理学専攻
機能性分子化学分野

機能性有機分子化学研究室　　**教授**　　**山口　仁宏**
Functional Organic Molecular Chemistry Lab.　　Prof.　　Yoshihiro Yamaguchi

キーワード

チオフェン縮環型π共役系化合物、有機合成、有機発光体、分子機能

thiophene-fused π conjugated compounds, organic synthesis, organic luminophores, molecular function

研究内容

チオフェン縮環型π共役系有機発光体の合成

ベンゾチアジアゾール環（図 1 の A）は強い電子吸引性を持ち、有機オプトエレクトロニクス化合物のアクセプターユニットとして広く利用されている。本研究では、ベンゾチアジアゾール環に 2 個のチオフェン環が縮環した骨格（チオフェン縮環型ベンゾチアジアゾール、図 1 の B）に興味を持ち、その誘導体（図 1 の 1～3）の合成と発光特性の解明を行った。

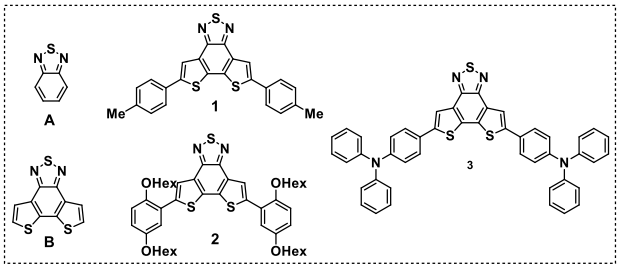


図 1　目的化合物（1～3）の構造

目的化合物の中心骨格 B の構築には、2016 年に伊丹らが報告した反応を利用した。すなわち、共役した内部アルキン側鎖を有する芳香族化合物に対して結晶性の硫黄を作用させる反応である（図 2 上）。そして、その反応を用いた予備実験を行った所、チオフェン環の縮環がベンゾチアジアゾール環側に進行する事が確認された（図 2 下）。

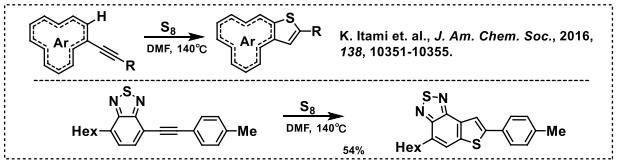
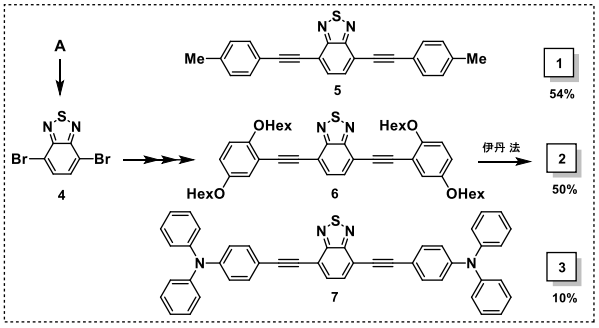


図 2　伊丹らの報告および予備実験の結果

予備実験の結果を受けて、目的化合物（1～3）の合成は、スキームに示した経路に従って行った。すなわち、まずベンゾチアジアゾール（A）をジブロム体 4 に誘導し、相当する末端アルキン誘導体との薗頭反応を行う事により、内部三重結合を持つ合成前駆体（5～7）を調製した。次に、得られた 5～7 に対して伊丹らの反応を行い、目的化合物（1～3）の合成を達成する事が出来た。



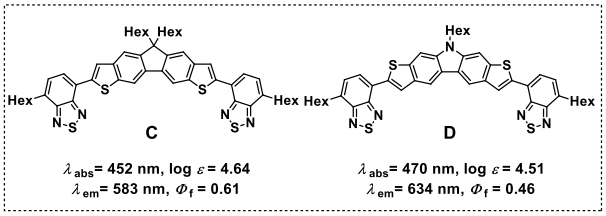
スキーム　目的化合物（1～3）の合成経路

合成した目的化合物とその前駆体について、クロロホルム溶液中での発光特性を調べた。下表に示したように、いずれも 500 nm 以上の領域で発光し、量子収率も 0.3 以上の優れた値を示す事が分かった。

表　目的化合物（1～3）および合成前駆体（5～7）の発光特性（クロロホルム溶液）

Comp.	λ_{abs} (nm)	log ε	λ_{em} (nm)	Φ_f
1	426	4.27	569	0.52
2	435	4.18	550	0.67
3	465	4.33	621	0.33
5	423	4.37	530	0.73
6	443	4.39	569	0.63
7	486	4.46	642	0.61

また、チオフェン縮環型フルオレン誘導体（C）ならびチオフェン縮環型カルバゾール誘導体（D）も優れた発光体である事を明らかにした（図 3）。



最近の業績

・Highly Emissive Whole Rainbow Fluorophores Consisting of 1,4-Bis(2-phenylethynyl)benzene Core Skeleton: Design, Synthesis and Light-Emitting Characteristics. *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 8630-8642.