

【論文】

蛍光性 5,10-ジアリールベンゾ[*b*]ピフェニレン類の 合成と光学特性

平山 智之* 山崎 澄男* 松本 泰昌** 又賀 駿太郎**

Preparation and optical properties of fluorescent 5,10-diarylbenzo[*b*]biphenylenes.Tomoyuki HIRAYAMA, Sumio YAMASAKI, Taisuke MATSUMOTO,
and Shuntaro MATAKA

Abstract: 5,10-Diarylbenzo[*b*]biphenylenes were prepared by Suzuki coupling reaction of 5,10-dibromobenzo[*b*]biphenylene with the corresponding arylboronic acids. Fluorescence spectra of 5,10-diarylbenzo[*b*]biphenylenes display two emission peaks in the wavelength region of 412-434 nm and 438-461 nm, respectively.

Keywords: benzo[*b*]biphenylene, fluorescence, UV-vis., Suzuki coupling

1. 緒言

蛍光は、外部エネルギーにより励起された物質が励起状態から基底状態へエネルギー緩和する際に発光する現象である。1963年に M. Pope ら¹⁾がアントラセン単結晶のエレクトロルミネッセンス (Electroluminescence, EL) 特性を発見して以来、アントラセン²⁾、テトラセン³⁾などの広いπ共役系を持つ芳香族縮環化合物が、有機 EL 素子における発光材料として検討されてきた。ナフタレン環とベンゼン環がシクロブタン環に縮環したベンゾ[*b*]ピフェニレンは、1961年に Cava ら⁴⁾により 5,10-ジフェニル体が初めて合成されている。ベンゾ[*b*]ピフェニレン誘導体は、構造上は芳香族縮環化合物の範疇に属し、発光

クロモファーとして期待されるが、現在までに蛍光特性に関する報告はない。

本論文では、5,10-位に様々なアリール基を持つベンゾ[*b*]ピフェニレン類の合成とその光学特性について述べる。

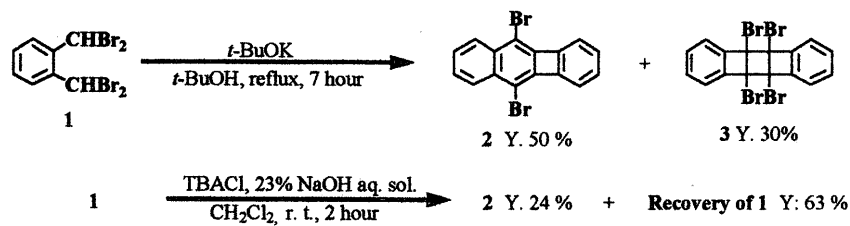
2. 結果と考察

2.1 5,10-ジプロモベンゾ[*b*]ピフェニレン (2) の合成

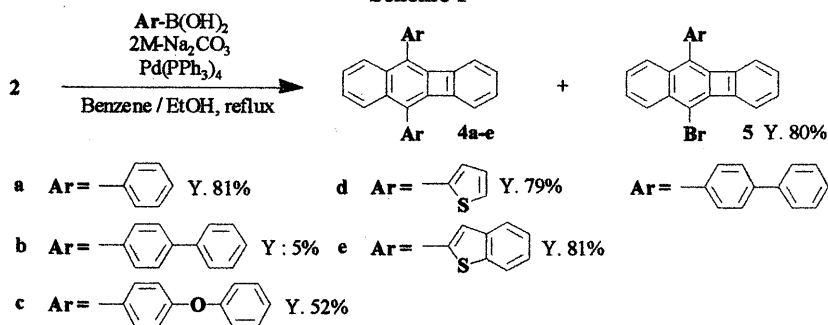
1959年、Jensen ら⁵⁾らは、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラプロモ-*o*-キシレンを塩基で処理することにより、2 を 69%の高収率で得ている。彼らの方法は、ナトリウム *tert*-ブトキシドを無水系で用いており、この際、1,2,5,6-テトラプロモ-3,4:7,8-ジベンゾトリシクロ[4,2,0,0^{2,5}]オクタジエン (3) が副生している。そこで我々は、広田ら⁶⁾が開発した、より簡便な二相系を用

