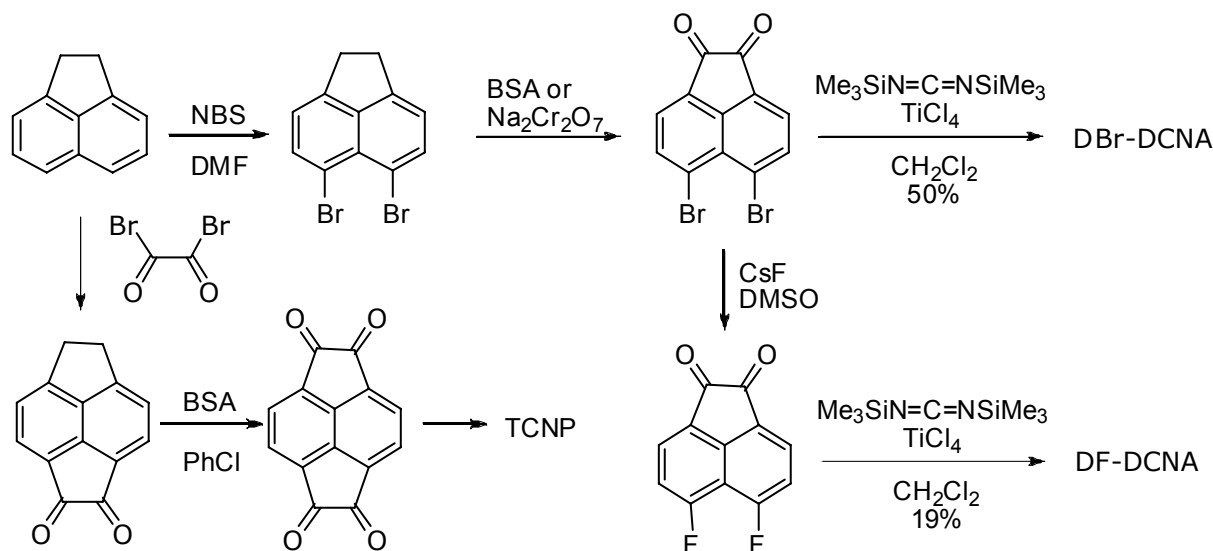
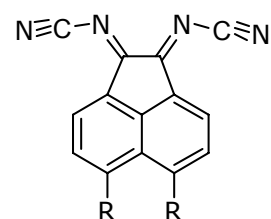
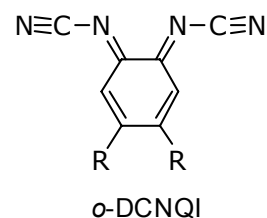
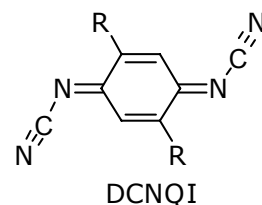


## アセナフテキノン系 アクセプター分子の合成と物性

(大阪電通大工・学術フロンティア推進センター)青沼秀児, 藤原絵美子

【序】有機 アクセプター-DCNQI の特徴は、その *p*-キノイド構造に由来するアクセプター性に加えて、両末端にシアノイミノ基により二座配位子として機能している点にある。これが、(DCNQI)<sub>2</sub>Cu 系における強い  $\pi$ - $d$  間相互作用と多様な物性をもたらしている。我々は、新しいアクセプター系有機導体を開発するために、このシアノイミノ基の導入により金属カチオンへの高い配位能を示す新規アクセプター分子の合成を試みてきた。DCNQI は *para*-キノイド骨格をもつ二座配位子である。異なる配位方向、配位数のシアノイミノ基を導入した DCNQI 類縁体アクセプターを合成することにより、新しいタイプの  $\pi$ - $d$  相互作用の実現が期待できる。まず、*ortho*-キノイド構造をもちシアノイミノ基が隣接する *o*-DCNQI の合成を検討してきたが、この構造は極めて不安定で、現在のところ単離することができていない。これに対し、アセナフテキノイド構造は、*ortho*-キノイド構造と同様にシアノイミノ基が隣接しているにもかかわらず安定性が高く、*N,N'*-dicyanoacenaphthequinodiimine (DCNA) を合成することができた。

