

キノイド構造を有する電子受容体及び電子供与体の合成・構造と
 エレクトロクロミズム

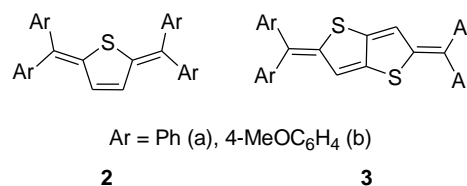
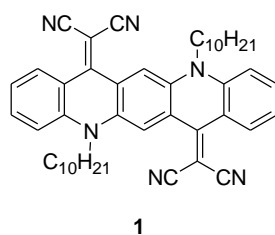
(東北大・多元研) 武田 貴志, 芥川 智行

Preparation, structure and electrochromism of electron acceptor and electron
 donor with quinoid substructure

(IMRAM, Tohoku Univ.) Takashi Takeda and Tomoyuki Akutagawa

【序】キノイド構造を有する化学種は、高い電子受容性・供与性や光学的特性から興味もたれてきた。π拡張したキノイド構造は、対応するジラジカル種との共鳴の寄与が考えられ、それに基づく物性発現が期待される。キノイド構造に電子供与基もしくは電子受容基を導入することで、酸化還元によるキノイド構造の形成・消失に基づく物性の外部刺激制御が可能になる。本研究では、キナクリドンにジシアノメチレン基を導入した電子受容体 **1**、およびチオフェンおよびその拡張系にジアリールメチレン基を導入した電子供与体 **2** および **3** を設計し、その構造、動的挙動およびエレクトロクロミズム特性を調査した。

【実験】化合物 **1** の合成は、市販のキナクリドンのアルキル化後、マロノニトリルとの縮合により得た。化合物 **2a,b** およ



び **3a,b** は、対応するジプロモ体から導かれるジリチオ体とジアリールケトンとの反応によりジオール体へと導き、ルイス酸条件下での脱水、続く亜鉛粉末による還元により得た。**1**、**2a** および **3a** の分子構造は、単結晶 X 線構造解析により評価した。**1** の溶液中での分子集合挙動および動的挙動を濃度および温度可変 ¹H NMR スペクトルにより調査した。光学特性および酸化還元特性は UV-Vis スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー(CV)法により、電気化学的相互変換は定電流電解条件下における UV-Vis スペクトル測定から評価した。

【結果・考察】図 1 に、分子 **1** の ORTEP 図を示す。ジシアノメチレン基と隣接する水素原子の立体反発により、大きく折れ曲がった分子構造をとっていることが確認された。溶液中での **1** の集合挙動を ¹H NMR から検討したところ、濃度に依存しないスペクトルを示したことから、0.85-31.2 mM の濃度範囲で分子会合は生じてないと考えられる。一方で温度可変 ¹H NMR 測定では、温度低下による芳香族プロトンのピークブロード化と、Ha プロトンの高磁場シフトが認められた(図 2)。これは式

1 に示される構造異性体間の速いフリッピング運動による平衡によると考えられる。**1** の CV 測定では、動的酸化還元系に特徴的な偽可逆的な酸化還元波が $E_{\text{red}} = -0.81 \text{ V}$ と $E_{\text{ox}} = -0.46 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}^+ / \text{AgCl}$ in CH_2Cl_2) に出現した。定電流電解条件下での UV-vis スペクトル測定では、ジアニオンの形成が観測され(図 3)、本化合物がエレクトロクロミズム系として機能することが確認された。

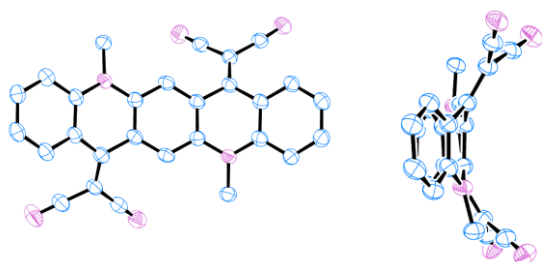


図 1 **1** の ORTEP 図

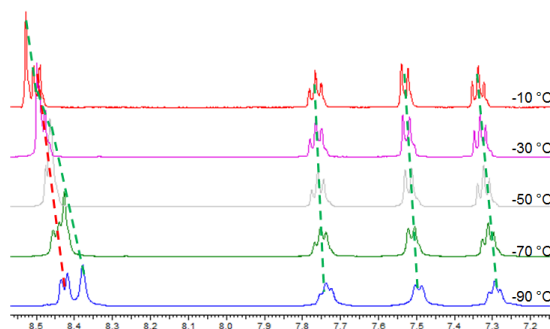
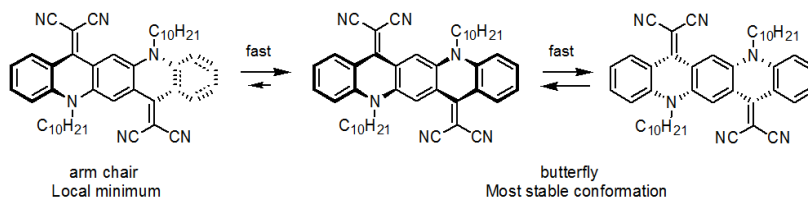
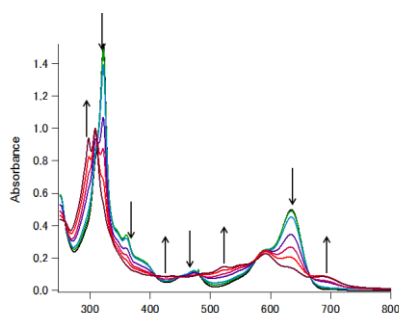


図 2 **1** の温度可変 ^1H NMR スペクトル



式 **1** の溶液中での動的平衡

図 3 **1** の定電流還元による UV-Vis スペクトルの変化

2b および **3b** の X 線構造解析の結果を図 4 に示す。結合長の比較から、これらの化合物においてキノイド構造の寄与が支配的であることが確認された。**2b** および **3b** は、CV 測定で 0.65 と 0.56 V に可逆な二電子過程に対応する酸化波を示し、強い電子供与性を有することが確かめられた。現在フェニル体 **2a** および **3a** のジカチオン種への電気化学的相互変換に関する検討を行っている。

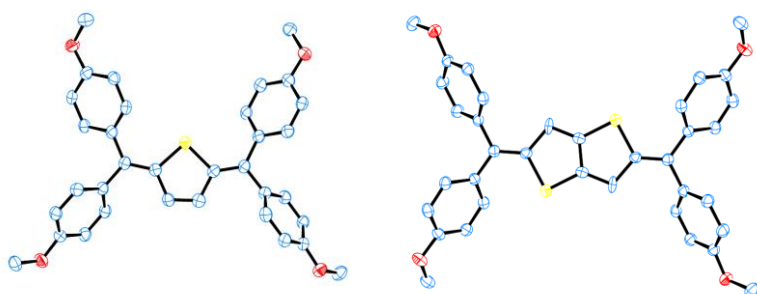


図 4 **2a**(左)、**3b**(右)の ORTEP 図

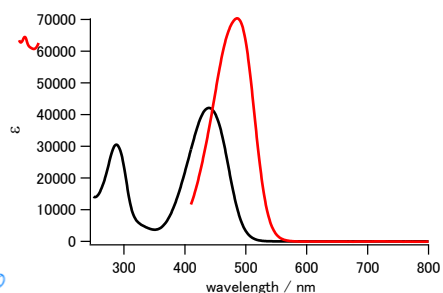


図 5 **2a**(黒)、**3b**(赤)の CH_2Cl_2 中 UV-Vis スペクトル