

## コロールケイ素錯体酸素架橋二量体の励起状態における回転ダイナミクス

(京大院理)○山縣 恭<sup>1</sup>・植田 賢人<sup>1</sup>・中井 彬人<sup>1</sup>・大須賀篤弘<sup>1</sup>・田中 隆行<sup>1</sup>

Rotational Dynamics in the Excited-state of Si<sup>IV</sup> Corrole  $\mu$ -Oxo-bridged Dimers

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University)○Kyo Yamagata<sup>1</sup>, Kento Ueta<sup>1</sup>, Akito Nakai<sup>1</sup>, Atsuhiko Osuka<sup>1</sup>, Takayuki Tanaka<sup>1</sup>

Corrole, a ring-contracted 18 $\pi$  aromatic porphyrinoid, shows characteristic photophysical properties. We have reported a significant blue-shift of the fluorescence spectra of Si<sup>IV</sup> corrole  $\mu$ -oxo-bridged dimer **3** depending on the viscosity of the solvent. To investigate the excited-state dynamics more in detail, we synthesized new  $\mu$ -oxo-bridged dimers **1** and **2**. While 10-unsubstituted one **1** showed a fluorescence peak at 594 nm in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10-phenyl-substituted one **2** exhibited viscosity-dependent dual-fluorescence.

**Keyword** : Corrole ·  $\mu$ -oxo-bridged dimers · fluorescence · silicon · viscosity

18 $\pi$  芳香族性を示す環縮小ポルフィリノイドであるコロールは、その特徴的な光物性に興味をもたれている。以前我々は、酸素架橋されたケイ素コロール二量体 **3** が、高粘度のパラフィンオイル中において短波長側に新たな発光ピークを示すことを報告した<sup>1</sup>。その原因は、励起状態において二量体が Si-O-Si を軸とした回転運動を起こし、そのような運動が溶媒粘度の増加に伴い妨げられるためだと考えた。そこで、そのような励起状態における回転ダイナミクスを制御すれば二重蛍光発光を実現できると考え、今回新たに置換基の大きさの異なる 10-無置換、10-フェニルケイ素コロール二量体 **1** および **2** を合成し、検証した。

化合物 **1** は塩化メチレン中において短波長側に発光ピークを示し、励起状態でのエネルギー失活が起きていないと考えられた。一方でフェニル置換体 **2** は **3** と同様に長波長側に発光ピークを示した (図 1)。また **2** は溶媒粘度の増加に応じて徐々に短波長側の相対発光強度が増加した (図 2)。当日はその詳細について報告する。

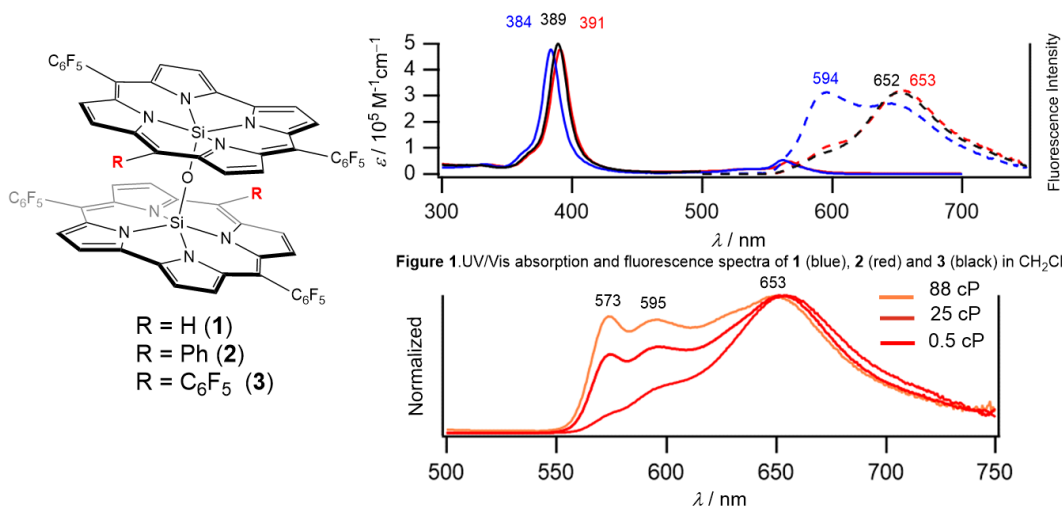


Figure 2. Fluorescence spectra of **2** in solvents of various viscosities.

- 1) K. Ueta, M. Fukuda, G. Kim, S. Shimizu, T. Tanaka, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 7637.