

ピロロピロール-アザ-BODIPY 二量化による吸収帯の特異な広帯域化 Unique Panchromatic Absorption upon Dimerization of Pyrrolopyrrole aza-BODIPY

鹿毛悠冬、古田弘幸、清水宗治（九大院工）

可視近赤外領域の広範囲に吸収を示す π 共役分子は、有機薄膜太陽電池などの応用研究を指向する上で非常に魅力的であるが、これを低分子で実現した例は少ない。最近、我々はジケトピロロピロールから合成した BODIPY 類縁体であるピロロピロール-アザ-BODIPY (PPAB) が、単量体では可視領域に鋭い吸収と蛍光を示すのに対し^{1,2}、二量体では可視近赤外領域に広がる特異な吸収スペクトルを示すことを見出している。吸収スペクトルの広帯域化は、他の多くの色素二量体で見られる単純な共役の伸長や励起子相互作用だけでは説明できなかったことから、今回、その解明を目的として架橋部位の異なる二量体を合成し、分光学的検討を行った³。

ビチオフェンまたはビフェニルで架橋した PPAB 二量体 (**1**, **3**) を合成し、吸収スペクトルをそれぞれ単量体 (**2**, **4**) と比較したところ、**1** では広帯域化が観測されたのに対し、**3** では変化が見られなかった。**1** においてのみ吸収スペクトルの広帯域化が観測された理由としては、チオフェン-チオフェン間の結合あるいはチオフェン-PPAB ユニット間の結合周りの回転による異性体が異なる吸収スペクトルを示すことが考えられた。そこで次に溶液の粘度や励起波長を変えて、吸収・蛍光スペクトルの測定を行った。吸収スペクトルは粘度に依存せず、同じ形状のスペクトルを示した一方で、**1** の蛍光スペクトルでは、それぞれ単量体構造および二量体構造に起源を持つと考えられる 2 成分の発光を観測し、励起波長と粘度に依存して相対強度の変化が見られた。このことから **1** の特異な広帯域吸収は回転異性体の存在によるものであることが分かり、また基底状態と励起状態の回転ダイナミクスが異なることが示唆された。本発表では、理論計算による議論を交えて **1** の広帯域吸収について発表する。

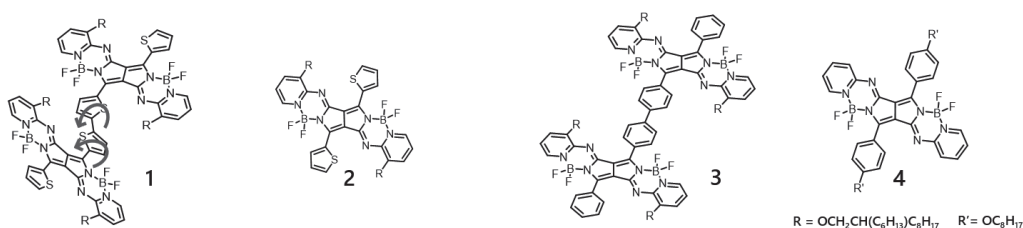


Figure 1. Chemical structures of PPAB monomers and dimers.

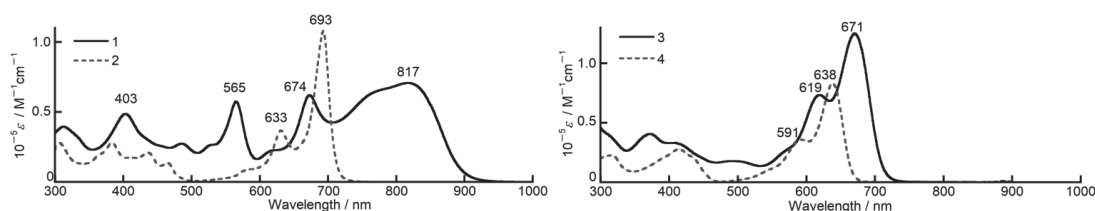


Figure 2. Panchromatic absorption of PPAB dimer 1 and sharp absorption of PPAB dimer 3.³ The absorption spectra of the corresponding monomers are also shown as dotted lines.

<参考文献>

- 1) Shimizu, S.; Iino, T.; Araki, Y.; Kobayashi, N. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1621–1623.
- 2) Shimizu, S.; Iino, T.; Saeki, A.; Seki, S.; Kobayashi, N. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2893–2904.
- 3) Kage, Y.; Mori, S.; Ide, M.; Saeki, A.; Furuta, H.; Shimizu, S. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 112–120.

発表者紹介

氏名 鹿毛悠冬（かげゆうと）
所属 九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻
学年 博士2年
研究室 古田研究室

