

ケイ素架橋ジアズレノメチルカチオンの会合挙動と光物性

(名大院理¹・名大 ITbM²) ○阿部 幹弥¹・村井 征史¹・大城 宗一郎¹・山口 茂弘^{1,2}
 Aggregation and Photophysical Properties of Silicon-Bridged Diazulenylmethyl Cation
 (¹Graduate School of Science and ²Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University) ○Mikiya Abe,¹ Masahito Murai,¹ Soichiro Ogi,¹ Shigehiro Yamaguchi^{1,2}

Cationic π -conjugated compounds have attracted considerable attention due to their potential applicability as various functional materials. Although the secondary diarylmethyl cations, in which π -conjugation is expanded in a one-dimensional fashion, are usually unstable compared to trigonally expanded triarylmethyl cations, they would show superior photophysical properties with large transition dipole moments. As a new entity of such cationic π -systems, we recently reported the synthesis of silicon-bridged diazulenylmethyl cations, which exhibited high chemical stability even in the absence of electron-donating functional groups, due to the effective delocalization of cationic charges with two non-benzenoid azulene skeletons. Herein we found that these compounds formed offset π -stacked motifs along the long axis in the crystalline state. Bathochromically shifted absorption was observed both in the solid state and aggregate state in solution indicative of the formation of *J*-type aggregation and, moreover, the aggregates exhibited a sharp emission band in the near-infrared region.

Keywords : Azulene; Silicon; Carbocation; *J*-aggregation; NIR emission

カチオン性 π 共役化合物は、色素やイオン伝導材料へ応用可能なため注目されている。安定なトリアリールメチルカチオンとは対照的に、1次元に π 拡張したカチオン性 π 共役化合物は、安定性は劣るが大きな遷移双極子モーメントを有するため、特異な光学特性を示すことが期待される。その様な π 共役カチオンとして、我々は最近、分極し得る非ベンゼン系芳香族であるアズレノの導入により正電荷を非局在化させたケイ素架橋ジアズレノルメチルカチオンを安定に単離することに成功している。¹⁾ 今回、この化合物が、結晶中で長軸方向にずれながら7員環同士が積層した構造をとり、希薄溶液中とは異なる強い吸収を近赤外領域に示すことを見出した。溶液中で会合体を形成させた際にも類似の吸収帯が確認されたことから、*J* 会合体の形成が示唆された。また、ケイ素上の置換基や対アニオンを変更することで、*J* 会合体の発現を制御でき、長鎖アルキル基を有する誘導体の場合には、近赤外領域における発光も観測された (Figure 1)。

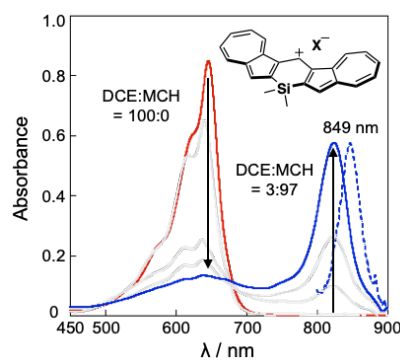


Figure 1. Absorption spectral change upon aggregation induced by increasing the volume ratio of MCH in the DCE/MCH mixture and fluorescence spectrum of *J*-aggregates (dashed blue line).

1) 阿部幹弥, 村井征史, 山口茂弘, 基礎有機化学会オンラインシンポジウム, A-18 (2020)