

## ピロール架橋型キノンの合成と開殻系への展開

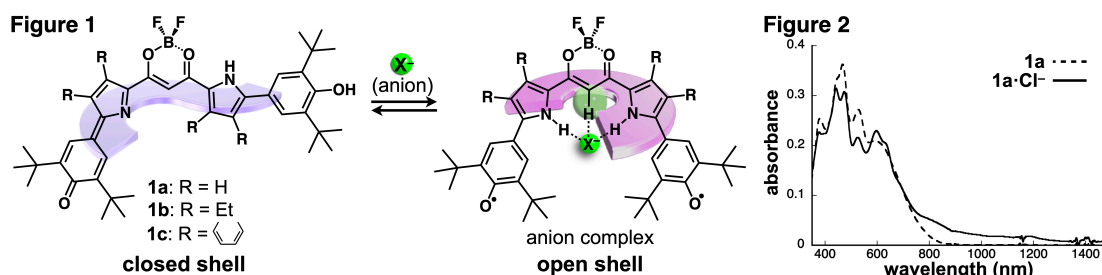
(立命館大生命科学) ○杉浦 慎哉・前田 大光

Synthesis of Pyrrole-Bridged Quinoidal Molecules with Open-Shell Structures (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Shinya Sugiura, Hiromitsu Maeda

$\pi$ -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 the previous work, pyrrole-bridged quinones were synthesized for the evaluations of their tautomeric behaviors depending on external stimuli. In this study, quinoidal pyrrole-based anion-responsive  $\pi$ -electronic systems were synthesized for exhibiting diradical properties, which can be controlled by anion binding. Quinoidal anion-responsive molecules were obtained by oxidative reaction of corresponding precursors with  $\text{PbO}_2$ , and  $^1\text{H}$  NMR signals showed only closed-shell forms in  $\text{CDCl}_3$ . Furthermore, UV/vis absorption spectrum was changed upon the addition of  $\text{Cl}^-$ , suggesting that the tautomer ratios, which are correlated with diradical properties, could be controlled by  $\text{Cl}^-$  binding.

**Keywords :**  $\pi$ -conjugated systems; pyrrole derivatives; quinone; tautomerism; diradical property

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、広い分野で注目されている。互変異性によるキノイド分子の電子・光物性を制御できれば、刺激応答性材料への展開が期待できる。われわれは、ピロール架橋したキノン誘導体を新たに合成し、外部刺激によって互変異性の制御が可能であることを見出した。<sup>1)</sup> 以上をふまえ、本研究では、ピロールからなるアニオン応答性  $\pi$  電子系にキノンユニットを導入することで、アニオン会合によるジラジカル性の制御を検討した (Figure 1)。対応するフェノール前駆体に対し  $\text{PbO}_2$  を用いた酸化によって **1a-c** の合成に成功し、 $^1\text{H}$  NMR からいずれも  $\text{CDCl}_3$  中で閉殻構造を形成することが明らかになった。さらに、**1a** は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中で  $\text{Cl}^-$  添加により近赤外領域に吸収帯が観測されたことから、アニオン会合による互変異性の変調にともなうジラジカル性の発現が示唆された (Figure 2)。<sup>2)</sup>



1) Sugiura, S.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6983.

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