

## ピロール架橋キノンの $\pi$ 拡張

(立命館大生命科学) 前田 大光・○森 未来・杉浦 慎哉

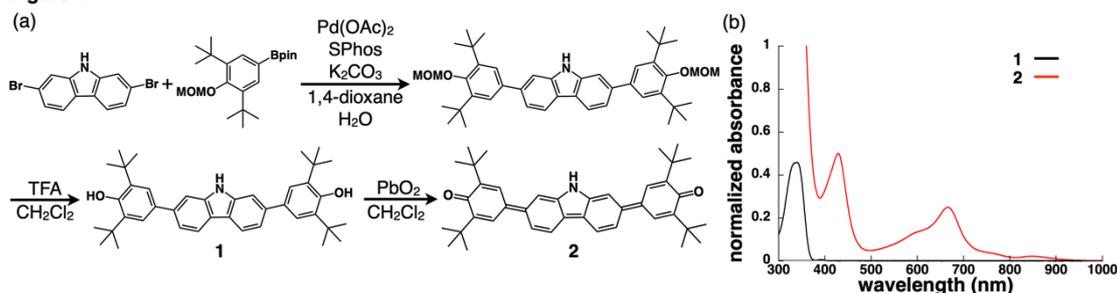
$\pi$ -Extension of Pyrrole-Bridged Quinones (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*)  
Hiromitsu Maeda, ○Mirai Mori, Shinya Sugiura

$\pi$ -Extended quinone derivatives, exhibiting diradical property and near-infrared absorptions, have been of great interest in various fields. In previous work, electronic states of pyrrole-bridged quinone derivatives were found to be controlled by using the tautomerism depending on external stimuli. In this study,  $\pi$ -extended quinone derivatives possessing NH site were synthesized and their electronic and optical properties were investigated depending on the tautomerism and deprotonation.

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

$\pi$  拡張キノン誘導体は、ジラジカル性や近赤外領域に吸収を示すことから、さまざまな分野で注目されている。これまでに、ピロール架橋型キノン誘導体は外部環境に応じた互変異性化により、電子状態の変調が可能であることを明らかにしている。<sup>1)</sup> 本研究では、プロトンの配置によるジラジカル性の制御を目的とし、新規  $\pi$  拡張キノン分子の合成に挑戦した。ピロール骨格を基盤としたジラジカル分子の合成を検討した結果をふまえ、より安定性の高いカルバゾール骨格の導入が重要であることが分かった。実際に、鈴木・宮浦カップリングおよび脱保護により前駆体 **1** を合成し、種々条件を検討した結果、**1** を  $\text{PbO}_2$  によって酸化することで **2** へと変換されることを見出し (Figure 1a)、質量分析によりその生成を確認した。**2** は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中で **1** ( $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$ ) と比べて長波長領域 ( $\lambda_{\text{max}} = 849 \text{ nm}$ ) まで吸収を示した (Figure 1b)。また、**2** は  $\text{CDCl}_3$  中でブロードな  $^1\text{H}$ NMR シグナルを与えることから、ジラジカル性の発現が示唆された。さらに、塩基を用いた脱プロトン化により 2000 nm 付近までの吸収を示し、脱プロトン化による電子状態の変調が可能であることが明らかとなった。

**Figure 1**



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