

Dynamic Covalent Properties of Triarylamine Derivatives Having a Radical

SHOTA HIRA¹, YUKI INOUE², DAISUKE SAKAMAKI² & SHU SEKI^{2*}

¹Nada Senior High School, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University

Abstract

A triphenylamine substituted with a dicyanomethyl radical (**1a**[•]) makes a weak covalent bond called a dynamic covalent bond, which can form reversibly and dissociate. Therefore, **1a**[•] exists in chemical equilibrium between the monomeric and dimeric forms (**1a₂**). **1a**[•] with an unpaired electron is a paramagnetic species that exhibits a bright color due to the strong electronic absorption band in the visible region. Its optical and magnetic characteristics have been reported to depend strongly on the temperature of **1a**[•] solution. In the present study, we synthesized two radicals of **1b**[•] and **2**[•], and traced their dynamic changes in optical and magnetic properties in order to reveal the effect of the substituents on the equilibrium (Figure 1). According to quantum chemical calculations concerning the electronic structures of the radicals, the central covalent bond in **1b₂** was dissociative compared with those in **1a₂**, and **2₂** is less dissociative compared with **1a₂**. The structures of **1b₂** and **2₂** were determined by single crystal X-ray structure analysis, and the dissociation equilibria of **1b**[•] and **2**[•] were examined using UV-Vis-NIR absorption and electron spin resonance spectroscopies.

要旨

不対電子を持つトリフェニルアミン誘導体 (**1a**[•]) は、動的共有結合と呼ばれる弱い共有結合によって単量体と二量体 (**1a₂**) との間で平衡にある。 **1a**[•] は不対電子を有することから常磁性体であり、また可視領域の強い吸収帯により鮮やかな色を呈する。そして溶液の温度を変化させると光学特性及び磁気的性質が連続的に変化する。本研究では、**1a**[•] への置換基導入が結合-解離平衡に及ぼす影響を調べるため、**1a**[•] に2つのメチル基を導入した分子 **1b**[•] を合成し動的性質を検証した。 **1a**[•] および **1b**[•] の電子状態について量子化学計算をおこなったところ、**1b₂** が **1a₂** より解離しやすいことが示唆された。単結晶X線解析によって **1b₂** の構造を明らかにし、UV-Vis-NIR 吸収スペクトル測定、電子スピン共鳴 (ESR) を用いて **1b₂** の解離平衡挙動について検証した結果、**1b₂** は **1a₂** よりも容易に解離することが判明した。またジフェニルアミンを硫黄原子で架橋したフェノチアジンを有する分子 (**2**[•]) も合成し同様の計算および測定を行ったところ、ジシアノメチレン基の炭素上のスピン密度が小さいほど結合の解離エネルギー (ΔH_{diss}) が小さくなる傾向が見られた。

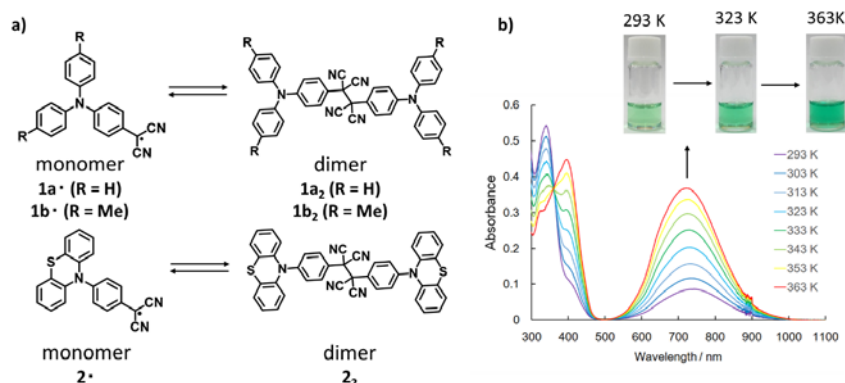


Fig. 1. a) Structures of **1** and **2** in a radical or a dimer form. b) Temperature dependent absorption spectra of **1b** in toluene (2×10^{-5} M) from 293 to 363 K.

トリフェニルアミン誘導体ラジカルを基盤とした新規動的共有結合系の構築
平 翔太¹, 井上 由輝², 酒巻 大輔², 関 修平^{2*}

¹灘高等学校, ²京都大学大学院工学研究科

* 内容に関する連絡先: seki@moleng.kyoto-u.ac.jp

本研究論文は、ELCAS 専修コース物性物理化学分野の研究成果をまとめたもので、今後発表予定である (原著は英文のみ)。