

キノイド構造を有するD-A型機能性物質の開発

阪府大院理

○福井詩乃, 松本悠希, 藤原秀紀

Development of D-A type functional materials containing quinoid structure

○Shino Fukui, Yuki Matsumoto, Hideki Fujiwara

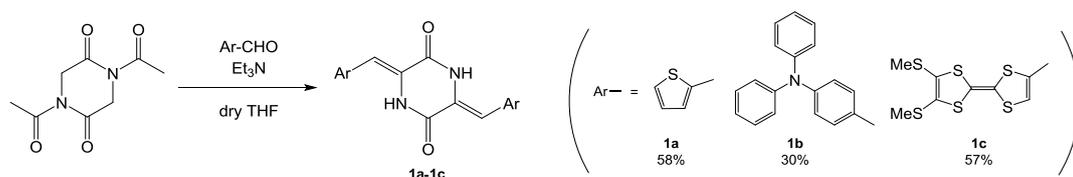
Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

【Abstract】 We have developed D-A type molecules in which an anthraquinone part, that is a planar acceptor molecule, is bonded to TTF molecule. In this type of D-A dyad molecules, photoinduced conductivity and photoelectric conversion functionality are expected to emerge when intramolecular charge separated state can be formed by photoexcitation. Furthermore, quinoid structures such as quinodimethanes have attracted much attention as a fundamental framework for the development of functional materials with electrical, optical and magnetic properties due to their electron acceptability through aromatic stabilization. In this study, we have investigated the functionalities of several D-A-D triad molecules containing diketopiperazine and *p*-azaquinodimethane (*p*-AQM) framework as acceptor sites. We have cleared the optical, electrochemical properties and crystal structure of such D-A-D type triad molecules.

【序】我々は高いドナー性を有する TTF 分子に対し、平面性アクセプター分子であるアントラキノンと結合させた D-A 型分子の開発を行い、アクセプター部位の光励起により分子内電荷分離状態が形成され、光誘起伝導性や光電変換機能が発現することを見出している。アントラキノンのようなキノイド類は芳香族安定化に起因するアクセプター性により、電気的・光学的・磁気的性質を持つ機能性材料として着目されており、本研究ではアクセプター部位としてキノイド類を用いることで、新規 D-A 分子の様々な機能性発現を目指した。キノイド部位に窒素原子を導入した安定な *p*-quinodimethane(*p*-QM)誘導体である *p*-azaquinodimethane (*p*-AQM) が最近報告されている^[1]が、その構造や各種物性測定に関してはあまり研究されていない。今回、*p*-AQM 構造を有する各種 D-A-D 型分子 **1a-1c** および **1a'** の合成を行い、その構造解析と物性評価を行ったので報告する。

【結果と考察】

分子 **1a-1c** は Scheme 1 にしたがって合成し、収率 30~57% でそれぞれ黄色(**1a**, **1b**)、黒色(**1c**)の固体として得た。



Scheme 1. 分子 **1a-1c** の合成

Fig. 1 に、分子 **1a-1c** の 1.0×10^{-5} M CHCl_3 溶液中で測定した UV-vis 吸収スペクトルを示す。ドナー性の高い TTF を導入した分子 **1c** では吸収極大波長が長波長化し、約 700 nm 付近にまで吸収帯が広がっている。これは、ドナー部位からアクセプター部位への分子内電荷移動 (CT) 吸収帯であり、非常に弱いドナーであるチオフェンと比較すると、トリフェニルアミンや TTF への置換によりドナー部位のドナー性が増加し HOMO-LUMO ギャップが小さくなったため CT 遷移が長波長化したと考えられる。

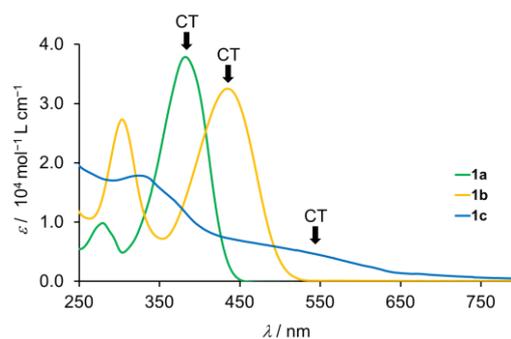


Fig. 1. 分子 **1a-1c** の UV-vis 吸収スペクトル

次に、分子 **1a** に関する各種物性測定を行った。 K_2CO_3 と MeI を用いて分子 **1a** を *p*-AQM 骨格 (**1a'**) へと変換し、UV-vis 吸収スペクトル(実線)と蛍光スペクトル(破線)を測定した。Fig. 2 に示すように、分子 **1a, 1a'** はそれぞれ蛍光性を示し、 λ_{abs} の励起光の照射により 500 nm 付近に発光を示した。それぞれ 114 nm と 73 nm のストークスシフトが観測され、分子 **1a'** では分子 **1a** よりも吸収、蛍光ともに長波長化している。これは、*p*-AQM 骨格 **1a'** が diketopiperazine 骨格 (**1a**) よりもアクセプター性が高く、HOMO-LUMO ギャップが小さくなったためであると考えられる。

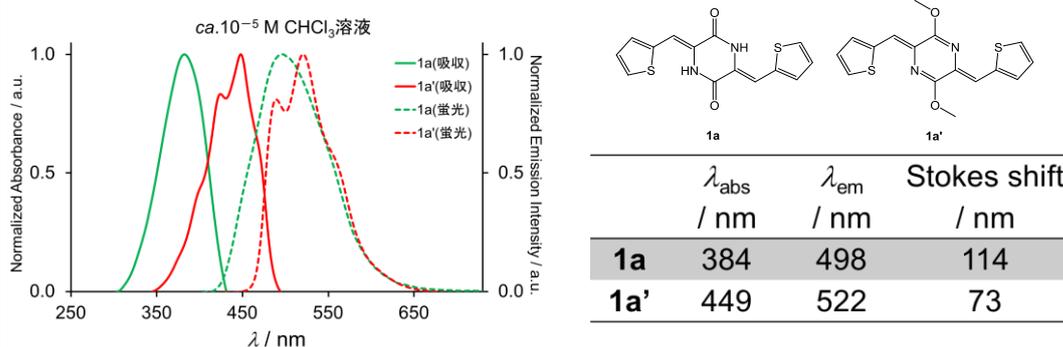


Fig. 2. 分子 **1a, 1a'** の UV-vis 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

Fig. 3 に、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ からの再結晶により得られた分子 **1a'** の赤色板状結晶の結晶構造を示す。図に示すように、*a* 軸方向に対して均一な分離積層構造を構築している。この単結晶試料に白色光を照射した際の電流値変化を測定したが、その伝導度変化は $\Delta\sigma = 4.5 \times 10^{-10}$ S/cm であり、伝導性の光応答性はほとんど観測されなかった。これは、ドナー部位がドナー性の弱いチオフェンであるために光誘起電荷分離状態が形成されにくいためであると考えられる。

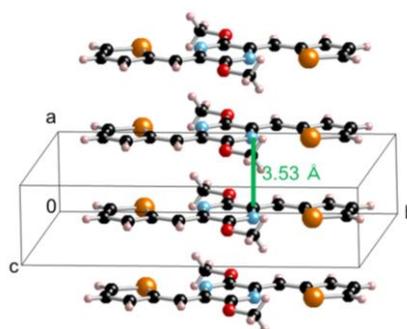


Fig. 3. 分子 **1a'** の結晶構造

【参考文献】

[1] Liu, X. C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 8355-8363