

二つのアザアントラセン類縁体をチオフエンで架橋した大環状化合物の合成と物性

(群馬大院理工) ○村田 朋也・山本 浩司・中村 洋介

Synthesis and Properties of Macrocyclic Compounds Containing Two Azaanthracene Analogs Bridged by Thiophene (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*)

○Tomoya Murata, Koji Yamamoto, Yosuke Nakamura

Macrocyclic compounds containing two carbazoles bridged by thiophenes have been reported as porphyrinoids. Herein, we synthesized macrocyclic compounds in which their carbazole units were replaced with various azaanthracene analogs, phenothiazine, phenothiazine dioxide, dihydroacridine, or acridone. The effects of azaanthracene analogs on the photophysical and electrochemical properties were disclosed.

Keywords : Azaanthracene Analogs; Thiophene; Macrocyclic Compound

ポルフィリン類縁体として、二つのカルバゾールをピロール、チオフエン、フランなどで架橋した大環状化合物が合成され、その物性が報告されている¹⁾。本研究では、このうちチオフエン架橋体 **2** 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、フェノチアジンジオキシド、ジヒドロアクリジン、アクリドンに置き換えた **1a-d** を合成し、アザアントラセン類縁体の違いが大環状化合物の光物理的性質や電気化学的性質に与える効果を明らかにすることを目的とした。

1a-d は、対応するアザアントラセン類縁体をブタジインで架橋した環状化合物に硫化ナトリウム九水和物を作用させ合成した。吸収スペクトルにおいて、最長極大吸収波長 $\lambda_{\max}$ は **1a** < **1c** < **1b** < **2** < **1d** の順となり、アクリドンを有する **1d** の $\lambda_{\max}$ が最も長波長側に観測された。蛍光スペクトルにおいて、蛍光波長 λ_{em} は **1b** < **2** < **1d** < **1c** < **1a** の順となり、フェノチアジンを有する **1a** の λ_{em} が最も長波長側に観測された。ストークスシフトについて、**1d** は **2** より減少したが、**1a-c** は **2** より増大し、このうち **1a** が最も大きな値を与えた。**1a-d** の蛍光量子収率 Φ_f は、いずれも **2** より低下した。また、CV および DPV において、**1a** と **1c** の酸化電位は **2** より低電位シフトした。

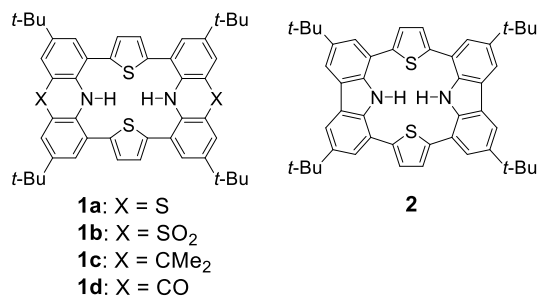


Table 1. Summary of Photophysical Properties of **1a-d** and **2** in CH₂Cl₂

	$\lambda_{\max}$ [nm]	λ_{em} [nm]	Stokes shift [cm ⁻¹]	Φ_f
1a	344	514	9610	0.02
1b	358	433	4840	0.02
1c	352	471	7180	0.16
1d	414	447	1780	0.05
2	400	446	2580	0.17

1) C. Maeda, T. Yoneda, N. Aratani, M.-C. Yoon, J. M. Lim, D. Kim, N. Yoshioka, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5691–5694.