

# 蛍光性複素環化合物の合成研究

生産科学研究科環境科学専攻(20528408) 水山奈央子

機能性色素の一種である蛍光性化合物はこれまでに様々な化合物が知られている。しかし、膨大な研究が蓄積されている溶液状態での発光する蛍光性色素に比べ、固体状態で発光する蛍光性色素は非常に少ない。エネルギー消費の観点からも固体状態で発光する有機発光ダイオード (OLED) が世界中で活発に研究開発されており、著者も表示用ディスプレイの開発を究極の目的に蛍光性複素環化合物の合成研究を行った。本論文は次の7章からなっている。それぞれの章を要約すると以下ようになる。

## **第1章：蛍光性 6-Aryl- and 6-styryl-4-methylsulfanyl-2-oxo-2H-pyran 誘導体の合成**

各種アリール及びスチリールアセチル化合物とケテンジチオアセタール(methyl bis(methylsulfanyl)-3-cyanoacrylate)とを塩基存在下反応させると容易に対応する 6-aryl- 及び 6-styryl-4-methylsulfanyl-2-oxo-2H-pyran-3-carbonitrile 誘導体を得られた。同様な反応で3位のエステル体やフェニルスルホニル体も合成できた。6-アリール-2H-ピロン誘導体の蛍光性に影響を及ぼす置換基効果と立体構造を検討するべく、様々な置換基を導入した 6-アリール-2H-ピロン誘導体を合成した。

## **第2章：蛍光性 6-Pyridyl-2-oxo-2H-pyran 誘導体の合成**

様々な 4-methylsulfanyl-2-oxo-6-pyridyl-2H-pyran 誘導体を合成した。第1章と同様の方法で 4-methylsulfanyl-2-oxo-6-pyridyl-2H-pyran-3-carbonitrile 及び 3-carboxylate 誘導体を合成した。更に、 $\alpha$ -オキソケテンジチオアセタール(3,3-bis(methylsulfanyl)-1-pyrid-2-yl-2-propenone)とフェニルアセトニトリルを塩基存在下で反応させ、塩酸で処理することによって、4-methylsulfanyl-3-phenyl-6-pyridyl-2H-pyran 誘導体を得ることができた。

## **第3章：6-Aryl- and 6-styryl-4-methylsulfanyl-2-oxo-2H-pyran 誘導体と求核試薬との反応**

蛍光性の増大を目的とし、2H-pyrone の4位に様々な置換基を導入することを計画した。4位の methylsulfanyl 基は親電子性が高く種々の求核試薬と容易に反応する。アルカリ存在下でアルコールと反応させることにより、4-alkoxy-2-oxo-2H-pyran 誘導体を合成できた。アミン類とも容易に反応し、直接加熱し反応させることによって多くの 4-amino-2-oxo-2H-pyran-3-carbonitrile 誘導体を合成した。また、炭素鎖の導入を目的に、活性メチレン化合物としてマロン酸類を炭酸カリ存在下反応させて、6-aryl-2-oxo-2H-pyran-4-ylmalonate 誘導体を合成した。同様な条件下、活性メチレンとしてアセト酢酸類を反応させて、6-aryl-pyrano[3,4-c]pyridine 及び pyran 誘導体と 6-aryl-2-oxo-2H-pyran-4-ylacetate 誘導体を同時に得た。

## **第4章：蛍光性 6-Aryl-2-pyridine 誘導体の合成**

2H-pyran 誘導体の酸素原子を窒素原子に換えた新規蛍光性化合物、2(1H)-pyridone 誘導体を合成した。活性メチレン化合物と 3,3-bis(methylsulfanyl)-2-cyano-acrylamide を塩基存在

下で反応させて容易に合成できた。次に、2(1*H*)-pyridone 誘導体の蛍光性に互変異性体のエノール体とケトン体のどちらが関与しているか検討するため、2(1*H*)-pyridone 誘導体に硫酸ジメチルを反応させることにより、2-methoxypyridine 誘導体及び 1-methyl-2(1*H*)-pyridone 誘導体を同時に合成することができた。

