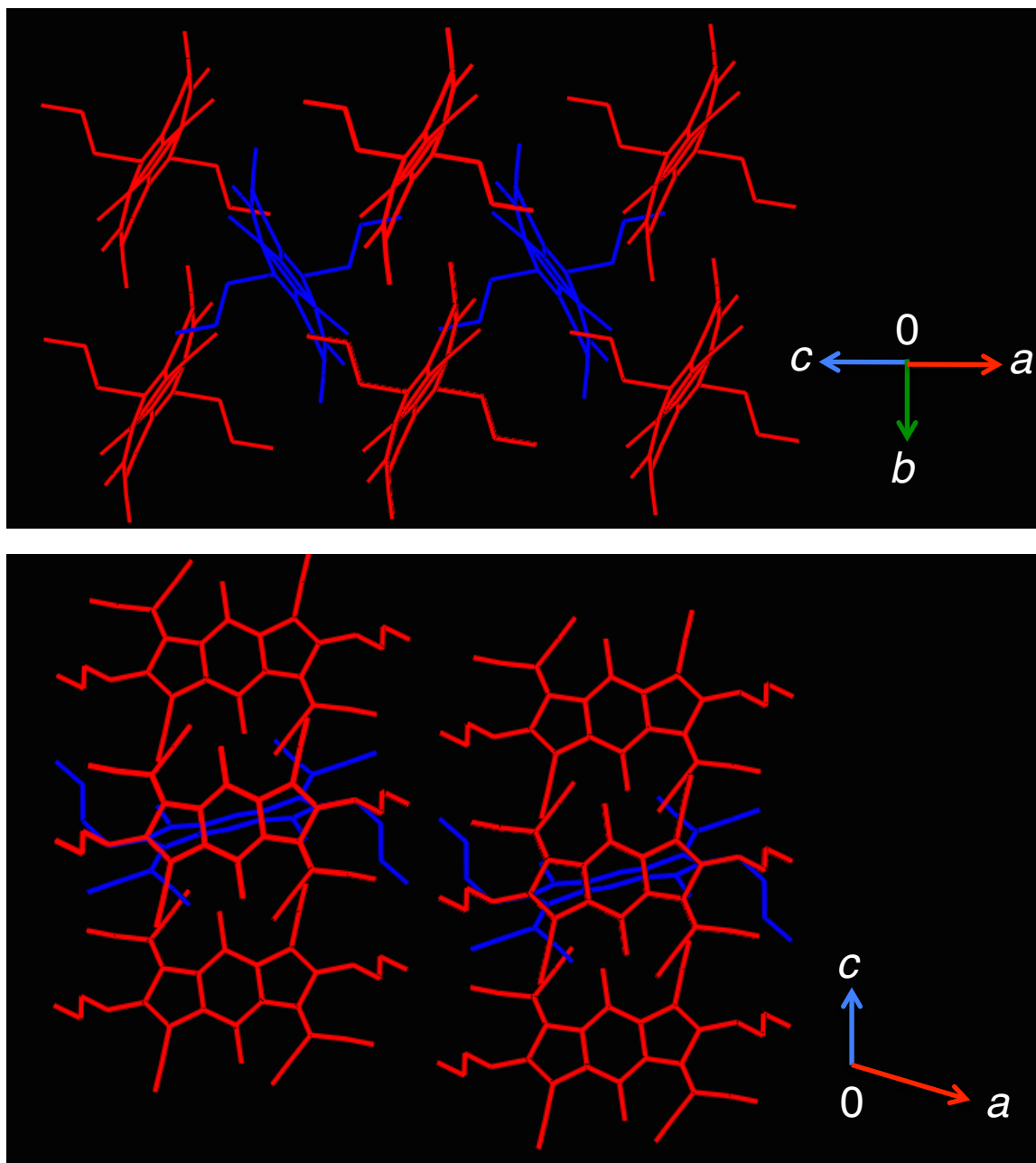


Figure 2-4-5 Packing diagram of compound **1a**

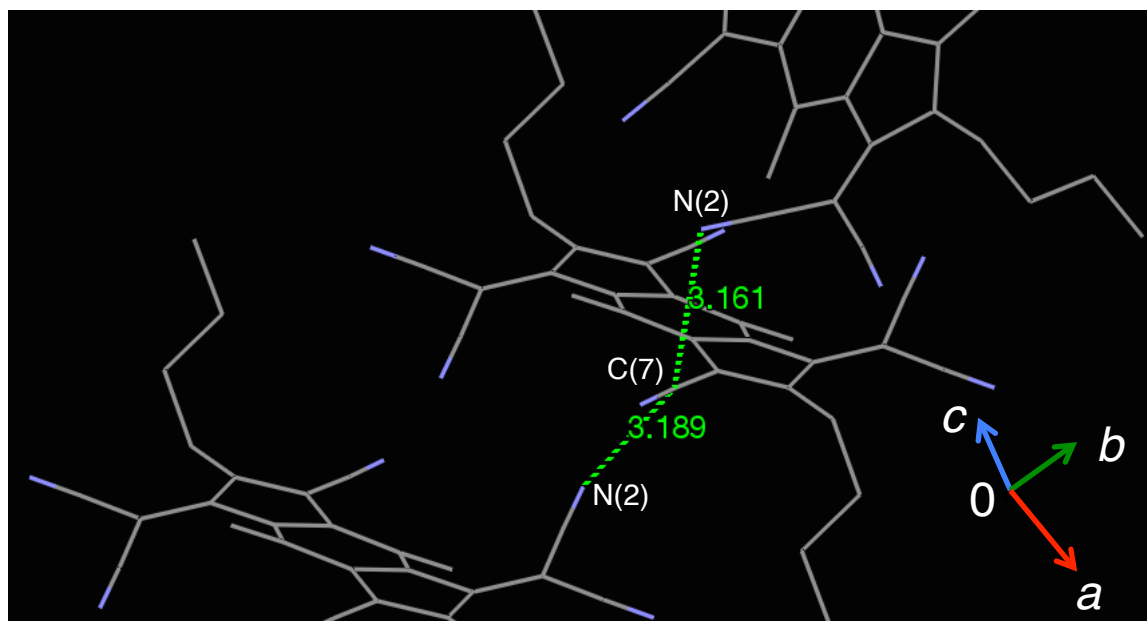


Figure 2-4-6 molecular intraction between C(7) and N(2)

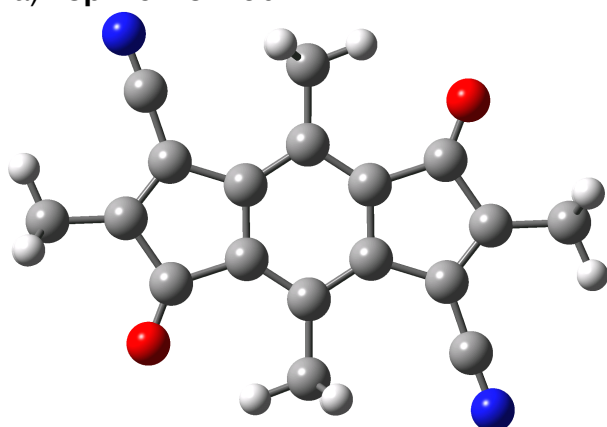
2-5 構造最適化計算

モデル化合物 **1b** および **10b** について構造最適化を行い、結晶構造解析から得られた構造との比較をした(**Figure 2-5-1**)。構造最適化には B3LYP/6-311++G(d,p)を用いた¹⁷⁾。

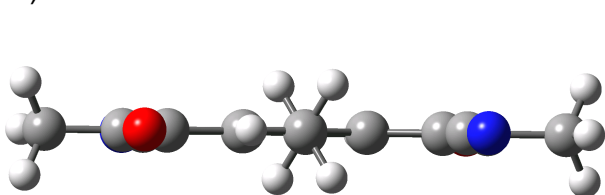
化合物 **10b** の最適化構造は C_i 対称性を有し、得られた **10a** の結晶構造と同様にインダセンコアが高い平面性を有していた。加えて結合長は実測とほぼ近い値を示していたが全体的に結合長が長く見積もられていたため、中央のベンゼン環の HOMA は 0.947 と実測 (0.979) より僅かに低下していた。

化合物 **1b** の最適化構造は C_2 対称性であり、得られた **1a** の結晶構造が C_i 対称性を有していたこととは対照的である。計算によって C_i 対称に収束した構造とエネルギー差は 4.65×10^{-6} kcal/mol と僅かな差異であった。加えて最適化構造から求めたジシアノメチレン部分と中心コアとの二面角は **Figure 2-5-1 c)** に示したように 31.98° でありこれは実測の 25.99° よりも歪んでいる事がわかる。このような実測と計算の構造の違いは結晶のパッキングフォースや歪みの大きさの違いによるものであると示唆される。また中央のベンゼン環の HOMA は 0.884 と実測 (0.915) より低下しており **10a** と **10b** の場合と同じ傾向が見られた。

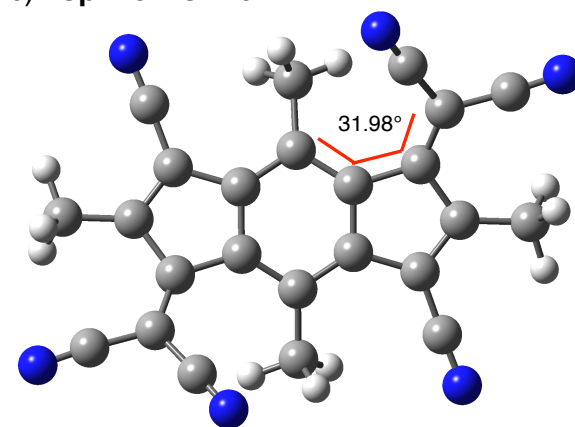
a) Top view of **10b**



b) Side view of **10b**



c) Top view of **1b**



d) Side view of **1b**

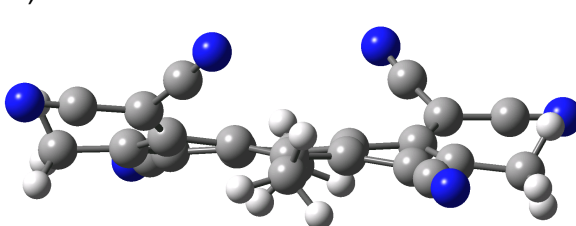


Figure 2-5-1 Optimized structure of a), b)**10b** and c), d)**1b** was calculated by B3LYP/6-311++G(d,p)

2-6 電子スペクトル

標的化合物 **1a** および前駆体 **10a** についてジクロロメタン中で電子スペクトルを測定した。化合物 **1a** のスペクトルはジシアノメチレンを導入した事で共役が伸張し **10a** に比べてスペクトルが長波長シフトしていた。また **10a** および **1a** はいずれも長波長側に幅広く弱い吸収(**1a**, $\lambda_{\max} = 660$ nm **10a**, $\lambda_{\max} = 540$ nm)を有し、特に **1a** の 660nm の吸収は近赤外領域に吸収端が達していた。これらの吸収はモデル化合物 TD-DFT 計算においていずれも HOMO-LUMO 遷移(**1b**, $\lambda_{\max} = 779$ nm **10b**, $\lambda_{\max} = 604$ nm)と見積もられた。この結果より化合物が比較的狭い HOMO-LUMO ギャップを有している事がわかる(**1a**, $E_{\text{gap}} = 1.879$ eV **10a**, $E_{\text{gap}} = 2.296$ eV)。

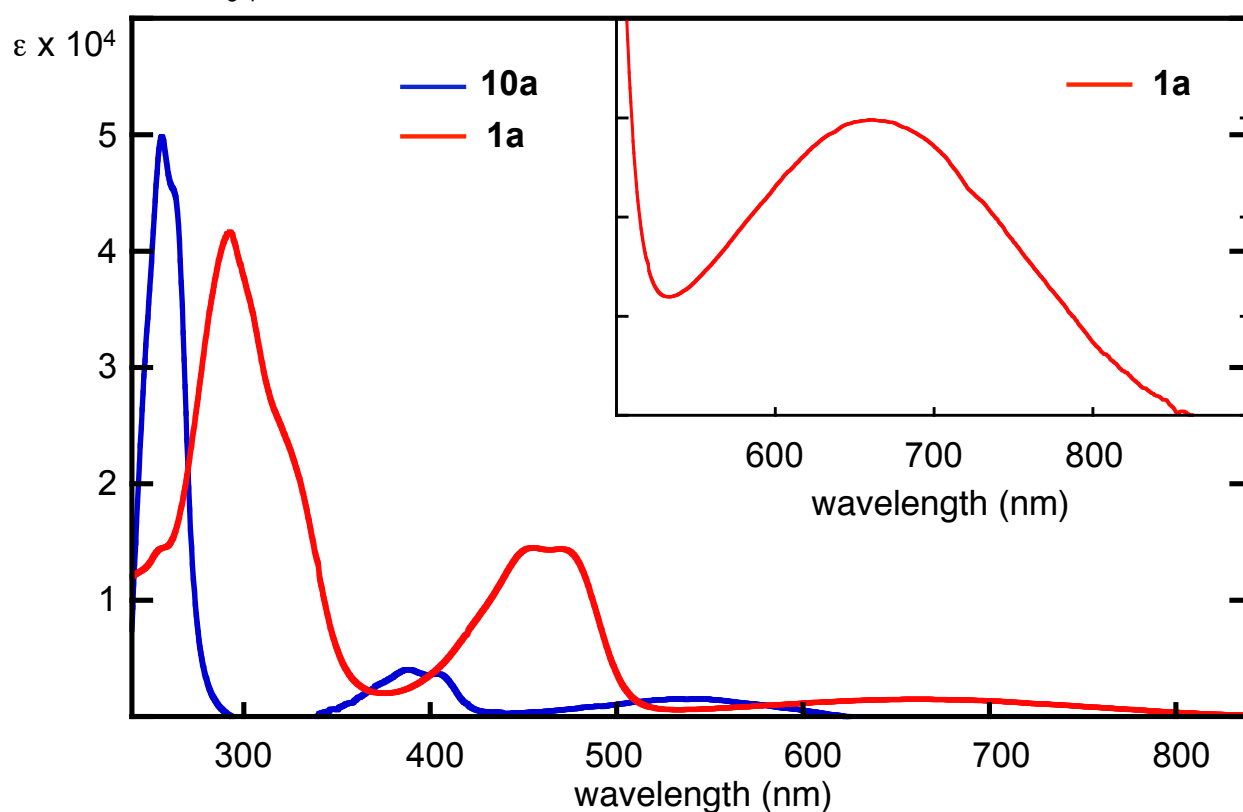


Figure 2-6-1 Electronic spectra of compound **10a** and **1a** in dichloromethane solution. Inset shows expanded spectrum (x 30) of **1a** (500-900 nm).

Table 2-6-1 Absorption maxima of **1a** and **10a**^a

Compd.	Conc. (M)	λ_{\max} [nm]			
1a	1.0×10^{-3}	660	457	292	
10a	1.0×10^{-4}	540	403	388	256

a. CH₂Cl₂ solution at r.t.

TD-DFT 計算

B3LYP/6-311++G(d,p)にて構造最適化したモデル化合物 **1b** および **10b** を使い、TD-B3LYP/6-311++G(d,p)によって電子スペクトルの計算を行った。

(a) **1a** のスペクトル予測

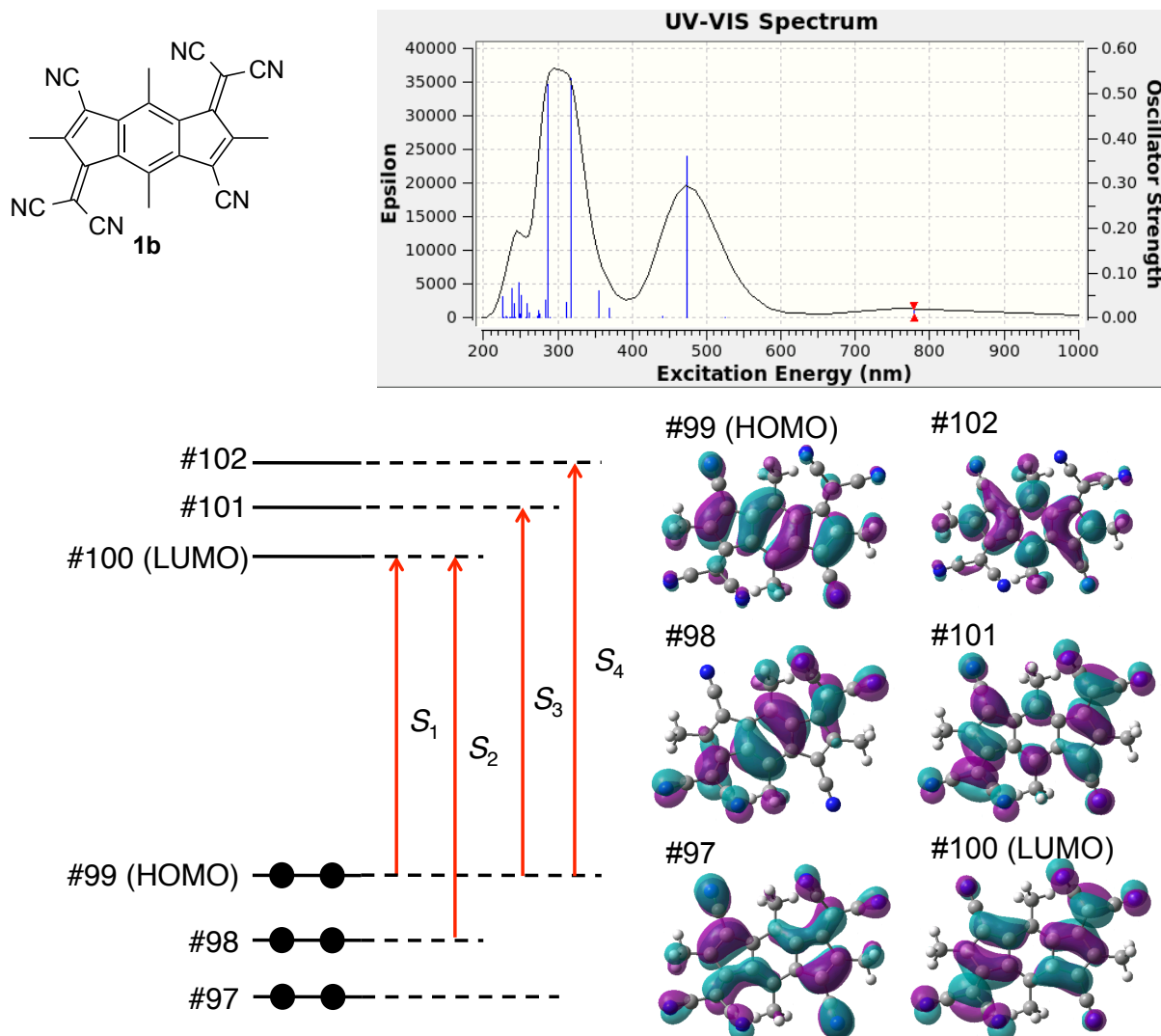


Figure 2-6-2 Energy diagram and selected molecular orbitals of **1b**.

Table 2-6-2. Selected electronic transition for **1b**.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature	
S ₁	779 nm (0.0296)	98 -> 100	0.12177
		99 -> 100	0.69555
S ₂	474 nm (0.3617)	96 -> 100	-0.13405
		98 -> 100	0.67415
		99 -> 100	-0.11664
S ₃	318 nm (0.5341)	96 -> 100	0.29315
		97 -> 101	0.60421
		98 -> 100	0.13375
S ₄	286 nm (0.5217)	90 -> 100	0.11236
		95 -> 101	0.24003
		99 -> 102	0.62275

(b)10a のスペクトル予測

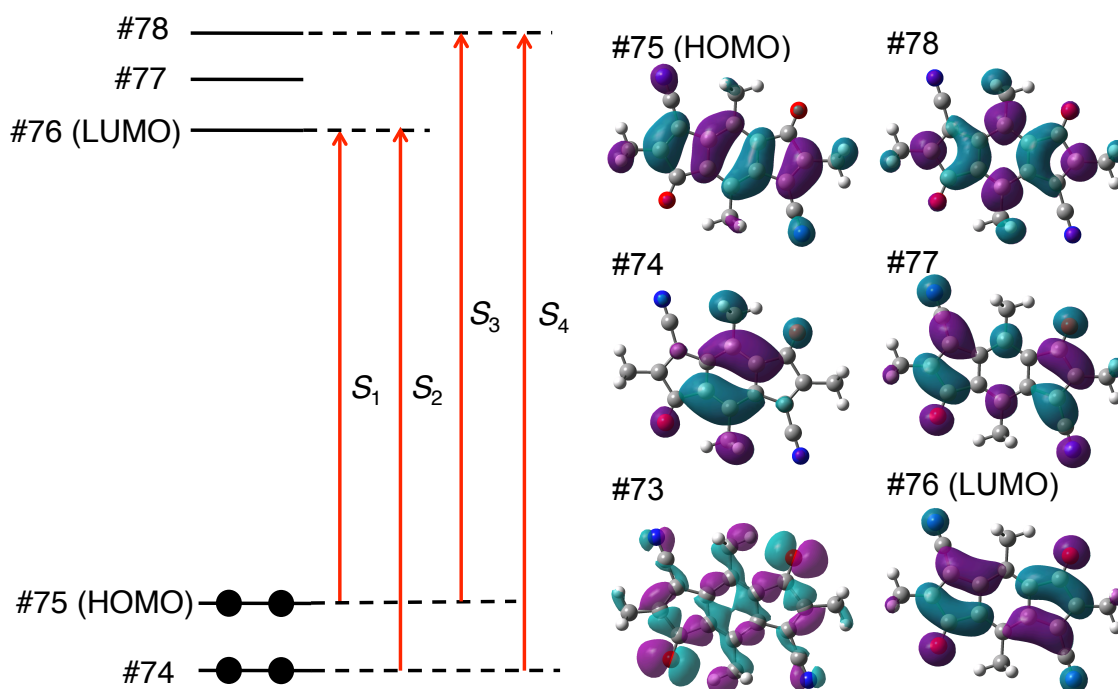
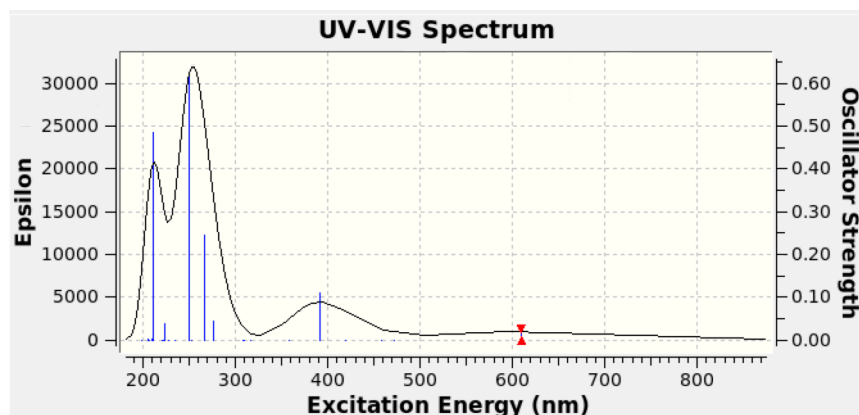
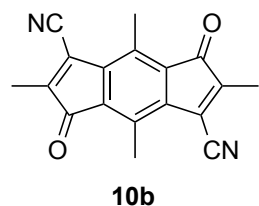


Figure 2-6-3 Energy diagram and selected molecular orbitals of 10'.

Table 2-6-3. Selected electronic transition for 10b.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature	
S ₁	604 nm (0.0262)	75 -> 76	0.65540
S ₂	392 nm (0.1091)	74 -> 76	0.64692
		75 -> 78	0.16616
		70 -> 76	-0.32286
		71 -> 77	0.24655
S ₃	250 nm (0.6149)	74 -> 76	-0.10284
		74 -> 79	0.18506
		75 -> 78	0.40763
		75 -> 79	-0.22110
		62 -> 76	-0.16179
S ₄	211 nm (0.4855)	74 -> 78	0.51244
		74 -> 79	0.10729
		75 -> 79	0.30793

2-7 CV および光電子分光を用いた電子受容性の評価

CV 測定

化合物 **1a** および **10a** の酸化還元特性を見積もるためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。**Figure 2-7-1** および **Table 2-7-1** にその結果をまとめた。化合物 **1a** は四段階、**10a** は二段階の可逆な還元波が見えたことから、それぞれテトラアニオン、ジアニオンまでの還元種が生成している事が示唆される。**1a** は四段階の還元波が観測されたことから、複数の電子を π 系に保持することができること、加えて第二還元電位が TCNQ に比べて正側へシフトしていることから分子が π 拡張する事によってオンサイトクーロン反発が低下していることがわかる。さらに、化合物 **1a** の第一還元電位 ($E_{1/2\text{red}}^1 = -0.30$ V) は比較物質である TCNQ の第一還元電位 $E_{1/2\text{red}}^1 = -0.28$ V とほぼ同等の値を示し、ベンゾ縮環型の誘導体 **A** ($E_{1/2\text{red}}^1 = -0.50$ V) よりも電位が正側にシフトしていた。これは **1a** が **A** の両端のベンゼン環を取り除き、その五員環上にシアノ基を導入した構造を有するため **A** にくらべて電子受容性が向上したためであると考えられる¹⁹⁾。このような事から **1a** は高い電子受容性、すなわち低い LUMO 準位 (-4.50 eV) を獲得しているといえる。

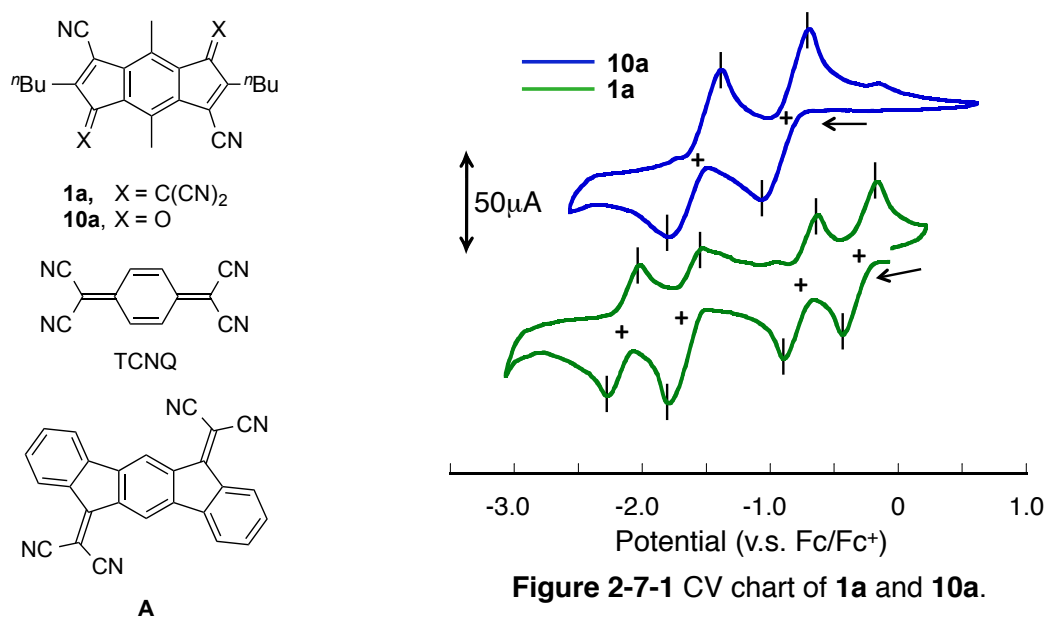


Figure 2-7-1 CV chart of **1a** and **10a**.

Table 2-7-1. Redox potentials^a of **1a**, **10a**, **A** and TCNQ

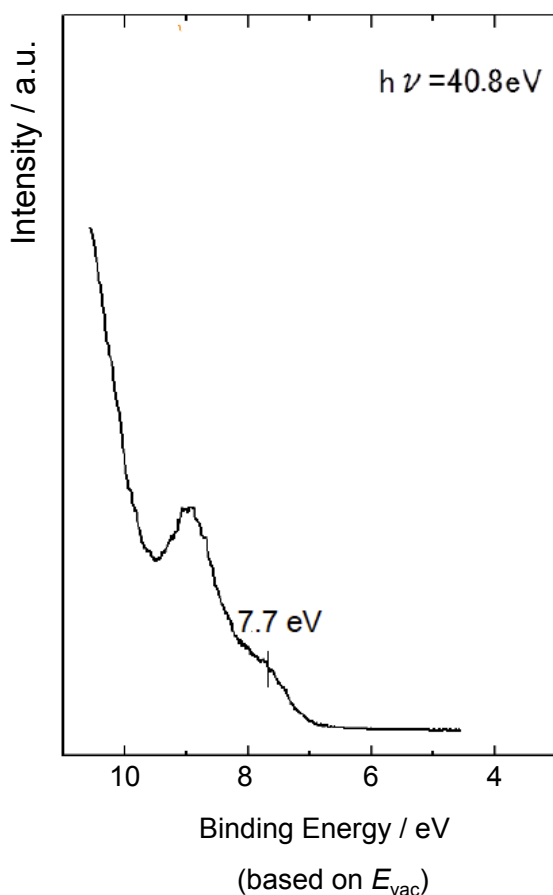
Compd.	$E_{1/2\text{red}}^1$ (V)	$E_{1/2\text{red}}^2$ (V)	$E_{1/2\text{red}}^3$ (V)	$E_{1/2\text{red}}^4$ (V)	E_{LUMO} (eV) ^b
1a	-0.30	-0.76	-1.65	-2.14	-4.50
10a	-0.88	-1.58			-3.92
TCNQ	-0.28	-0.83			-4.52
A ^c	-0.50	-0.73	-1.28	-1.70	-4.30

a. Conditions: 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at r.t. GC working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Ag/Ag^+ electrode and converted to value vs Fc/Fc^+ . b. Estimated from $E_{\text{LUMO}} = -4.8 - (E_{1/2\text{red}}^1(\text{v.s. Fc}/\text{Fc}^+))$ eV. c. Data from ref 19 conversion to Fc/Fc^+ assuming $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0.46$ V in SCE.

光電子分光測定

1a は、結晶構造より顕著な π - π 相互作用が観測されなかった。そのため、固体中では孤立した分子として振る舞うと仮定し、紫外光電子分光(UPS)測定により HOMO 準位を求め、電子スペクトルから見積もられた HOMO-LUMO ギャップを用いる事で LUMO 準位を求めることとした。UPS 測定の結果より HOMO の準位が 7.7 eV であることが明らかとなった(**Figure 2-7-2**)。これに対して、電子スペクトルから求められた HOMO-LUMO ギャップ(1.9 eV)を用い簡易的に LUMO 準位を求めると 5.8eV と見積もられた。しかしながら吸収スペクトルから求められた HOMO-LUMO ギャップは光電子分光から見積もられた値に比べて小さくなる事が一般的であるため、真の LUMO 準位は-5.8eV よりも上であると考えられる²⁰⁾。

(a)



(b)

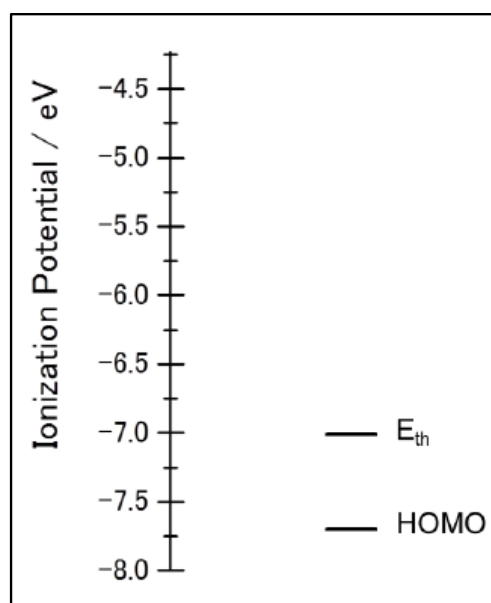


Figure 2-7-2 UPS of 1a

2-8 分光電気化学測定

化合物 **1a** について、還元種の電子構造を明らかにするために分光電気化学測定を行った。測定は ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ の 0.1M THF 溶液を用い白金メッシュ電極で電圧をかけながら還元種の電子スペクトルを測定した。得られたスペクトルの帰属は TD-(U)B3LYP/6-311++G(d,p)を用いて行った。以下に得られたスペクトルと TD-DFT 計算の結果を以下に示す。

a) ラジカルアニオン種 **1a $^{\cdot-}$**

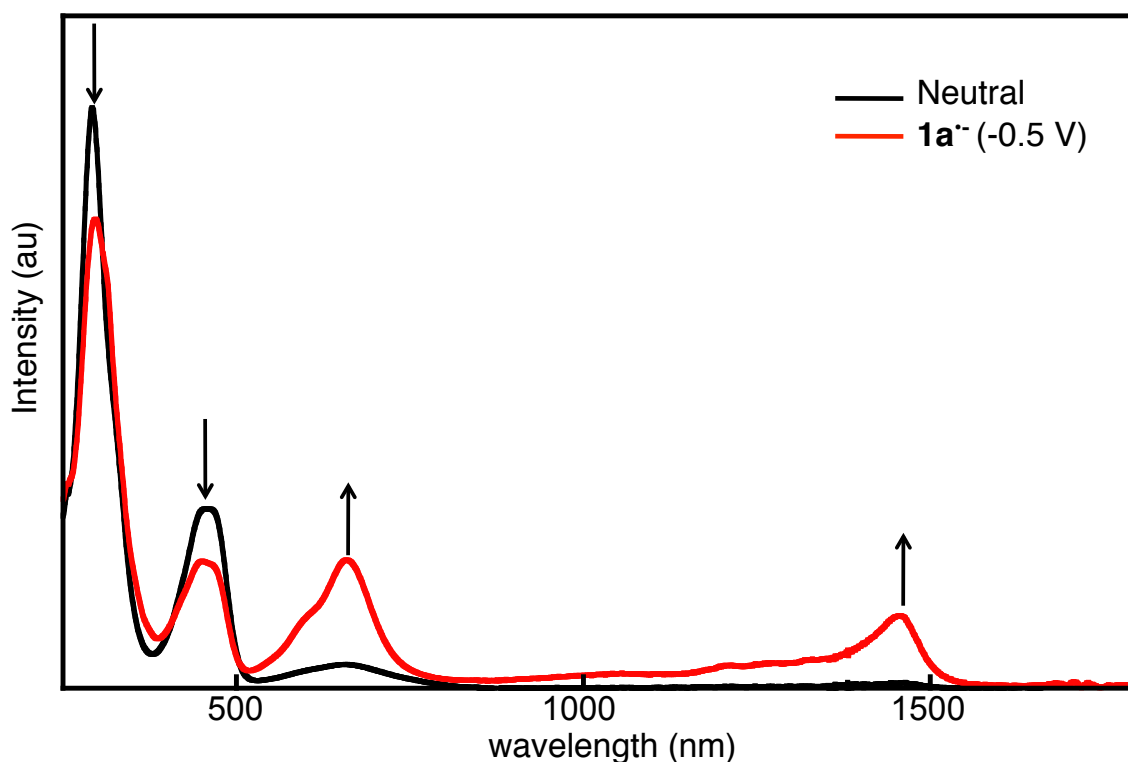


Figure 2-8-1 Electronic spectra of radical anion and neutral species in THF solution.

