

フェナジンビスイミドの合成と光物性

(名大院工¹・JST さきがけ²) ○田島 慶太¹・福井 識人^{1,2}・忍久保 洋¹

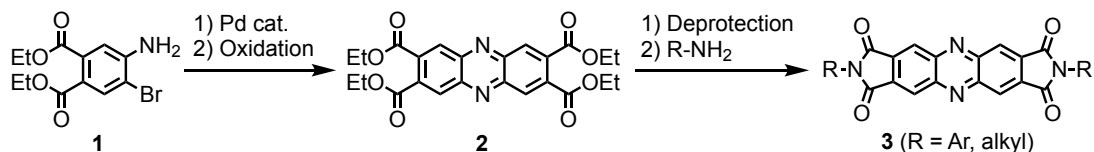
Synthesis and photophysical properties of phenazine bisimide (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST PRESTO) ○Keita Tajima,¹ Norihito Fukui,^{1,2} Hiroshi Shinokubo,¹

The dual incorporation of both electron-negative elemental and electron-withdrawing groups into nanographene is promising for the creation of a novel electron-deficient π -system. Here, we report the synthesis and properties of phenazine bisimide (PzBI), which is an anthracene derivative containing two imide groups and two imine-type nitrogen atoms. PzBI showed high electron affinity comparable to that of perylene bisimide. Importantly, PzBI exhibited weak absorbance derived from forbidden $n-\pi^*$ transition. The pump-probe spectroscopy indicated PzBI generates photoexcited triplet species.

Keywords : *N-doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Electron-Deficient π -Systems; Phenazine; Photoexcited Triplet; Photosensitizer*

最近我々は、既存のナノグラフェンに対して、電子求引基のイミド基と電気陰性なイミン型窒素原子を同時に導入するという指針に基づき、優れた電子受容性を持つ機能性 π 共役分子の創製に成功している¹⁾²⁾。この際、イミン型窒素原子の導入は、電子受容性の向上のみならず、窒素原子上の非結合性軌道に由来した、興味深い光化学過程をもたらすことが期待される。

今回我々は、アントラセンに対して上記指針を適用した分子を創出し、光物性を評価した。標的分子の合成を下図に示す。アミノブロモフタル酸ジエステル **1** に対して、パラジウム触媒を用いたホモカップリング反応を行うことで前駆体 **2** を合成した。その後、エステルの脱保護反応と、続くイミド化によってフェナジンビスイミド **3** を合成した。電気化学測定の結果、化合物 **3** はフェロセン基準で -0.98 V という高い電子受容性を有することがわかった。さらに光物性を調査したところ、禁制遷移に帰属される弱い吸収帯が観測された。DFT 計算からはこの禁制遷移はイミン窒素の非共有電子対の関与する $n-\pi^*$ 遷移であることが示唆された。また、過渡吸収測定によって光励起三重項種が発生していることが示唆された。



1) Tajima, K.; Matsuo, K.; Yamada, H.; Seki, S.; Fukui, N.; Shinokubo, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14060.

2) Tajima, K.; Matsuo, K.; Yamada, H.; Fukui, N.; Shinokubo, H. *Chem. Sci.* **2022**, *in press*.