### 第5章：蛍光性 5-Aryl-2,2'-bipyridyl 誘導体の合成

$\alpha$ -オキソケテンジチオアセタール(3,3-bis(methylsulfanyl)-1-pyrid-2-yl-2-propenone)とフェニルアセトニトリルを塩基存在下で反応させ、アルコールまたはアミン類を加えて加熱還流を行ったところ、容易に 6-alkoxy- 及び 6-amino-5-aryl-2,2'-pyridyl を得ることができた。

### 第6章：6-Aryl-2*H*-pyrone 誘導体及び 6-Aryl-2-pyridine 誘導体の蛍光性

6-Aryl- 及び 6-styryl-4-methylsulfanyl-2-oxo-2*H*-pyran-3-carbonitrile 誘導体には強い蛍光性が見られた。特に、6-(4-methoxyphenyl)-4-methylsulfanyl-3-tolysulfonyl-2-oxo-2*H*-pyran 誘導体は相対蛍光強度 11.27( $A_{Iq_3}=1.00$ )と本研究で最大の蛍光強度を示した。また、dimethyl 3-cyano-6-(4-dimethylamino)styryl-2-oxo-2*H*-pyran-4-ylmalonate は 610nm で発光する赤色発光体であった。

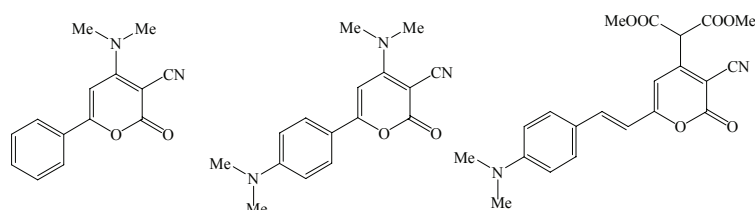
6-Aryl-2-oxo-2*H*-pyran-3-carbonitrile 誘導体において、6位のアリール基を電子豊富な状態にすると強い蛍光性が見られたが、電子供与基を増しても強まるわけではなかった。4-methylsulfanyl-2-oxo-6-pyridyl-2*H*-pyran-3-carbonitrile と 3-carboxylate 誘導体では蛍光を示さなかったが、3, 6-diphenyl-6-pyridyl-2*H*-pyran 誘導体では固体及び溶液状態で発光した。

一般に 2*H*-pyrone 誘導体の蛍光発現のために、3位には cyano 基やエステル基のような電子吸引基が必要で、4位には methoxy 基や amino 基のような電子供与基が必要である。一方で、3位と4位の置換基の間には分子内相互作用が働いていると考えられ、 $S \cdots O$  相互作用が働き強い相対蛍光強度を示す化合物があった。更に、4位に炭素鎖を導入した 6-aryl-2-oxo-2*H*-pyran-4-ylmalonate 誘導体では発光波長の短波長側への移動を起こすことなく、蛍光強度を強めることに成功した。

4-Methylsulfanyl-2-oxo-6-pyridyl-2*H*-pyran-3-carbonitrile 及び 3-carboxylate 誘導体は蛍光性をほとんど示さなかったが、4-methylsulfanyl-3-phenyl-6-pyridyl-2*H*-pyran 誘導体は中程度の蛍光性を示した。2-pyridine 誘導体も蛍光性を示した。6-Alkoxy- 及び 6-amino-5-aryl-2,2'-pyridyl においては、固体及び溶液状態で蛍光性を示し、特に 6-amino-5-aryl-2,2'-pyridyl 誘導体は固体状態で強い蛍光性を示した。

### 第7章：結論

本研究で得られた各種複素環化合物は固体状態で非常に強い蛍光を示す。それらは 447nm から 634nm の範囲で発光する。このことは青色から赤色までの色の全領域を表し、すなわち全色発光が可能になる。下図にその典型的な3色を示しておく。



青色(447 nm)

緑色(517 nm)

赤色(634 nm)