*九州産業大学工学部工業化科

**九州大学先端物質化学研究所



Scheme 1



Scheme 2

いる合成法の適用を検討したが、**2** の収率は 24%と低く、63%の原料が回収された。従って、Jensen らの方法で **2** を合成し、以下の反応に用いた (Scheme 1)。

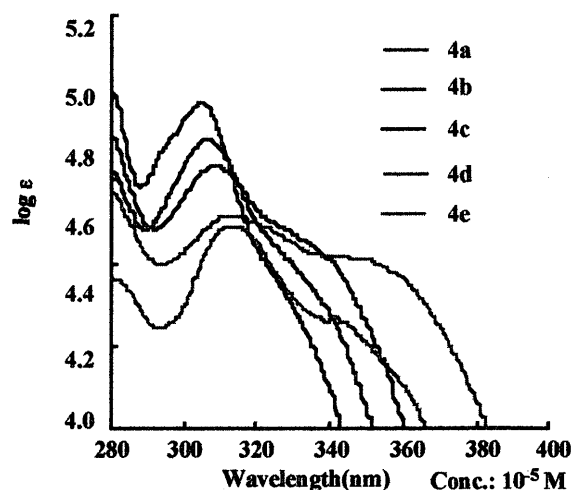
2.2 化合物 **2** と各種アリールボロン酸とのカップリング反応

化合物 **2** とフェニルボロン酸との Suzuki カップリング反応⁷⁾により、81%の高収率で5,10-ジフェニルベンゾ[*b*]ピフェニレン(**4a**)を得た。同様にして、**4b-d** を 5-81%の収率で合成した。4-ピフェニルボロン酸との反応では、期待した **4b** の収率は 5%と低く、モノピフェニル体 **5** が 80%の高収率で生成した。ビス(ピフェニル)体 **4e** の収率が低いのは、モノピフェニル体 **5** が溶媒に難溶で、反応中に系から析出したためである (Scheme 2)。

2.3 化合物 **4a-4e** の吸収スペクトル

化合物 **4a-e** の塩化メチレン溶液中の吸収スペクトルを Figure 1 に示す。化合物 **4a** は 325 nm に λ_{\max} を示した。フェニル体 **4a** に比べて π 共役系が拡張したピフェニル体 **4b** 及びフ

エノキシフェニル体 **4c** の λ_{\max} は、それぞれ 4 nm 及び 6 nm と、わずかながら長波長シフトした。電子リッチなチエニル体 **4d** では、 λ_{\max} はさらに長波長シフトして、340 nm に観測された。期待したように、ベンゾチエニル体 **4e** では、 λ_{\max} はさらに長波長シフトし、347 nm に観測された。

Figure 1 Absorption spectra of **4** in CH_2Cl_2

2.4 化合物 **4a-4e** の蛍光スペクトル

化合物 **4a-e** の塩化メチレン溶液中の蛍光スペクトル及び光学データをそれぞれ Figure 2 及び Table 1 に示す。化合物 **4a-e** は、2つのピ

ークからなるスペクトルを示した。発光波長は、共役系の拡張とともに長波長シフトした。一方、スペクトルの形状は、アリール置換基と無関係なことから、ベンゾ[b]ピフェニレン骨格由来と考えられる。アントラセン誘導体もこのような2つの蛍光ピークを示す事が報告されている⁸⁾。この2つの発光ピークは、最低励起一重項状態から異なる基底準位へ緩和することに起因していると考えられる。

2.5. 化合物 4a の吸収、蛍光及び ¹H-NMR スペクトルにおける濃度変化

上述したように、2つの蛍光ピークが観測されたことから、溶液中で 4a-e は会合体を形成している可能性がある。会合体を形成した場合は分子間相互作用が生じるので、吸収、発光ピークの長波長シフトや ¹H-NMR スペクトルにおけるピークの高磁場シフトが観測され

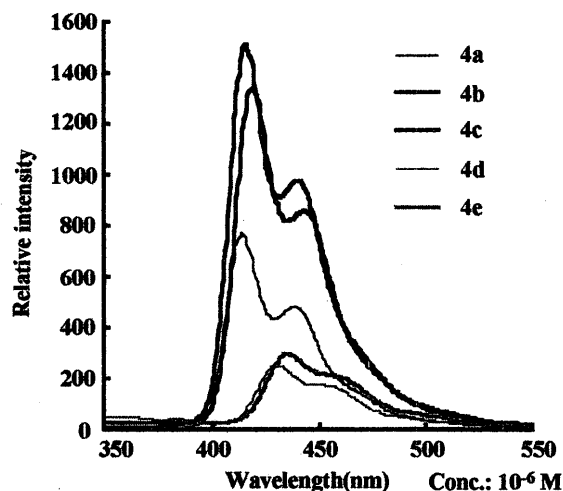


Figure 2 Fluorescence spectra of 4 in CH₂Cl₂

Table 1. Optical properties of compound 4a-e.

