

ピリジル基を有する種々のアザアントラセン類縁体 BF₂ 錯体の合成と物性

(群馬大院理工¹・群馬大理工²) ○山本浩司¹・今井稚菜²・中村洋介¹

Synthesis and Properties of Boron Difluoride Complexes of Various Pyridylazaanthracene Analogs (¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ²School of Science and Technology, Gunma University) ○Koji Yamamoto,¹ Wakana Imai,² Yosuke Nakamura¹

Herein, as BF₂ complexes of pyridylazaanthracene analogs, we synthesized BF₂ complexes of phenothiazine, 9,10-dihydroacridine, and acridone derivatives. By comparing their properties, the effects of the azaanthracene analogs on their properties were clarified. Furthermore, BF₂ complexes containing phenothiazine monoxide and dioxide were obtained by oxidation of the sulfur atom of the phenothiazine BF₂ complex, and the effects of oxidation of the sulfur atom on the properties were disclosed.

Keywords : Azaanthracene analog; BF₂ complex; Photophysical property

ピリジルカルバゾール BF₂ 錯体 **1** は、高い蛍光量子収率と大きなストークスシフトを示すため関心を集めている¹⁾。本研究では、**1** のカルバゾール部位を種々のアザアントラセン類縁体、すなわちフェノチアジン、ジヒドロアクリジン、アクリドンに置換した **2a**, **3**, **4** を合成し、アザアントラセン類縁体の違いが諸物性に与える効果を明らかにした。また、**2a** の硫黄原子が酸化されたモノオキシド **2b**, ジオキシド **2c** を合成し、硫黄原子の酸化が諸物性に与える効果を明らかにした。

ジクロロメタン中の吸収スペクトルにおいて、**2a**, **3**, **4** の最長極大吸収波長 $\lambda_{\max}$ はいずれも **1** と比較して長波長シフトし、アクリドンを有する **4** で最も大きくシフトした。蛍光について、**2a** と **3** の蛍光量子収率 Φ_f は 0.01 でほぼ消光したのに対し、**4** では **1** と比較して増加した。**4** の蛍光波長 λ_{em} は **1** と同程度であった。

モノオキシド **2b** の $\lambda_{\max}$ は酸化前の **2a** に比べて短波長シフトし、ジオキシド **2c** ではさらに短波長シフトした。蛍光について、**2a** ではほぼ消光したのに対して、**2b** の Φ_f は 0.35 に増加し、**2c** ではさらに増加し 0.76 となった。**2c** の蛍光波長 λ_{em} は **2b** に比べて短波長シフトした。

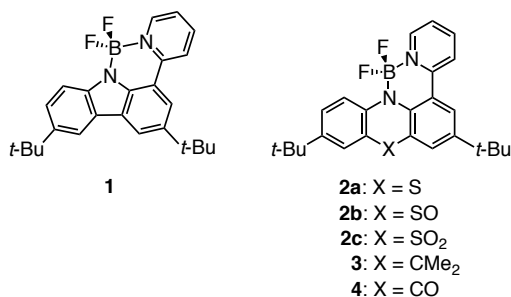


Table 1. Summary of Photophysical Properties of **1–4** in CH₂Cl₂

	$\lambda_{\max}$ [nm]	λ_{em} [nm]	Stokes shift [cm ⁻¹]	Φ_f
1	433	517	3750	0.52
2a	454	— ^a	— ^b	0.01
2b	423	535	4950	0.35
2c	411	507	4610	0.76
3	448	— ^a	— ^b	0.01
4	456	516	2550	0.64

^a Not determined due to weak fluorescence.

^b No data.

1) J. F. Araneda, W. E. Piers, B. Heyne, M. Parves, R. McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12214–12217.