

# 近赤外吸収／発光材料の創出を指向した 電子受容性骨格の開発と応用

安藤直紀\*

## Development of Electron-accepting Unit and its Application for Near-infrared Absorption/Emission Materials

Naoki ANDO\*

Organic materials with their absorption and emission properties in the near-infrared (NIR) region have been studied in a wide range of field including energy conversion and bio-imaging. The donor–acceptor (D–A) type structure is one of the most widely used strategies to attain a narrow HOMO–LUMO gap, which gives rise to the NIR properties. However, in this class of molecules, the stability should be a potential issue due to the energetically high-lying HOMOs. The author envisioned that use of strong electron-accepting units to form a D–A structure enables a narrow HOMO–LUMO gap while suppressing the energy level of HOMOs. In this work, the author designed an acceptor unit employing the  $\alpha, \alpha$ -difluoroketone moiety as a key substructure, and developed the method to construct the  $\pi$ -conjugated skeleton bearing multiple  $\alpha, \alpha$ -difluoroketone substructures.

### 1. 緒言

近年、エネルギー変換・情報伝達・分析・生体イメージングをはじめとする幅広い分野で近赤外光を利用した研究が展開されている<sup>1,2</sup>。これまでに近赤外領域に吸収・発光特性をもつ材料の開発が進められてきたが、柔軟性・軽量さ・加工のしやすさなどの特徴をもつ有機近赤外材料への期待が高まっている。有機分子に近赤外領域での吸収・発光特性を付与するには、狭いHOMO–LUMOギャップの実現が不可欠となる。これに対する有用なアプローチとして、電子供与性骨格（ドナー）と電子受容性骨格（アクセプター）を組み合わせたD–A型構造が広く用いられている。この分子構造では、ドナー骨格の高いHOMO準位とアクセプター骨格の低いLUMO準位を反映して狭いHOMO–LUMOギャップを実現している。そのため、分子のHOMO準位が高くなる傾向があり、材料の安定性が課題となる。このジレンマの解消には、HOMO–LUMOギャップを狭めると同時にHOMO準位の上昇を抑制する分子設計が求められる。

本研究課題では、D–A型構造を構築するアクセプター骨格に着目した。高い電子受容性をもつアクセプター骨格を用いたD–A型分子では、LUMO準位が大きく低下するため、電子供与性の弱いドナー骨格と組み合わせた場合でも狭いHOMO–LUMOギャップを実現できると考えた（図1）。くわえて、ドナー骨格の性質を反映して、HOMO準位の上昇が抑制されると期待できる。この方針のもと、安定性を向上させた有機近赤外材料の創出を目指し、高い電子受容性をもつアクセプター骨格の開発に取り組んだ。標的とするアクセプター骨格として、チエニレンピニンレン構造を $\alpha, \alpha$ -ジフオロケトンで二重に架橋した**1**を設計した（図1）。ここでは、i)  $\alpha, \alpha$ -ジフオロケトンで架橋された $\pi$ 共役骨格の構築法の検討、ii) アクセプター骨格**1**の合成検討を行った。

