

ビアントロンシングレットジラジカルのサーモクロミズム

¹名大院理, ²名大物国セ

○山本祥平¹, 張中岳^{1,2}, 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫¹

Thermochromism of Bianthrone singlet diradical

○Shohei Yamamoto¹, Zhongyue Zhang^{1,2}, Michio M Matsushita¹, Kunio Awaga¹

¹ Graduate School of Science, Nagoya Univ.

² RCMS, Nagoya Univ.

【Abstract】

Bianthrone, 10(-10-oxo-9(10H)-anthracenyldiene)-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 induced by heat, light, pressure and so on. B form is spectroscopically characterized in absorbance around 680nm. About electronic structure of bianthrone, form A is a closed shell state. B form can be singlet diradical or triplet biradical depending on angle between two anthracene planes.

By now, we synthesised some bianthrone analog by phosphite coupling to introduce MOF or COF. In that process we found that bianthrone analogs substituted many electron donating group show deep color in organic solvents under room temperature. It's suggesting possibility that activation energy to take B form were stabilized by substitution groups.

In this work, we consider thermochromism behavior of bianthrone derivatives by performing molecular calculations and temperature dependent UV-Vis absorbance spectra measurements.

【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、室温では屈曲構造 (Figure 1.A、黄色) をとる一方、高温ではねじれ型の構造 (Figure 1.B、濃緑色) をとることによって平面性が増大し、深色化が誘起される。なお、分光学的には、B 体は 680nm 付近に吸収を示すことが知られている。熱や光、圧力などの外部刺激によって、A 体から B 体への構造変化が確認されている^[2]。またビアントロンの電子構造は、A 体においては閉殻構造 (CD) であるが、熱励起された B 体においては二つのアントラセン平面の二面角がおよそ 55° の一重項ジラジカル状態 (SD) を、平面が直交した場合には三重項状態 (T) をとると考えられている^[3]。

我々は、ビアントロン骨格を配位子化して、MOF または COF への導入を目指しホスファイトカップリングによる新規ビアントロン誘導体の合成法を開発してきた^[4]。この過程で、電子供与性置換基を多数導入したビアントロン誘導体は、室温の溶液状態あっても B 体に由来するとみられる濃緑色を示しており、置換基効果による B 体の安定化が示唆された。そこで本研究では、これまで得られたビアントロン誘導体の分子軌道計算と温度依存 UV 吸収分光測定を行い、この系のサーモクロミズム挙動について考察を行った。

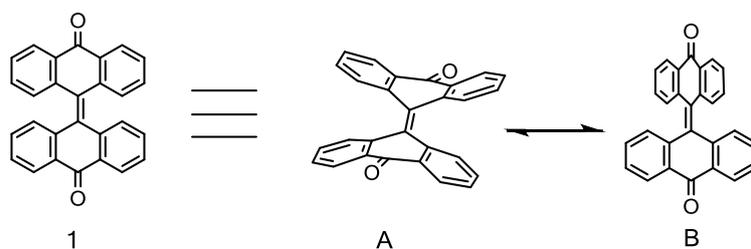


Figure1. Structures of Bianthrone

【実験】

アントラキノン類縁体をホスファイトカップリングによってビアントロン骨格を合成し、これらの分子軌道計算により閉殻状態、一重項状態、三重項状態のエネルギーダイアグラムを作成した (Figure 2)。また、温度依存紫外可視吸収分光測定により、溶液中における各誘導体のサーモクロミズム挙動を確認した。

【結果・考察】

得られたビアントロン誘導体 1~3 は、固体状態において黄色であり、X 線構造解析により単結晶中ではすべて A 体であることが確認された。分子軌道計算からは、多数の電子供与性基を導入したビアントロン 2、3 においては、閉殻構造と一重項状態のエネルギー差が減少していることから、B 体への構造変化に要する活性化エネルギーの低下が示唆されている。特に、3 の場合は基底状態が一重項ジラジカル状態 (SD) であることが示唆された。実際、2 と 3 は通常のビアントロンと同様にすりつぶしによって簡単に深色化を示し、3 ではより顕著な色変化があることが分かった。

誘導体 2 と 3 の温度依存 UV-Vis 吸収分光測定において、室温で 700 nm 付近の光吸収が確認された。なお、室温以上に昇温しても、このピークの顕著な増大は確認できなかったが、その吸光度係数は 100°C 以上に加熱したビアントロンに匹敵する値であった。吸光度の濃度依存測定により、この吸収は会合体などの形成に由来するものではないことを確認しており、ビアントロン同様に構造変化のみに由来するものであると考えられる。

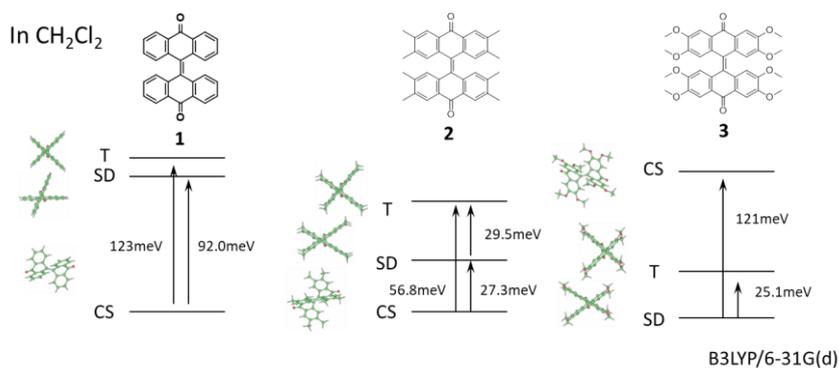


Figure2. Energy diagram of Bianthrone analogs in CH_2Cl_2

【参考文献】

- [1] H.Meyer, *Monatshefte für Chemie*, 1909, **30**, 165.
- [2] D. L. Fanselow, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, 4567.
- [3] R. Korenstein, K. A Muszkat, S. Sharafy-Ozeri, *J. Am. Chem.* 1973, **95**, 6177.
- [4] 山本 祥平, 張 中岳, 阿波賀 邦夫, 第 11 回分子科学討論会, 1P027 (2017).