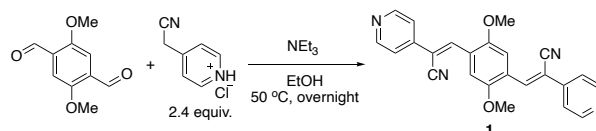


【緒言】

ヘテロ原子間、特に $N \cdots X$ 間 (N : 窒素、 X : ハロゲン) で起こる相互作用¹⁾は非共有結合合成に基づく自在結晶創成研究において注目されている。ピリジン誘導体とヨードアレーンの共晶化はそれぞれの孤立電子対と σ ホールによる分子配向性の精密制御が実現できる。 π 共役系分子からなる結晶はこれまでにその分子配向性に基づき、異方性のキャリアまたはフォトンの流れを実現するなど、光または電子デバイス分野において注目されてきた²⁾。そこで我々は、ピリジルを有する π 共役系分子を設計し、 $N \cdots I$ 相互作用を利用した共晶化で一次元、または二次元的な分子配列の制御ができると考えた。本研究では、2つのピリジルを有する π 共役系分子とジヨードアレーンを共晶化し、その共晶の分光測定と光導波特性の評価を行なった。

【実験】

Knoevenagel縮合により **1** を合成した (Scheme 1)。次に、**1** と *p*-diiodoperfluorobenzene の共晶を合成した。この共晶について単結晶 X 線構造解析と分光測定 (固体蛍光スペクトル)、熱分析を行った。次いで、空間分解蛍光スペクトルを用いて光導波特性を調査した。



Scheme 1. Synthesis of **1** via Knoevenagel condensation.

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析の結果、共晶中の **1** と *p*-diiodoperfluorobenzene は交互に配列し、一方向に配向していることが明らかとなった (Figure 1a)。窒素原子とヨウ素原子に注目すると、これらの原子間距離はそれぞれのファンデルワールス半径の和より短かった。これは **1** のピリジル基がルイス塩基として働き、*p*-diiodoperfluorobenzene のヨード基の σ ホールと相互作用を形成したためであると考えた。**1** のジクロロメタン溶液の蛍光スペクトルから分子内ドナー-アクセプター型の電荷移動相互作用に由来する蛍光が観察された。次に、レーザー光源を用いて共晶の固体蛍光スペクトルを測定した結果、励起位置 (Ex.) と結晶端 (導波位置: WG output) の極大蛍光波長はそれぞれ 573 nm、585 nm であった (Figure 1b, c)。これらの極大蛍光波長の違いは、再吸収が原因であると考えた。

励起位置-導波位置の距離 D を変えながらそれぞれの蛍光スペクトルを測定した。590 nm における励起位置と導波位置の蛍光強度をそれぞれ I_{Ex} 、 I_{WG} と表し、 D と I_{WG}/I_{Ex} の関係をプロットした (Figure 1d)。関数 $I_{WG}/I_{Ex} = A \exp(-\alpha D)$ (A : 定数、 α : 減衰係数) でフィッティングしたところ、減衰係数 α は 666 dB/cm であった。共晶は **1** の発光を励起位置から結晶端までよく導波しており、**1** の配向・配列制御に基づいて、光導波路の実現を達成したと考えた。

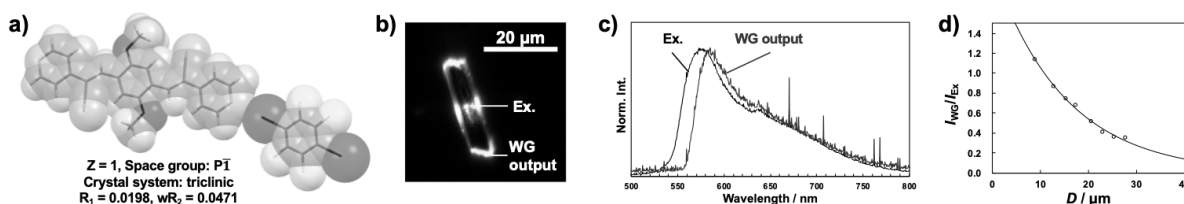


Figure 1. (a) Crystal structure of **1** and *p*-diiodoperfluorobenzene cocrystal. (b) Microscope image of cocrystal focused laser beam irradiation. (c) PL spectra of the cocrystal for excitation beam positions and for the cocrystal edge. (d) The plots of the relative PL intensity I_{WG}/I_{EX} around 590 nm against the waveguiding distance.

文献

- 1) N. Ibrahim, M. Loumagne, M. Allain, P. Frère, *Dyes Pigm.* **2022**, 207, 110698.
- 2) Y. Liu, H. Hu, L. Xu, B. Qiu, J. Liang, F. Ding, K. Wang, M. Chu, W. Zhang, M. Ma, B. Chen, X. Yang, Y. S. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 4456.