

BO 縮環構造を有するピロロピロールアザ BODIPY の合成とキラル光学特性

(九大院工¹・愛媛大 ADRES²) ○深水 柊兵¹・森 重樹²・古田 弘幸¹・清水 宗治¹
 Synthesis of *B-O* Fused Pyrrolopyrrole aza-BODIPY and its Chiroptical Properties (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University) ○Shuheï Fukami,¹ Shigeki Mori,² Hiroyuki Furuta,¹ Soji Shimizu,¹

Pyrrolopyrrole aza-BODIPY (PPAB)¹ exhibits intense absorption and fluorescence in the visible and near-infrared regions. PPABs are synthesized from diketopyrrolopyrrole (DPP) by a facile one-pot reaction of Schiff base formation with heteroaromatic units in the presence of triethylamine and titanium tetrachloride followed by a boron complexation reaction.

In this research, by introducing the methoxy group into the DPP unit, we succeeded in synthesizing PPAB bearing *B-O* fused structures, two of which diastereomers (*Anti* and *Syn*) due to the directions of substituents on the boron atoms and oxygen atoms were separated. The UV/vis/NIR absorption spectra of *Anti* and *Syn* exhibit bathochromic shifts from those of conventional PPABs. In addition, chiral resolution of *Syn* was achieved, and the enantiomers exhibit mirror-imaged circular dichroism spectra.

In this presentation, the synthesis of *B-O* fused PPAB and its chiroptical properties including circularly polarized luminescence will be discussed.

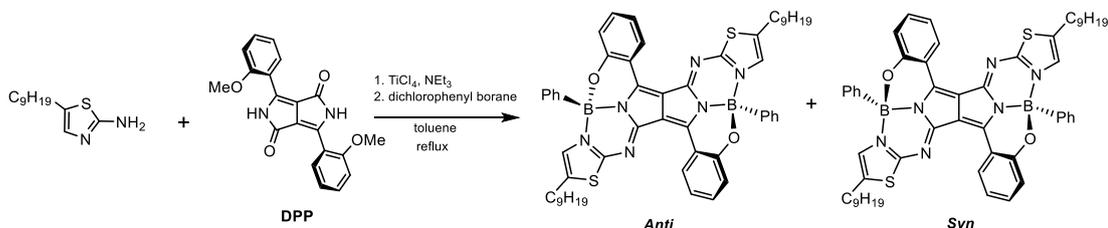
Keywords : BODIPY; Circular Dichroism, Circularly Polarized Luminescence

BODIPY 類縁体であるピロロピロールアザ BODIPY (PPAB) は可視・近赤外領域に強い吸収および蛍光を示す。PPAB はジケトピロロピロール (DPP) とヘテロ芳香族アミンから、トリエチルアミンと四塩化チタンを用いた Schiff 塩基形成反応と、続く BF₂ 錯化により、簡便に合成することができる¹⁾。

本研究では DPP 部位のアリール置換基のオルト位にメトキシ基を導入することで、ホウ素と酸素が結合し、縮環した構造を有する PPAB の合成に成功した。BO 縮環 PPAB はホウ素上の置換基の向きの違いにより、*Anti* と *Syn* の2種類のジアステレオマーとして得られ、シリカゲルカラムでこれらを分離した。*Anti* と *Syn* はいずれも縮環構造に起因して通常の PPAB と比較して吸収スペクトルが長波長シフトして観測された。

また、*syn* の光学分割に成功し、それぞれのエナンチオマーで異なる CD スペクトルを観測した。

本発表では BO 縮環 PPAB の合成と円偏光発光も含めたキラル光学特性について議論する。



1) Shimizu, S., *et al. Chem. Commun.* **2013**, 49, 1621; 2) Shimizu, S., *et al. Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 2893