

ベンゾジチオフェノン分子の合成と刺激応答性分子結晶への展開

(静大理) ○池田 昌弘・関 朋宏

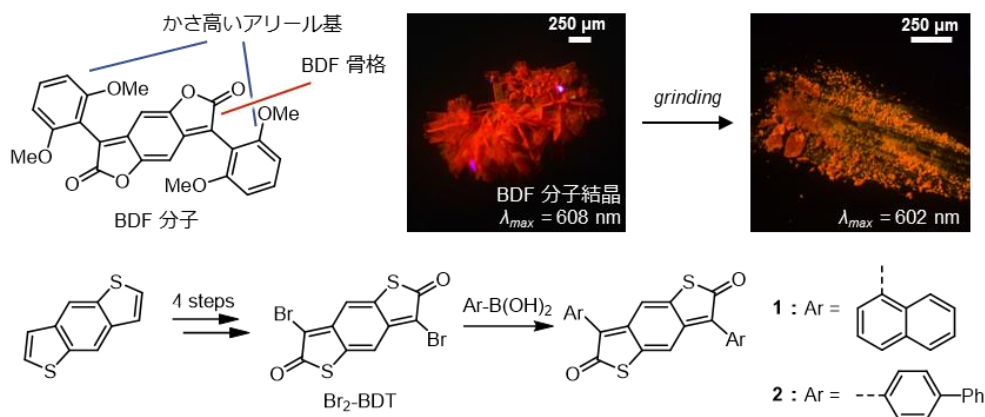
Synthesis of Benzodithiophenone and its Application to Stimuli Responsive Molecular Crystals
(Faculty of Science, Shizuoka University) ○Masahiro Ikeda, Tomohiro Seki

We have found that benzodifuranone (BDF), which has originally been developed as a pigment, exhibited solid-state photoluminescence and stimuli-responsiveness by introducing bulky aryl groups¹⁾. Here, we attempted to develop benzodithiophenone (BDT), in which the oxygen atoms of BDF were replaced by sulfur atoms, to impart phosphorescent properties. Here, we successfully prepared dibrominated BDT ($\text{Br}_2\text{-BDT}$) and introduced bulky aryl groups to it via coupling reactions to give novel BDTs **1** and **2**. From commercially available benzodithiophene, $\text{Br}_2\text{-BDT}$ was prepared in 4 steps. We have introduced bulky aryl groups, naphthyl and biphenyl groups. We will report the crystal structures and photophysical properties of BDTs **1** and **2** and those of other BDTs bearing different aryl groups.

Keywords : Molecular Crystal; Pigment; Phosphorescence; Stimuli Response

我々は、顔料として開発されたベンゾジフラノン (BDF) にかさ高いアリール基を導入することで、BDF からなる分子結晶として初めて固体発光や刺激応答性を示すことを見出した¹⁾。本研究では、BDF 類縁骨格に対しリン光発光特性を付与するべく、BDF の酸素を硫黄に置き換えたベンゾジチオフェノン (BDT) の開発を試みた。本研究では、既知化合物であるジブロモ化 BDT ($\text{Br}_2\text{-BDT}$) の新たな合成経路を開発し、クロスカップリング反応によって新規 BDT **1**、**2** の合成に成功した。

市販のベンゾジチオフェンの α 位を、リチオ化を経由してホウ素化した。続いて過酸化水素による酸化でホウ素部位をケトンに変換し、NBS と AIBN により臭素化した。ヨウ化ナトリウムを用いて共役化することで、 $\text{Br}_2\text{-BDT}$ を 4 ステップで合成した。BDF 分子では、BDF 骨格間の積層の抑制が固体発光や刺激応答性の発現の起源であることを見出している。そこで、クロスカップリング反応によって BDT 骨格に、積層の抑制が期待できる芳香環を導入した。得られた BDT **1**、**2** の結晶構造や物性、その他のアリール基を導入した BDT 誘導体に関して報告する。



1) manuscript under preparation.