

可視光領域で蛍光ソルバトクロミズムを示す ニトロ化合物の開発

SATテクノロジー・ショーケース2017

■ はじめに

電子求引性基と電子供与性基を π 共役系で連結したドナー・アクセプター分子は、分子内電荷移動相互作用に基づく特異な発光特性を示すことから、ディスプレイやセンサーなどへの応用が期待されている。これまでに様々なドナー・アクセプター分子が合成され、それらの発光特性が報告されてきた。電子求引性基の中でもニトロ基は大きな電子求引性を有する。しかしながら、ニトロ基を有する分子の発光特性の報告例は少ない。これは、多くの場合でニトロ基を有する分子が発光を示さないためである。

これまでに我々は、ニトロ基を有する4-(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル誘導体**1b**を合成し、**1b**が強い発光を示すことを見出した。今回我々は、無置換体**1a**およびニトロ基の導入位置を変えた**1c,d**を合成し、ニトロ基の有無および位置が発光特性に及ぼす影響ならびに**1b**の発光ソルバトクロミズムについて検討した。

■ 活動内容

1. 4-(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル類 (**1a-d**) の合成
4-ブロモベンジルブロミド**2**と亜リン酸トリエチルとのArbuzov反応により**3**を収率95%で合成したのち、ベンゾフェノンとのHorner-Emmons反応により**4**を収率88%で得た(図1)。**4**と対応するフェニルボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応により**1a-d**を収率21-75%で合成することに成功した。

2. 各種溶媒中における光物理的性質

1a-dの吸収スペクトルを測定したところ、**1b**の最長極大吸収波長(λ_{abs})は**1a,c,d**と比較して長波長側に観測された($\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$; **1a**: 324, **1b**: 360, **1c**: 323, **1d**: 313)。CH₂Cl₂中、**1a,b**は発光を示すのに対して、**1c,d**は発光を示さなかった(発光極大波長(λ_{em})/nm; **1a**: 324, **1d**: 592)。**1b**は**1a**と比較して大きなストークスシフトを示した(**1a**: 119 nm, **1b**: 233 nm)。様々な溶媒中で**1b**の発光スペクトルを測定したところ、 λ_{em} の溶媒依存性が観測された。図2に**1b**のメチルシクロヘキサン(MCH)、テトラヒドロフラン(THF)、およびCH₂Cl₂中の発光スペクトルをCH₂Cl₂中の吸収スペクトルとともに示す。**1b**において可視光領域における明確な発光ソルバトクロミズムが観測された(440-564 nm、図3)。

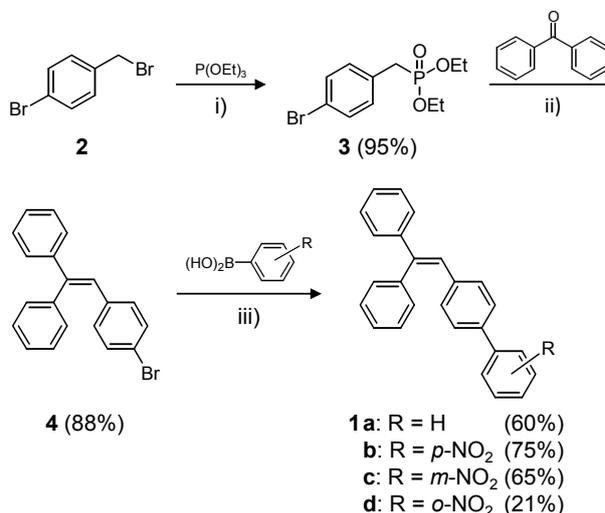


図1 4-(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル類の合成
i) neat, 170 °C (microwave heating), ii) KO^tBu, THF, 60 °C, iii) Pd/C or Pd(TPP)₄, Na₂CO₃, 120 °C (microwave heating)

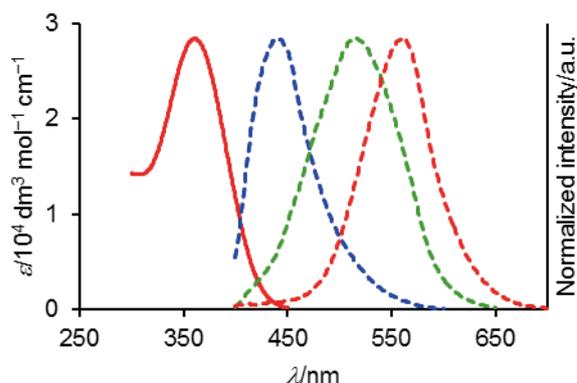


図2 **1b**の(実線)吸収および(破線)発光スペクトル
(赤) CH₂Cl₂, (青) MCH, (緑) THF

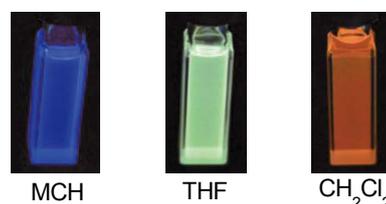


図3 紫外光 (365 nm) 照射下における **1b** 溶液の発光

代表発表者 高橋 伸尚 (たかはし のぶたか)
所属 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
化学プロセス研究部門
問合せ先 〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1
TEL: 022-237-8192 FAX: 022-232-7002
E-mail: n.takahashi@aist.go.jp

■キーワード: (1) π 共役系
(2) ニトロ基
(3) 発光
(4) ソルバトクロミズム
(5) 分子内電荷移動
■共同研究者: 宮沢 哲 (産業技術総合研究所)