

ジフルオレノ [4,3-*b*:3',4'-*d*]ヘテロール誘導体の合成と物性

(滋賀県大院工¹・阪大院基礎工²・群馬大院理工³・大工大工⁴) ○森 桜¹・鈴木 修一²・浅野 素子³・村田 理尚⁴・北村 千寿¹・加藤 真一郎¹

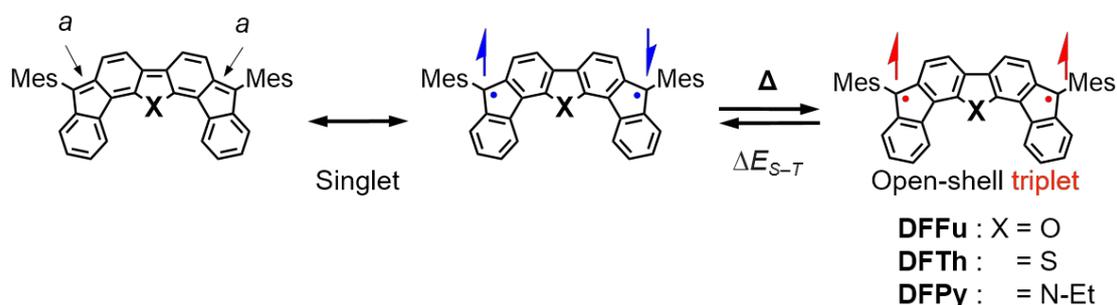
Synthesis and Properties of Difluorenoheterole Derivatives (¹*The Univ. of Shiga Prefecture*, ²*Osaka Univ.*, ³*Gunma Univ.*, ⁴*Osaka Inst. of Tech.*) ○Sakura Mori,¹ Shuichi Suzuki,² Motoko Asano,³ Michihisa Murata,⁴ Chitoshi Kitamura,¹ Shin-ichiro Kato¹

We synthesized difluorenoheterole derivatives, which contain a Chichibabin's hydrocarbon framework, as open-shell singlet diradicaloids with a polycyclic conjugated backbone. The effects of heteroles, i.e., furan, thiophene, and pyrrole, on their open-shell properties were revealed. The oxidized and reduced species of difluorenoheteroles were successfully generated and characterized.

Keywords: Diradical, Quinodimethane, Furan, Thiophene, Pyrrole

拡張したキノイド構造を有する縮合多環化合物は、開殻一重項ジラジカル性の観点から関心を集めている。最近我々は、酸素原子を含み、Chichibabin 炭化水素骨格を内蔵するジフルオレノ [4,3-*b*:3',4'-*d*]フラン誘導体 **DFFu** を設計・合成し、その構造と物性、特にジラジカル性を明らかにした¹⁾。本研究では、酸素原子を硫黄と窒素に変えた **DFTh** と **DFPy** を合成し、ヘテロールが諸物性に与える影響を明らかにした。

DFTh と **DFPy** は、それぞれジベンゾチオフェンから五段階、およびカルバゾールから八段階で合成に成功した。X線結晶構造解析において、*a* の結合長は **DFTh** では 1.394(3), 1.387(3) Å、**DFPy** では 1.3892(18) Å となり、**DFFu** と同程度であった (1.3922(16), 1.3938(16) Å)。**DFTh** と **DFPy** の *p*-xylene-*d*₁₀ 中の温度可変 ¹H NMR 測定では、芳香族領域のピークが温度上昇とともにブロード化し、383 K でのブロード化の程度は **DFPy** < **DFFu** < **DFTh** の順となった。また、固体状態での温度可変 ESR 測定において、熱励起三重項種に由来するシグナルが観測され、**DFTh** と **DFPy** は **DFFu** と同様にジラジカロイドであることが明らかになった。ESR 強度変化を解析したところ、開殻一重項と三重項のエネルギー差 ΔE_{S-T} は、**DFTh** (-3.7 kcal/mol) < **DFFu** (-4.3 kcal/mol) < **DFPy** (> -4.3 kcal/mol) と見積もられた。ジラジカル性は **DFTh** が最も大きく、次いで **DFFu**、**DFPy** だと考えられる。これはヘテロールのドナー性の減少によって、開殻構造での静電反発が小さくなり、ジラジカル性が増大したと解釈できる。また、ジフルオレノヘテロールの酸化種および還元種の発生と同定に成功した。



¹⁾ **S. Mori**, M. Akita, S. Suzuki, M. S. Asano, M. Murata, T. Akiyama, T. Matsumoto, C. Kitamura, and S.-i. Kato, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5881 (inside front cover).