白金メッシュ電極で-0.5V の電圧をかけると近赤外領域の 1457nm に新たな吸収バンドが現れた。これは TD-DFT 計算よりアニオンラジカルの SOMO から LUMO への電荷共鳴吸収(CR)帯であると推測された。この吸収が近赤外領域にあることから、電子が共役系内で広く非局在化していることが強く示唆される。

Table 2-8-1 Absorption maxima of radical anion

Compd.	λ_{max} [nm]			
Exptl ^a	1457	1200 ^c	658	457
Calc ^b	1189	1020	615	352

a. Conditions: 0.1M ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at r.t. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode. b. Estimated by DFT calculation (UB3LYP/6-311++G(d,p) level). c. Shoulder peak.

b) ジアニオン種 $1a^{2-}$

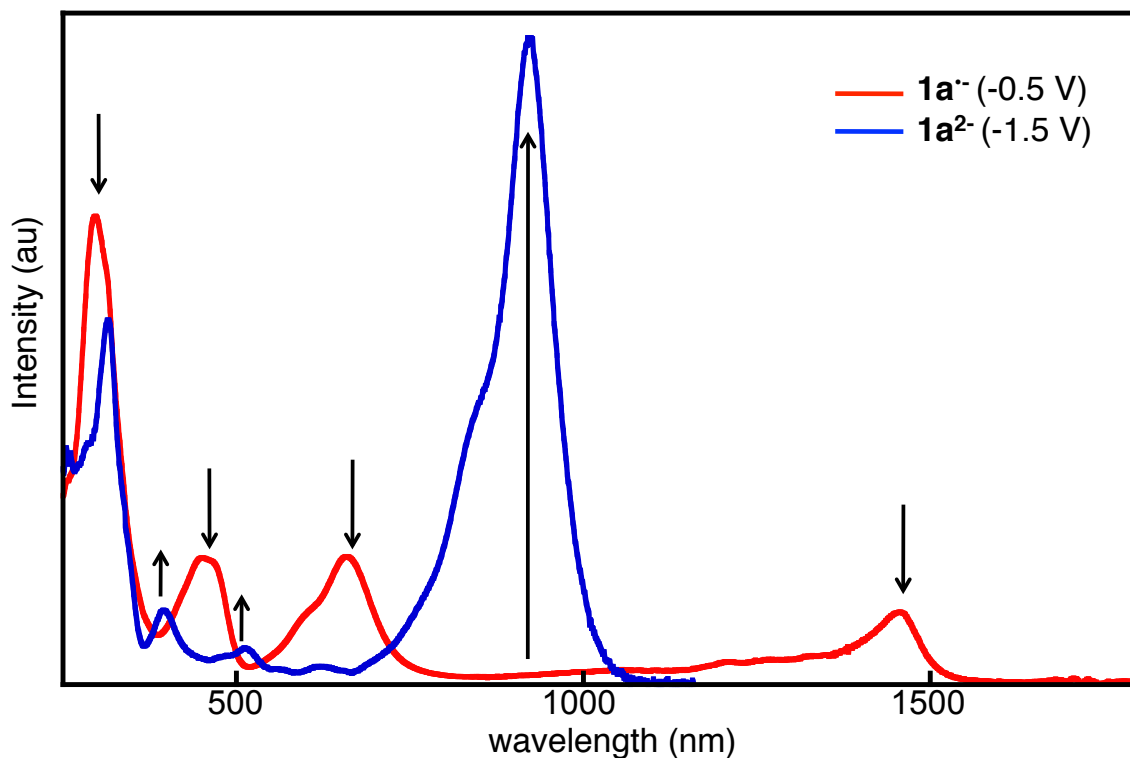


Figure 2-8-2 Electronic spectra of radical anion and dianion species in THF solution.

引き続き電圧をかけると、近赤外領域の 1457nm の吸収バンドが消失し、かわりに 920nm の顕著な吸収が観測された。これはジアニオンの HOMO-LUMO 遷移であると TD-DFT 計算より推定された。加えて、ジアニオン種は natural orbital occupation number (NOON) 法によりビラジカル性(11%)を有する事が示唆されたため、ジアニオン種は閉殻種と開殻種の共鳴構造式で表されることが考えられる。

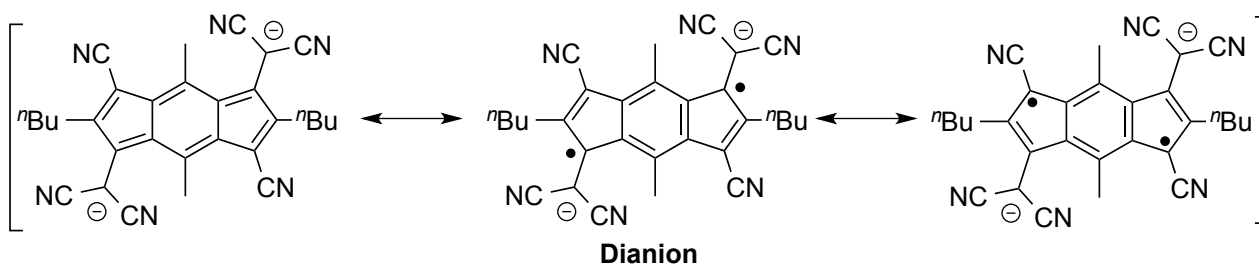


Table 2-8-2 Absorption maxima of dianion

Compd.	λ_{\max} [nm]		
Exptl ^a	920	315	271
Calc ^b	788	401	383

a. Conditions: 0.1M nBu_4NPF_6 in THF at r.t. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode. *b.* Estimated by DFT calculation (UB3LYP/6-311++G(d,p) level).

c) ラジカルトリアニオン種 $1a^{3\cdot-}$

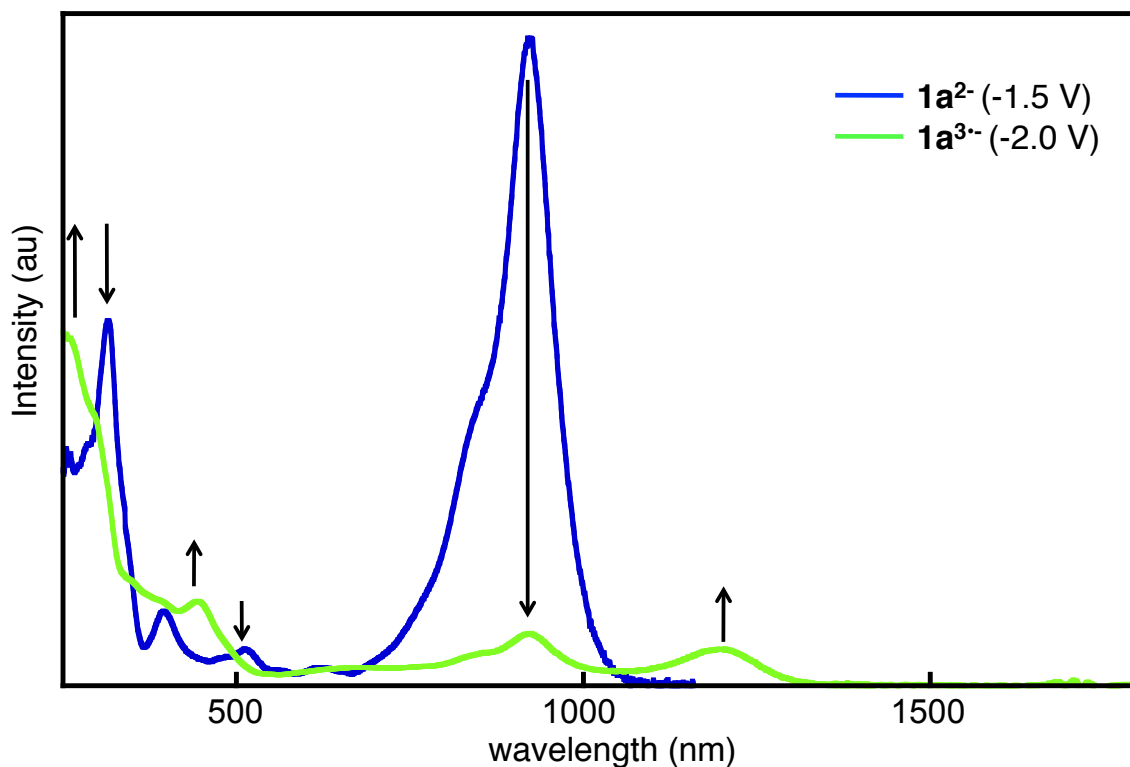


Figure 2-8-3 Electronic spectra of dianion and radical trianion species in THF solution.

-2.0V まで電圧をかける事で新たに 1195nm に吸収が現れた。これはラジカルアニオンと同様、TD-DFT 計算よりラジカルトリアニオンの電荷共鳴吸収(CR)吸収帯であると推定された。

Table 2-8-3 Absorption maxima of radical trianion

Compd.	λ_{\max} [nm]		
Exptl ^a	1195	445	229
Calc ^b	1054	566	490

a. Conditions: 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at r.t. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode. *b.* Estimated by DFT calculation (UB3LYP/6-311++G(d,p) level).

d) テトラアニオン種 $1a^{4-}$

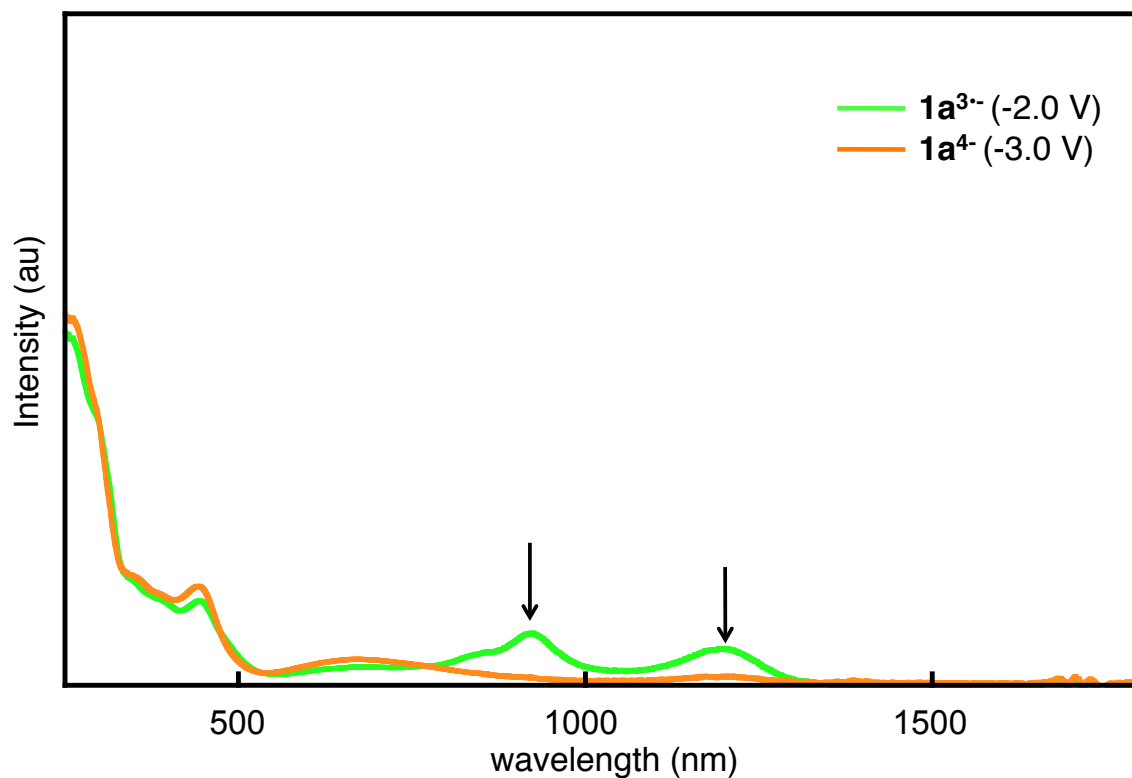


Figure 2-8-4 Electronic spectra of radical trianion and tetraanion species in THF solution.

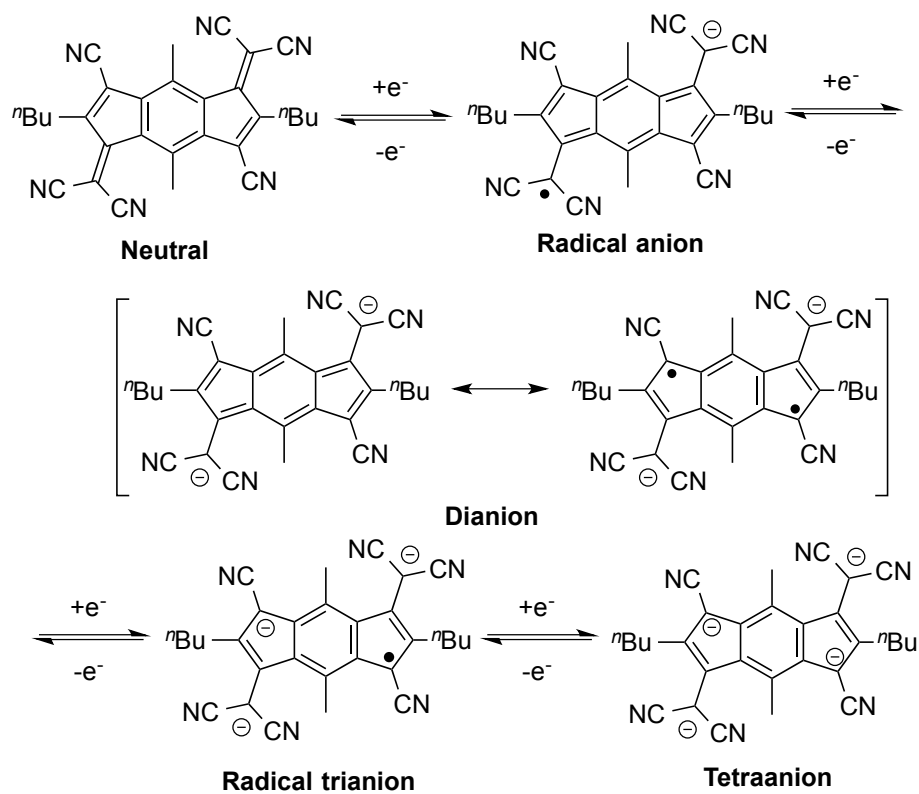
-3.0V まで電圧をかける事で新たに長波長側での吸収が消失しテトラアニオンまでの生成を示唆する結果となった。

Table 2-8-4 Absorption maxima of tetraanion

Compd.	λ_{\max} [nm]	
Exptl ^a	672	443
Calc ^b	628	454

a. Conditions: 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at r.t. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode. *b.* Estimated by DFT calculation (B3LYP/6-311++G(d,p) level).

このような結果より、標的分子 **1a** は **Scheme 2-8-1** のような還元スキームを有していると考えられる。



Scheme 2-8-1 Plausible redox process

2-9 化学的還元

電解還元と同様に、化合物 **1a** の還元種を化学的還元で調整した。ラジカルアニオンおよびジアニオンの調整には、それぞれデカメチルフェロセンおよびコバルトセンを用いた。以下に得られた還元種の電子スペクトルを示す。

得られた還元種のスペクトルは、それぞれの電解還元で得られたアニオン種のスペクトルとほぼ一致し、それぞれのスペクトルでラジカルアニオン、ジアニオンが生成している事を強く示唆する結果となった。

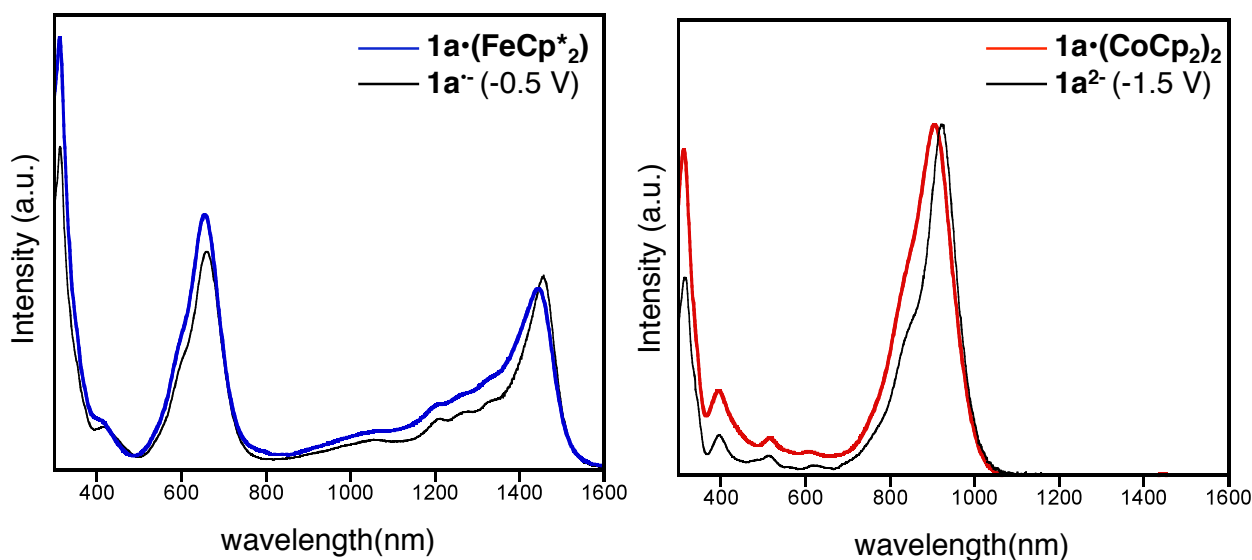
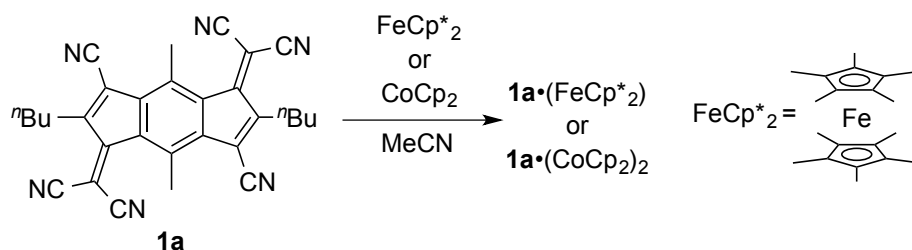


Figure 2-9-1. Comparison between the electronic spectra of chemical reduction^a and spectroelectrochemistry^b

a. MeCN solution at rt. *b.* Conditions: 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at rt. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode.

1a•(CoCp₂)₂ の結晶構造

コバルトセンと **1a** との電荷移動錯体はアセトニトリル溶液より良質な単結晶を得る事ができた。以下に結晶学的なデータを示す。

Table 2-9-1. Detailed X-ray parameters of **1a•(CoCp₂)₂**

Identification code	1a•(CoCp₂)₂
Empirical formula	C ₅₀ H ₄₄ Co ₂ N ₆
Formula weight	846.77
Temperature	100 K
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.117(3) <i>b</i> = 25.634(4) <i>c</i> = 10.4832(18) <i>a</i> = 90 ° <i>b</i> = 93.160(2) ° <i>g</i> = 90 °
Volume	4056.1(12) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calcd.)	1.387 g/cm ³
Absorption coefficient	0.862 mm ⁻¹
F(000)	1760
Crystal size	0.42 x 0.15 x 0.10
<i>q</i> range for data collection	1.35 to 24.29°
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	17733
Independent reflections	6457
Data/restraints/parameters	6457/0/527
Goodness-of-fit on F ²	1.233
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0678, <i>wR</i> ₂ = 0.2055
Final R indices [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0774, <i>wR</i> ₂ = 0.2155
CCDC deposition No.	1020977

Figure 2-9-2 に得られた電荷移動錯体 $1a \cdot (\text{CoCp}_2)_2$ の分子構造を示す。化合物 $1a \cdot (\text{CoCp}_2)_2$ は C(1)-C(2)-C(3)-(16)と C(7)-C(8)-C(9)-C(20)の二面角がそれぞれ 15.67° と 18.31° でありジシアノメチレン基とメチル基の反発によって歪んだ構造をしていたが、中性種の値(25.99°)に比べて減少していた。C(3)-C(16)および C(9)-C(20)の結合長は 1.437 および 1.439 \AA であり中性種の結合長(1.370 \AA)に比べて顕著に伸長していた(Table 2-9-2)。このような結合長の伸張は $\text{TCNQ} \cdot (\text{CoCp}^*_2)_2$ の電荷移動錯体でも観測されており C(3)-C(16)および C(9)-C(20)の単結合性が強まっている事を示唆している(Figure 2-9-3)²¹⁾。また、C(1)-C(2)-C(3)-(16)と C(7)-C(8)-C(9)-C(20)の二面角が、中性種のそれに比べて減少していたのは C(3)-C(16)および C(9)-C(20)の単結合が伸長したことによってメチル基とジシアノメチレン基の反発が抑制されたことに由来すると考えられる。加えて中央の六員環の HOMA は 0.670 と中性種に比べて大きく低下していたことからベンゼン環部の芳香族性が低下していること、五員環の部分も結合長に大きな変化がみられることから、中央の π コアは総じて s -インダセン構造あるいはビラジカルとしての寄与があると考えられる(Figure 2-9-3b))。ジアニオンの構造については ESR など用い詳細な検討を行う必要がある。

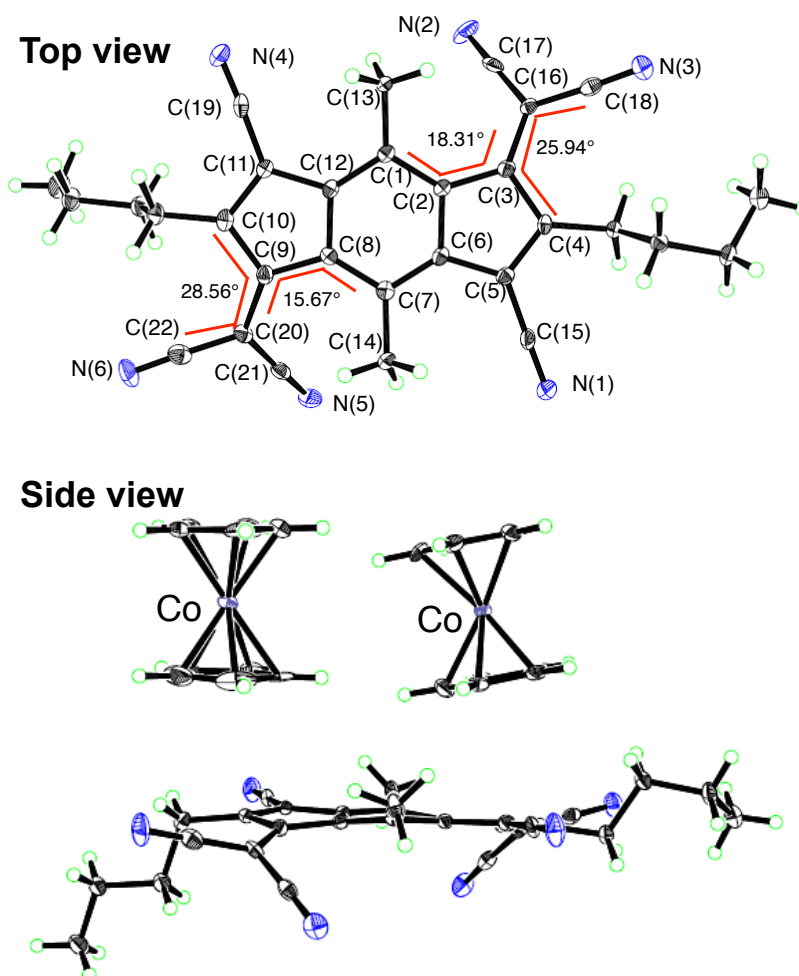
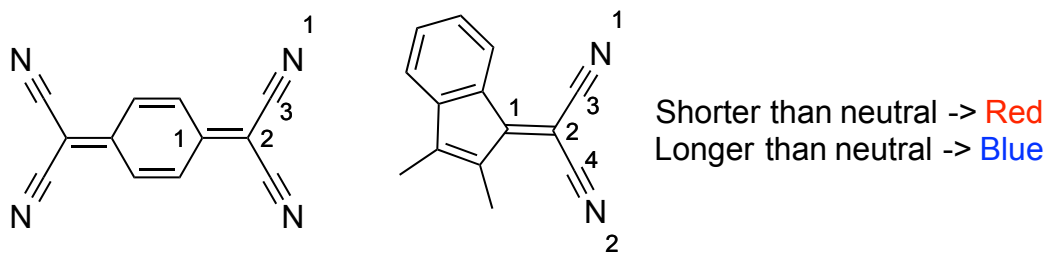


Figure 2-9-2 ORTEP drawing of compound $1a \cdot (\text{CoCp}_2)_2$
 Selected bond length [\AA]: C(3)-C(16) 1.437 , C(9)-C(20) 1.439 ,
 HOMA value of central six-memberd ring: 0.915 HOMA value
 of central six-memberd ring: HOMA value of central six-
 memberd ring: 0.670

Table 2-9-2 Comparison of bond lengths (Å) between **TCNQ^a**, **1a** and its reduced species.



Compd.	TCNQ		TCNQ ²⁻		1a		1a ²⁻	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc. ^b	Obs.	Calc. ^b	Obs. ^c
C(1)-C(2)	1.350	1.374	1.457	1.44	1.374	1.370	1.447	1.44
C(2)-C(3)	1.458	1.440	1.413	1.42	1.427	1.441	1.409	1.43
C(2)-C(4)					1.430	1.438	1.411	1.41
C(3)-N(1)	1.158	1.140	1.165	1.145	1.156	1.144	1.165	1.16
C(4)-C(2)					1.156	1.146	1.167	1.16

a.ref. 21 b.calcd by UB3LYP/6-311g(d,p) c. average bond length

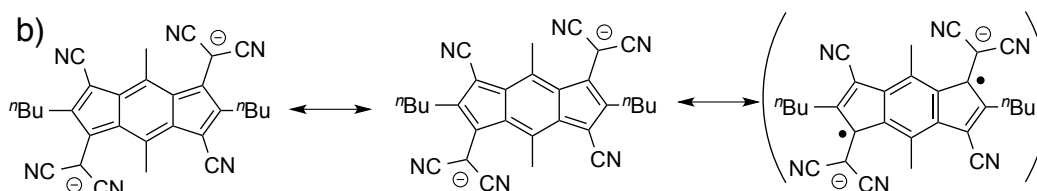
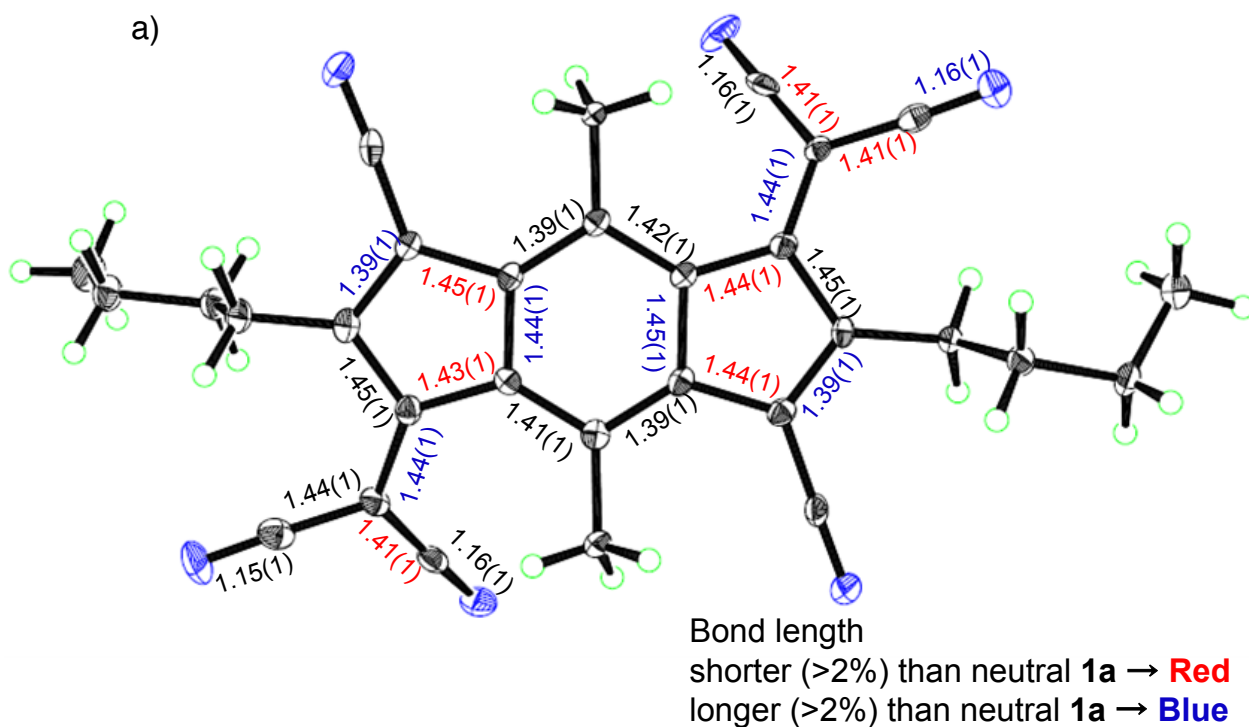


Figure 2-9-3 a) Comparison of bond lengths between **1a** and **1a²⁻**

b) Plausible resonance structure of **1a²⁻**

$1a \cdot (\text{CoCp}_2)_2$ の結晶構造を Figure 2-9-4 に示す。結晶中で $1a^{2+}$ と CoCp_2^+ は交互にスタックしていた。特にコバルトセニウムイオンの Cp 環の C(31) とインダセンコアの C(2) との距離は、 3.102\AA と非常に近接していることから分子間で強く相互作用している事がわかる。(Figure 2-9-5)

