

ジチエノアゼピンを主骨格とする近赤外色素の開発

(名大院理¹・名大 ITbM²) ○榎 隆宏¹・村井 征史¹・山口 茂弘^{1,2}

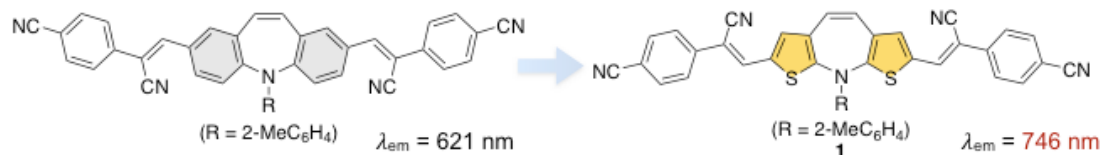
Development of dithienoazepine-based NIR dyes

⁽¹Graduate School of Science and ²ITbM, Nagoya University) ○Takahiro Enoki¹, Masahito Murai¹, and Shigehiro Yamaguchi^{1,2}

The narrow HOMO–LUMO gap resulted from antiaromaticity is one of the attractive properties of π -conjugated compounds. Taking advantage of this feature, antiaromatic compounds have been employed as components for organic electronic materials, such as p-type semiconductors and bipolar battery devices. However, there are few studies that utilize antiaromatic π -conjugated skeletons to develop NIR dyes. In this study, a nitrogen-containing 7-membered ring heterocycle, azepine, was utilized to this end. NICS calculation suggests that the antiaromaticity of the azepine moiety is greatly enhanced by fusing thiophene rings. Indeed, the absorption and fluorescence bands appeared in the near-infrared region by introducing electron-accepting groups into the dithienoazepine framework. In light of the fact that the corresponding dibenzazepine congener exhibited both absorption and fluorescence bands in the visible region, dithienoazepine is a promising core for near-infrared dyes.

Keywords : Azepine; Antiaromaticity; Near-infrared; Thiophene; Fluorescence

反芳香族性に由来する狭いHOMO–LUMOギャップは、 π 共役化合物が示す性質の中でも魅力的なものの一つである。この性質を活かし、反芳香族 π 骨格はこれまでに、p型半導体や両極性バッテリー材料などの有機電子材料の構成単位として用いられてきた。^{1,2}しかし、近赤外色素という観点から反芳香族化合物を利用した研究例は多くない。本研究では、反芳香族 π 骨格の狭いHOMO–LUMOギャップを活かした近赤外色素の開発を目指し、中心骨格として窒素を含む7員環構造のアゼピンに着目した。NICS計算により、アゼピンにチオフェン環を縮環させることで、アゼピン部位の反芳香族性が大幅に向上することが示唆された。そこで、この骨格に電子受容性基を導入した化合物**1**を合成したところ、吸収および蛍光帯が近赤外領域に達することを見出した。チオフェン環をベンゼン環に置き換えたジベンゾアゼピン誘導体では吸収および蛍光帯は可視領域に留まり、ジチエノアゼピンが近赤外色素の主骨格として有用なことが明らかとなった。



1) T. Nishinaga, T. Ohmae, K. Aita, M. Takase, M. Iyoda, T. Arai, Y. Kunugi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5354. 2) J.-Y. Shin, T. Yamada, H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3096.