

酸素架橋テトラフェニル-*p*-フェニレンジアミンラジカルカチオン塩の合成と近赤外光吸収特性

(阪大院基礎工) ○片岡 和己・川守田創一郎・鈴木 修一

Synthesis of Oxygen-bridged Tetraphenyl-*p*-phenylenediamine Radical Cation and its Absorption Properties in Near-IR Region (Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Kazuki Kataoka, Soichiro Kawamorita, and Shuichi Suzuki

An oxygen-bridged tetraphenyl-*p*-phenylenediamine radical cation salt, $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ was synthesized. The optical properties of $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ were found to change in response to grinding. **Keywords :** Tetraphenylphenylenediamine, Radical Cation, Near-IR Absorption, Flexibility

我々の研究グループでは刺激や環境に対して物性や機能が変化する開殻分子の設計、合成をおこなっている¹。これまで酸素架橋したテトラフェニル-*m*-フェニレンジアミンラジカルカチオン塩が近赤外光吸収を有し、さらにその固体状態を擦ることで短波長側に変化することを見出した²。このような機能をもつ π 電子系に関するさらなる知見を得ることを目的に、異性体である化合物 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ を設計、合成し、その光学特性を調査した (Figure 1a)。その結果、固体状態の化合物 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ を擦ることで近赤外光吸収特性が長波長側に変化することを見出した。

結晶構造解析から化合物 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ は非平面 π 電子骨格を有していた。刺激前の化合物 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ は固体状態において 1130 nm を極大吸収波長とするバンドが観測された (Figure 1b)。この固体を擦ると極大吸収波長が 1360 nm にシフトすることがわかった。さらに、この吸収バンドは加熱または溶媒蒸気を暴露することで擦る前の吸収に戻るということが明らかになった。これはラジカルカチオン $1^{+\bullet}$ の構造平面性の変化に起因していると考えられる。

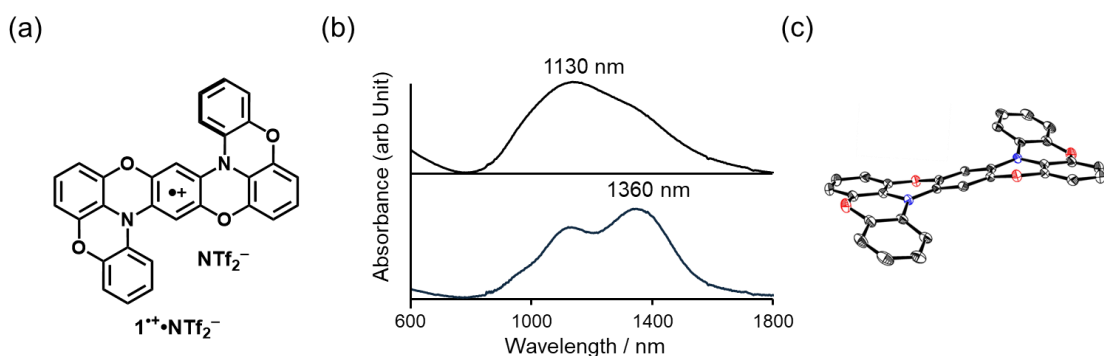


Figure 1. (a) Chemical structure of $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$, (b) UV-vis-NIR absorption spectra of $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ before and after grinding in the solid state, and (c) ORTEP view of $1^{+\bullet}$.

1) Suzuki, S. et al. *ChemPlusChem* **2024**, 89, e202400132.

2) Asano, S. M.S. Thesis. Osaka University, 2023.