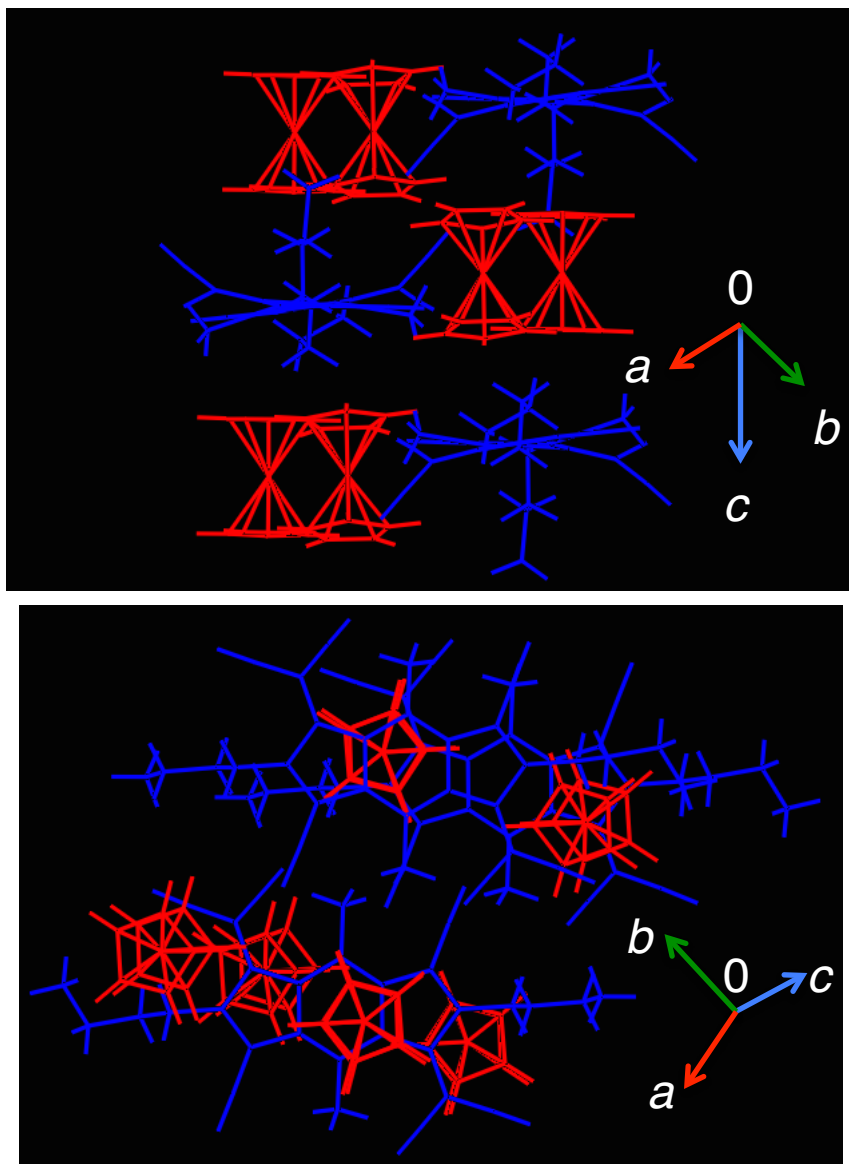


Figure 2-9-4 Packing diagram of CT complex $1a \cdot (\text{CoCp}_2)_2$

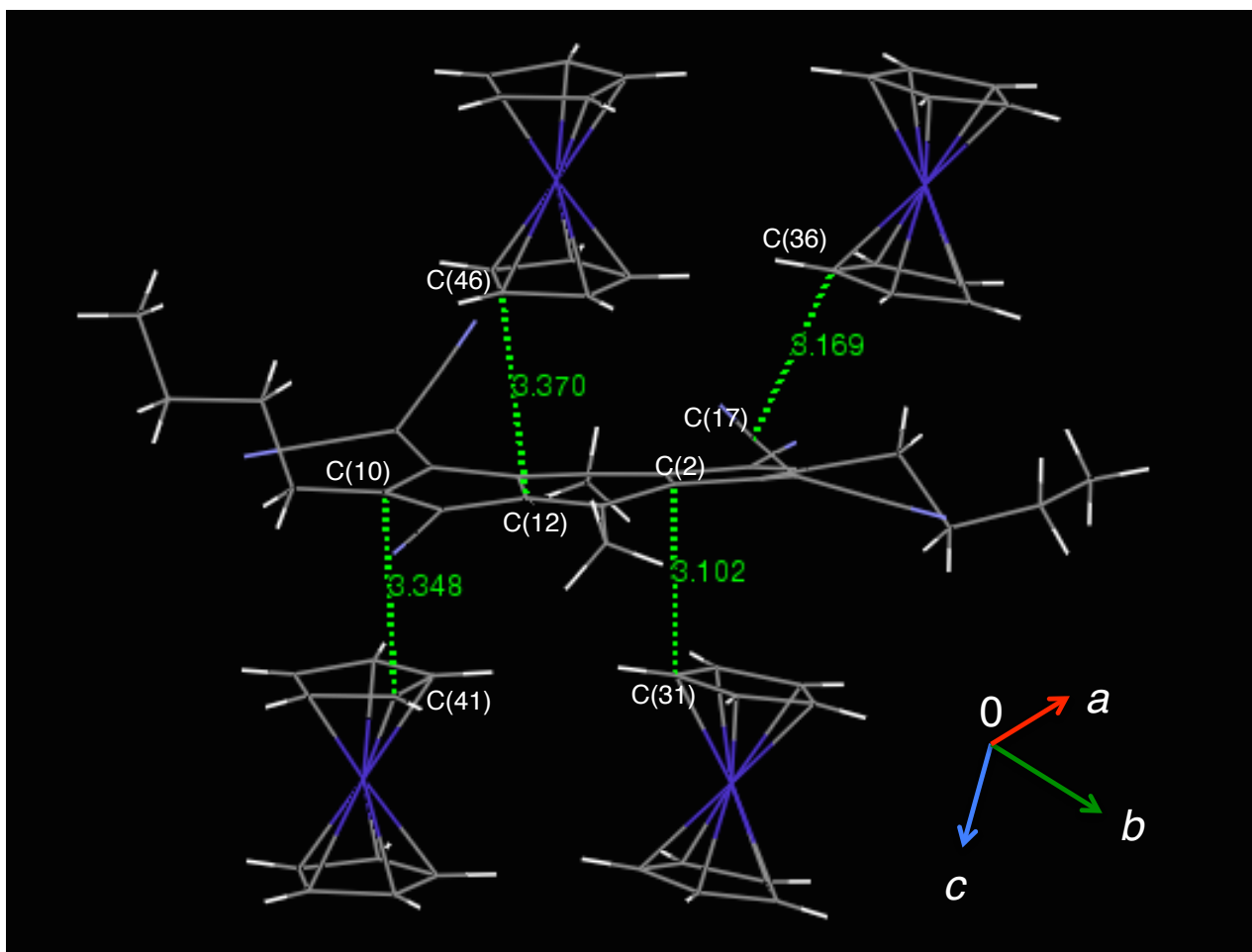
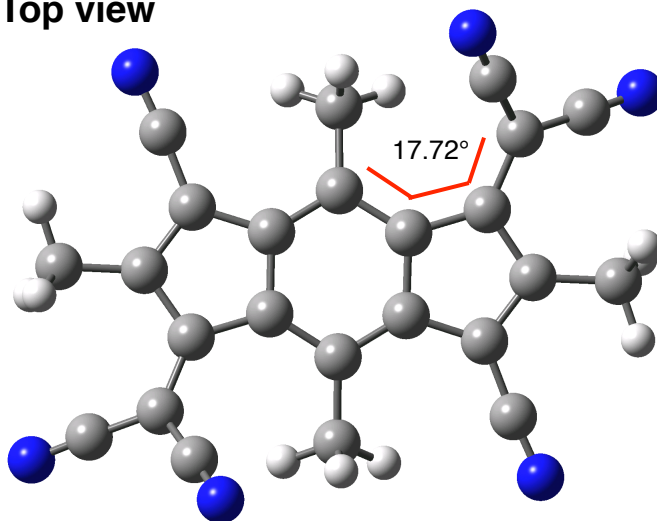


Figure 2-9-5 Molecular interaction between $1a^{2-}$ and Cobaltocenium ion

2-10 ジアニオン種の構造最適化計算

モデル化合物 **1b** をもとにしてジアニオン種 **1b²⁻** について構造最適化を行い、結晶構造から得られた構造との比較をした。構造最適化には B3LYP/6-311++G(d,p) を用い構造最適化を行った。ジアニオン種 **1b²⁻** の最適化構造は C_2 対称性を有し、得られた **1a²⁻** の結晶構造と同様分子が歪んだ構造をしていた(**Figure 2-10-1**)。加えて結合長や還元種と中性種の結合長の変化は実測を比較的良く再現していたが、中央のベンゼン環の HOMA は 0.630 と実測(0.670)より僅かに低下していた。

Top view



Side view

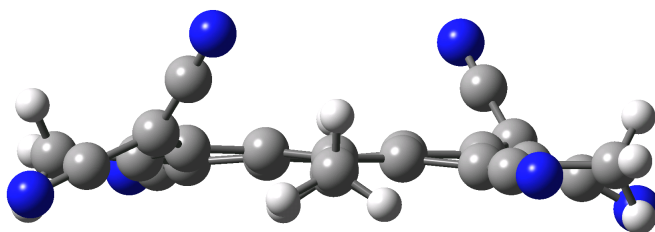
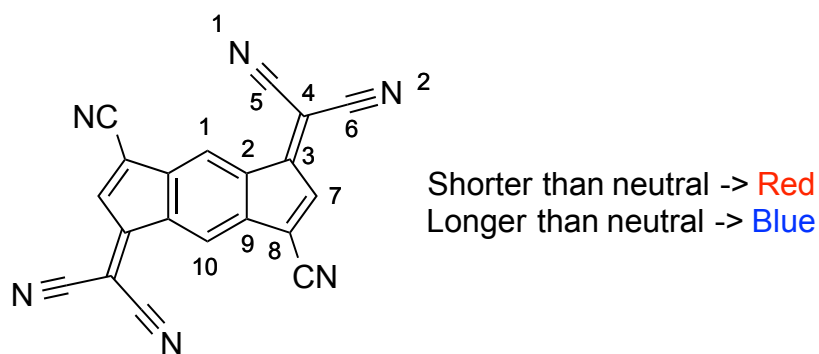


Figure 2-10-1 Optimized structure of **1b²⁻** was calculated by B3LYP/6-311++G(d,p).

Table 2-10-1 Comparison of selected bond lengths (Å) between **1a**, **1b** and its reduced species.



Compd.	Neutral		Dianion	
	Calc. ^a	Obs.	Calc. ^a	Obs. ^b
C(1)-C(2)	1.410	1.407	1.42	1.42
C(2)-C(3)	1.479	1.479	1.44	1.44
C(2)-C(9)	1.414	1.411	1.44	1.45
C(3)-C(4)	1.374	1.370	1.45	1.44
C(3)-C(7)	1.478	1.484	1.44	1.45
C(4)-C(5)	1.427	1.441	1.41	1.41
C(4)-C(6)	1.430	1.438	1.41	1.43
C(5)-N(1)	1.156	1.144	1.17	1.16
C(6)-N(2)	1.156	1.146	1.17	1.16
C(7)-C(8)	1.367	1.361	1.40	1.39
C(8)-C(9)	1.479	1.475	1.45	1.45
C(9)-C(10)	1.402	1.398	1.40	1.39

a. calcd by UB3LYP/6-311++g(d,p) *b.* average bond length

2-11 NICS 計算

NICS(0)および NICS(1)計算によって **1b** における中央の六員環の芳香族性を見積もった^{22, 23)}。中性種 **1b** の NICS(0)の値は-6.37ppm であり、ジアニオン種 **1b²⁻**は+4.82ppm と変化した事から中央のベンゼン環の芳香族性が著しく低下している事がわかる。以上より、結晶による実測のデータおよび計算の結果は **1b²⁻**のインダセン骨格が *s*-インダセンとしての寄与を少なからず有している事を示唆している。

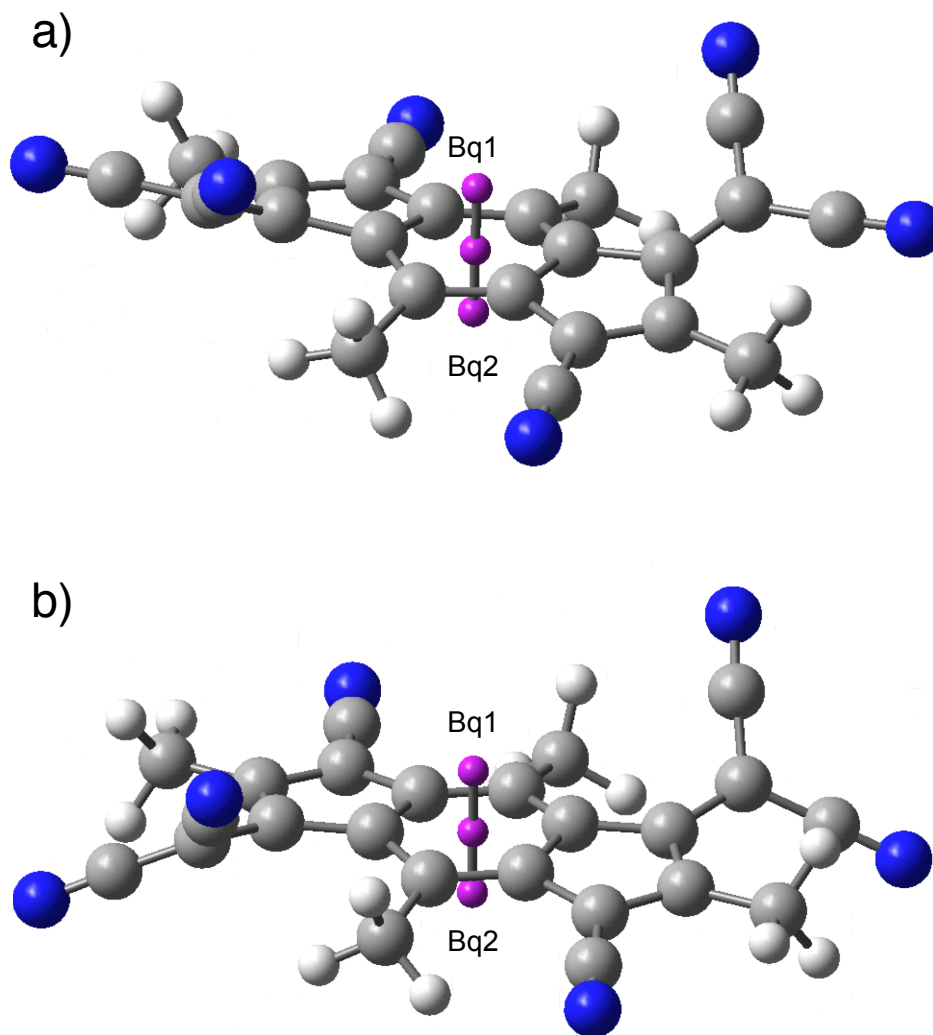


Figure 2-11-1 Molecular structure of a)**1b** b)**1b²⁻** with three ghost atoms

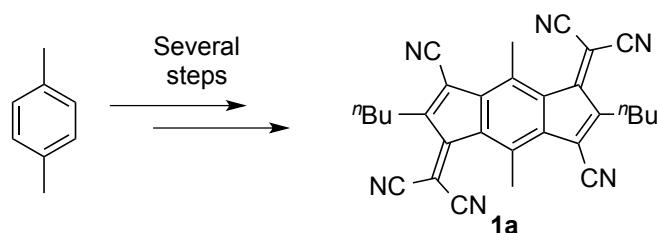
Table 2-11-1. NICS value^a of **1b** and **1b²⁻**

Compd.	NICS(0)	NICS(1)
1b	-6.37	-8.47 (Bq1) -7.14 (Bq2)
1b²⁻	4.82	1.55 (Bq1) 2.46 (Bq2)

a. calculated by HF/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)

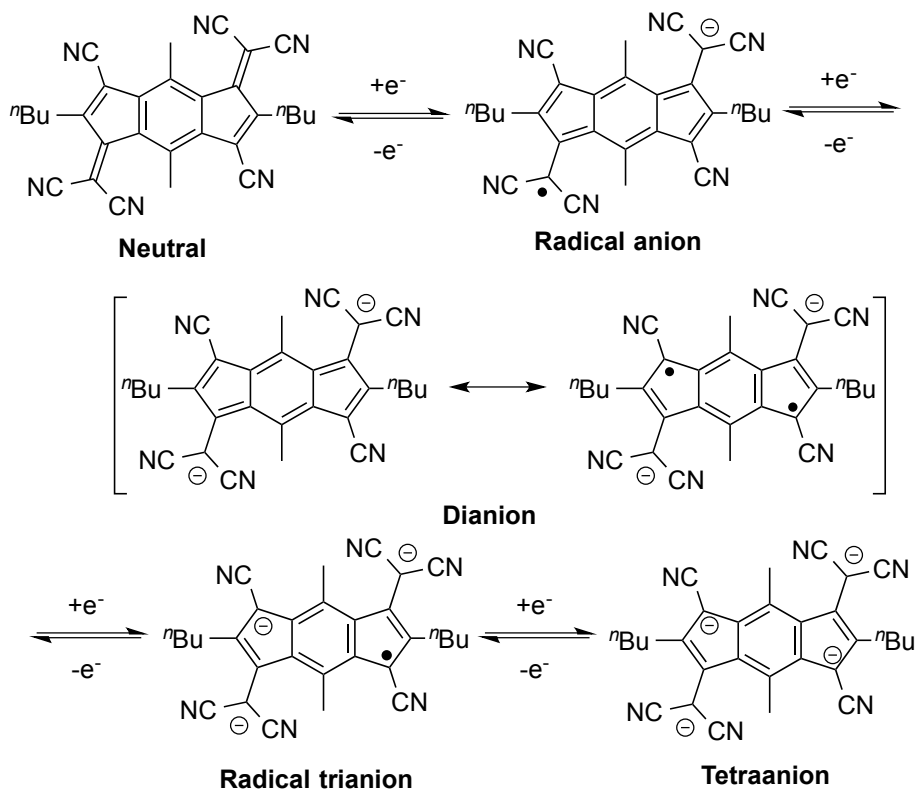
2-12 まとめ

複数のシアノ基を有する新規なインダセン型電子受容性分子 **1a** を合成した。



Novel electron-accepting molecule

1a は四段階の可逆な酸化還元波を有し第一還元電位は TCNQ に匹敵するほどの値を示した。ベンゾ縮環型誘導体の分子よりも電子受容性が向上していたことからベンゾ縮環を減らす事、加えて五員環上にシアノ基を導入することは、高い電子受容性を得る有効な戦略である事を示している。



最後に電解還元および化学的還元によって還元種のスペクトルについて詳細に調査し、ジアニオン種においては結晶構造について明らかとした。

参考文献

- 1) K. Hafner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, 3, 165.
- 2) K. Hafner, H. Krimmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, 19, 199.
- 3) K. Hafner, *Pure. App. Chem.* **1982**, 54, 939.
- 4) K. Hafner, B. Stowasser, H. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, 25, 630.
- 5) D. R. Cary, J. C. Green, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2618.
- 6) Q. Zhou, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 1294.
- 7) H. Reisch, U. Wiesler, U. Scherf, N. Tuytuylkov, *Macromolecules.*, **1996**, 29, 8204.
- 8) D. T. Chase, B. D. Rose, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 1127.
- 9) J. Nishida, S. Tsukaguchi, Y. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8964.
- 10) A. Shimizu, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6076.
- 11) S. Nobusue, H. Miyoshi, A. Shimizu, I. Hisaki, K. Fukuda, M. Nakano, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2090.
- 12) T. Maekawa, H. Ueno, Y. Segawa, M. M. Haley, K. Itami, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 650.
- 13) M. R. Dahrouch, P. Jara, L. Mendez, Y. Portilla, D. Abril, G. Alfonso, I. Chavez, J. M. Manriquez, *Organometallics*, **2001**, 20, 5591.
- 14) C. Adams, J. Araneda, C. Morales, I. Chavez,; J. M. Manriquez, D. M.-L. Carey, N. Katir, A. Castel, M. Rivière-Baudet, M. Dahrouch, N. Gatica, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 366, 44.
- 15) T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1385.
- 16) M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.*, **1965**, 65, 261.
- 17) All calculations were performed using Gaussian 09, Revision D.01. Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- 18) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9482.
- 19) W. Frank, R. Gompper, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3083.
- 20) I. G. Hill, A. Kahn, Z. Soos, R. A. Pascal Jr. , *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 181.
- 21) J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, D. A. Dixon, L. D. Preston, A. H. Reis, Jr., E. Gebert, M. Extine, J. Troup, A. J. Epstein, M. D. Wardla, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 4344.
- 22) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317 .
- 23) J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1349.

第3章 ビフェニレン、フェナントレン型 DCF 誘導体

3-1 π 拡張型 DCF 誘導体

第2章で示したように、インダセン型の DCF 誘導体 **1a** (Figure 3-1-1 a)) は、第一還元電位が TCNQ に匹敵するほどの値を示し、高い電子受容能を有する事が明らかとなった。2015 年、Kawase らは π 拡張インダセン型 DCF 誘導体 (Figure 3-1-1b) を合成し、比較的高い電子受容性と n 型半導体として駆動することを見いだした¹⁾。このような観点から、様々な π 共役系の末端に DCF 骨格を導入した誘導体の物性に興味を持たれる。しかしながら DCF 骨格を π 系の末端に導入した例はほとんど知られていない。

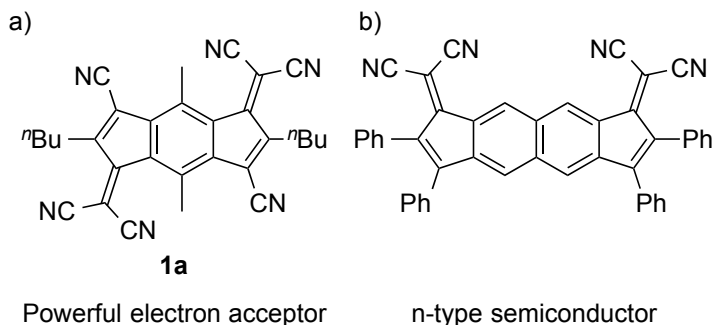


Figure 3-1-1 π -Extended Dimeric DCF

そこで筆者らは、新規な DCF 誘導体を縮環する骨格としてビフェニレンに着目した。ビフェニレンは Lothrop らによって 1941 年に合成された²⁾。この炭化水素はベンゼン環を有しながらも全体で 12π 系であることから芳香族、反芳香族の研究において古くから研究されてきた³⁻¹⁰⁾。ビフェニレンは、四員環の部分が挿入反応を受けて環拡大反応や官能基を導入する反応を起こす事が知られている。このような事から、ビフェニレンはその DCF 誘導体だけでなく広い π 共役系を有する DCF 誘導体を合成する上で有用であると考えた¹¹⁻¹³⁾。

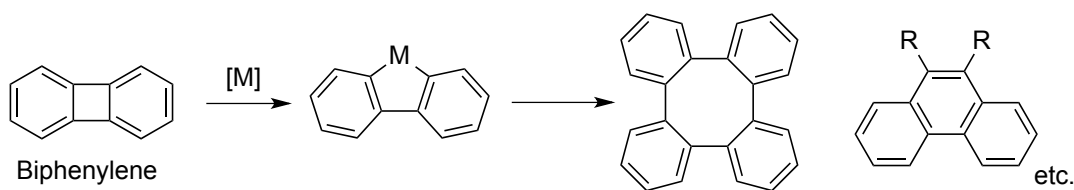
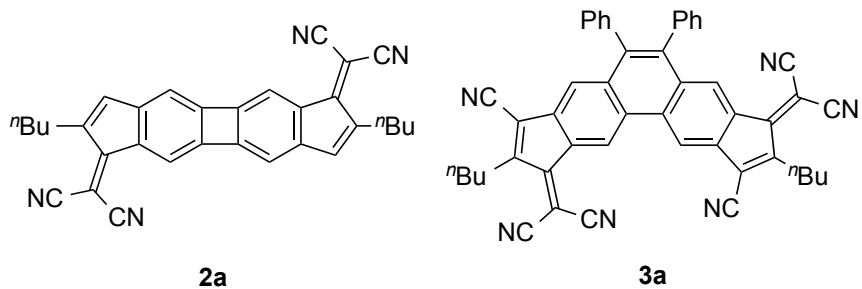


Figure 3-1-2 C-C bond cleavage of biphenylene

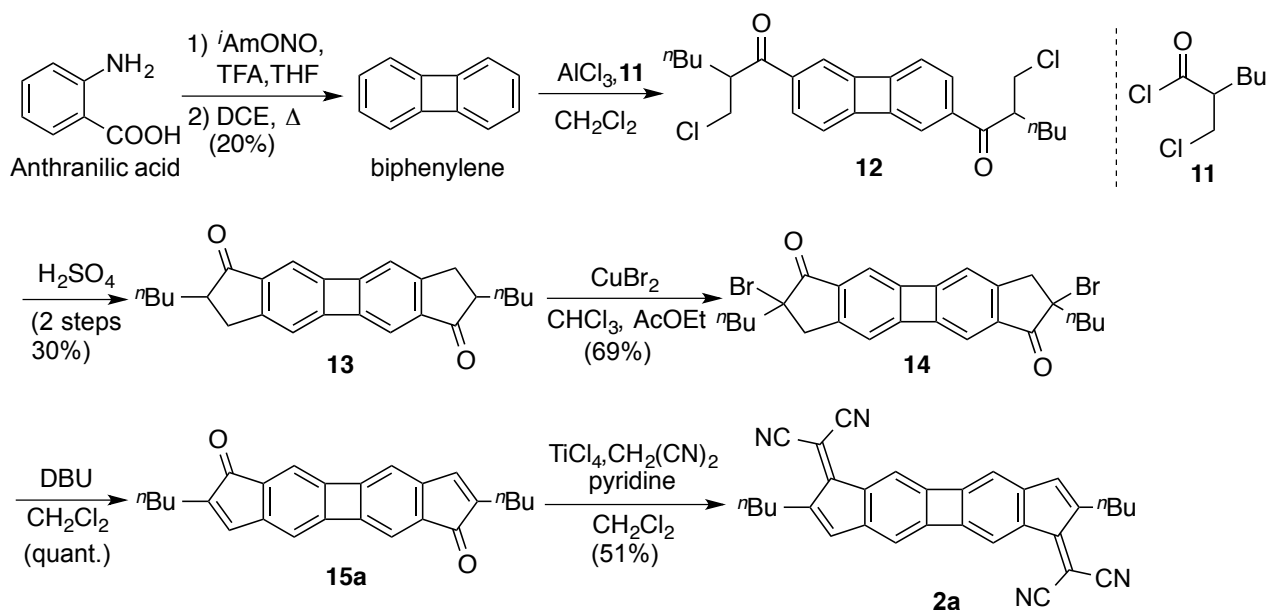
3-2 目的

以上のようなことから、ビフェニレン縮環型 **2a** およびビフェニレン誘導体に対して環拡大反応を用いて **3a** を合成する事とした。これらの分子は **1a** に比べて π 拡張したことから還元時のオンサイトクーロン反発の軽減が期待される。本研究では π 拡張型 DCF 誘導体 **2a** および **3a** を合成し、その還元特性および電子状態について調査した。



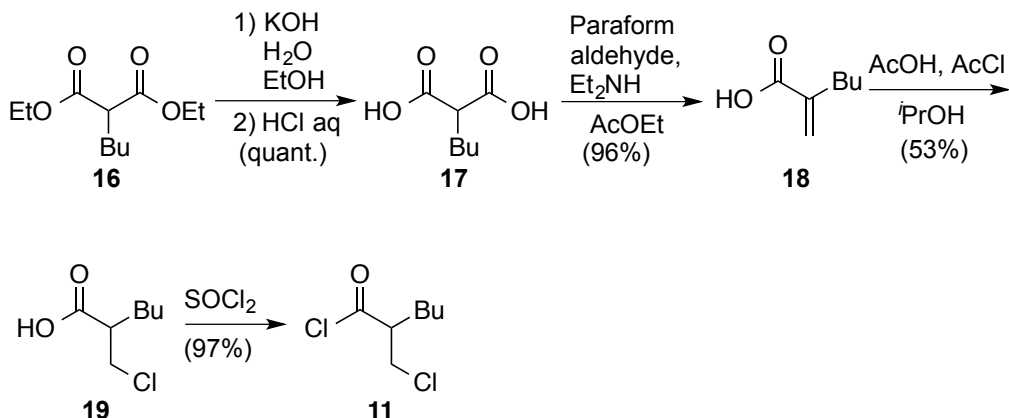
3-3 2a の合成

2a の合成を **Scheme3-3-1** に示す。アントラニル酸をもちいてビフェニレン¹⁴⁾を調整した。このビフェニレンに対しフリーデルクラフツアシル化¹⁵⁾をした後、硫酸による環化反応でジオン体 **13**¹⁶⁾を得た(二段階 30%)。ジオン体 **13** に対し臭化銅による α -ブロモ化を行い α -ブロモケトン体 **14** を収率 69%で得た。DBU による脱臭素化によって α,β -不飽和ケトン **15a** を茶色固体として得た。これに対しマロノニトリルによるクネフェナーゲル縮合を行う事で目的物 **2a** を難溶性の深緑色の固体として得た。



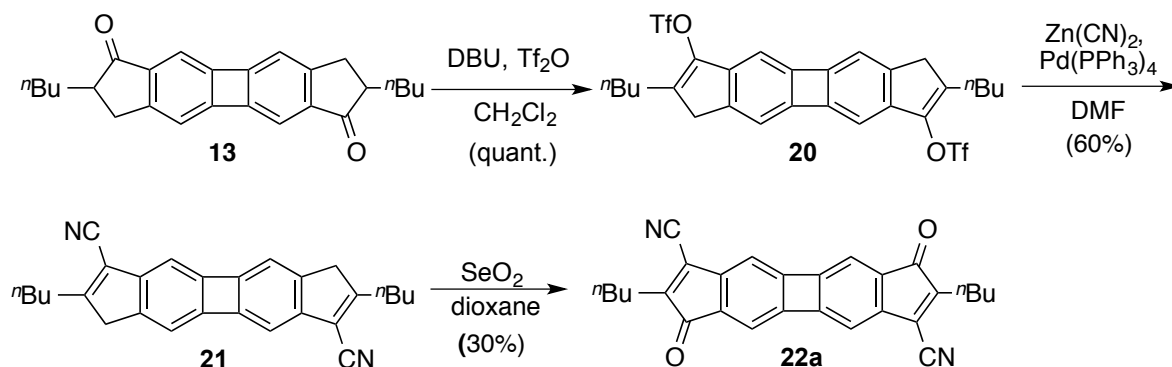
Scheme 3-3-1 Synthesis of 2a

化合物 **11** はブチルマロン酸ジエチルを用いて合成を行った。以下にそのスキームを示す。ブチルマロン酸ジエチルを水酸化カリウムで加水分解し、定量的にジカルボン酸 **17** を得た。これに対し、パラホルムアルデヒドとジエチルアミンを用いたドブナー変法により、アクリル酸誘導体 **18** を合成した¹⁷⁾。**19** に対しマイケル付加を行い、塩化チオニルを用いて酸塩化物 **11** を得る事ができた。



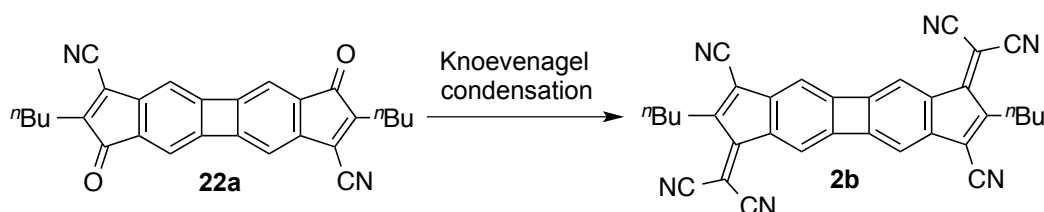
Scheme 3-3-2 Synthesis of 11

加えて、**2a** の五員環にシアノ基を二つ導入した化合物 **2b** についても、ジオン体 **13** を出発原料とし合成検討を行った。前駆体 **22a** の合成スキームを **Scheme 3-3-3** に示す。ジオン体 **13** に対し、DBU および無水トリフルオロメタンスルホン酸を用い OTf 体 **20** を得た。これに対しパラジウムカップリングによるシアノ化によってジシアノ体 **21** を得、続く酸化によって **2b** の前駆体 **22a** を茶色針状結晶として得た。



