

## 部分的に共役したピロール-キノン架橋型 $\pi$ 電子系：脱プロトン化およびイオンペア形成によるジラジカル性の発現と変調

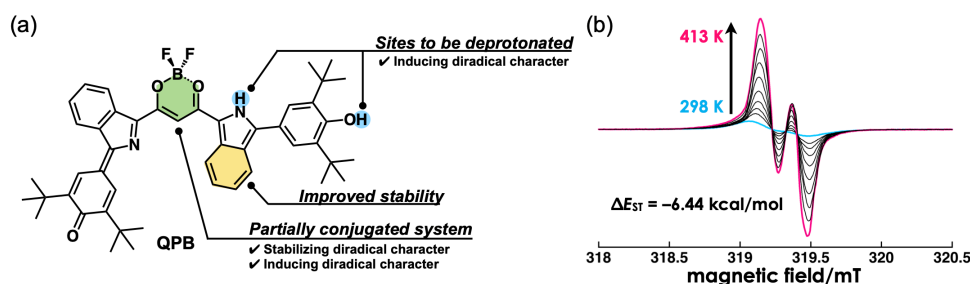
(立命館大生命科学<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>) ○杉浦 慎哉<sup>1</sup>・久保 孝史<sup>2</sup>・前田 大光<sup>1</sup>

Deprotonation-Induced and Ion-Pairing-Modulated Diradical Properties of Partially Conjugated Pyrrole-Quinone Conjunction (<sup>1</sup>*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Shinya Sugiura,<sup>1</sup> Takashi Kubo,<sup>2</sup> Hiromitsu Maeda<sup>1</sup>

Quinoidal molecules based on dipyrrolyldiketone boron complexes (QPBs), in which pyrrole units were connected by a partially conjugated system as a singlet spin coupler, were synthesized. QPB, which was stabilized by the introduction of a benzo unit at the pyrrole  $\beta$ -positions, formed a closed-shell tautomer conformation that showed near-infrared absorption. The deprotonated species, QPB<sup>-</sup> and QPB<sup>2-</sup>, showing over 1000-nm absorption, were formed by the addition of bases, providing ion pairs in combination with countercations. Cation-dependent diradical properties were observed in QPB<sup>2-</sup>, whose singlet-state diradical was more stable than the triplet-state diradical.

**Keywords :** pyrrole derivatives; quinoidal derivatives; diradical property; ion pairs;  $\pi$ -conjugated systems

拡張  $\pi$  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、多様な分野で注目されている。本研究では、ピロールを基盤としたキノンユニットを、共役の寄与が大きい交差共役系であるジケトンホウ素錯体で架橋した新規  $\pi$  電子系 (QPBs) の開拓をめざした (Figure 1a)。QPB は閉殻系を示し、ピロールの  $\pi$  拡張による安定化が観察された。一方、塩基による脱プロトン化によって、近赤外領域の吸収を示す QPB および QPB<sup>2-</sup> が形成され、多様なカチオンとのイオンペア形成が可能であることを見出した。また、ジアニオン体 QPB<sup>2-</sup> は理論計算や ESR からジラジカル性が確認され、ESR の温度依存性から一重項状態がより安定であることが示唆された (Figure 1b)。QPB<sup>2-</sup> の安定性やジラジカル性が対カチオンによって変化し、イオンペアリングによるスピン状態の制御が可能であることを明らかにした。<sup>1)</sup>



**Figure 1.** (a) Conceptual diagram of PB-based quinoidal molecules (QPBs) and (b) variable-temperature ESR spectral change of QPB<sup>2-</sup>.

1) Sugiura, S.; Kubo, T.; Haketa, Y.; Shigeta, Y.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Maeda, H. to be submitted.