

環拡張反応により π 共役系を拡張した インジゴ誘導体の合成と物性評価

(金沢大院自然科学) ○田村 大地・前多 肇・千木 昌人・古山 溪行

Synthesis and Properties of π -Expanded Indigo Derivatives by Ring Expansion Reaction
(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Daichi Tamura, Hajime Maeda, Masahito Segi, Taniyuki Furuyama

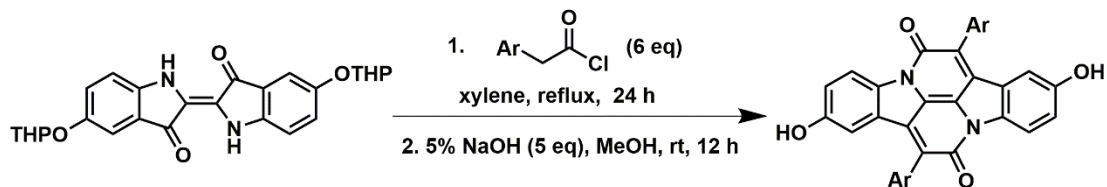
A small π -conjugated polyaromatic compound is promising as an organic material due to its delocalized π -electrons. In this research, we focused on indigo, which is famous and traditional blue pigment. Indigo derivatives can be expanded their π -conjugation by the annulation reaction with acid chlorides. Although the skeleton was reported as a monomer of functionalized polymers, the properties of the skeleton itself has not been investigated. Various functional groups can also be introduced into the π -skeleton. The effects for optical properties will be discussed in this research.

All compounds absorbed in the visible light and had an emission, while the indigo has no emission. Theoretical calculations reproduced experimental absorption spectra finely, supporting that external substituents affected the π -conjugation.

Keywords : Indigo; Ring Expansion Reaction; Substituent Effects; Absorption Spectra

芳香環を多数連結した低分子化合物は、広い π 電子系を持つため、有機材料として非常に有望である。本研究では、古くから知られ合成が容易なインジゴ骨格に着目し、 π 共役系の拡張を行うことによる新規機能性色素の開発を試みた。この骨格は高分子の部分骨格として組み込まれた例¹⁾はあるが骨格単独の性質を調べた例はない。骨格上に様々な官能基を導入が可能と考えられるため、特に外部置換基の種類による効果について考察を行った。

合成した化合物のいずれも可視領域に幅広い吸収帯が観測された。また、インジゴが発光しないのに対し、いずれも発光が観測され、一部の化合物においては発光端が近赤外領域に達した。これらの分子に対して理論計算を行ったところ、理論吸収は実験結果をよく再現し、分子軌道の解析より吸収スペクトルの変化は直接 π 電子系が共役しない外部置換基の効果を受けることが分かった。



1) Fallon, K. J.; Wijeyasinghe, N.; Yaacobi-Gross, N.; Ashraf, R. S.; Freeman, D. M. E.; Palgrave, R. G.; Al-Hashimi, M.; Marks, T. J.; McCulloch, I.; Anthopoulos, T. D.; Bronstein, H. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5148-5154.