

ジアリールメチレン基を有するキナクリドン誘導体の動的挙動と酸化還元特性

(信大理¹・東北大院工²・東北大多元研³) ○上田空¹・石崎千晴¹・斎藤元輝²・芥川智行^{2,3}・武田 貴志¹

Dynamic behavior and redox properties of quinacridone derivatives with diarylmethylene-groups (¹ Faculty of Science, Shinshu University, ² Graduate School of Engineering, Tohoku University, ³ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) ○Sora Ueda,¹ Chiharu Ishizaki,¹ Genki Saito,² Tomoyuki Akutagawa,^{2,3} Takashi Takeda¹

Electron-donating quinacridone derivatives with diarylmethylene units (**1a,b**) and corresponding acridone derivatives (**2a,b**) for comparison were prepared and their dynamic behavior, molecular structure and redox properties were investigated. Temperature-dependent change in proton signals of **1a,b** were observed in VT-NMR measurements. DFT calculation as well as single crystal structure analyses revealed that this temperature-dependence was due to dynamic equilibrium between curved butterfly and chair structure. **1b** showed reversible three-stage four-electron oxidation process in cyclic voltammogram.

Keywords : Quinacridone, Dynamic Behavior, Redox, Molecular Structure

芳香族五環系ジアミノジケトンであるキナクリドンは優れた光物理的、電子的性質を有する。一方、酸化還元の際に構造が可逆的に変化する動的酸化還元系は、化合物へ電気化学的安定性を付与することが可能である。我々はキナクリドンを基盤とした動的酸化還元系分子の検討を行ってきた¹。本研究では種々のジアリールメチレン基を導入したキナクリドン誘導体 **1a,b** と、その部分構造を持つアクリドン誘導体 **2a,b** を合成し、その分子構造、動的挙動、酸化還元特性を調査した。

1a,b の温度可変 ¹H NMR 測定において、芳香族プロトンに対応するシグナルのシフトおよび低温でのブロードニング化が観測された。DFT 計算および単結晶 X 線構造解析の結果から、**1a,b** はバタフライ型及びアームチェア型構造をとることが示され、¹H NMR における温度依存性はこれらの構造間の平衡によるものと考えられる。**1b** の CV 測定において、 $E_{ox}=0.27, 0.38, 0.78$ V に異なる強度を示す三つの可逆な酸化波が観測された。**2b** との比較より、段階的にテトラカチオンへ酸化されていると考えられる。

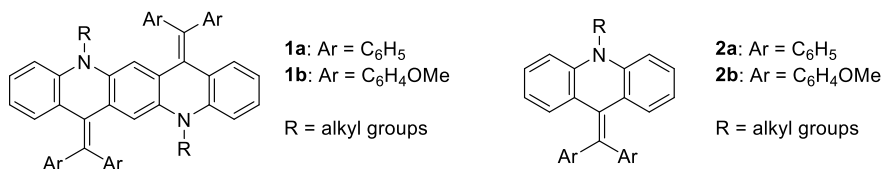


Figure 1. Chemical structure of **1** and **2**.

1. T. Takeda *et. al.* *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9669.