

テトラアリールボラート骨格を分子内に有する双性イオン型トリアリールメチリウム塩の合成と分光学的特性

(京大化研) ○岩井 健人・水畑 吉行・時任 宣博

Synthesis and Optical Properties of Zwitterionic Triarylmethylum Salts Bearing a Tetraarylborate Unit (*Kyoto University; Institute for Chemical Research*) ○Kento Iwai, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh

Triarylmethylum salts have been utilized as dyes due to their intense absorption bands in a visible light region. On the other hand, molecular tuning by introduction of an ionic group have recently attracted much attention. Based on these backgrounds, we newly designed zwitterionic triarylmethylum salts **2** and **3**, which are expected to show new functions originated in the intramolecular charge-transfer transition. Zwitterions **2** and **3** were synthesized from the introducing unit of a boranuidyl group ($-\text{BR}_3^-$) **1**. UV-Vis spectroscopic study revealed unique solvatochromism of **2** and **3**, in which redshift of absorption bands was observed in less polar solvents. Green solids of **3** were found to turn yellow and red solids by solvation-evaporation process and grinding, respectively. Moreover, the same color changing was reproducible in the crystal states. Their X-ray crystallographic studies indicated that existence of solvent molecules and intermolecular distances were significant for the color changing.

Keywords Ionic group; Borate; Triarylmethylums; Zwitterion; Dye

カチオン性の色素であるトリアリールメチリウム塩は低い LUMO を有し、可視光域に強い吸収を示すことから、染料としてよく利用されている。一方、近年イオン性置換基導入による化合物の新機能創出が注目を集めている。これらの背景を基に、我々はトリアリールメチリウム塩を双性イオン種として合成することにより、分子内電荷移動型の遷移に起因する新規機能の発現を図った。双性イオン型トリアリールメチリウム塩 **2** と **3** は、ボラヌイジル基 ($-\text{BR}_3^-$) 導入ユニット **1** を用いて合成した。**2** と **3** の紫外可視吸収スペクトルを、溶媒を種々変更して測定したところ、溶媒の極性低下に伴い吸収がレッドシフトする様子が確認された。また、緑色の **3** の固体に対し、溶解・溶媒蒸発やすり潰しなどの処理を行なうと黄色や赤色へ変化することが明らかになった。さらに、これらの色調の変化は結晶状態においても再現し、単結晶 X 線構造解析により結晶構造の比較が可能であった。比較検討の結果、結晶中の溶媒分子の有無や、分子間距離の点において顕著な違いが見られた。