Compd.	λ_{\max}^a (nm)	ϵ	λ_{FL}^b (nm)	Relative intensity
4a	325	23000	412, 438	62000
4b	329	29000	434, 461	43000
4c	331	25000	414, 440	50000
4d	342	19000	428, 455	31000
4e	347	26000	417, 443	33000

a) Absorption spectra were measured with 10⁻⁵M solution.

b) Fluorescence spectra were measured with 10⁻⁶M solution.

るはずである。そこで、4a の各種スペクトルに及ぼす濃度効果について検討した。

10⁻⁴ 及び 10⁻⁵M 濃度で測定した吸収スペクトルでは、波形、吸収波長に変化は認められなかった。また、10⁻² から 10⁻⁵M の濃度範囲で測定した ¹H-NMR スペクトルでも、ケミカルシフトに変化は認められなかった (Figure 3)。一方、蛍光スペクトルは溶液濃度に応じてスペクトルの形状が変化した。412 nm のピークは長波長シフトして強度が減少し、438 nm のピークは、濃度に依存しない (Figure 4)。このことは、高濃度溶液中において分子間で蛍光の自己吸収が起きていることを示唆している。

以上の結果より、4 は溶液中で会合してい

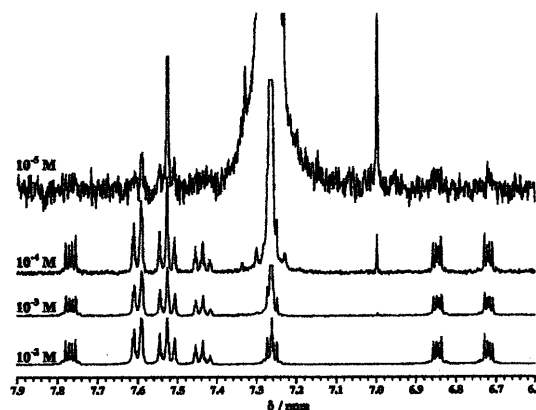


Figure 3 ¹H-NMR spectra of 4a in CDCl₃

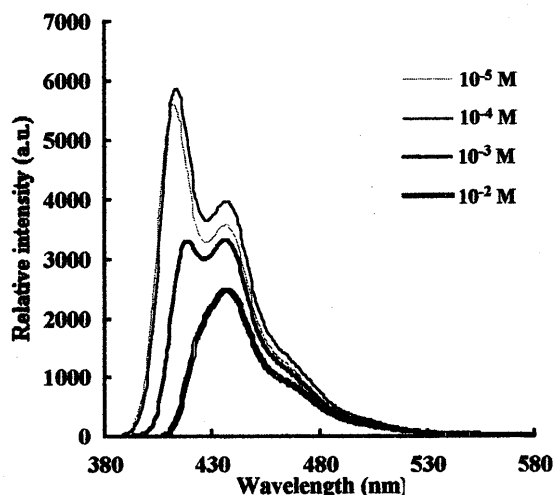


Figure 4 Fluorescence spectra of 4a in CH₂Cl₂.

ないと考えられる。

2.6. 化合物 4a の単結晶 X 線構造解析

ヘキサン/塩化メチレン混合溶媒から作成した単結晶を用いて、4a の単結晶 X 線構造解析を行った。その OLTEP 図を、Figure 6 に示す。化合物 4a は、4 分子で 1 つのユニットを構成している。コアであるベンゾ[b]ピフェニレン環は、シクロブタン環を中心に head-to-tail 形に配置している。また、一分子のフェニル基の π 平面上に、もう一分子のフェニル基が垂直に配置している。ベンゾ[b]ピフェニレンコア間の距離は 3.7 Å、また、フェニル-フェニル基間の距離は 3.8 Å である。一般に分子間 π - π 相互作用は 3.5 Å 以下で生じるとされている⁹⁾ので、結晶中の 4a の分子間には π - π 相互作用は働いていない。

