

クマリンが融合したプロペラ状蛍光色素の合成と性質

(北里大理) ○上田 将史・清水 莉歩・國分 未来・真崎 康博

Synthesis and Properties of Propeller-Shaped Luminophores Bearing Coumarin (*School of Science, Kitasato University*) ○Masafumi Ueda, Riho Shimizu, Mirai Kokubun, Yasuhiro Mazaki

Coumarins are widely distributed in nature as a series of aromatic lactone compounds. The π -expanded coumarins-fused polycyclic aromatic hydrocarbons are expected to be useful optical materials, such as laser dyes because they often show strong fluorescence. We have already reported on the synthesis of π -conjugated fluorophores bearing coumarin (**1**). Finally, we have revealed that they demonstrated high-performance aggregation-induced emission enhancement by control of its helical inversion. However, the quantum yield was considerably low. In light of this result, we designed a novel further π -expanded luminophore (**2**), and we report herein the synthesis and properties of propeller-shaped luminophores bearing coumarin. **Keywords** : Aggregation-induced emission; Coumarin; Charge transfer; Luminophores; Propeller-shaped molecule

芳香族炭化水素類が縮合した π 拡張型クマリン類は強い蛍光を示すものが多く、レーザー色素などの発光材料への応用が期待されている。我々はこれまでにクマリンを有する π 共役系蛍光色素分子(**1**, Figure 1)を開発しており¹⁾, PPP 体と MMM 体の分子反転を抑制することで凝集誘起発光を示すことを明らかにしてきた。一方、希釈溶液中における量子収率(Φ_f)は 0.001 と低い。そこで、失活の原因である異性化を抑制するように、クマリンの[7]部位にベンゼン環を縮合させた新規蛍光色素(**2**)を新たに合成したので報告する。化合物**2**は前駆体**3**の分子内 Ullmann カップリングによって 13%の収率で得られた(Scheme 1)。rac-**2** の THF 溶液の吸収スペクトルは縮退した軌道による鋭い吸収帯を示した(Figure 2)。さらに、化合物**1**に比べて π 共役の拡張に起因した 70 nm 程度の深色シフトを示した。発光についても同様の挙動を示しており、量子収率はわずかに上昇した($\Phi_f=0.005$)。これらの詳細については現在調査中である。

1) M. Ueda, M. Kokubun, Y. Mazaki, *ChemPhotoChem*, **2020**, 4, 5159.

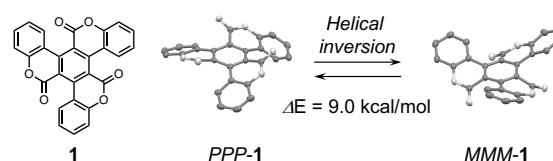
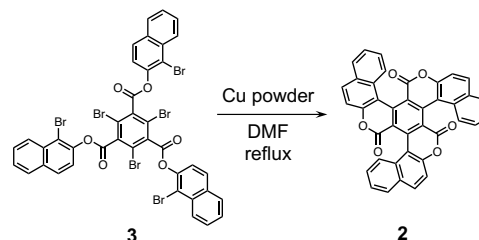


Figure 1. Molecular structure of **1** and its enantiomers.



Scheme 1. Synthesis of **2**.

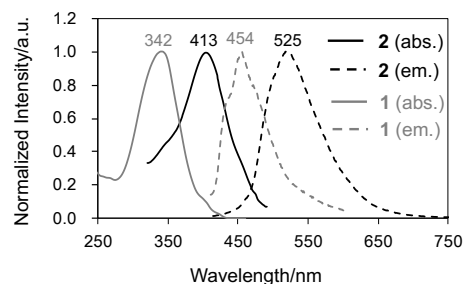


Figure 2. Normalized Absorption and emission spectra of **2** and **1** in THF ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M).