

非対称ベンゾ[a]縮環型 N_2O_2 —BODIPY の合成と物性

(¹都立大院都市環境・²日本化薬) ○高村 悠¹・野澤 俊樹¹・久保 由治¹・前田 健太郎²・橋本雄太²

Synthesis and characterization of asymmetric benzo[a]-fused N_2O_2 -typed BODIPYs
(¹Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University,
²NIPPON KAYAKU Co., Ltd) ○Haruka Takamura,¹ Toshiki Nozawa,¹ Yuji Kubo,¹ Kentaro Maeda,² Yuta Hashimoto²

Due to our ongoing program to develop near-infrared absorbing dyes, isoindole-based asymmetric N_2O_2 -BODIPYs were synthesized. Replacement of benzene with the corresponding thiophene counterpart led to a redshift in the absorption band. Notably, it was found that the absorption properties were dependent on not only the position of the thiophene unit but also number of the unit in the structure. The structure-photophysical property relationship was investigated by electrochemical measurements, theoretical calculation, and X-ray crystallographic analysis.

Keywords : BODIPY; Asymmetric dye; Oxazaborinine; Near-infrared absorbing dye; Thiophene

近赤外線吸収色素は、光エレクトロニクスやバイオプローブなどへの適用が期待されている。われわれは、化学安定性に優れた BODIPY に着目し、分子内 B,O 架橋に基づく長波長化を通じて有機エレクトロニクス分野への応用を検討している¹⁾。本研究では、イソインドールとピロール部位からなる非対称 BODIPY を基本骨格に、チオフエンを組み込んだ種々の関連色素を合成した。その結果、チオフエン導入のみならず、導入部位に依存した吸収スペクトル特性を示した。

3,5-ジフェニル N_2O_2 非対称 BODIPY (**1**) は THF 中、663 nm に吸収極大 (λ_{\max}) を有するが、色素 **1** の 3 位をチオフエンに置換した **2** は吸光度の上昇を伴いながら 36 nm の長波長シフトを示し、モル吸光係数の増加が認められた。一方、その構造異性体である **3** では、そのような置換効果は観測されなかった。色素 (**2**) の NICS(0)計算及び単結晶 X 線構造解析から、イソインドール周辺ではアザフルベン構造の存在が示唆された。これが、吸収スペクトル特性におけるチオフエンの置換位置依存性に寄与しているものと考察している。一方、3,5-ビスチオフエン置換した **4** では、 λ_{\max} が 709 nm に見出され、最も長波長側に吸収バンドをもつに至った。しかしながら、色素 **1** の 1 位をチオフエンに置換した **5** では、吸収特性にあまり変化がなかった。

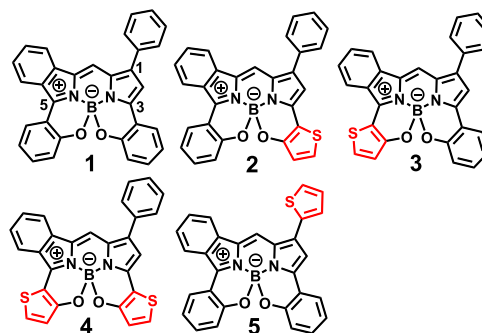


Fig. 1. Chemical structures of related dyes.

- 1) Y. Kubo, S. Tobinaga, Y. Ueno, T. Aotake, H. Yakushiji, and T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 300.