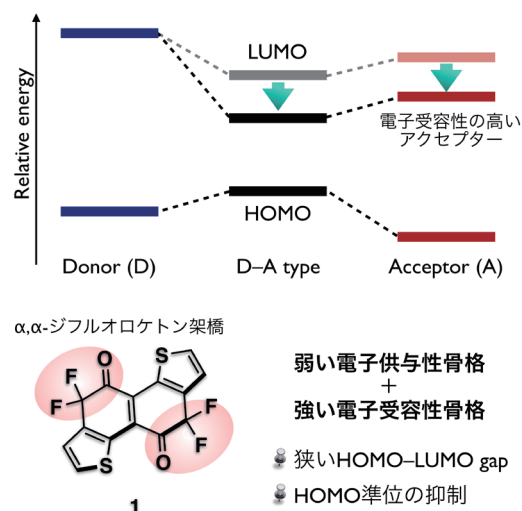


図1 本研究課題の概要。

## 2. 結果

### i) $\alpha, \alpha$ -ジフオロケトンで架橋された $\pi$ 共役骨格の構築法の検討

$\alpha, \alpha$ -ジフオロケトンによる分子内架橋構造を構築する手法として、求電子的フッ素化剤による骨格変換反応に着目した<sup>3</sup>。この反応では、フェノール構造を足がかりに架橋構造を形成することから、適切なアセン前駆体を用いることで、 $\alpha, \alpha$ -ジフオロケトンで架橋された $\pi$ 共役骨格を簡便に構築できると考えた。そこで、チエノアセン誘導体 **2** をモデル基質として骨格変換反応を検討した。**2** に求電子的フッ素化剤として Selectfluor を作用させたところ、フッ素化およびヒドロキシ基の酸化が一挙に進行し、目的とするジチエニルベンゼン誘導体 **3** が得られた (図 2)。すなわち、 $\alpha, \alpha$ -ジフオロケトンによる架橋構造を複数もつ $\pi$ 共役骨格の構築法を見出した。**3** に関しては、単結晶 X線結晶構造解析によりその構造を確認した。また、サイクリックボルタンメトリーから **3** が高い電子受容性をもつことが明らかとなった。これは、 $\alpha, \alpha$ -ジフオロケトンによる架橋構造の導入が $\pi$ 共役骨格の電子受容性の向上に有効であることを示唆している。

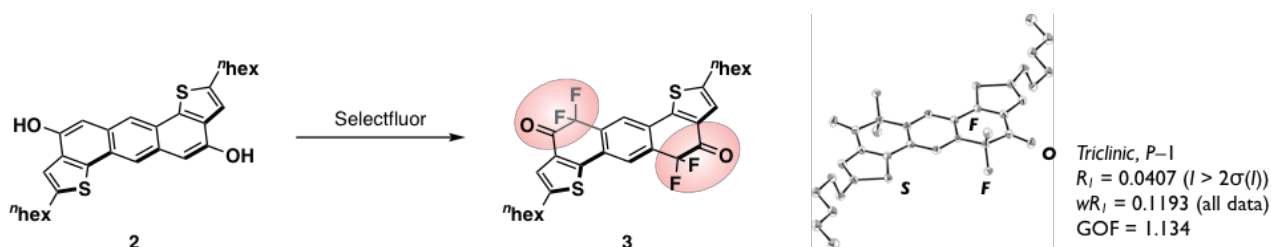


図2 求電子的フッ素化剤による骨格変換反応と **2** の結晶構造。

### ii) アクセプター分子 **1** の合成検討

アクセプター分子 **1** は理論計算による予備的検討から、ドナー骨格としてチオフェンと組み合わせた場合においても、900 nm を超える近赤外領域に吸収をもつと期待された。このとき、HOMO 準位は  $-5.5$  eV と見積もられ、期待通りエネルギー準位の上昇が抑制されていた。そこで、前述の結果をもとに、アクセプター分子 **1** の合成を試みた (図 3)。チエノアセン **4a** を前駆体とし、求電子的フッ素化剤を用いた骨格変換反応を行ったところ、フッ素原子を含む生成物が複数確認された。このとき、最大 3 つのフッ素原子が導入された化合物が少量ながら単離された。そこで、反応条件の検討を行ったが、質量分析でも目的化合物の生成は確認できなかった。一方で、**1a** は溶解性が低いことが想定されるとともに、**4a** の反応系で不溶性成分が確認されたことから、溶解性を向上させる置換基としてアルキル基を導入した前駆体 **4b** を別途合成し、骨格変換反応の検討を進めている。

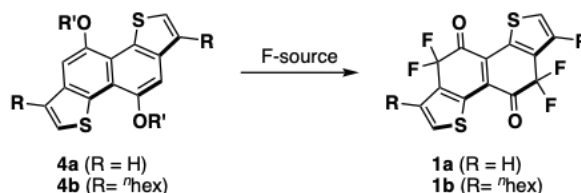


図3 アクセプター分子 **1** の合成検討。

## 3. 結言

アセン誘導体に対し、求電子的フッ素化剤による骨格変換反応を行うことで、 $\alpha, \alpha$ -ジフオロケトンで架橋された $\pi$ 共役骨格を簡便に構築可能であることを見出した。この架橋構造は、 $\pi$ 共役骨格に高い電子受容性を付与することができることから、高い電子受容性をもつアクセプター骨格の構築に有用であると考えられる。今後は、アクセプター分子 **1** のさらなる合成検討を進めるとともに、アクセプター骨格として機能する化合物群の創製を行い、近赤外領域に吸収・発光特性をもつ有機材料の開発につなげていきたい。

## 4. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成にご支援いただきました。関係者各位に深く感謝申し上げます。

## REFERENCES

- 1) L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li and Y. Yang, *Chem. Rev.*, **23** (2015) 12633.
- 2) J. Mu, M. Xiao, Y. Shi, X. Geng, H. Li, Y. Yin and X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (2022) e202114722.
- 3) G. Stavber, M. Zupan, M. Jereb and S. Stavber, *Org. Lett.*, **6** (2004) 4973.