

非共役電子ドナーアクセプターダイアドのスルースペース電荷移動発光

(阪府大院工¹・阪府大 RIMED²・阪府大工³) ○大垣拓也^{1,2}・倉本悠太郎¹・高安凌平³・松井康哲^{1,2}・太田英輔^{1,2}・池田 浩^{1,2}

Through-space Charge-transfer Photoluminescence of the Nonconjugated Electron Donor–Acceptor Dyad (¹*Grad. Sch. Eng., Osaka Pref. Univ.*, ²*RIMED, Osaka Pref. Univ.*, ³*Col. Eng., Osaka Pref. Univ.*) ○Takuya Ogaki,^{1,2} Yutaro Kuramoto,¹ Ryohei Takayasu,³ Yasunori Matsui,^{1,2} Eisuke Ohta,^{1,2} Hiroshi Ikeda^{1,2}

We previously reported that an electron donor (D)–acceptor (A) dyad **1** (Fig. a) possessing a cage skeleton as a nonconjugated linker displays solvatochromism, in which the photoluminescence color changes from blue to orange depending on the solvent polarity.¹ To develop red-emissive materials, in this work, we synthesized a new nonconjugated D–A dyad **2** with a more electron-deficient dicyanomethylene moiety. In toluene, the dyad **2** showed orange photoluminescence with a maximum (λ_{PL}) at 625 nm (Fig. b). Crystallization of **2** from chloroform–methanol afforded two crystal polymorphs, **2O** and **2R**, which exhibited orange (λ_{PL} = 630 nm) and red (652 nm) photoluminescence, respectively. The X-ray crystallographic analysis (Fig. c) revealed that the intramolecular D–A distance in **2R** is shorter than that in **2O**, indicating that the red photoluminescence of **2R** is derived from intramolecular through-space charge transfer excited state.

Keywords : Through-space Charge Transfer, Photoluminescence, X-ray Crystallographic Analysis, Crystal Polymorphs, Intermolecular Interaction

我々は以前、かご骨格を非共役リンカーとする電子ドナー (D) –アクセプター (A) ダイアド **1** (Fig. a) が、溶媒極性によって青色から薄橙色発光へと変化する溶バトフルオロクロミズムを示すことを報告した¹。本研究では、新たな赤色系発光材料を開発するため、より電子不足なジシアノメチレン部をもつ新規非共役 D–A ダイアド **2** を合成した。トルエン中において、**2** は発光極大 (λ_{PL}) を 625 nm にもつ橙色発光を示した (Fig. b)。クロロホルム–メタノールから **2** を結晶化させると、2 種類の結晶多形 **2O** および **2R** が得られ、それぞれ橙色 (λ_{PL} = 630 nm) および赤色発光 (652 nm) を示した。X 線結晶構造解析の結果 (Fig. c)、**2O** に比べ、**2R** における分子内 D–A 間距離が短いことから、**2R** の赤色発光は分子内スルースペース電荷移動励起状態に由来することが示唆された。

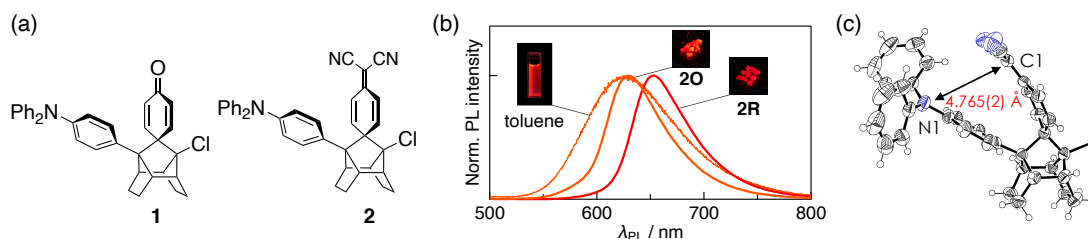


Fig. (a) Structures of D–A dyads **1** and **2**. (b) Photoluminescence spectra of **2**. (c) ORTEP drawing of **2R**.

1) Kuramoto, Y.; Nakagiri, T.; Ikeda, H. *et al. Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, 17, 1157–1168.