

1P027

10, 10'-dioxo-10H, 10'H-[9, 9'-bianthracenylidene]-3, 3', 6, 6'- tetracarboxylic acid 前駆体の合成と物性

¹名大院理, ²名大物国センター

○山本祥平¹, 張中岳^{1,2}, 阿波賀邦夫^{1,2}

Synthesis and physical properties 10,10'-dioxo-10H,10'H -[9,9'-bianthracenylidene]-3,3',6,6'-tetracarboxylic acid precursor

○Shohei Yamamoto¹, Zhongyue Zhang^{1,2}, Kunio Awaga^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Nagoya Univ.

² RCMS, Nagoya Univ.

【Abstract】

Bianthrone, 10-(10-oxo-9 (10H)-anthracenylidene)-9(10H)-anthracenone, is a thermochromic molecule due to its conformational change induced by temperature.^[1] At room temperature, bianthrone is yellow with bending form A, while at high temperatures, it turn to green with twisted form B (Figure 1). This conformation change is also induced by electrochemical redox reaction. In cyclic voltammetry, bianthrone is reduced to (A → B²⁻) in one step. Hence two peaks are observed in oxidation process, and these are assigned to (B²⁻ → B⁻) and (B⁻ → B).^[2] If this type of conformation tunable molecules are used as a ligand of MOF, we will able to control the structure of MOF by tuning redox condition of ligands.

In this work, we report synthesis of 10,10'-dioxo-10H,10'H-[9,9'-bianthracenylidene]-3,3',6,6'-tetracarboxylic acid precursor and its properties.

【序】

ビアントロンは分子内のコンフォメーション変化によるサーモクロミズムを示す代表的な分子として知られている^[1]。この分子は室温ではバタフライ型の構造 (Figure 1.A、黄色) であるが高温では、ねじれ型の構造 (Figure 1.B、濃緑色) をとることでπ共役が拡張し、深色化が誘起される。これと同様なコンフォメーション変化は電気化学的酸化還元によっても引き起こされることが報告されており、サイクリックボルタグラム (Figure 2) の還元過程では (A→B²⁻) に由来する1段階2電子移動が起こるが、酸化過程においては (B²⁻→B⁻)、(B⁻→B) の独立した酸化ピークが観測される^[2]。

このような、コンフォメーション変化を伴う酸化還元活性やクロミズムを示す分子を MOF の有機配位子として用いた場合、合成系中における酸化還元状態の制御による生成する MOF の構造制御が可能になると考えられる。また、構造の固定された MOF 内における、固体電気化学反応や高圧力、高熱下でのビアントロン骨格の応答性についても大変興味を持たれる。

よって、本研究ではビアントロン骨格を有する新奇有機配位子を合成しその物性の議論を行った。

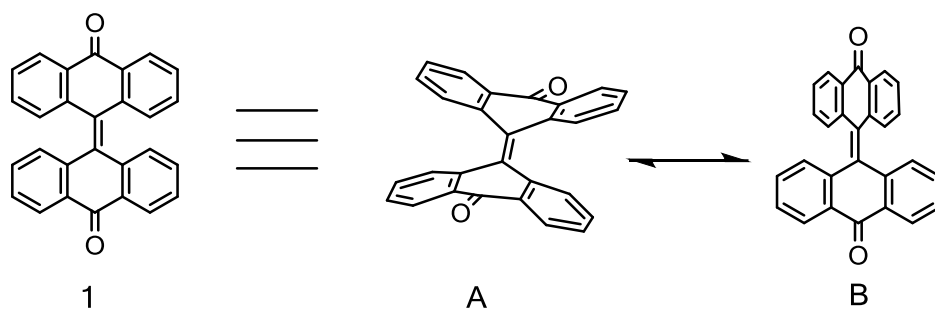
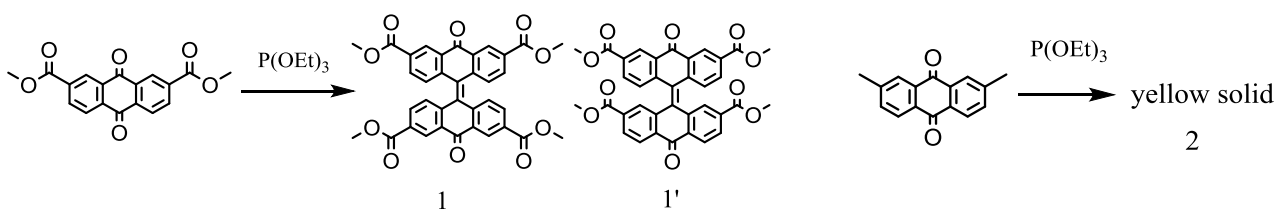


Figure1. Structure of bianthrone

【実験】

以下に示すアントラキノン類縁体をカップリングにより反応させることで (Scheme1) にて、目的となるリガンドの前駆体合成を行った。



Scheme1. Synthesis of ligand precursors

いずれの反応においても黄色固体が生成し、365nm の紫外光にて青色の蛍光を示した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーにて精製し、物性の測定を行った。

【結果・考察】

得られた生成物の 1、2 の構造は NMR スペクトルにより確認された。ただし、2 については異性体の構造推定にはいたっていない。結晶構造の解析はいまだ達成されてないものの、1 の合成反応の副生成物 1' の酸化体については結晶構造の解析に成功しており、カップリング反応の達成は確認されている。

得られた化合物 1、2、ビアントロン各 1.5 mM に対しそれぞれ、0.1 M TBAPF₆ の DMF 中にて CV 測定を行った。得られた結果を Figure 2 に示す。ビアントロンについては既報のものと同様の挙動が確認されたが、化合物 1 は酸化、還元ともに 1 つのピークのみが観測された。化合物 2 については還元ピークの分裂が確認された。

そのほか、詳細な構造と物性については当日に発表にて議論する。

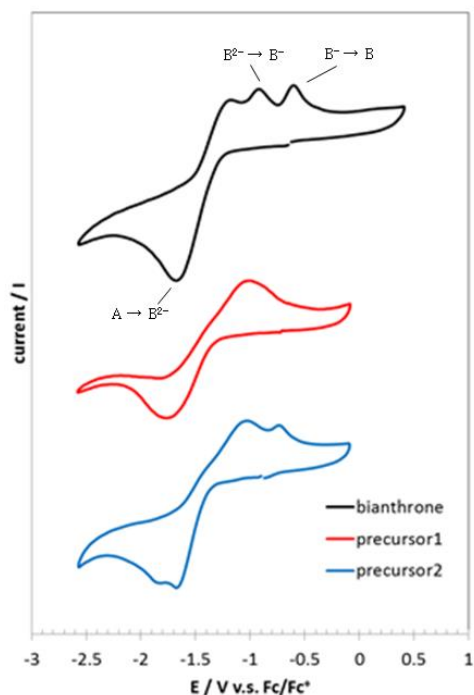


Figure 2. Cyclic voltammograms

【参考文献】

- [1] W. T. Drubb, G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 419 (1950).
- [2] S. M. Mattar, D. G. Sutherland, *J. Phys. Chem.* **95**, 5129 (1991).