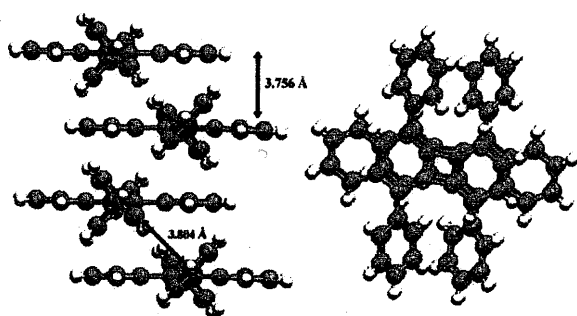


Figure 5 Ortep representation of 4a.

3. 結言

a, a, a', a'-テトラプロモ-*o*-キシレンの塩基性条件下における縮環反応により合成した 5,10-ジプロモベンゾ[b]ピフェニレン (2) とアリールボロン酸との Suzuki カップリングにより、5,10-ジアリールベンゾ[b]ピフェニレン類 (4a-e) を合成した。ジアリールベンゾ[b]ピフェニレン類 4 は蛍光性であり、導入するアリール置換基により発光波長をコントロール出来た。

4. 実験

IR スペクトルは、JASCO FT/IR-470 plus (KBr) を用いて測定した、¹H-NMR スペクトルは JEOL GAX-270 を用いて CDCl₃ 中で測定した。EI-MS スペクトルは JEOL JMS-01SG-2 を用いて測定した。元素分析 (C, H) は九州大学元素分析センターで測定した。吸光及び蛍光スペクトルは、それぞれ JASCO 220A 及び HITACHI F4500 を用いて測定した。単結晶 X 線構造解析は、Rigaku RAXIS-RAPID を用いて測定した。

5,10-ジプロモベンゾ[b]ピフェニレン (2) の合成

ナトリウム *t*-ブトキシド (46.58 g, 415 mmol) の *t*-ブタノール (400 ml) 溶液に、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラプロモオルトキシレン (1) (25 g, 59.3 mmol) を加え、8 時間加熱還流した。反応液を水 (200 ml) に注入し、0.1M 塩酸で中和した後、酢酸エチルで抽出 (50 ml \times 5)、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (Wako gel C-300、ヘキサン) に付し、2 成分を分取した。減圧下で溶媒を留去し、残渣をそれぞれヘキサンから再結晶して淡黄色針状晶 2 及び無色板状晶 3 をそれぞれ 50% (4.03 g, 23.7 mmol) 及び 30% (4.51 g, 17.8 mmol) の収率で得た。
 2: mp 223-224 °C (lit.⁶⁾ 218-220 °C) ; ¹H NMR d 7.06-7.14 (m, 8 H, ArH), 7.42 (dd, $J = 3.0, 6.3$ Hz, 4 H, ArH), 7.89 (dd, $J = 3.0, 6.3$ Hz, 4 H, ArH); EI-MS m/z 357, 359, 361 [M^+].
 3: mp 212-214 °C (decomp.) (lit.⁶⁾ 214 °C(decomp.)).

5,10-ジアリールジプロモベンゾ[b]ピフェニレ

ン (4a, c-e) の合成。代表例として 4a の合成操作を記す。

アルゴン雰囲気下、2 (0.3 g, 0.83 mmol)、2M-Na₂CO₃ 水溶液 (5 ml)、Pd(PPh₃)₃ (0.029 g, 0.03 mmol) のベンゼン (10 ml) 溶液にフェニルボロン酸 (0.23 g, 1.92 mmol) のエタノール (2.5 ml) 溶液を滴下した後、12 時間加熱還流した。反応液を水 (50 ml) に注入し、0.1M 塩酸で中和した後、塩化メチレンで抽出 (30 ml×5)、飽和食塩水で洗浄、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (Wako gel C-300, 塩化メチレン:ヘキサン = 1:3) に付し、目的化合物を分取した。減圧下で溶媒を留去し、残渣をヘキサン/塩化メチレン混合溶媒から再結晶した。以下に、4a, c-e の物性値を記す。