Scheme 3-3-3 Synthesis of **22a**

得られた前駆体 **22a** に対し種々のクネフェナーゲル縮合を行ったが、いずれも複雑な混合物が反応が進行せず **2b** を得る事はできなかった。



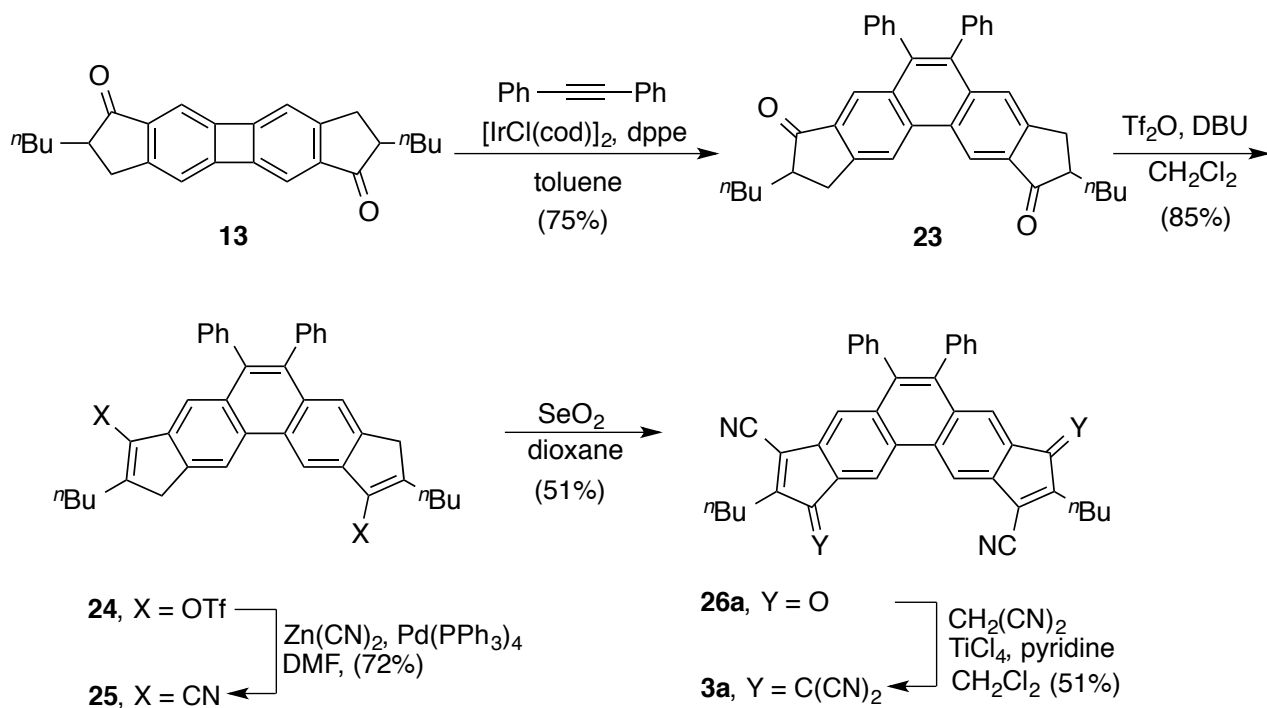
Scheme 3-3-4 Attempted synthesis of **2b**

Table 3-3-1. Reaction conditions of Knoevenagel condensation

Entry	Base	Lewis acid	malononitrile	Solvent	yield
1	pyridine 12 eq	TiCl_4 6 eq	6 eq	CH_2Cl_2	Complex mixture
2	Al_2O_3	none	10 eq	CH_2Cl_2	recover
3	β -alanine 6 eq	none	6 eq	EtOH	Complex mixture

3-4 3a の合成

3a の合成を **Scheme3-4-1** に示す。ジオン体 **13** に対して、イリジウム錯体および dppe による環拡大反応を行いフェナントレン型ジオン **23** を得た¹³⁾。これに対し、DBU および Tf_2O を用いたトリフラート化によって **24** を合成し、続くパラジウムカップリングによるシアノ化によってジシアノ体 **25** を得た。**25** に対し二酸化セレンによる酸化によって前駆体 **26a** を橙赤色の固体として得た。前駆体 **26a** に対しマロノニトリルとのクネフェナーゲル縮合によって目的物 **3a** を得る事ができた。



Scheme 3-4-1 Synthetic scheme of **3a**

3-5 X線結晶構造解析

標的化合物 **3a** および **20** の単結晶は、それぞれジクロロメタン/ヘキサン/アセトニトリル、ジクロロメタン/ヘキサンの溶媒拡散法によって得る事ができた。結晶学的なデータを以下に示す。

Table 3-5-1. Detailed X-ray parameters of **3a** and **20**

Identification cod	3a	20
Empirical formula	C ₅₀ H ₃₅ N ₇	C ₂₈ H ₂₆ F ₆ O ₆ S ₂
Formula weight	733.85	636.60
Moiety formula	C ₄₈ H ₃₂ N ₆ •CH ₃ CN	
Temperature	120 K	173 K
Crystal system	Triclinic	Monoclinic,
Space group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> 2 ₁ /n (#14)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.398(1) Å <i>b</i> = 13.591(1) Å <i>c</i> = 13.820(1) Å <i>a</i> = 71.514(1) ° <i>b</i> = 84.058(1) ° <i>g</i> = 13.820(1) °	<i>a</i> = 5.971(1) Å <i>b</i> = 9.325(1) Å <i>c</i> = 25.104(3) Å <i>a</i> = 90 ° <i>b</i> = 94.279(2) ° <i>g</i> = 90 °
Volume	1983.4(3) Å ³	1393.9(3) Å ³
<i>Z</i>	2	4
Density (calcd.)	1.228 g/cm ³	1.517 g/cm ³
Absorption coefficient	0.074 mm ⁻¹	0.274 mm ⁻¹
F(000)	768	656
Crystal size	0.38 x 0.25 x 0.20 mm ³	0.40 x 0.10 x 0.10 mm ³
<i>q</i> range for data collection	1.55 to 27.50°.	1.63 to 27.50°
Index ranges	-14<= <i>h</i> <=6, -17<= <i>k</i> <=16 -17<= <i>l</i> <=17	-7<= <i>h</i> <=3 -11<= <i>k</i> <=11 -29<= <i>l</i> <=32
Reflections collected	11524	7819
Independent reflections	8717	3163
Data/restraints/paramet	8717 / 0 / 654	3163/1/191
Goodness-of-fit on F ²	1.111	1.036
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0540, <i>wR</i> ₂ = 0.1516	<i>R</i> ₁ = 0.0612, <i>wR</i> ₂ = 0.1507
Final R indices [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0785, <i>wR</i> ₂ = 0.1730	<i>R</i> ₁ = 0.0858, <i>wR</i> ₂ = 0.1718
CCDC deposition No.	1436342	1436343

Figure 3-5-1 に得られた化合物 **20** の分子構造を示す。化合物 **20** は中央の π コアが高い平面性を有していた。ビフェニレンコアは母体のビフェニレン¹⁸⁾とほぼ結合長に大きな違いは見られなかったが、C(3)-C(4),C(4)-C(8),C(8)-C(9)の結合交替が僅かに強まっていた。

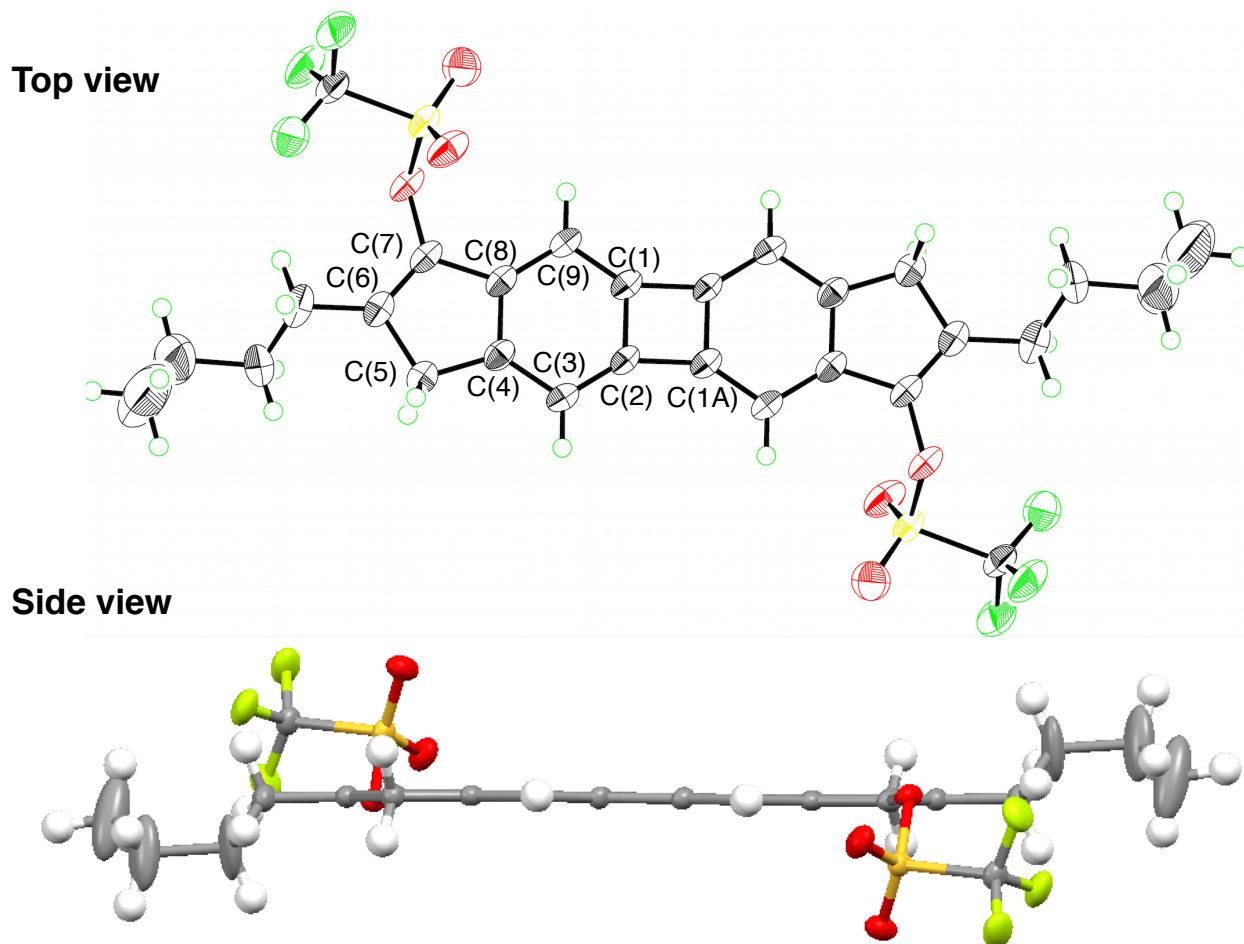
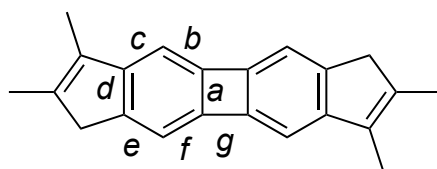


Figure 3-5-1 ORTEP drawing of compound **20**; Selected bond length [Å]: C(1)-C(2) 1.426(4), C(1)-C(9) 1.371(4), C(2)-C(1A) 1.510(4), C(2)-C(3) 1.374(5), C(3)-C(4) 1.412(4), C(4)-C(5) 1.503(4), C(4)-C(8) 1.392(4), C(5)-C(6) 1.513(4), C(6)-C(7) 1.333(5), C(7)-C(8) 1.464(4), C(8)-C(9) 1.413(5),

Table 3-5-2 Comparison of selected bond lengths (Å) between **20** and biphenylene



Compd.	a	b	c	d	e	f	g
20	1.426	1.371	1.413	1.392	1.412	1.374	1.510
biphen	1.426	1.372	1.423	1.385			1.514

化合物 **20** の結晶構造を **Figure 3-5-2** に示す。化合物 **20** は分子同士がスリップスタックしカラム構造を形成していた。また π コア同士面間距離は約 3.8\AA であり π - π 相互作用はほぼ無いと考えられる。

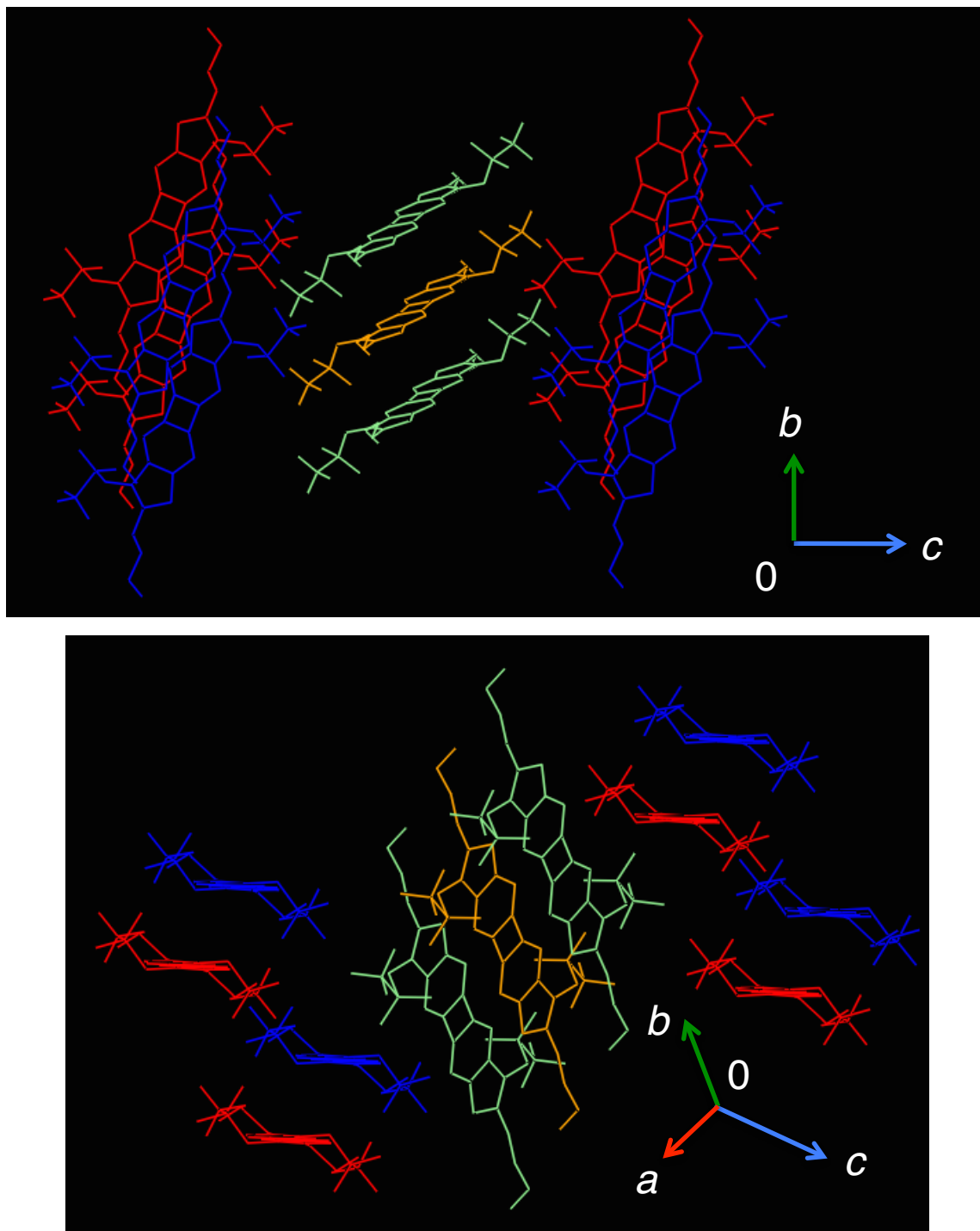


Figure 3-5-2 Packing diagram of compound **20**

Figure 3-5-3 に得られた化合物 **3a** の分子構造を示す。化合物 **3a** は中央の π コアが高い平面性を有していた。中央のフェナントレンコアは 9,10-ジフェニルフェナントレン¹⁹⁾に比べると DCF が縮環しているベンゼン環の HOMA が顕著に低下していることがわかる (Table 3-5-3)。加えて DCF 縮環部位である C(4)-C(5)および C(10)-C(14)の結合長は **1a** に比べて約 0.03Å ほど伸長していた (Table 3-5-4)。これは縮環している DCF 骨格の共鳴寄与を避けている効果が強く出ていると考えられる。同様の傾向はナフタレン型インダセン分子でも見られている¹⁾。

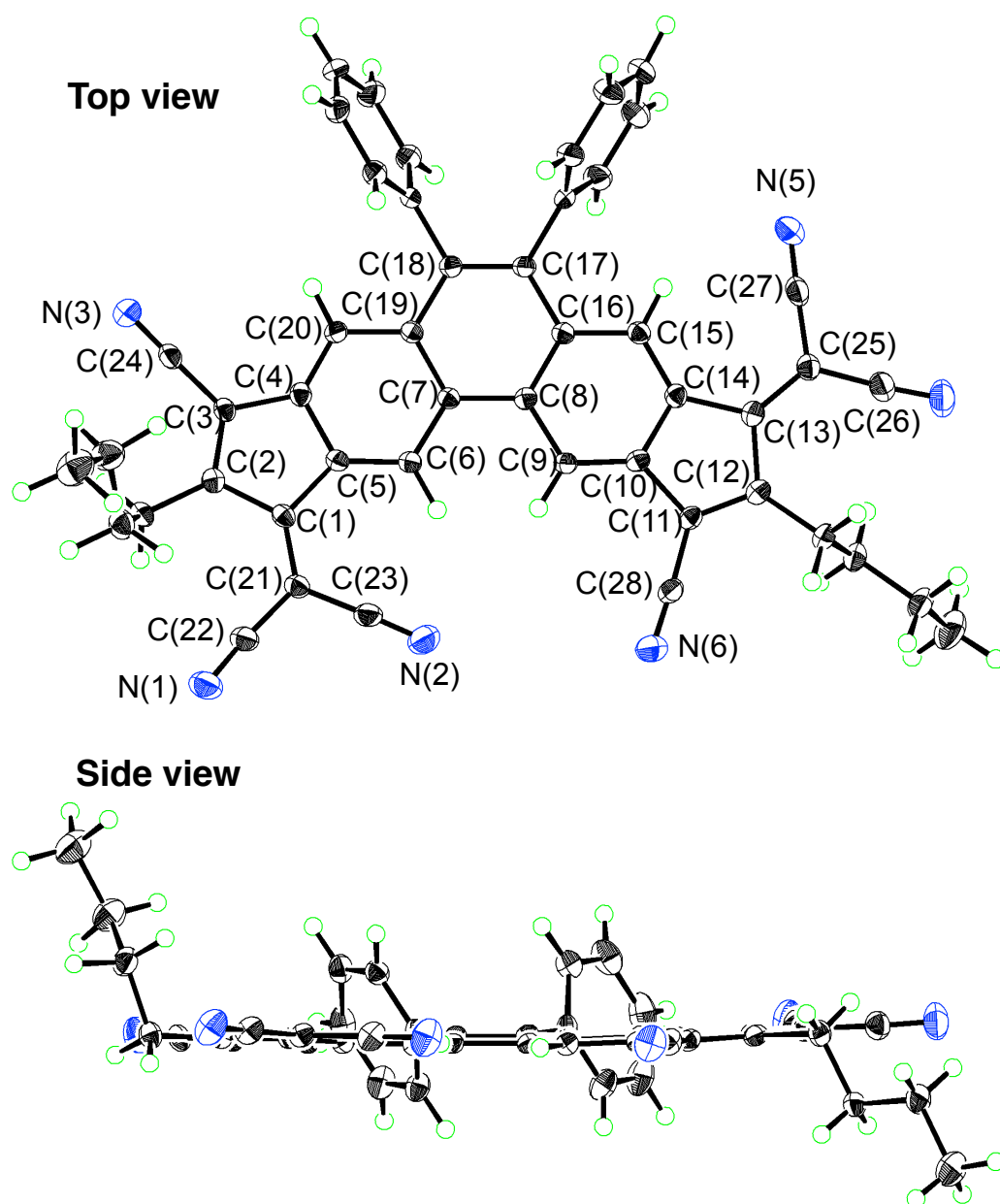
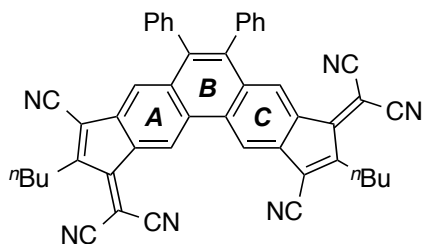
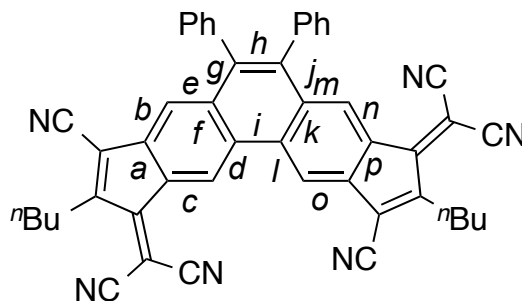


Figure 3-5-3 ORTEP drawing of compound **3a**; Selected bond length [Å]: C(1)–C(2) 1.480(2), C(2)–C(3) 1.363(3), C(3)–C(4) 1.469(2), C(4)–C(5) 1.425(3), C(1)–C(5) 1.474(3), C(10)–C(11) 1.465(3), C(11)–C(12) 1.363(3), C(12)–C(13) 1.481(3), C(13)–C(14) 1.485(2), C(10)–C(14) 1.419(3), C(1)–C(21) 1.367(3), C(13)–C(25) 1.362(3).

Table 3-5-3 Comparison of HOMA values between **3a** and 9,10-diphenylphenanthrene¹⁹⁾.

Compd.	<i>Ring A</i>	<i>Ring B</i>	<i>Ring C</i>
3a	0.730	0.493	0.716
9,10-diphenylphenanthrene	0.880	0.313	0.885

Table 3-5-4 Comparison of bond lengths (Å) between **3a** and 9,10-diphenylphenanthrene¹⁹⁾

Compd.	3a	9 10-diphenylphenanthrene
<i>a</i>	1.426	1.387
<i>b</i>	1.362	1.372
<i>c</i>	1.370	1.373
<i>d</i>	1.420	1.411
<i>e</i>	1.426	1.413
<i>f</i>	1.425	1.422
<i>g</i>	1.437	1.446
<i>h</i>	1.378	1.370
<i>i</i>	1.444	1.458
<i>j</i>	1.446	1.449
<i>k</i>	1.426	1.418
<i>l</i>	1.429	1.411
<i>m</i>	1.426	1.410
<i>n</i>	1.373	1.371
<i>o</i>	1.360	1.367
<i>p</i>	1.420	1.394

3a の結晶構造の結晶構造を **Figure 3-5-4** に示す。化合物 **3a** は分子同士がスリップスタックしカラム構造を形成していた。ジシアノメチレン基が隣接した分子のフェナントレンコアの上にスタックしており C(1) と隣接した分子の π コアの距離は 3.363\AA と見積もられた。加えて C(1)-C(9) および C(6)-C(6) 間の距離はそれぞれ約 3.4\AA であったことから π - π 相互作用がある事が示唆された(**Figure 3-5-5**)。

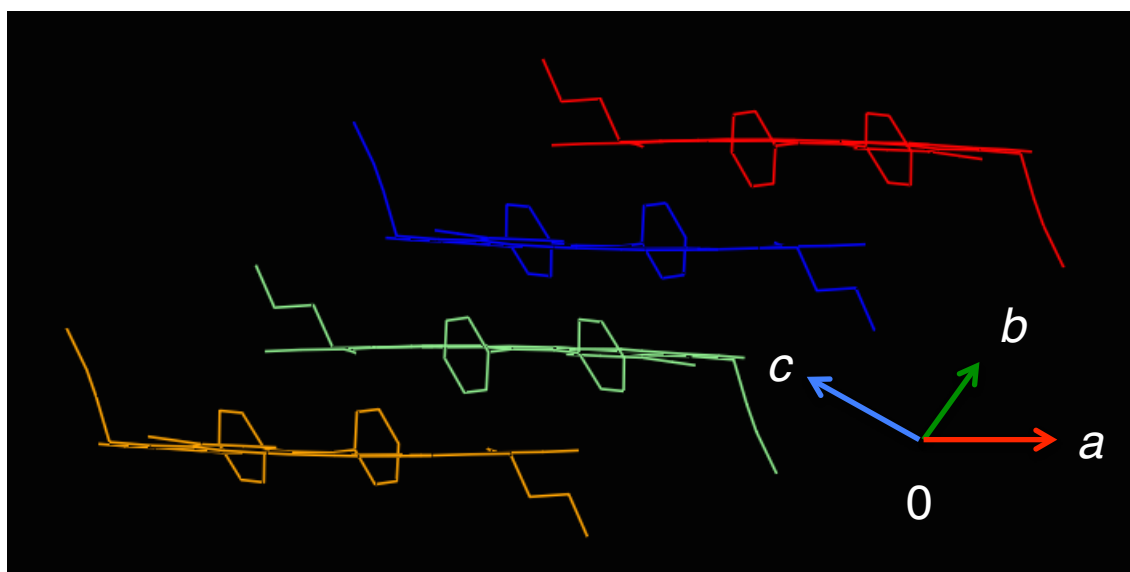
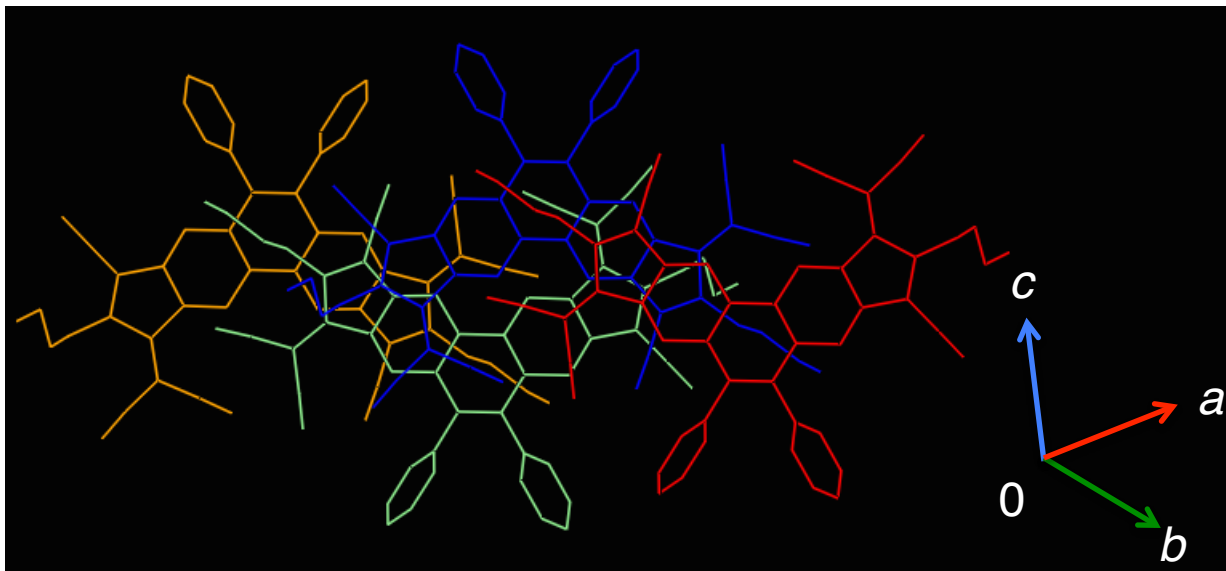


Figure 3-5-4 Packing diagram of compound **3a**

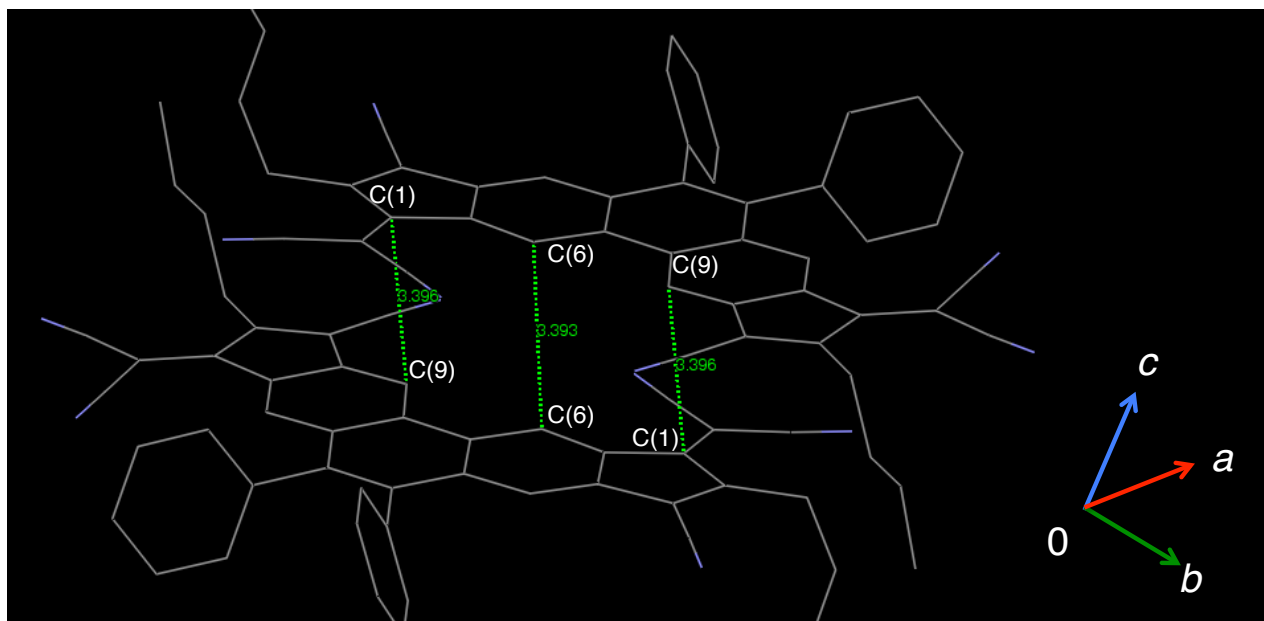


Figure 3-5-5 molecular interaction between central π core

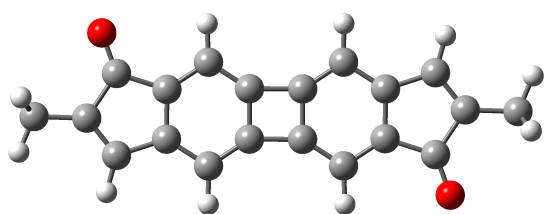
3-6 ビフェニレン型 DCF 誘導体の構造最適化計算

(a)2c および 15b の構造最適化計算

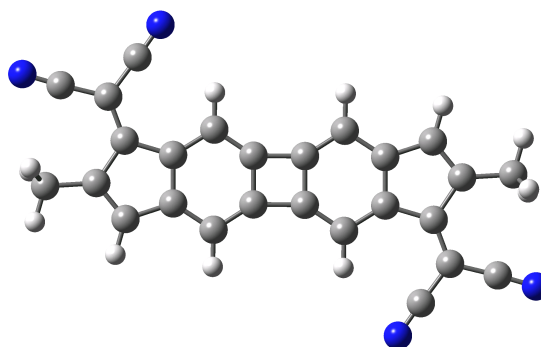
モデル化合物 **2c** および **15b** について B3LYP/6-31G(d,p)を用い構造最適化を行った²⁰⁾。(Figure3-6-1)化合物 **15b** の最適化構造は C_{2h} 対称性を有し、高い平面性を有していた。五員環が縮環した部分の結合長は 1.403\AA であり、通常のビフェニレン(1.385\AA)に比べて伸張していることがわかる。加えて HOMA の値は六員環及び四員環の値はビフェビレンの値に比べると上昇していることから、縮環したシクロペンタジエノン骨格が電子的に強く影響を与えていると考えられる。

化合物 **2c** の最適化構造は C_2 対称性であり、**15b** と同様高い平面性を有していた。五員環が縮環した部分の結合長は **15b**(1.403\AA)よりも伸長していた(1.416\AA)。六員環の HOMA の値も **15b** よりも低下していた。このことは DCF 骨格がシクロペンタジエノン骨格よりもビフェニレン骨格に、電子的に強く影響を与えている事を示唆している。

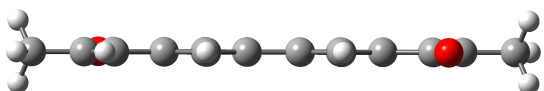
a) Top view of 15b



c) Top view of 2c



b) Side view of 15b



d) Side view of 2c

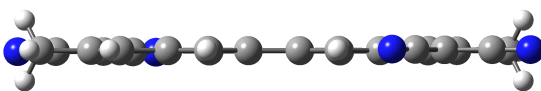


Figure 3-6-1 Optimized structure of a), b)**15b** and c), d)**2c** was calculated by B3LYP/6-31G(d,p)

