

テトラアリアル[3]クムレン類の光二量化とその二量体の結晶化誘起発光

(徳島大院理工¹・徳島大ポスト LED フォトニクス研究所²) 星恵太¹・上田昭子¹・片山哲郎^{1,2}・古部昭広^{1,2}・南川慶二¹・河村保彦¹・今田泰嗣¹・○八木下史敏^{1,2}
 Photodimerization of Tetraaryl[3]cumulenes and Crystallization-induced Emission of Dimers
 (¹ Department of Applied Chemistry, Tokushima University, ² Institute of Post-LED Photonics, Tokushima University) Keita Hoshi,¹ Shoko Ueta,¹ Tetsuro Katayama,^{1,2} Masahiro Furube,^{1,2} Keiji Minagawa,¹ Yasuhiko Kawamura,¹ Yasushi Imada,¹ ○Fumitoshi Yagishita^{1,2}

Two examples of photodimerization reactions of tetraaryl[3]cumulene in the solid-state have been reported.¹⁾ However, their detailed mechanism and luminescent properties of the photodimers are practically unknown. We investigated the photodimerization of tetraaryl[3]cumulenes and found that a series of tetraaryl[3]cumulenes were converted into cyclobutane derivatives efficiently. In addition, it was found that the obtained cyclobutanes show strong emission in the solid-state whereas they show weak emission in solution.

Keywords : Cumulene; Photodimerization; Fluorescence; Crystallization-induced Emission

テトラアリアル[3]クムレンの二量化反応は2例報告されているが、それらの反応では2つのアレン部位を有するシクロブタン誘導体が得られているものの光物性については知られていない¹⁾。今回、テトラアリアル[3]クムレン類の光二量化反応の検討と発光特性を評価した。

種々のテトラアリアル[3]クムレンの結晶をすりつぶし、400W 高圧水銀灯を用いパイレックスフィルターを通して光照射を行った。単結晶 X 線構造解析の結果、末端の二重結合でシクロブタン形成する二量化が優先的に起こることが明らかとなった (**Figure 1**)。テトラフェニル[3]クムレンの単結晶 X 線構造解析を行ったところ、末端の二重結合でのみ隣接分子との Schmidt 則を満たすことが明らかとなった。

また、得られた二量体の発光量子収率は溶液状態においては最大で 0.14 であるにも関わらず固体状態の発光量子収率は最大で 0.78 であり、結晶化誘起発光 (Crystallization-induced emission; CIE) を示した。

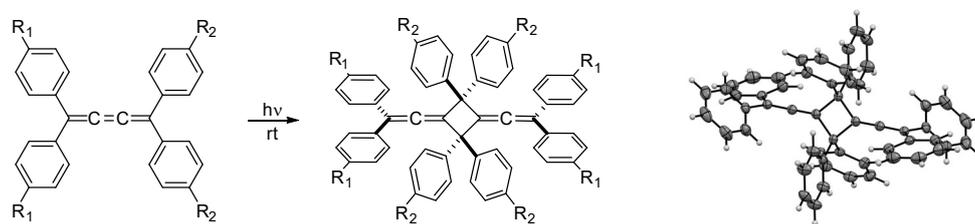


Figure 1. Dimerization of tetraaryl[3]cumulene (left) and ORTEP drawing of photodimer prepared from tetraphenyl[3]cumulene (right).

1) S. Ueta, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2784.; Z. Berkovitch-Yellin, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 918.