

ピロール架橋型キノンの合成と物性

(立命館大生命科学) ○杉浦 慎哉・前田 大光

Synthesis and Properties of Pyrrole-Bridged Quinones (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Shinya Sugiura, Hiromitsu Maeda

π -Extended quinoid molecules, exhibiting diradical properties and near-infrared absorptions, have been of interest in various fields. Controlling electronic and optical properties of quinoid units exhibiting tautomerism would provide materials responsive to external stimuli. In this study, pyrrole-bridged quinones were synthesized and their tautomeric behaviors depending on external stimuli were evaluated. Pyrrole-based quinoidal derivatives were obtained by the deprotection and oxidation of di(acetoxypheyl)pyrroles. In CH_2Cl_2 , β -unsubstituted **1a** provided the UV/vis absorption maximum (λ_{max}) at 626 nm, which was ascribable to the quinoid form. In contrast, β -bromo **1b** in CH_2Cl_2 gave a dark red solution derived from the hydroxy form with the λ_{max} at 428 nm. Furthermore, in CH_2Cl_2 , **1a** exhibited Cl^- binding and also deprotonation by bases, resulting in near-infrared absorption.

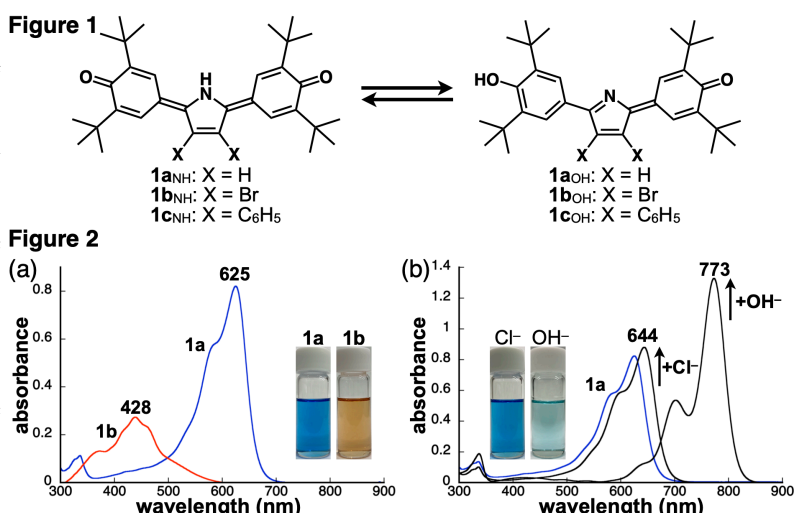
Keywords : π -conjugated systems; pyrrole; quinones; tautomerism; anion binding

拡張 π 電子系キノン

誘導体は、ジラジカル特性や長波長領域の吸収を示すことから、広い分野で注目されている。さらに、キノイド構造を基

盤とした互変異性による電子・光物性の変調を制御することで、刺激応答性材料の開発が期待できる。本研究では、ピロール架橋した新規キノ

ン誘導体の合成および外部刺激に依存した互変異性の評価をおこなった。ジ(アセトキシフェニル)ピロール誘導体に対し、過剰量の無水 FeCl_3 を用いて脱保護および酸化することでキノン誘導体 **1a-c** を得た (Figure 1)。理論計算や ^1H NMR から、**1a** は CH_2Cl_2 中でキノイド構造 **1a_{NH}** であることが明らかになった ($\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$)。一方で、**1b,c** は溶媒の極性に依存して溶液の色が変化し、**1b** は CH_2Cl_2 中で OH 体を形成することで、褐色の溶液を示した (**1b_{OH}**: $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$) (Figure 2a)。さらに、**1a** は CH_2Cl_2 中で Cl^- 会合能 ($K_a = 260 \text{ M}^{-1}$) を示し、塩基を用いた脱プロトン化によって近赤外領域の吸収 ($\lambda_{\text{max}} = 773 \text{ nm}$) が観測された (Figure 2b)。¹⁾



1) Sugiura, S.; Maeda, H. to be submitted.