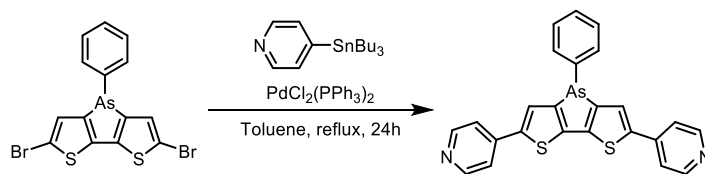


4-ピリジル拡張型ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]アルソールの合成と特性評価

(京工繊大¹・京工繊大院工芸²) ○幡中 結衣¹・菊池 一慎²・井本 裕顕^{1,2}・中 建介^{1,2}
 Synthesis and Characterization of 4-Pyridyl-Extended Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsole
 (¹Kyoto Institute of Technology, ²Grad. Sch. of Sci. and Tec., Kyoto Inst. of Tech.)
 ○Yui Hatanaka,¹ Kazuma Kikuchi,² Hiroaki Imoto,^{1,2} Kensuke Naka^{1,2}

Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsoles (DTA) are arsenic-containing π -conjugated units that exhibit efficient luminescence in both solution and solid states. The electronic state of DTA can be controlled through modifications of the π -conjugated system, oxidation of the arsenic atom, and metal coordination. Various substituents have been introduced at the α -position of the thiophene skeleton in DTA. The introduction of the pyridyl group is expected to bring changes in redox behavior and complexation abilities, thereby enhancing the compound's functionalities. In this study, we successfully synthesized **DTA-py**, a DTA incorporating a 4-pyridyl group, through Stille coupling (**Scheme 1**). **DTA-py** exhibits a unique packing structure in the crystalline state and strong blue emission in solution state ($\lambda_{\text{em}} = 473 \text{ nm}$, $\Phi = 58 \%$). In this presentation, the synthesis, optical properties, and advanced applications, *e.g.*, the construction of a CuI-based one-dimensional coordination polymer, of **DTA-py** will be discussed.

ジチエノアルソール (DTA) は、溶液および固体状態において強発光性を示すヒ素含有共役ユニットである。DTA の電子状態は、 π 共役系の構造修飾やヒ素原子の酸化、金属配位により制御が可能であり、チオフェン骨格の α 位に種々の置換基が導入されてきた¹⁾。類似構造にあたるジチエノホスホールでは、ピリジル基を π 共役系に組込んだ例がこれまでに報告されているが²⁾、DTA では未達成である。ピリジル基の導入により、酸化還元挙動の変化や新たな錯形成能の付与をはじめとする化合物の機能性の拡充が期待される。本研究では 4-ピリジル基をもつ DTA 類縁体である **DTA-py** を設計し、Stille カップリングにより合成に成功した (**Scheme 1**)。DTA-py は結晶中で特異なパッキング構造をとったほか、とくに溶液状態で強い青色発光 ($\lambda_{\text{em}} = 473 \text{ nm}$, $\Phi = 58 \%$) を示した。本発表では、**DTA-py** の合成と発光特性、さらに左右 2 つのピリジル基を活用した 1 次元配位高分子の構築などの応用例について議論する。



Scheme 1. Synthesis of 4-Pyridyl-Extended Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsole (**DTA-py**)

- 1) a) T. Kato, H. Imoto, S. Tanaka, M. Ishidoshiro, K. Naka, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 11338-11345.
 b) H. Imoto, I. Kawashima, C. Yamazawa, S. Tanaka, K. Naka, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 6697-6703.
- 2) P. Demay-Drouhard, T. Baumgartner, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 14627-14633.