

フェノチアジン環状六量体の合成と物性

(群馬大理工¹・群馬大理工²) ○山本浩司¹・筒井寛太²・田沼未歩²・伊藤 要²・中村洋介¹

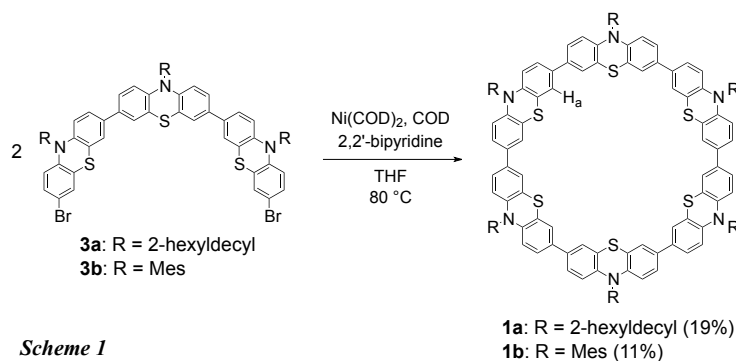
Synthesis and Properties of Phenothiazine Cyclic Hexamers (¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ²School of Science and Technology, Gunma University) ○ Koji Yamamoto,¹ Kanta Tsutsui,² Miho Tanuma,² Kaname Ito,² Yosuke Nakamura¹

Phenothiazine is a heteroaromatic compound with a strong donor ability. Phenothiazine polymers and oligomers linked at the 3,7-positions have shown extended conjugation and an enhanced donor ability. In this study, we synthesized phenothiazine cyclic hexamers **1a** and **1b**. By comparing photophysical properties of **1a** with those of reported acyclic hexamer **2**, the effects of cyclic structure on photophysical properties were disclosed. A comparison of *N*-2-hexyldecyl-substituted **1a** and *N*-mesityl-substituted **1b** revealed the substituent effects of the phenothiazine nitrogen atom on their properties. Furthermore, the complexation of **1a** with fullerenes was also investigated.

Keywords : Phenothiazine; Macrocyclic Compound; Fullerene; Complexation

フェノチアジンは高いドナー性を有する複素芳香環である。複数のフェノチアジンを連結したポリマーやオリゴマーにおいては、共役の拡張およびドナー性の向上が報告されている。本研究では、フェノチアジンを 3,7 位で連結した環状六量体 **1a**, **1b** を合成した。**1a** と既知の非環状六量体 **2** の比較により、環状構造が諸物性に与える効果を明らかにした。また、窒素原子上に 2-ヘキシルデシル基を有する **1a** とメシチル基を有する **1b** の比較により、置換基の違いが諸物性に与える効果も明らかにした。さらに、**1a** と C₆₀ の錯形成について検討した。

2 分子のジブロモ体 **3a**, **3b** の Ullmann 反応により、環状六量体 **1a**, **1b** の合成に成功した (Scheme 1)。吸収スペクトルにおいて、**1a** の最長極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) は **2** よりもやや短波長側に観測された (Table 1)。**1b** の $\lambda_{\max}$ は **1a** よりも 45 nm 長波長側に観測され、**1b** の π 共役は **1a** に比べて拡張した。**1a** の蛍光量子収率 (Φ_f) は **2** と比較して著しく低下し、また、**1a** と **1b** は同程度であった。**1a** と C₆₀ の 1:1 混合物の重トルエン中での ¹H NMR において、**1a** の芳香族プロトンはいずれも低磁場シフトし、特に環内側の H_a プロトンが最も大きくシフトし、**1a** と C₆₀ の錯形成を示唆した。



Scheme 1

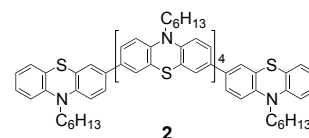


Table 1. Photophysical Properties of **1a**, **1b**, and **2** in CH₂Cl₂

	$\lambda_{\max}$ [nm]	λ_{em} [nm]	$\Delta\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Φ_f
1a	368	477	6210	0.24
1b	413	479	3300	0.23
2	373	482	6060	0.75