



ジピロエテン誘導体の凝集誘起発光 Aggregation Induced Emission of Dipyrroethene Derivatives

大川原 徹¹、藤岡 彩花¹、森田博也¹、山本 竜太郎²、竹原 健司¹、
小野 利和²、久枝 良雄² (¹北九州高専、²九大院工)

有機化合物は一般に溶液などの孤立分散状態で高い蛍光性を示し、固体や高濃度溶液などの凝集状態では蛍光を消光する (Aggregation Induced Quenching: AIQ)。これに対して近年、逆に凝集状態においてのみ高い発光性、すなわち凝集誘起発光性 (Aggregation Induced Emission: AIE) を示す有機蛍光色素やそのビルディングブロックが注目を集めている。AIE は分子の化学的変化でなく凝集あるいは沈殿といった物理的現象で発光性をコントロールするため、外部刺激に対する応答が鋭敏になるなどの特徴があり、化学センサーへの応用が盛んに研究されている。

我々は今回、AIE を示すビルディングブロックとして知られているテトラアリアルエテンに注目し、アリアル基の一部をピロールに変換した化合物を用いて、アルドール縮合で共役を伸長した新規化合物の合成およびその発光特性を評価した。

ジフェニルジピロエテンは文献の方法に従って合成した (K. Garg *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19465-19473.)。引き続き Vilsmeier Haack 反応によってピロールの α 位をホルミル化し、アルドール縮合の前駆体とした。ホルミル体は我々が以前報告したビピロールの共役伸長法^{1,2}に従い、1,3-ジメチルバルビツール酸、メルドラム酸などの活性メチレン化合物と反応させた。得られた生成物はカラムクロマトグラフィーによって精製し、塩化メチレン/ヘキサンから再結晶した。

以下の Figure 1 に示す化合物 **1** について、単結晶 X 線構造解析に成功した。固体中において **1** は二つのピロール環がエテンを介してほぼ平面で連結された構造をしており、効果的に共役が伸長していることが分かった。また、フェニル基はエテンに対してほぼ垂直の配向であり、この部分が溶液において自由回転して消光の原因になると考えられる。

化合物 **1** は溶液中ではほぼ発光性を示さず ($\Phi_{FL} < 0.01$)、一方で固体状態では赤色発光を示す AIE 特性があることが明らかになった。ポスター発表においては固体状態の光物性について、拡散反射スペクトル、蛍光スペクトルなどを用いた詳細な分析について報告する。

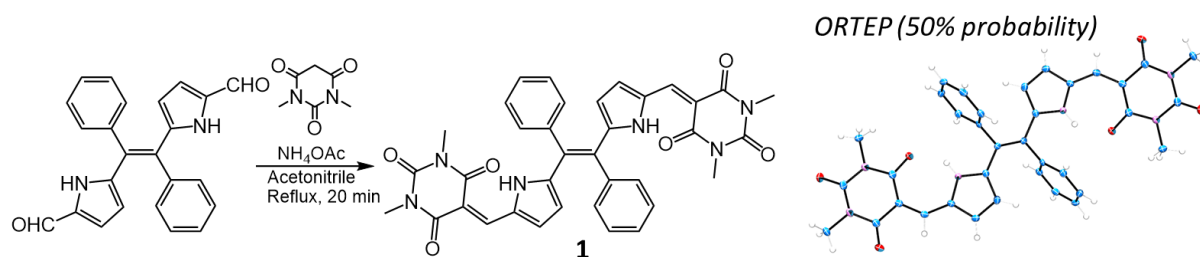


Figure 1. 化合物 **1** の合成と結晶構造

<参考文献>

- 1) T. Okawara *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1407-1410.
- 2) R. Kawano *et al.*, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 4144-4151.

発表者紹介

氏名 大川原 徹 (おおかわら とおる)
所属 北九州高専生産デザイン工学科
物質化学コース
学年 講師
研究室 竹原大川原研究室

