

## アセチレンで架橋されたヘテロ芳香族オリゴマー類の合成と光物性

島崎俊明\*†

\*千葉工業大学工学部応用化学科 千葉県習志野市津田沼2-17-1 (〒275-0016)

† Corresponding Author, E-mail: tshima@sun.it-chiba.ac.jp

(2018年4月24日受付, 2018年5月17日受理)

### 要 旨

広いパイ面積を有する芳香族分子をさまざまな方法で組み合わせた化合物は、有機太陽電池、有機LEDなど次世代の有機材料として幅広く研究されている。本総説では、これまでにわれわれの研究室で合成した化合物の中でも、アセチレン架橋されたヘテロ芳香族オリゴマー分子を中心に取り上げ、その分子・電子構造と諸物性との関連性について解説する。

キーワード：ヘテロ芳香族化合物、パイ共役、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、DFT計算

### 1. 緒 言

有機太陽電池、有機LED、有機半導体などの有機材料においてとくに重要な吸光・発光・酸化還元などの特性は、分子軌道単位（とくにフロンティア分子軌道単位）に直接由来する分子固有の性質であるため、対象となる有機材料の分子構造と電子構造との相関を解明する基礎研究は、有機材料を設計・合成・改良するうえで非常に有用な指針を与える。

上記のような有機材料は、基本的にパイ電子を有する芳香族化合物をさまざまな方法で修飾することで創製される。芳香族化合物の代表であるベンゼンはパイ電子を六つしかもたないため、それそのものを材料に応用することはできない。材料としての機能をもたせるためにはこのパイ電子数を増やす必要があるが、そのためには、①縮環構造を賦与する、②パイ架橋で芳香族化合物を連結する、といういずれかの方法を採らなければならない。

①に関して、たとえばベンゼンは、エタノール溶液において最大吸収波長 $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ に $\epsilon = 180 \text{ M}^{-1}$ のモル吸光係数を示すが、これにベンゼン環が一つ縮環したナフタレンでは、その最大吸収波長はエタノール溶液中 $\lambda_{\max} = 286 \text{ nm}$ に長波長シフトし、またモル吸光係数も $\epsilon = 360 \text{ M}^{-1}$ に増加する。またベンゼンは $\lambda_{\text{FL}} = 287 \text{ nm}$ に蛍光極大を示すが、その蛍光量子収率は $\Phi_{\text{F}} = 0.053$ であり、ほぼ発光しない（シクロヘキサン溶液中）。一方、ナフタレンは、シクロヘキサン溶液中における蛍光極大が $\lambda_{\text{FL}} = 334 \text{ nm}$ であり、また蛍光量子収率も $\Phi_{\text{F}} = 0.23$ と、ベンゼン

に比べ大きく増大することが知られている。ナフタレンにさらにもう一つベンゼンが縮環したアントラセンでは、その最長吸収波長は $\lambda_{\max} = 375 \text{ nm}$ まで長波長シフトし、さらにモル吸光係数も $\epsilon = 7,100 \text{ M}^{-1}$ と劇的に増加する（エタノール溶液中）。またその最大蛍光波長は $\lambda_{\text{FL}} = 334 \text{ nm}$ 、蛍光量子収率は $\Phi_{\text{F}} = 0.36$ であり、ナフタレンと比較してさらに長波長領域で強く発光する。このように、縮環数を増やし多環芳香族化することにより、材料として応用可能な光物性が劇的に向上することは明白である。しかし一方で、多環化することで芳香族化合物の溶解性が大きく低下することもまたよく知られている。たとえば上述のナフタレンはエタノール100 gに9.15 g程度溶解するが<sup>1)</sup>、アントラセンはエタノールにはほぼ溶解しない。その他の化合物においても、高次に縮環した構造を有する化合物の溶解性は一般的に低い。また、近年では、望みの縮環構造を中～高収率で得られるようになってきてはいるものの、依然として高次縮環構造を自在に構築するのは容易ではない<sup>2)</sup>。

他方、上記②の方法には、とくに芳香族分子の縮環数、連結位置、連結数、パイ架橋鎖の種類などを変調することで、材料分子の基礎物性のある程度コントロールすることができるというメリットがある。また架橋することにより芳香環部位同士の間で立体配座変換が起こるため、分子構造全体の平面性のある程度抑制でき、そのため高次縮環系化合物に比べて溶解性を確保できるのも本方法の大きな利点の一つである。これらの理由から、ある程度パイ面積を有する芳香族環をパイ架橋によって多数連結するという方法で有機材料を合成している報告も多い<sup>3)</sup>。筆者らは、これまでに②の方法論を用いてパイ架橋された芳香族オリゴマー分子を種々合成し、その吸光、発光、酸化還元挙動などを理論計算と併せて解明する基礎研究に取り組んできた。本総説では、筆者らがこれまでに報告した化合物の中でも、とくにヘテロ芳香族環をアセチレンで連結したオリゴマー分子を取り上げ、合成と諸物性に関して解説する。



〔氏名〕 しまさき としあき  
〔現職〕 千葉工業大学工学部 准教授  
〔趣味〕 音楽、読書、飲酒  
〔経歴〕 2007年九州大学大学院理学府博士後期課程修了、博士（理学）取得。2007年大阪大学大学院工学部特任助教、2010年千葉工業大学工学部助教、2014年より現職。