

反芳香族イソフロリン誘導体における反カシャ二重蛍光特性

(阪大院理) ○川添洋祐・本多祐介・小川琢治・山下健一

Anti-Kasha dual fluorescence properties in antiaromatic isophlorins (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Yosuke Kawazoe, Yusuke Honda, Takuji Ogawa, Ken-ichi Yamashita

The fluorescence behavior of most organic compounds is observed only from the lowest excited state according to Kasha's rule. We have recently focused on antiaromaticity as a design for dyes emitting from highly excited states. In this study, we have systematically investigated the fluorescence behavior of isophlorin derivatives, which are two-electron reduced forms of porphyrins. Derivatives with strong antiaromaticity showed dual fluorescence in the visible and near-infrared regions. On the other hand, a non-aromatic derivative did not show dual luminescence.

Keywords : Anti-Kasha emission; Dual fluorescence; Isophlorin; Antiaromatic

ほとんどの有機化合物は、カシャ則^[1]に従い、基底状態から任意の励起状態 S_n ($n \geq 1$) に励起させた際に、第一励起状態 S_1 まで内部転換が素早く起こり、 S_1 からの発光のみが観測される。カシャ則に従わない高励起状態からの発光が起こるためには、励起状態間のエネルギーギャップを大きくし内部転換を抑制する必要がある。有機化合物では、その実現のための分子設計が限られている。当研究室では、反カシャ発光色素の設計指針として反芳香族性に注目している。本研究では、反芳香族性と反カシャ発光特性の相関を解明することを目的として、ポルフィリンの二電子還元体であるイソフロリン誘導体(Iph)の発光特性の評価を行った。Iph は中央のヘテロ原子が変わることでその反芳香族性の強さが変化する^[2,3]ことが知られている。置換 Iph を系統的に合成し、分光測定を行ったところ、反芳香族性を示した O_4Iph 、 S_1O_3Iph 、 S_2O_2Iph は、類似の可視及び近赤外域での二重蛍光を示した(図 1 a)。一方、反芳香族性を示さない S_4Iph は蛍光を示さなかった(図 1 b)。これより、反芳香族性を導入することが二重蛍光特性を実現するのに有効であることが示唆された。

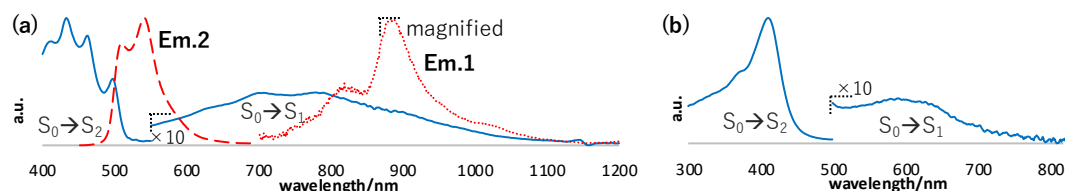
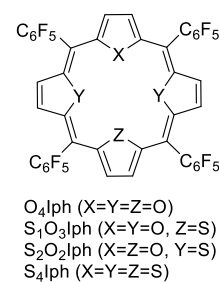


図 1 (a) O_4Iph 、(b) S_4Iph の吸収(青線)・発光($S_0 \rightarrow S_2$ 励起、赤線)スペクトル(CH_2Cl_2)

- [1] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14.
 [2] J. S. Reddy, V. G. Anand, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3718–3719.
 [3] T. Shinmyozu, et al., *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 13361–13371.