(b) **22b** の構造最適化計算

モデル化合物 **2c** および **15b** と同様に **22b** について、B3LYP/6-31G(d,p)を用い構造最適化を行った(Figure3-6-2)。化合物 **22b** の最適化構造は C_i 対称性を有し、高い平面性を有していた。五員環が縮環した部分の結合長は 1.400\AA であり、**15b** と同様母体のビフェニレンに比べて伸張している事がわかる。加えて六員環及び四員環の HOMA の値はビフェニレンの値に比べると僅かに上昇していた。(Table 3-6-1)

a) Top view

b) Side view

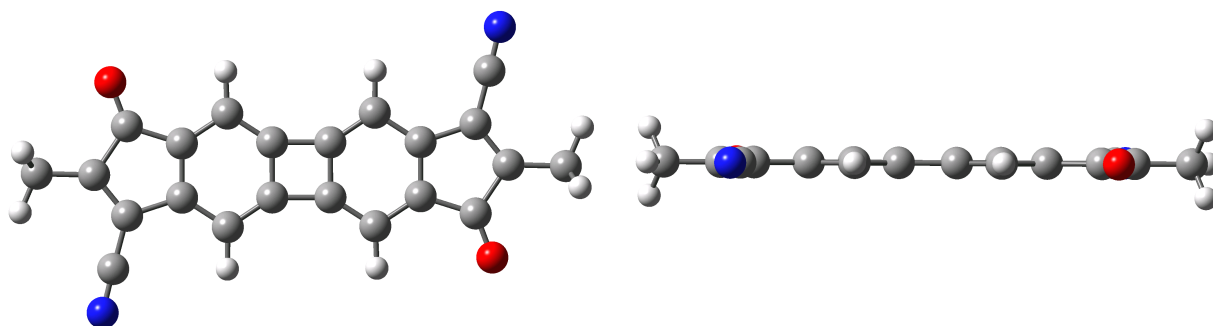
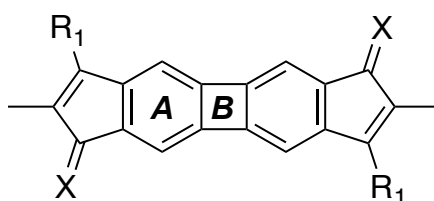


Figure 3-6-2 Optimized structure of **22b** was calculated by B3LYP/6-31G(d,p)

Table 3-6-1 Comparison of HOMA values between **2c**, **15b**, **22b** and biphenylene



2c, $R_1 = \text{H}$, $X = \text{C}(\text{CN})_2$

15b, $R_1 = \text{H}$, $X = \text{O}$

22b, $R_1 = \text{CN}$, $X = \text{O}$

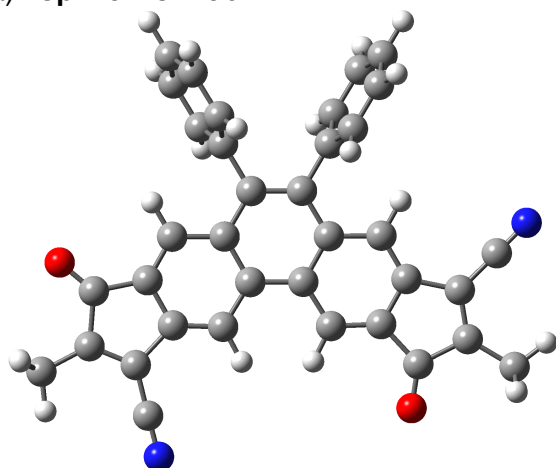
Compd.	Ring A	Ring B
2c	0.858	-0.867
15b	0.900	-0.986
22b	0.900	-0.966
biphenylene	0.830	-1.081

3-7 フェナントレン型 DCF 誘導体の構造最適化計算

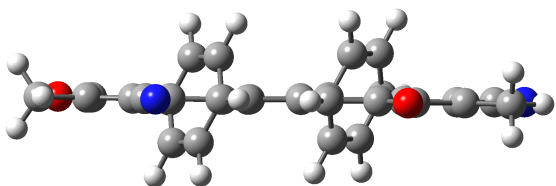
モデル化合物 **3b** および **26b** について、B3LYP/6-31G(d,p)を用い構造最適化を行った。(Figure3-7-1)化合物 **26b** の最適化構造は C_1 対称性を有し、中央の π コアは高い平面性を有していた。五員環が縮環した部分の結合長は 1.403Å であり、フェナントレン骨格に比べて伸張していることがわかる。加えて HOMA の値は縮環部位の六員環の値はフェナントレンの値に比べると低下していた。

化合物 **3b** の最適化構造は C_1 対称性であり、結晶構造から得られた **3a** の構造と同様高い平面性を有していた。DCF 縮環部位の平均結合長(1.425Å)は、**3a** の平均結合長(1.423Å)とほぼ近い値を示していた。加えて HOMA の値は縮環部位の六員環の値は、母体のフェナントレンの値に比べると **26b** と同様低下していた。このような結果よりフェナントレン誘導体はシクロペンタジエンや DCF 骨格を避けるような構造を取っている事を示唆している(Table 3-7-1)。

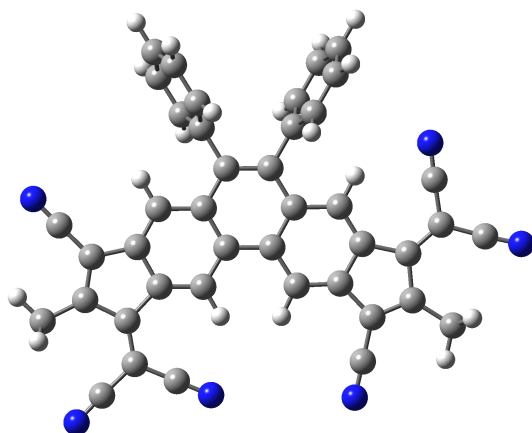
a) Top view of 26b



b) Side view 26b



c) Top view 3b



d) Side view 3b

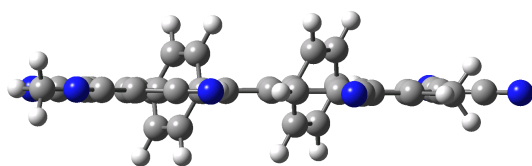
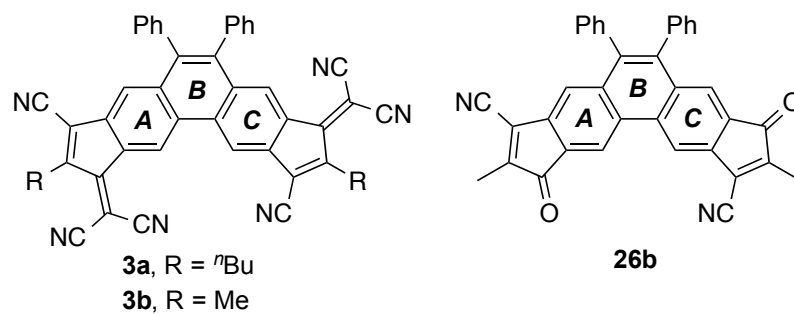


Figure 3-7-1 Optimized structure of a), b)**26b** and c), d)**3b** was calculated by B3LYP/6-31G(d,p)

Table 3-7-1 Comparison of HOMA values^a between **3a**, **3b**, **26b** and 9,10-diphenyl phenanthrene¹⁹⁾.



Compd.	<i>Ring A</i>	<i>Ring B</i>	<i>Ring C</i>
3a	0.730	0.493	0.716
3b	0.719	0.472	0.710
26b	0.698	0.457	0.706
9,10-diphenylphenanthrene	0.880	0.313	0.885

a. estimated by x ray data (**3a**), optimized structure (**3b** and **26b**)

3-8 2a、15a および 22a の電子スペクトル

化合物 **2a**, **15a** および **22a** について THF 中で紫外可視吸収スペクトルを測定した。

化合物 **2a** は **1a** および **10a** と同様、長波長側に幅広く弱い吸収(**2a**, $\lambda_{\max} = 631$ nm **15a**, $\lambda_{\max} = 456$ nm, **22a**, $\lambda_{\max} = 498$ nm)を有し、**2a** の 631nm の吸収は近赤外領域に吸収端を有していた。これらの吸収はモデル化合物 TD-DFT 計算においていずれも HOMO-LUMO+1 遷移と見積もられた。(**2c**, $\lambda_{\max} = 758$ nm, **15b**, $\lambda_{\max} = 540$ nm, **22b**, $\lambda_{\max} = 600$ nm)

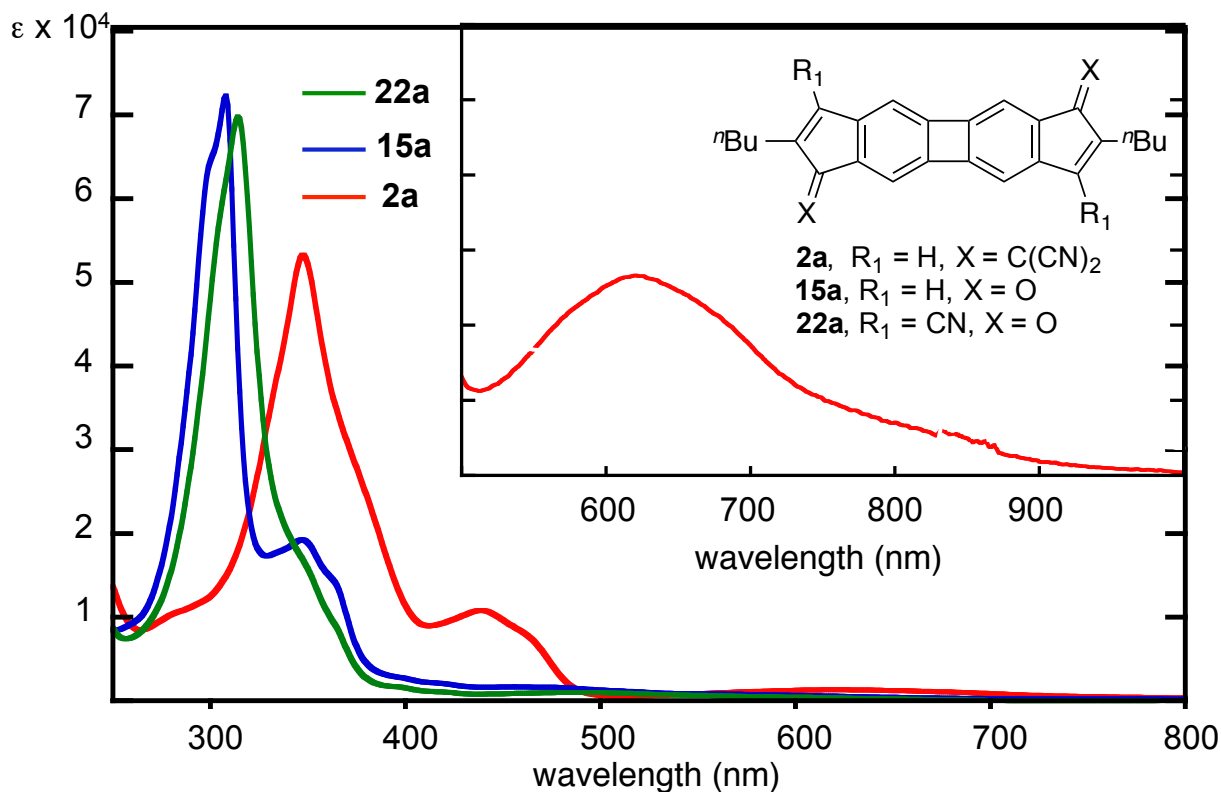


Figure 3-8-1 Electronic spectra of compound **2a**, **15a** and **22a** in THF solution. Inset shows expanded spectrum (x 27) of **2a** (500-1000 nm).

Table 3-8-1 Absorption maxima of **2a**, **15a**.and **22a**^a

Compd.	Conc. (M)	λ_{\max} [nm]		
2a	2.5×10^{-4}	631	441	348
15a	2.5×10^{-4}	456	347	308
22a	2.5×10^{-4}	498	315	

a. THF solution at r.t.

TD-DFT 計算

TD-DFT 計算にはモデル化合物 **2c**, **15b** および **22b** (B3LYP/6-31G(d,p)で構造最適化)を用い TD- B3LYP/6-31+G(d,p)によって計算を行った。

(a) **2a** のスペクトル予測

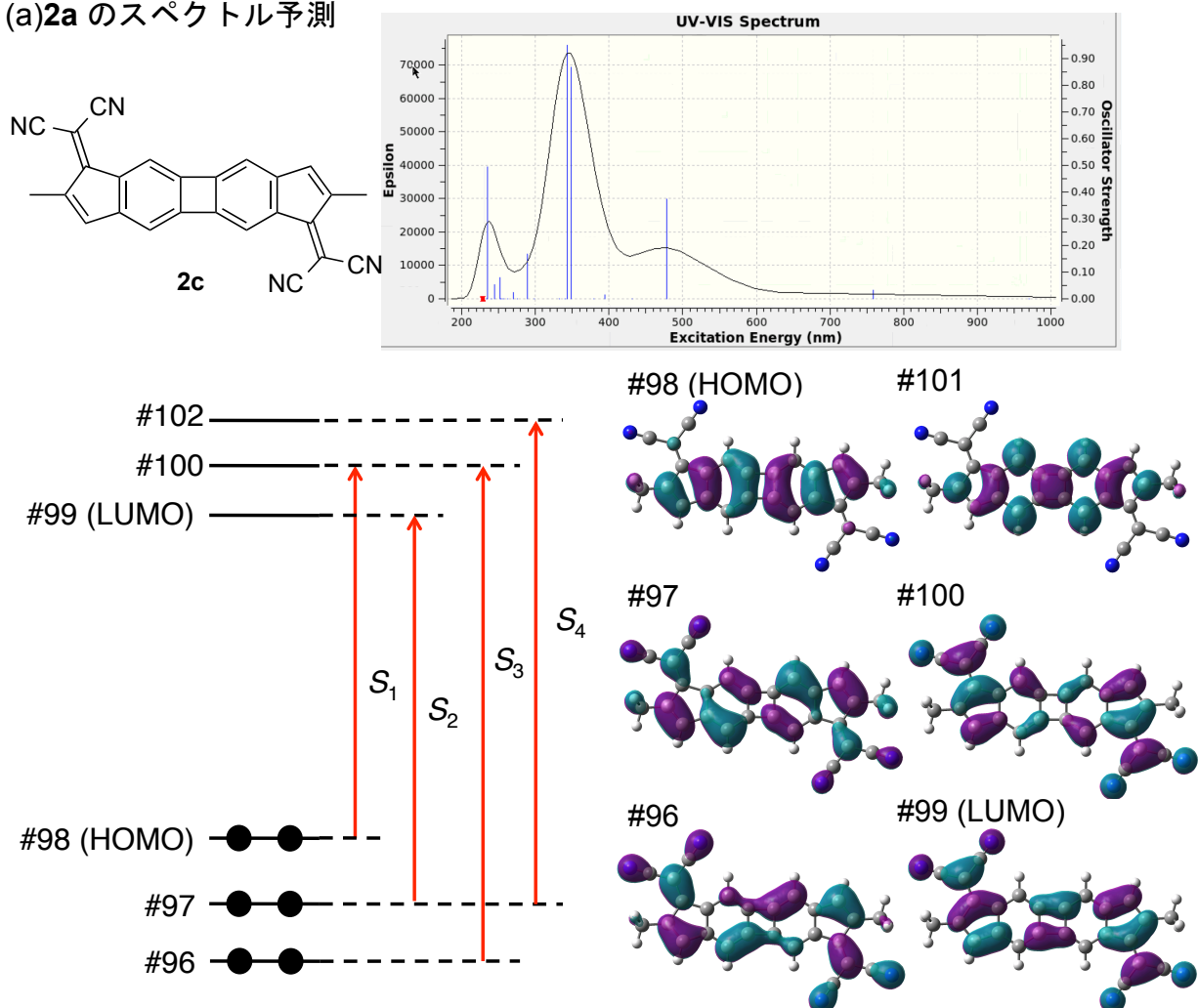


Figure 3-8-2 Energy diagram and selected molecular orbitals of **2c**.

Table 3-8-2. Selected electronic transition for **2c**.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature	
S ₁	758 nm (0.0314)	97 -> 99	-0.14713
		98 ->100	0.65601
S ₂	478 nm (0.3720)	95 -> 99	0.11434
		97 -> 99	0.63536
		98 ->100	0.14160
		98 ->101	-0.16403
S ₃	343 nm (0.9502)	94 -> 99	0.12171
		95 -> 99	-0.15842
		96 ->100	0.59625
		98 ->101	0.19704
S ₄	235 nm (0.4942)	92 ->100	-0.12073
		96 ->101	0.35103
		97 ->102	0.48103
		98 ->110	0.11203

(b)15a のスペクトル予測

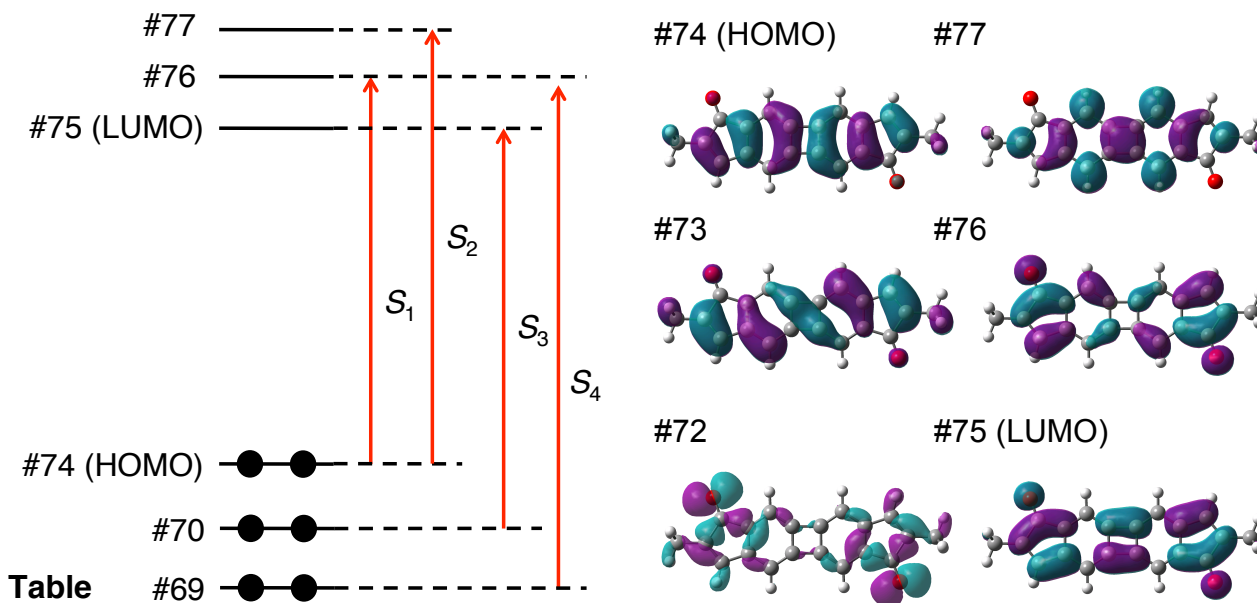
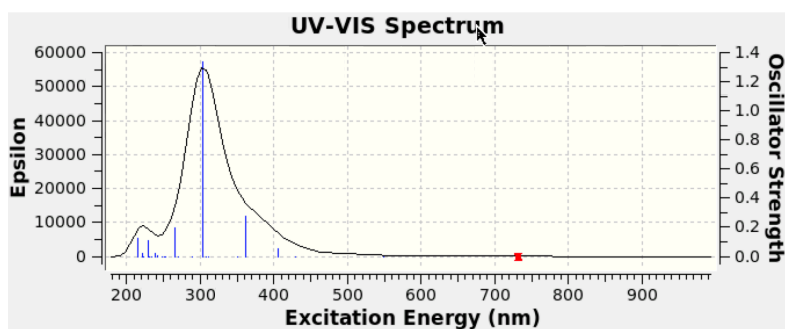
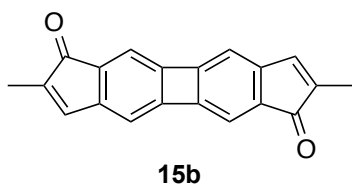


Figure 3-8-3 Energy diagram and selected molecular orbitals of 15b.

3-8-3.Selected electronic transition for 15b.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature	
S_1	548 nm (0.0063)	73 -> 75	0.13021
		74 -> 76	0.65853
S_2	361 nm (0.2731)	70 -> 75	-0.46654
		73 -> 75	0.20670
		74 -> 77	0.44733
S_3	304 nm (1.3327)	70 -> 75	0.49238
		73 -> 75	0.14768
		74 -> 77	0.36432
S_4	266 nm (0.1996)	69 -> 76	0.67089

(c)22a のスペクトル予測

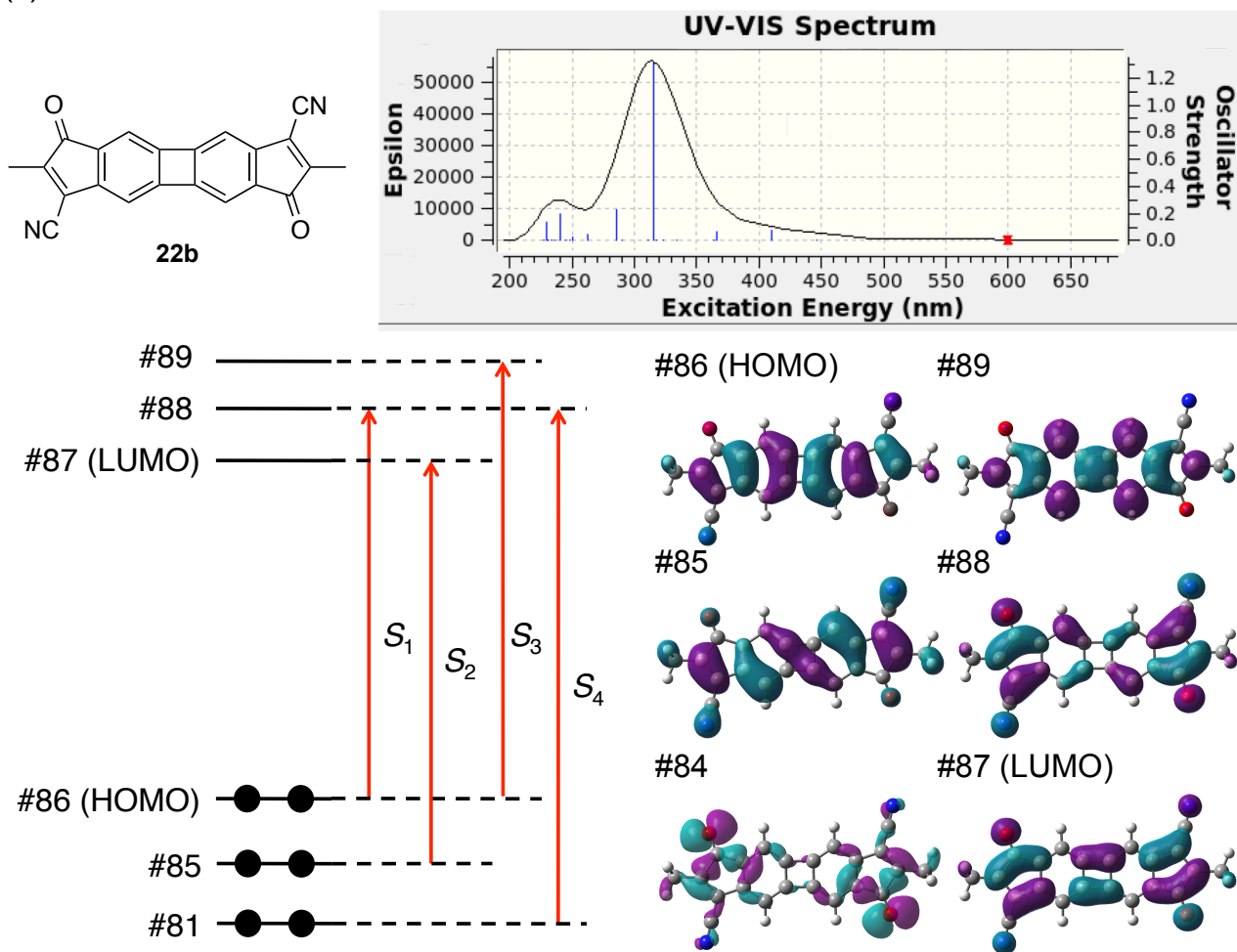


Figure 3-8-4 Energy diagram and selected molecular orbitals of 22b.

Table 3-8-4. Selected electronic transition for 22b.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature	
S ₁	600 nm (0.0094)	86 -> 88	0.66648
S ₂	410 nm (0.0722)	85 -> 87	0.62795
S ₃	316 nm (1.3065)	86 -> 89	-0.27289
		81 -> 88	-0.12867
		82 -> 87	0.37995
		82 -> 90	-0.10386
		85 -> 87	0.16352
		86 -> 89	0.46424
S ₄	286 nm (0.2244)	80 -> 88	-0.12574
		81 -> 88	0.65222

3-9 **3a** および **26a** の電子スペクトル

標的化合物 **3a** および前駆体 **26a** について THF 中で電子スペクトルを測定した。

化合物 **3a, 26a** はインダセン型やビフェニレン型 DCF 誘導体とは対照的に、長波長側に幅広く弱い吸収を有さず、比較的強い吸収とショルダーピークを有していた(**3a**, $\lambda_{\text{max}} = 462, 560(\text{sh}) \text{ nm}$ **26a**, $\lambda_{\text{max}} = 385, 470(\text{sh}) \text{ nm}$)。 **3a** の吸収端は約 650nm であった。長波長側の吸収はモデル化合物 TD-DFT 計算において、HOMO-LUMO+1 および HOMO-LUMO 遷移(**3b**, $\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ nm}$ **26b**, $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$)と推定された。以上のように **1a-3a** の電子スペクトルはいずれも近赤外に近い 可視領域に吸収を有していた。このような結果から、DCF を両端に縮環した骨格は狭い HOMO-LUMO ギャップを有することを指し示している。

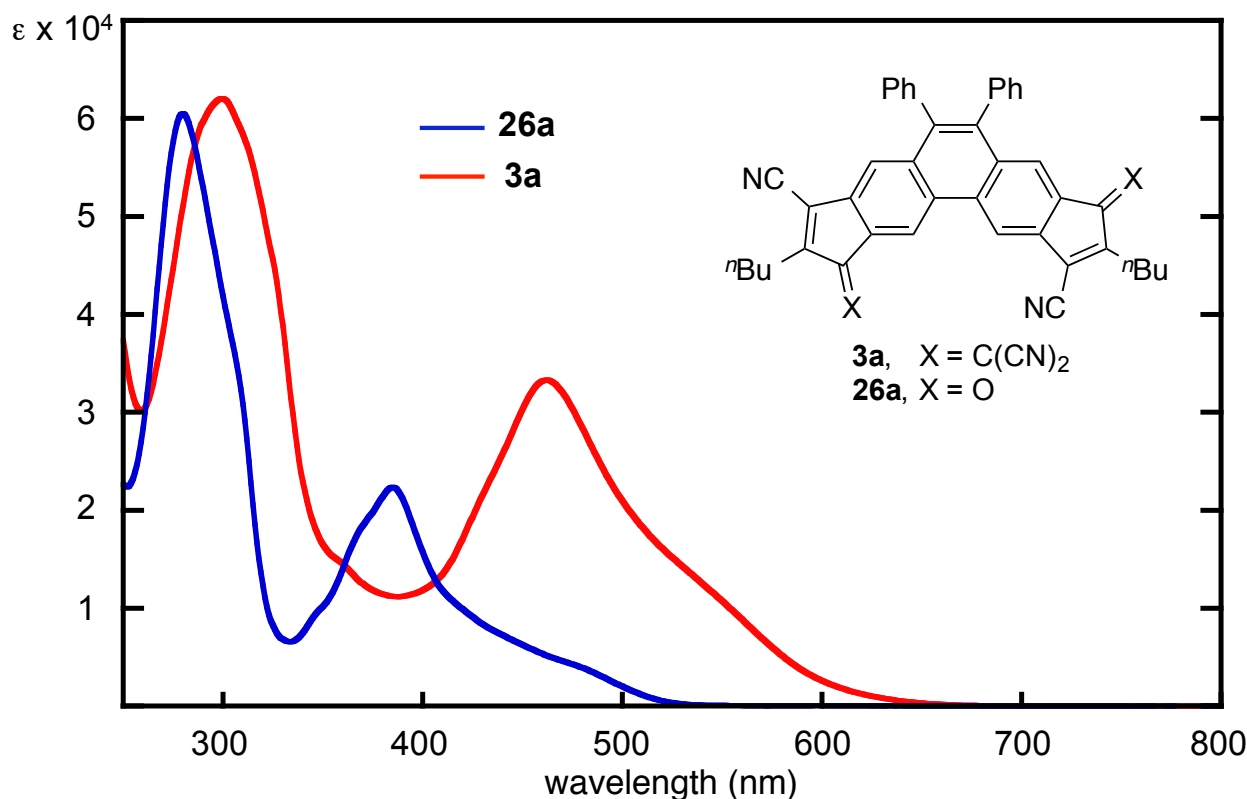


Figure 3-9-1 Electronic spectra of compound **3a** and **26a** in THF solution.

Table 3-9-1 Absorption maxima of **3a** and **26a**.^a

Compd.	Conc. (M)	λ_{max} [nm]		
3a	2.5×10^{-4}	560(sh)	462	299
26a	2.5×10^{-4}	470(sh)	385	280

a. THF solution at r.t.

TD-DFT 計算

TD-DFT 計算にはモデル化合物 **3b** および **26b** (B3LYP/6-31G(d,p)で構造最適化)を用い TD- B3LYP/6-31+G(d,p)によって計算を行った。

(a)**3a** のスペクトル予測

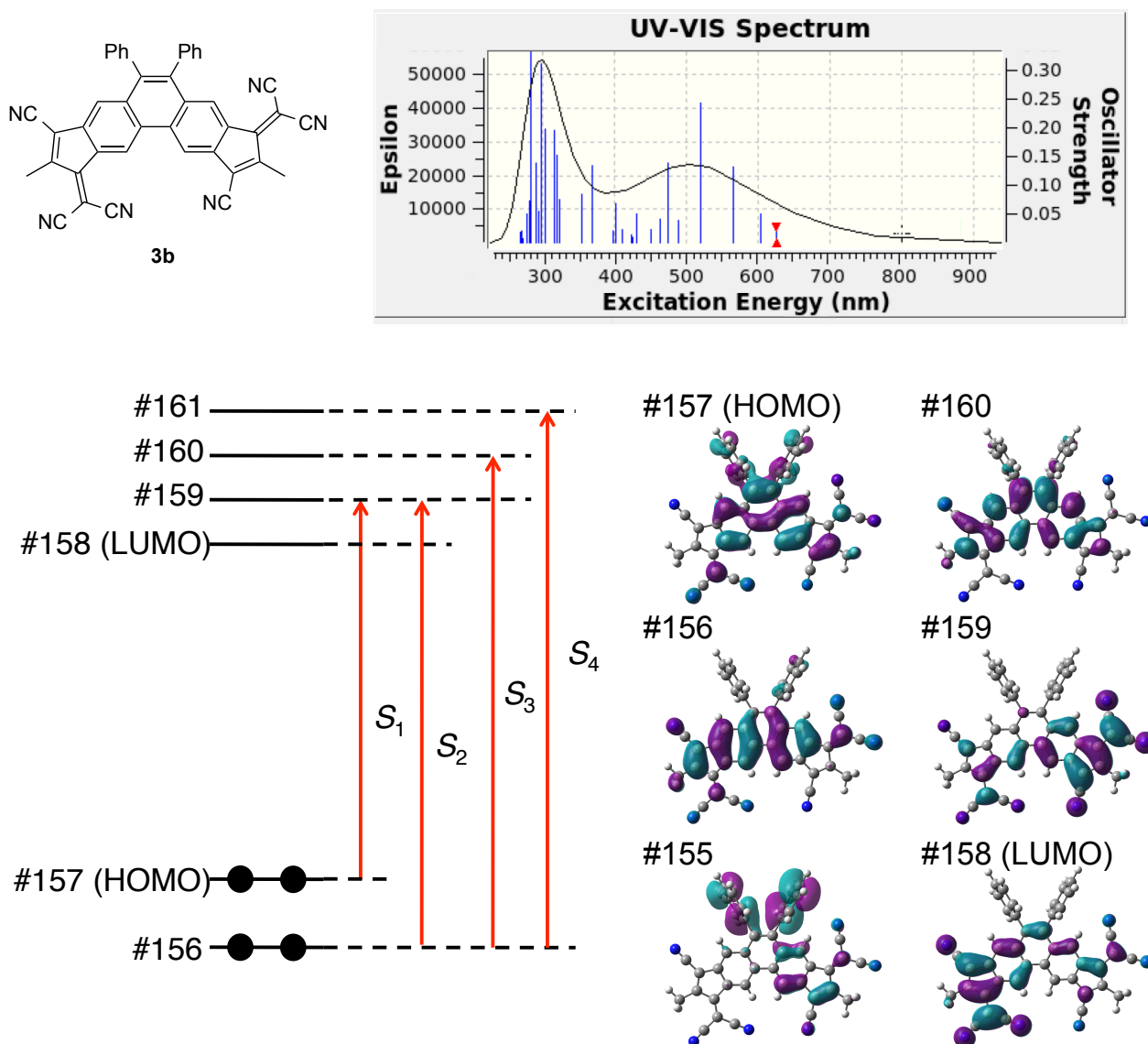


Figure 3-9-2 Energy diagram and selected molecular orbitals of **3b**.

