ドナー-アクセプター型ベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピンの合成とその多様な発光特性

(広大院¹・大阪産業技術研究所²) ○栗原 真歩¹・安達 洋平¹・中村 優志²・大下 浄治¹

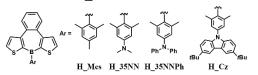
Synthesis and photoluminescence properties of donor-acceptor type benzo[d]dithieno[b,f]borepins (1 Hiroshima University, 2 Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) \bigcirc Maho Kurihara, 1 Adachi Yohei, 1 Masashi Nakamura, 2 Joji Ohshita 1

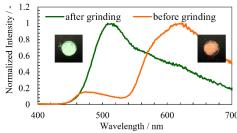
Boron-containing π -conjugated systems have attracted attention due to the electon-withdrawing and the Lewis acidity derived from the empty 2p orbitals on boron. The boron-containing seven-membered ring called borepin is an aromatic skeleton, and we have previously synthesized a compound (**H_Mes**) with aromatic rings fused to borepin and reported that the compound exhibits blueish emission in the amorphous state, while it shows a unique reddish emission in the crystalline state. In this study, based on the tetracyclic borepine framework, we synthesized D-A-type borepines with donor substituents on boron and investigated their optical properties. All the synthesized compounds showed TADF properties, and one of them were found to have mechanochromic properties.

Keywords: Boron; Thermally activated delayed fluorescence; Mechanochromism

含ホウ素 π 共役系はホウ素原子上の空の 2p 軌道に由来する強い電子アクセプター性 やルイス酸性を示す事からドナー-アクセプター(D-A)型色素やアニオンセンサー材料などの機能性材料として注目されている。中でも、ホウ素部位をアクセプターとする D-A 型の分子は熱活性化遅延蛍光(TADF)や固体発光特性を示す事から、有機 EL などの発光材料として応用されている。一方で、ボレピンと呼ばれる含ホウ素 7 員環は 芳香族性を示す興味深い骨格である。以前我々は、ボレピンに芳香環を縮環した化合物(H_Mes)を合成し、その化合物がアモルファス状態では青色発光を示す一方、結晶状態では特異的な赤色発光を示すことを報告した。本研究では、ユニークな固体発光特性を示す四環性ボレピン骨格をベースに、ホウ素上にドナー性の置換基を導入した D-A 型ボレピンを合成し、その光学的特性を調査した。H Mes のホウ素上のメシチ

ル基の 4 位をジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾリル基へ置換した化合物 (H_35NN, H_35NNPh, H_Cz)を合成した。これら全ての化合物で TADF 特性が観測され、H_35NN が溶液状態、固体状態ともに最も良好な発光量子収率を示した($\Phi_i^{solution} = 29\%$, $\Phi_i^{solid} = 30\%$)。 H_35NNPh は H_35NN よりやや低い量子収率 であったが($\Phi_i^{solution} = 29\%$, $\Phi_i^{solid} = 15\%$)、結晶状態では橙色発光($\lambda_{max} = 622$ nm)を、結晶をすり潰すと緑色発光($\lambda_{max} = 508$ nm)を示すという、メカノクロミズム特性を有することが明らかになった。





Fluorescence spectra of H 35NNPh in solid state.