

3-メチレン-2,3-ジヒドロセレンオフェン誘導体の合成と蛍光特性

Synthesis and Fluorescence Properties of 3-Methylene-2,3-dihydrosephenone Derivatives

中田 憲男^{1*}、山口 雄規¹、石井 昭彦¹
Norio Nakata¹, Yuki Yamaguchi¹, Akihiko Ishii³

¹ 埼玉大学大学院理工学研究科

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

Abstract

We found that 3-methylene-2,3-dihydrosephenone derivative **1** was synthesized by the thermal reaction of the corresponding selenaplatacycle with DMAD. The UV/vis spectrum of **1** in CH₂Cl₂ showed the longest absorption maxima at 370 nm, which is attributable to the HOMO-LUMO transition of the 3-methylene-2,3-dihydrosephenone part. In the fluorescence spectrum, **1** exhibited an intense emission at 494 nm with the quantum yield (Φ_F) of 0.66.

We also examined functionalization of methoxy carbonyl groups of **1**. Thus, diester **1** was readily hydrolyzed in aq. NaOH to give the corresponding dicarboxylic acid **2** in 86% yield. In addition, refluxing a solution of **2** in Ac₂O provided the corresponding acid anhydride derivative **3** in 72% yield. In fluorescence spectra of **2** and **3**, the emission maxima were observed at 507 and 517 nm, respectively, which are red-shifted compared with **1**.

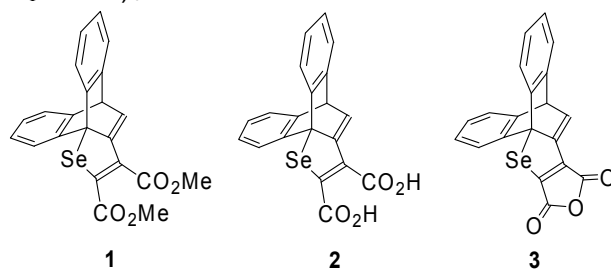
Key Words: Selenium, Fluorescence, and Functionalization

研究概要破損

既に我々は、ジベンゾバレニル基を有するセレン化合物と遷移金属錯体との反応から、新規な含セレン複素環化合物 **1** が合成できることを見出し、これが溶液中において優れた蛍光特性($\lambda_{em} = 494$ nm, $\Phi_F = 0.66$)を示すことを発見している。¹ 本研究では、これらの複素環化合物の薄膜状態における多彩な蛍光特性の発現を目指した化学修飾反応から新規誘導体の合成を検討した。

ジエステル **1** を塩基性条件下で加水分解したところ、ジカルボン酸 **2** が黄色結晶として収率 86% で得られた。また、ジカルボン酸 **2** の脱水反応を

無水酢酸中、加熱還流下で行ったところ、カルボン酸無水物 **3** を濃黄色結晶として収率 72% で得た。これらの誘導体 **2** および **3** は、原料であるジエステル **1** と同様に溶液中において強い黄緑色発光を示し、それらの発光波長は **1** よりも長波長に観測された(**2**: $\lambda_{em} = 507$ nm, $\Phi_F = 0.45$, **3**: $\lambda_{em} = 517$ nm, $\Phi_F = 0.52$)。



参考文献

[1] 山口雄規・中田憲男・石井昭彦、第 20 回基礎有機化学討論会予稿集, A21 (2009).

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
電話：048-858-3392 FAX：048-858-3700
Email：nakata@chem.saitama-u.ac.jp