

## 含窒素ヘテロテトラセンの酸化的二量化によるダブルヘテロヘリセンの合成・構造・原始的性質

(阪府大理) ○田中 駿也・田中 克輝・瀧野 真由・酒巻 大輔・藤原 秀紀  
 Synthesis, structures, and electronic properties of double heterohelicenes composed of N-heterotetracenes (School of Sci., Osaka Pref. Univ) ○Shunya Tanaka, Katsuki Tanaka, Mayu Takino, Daisuke Sakamaki, Hideki Fujiwara

Heteroacenes, the heteroatom-substituted analogues of acenes, are promising candidates for multi-functional organic materials due to their electronic properties such as luminescence and redox properties. In this work, we synthesized novel two double hetero[5]helicenes by oxidative dimerization of benzo[*b*]phenothiazine and benzo[*b*]phenoxazine. In this presentation, we report the structures and electronic properties of these helicene.

**Keywords :** Azaacene, helicene, oxidative coupling, electrochemistry

【序】アセンの炭素の一部をヘテロ原子で置き換えたヘテロアセンは、発光、半導体特性など様々な電気化学特性を示し、高い化学的安定性と合成の簡便さから複合機能材料として期待できる。今回我々は、benzo[*b*]phenothiazine および benzo[*b*]phenoxazine の酸化的カップリングによってダブルヘリセン分子 **1**, **2** を合成した。本発表では、これらの構造と電子的性質について報告する。

【結果と考察】分子 **1**, **2** はそれぞれ benzo[*b*]phenothiazine および benzo[*b*]phenoxazine から十字型ダイマーを介した分子内酸化的縮環により合成された。**1**, **2** の構造は単結晶 X 線解析によって決定され、**1** はよりピッチ角の大きいらせん構造をもつことが明らかになった。電気化学測定から、分子 **1**, **2** はともに可逆的に二電子酸化可能であることが示された。分子 **1**, **2** の第一酸化還元電位はそれぞれ  $E_1 = +0.18$  V,  $+0.06$  V, 第二酸化還元電位それぞれ  $E_2 = +0.80$  V,  $+0.68$  V であり、**2** はより高いドナー性を示した。TD-DFT 計算により、分子 **1** は HOMO→LUMO 遷移は禁制であったが、UV-vis 吸収スペクトルからは、HOMO→LUMO 遷移とみられるブロードしたピークが観測された。このことから、構造の歪みなどにより HOMO→LUMO 遷移が許容であると考えられる。分子 **1**, **2** はそれぞれ 536 nm, 557 nm をピークとする蛍光を示した。また、発光量子収率はそれぞれ、0.25%, 3.81% であり、酸素原子を硫黄に置換することで蛍光が低減した。当日は分子 **1**, **2** およびその前駆体に関する詳細な発光特性の比較について発表する。

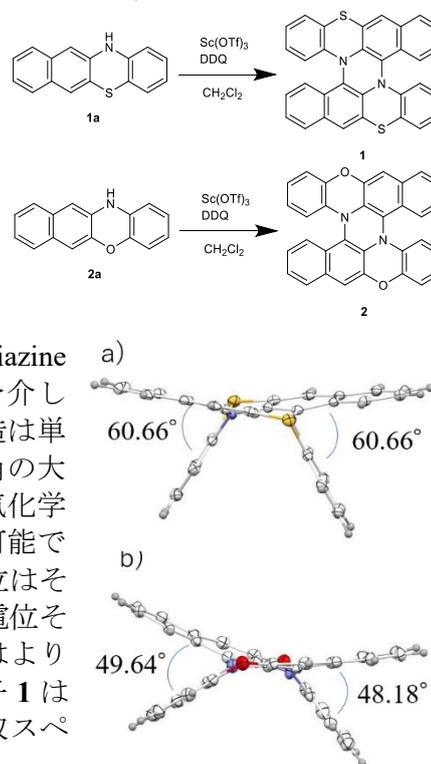


Figure 1: 結晶構造 a)分子 **1**, b)分子 **2**