5,10-ジフェニルベンゾ [b] ビフェニレン (4a): 黄緑色針状晶及び黄緑色プリズム晶, 収率 81%。Mp 217-219 °C (lit.⁴⁾: 218-220 °C); IR (KBr, cm⁻¹) 1596, 1493, 1443, 1415, 1344, 1154, 1118, 1088, 1025, 993, 968, 918, 802; ¹H NMR δ 6.74 (dd, *J* = 3.0, 5.1 Hz, 2 H, ArH), 6.86 (dd, *J* = 3.0, 5.1 Hz, 2 H, ArH), 7.28 (dd, *J* = 3.3, 6.3 Hz, 2 H, ArH), 7.44-7.64 (m, 10 H, ArH), 7.79 (dd, *J* = 3.3, 6.3 Hz, 2 H, ArH); EI-MS *m/z* 353 [M⁺]; Anal. Calcd for C₂₈H₁₈: C, 94.88; H, 5.12. Found: C, 94.85; H, 5.14.

5,10-ビス(*p*-フェノキシフェニル)ベンゾ [b] ビフェニレン (4c): 淡黄色針状晶, 収率 50%。Mp 233-236 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1587, 1504, 1487, 1450, 1412, 1343, 1242, 1163, 1101, 1070, 1014, 985, 972, 892, 871, 855; ¹H NMR δ 6.77 (dd, *J* = 3.0, 5.1 Hz, 2 H, ArH), 6.89 ((dd, *J* = 3.0, 5.1 Hz, 2 H, ArH), 7.15-7.21 (m, 10 H, ArH), 7.28 (dd, *J* = 3.3, 6.1 Hz, 2 H, ArH), 7.43 (t, *J* = 8.2 Hz, 4 H,

ArH), 7.57 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, ArH), 7.81 (dd, *J* = 3.3, 6.1 Hz, 2 H, ArH); EI-MS (*m/z*) 697 [M⁺]; Anal. Calcd for C₄₀H₂₆O₂: C, 89.19; H, 4.87. Found: C, 88.96; H, 4.86.

5,10-ジ (2-チエニル) ベンゾ [b] ビフェニレン (4d): 黄色針状晶, 収率 79%。Mp 205-208 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1454, 1413, 1354, 1309, 1224, 1155, 1116, 1052, 853; ¹H NMR δ 6.93 (dd, *J* = 3.3, 4.9 Hz, 2 H, ArH), 7.01 (dd, *J* = 3.3, 4.9 Hz, 2 H, ArH), 7.23 (dd, *J* = 3.3, 5.1 Hz, 2 H, ArH), 7.33-7.37 (m, 4 H, ArH), 7.48 (d, *J* = 5.1 Hz, 2 H, ArH), 8.08 (dd, *J* = 3.3, 5.1 Hz, 2 H, ArH); EI-MS (*m/z*) 365 [M⁺]; Anal. Calcd for C₂₄H₁₄S₂: C, 78.65; H, 3.85. Found: C, 78.77; H, 4.14.

5,10-ジベンゾチエニル-2-イル-ベンゾ [b] ビフェニレン (4e): 黄色針状晶, 収率 81%。Mp 357-359 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1455, 1415, 1316, 1155, 939, 839; ¹H NMR δ 6.95 (dd, *J* = 3.0, 5.1 Hz, 2 H, ArH), 7.06 (dd, *J* = 3.0, 5.1 Hz, 2 H, ArH), 7.36-7.46 (m, 2 H, ArH), 7.73 (s, 2H, ArH), 7.91-7.96 (m, 4 H, ArH), 8.15 (dd, *J* = 3.3, 6.3 Hz, 2 H, ArH); EI-MS (*m/z*) *m/z* 465 [M⁺]; Anal. Calcd for C₃₂H₁₈S₂: C, 82.37; H, 3.89. Found: C, 82.52; H, 3.73.

