

ピリジル基を分子末端に有する対称型ジチエノシロール二量体の合成と発光特性

(阪府大院工¹・三菱ケミカル²) ○手島 僚也¹・森本 あみ¹・前田 壮志¹・鈴木 直弥¹・八木 繁幸¹・秋山 誠治²

Synthesis and Photoluminescence Properties of Symmetrical Dithienosilole Dimers Bearing Terminal Pyridyl Moieties (¹*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*, ²*Mitsubishi Chemical Corporation*) ○Ryoya Teshima,¹ Ami Morimoto,¹ Takeshi Maeda,¹ Naoya Suzuki,¹ Shigeyuki Yagi,¹ Seiji Akiyama²

Deep red-to-near infrared light has unique properties such as high penetrability to living tissues and invisibility with the naked eye and attracts much attention in the fields of biomedical science and security technology. In general, the photoluminescence (PL) quantum yield Φ_{PL} of organic dyes decreases as the emission wavelength gets longer, according to the energy gap law. Aimed at development of highly efficient deep red-to-near infrared fluorescent dyes, we here report the synthesis and PL properties of novel A–D–A-type dithienosilole dimers bearing terminal pyridyl, pyridinium–cyclic enolate betaine, and quaternized pyridinium functional groups (**1a**, **1b**, and **1c**, respectively). In CH_2Cl_2 at rt, **1a** exhibited yellow emission at 551 and 581 nm with Φ_{PL} of 0.31, whereas λ_{PL} of **1b** was red-shifted to 677 nm and deep red emission was observed (Φ_{PL} ; 0.45). Moreover, **1c** showed a further red shift of λ_{PL} under the same conditions. In the presentation, photophysical properties of these derivatives are discussed in detail.

Keywords : Dithienosilole; Fluorescence; Pyridyl groups; Intramolecular charge transfer; Near-infrared photoluminescence

深赤色～近赤外光は生体透過性や不可視性に優れ、生体関連科学分野やセキュリティ技術分野への応用が期待されている。一般に有機色素の発光では、発光波長 λ_{PL} の長波長化に伴い、エネルギーギャップ則に従って発光量子収率 Φ_{PL} が低下する。本研究では、深赤色～近赤外領域で強い蛍光を示す色素の創出を目指して、ジチエノシロール二量体の両末端にピリジル基を導入した A–D–A 型分子 **1a** およびその誘導体の合成と発光特性について報告する。

フリーベース体 **1a** は、4,4'-ジブチルシロロ[3,2-*b*:4,5-*b'*]ジチオフェンから 4 段階を経て合成した。また、**1a** と *N*-ペンタフルオロフェニル-3,4-ジクロロマレイミドを無水酢酸中、140 °C 下で反応させ、ピリジニウム–環状エノラートベタイン誘導体 **1b** を得た。ジクロロメタン中室温下、**1a** は 551 nm と 581 nm を極大とする黄色蛍光 (Φ_{PL} ; 0.31) が観測されたのに対し、ベタイン化した **1b** では λ_{PL} が 677 nm まで長波長化し、 Φ_{PL} = 0.45 の深赤色蛍光が認められた。発表では、ピリジニウム誘導体 **1c** も含め、これらの蛍光性分子の発光特性の詳細について議論する。

