

トリメチレンメタン誘導体の合成と外場応答性

(阪大院理) ○内田 真人・平尾 泰一・久保 孝史

Synthesis and External Responsiveness of Trimethylenemethane Derivatives

(Graduate School of Science, Osaka University) ○Uchida Makoto, Hirao Yasukazu, Kubo Takashi

Expansion of trimethylenemethane (TMM) with electron donating phenoxide units and an electron accepting pyridinium unit is of interest with respect to its electronic states and external responsiveness. As one of the results obtained, we will report on the solid-state color change of cation **2** in response to humidity.

Polycrystalline powder **2** was changed in color from reddish orange to dark purple by moisture in the air. Diffuse reflection spectroscopy also showed a red shift after absorbing moisture. This phenomenon was only observed in crystalline state, but not in powdery and solution state. According to the X-ray crystallography, one water molecular is coordinated between the hydroxyl group and the carbonyl group. We suspect that the attraction of a proton of hydroxyl group by the water molecule causes the color change. The mechanism will be proposed with the help of structural, spectroscopic and thermal analysis.

Keywords : External Responsiveness; π -Conjugated System; Chromism

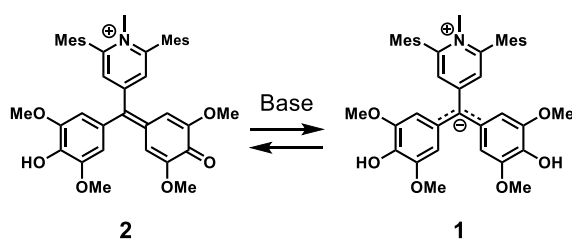


図1. 化合物 **1**、**2** の構造

最近我々はトリメチレンメタン (TMM) をドナー性のフェノキシド骨格2つとアクセプター性のピリジニウム骨格1つによって拡張した TMM 誘導体 **1** の電子状態およびその外場応答性について研究を行っている。本発表

では、**1** のプロトン付加体であるカチオン **2** が示した湿度応答性について報告する。

カチオン **2** は空気中の水分に応答して赤橙色から濃紫色へ瞬時に変色する現象を示し、拡散反射スペクトルにおいても吸湿時にレッドシフトが観測された。(図2) この現象は結晶状態特有のものであり、微粉末や溶液状態では観測されなかった。単結晶 X 線構造解析から、ヒドロキシ基とカルボニル基に挟まれた位置に水が1分子配位していることが判明した。現在、吸湿時にヒドロキシ基のプロトンが水分子に引き寄せられたことで **2** の電子状態が変化したと考えている。本発表では、**2** の合成について報告した後に、外場応答性を分光学的データ、結晶構造、熱分析から議論する。

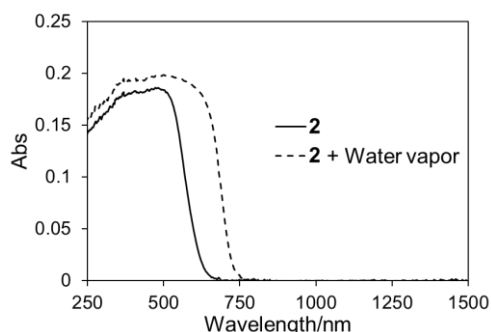


図2. 微結晶 **2** の拡散反射スペクトル