

長鎖アルキル基を有する アミノベンゾピラノキサントン系色素の合成と蛍光特性の評価

(岡大院^a, 理研 CLST^b, 日立ハイテク^c)

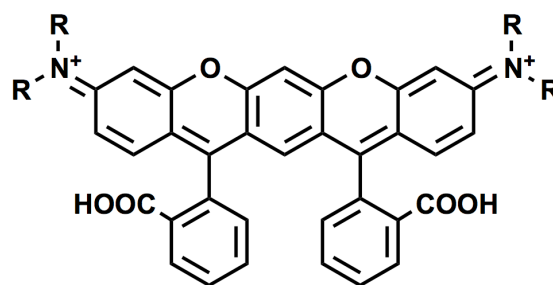
○谷岡卓^a・神野伸一郎^b・堀込純^c・榎本秀一^{ab}

Synthesis of aminobenzopyranoxanthene dyes with long-alkyl chains and their fluorescence emission properties in solution and solid state.

(Okayama Univ.^a, RIKEN-CLST.^b, Hitachi High-Tech^c.) Masaru Tanioka^a, Shinichiro Kamino^b, Jun Horigome^c, Shuichi Enomoto^{ab},

Aminobenzopyranoxanthene dyes (ABPX) with long-alkyl chains were synthesized to improve fluorescence quantum yields (ϕ_f) by preventing dye-dye intermolecular interactions. We investigated the relationships between photophysical properties and alkyl chains length in both solution and solid state. The ϕ_f of dicationic species (ABPXH₂²⁺) was more improved, as their alkyl chains were longer.

【目的】近年、有機蛍光色素は、色素増感太陽電池や有機ELなど様々な分野でその応用が広がっている。しかし、この有機蛍光色素は溶液中で分子同士が会合することで、色素分子間のエネルギー移動により濃度消光を起こしてしまうという欠点がある。これらの背景を踏まえ、演者らが開発したアミノベンゾピラノキサントン系蛍光色素(ABPX)は高濃度水溶液中や固体の両状態で蛍光を発する新規有機蛍光色素である^{1,2}。しかしながら、リード化合物のABPX01は、蛍光量子収率(ϕ_f)が低いことが問題であった。そこで本研究では、その要因として色素同士の分子間相互作用に注目し、ABPXに長鎖アルキル鎖を導入し固体状態での分子間相互作用を抑制することで ϕ_f が増加すると考え、アルキル鎖を系統的に長鎖構造としたABPX誘導体群を合成し、溶液並びに固体状態での光物性を評価した (Fig.1)。



ABPX01: R=C₂H₅ ϕ_f = 0.16
ABPX02: R=C₃H₇ ϕ_f = 0.18
ABPX03: R=C₄H₉ ϕ_f = 0.20
ABPX04: R=C₆H₁₃ ϕ_f = 0.27
ABPX05: R=C₈H₁₇ ϕ_f = 0.28

Fig. 1 Chemical structures of ABPX01–05 and the fluorescence quantum yields in 2.5 % trifluoroacetic acid/chloroform mixture solution.

【合成と実験】各 ABPX 誘導体は、相当するベンゾフェノン誘導体とレスルシノールを加熱縮合反応させることで合成した。また、この合成により、ABPX のキサントン環の面に対し、スピロラクトン環の向きが異なる *trans* 体と、向きが同じ *cis* 体が生成した。各 ABPX 誘導体の蛍光スペクトルと吸収スペクトルは、2.5%のトリフルオロ酢酸を含むクロロホルム、メタノール、アセトン、及びアセトニトリル中で測定した。また、ABPX 誘導体の蛍光量子収率は、ローダミン B(ϕ_f = 0.73; エタノール中)を標準物質として算出を行った。

【結果と考察】すべての溶媒で *cis*-及び *trans*-ABPX01–05 は、600 nm 及び 550 nm 付近に振電バンド由来のピークを持つ吸収スペクトルを示した (Fig.2a)。この振電バンドのうち

600 nm 付近のピークは 0-0 遷移、550 nm 付近のピークは 0-1 遷移に由来する。また、吸収スペクトルと蛍光スペクトルの波形がほぼ対称であることから、この二峰性の吸収帯はジカチオン体に由来するものと考えられる (Fig.2b)。置換基の影響としては、ABPX のアルキル側鎖が長くなるにつれ吸収及び蛍光スペクトルの若干のレッドシフトが確認された。このレッドシフトはアルキル鎖の伸長に伴いアミン部位の電子供与性が向上した為だと推定される。また、 ϕ_f はアルキル側鎖をエチル基からオクチル基まで伸長させることで約 2 倍程度向上した (Fig.1)。この ϕ_f の向上は、アルキル側鎖の立体障害により色素間の分子間相互作用が減少し、無放射失活過程が抑制された為だと考えられる。現在、固体状態での ABPX01-05 の光物性の解析を進めており、当日はこれらの結果もあわせて報告する予定である。

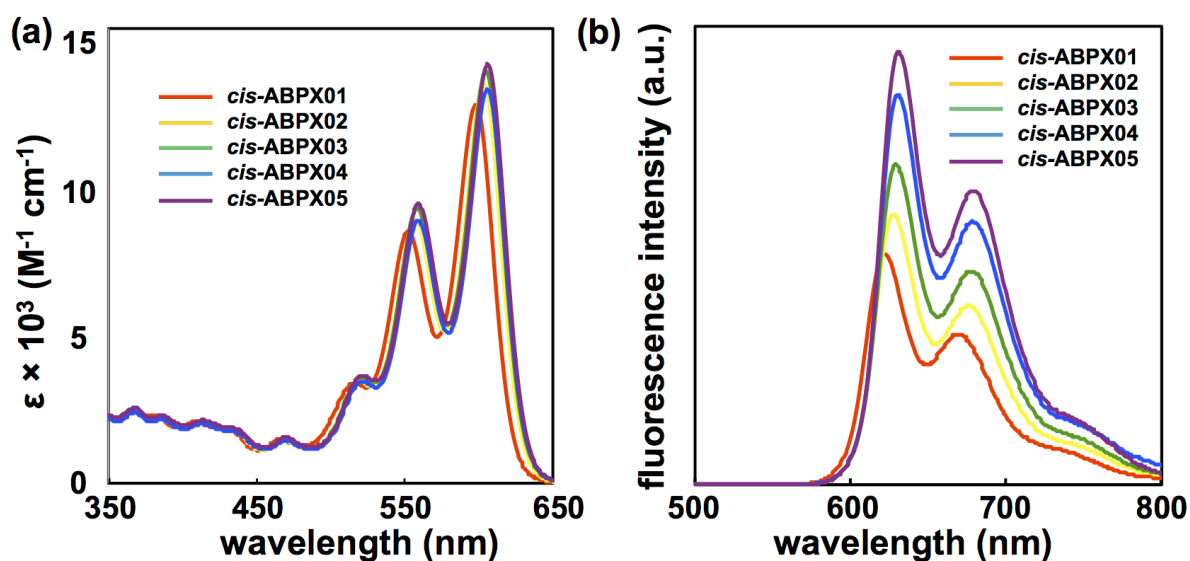


Fig. 2 (a) Absorption and (b) fluorescence emission spectra of *cis*-ABPX01–05 in trifluoroacetic acid/chloroform mixture.

1. Kamino, S., Enomoto, S. et. al., *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 9013.
2. Kamino, S., Enomoto, S. et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2131-2140.