Table 3-9-2. Selected electronic transition for **3b**.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)		Nature
S ₁	626 nm (0.0280)	156 -> 158	0.14969
		156 -> 159	-0.12547
		157 -> 158	-0.28805
		157 -> 159	0.60360
S ₂	529 nm (0.2422)	153 -> 159	-0.11080
		155 -> 158	0.15160
		155 -> 159	-0.27428
		156 -> 158	-0.25690

S_3	298 nm (0.3116)	156 ->159	0.50476
		157 ->159	0.22857
		149 ->159	0.10504
		155 ->160	-0.11226
		155 ->161	-0.13184
		156 ->160	0.58095
S_4	284 nm (0.3497)	157 ->161	0.20166
		148 ->158	-0.27786
		148 ->159	0.21407
		154 ->160	-0.23869
		155 ->160	-0.26440
		155 ->161	-0.14641
		156 ->161	0.36353
		157 ->160	-0.17283

(b)26a のスペクトル予測

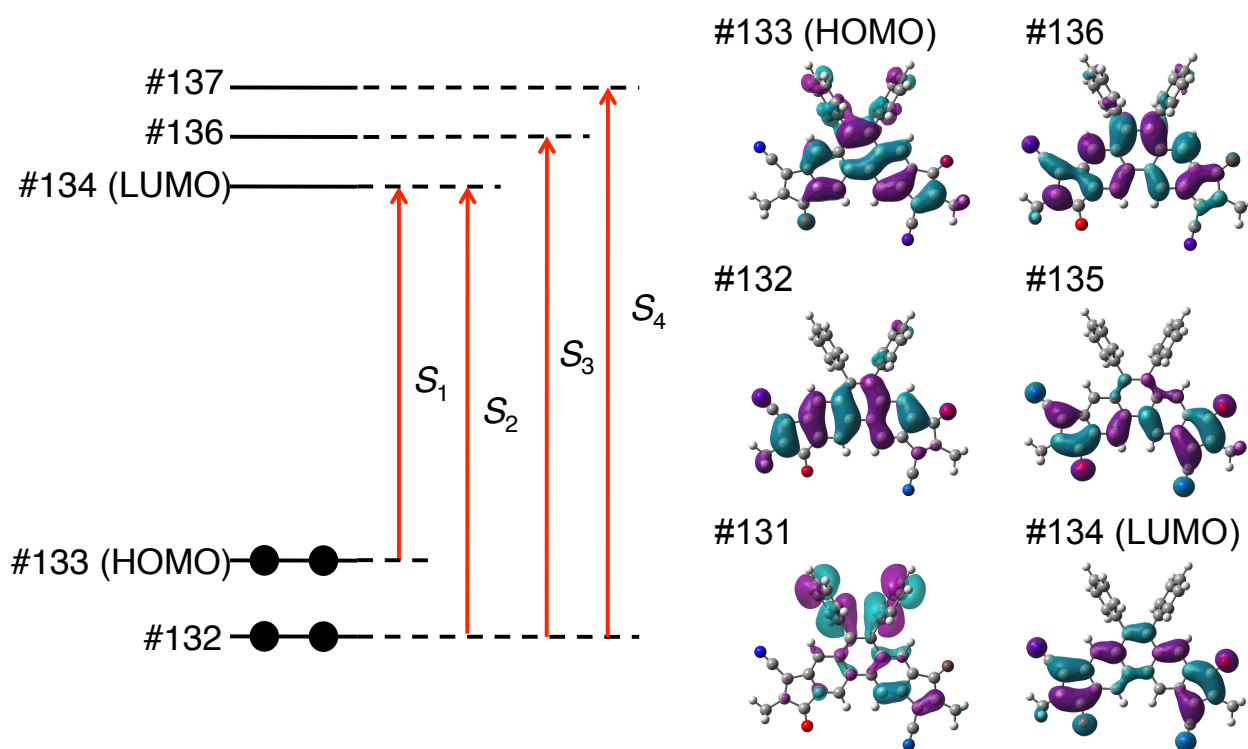
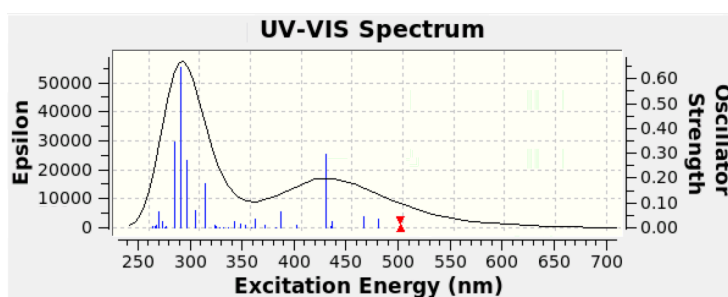
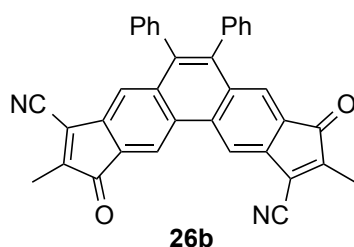


Figure 3-9-3 Energy diagram and selected molecular orbitals of **26b**.

Table 3-9-3. Selected electronic transition for **26b**.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature	
S_1	497 nm (0.0298)	132 ->134	-0.15485
		133 ->134	0.55445
		133 ->135	0.34595
S_2	427 nm (0.2970)	125 ->134	-0.13856
		127 ->135	-0.14596
		132 ->134	0.39746
		132 ->135	0.35654
		133 ->135	0.29195
S_3	306 nm (0.1780)	124 ->135	-0.29597
		132 ->136	0.13100
		132 ->137	-0.21130
		133 ->136	0.53927
S_4	282 nm (0.6461)	131 ->136	0.27208
		132 ->136	0.23630
		132 ->137	0.52104
		133 ->136	0.10526

3-10 酸化還元特性

化合物 **2a**, **3a** の酸化還元特性を調査するため、サイクリックボルタンメトリー測定を行った(**Figure 3-10-1**, **Table 3-10-1**)。化合物 **2a** に関しては一段階の可逆な還元波と不可逆な還元波が観測された。これに対して、**3a** においては四段階の可逆なピークが観測されたことから、それぞれジアニオン、テトラアニオンまでの還元種が生成している事が示唆される(**Scheme 3-10-1**)。加えて **3a** は **1a** や **B**¹⁾ に比べて第三、第四還元電位(**3a**, $E^3 = -1.42$ V $E^4 = -1.64$ V)が正側にシフトしている事から分子が π 拡張した事によるオンサイトクーロン反発が軽減していると考えられる(**Table 3-10-1**)。

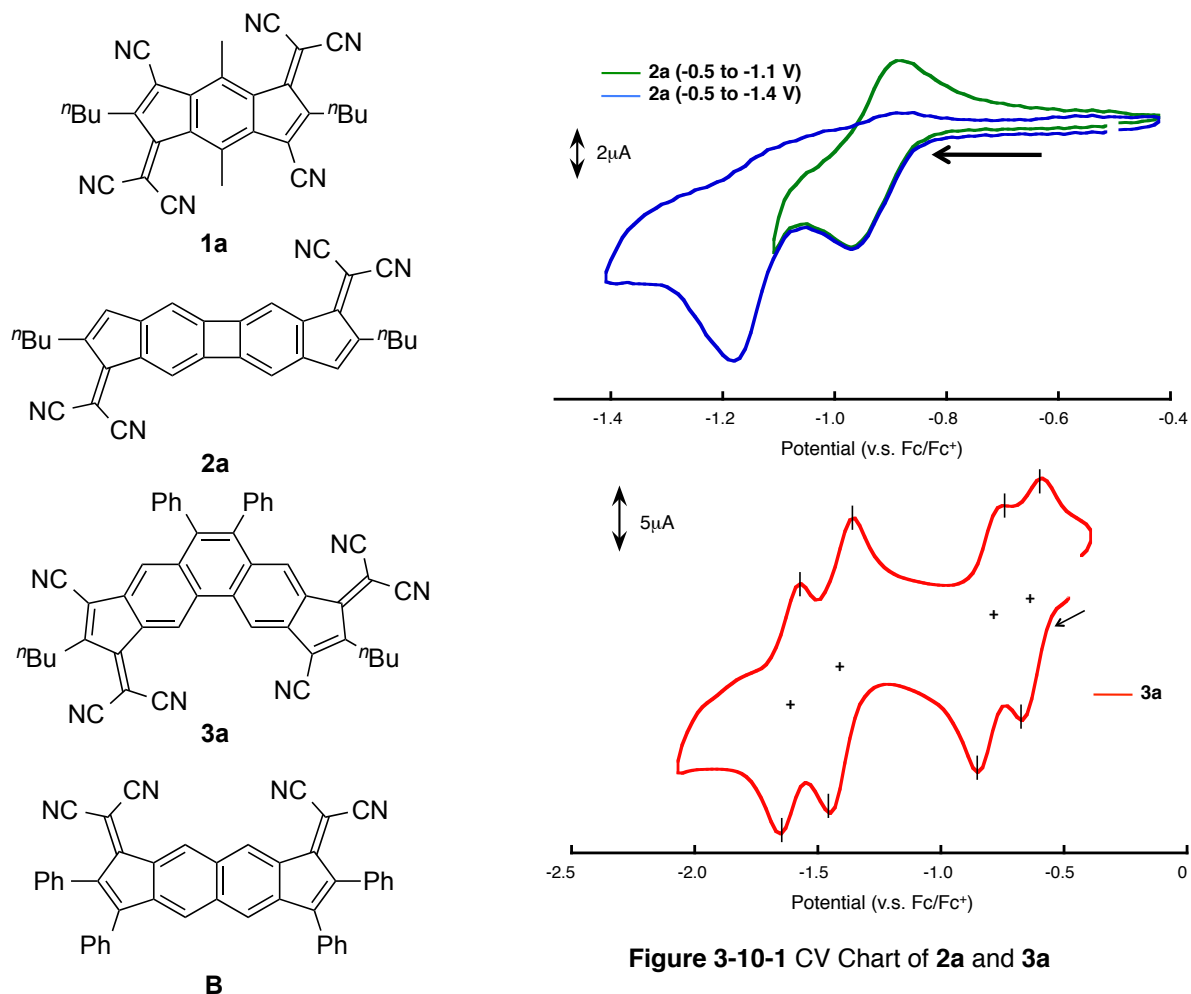


Figure 3-10-1 CV Chart of **2a** and **3a**

Table 3-10-1. Redox potentials^a of **1a**, **2a** and **3a**

Compd.	$E^1_{1/2\text{red}}$ (V)	$E^2_{1/2\text{red}}$ (V)	$E^3_{1/2\text{red}}$ (V)	$E^4_{1/2\text{red}}$ (V)	E_{LUMO} (eV) ^b
1a	-0.30	-0.76	-1.65	-2.14	-4.50
2a	-0.92	-1.18 ^c			-3.88
3a	-0.66	-0.84	-1.42	-1.64	-4.14
B	-0.76	-1.04	-1.85 ^c	-2.15 ^c	-4.04

a. Conditions: 0.1M ⁿBu₄NPF₆ in THF at r.t. GC working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Ag/Ag⁺ electrode and converted to value vs Fc/Fc⁺. b. Estimated from $E_{\text{LUMO}} = -4.8 - (E^1_{1/2\text{red}}(\text{v.s. Fc/Fc}^+))$ eV. c. irreversible peak

3a は二段階目までの還元電位まで掃引すると高い可逆性をしめすことがわかった。しかしながら四段階までの還元で掃引回数を増やすと CV の還元波が変化していき四段階の還元波が消失して新たな還元電位(-1.48 V)が発生していた (Figure 3-10-2)。

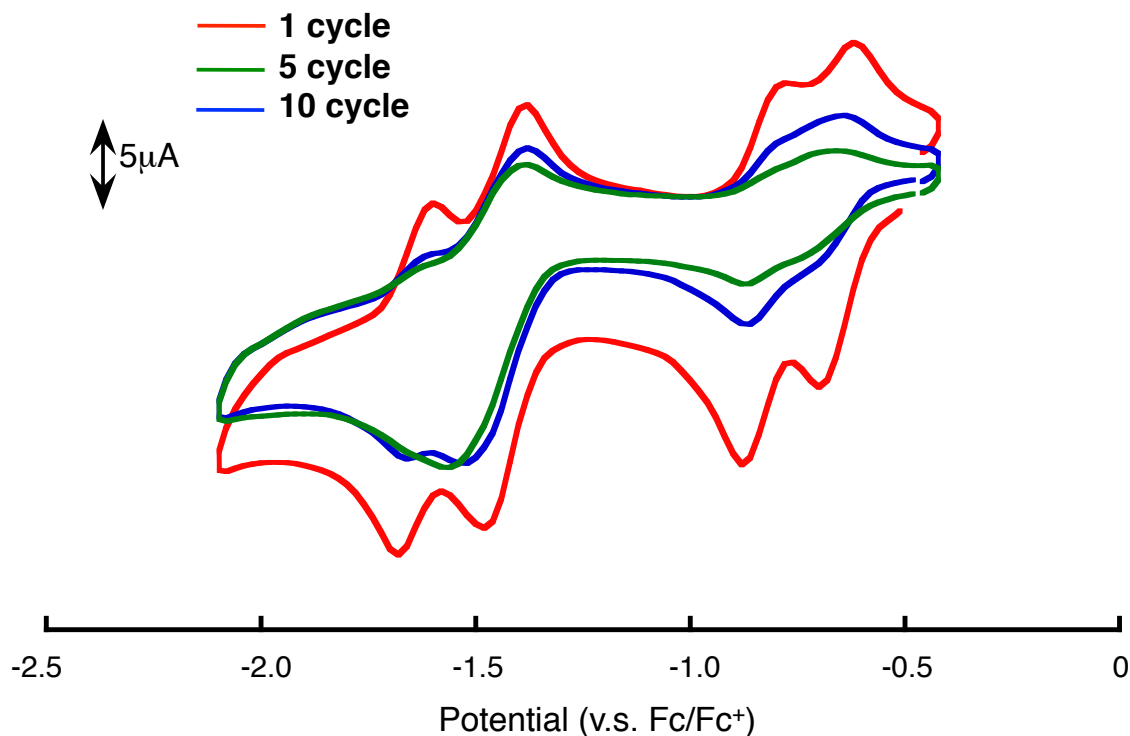
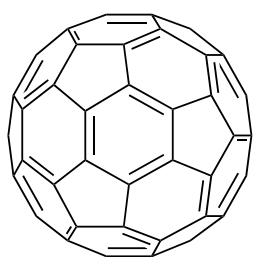
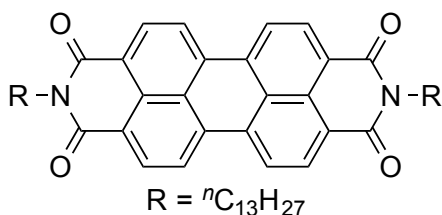


Figure 3-10-2 CV Chart of 3a

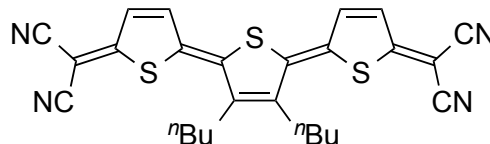
加えて **3a** の第一還元電位($E_{1/2\text{red}}^1 = -0.66$ V)から求めた LUMO の値は $E_{\text{LUMO}} = 4.14$ eV であり **1a** に比べて高いものの、典型的な電子受容性分子と比較しても強い電子受容性を有している事がわかる(Table 3-10-2)²¹⁾。このような結果より、DCF 骨格を π 共役系末端に導入する事は電子受容性を高める上で有用な方法であるといえる。



Fullerene



PTCDI-C13



DCMT

Table3-10-2. The LUMO level^a of **2a**, **3a** and common electron-accepting molecules

Compd.	2a	3a	Fullerene	PTCDI-C13	DCMT
E_{LUMO} (eV)	-3.88	-4.13	-3.70	-3.74	-4.01

a. The LUMO level of **2a**, **3a** and common electron-accepting molecules were estimated from $E_{\text{LUMO}} = -4.80 - (E_1^{1/2} \text{ (vs. Fc/Fc+)})$ and $E_{\text{LUMO}} = -4.20 - (E_1^{1/2} \text{ (vs. SCE)})$, respectively.

3-11 分光電気化学測定

2a および **3a** について還元種に関する電子状態を明らかにするために分光電気化学測定を行った。測定は $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ の 0.1M THF 溶液を用い白金メッシュ電極で電圧をかけながら還元種のスペクトルを測定した。

(a) **2a** の分光電気化学測定

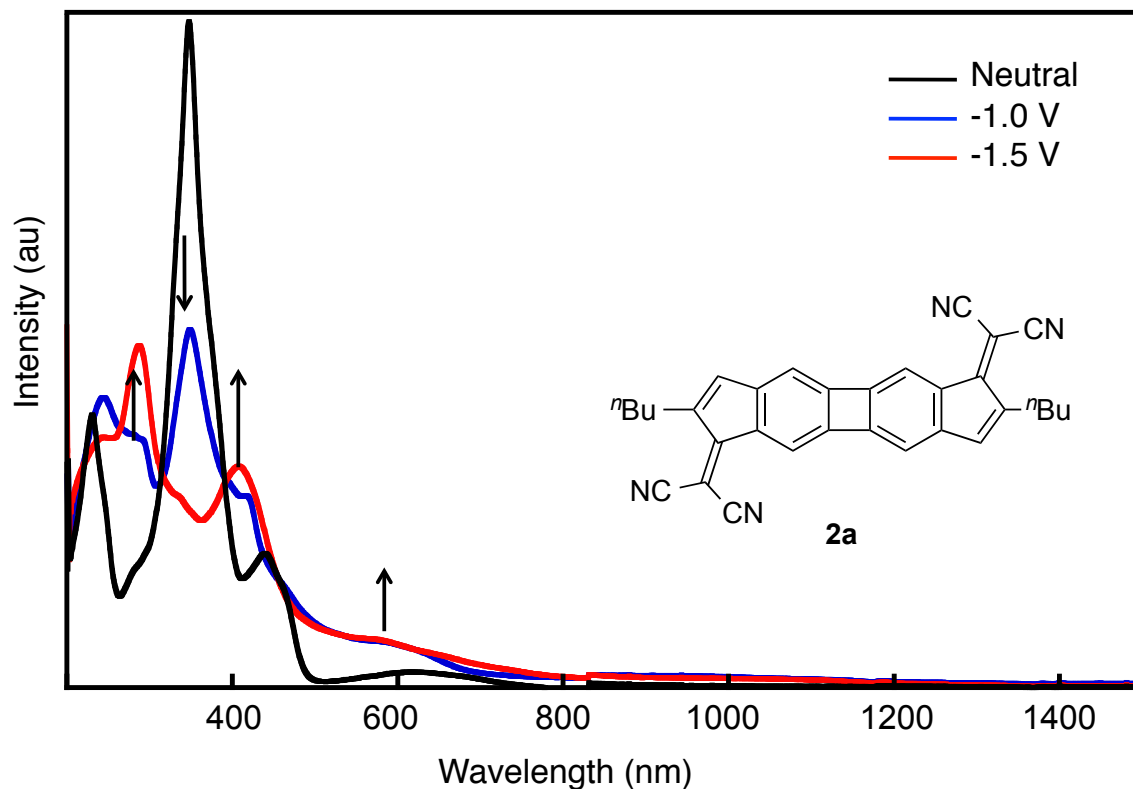


Figure 3-11-1 Electronic Spectra of **2a** and anionic species in THF solution with $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$.

白金メッシュ電極で-1.5Vの電圧をかけると等吸収点を伴いながら新たな吸収バンドが出現した。しかしながら長波長側にラジカルアニオン種に対応する吸収は見られず化合物が分解していると考えられる。これはCVから得られた結果とも矛盾しない。

Table 3-11-1 Absorption maxima

Compd.	λ_{max} [nm]		
Neutral	631	441	348
-1.5V	576 ^b	408	286

a. Conditions: 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at r.t. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode. *b.* shoulder peak

(b) **3a** の分光電気化学測定

ラジカルアニオン種

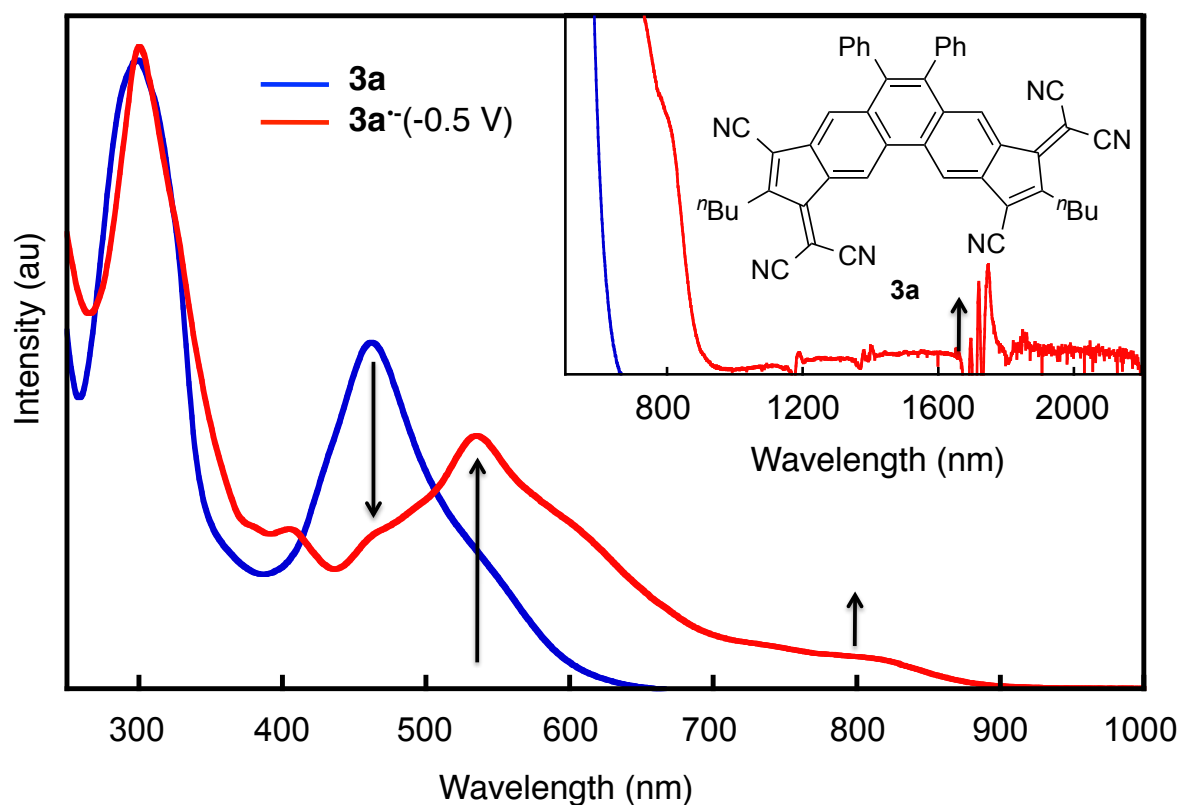


Figure 3-11-2 Electronic Spectra of **3a** and radical anion in THF solution with $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Inset shows expanded spectrum (x 15) of neutral and anionic species (500-2200 nm).

白金メッシュ電極で-0.5Vの電圧をかけると462nmの吸収が減少し、新たに535nmおよび約1800nmにラジカルアニオン種に相当する新たな吸収が現れた。特に、近赤外領域に現れた1800nmの吸収は、 π 共役系を広く電荷が非局在化していると考えられる。

Table 3-11-2 Absorption maxima of neutral and radical anion species

	λ_{max} [nm]				
Neutral	560 ^b	462	299		
-0.5V	ca. 1800	800 (sh)	600 (sh)	535	300

a. Conditions: 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at r.t. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode. b. shoulder peak

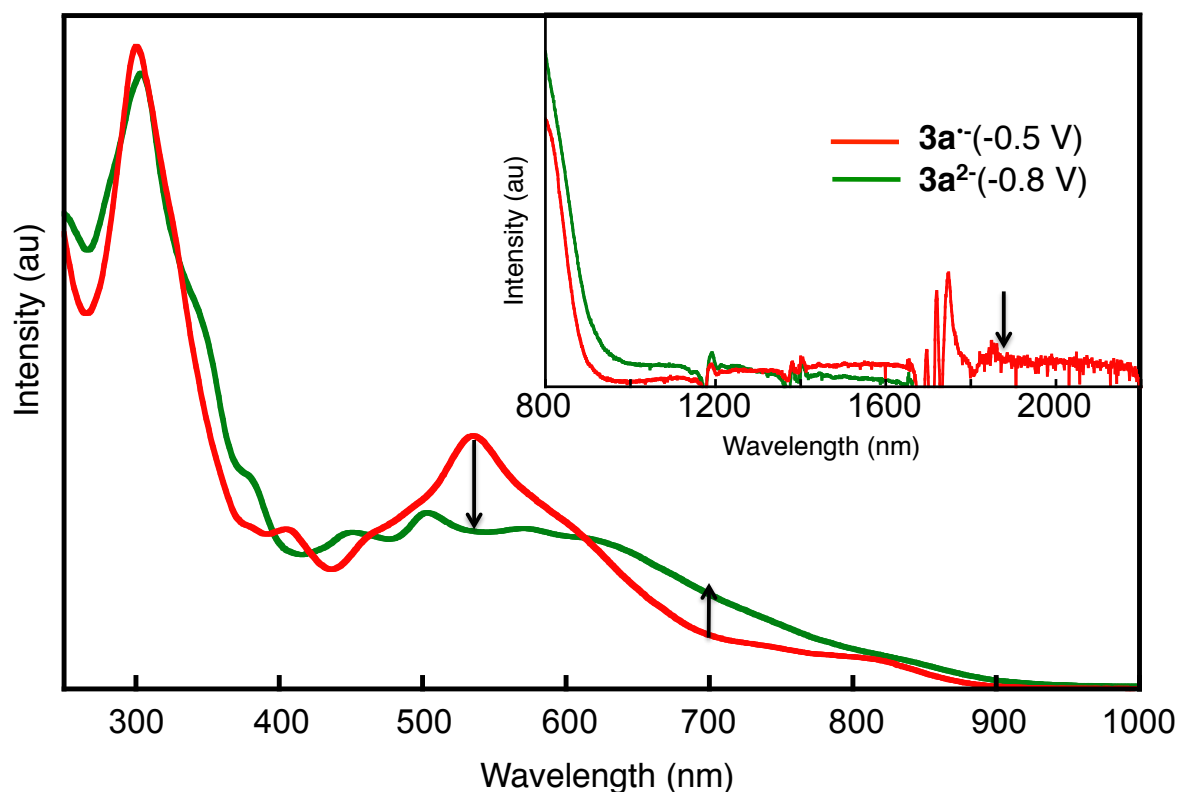


Figure 3-11-3 Electronic Spectra of anionic species in THF solution with $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Inset shows expanded spectrum (x 15) of anionic species (800-2200 nm).

さらに白金メッシュ電極で-0.8Vの電圧をかけると近赤外領域の吸収が減少し、新たに570,502.450nmに極大吸収を有する幅広の吸収が現れた。これはジアニオン種に帰属され则认为られ長波長側のカットオフは1600nmまで広がっていた。

Table 3-14 Absorption maxima of neutral and radical anion species

	λ_{max} [nm]				
-0.5V	ca. 1800	800 (sh)	600 (sh)	535	300
-0.8V	624 (sh)	570	502	450	303

a. Conditions: 0.1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at r.t. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode. b. shoulder peak

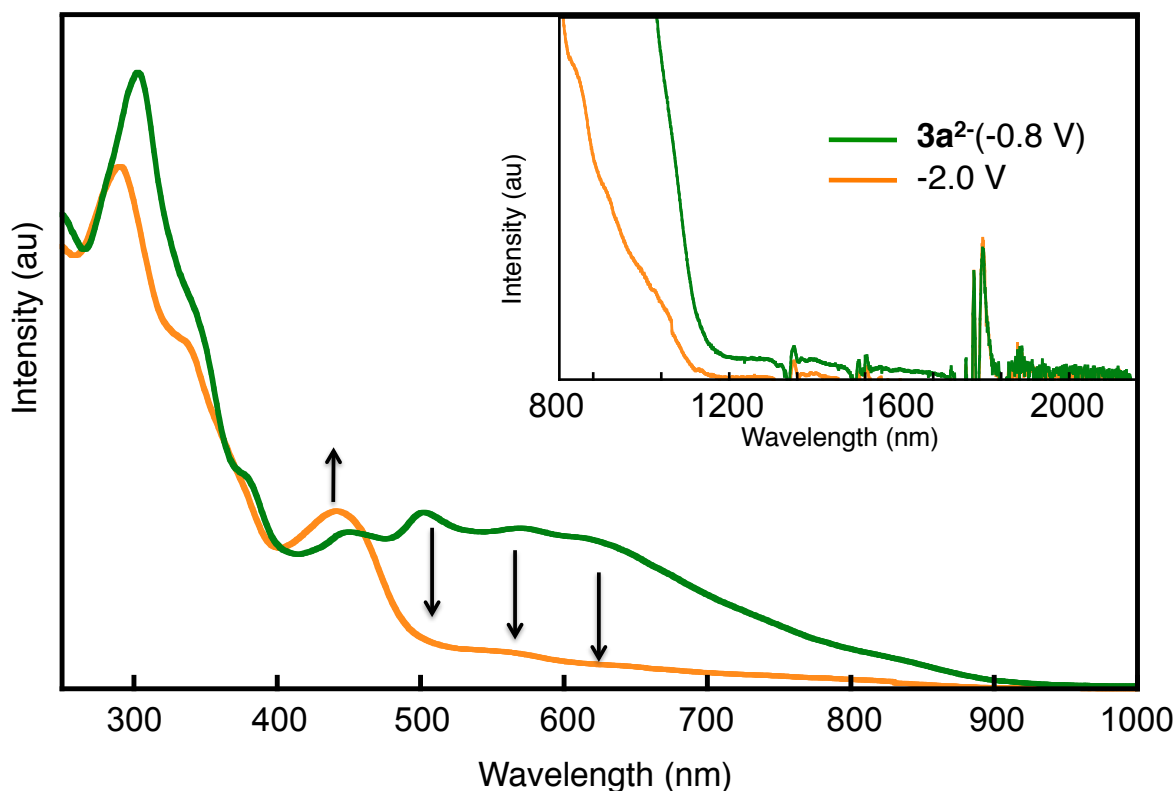


Figure 3-11-4 Electronic Spectra of anionic species in THF solution with $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Inset shows expanded spectrum ($\times 15$) of anionic species (800-2200 nm).

