カルボン酸部位を有するビアクリジン誘導体の合成と酸化還元特 性

(名大院工¹)高原 哲平¹・日下 心平¹・井口 弘章¹・松田 亮太郎¹ Synthesis and redox properties of biacridine derivatives with carboxylic acid moieties (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Teppei Takahara,¹ Shinpei Kusaka,¹ Hiroaki Iguchi,¹ Ryotaro Matsuda¹

Sterically bulky alkenes have attracted much attention because of their structural distortion, which causes them to exhibit properties not found in ordinary alkenes, such as thermal rotation of double bonds. One of the factors that characterize the physical properties of alkenes is their steric structure. Thus, controlling the steric structure by functional group modification is an effective approach to explore new physical properties. The biacridine backbone contains a sterically bulky alkene moiety, which can take various conformations depending on substituents on the nitrogen atom. Therefore, it is a promising motif for realizing mechanochromism, thermochromism, vapochromism, proton-induced chromism, etc. In this study, we synthesized a biacridine derivative with 4-carboxyphenyl group on the nitrogen atoms and evaluated its redox properties by cyclic voltammetry. The results suggests the redoxinduced structural change. Furthermore, acid-induced gradual change from neutral to dicationic state was observed in ¹H NMR spectra, and the color change depending on the solvent was observed by UV-visible absorption spectra. We also found that the biacridine moiety in the coordination polymer with copper(II) and zinc(II) ions are in dicationic state.

Keywords: Biacridine; Redox; Chromism; Metal complex

立体的に嵩高いアルケンはその構造ひずみのため、二重結合の熱回転など通常のアルケンにはない物性を示すことから高い注目を集めている。アルケンの物性を特徴づける要因の一つはその立体構造にあり、これを官能基修飾によって制御することは新たな物性を探索する上で極めて有効なアプローチである。ビアクリジン骨格は立体的に嵩高いアルケン部位を内包し、窒素原子上に置換基を導入することにより様々な構造を取りうることから、折りたたまれたコンフォメーションとねじれたコンフォメーションの間の変化を利用することで、基底状態のメカノクロミズム、サーモクロミズム、ベイポクロミズム、プロトン誘起クロミズムなどの発現が期待される。

本研究では、ビアクリジン骨格の窒素原子上に 4-カルボキシフェニル基を導入した機能性分子の合成を行い、その酸化還元特性をサイクリックボルタンメトリー測定によって評価した。その結果、酸化還元に伴う構造変化が示唆された。さらに、酸の添加により中性体からジカチオン体へ徐々に変化していくことを 「H NMR スペクトル測定によって見出した。また、溶解させる溶媒による色の違いを紫外可視吸収スペクトル測定により明らかにした。

さらに、このビアクリジン誘導体を配位子として銅(II)イオンや亜鉛(II)イオンと反応させることで、ジカチオン状態のビアクリジン部位を含む配位高分子を得た。