【実験】DCNA の合成は、対応するアセナフテキノン系を四塩化チタンと bis(trimethylsilyl)carbodiimide でシアノイミノ化



Scheme 1

することにより行なった。無置換の DCNA(R=H)は、アセトニトリル中からの再結晶で得られた単結晶の X 線構造解析から、シアノイミノ基が左右に対称的に伸び、平面性が高い構造であることが確かめられた。DCNA(R=H)は、酸化還元電位の測定および分子軌道(MO)計算の結果から、そのアクセプター性は低いといえる。そこで、シアノイミノ基を 4 個導入することにより LUMO の拡張を図り、TCNP の合成を試みたが、難溶性のため純度良く単離するまでには至っていない。また、ハロゲン置換によるアクセプター性の改善を試みた。分子軌道(MO)法で見積もった LUMO のエネルギー準位からも DCNA の臭素またはフッ素置換によりアクセプター性の大幅な改善が期待できる。文献に従ってジプロモアセナフテキノンを合成し、また CsF とのハロゲン交換反応によりさらにジフルオロアセナフテキノンへと変換した。これらのジプロモおよびジフルオロアセナフテキノンのシアノイミノ化で、DBr-DCNA および DF-DCNA を合成した(Scheme 1)。

【結果と考察】これらの DCNA 系アクセプター分子のアクセプター性を見積もるため、CV 法によりその酸化還元電位を測定した(表 1)。MOPAC-PM5 法による MO 計算では、LUMO のエネルギー準位 $\epsilon_{\text{LUMO}}$ の比較から、DBr-DCNA よりも DF-DCNA の方がさらに高いアクセプター性が期待された。しかし、酸化還元電位( $E_2$ )の値からは DBr-DCNA の方がよりアクセプター性が高いことが分かった。MO 計算は、分子設計を行なう上で不可欠な手法であるので、その計算条件について検討した。非経験的分子軌道法を種々の計算条件で検討した結果、Gaussian B3LYP/6-31G(d,p)程度の精度であると、DF-DCNA より DBr-DCNA の方が高いアクセプター性を示すという傾向を再現することができた。可逆系の酸化還元電位は  $E_{\text{redox}} = (-\Delta H + T\Delta S) / nF$  で与えられる。構造が類似している化合物では $\Delta S$ が同程度で、かつ $-\Delta H = \epsilon_{\text{LUMO}}$ と近似できるとき、 $E_{\text{redox}} = -a\epsilon_{\text{LUMO}} + b$ の関係が成り立つ。当初、この $-\Delta H = \epsilon_{\text{LUMO}}$ の仮定に問題があると考え、対応するアニオンラジカルのエネルギーを MO 法により求め $-\Delta H$ を見積もってみたが、長計算の時間を要するにも関わらず、アクセプター性を見積もりという観点では劇的な改善はみられなかった。計算手法の選択は、計算精度と計算時間の trade-off で決まるが、DCNA 系ではやや精度の高い DFT 計算で、中性分子の $\epsilon_{\text{LUMO}}$ の比較をアクセプター性の目安とすることが妥当であると考えられる。

有機導体を構築するため、種々の金属カチオン共存下でのこの DCNA 系アクセプター分子の電解還元を試みている。いくつかの組合せで黒色微結晶のアニオンラジカル塩が得られている。これらの構造と電気伝導性についても報告する予定である。

表 1. DCNA の酸化還元電位および MO 計算結果

compounds	redox potentials <sup>a</sup>		$\epsilon_{\text{LUMO}}/ \text{eV}$	
	$E_1 / \text{V}$	$E_2 / \text{V}$	PM5	DFT <sup>b</sup>
DMe-DCNQI	-0.57	0.09	-2.64	-4.36
DCNA	-0.91	-0.13	-2.01	-3.78
DBr-DCNA	-0.82	-0.06	-2.20	-4.01
DF-DCNA	-0.84	-0.10	-2.36	-3.91

<sup>a</sup> in 0.1M TBAP/PhCN, V vs Ag/AgCl. <sup>b</sup> B3LYP/6-31G(d,p)