

ピロロピロールを基盤とした蛍光分子の開発

Development of Fluorescent Molecules Based on a Pyrrolopyrrole Structure

東北大院理 [○]清水 宗治, 飯野 拓, 小林 長夫Grad. School of Science, Tohoku Univ., [○]Soji Shimizu, Taku Iino, Nagao Kobayashi

E-mail: ssoji@m.tohoku.ac.jp

可視近赤外領域に強い吸収および蛍光を示し、容易に合成可能な色素分子は光-エネルギー分野に資する分子系へと繋がるためにその開発が望まれている。我々は合成前駆体として安定かつ容易に合成可能なピロロピロールを基盤として、その π 共役系を拡張することで新規な色素分子の合成研究を展開している。

ピロロピロールはそれ自身が赤色顔料として利用されている一方で、ケトン部分の低い反応性から、この興味深い π 共役系を拡張した分子の合成はほとんどなされていない。¹我々は最近、四塩化チタンを用いたイミン化反応を行うことで、ヘテロ芳香族アミンで π 系を拡張した分子の合成に成功し、得られた分子の一価二座配位能を利用してホウ素錯体の合成に成功した (図 1)。²このホウ素錯体は可視領域に強い吸収および蛍光量子収率 $\Phi_f = 0.8$ 程度の強い蛍光を示し、またその吸収および発光領域はヘテロ芳香環の種類によって調節可能であることを見出した。結晶構造解析および理論計算を用いた分子の電子構造解析から、最長波長吸収はヘテロ芳香環部位だけでなく、ピロロピロールの α 位の置換基によっても変化しうることを明らかにし、化合物 **2**において、 α 位の置換基をフェニル基からチエニル基にすることで 45 nm、さらに電子供与性の高いジアルキルアミノフェニル基にすることで 80 nm 長波長にシフトすることに成功し、ジアルキルアミノフェニル基を有する分子において、近赤外領域での吸収 ($\lambda_{\max} = 735$ nm) および蛍光 ($\lambda_{\text{em}} = 787$ nm, $\Phi_f = 0.35$) を達成した。

本発表では、これらの分子の合成および光物性について報告する。

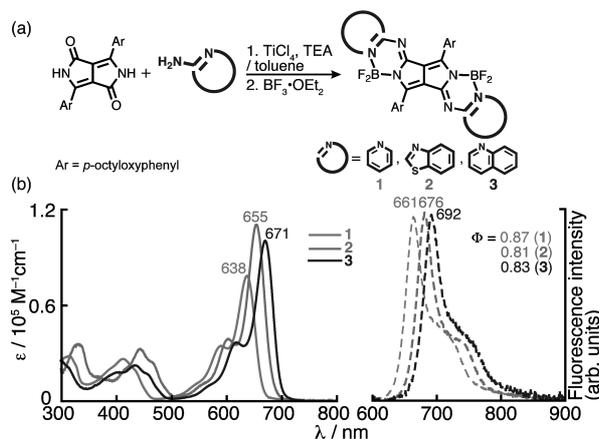


Fig. (a) ピロロピロールを基盤とした新規蛍光分子の合成、(b) 吸収および蛍光スペクトル

1. Fischer, G. M.; Ehlers, A. R.; Zumbusch, A.; Daltrozzo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750.

2. Shimizu, S.; Iino, T.; Araki, Y.; Kobayashi, N. *Chem. Commun.* in press.