

Push-pull 型非対称 π 電子系カチオン種の積層構造とその物性

(都立大都市環境) ○遠藤尚輝・京谷萌衣・伊藤正人・久保由治

The packing pattern and properties of a π -conjugated carbocation with an unsymmetrical push-pull structure (*Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Naoki Endoh, Moe Kyoya, Masato Ito, Yuji Kubo

Ion pairs embedded in a π -conjugated framework alter their stacking mode according to the different interactions between cation and anion charges. Therefore, various functionalities can be obtained by changing the counter anion toward a π -cation species. In this study, unsymmetric π -cation species with an intramolecular push-pull structure (**1a–c**) were synthesized. All derivatives showed similar absorption spectra in acetonitrile solution, while the diffuse reflection spectrum of **1a** was red-shifted over 1000 nm. The result of X-ray crystallographic analysis allowed us to confirm that compound **1a** has a [2+2]-type charge stacking structure in contrast to [1+1]-type charge stacking structures of **1b** and **1c**.

Keywords : π -cation; ion pair; stacking structure; push-pull structure

π 共役骨格に電荷を組み込んだ π 電子系イオンペアは、イオン間の相互作用様式の違いに起因して、積層構造が変化し得ることが知られている。そのため、単一の π カチオン種に対し、カウンターアニオンを変えることで、その積層構造の違いに由来した多様な機能性の獲得が期待できる。本研究では、push-pull 構造を分子内に有する非対称 π 電子系カチオン種を設計し、種々のカウンターアニオンごとの積層構造、および物性の評価を行った。

カウンターアニオンの異なる π カチオン種の吸収スペクトルをアセトニトリル溶液中で測定したところ、いずれの誘導体も 530 nm に最長極大吸収を有する同様のスペクトル形状を示した (Figure 2a)。一方で、固体状態での拡散反射スペクトルの形状には違いが見られ、最長吸収波長域は **1b**、**1c** では 600 nm 程度であることにに対し、**1a** では 1000 nm 付近まで長波長化しており、積層様式に違いがあることが示唆された (Figure 2b)。結晶構造解析の結果、化合物 **1a** では [2+2] 型電荷積層構造、**1b**、**1c** では [1+1] 型電荷積層構造をとるという違いが確認された。発表では、カウンターアニオンの違いの効果に加え、エーテル部位の酸素を硫黄に置換した誘導体イオンペアの積層構造変化・物性についても報告する。

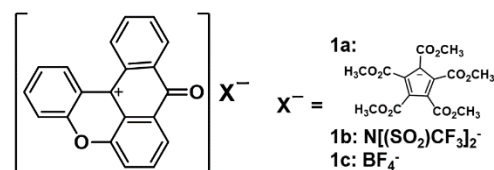


Figure 1. Molecular structures of **1a–1c**.

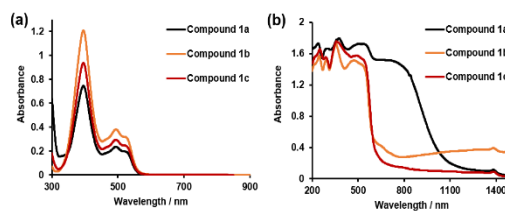


Figure 2. Absorption spectra in CH_3CN (50 μM) (a) and diffuse reflectance (b) spectra of **1a–1c**.

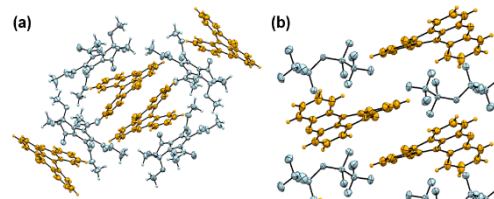


Figure 3. Packing patterns of **1a** (a) and **1b** (b).