5,10-ビス(*p*-ビフェニル)ベンゾ [b] ビフェニレン (4b) の合成

アルゴン雰囲気下、2 (0.30 g, 0.83 mmol)、2M-Na₂CO₃ 水溶液 (5 ml)、Pd(PPh₃)₃ (0.029 g, 0.03 mmol) のベンゼン (10 ml) 溶液にフェニルボロン酸 (0.23 g, 1.92 mmol) のエタノール (2.5 ml) 溶液を滴下した後、12 時間加熱還流した。反応液を水 (50 ml) に注入し、0.1M 塩酸で中和した後、塩化メチレンで抽出 (30 ml×5)、飽和食塩水で洗浄、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下にて溶媒

を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (Wako gel C-300, 塩化メチレン:ヘキサン = 1:4) に付し、2成分を分取した。減圧下で溶媒を留去し、残渣をそれぞれヘキサン/塩化メチレン混合溶媒から再結晶していずれも淡黄色針状晶の **4b** 及び **5** をそれぞれ 5% (0.02 g, 0.04 mmol) 及び 80% (0.29 g, 0.66 mmol) の収率で得た。以下に **4b** と **5** の物性値を記す。

4b: mp 385-387 °C; IR (KBr, cm^{-1}) 1597, 1488, 1451, 1414, 1350, 1118, 1078, 1005, 853; ^1H NMR δ 6.81 (dd, $J = 2.6, 5.0$ Hz, 2 H, ArH), 6.89 (dd, $J = 2.6, 5.0$ Hz, 2 H, ArH), 7.32 (dd, $J = 3.3, 6.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.41 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.52 (t, $J = 7.3$ Hz, 4 H, ArH), 7.70-7.81 (m, 12 H, ArH), 7.88 (dd, $J = 3.3, 6.4$ Hz, 2 H, ArH); EI-MS m/z 505 [M^+]; Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{26}$: C, 94.83; H, 5.17. Found: C, 94.78; H, 5.15.

5: mp 250-253 °C; IR (KBr, cm^{-1}) 1598, 1520, 1487, 1454, 1414, 1349, 1116, 1078, 1005, 853; ^1H NMR δ 6.80 (d, $J = 6.8$, 1H, ArH), 6.97 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.03 (t, $J = 7.3$, 1 H, ArH), 7.17 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H, ArH), 7.34 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.40-7.45 (m, 2 H, ArH), 7.52 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.63 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.71-7.78 (m, 5 H, ArH), 8.01 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H, ArH); EI-MS m/z 432, 434 [M^+]; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{Br}$: C, 77.61; H, 3.95. Found: C, 77.55; H, 4.01.

化合物 **4a** の X 線結晶構造解析

水素以外の全原子は異方性温度因子で精密化した。水素原子はライディングで精密化した。以下に物性値を示す。 $P2_1/c$ $a = 11.0994(8)$ Å, $b = 7.3813(6)$ Å, $c = 23.188(1)$ Å, $\beta = 101.137(2)^\circ$, $V = 1858.3(2)$ Å³, $D_{\text{calcd}} = 1.267$ g cm^{-3} , $Z = 4$, $R_1 = 0.062(I > 2.00 \sigma(I))$ and $wR_2 =$

0.166 (all reflections) for 4257 reflections.

5. 謝辞

蛍光スペクトルに関し有益な議論をいただいた、産業技術総合研究所九州センター古賀淑哲博士に感謝致します。

6. 参考文献

- 1) M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante; *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2042.
- 2) a) Y. H. Kim, D. C. Shin, S. H. Kim, C. H. Ko, H. S. Yu, Y. S. Chae, S. K. Kwon; *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1690-1693; b) Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, W. Q. Zhu, X. Y. Zheng, Y. Z. Wu, S. H. Xu; *Synth. Met.*, **2003**, *137*, 1141-1142; c) T. H. Liu, W. J. Shen, C. K. Yen, C. Y. Iou, H. H. Chen, B. Banumathy, C. H. Chen; *Synth. Met.*, **2003**, *137*, 1033-1034; d) L. C. Picciolo, H. Murata, Z. H. Kafafi; *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 2378.
- 3) S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony; *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 4245-4248.
- 4) M. P. Cava and R. Pohlke; *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *27*, 1564-1567.
- 5) F. R. Jensen and W. E. Coleman; *Tetrahedron Lett.*, **1959**, *20*, 7-11.
- 6) 広田俊積, 九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻修士論文, **1984**.
- 7) M. Albrecht, M. Schneider; *Synthesis*, **2000**, 1577
- 8) R. Gimenez, M. Pinol, and J. L. Serrano; *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1377-1383.
- 9) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42(22)*, 1210-1250.