

キーワード

含窒素 π 共役系化合物、有機合成、有機発光体、分子機能

N-containing π conjugated compounds, organic synthesis, organic luminophores, molecular function

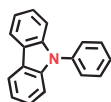
研究内容

新規含窒素 π 共役系化合物の合成と発光特性

含窒素 π 共役系化合物はキノリンやインドールに代表されるように、医薬品や農薬の開発分野において非常に重要な基本骨格となっている。また、近年では、カルバゾール誘導体のように機能性材料化学の分野においても劇的にその重要性が増大している。

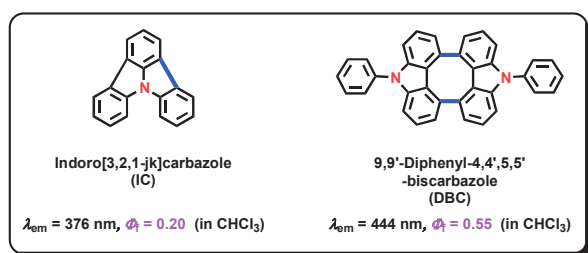
このような状況の下、新規含窒素 π 共役系化合物として、下図に示した 2 種類の化合物 (N-フェニルカルバゾール IC と N-フェニルカルバゾールを背中合わせに結合させたような形状の 9,9'-Diphenyl-4,4',5,5'-biscarbazole DBC) を分子設計し、その合成を行った。

合成した IC と DBC は、クロロホルム溶液状態で、母体となる N-フェニルカルバゾールよりも優れた発光特性を示すことが明らかになった。



N-phenylcarbazole

$\lambda_{em} = 349 \text{ nm}$, $\Phi_f = 0.08$ (in CHCl_3)



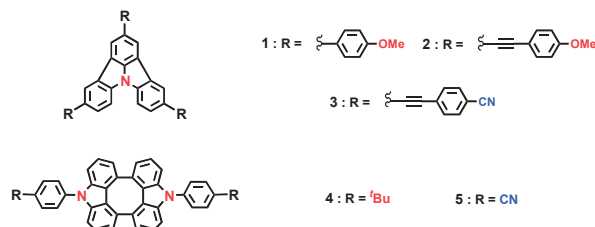
Indoro[3,2,1-jk]carbazole (IC)

$\lambda_{em} = 376 \text{ nm}$, $\Phi_f = 0.20$ (in CHCl_3)

9,9'-Diphenyl-4,4',5,5'-biscarbazole (DBC)

$\lambda_{em} = 444 \text{ nm}$, $\Phi_f = 0.55$ (in CHCl_3)

さらに、より優れた発光材料の合成を目指し、IC と DBC を基本骨格とした新たなドナー・アクセプター型含窒素 π 共役系化合物の合成とその発光特性の解明を行った。IC 誘導体としては、ドナーユニットを導入した 1 と 2、アクセプターユニットを導入した 3 である。また、DBC 誘導体としては、ドナー官能基を導入した 4、アクセプター官能基を導入した 5 である。



クロロホルム溶液および固体状態での各種誘導体の発光特性を下表にまとめた。

compound	CHCl_3				Solid	
	λ_{abs} (nm)	$\log \epsilon$	λ_{em} (nm)	Φ_f	λ_{em} (nm)	Φ_f
IC	364	3.98	376	0.24	403	0.17
1	393	4.05	417	0.61	440	0.14
2	399	4.40	418	0.65	458	0.39
3	394	3.96	404	0.47	444	0.01
DBC	420	4.32	444	0.55	523	0.17
4	422	4.12	445	0.50	524	0.13
5	413	3.85	436	0.51	512	0.03

表から明らかなように、IC 誘導体において、いずれの誘導体も、クロロホルム溶液状態では基本骨格 IC よりも発光極大波長が長波長シフトし、蛍光量子収率の増大がみられた。固体状態では、発光極大波長がさらに長波長に観測されましたが、蛍光量子収率については 2 のみに増大がみられた。一方、DBC 誘導体においては、クロロホルム溶液状態、固体状態ともにドナー・アクセプター修飾による発光特性の向上は見られなかった。

最近の業績 (○ 論文 ◎ 著書 ◆ 特許 @ 表彰 ■ 外部からの研究費等)

- Assembly of Substituted 2-Alkylquinolines by a Sequential Palladium-Catalyzed C-N and C-C Bond Formation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 7670-7673.
- Highly Fluorescent Oligomers with Donor and Acceptor Groups: DFT Calculations and Experiments. *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 2211-2214.
- 望む色で強く光る発光材料, 現代化学(東京化学同人), **2009**, 454, 48-53.
- How the π Conjugation Length Effects the Fluorescence Emission Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13867-13869.
- ◎ オリゴ(フェニレンエチニレン)型発光材料の創製, 電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用(檜山為次郎 監修,シーエムシー出版), **2008**, 265-276.
- 科学研究費助成金(基盤研究(C)(2))(平成 23-25 年度)