さらに白金メッシュ電極で-2.0Vの電圧をかけると長波長側の吸収が減少し短波長側に440nmの吸収が現れた。このとき長波長側には顕著な吸収は観測されずラジカルトリアニオン種の生成を支持する結果は得られなかった。

Table 3-11-4 Absorption maxima of neutral and radical anion species

	λ_{max} [nm]				
-0.8V	624 (sh)	570	502	450	303
-2.0V	557(sh)	440	338	290	

a. Conditions: 0.1M $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in THF at r.t. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode. *b.* shoulder peak

3-12 化学的還元

電解還元と同様に、標的化合物 **3a** の還元種を化学的還元で調整した。還元にはコバルトセンを用いた。以下に得られた還元種の電子スペクトルを示す。得られた還元種のスペクトルはそれぞれの電解還元で得られたアニオン種のスペクトルとほぼ一致し、それぞれのスペクトルでラジカルアニオン、ジアニオンが生成している事を強く示唆している結果となった。

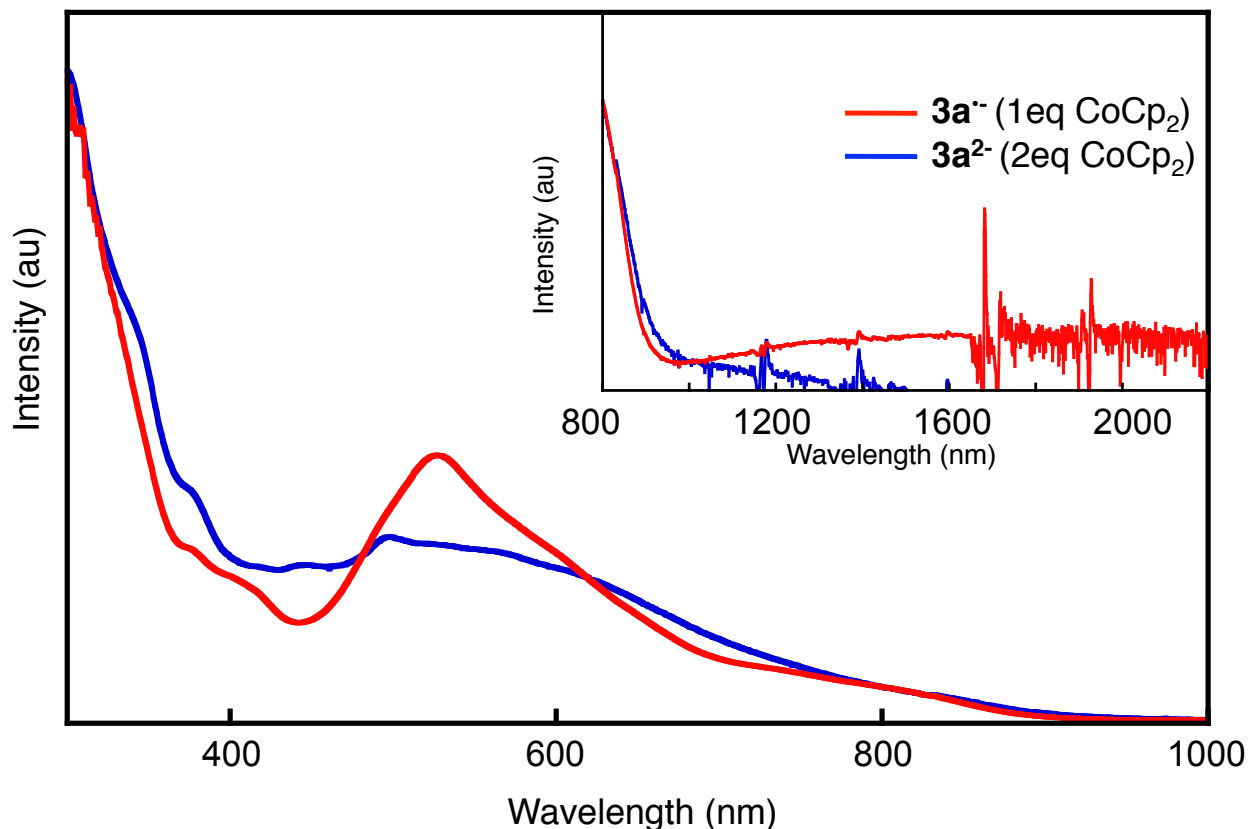


Figure 3-12-1 Electronic Spectra of anionic species in MeCN Inset shows expanded spectrum (x 15) of anionic species (800-2200 nm).

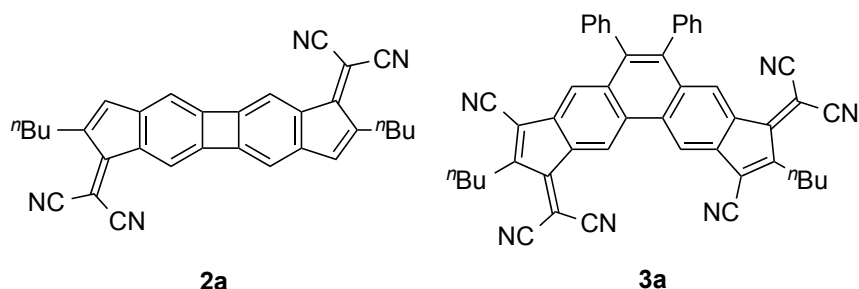
Table 3-12-1 Absorption maxima of chemical reduction^a and spectroelectrochemistry^b

	λ_{max} [nm]				
3a^{•-}	ca. 1800	725(sh)	605 (sh)	525	
3a^{•-} (-0.5V)	ca. 1800	800 (sh)	600 (sh)	535	300
3a²⁻	570(sh)	495	443	379(sh)	
3a²⁻ (-0.8V)	624 (sh)	570	502	450	303

a. MeCN solution at rt.. *b.* Conditions: 0.1M ⁿBu₄NPF₆ in THF at rt. Pt mesh working electrode and Pt counter electrode were used. Potentials were measured against Pt electrode.

3-13 まとめ

末端に DCF 骨格を有する新規電子受容性分子 **2a** および **3a** の合成に成功した



2a および **3a** は UVVis 測定および計算よりそれぞれ比較的狭い HOMO-LUMO ギャップを有している事が示唆された。

X 線結晶構造解析によって明らかとなった **3a** の構造は、高い平面性を有しており、スリップ型のスタック構造を取っていた。また、**3a** のフェナントレン部分の HOMA の値は母体骨格よりも低下していた。このような結果から、DCF 骨格が縮環することは π 共役系の電子状態への影響が大きい事が示唆される。

CV 測定より、それぞれの化合物は高い電子受容能を示し、特に **3a** は四段階の還元と比較的高い電子受容性 ($E_{1/2\text{red}}^1 = -0.66 \text{ V}$) を有していた。この値から見積もられた LUMO 準位は既存の電子受容性分子の LUMO 準位と比較しても低い値を示していた。

また、**2a** および **3a** について電解還元、化学的還元を用いる事で還元種のスペクトルについても調査を行った。

参考文献

- 1) H. Irie, J. Nishida, C. Kitamura, H. Kurata, T. Kawase, *Chem. Lett.*, **2015**, 44, 1747.
- 2) W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1187.
- 3) G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6045.
- 4) J. W. Bausch, P. S. Gregory, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, P. v. R. Schleyer, G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3633.
- 5) C. F. Wilcox Jr., E. N. Farley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7191.
- 6) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3150.
- 7) A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, C. R. Ross, J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7272.
- 8) R. R. Parkhurst, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15351.
- 9) A. Fukazawa, H. Oshima, Y. Shiota, S. Takahashi, K. Yoshizawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 1731.
- 10) F. Schlütter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 1538.
- 11) C. Perthuisot, B. L. Edelbach, D. L. Zubris, N. Simhai, C. N. Iverson, C. Müller, T. Satoh, W. D. Jones, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 189, 157.
- 12) Z. Gu, G. B. Boursalian, V. Gandon, R. Padilla, H. Shen, T. V. Timofeeva, P. Tongwa, K. P. C. Vollhardt, A. A. Yakovenko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 9413.
- 13) Korotvička, I. Čisařová, J. Roithová, M. Kotorá, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4200.
- 14) G. D. Abrams, H. Ertl, P. Yates, *Org. Synth.*, **1968**, 48, 12. 1.
- 15) J. M. Blatchly, A. J. Boulton, J. F.W. McOmie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4930.
- 16) P. V. Ivchenko, I. E. Nifant'ev, L. Yu. Ustynyuk, V. A. Ezerskii, *Russ. Chem. Bull.*, **2009**, 5, 929.
- 17) K. M. Huntington, T. Yi, Y. Wei, D. Pei, *Biochemistry*, **2000**, 39, 4543.
- 18) J. K. Fawcett, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 87.
- 19) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, 25, 4196.
- 20) All calculations were performed using Gaussian 09, Revision D.01. M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- 21) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15259

第4章 総括

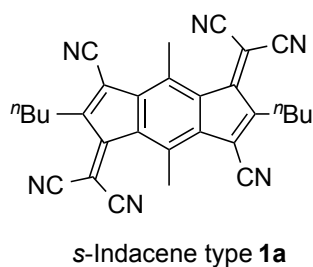
新規電子受容性分子の創成をテーマに、DCF 骨格が π 系に縮環した分子 **1a-3a** を合成した。得られたこれらの化合物は、電子スペクトル測定から狭い HOMO-LUMO ギャップを有する事が示唆され、特に **1a** および **2a** に関しては近赤外領域に吸収端を有していた。これらの結果は、 π 共役系に DCF 骨格が縮環する事で狭い HOMO-LUMO ギャップが発現することを示唆している。

加えて化合物 **1a-3a** は、CV 測定により高い電子受容能と多段階の酸化還元波を有する事が明らかとなった。この骨格は既存の電子受容性分子に比べ多数の電荷を保持する、および容易に還元されやすいという点で優れていた。

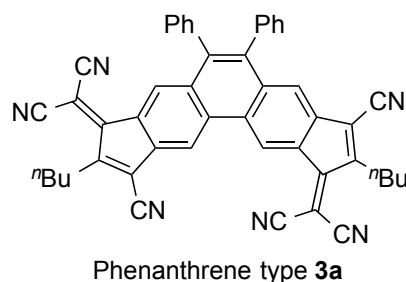
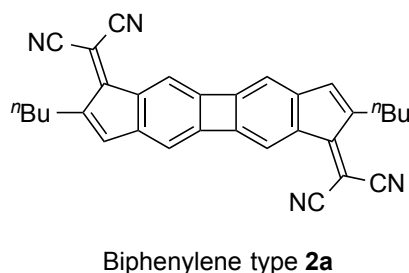
さらに電解還元、および化学的還元によって還元種における電子状態について調査し、**1a** に関してはジアニオン種の構造について詳細に調査する事ができた。

このような結果より、DCF 骨格を導入した π 系は、新たな電子受容性分子の骨格として優れた特性を発現することが明らかとなった。

Chapter 2



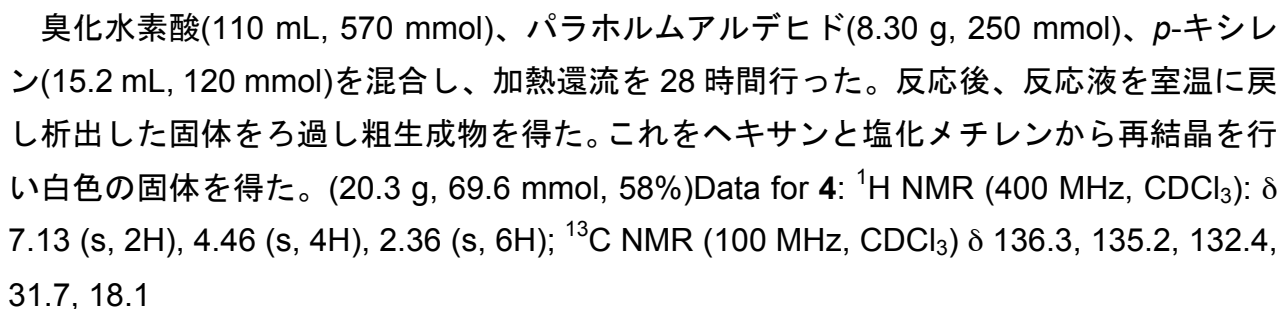
Chapter 3



第5章 実験項

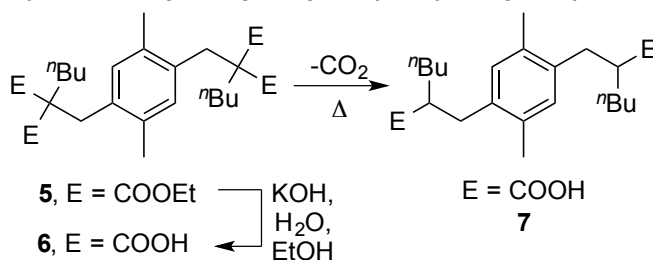
試薬、使用機器及び測定について使用した試薬及び溶媒は断りがない限り市販のものをそのまま用いた。 ^1H NMR 及び ^{13}C NMR の測定は Bruker AVANCE-II-400 (400 MHz for ^1H , 100 MHz for ^{13}C) および Bruker AVANCE-II-600 (600 MHz for ^1H , 150 MHz for ^{13}C) を用い、室温で測定をした。内部標準には SiMe_4 ($\delta_{\text{H}} = 0.00$) を用いた。赤外吸収スペクトル測定は日本分光(株)の Jasco FT/IR-610 を使用した。融点は Yanaco MICRO MELTING POINT APPARATUS を用いて測定した。紫外可視吸収スペクトル測定には、日本分光(株)の Jasco V-560 または島津製作所の UV-3600 Plus Spectrometer を使用した。質量分析には HITACHI の M-2500(EI) および Thermo Scientific, Exactive Plus Orbitrap Mass Spectrometer (ESI, APCI) を使用した。元素分析は Perkin Elmer PE 2400-II CHN/O analyzer を用いた。X線結晶構造解析は Bruker SMART AXIS APEX-II 解析装置を用いて SHELXS97 で初期構造を求めた後、SHELXL-97 で最適化を行った。

Synthesis of 4 (1,4-bis bromomethyl-2,5-dimethylbenzene)



80

Synthesis of 7 (2,2'(2,5-dimethyl-1,4-phenylene)bis (methylene)dihexanoic acid)

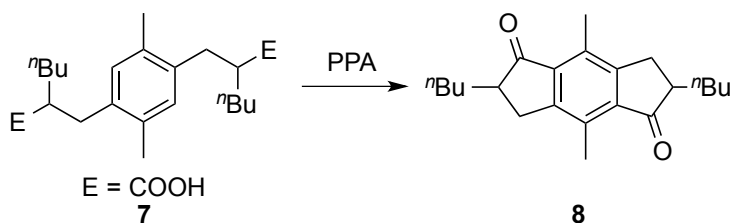


テトラエステル体 **5**(15.0 g, 27.0 mmol)と水酸化カリウム(50.0 g, 891 mmol)の水(11 mL)、エタノール(11 mL)混合溶液を溶解するまで撹拌した。反応後、氷水の中に反応溶液をあけて、濃塩酸を加えて pH=1 にし、白色の沈殿を析出させた。これをろ過し白色のテトラカルボン酸を得た。これを、そのまま 180°C に加熱し脱炭酸をさせ、目的物を白色固体として得た。(9.11 g, 25.1 mmol, 93%(2step))

Data for tetracarboxylic acid **6**: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 6.83 (s, 2H), 3.01 (s, 4H), 2.13 (s, 6H), 1.63-1.59 (m, 4H), 1.26-1.15 (m, 8H), 0.85 (t, 6H, $J = 6.8$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 173.0, 133.6, 133.1, 131.8, 57.4, 33.2, 31.2, 26.1, 22.5, 19.2, 13.8.

Data for dicarboxylic acid **7**: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 6.85 (s, 2H), 2.76-2.70 (m, 2H), 2.52-2.41 (m, 4H), 2.15 (s, 6H), 1.50-1.35 (m, 4H), 1.23-1.22 (m, 8H), 0.83-0.82 (t, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 176.5, 135.5, 132.7, 131.1, 45.7, 34.8, 31.6, 29.0, 22.0, 18.6, 13.8.

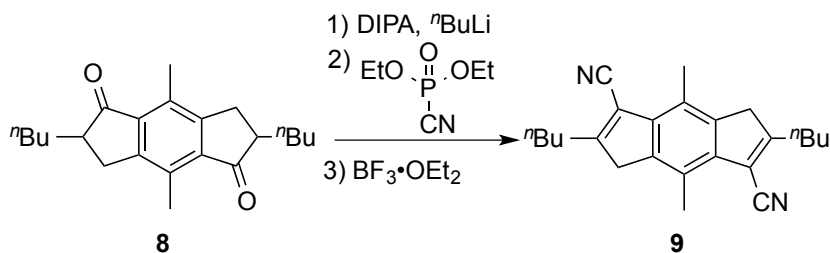
Synthesis of 8 (2,6-dibutyl-4,8-dimethyl-2,3,6,7 tetrahydro-sindacene-1,5-dione)



アルゴン雰囲気下、ポリリン酸(130 g)とジカルボン酸 **7**(5.00 g, 13.8 mmol)を混合し 80°C で 5 時間撹拌を行った。反応後、氷水に反応溶液をあけてクロロホルムで抽出を行った。有機層を水と飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた固体をカラムクロマトグラフィー(SiO_2 / CHCl_3)にて分離し、溶媒を留去して淡黄色の固体を得た。(3.62 g, 11.1 mmol, 80%)

Data for **8**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.26-3.18 (m, 2H), 2.68-2.59 (m, 4H), 2.59 (s, 6H), 2.00-1.93 (m, 2H), 1.51-1.33 (m, 10H), 0.96 (t, 6H, $J = 7.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 210.7, 152.6, 137.3, 132.7, 48.4, 31.4, 30.6, 29.5, 29.5, 22.7, 14.0, 12.9.

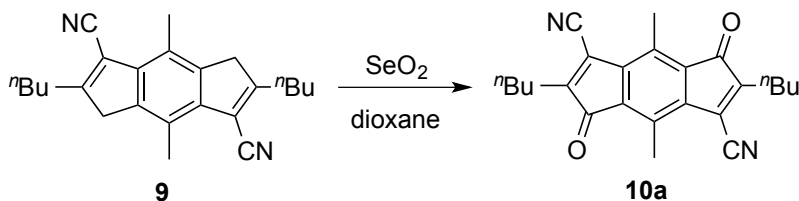
Synthesis of **9** (2,6-dibutyl-4,8-dimethyl-3,7-dihydro-s-indacene-1,5-dicarbonitrile)



アルゴン雰囲気下-78℃でジイソプロピルアミン(142 μL , 100 mmol)と THF(20 mL)を加え *n*-ブチルリチウム(1.64 M, 610 μL , 1.00 mmol)を加え、0℃まで昇温し十五分撹拌し LDA の THF 溶液を調整した。アルゴン雰囲気下、-10℃に冷却したジケトン体 **8**(1.63 g, 5.00 mmol)の THF(50 ml)溶液に LDA の THF 溶液を加え、そのまま 20 分撹拌した。その後、シアノホスホン酸ジエチル (1.65 mL, 11.0 mol)を加え、室温にもどして一時間撹拌した。再度-10℃まで冷却し、三フッ化ホウ素エーテル錯体(2.51 mL, 20.0 mmol)を加えて 10 分撹拌した。反応後、溶媒を留去し塩化メチレンと水を加えて抽出を行った。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して粗生成物を得た。これに酢酸エチルを加えて不溶性の部分を通り、この固体をさらに塩化メチレン/ヘキサンで再結晶することで白色固体を得た。(969 mg, 2.81 mmol, 56%)

Data for **9**: Mp 210-212 °C; MS (EI) m/z = 344 (M^+); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 3.44 (s, 4H), 2.78 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 2.62 (s, 6H), 1.66 (quint, 4H, J = 7.6 Hz), 1.42 (sext, 4H, J = 7.6 Hz), 0.97 (t, 6H, J = 7.6 Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 167.2, 140.2, 136.1, 123.8, 116.6, 111.3, 40.4, 31.4, 30.8, 22.5, 14.4, 13.8; IR (KBr) 2213cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$: C, 83.68, H, 8.19, N 8.13, Found: C, 83.44, H, 8.53, N, 8.34.

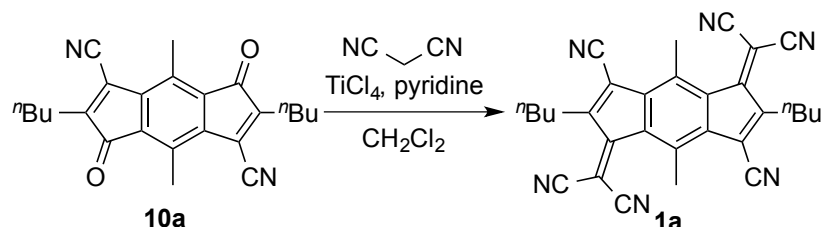
Synthesis of **10a** (2,6-dibutyl-4,8-dimethyl-3,7-dioxo-3,7-dihydro-s-indacene-1,5-dicarbonitrile)



ジシアノ体 **9**(172 mg, 500 μmol)、二酸化セレン(832 mg, 7.50 mmol)のジオキサン(10 mL)を 2 時間加熱還流、エーテル、水を加え抽出を行った。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させ溶媒を留去して、粗生成物を得た。これをカラムクロマトグラフィー($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)にて分離し、溶媒を留去して赤紫色固体を得た。(98 mg, 263 μmol , 53%) Data for **10a**: Mp 183-184 °C; MS (EI) m/z = 372 (M^+); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.77 (s, 6H), 2.54 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 1.59 (quint, 4H, J = 7.6 Hz), 1.40 (sext, 4H, J = 7.6 Hz), 0.96 (t, 6H, J = 7.6 Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 194.8, 152.1, 141.7, 130.9, 130.1, 123.1, 114.6, 30.5, 24.8, 22.7, 13.7, 11.7; IR (KBr) $2223, 1714\text{cm}^{-1}$; Anal.

Calcd for C₂₄H₂₄N₂O₂: C, 77.39, H, 6.49, N, 7.52, O, 8.59, Found: C, 77.17, H, 6.49, N, 7.48.

Synthesis of 1a (2,2'-(2,6-dibutyl-3,7-dicyano-4,8-dimethyl-s-indacene-1,5-diylidene)dimalononitrile)

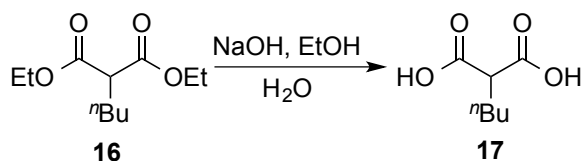


アルゴン雰囲気下、ジシアノジオン体 **10a**(60 mg, 161 μ mol)、マロノニトリル(64 mg, 966 μ mol)、ピリジン(155 μ L, 1.93 mmol)のジクロロメタン(10 mL)溶液を調整した。そこに四塩化チタン(106 μ L, 966 μ mol)をゆっくりくわえてから室温で四時間攪拌した。反応後、ジクロロメタンと水を加え抽出を行った。有機層を水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥させ溶媒を留去した。これをカラムクロマトグラフィー(SiO₂ /CH₂Cl₂)にて分離し、溶媒を留去して粗生成物を得た。その後、GPC で分離を行い暗緑色の固体を得た。(39.0 mg, 83.2 μ mol, 52%)

Data for **1a**: Mp. 234-235 °C; MS (EI) m/z = 468 (M^+); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 3.05 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 2.73 (s, 6H), 1.68 (quint, 4H, J = 7.6 Hz), 1.52 (sext, 4H, J = 7.6 Hz), 1.00 (t, 6H, J = 7.6 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 163.5, 156.3, 138.5, 137.7, 130.9, 119.1, 112.5, 111.6, 86.3, 31.9, 28.2, 22.5, 20.6, 13.6; IR (KBr) 2224 cm⁻¹; Anal. Calcd for :C, 76.90, H, 5.16, N, 17.94, Found: C, 76.85, H, 5.30, N, 18.31.

第三章

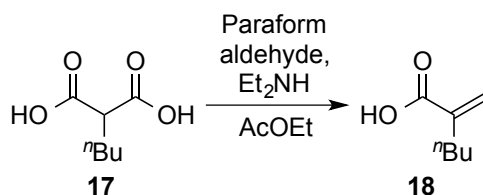
Synthesis of 17 (2-butylmalonic acid)



ブチルマロン酸ジエチル **16**(22.0 mL, 100 mmol)と水酸化ナトリウム(18.4 g, 460 mmol)のエタノール(100 mL)、水(300 mL)混合溶液を室温で一日攪拌した。これをエーテルで抽出した後、有機層を捨て塩酸を加えて pH=1 にした。再びエーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後溶媒を留去し白色固体の目的物を得た。(16.0 g, 100 mmol, quant.)

Data for **17**: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 12.6 (s, br, 2H), 3.18 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz), 1.69 (q, 2H, $J = 7.6$ Hz), 1.31-1.19 (m, 4H), 0.85 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 170.9, 51.6, 29.1, 28.1, 21.9, 13.8.

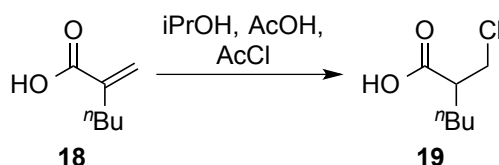
Synthesis of 18 (2-methylenehexanoic acid)



0°C に氷冷したジカルボン酸 **17**(15.0 g, 94 mmol)の酢酸エチル(240 mL)溶液に対してジエチルアミン(11.0 mL, 108 mmol)を滴下した後、室温に戻し、パラホルムアルデヒド(3.95 g, 132 mmol)を加え、加熱還流を 2 時間行った。その後、反応溶液を氷冷し、濃塩酸によって pH=1 にした。エーテルで抽出し硫酸ナトリウムで乾燥を行って透明なオイルとして目的物を得た。(11.5 g, 89.7 mmol, 96%)

Data for **18**: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 12.4 (s, br, 1H), 6.00 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 2.04 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 1.42-1.35 (m, 2H), 1.28 (sext, 2H, $J = 6.8$ Hz), 0.87 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 172.6, 140.2, 126.8, 31.1, 30.5, 22.3, 13.9.

Synthesis of 19 (2-(chloromethyl)hexanoic acid)

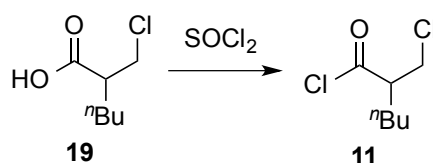


0 °C に氷冷した、アクリル酸 **18**(5.00 g, 39.0 mmol)とイソプロピルアルコール(27.0 mL, 351 mmol)の溶液に対し、一時間かけて塩化アセチル(25.0 mL, 351 mmol)と酢酸(1.5 mL)

の溶液を滴下した。室温下で 4 日間攪拌した後、反応溶液を氷に空けエーテルで抽出を行った。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去し組成生物のオイルを得た。組成生物を減圧蒸留し、120 °C/ 10 mmHg の留分をとる事で目的物を透明なオイルとして得た。(3.41 g, 20.7 mmol, 53%)

Data for **19**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.74 (dd, $J = 7.9$ and 10.9 Hz, 1H), 3.64 (dd, $J = 5.2$ and 10.9 Hz, 1H), 2.76-2.82 (m, 1H), 1.61-1.79 (m, 2H), 1.30-1.39 (m, 4H), 0.90-0.93 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 178.4, 47.8, 44.0, 29.5, 28.9, 22.4, 13.8; IR (KBr): 3043, 2960, 1713, 1446, 1245, 941, 734, 637, 542 cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd. for $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}_2\text{Cl}]^-$ 127.0754, found 127.0752.

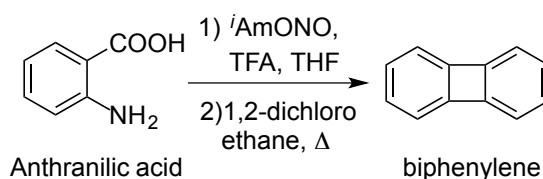
Synthesis of **11** (2-(chloromethyl)hexanoyl chloride)



カルボン酸 **19**(3.00 g, 18.0 mmol)に塩化チオニル(5.35 mL, 45.0 mmol)を加えて室温で 20 時間攪拌した後、過剰の塩化チオニルを留去し透明なオイルとして目的物を得た。(3.18 g, 17.4 mmol, 97%)

Data for **11**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.78 (dd, $J = 7.84$ and 11.4 Hz, 1H), 3.70 (dd, $J = 5.0$ and 11.4 Hz, 1H), 3.13-3.20 (m, 1H), 1.66-1.91 (m, 2H), 1.32-1.40 (m, 4H), 0.91-0.94 (m, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 174.2, 59.0, 43.1, 29.4, 28.4, 22.3, 13.7; IR (KBr): 2960, 2864, 1797, 1467, 1382, 1292, 1211, 1179, 1106, 1014, 911, 858, 804, 731, 667, 643, 564, 506 cm^{-1} .

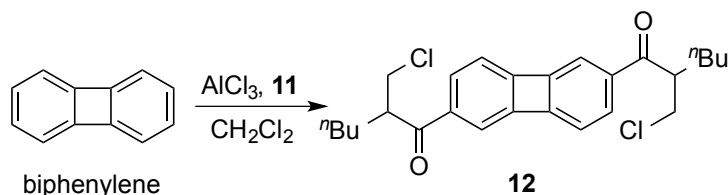
Synthesis of biphenylene



アントラニル酸(6.85 g, 50.0 mmol)およびトリフルオロ酢酸(2 drop)の THF 溶液を氷浴で冷却しながら亜硝酸イソアミル(11.1 mL, 82.5 mmol)を滴下した。その後溶液の温度を 18-25 °C に保ちつつ 1 時間攪拌した。反応溶液を 10 °C に冷却し、析出てきた固体が乾枯しないようにしながら濾過しジクロロエタンを用い洗浄した。得られた固体を 1,2-ジクロロエタンを用いてブフナー漏斗から流し落とし懸濁液とした。この懸濁液を予め加熱還流した 1,2-ジクロロエタンに少量ずつ加えた。得られた溶液を留去し、カラムクロマトグラフィー(SiO_2/Hex)を用いて精製し淡黄色の固体を得た。(1.37 g, 9.00 mmol, 18%)
Data for biphenylene: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.76-6.71 (m, 4H), 6.65-6.60 (m,

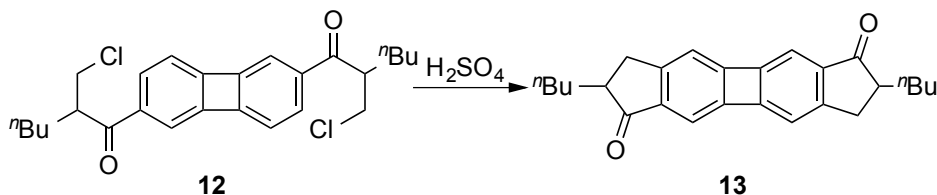
4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 151.4, 128.2, 117.4.

Synthesis of **12** (1,1'-(biphenylene-2,6-diyl)bis(2-(chloromethyl)hexan-1-one))



アルゴン雰囲気下、ビフェニレン(824 mg, 5.42 mmol)のジクロロメタン溶液(75 mL)に塩化アルミニウム(3.47 g, 18.9 mmol)、酸塩化物 **11**(2.17 g, 16.3 mmol)を加え室温で一日攪拌した。氷の中に反応溶液を加えクエンチした後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を留去し組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)で精製し粘稠な茶色オイルとして目的物を得た。(1.67 g, 3.75 mmol, 69%) Data for **12**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (dd, J = 1.2 and 7.4 Hz, 2H), 7.35 (s, 2H), 6.88 (dd, J = 0.8 and 7.3 Hz, 2H), 3.87 (dd, J = 8.2 and 10.2 Hz, 2H), 3.65-3.71 (m, 2H), 3.61 (dd, J = 5.2 and 10.2 Hz, 2H), 1.71-1.80 (m, 2H), 1.54-1.63 (m, 2H), 1.21-1.35 (m, 8H), 0.86 (t, J = 7.1 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 200.1, 155.5, 150.2, 138.0, 132.5, 117.9, 117.4, 48.5, 44.7, 31.2, 29.0, 22.7, 13.8; IR (KBr): 2957, 2859, 1673, 1589, 1445, 1393, 1274, 1188, 1116, 1062, 941, 905, 843, 732, 670, 497, 413 cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 445.1696, found 445.1700.

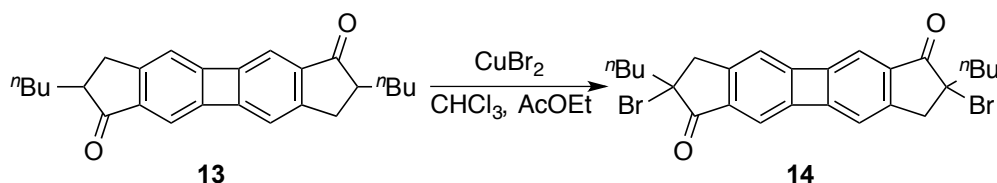
Synthesis of **13** (2,7-dibutyl-2,3,7,8-tetrahydrodicyclopenta[*b,h*]biphenylene-1,6-dione)



ジアシル体 **12**(1.39 g, 3.13 mmol)に濃硫酸(70 mL)を加え一時間 80 $^\circ\text{C}$ で加熱した後、反応溶液を氷水に空けてクエンチした。有機物をジクロロメタンで抽出し、集めた有機層を塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を留去する事で組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)で精製し、再結晶(CH_2Cl_2 -Hex)を行う事で淡黄色固体として目的物を得た。(608 mg, 1.63 mmol, 52%) Data for **13**: Mp = 226-227 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.06 (s, 2H), 6.87 (s, 2H), 3.16 (dd, J = 7.2 and 17.7 Hz, 2H), 2.57-2.68 (m, 4H), 1.89-1.95 (m, 2H), 1.30-1.48 (m, 10H), 0.92 (t, J = 7.1 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 207.3, 160.4, 157.0, 147.9, 137.3, 116.6, 113.3, 47.0, 33.9, 31.3, 29.5, 22.7, 14.0; Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_2$: C, 83.83, H, 7.58, O, 8.59, Found: C, 83.95, H, 7.47; IR (KBr): 2955, 2929, 2860, 1699, 1590, 1464, 1435, 1300, 1212, 1199, 1176, 1146,

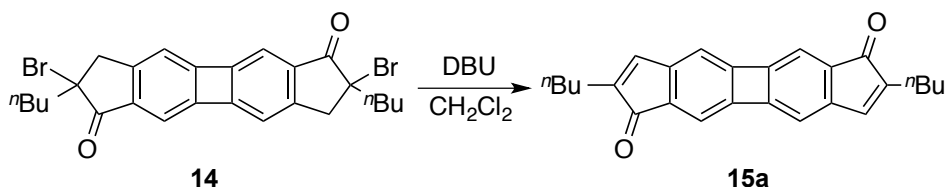
1045, 980, 898, 864, 775, 733, 650, 602, 569, 439, 420 cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 373.2162, found 373.2159.

