

構造柔軟性をもつらせん共役系ラジカルカチオンの近赤外吸収特性

(阪大院基礎工) ○ 浅野 翔壱朗・鈴木 修一・直田 健

NIR Absorption Properties of Helically π -Conjugated Radical Cation with Structural Flexibility
Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University
 ○Shoichiro Asano, Shuichi Suzuki, and Takeshi Naota

In this session we will describe “NIR Absorption Properties of Helically π -Conjugated Radical Cation with Structural Flexibility”.

Keywords : Radical Cation, Flexibility, NIR Absorption

我々の研究グループでは、イオン性開殻 π 電子系から構成される集積状態の柔軟性を利用した新機能発現を追及している^{1,2}。今回、 π 電子系のねじれ構造を制御可能ならせん共役系ラジカルカチオン $1^{+\bullet}$ が機械的応力の印加や加熱によって近赤外光吸収特性が変化することを見出した。

ラジカルカチオン塩 $1^{+\bullet}\cdot\text{OTf}^-$ は固体状態において近赤外領域まで幅広い吸収が観測された (Figure 1b)。 $1^{+\bullet}\cdot\text{OTf}^-$ の固体を擦ることで近赤外領域における極大吸収波長は短波長シフトした。さらに、この固体を加熱することで極大吸収波長の長波長シフトが観測され、再び擦ることで加熱前の吸収に戻ることも確認した。結晶構造解析の結果、ラジカルカチオン種は対アニオンを挟み込むように位置していた。他の対アニオンによるラジカルカチオン $1^{+\bullet}$ の塩と比較した結果、対アニオンによって近赤外光吸収特性やラジカルカチオン種の構造の平面性に違いが見られることが分かった。機械的応力や加熱によるラジカルカチオン種の構造平面性の変化が近赤外光吸収波長に影響していると考えている。

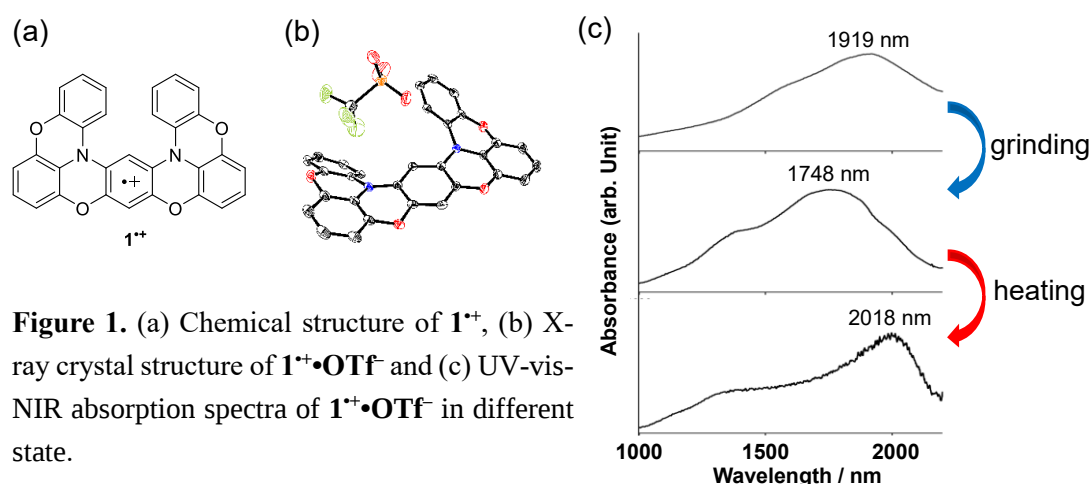


Figure 1. (a) Chemical structure of $1^{+\bullet}$, (b) X-ray crystal structure of $1^{+\bullet}\cdot\text{OTf}^-$ and (c) UV-vis-NIR absorption spectra of $1^{+\bullet}\cdot\text{OTf}^-$ in different state.

1) Suzuki, S.; Maya, R.; Uchida, Y.; Naota, T. *ACS Omega* **2019**, 4, 10031.

2) Suzuki, S.; Yamaguchi, Y.; Uchida, Y.; Naota, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 8284.