

ジシアノフルベン骨格を有する新規  $\pi$  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  $\pi$  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 **1<sup>2-</sup>** 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  $\pi$  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)

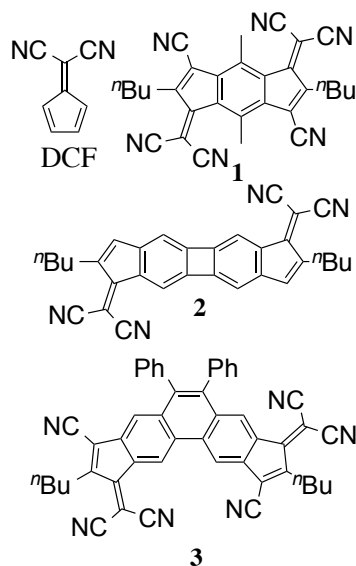


Figure 1. DCF and target compounds

Table 1. Redox potentials<sup>a</sup> (V) of **1-3**

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

*a.* vs. Fc/Fc<sup>+</sup> *b.* irreversible peak.

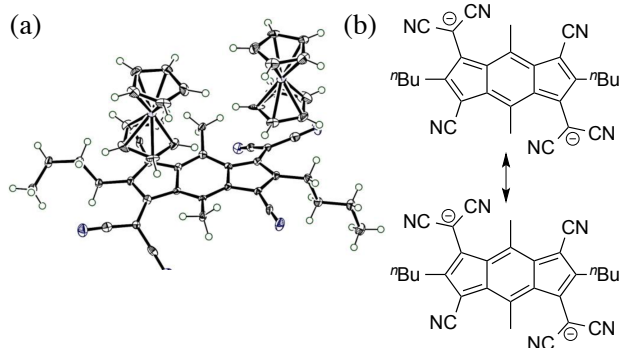


Figure 2. (a) ORTEP drawing of **1•(CoCp<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**,  
(b) Plausible resonance structures of **1<sup>2-</sup>**