Synthesis of **14** (2,7-dibromo-2,7-dibutyl-2,3,7,8-tetrahydrodicyclopenta[*b,h*]biphenylene-1,6-dione)



ジケトン体 **13** (50 mg, 134 μmol) のクロロホルム-酢酸エチル(1:1)混合溶液(20 mL)に対し CuBr_2 (120 mg, 537 μmol) を加え、加熱還流をしながら一時間攪拌した。反応後、セライト濾過し溶媒を留去することで組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製し、黄色固体として目的物を得た。(49 mg, 92.4 μmol , 69%) Data for **14**: Mp = 192-193 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.19 (d, J = 0.6 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 0.6 Hz, 2H), 3.34-3.55 (m, 4H), 2.17-2.25 (m, 2H), 1.87-1.94 (m, 2H), 1.50-1.60 (m, 4H), 1.27-1.44 (m, 6H), 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 198.9, 158.0, 156.5, 148.5, 134.0, 116.5, 114.8, 63.7, 44.6, 38.7, 28.0, 22.7, 13.9; Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2$: C, 58.89, H, 4.94, Br, 30.14, O, 6.03, Found: C, 59.12, H, 4.88. IR (KBr): 2954, 2870, 1704, 1589, 1439, 1308, 1206, 1156, 1051, 961, 867, 728, 677, 506, 420 cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 531.0352, found. 531.0355.

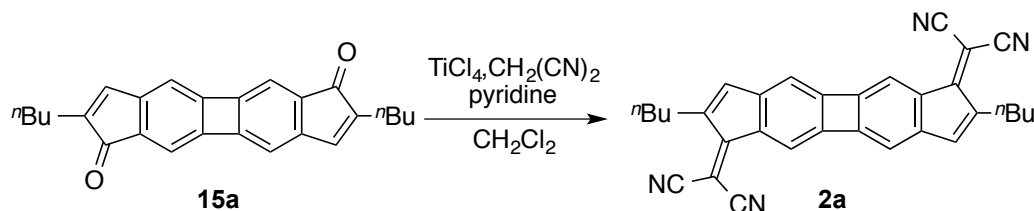
Synthesis of **15a** (2,7-dibutylidicyclopenta[*b,h*]biphenylene-1,6-dione)



α -ブromo体 **14** (500 mg, 947 μmol) のジクロロメタン溶液(100 mL)に対し DBU(1.41 mL, 9.47 mmol)を加え、室温で一時間攪拌した。反応混合物に水を加え、ジクロロメタンで抽出を行った。有機層を食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥させた後溶媒を留去し組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製し、黄色固体として目的物を得た。(348 mg, 9.44 μmol , quant.) Data for **15a**: Mp 203-204 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.890-6.889 (m, 2H), 6.71 (s, 2H), 6.42 (d, J = 0.92 Hz, 2H), 2.20-2.25 (m, 4H), 1.46-1.53 (m, 4H), 1.36 (sext, 4H, J = 7.6 Hz), 0.92 (t, 6H, J = 7.2 Hz); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 197.8, 157.2, 149.6, 148.0, 140.3, 139.3, 128.8, 112.4, 112.1, 30.1, 24.3, 22.4, 13.8; Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 84.75, H, 6.57, O, 8.68, Found: C, 84.46, H, 6.56; IR (KBr): 3080, 2952, 2924, 2871, 1701, 1553, 1464, 1441, 1370, 1292, 1272, 1228, 1216, 1125, 1098, 1019, 978, 928, 902, 875, 795, 748, 716, 684, 668 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd.

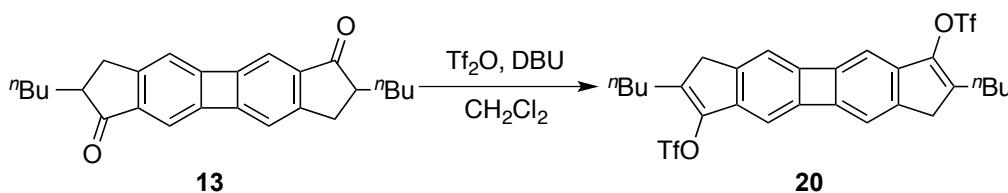
for C₂₆H₂₄O₂ [M⁺] 368.1771, found. 368.1767.

Synthesis of **2a** (2,2'-(2,7-dibutyldicyclopenta[*b,h*]biphenylene-1,6-diylidene)dimalononitrile)



α,β -不飽和ケトン体 **15a** (150 mg, 407 μ mol)、マロノニトリル (161 mg, 2.44 mmol) のジクロロメタン溶液 (100 mL) に対しピリジン (393 μ L, 4.88 mmol)、四塩化チタン (268 μ L, 2.44 mmol) を加え、室温で一時間攪拌した。反応混合物に水を加え、ジクロロメタンで抽出を行った。有機層を食塩水で洗浄し硫酸ナトリウムで乾燥させた後溶媒を留去し組成生物を得た。これをソックスレー抽出し、得られた固体をカラムクロマトグラフィー (SiO₂/CH₂Cl₂) で精製することで緑色固体として目的物を得た。 (96 mg, 207 μ mol, 51%)
Data for **2a**: Mp >300 °C (dec.); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 (s, 2H), 6.556-6.558 (m, 4H), 2.62-2.66 (m, 4H), 1.59 (quint, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.43 (sext, *J* = 7.2 Hz, 4H), 0.97 (t, 6H, *J* = 7.6 Hz). Low solubility of the compound hampered a measurement of ¹³C NMR. IR (KBr): 3102, 2957, 2928, 2860, 2225, 2214, 1557, 1531, 1465, 1444, 1420, 1289, 1268, 1224, 1146, 1127, 1025, 934, 882, 856, 709, 679 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd. for C₃₂H₂₄N₄ [M]⁺ 464.1995, found. 464.1996.

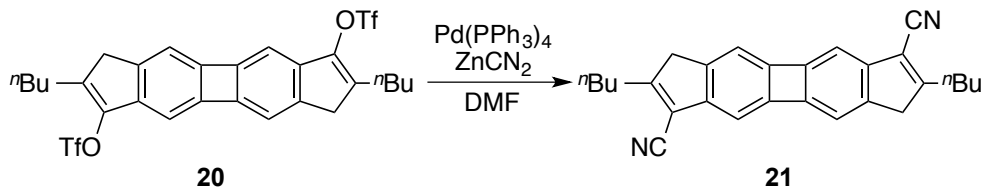
Synthesis of **20** (2,7-dibutyl-3,8-dihydrodicyclopenta[*b,h*]biphenylene-1,6-diylbis(trifluoromethane sulfonate))



ジケトン体 **13** (140 mg, 376 μ mol) のジクロロメタン溶液 (25 mL) に対し DBU (168 mL, 1.13 mmol) 及び Tf₂O (245 mL, 1.50 mmol) を加え、室温で一時間攪拌した。反応混合物に水を加え、ジクロロメタンで抽出を行った。有機層を食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥させた後溶媒を留去し組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー (SiO₂/CH₂Cl₂) で精製し、黄色固体として目的物を得た。 (239 mg, 375 μ mol, quant)
Data for **20**: Mp = 162-163 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.68 (s, 2H), 6.61 (s, 2H), 3.29 (s, 4H), 2.48 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.53 (quint, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.38 (sext, *J* = 7.5 Hz, 4H), 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 149.6, 148.2, 141.8, 140.2, 137.1, 136.3, 118.6 (q, *J*_{CF} = 318.0 Hz), 114.4, 108.0, 37.9, 30.9, 26.4, 22.6, 13.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -68.7; Anal. Calcd for C₂₈H₂₆F₆O₆S₂: C, 52.83, H, 4.12, O, 15.08, F, 17.91,

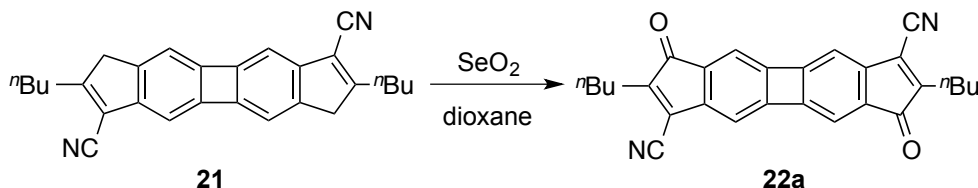
S, 10.07, Found: C, 52.43, H, 3.94; IR (KBr): 2933, 1635, 1419, 1320, 1205, 1136, 1056, 991, 847, 741, 646, 616, 583, 493, 423 cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 635.099, found. 635.102.

Synthesis of **21** (2,7-dibutyl-3,8-dihydrodicyclopenta[*b,h*]biphenylene-1,6-dicarbonitrile)



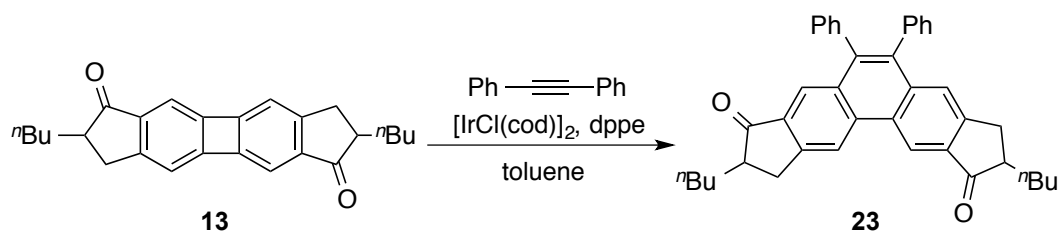
アルゴン雰囲気下 OTf 体 **20** (200 mg, 314 μmol)、シアン化亜鉛(147 mg, 1.26 mmol)およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(36 mg, 31.4 μmol)の DMF(15 mL)溶液を 120 $^{\circ}\text{C}$ 一時間撹拌した。反応溶液に水を加えジクロロメタンで抽出した後、食塩水、硫酸マグネシウムで乾燥を行い溶媒留去によって組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)で精製し、淡黄色固体として目的物を得た。(73 mg, 187 μmol , 60%) Data for **21**: MS (ESI) m/z = 389 ($[\text{M}-\text{H}]^-$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.76 (d, 2H, J = 0.8 Hz), 6.71 (d, 2H, J = 0.8 Hz), 3.42 (s, 4H), 2.70 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 1.65-1.57 (m, 4H), 1.39 (sext, 4H, J = 7.6 Hz), 0.96 (t, 6H, J = 7.2 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.1, 149.8, 148.3, 141.1, 140.4, 114.5, 114.1, 112.1, 109.9, 42.2, 31.4, 30.6, 22.5, 13.7. IR (KBr): 2219 cm^{-1} HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$) 389.2012, found. 389.2024.

Synthesis of **22a** (2,7-dibutyl-3,8-dioxo-3,8-dihydrodicyclopenta[*b,h*]biphenylene-1,6-dicarbonitrile)



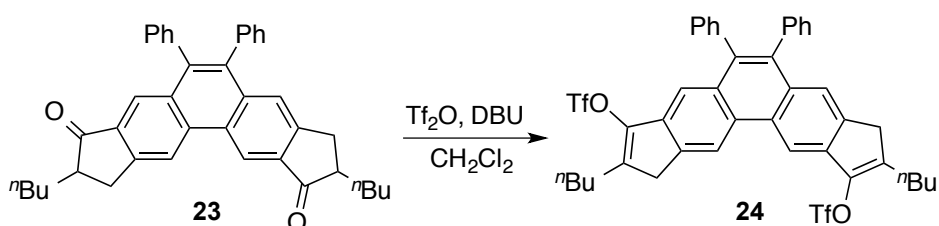
ジシアノ体 **21** (28 mg, 72.0 μmol)と二酸化セレン(119 mg, 1.08 mmol)のジオキサン(15 mL)溶液を一時間加熱還流し水を加えてジクロロメタンで抽出を行った。有機層を食塩水と硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去し組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)で精製し茶色固体として目的物を得た。(9 mg, 21.5 μmol , 30%) Data for **22a**: Mp > 300 $^{\circ}\text{C}$ (dec.); MS (ESI) m/z = 417 ($[\text{M}-\text{H}]^-$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.87 (d, 2H, J = 0.4 Hz), 6.74 (s, 2H), 2.51 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 1.64-1.59 (m, 4H), 1.39 (sext, 4H, J = 7.6 Hz), 0.95 (t, 6H, J = 7.2 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 193.4, 157.8, 149.9, 149.3, 145.6, 127.5, 123.6, 113.6, 112.7, 111.6, 30.4, 25.1, 22.6, 13.6. IR (KBr): 2218 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$) 417.1598, found. 417.1604.

Synthesis of 23(2,9-dibutyl-5,6-diphenyl-2,3,9,10-tetrahydrodicyclopenta[*b,h*]phenanthrene-1,8-dione)



アルゴン雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (72 mg, 107 μmol)と dppe (86 mg, 215 μmol)のトルエン溶液を室温で5分攪拌した後、ジオン体 **13**(200 mg, 537 μmol)とジフェニルアセチレン (383 mg, 2.15 mmol)を加え4.5時間加熱還流を行った。反応溶液から溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)および再結晶を用いて精製する事で淡黄色の固体として生成物を得た。(222 mg, 403 μmol , 75%) Data for **23**: Mp = 204-205 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 9.24 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.19-7.29 (m, 6H), 7.09-7.15 (m, 4H), 3.60 (dd, J = 8.2 and 17.2 Hz, 1H), 3.39 (dd, J = 8.3 and 17.4 Hz, 1H), 3.09 (dd, J = 4.2 and 17.4 Hz, 1H), 2.90 (dd, J = 4.4 and 1.75 Hz, 1H), 2.76-2.82 (m, 2H), 1.96-2.04 (m, 2H), 1.34-1.52 (m, 10H), 0.90-0.94 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 209.2, 208.8, 150.3, 149.7, 141.1, 138.8, 138.3, 137.8, 137.2, 135.8, 135.3, 134.6, 131.3, 130.8, 130.5, 128.9, 127.83, 127.81, 127.0, 126.8, 125.1, 124.1, 120.2, 119.4, 48.2, 48.1, 32.7, 31.32, 31.25, 29.5, 22.7, 22.6, 13.93, 13.91. IR (KBr): 3057, 2927, 2855, 1711, 1614, 1492, 1432, 1379, 1329, 1280, 1226, 1177, 1091, 895, 698, 419 cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 551.2945, found. 551.2947.

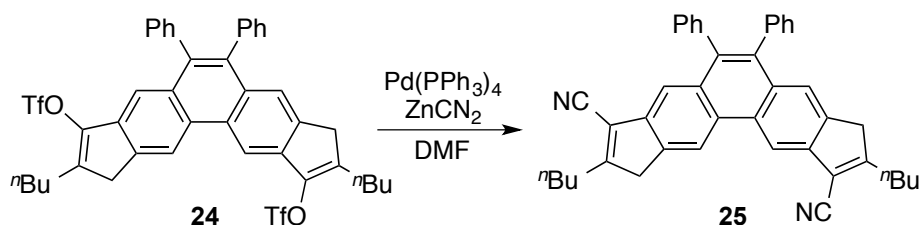
Synthesis of 24 (2,9-dibutyl-5,6-diphenyl-3,10-dihydrodicyclopenta[*b,h*]phenanthrene-1,8-diyl bis(trifluoromethanesulfonate))



ジケトン体 **23**(222 mg, 403 μmol)のジクロロメタン溶液(25 mL)に対し DBU (180 μL , 1.21 mmol)及び Tf_2O (245 μL , 1.50 mmol)を加え、室温で一時間攪拌した。反応混合物に水を加え、ジクロロメタンで抽出を行った。有機層を食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥させた後溶媒を留去し組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)で精製し、淡黄色固体として目的物を得た。(280 mg, 344 μmol , 85%). Data for **24**: Mp = 217-218 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.78 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 7.54 (s,

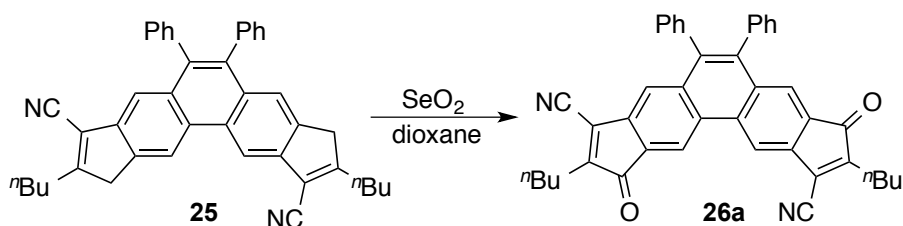
1H), 7.39 (s, 1H), 7.20-7.29 (m, 6H), 7.12-7.18 (m, 4H), 3.70 (s, 2H), 3.46 (s, 2H), 2.58-2.62 (m, 4H), 1.57-1.63 (m, 4H), 1.36-1.47 (m, 4H), 0.93-0.98 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 142.14, 142.06, 139.8, 139.51, 139.47, 139.37, 137.6, 137.3, 137.1, 137.0, 136.29, 136.26, 131.4, 131.0, 130.9, 130.4, 129.4, 128.5, 127.7, 127.6, 126.57, 126.55, 123.1, 118.8 (q, $J_{\text{CF}} = 318.1$ Hz), 118.4 (q, $J_{\text{CF}} = 318.5$ Hz), 117.9, 116.0, 110.8, 37.0, 36.8, 30.6, 27.0, 26.8, 22.6, 13.8, 13.7; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -68.7, -68.4; Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$: C, 61.91, H, 4.45, O, 11.78, F, 13.99, S, 7.87, Found: C, 61.61, H, 4.62; IR (KBr): 2959, 2863, 1647, 1420, 1333, 1205, 1140, 1101, 1020, 853, 750, 698, 651, 607, 575, 500, 412 cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 815.1930, found. 815.1928.

Synthesis of **25** (2,9-dibutyl-5,6-diphenyl-3,10-dihydrodicyclopenta[*b,h*]phenanthrene-1,8-dicarbonitrile)



アルゴン雰囲気下 OTf 体 **24** (156 mg, 191 μmol)、シアン化亜鉛 (90 mg, 766 μmol) および テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (22 mg, 19.1 μmol) の DMF (15 mL) 溶液を 120 $^{\circ}\text{C}$ 一時間撹拌した。反応溶液に水を加えジクロロメタンで抽出した後、食塩水、硫酸マグネシウムで乾燥を行い溶媒留去によって組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製し、淡黄色固体として目的物を得た。 (79 mg, 139 μmol , 72%) Data for **25**: Mp = 267-268 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.92 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 7.56 (s, 1H) 7.55 (s, 1H), 7.28-7.18 (m, 6H), 7.15-7.12 (m, 4H), 3.83 (s, 2H), 3.60 (s, 2H), 2.83-2.81 (m, 4H), 1.66-1.72 (m, 4H), 1.47-1.43 (m, 4H), 1.00-0.96 (m, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 167.8, 140.1, 139.9, 139.8, 139.2, 138.9, 138.7, 137.6, 137.2, 131.5, 131.0, 130.9, 130.5, 128.6, 127.8, 127.7, 126.9, 126.5, 122.9, 118.00, 117.97, 114.4, 112.8, 112.3, 112.1, 41.2, 41.1, 31.2, 31.12, 31.05, 31.01, 22.53, 22.50, 13.75; IR (KBr): 2930, 2224, 1586, 1467, 1382, 755, 707 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2$ $[\text{M}]^+$ 568.2873, found 568.2872.

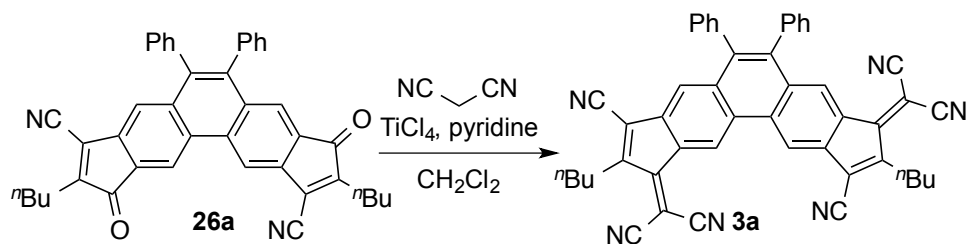
Synthesis of **26a** (2,9-dibutyl-3,10-dioxo-5,6-diphenyl-3,10-dihydrodicyclopenta[*b,h*]phenanthrene-1,8-dicarbonitrile)



ジシアノ体 **25** (79 mg, 139 μmol) と二酸化セレン (231 mg, 2.08 mmol) のジオキサン (15 mL) 溶液を一時間加熱還流し水を加えてジクロロメタンで抽出を行った。有機層を食塩水と硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去し組成生物を得た。これをカラムクロマトグラフィー ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製し橙赤色固体として目的物を得た。 (42 mg, 70.4 μmol , 51%) Data for **26a**: Mp > 300 °C (dec.); MS (ESI) m/z = 596 (M^+); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.90 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.25-7.27 (m, 6H), 7.04-7.09 (m, 4H), 2.59-2.64 (m, 4H), 1.70-1.62 (m, 4H), 1.38-1.47 (m, 4H), 0.94-0.98 (m, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 193.23, 193.19, 154.8, 154.5, 143.3, 140.2, 137.7, 137.5, 137.44, 137.39, 137.3, 135.2, 132.7, 130.5, 130.4, 130.3, 128.2, 128.1, 127.8, 127.7, 127.6, 126.2, 126.1, 125.6, 120.7, 120.1, 114.9, 113.0, 112.7, 30.31, 30.29, 25.3, 23.0, 22.7, 22.6, 13.7; IR (KBr): 3062, 2960, 2931, 2873, 2224, 1715, 1628, 1589, 1494, 1466, 1441, 1417, 1383, 1358, 1332, 1299, 1231, 1179, 1135, 1100, 1073, 1031, 998, 968, 938, 901, 872, 778, 759, 701, 653, 619, 568, 523 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (M^+) 596.2458, found. 596.2465.

Synthesis of **3a**

(2,2'-(2,9-dibutyl-3,10-dicyano-5,6-diphenyldicyclopenta[*b,h*]phenanthrene-1,8-diylidene)dimalononitrile)



ジオン体 **26a** (76 mg, 127 μmol)、マロノニトリル (51 mg, 764 μmol) のジクロロメタン溶液 (20 mL) に対しピリジン (122 μL , 764 μmol)、四塩化チタン (84 μL , 764 μmol) を加え、室温で一時間攪拌した。反応混合物に水を加え、ジクロロメタンで抽出を行った。有機層を食塩水で洗浄し硫酸ナトリウムで乾燥させた後溶媒を留去し組成生物を得た。これをソックスレー抽出し、得られた固体をカラムクロマトグラフィー ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) で精製することで暗赤色固体として目的物を得た (50 mg, 72.2 μmol , 57%)。Data for **3a**: Mp =

266-267 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.75 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.45 (s, 1H) 7.42 (s, 1H), 7.27-7.31 (m, 6H), 7.07-7.11 (m, 4H), 3.01-3.05 (m, 4H), 1.63-1.73 (m, 4H), 1.47-1.57 (m, 4H), 1.02-0.97 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 159.6, 159.5, 155.2, 154.7, 144.0, 140.8, 137.2, 136.9, 136.8, 136.6, 133.9, 132.9, 130.4, 130.3, 130.0, 129.9, 129.7, 128.7, 128.4, 128.3, 128.0, 127.9, 123.8, 123.6, 123.5, 121.2, 115.7, 113.5, 112.4, 112.34, 112.28, 112.0, 111.9, 81.3, 81.1, 32.1, 28.0, 22.44, 22.39, 13.7; Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_6$: C, 83.21, H, 4.66, N, 12.13, Found: C, 83.39, H, 4.65, N, 12.15; IR (KBr): 2959, 2873, 2225, 1620, 1560, 1460, 1366, 1153, 902, 762, 702, cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_6(\text{M}^+)$ 692.2683, found 692.2698.

【付録】 **1b** の還元種の TD-DFT 計算結果

(a) Simulated electronic spectra of **1b⁻** from TD-DFT calculation

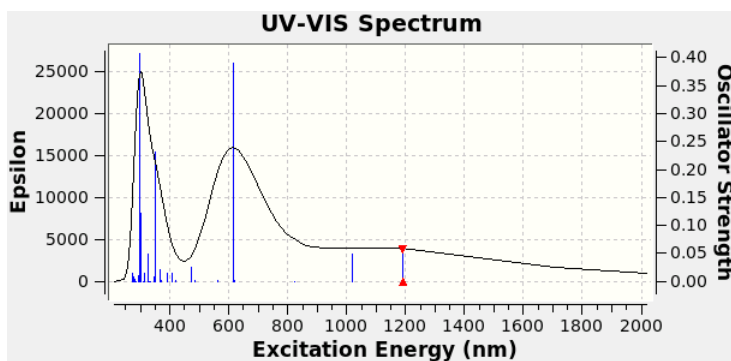
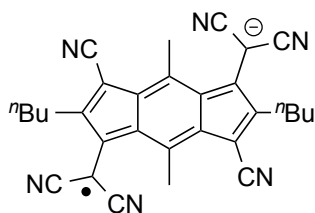


Table 1. Selected electronic transition for **1b⁻**.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature (selected)	
S_1	1189 nm (0.0565)	100A ->101A	0.82977
		98B ->100B	-0.25025
		99B ->101B	-0.44823
S_2	1020 nm (0.0482)	100A ->101A	-0.4319
		98B ->100B	0.28407
		99B ->100B	0.84248
S_3	615 nm (0.3900)	97A ->101A	-0.28189
		100A ->101A	0.34176
		97B ->101B	0.14774
S_4	352 nm (0.2320)	98B ->100B	0.86502
		97A ->101A	0.62673
		97B ->101B	0.63851
S_5	300 nm (0.1215)	100A ->107A	0.51455
		95B ->101B	0.40204
		99B ->102B	-0.40809
S_6	298 nm (0.4072)	95A ->101A	-0.36363
		100A ->107A	0.73085

(b) Simulated electronic spectra of **1b²⁻** from TD-DFT calculation

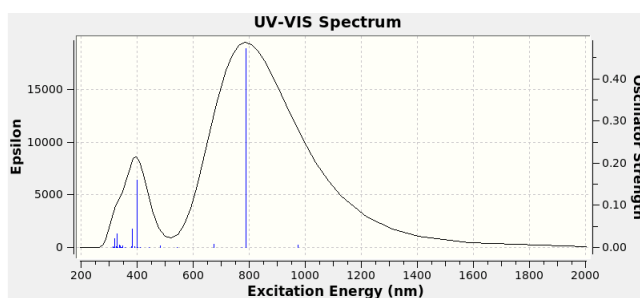
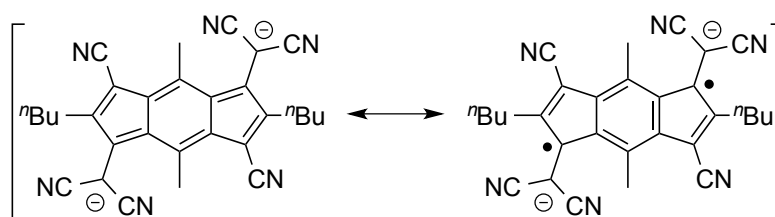


Table 2. Selected electronic transition for **1b²⁻**.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature (selected)	
S_1	788 nm (0.4720)	100A ->101A	0.72124
		100B ->101B	-0.72124
S_2	401 nm (0.1600)	97A ->101A	0.56338
		97B ->101B	-0.56338
		96A ->101A	0.34485
		96B ->101B	-0.34485
S_3	383 nm (0.0441)	96A ->101A	0.58004
		97A ->101A	-0.37428
		96B ->101B	-0.58004
		97B ->101B	0.37428

(c) Simulated electronic spectra of **1b³⁻** from TD-DFT calculation

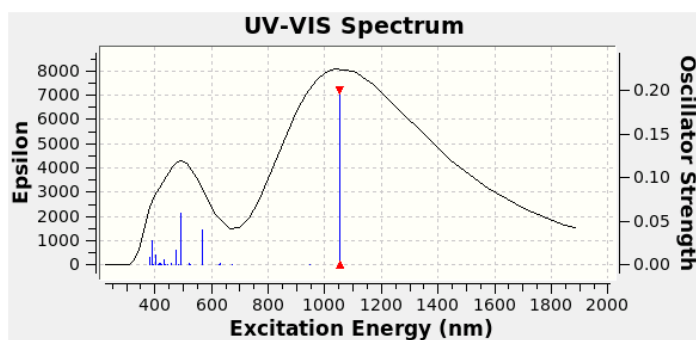
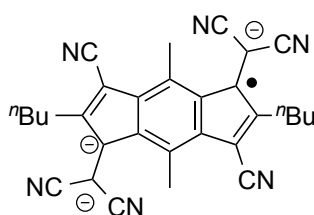


Table 3. Selected electronic transition for **1b³⁻**.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature (selected)	
S ₁	1054 nm (0.2005)	98B ->101B	0.26935
		99B ->101B	0.96019
S ₂	566 nm (0.0399)	101A ->106A	-0.15108
		101A ->110A	0.24584
		97B ->101B	0.93425
S ₃	490 nm (0.0586)	101A ->105A	0.68787
		101A ->106A	0.36363
		101A ->110A	-0.39946

(d) Simulated electronic spectra of **1b⁴⁻** from TD-DFT calculation

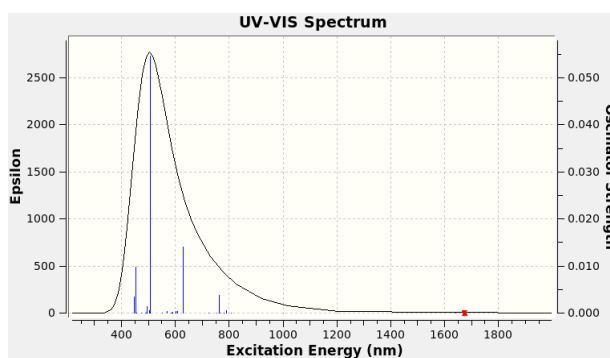
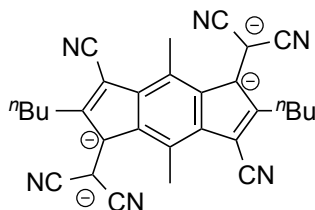


Table 4. Selected electronic transition for **1b⁴⁻**.

State	Excitation energies (Oscillator strengths)	Nature (selected)	
S_1	762 nm (0.0037)	100 ->103	0.70416
		97 ->102	-0.40492
S_2	628 nm (0.0140)	98 ->102	-0.26542
		99 ->103	0.50935
S_3	506 nm (0.0547)	100 ->105	0.70350
		97 ->106	-0.16814
		97 ->108	0.31358
S_4	454 nm (0.0098)	98 ->106	-0.10213
		98 ->108	0.18052
		99 ->104	0.55102
		99 ->110	-0.10636

【論文目録】

1. Synthesis and Electronic Structure of Dicyanofulvene-Fused Electron Accepting Molecule Based on a 1,5-Dihydro - s - Indacene Framework Yasutaka Endo, Masashi Hasegawa*, Tamami Matsui, Hajime Yagi, Shojun Hino, Yasuhiro Mazaki*, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5608.

doi.org/10.1021/ol502675n

2. π -Extended Dimeric Dicyanofulvene: A New Class of Electron-accepting Molecule Yasutaka Endo, Masashi Hasegawa,* and Yasuhiro Mazaki*, *Chem. Lett.* **2016**, *in press*.

[doi:10.1246/cl.151099](https://doi.org/10.1246/cl.151099)

【謝辞】

本研究を行うにあたり、その機会と研究場所を与えていただき、また研究室内での助言を数多く与えてくださった真崎康博教授に厚く御礼申し上げます。

また、研究を行うにあたって、数多くのアドバイスをくださった土屋敬広准教授に心から感謝申し上げます。

本研究を行うに際して、実験操作、測定操作のアドバイスや研究環境を整えてくださった長谷川真土講師に心から感謝申し上げます。

本研究における様々なマスペクトルを測定していただき色々と苦勞をかけました 犬井洋講師、吉田純助教、上田卓典助教、神谷昌広助教に深く感謝いたします。

分光電気化学測定の際に分光器を貸していただいた松沢英世准教授、稲田妙子講師に深く感謝いたします。

本研究において光電子分光を測定していただきました日野照純教授、八木創助教、松井珠美様に深く感謝いたします。

同研究室で六年間の間に関わった先輩、同輩、後輩すべての皆様に深く感謝します。最後に、生活や勉学のための環境を支えてくださった両親の遠藤保、遠藤昌枝、妹の遠藤里美、祖父母の遠藤三郎、遠藤貴美子ほか多くの親戚の皆様に深く感謝します。