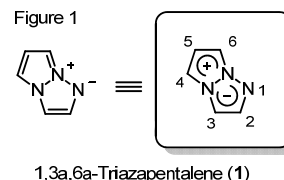


クリック反応による機能性蛍光発色団の1段階合成

Direct Synthesis of Fluorescent 1,3a,6a-Triazapentalene Derivatives via Click-Cyclization-Aromatization Cascade Reaction

大澤 歩¹、米良 茜¹、難波康祐²、谷野圭持² (北大院総合化¹、北大院理²)

バイオイメージング技術や有機発光性材料などの急速な進展により、新たな機能を有する蛍光性分子及びその実用的供給法の開発が強く求められている。今回我々は、トリアザペンタレン骨格 **1** (Figure 1) がコンパクトでありながら強い蛍光を発する優れた蛍光発色団であることを見出し、その簡便な合成法を確立したので報告する¹⁾。



1,3a,6a-トリアザペンタレン (**1**) は双極性構造を有する特異な 10π 系芳香族化合物であり、蛍光発色団としての機能に興味を持たれる。しかし、その合成例は多段階を要する一例²⁾のみであり、最もシンプルな **1** の合成およびトリアザペンタレン類の蛍光性に関する報告はなかった。

これに対して我々は、アルキンとアジドのクリック反応を鍵とする以下の効率的合成法を開発した (Scheme 1)。すなわち、アルキン **2** に2つの脱離基を有するアジド **3** を銅触媒および塩基の存在下 THF 中室温で作用させると、1,2,3-トリアゾール **4** の形成に続いて2位窒素上での分子内環化が進行し中間体 **5** が生じる。次いで、共存塩基の作用により脱離反応と芳香族化反応が連続して起こり、トリアザペンタレン **7** を一段階で収率よく与えるというものである。

Scheme 1

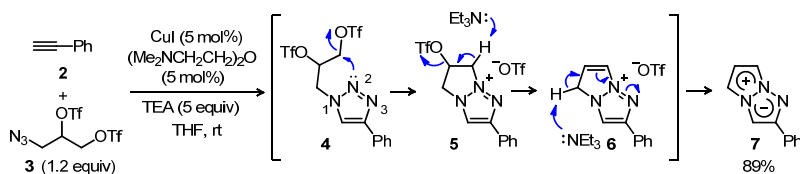


Table 1

R'	OMe	Ph	CN	NO ₂
収率 (%)	56	81	70	96
蛍光極大 (nm)	413	456	509	556
Hammett定数	-0.28	0.04	0.71	0.81
ストークスシフト (nm)	83	111	128	144
量子収率	0.062	0.24	0.18	0.16

本法により合成したトリアザペンタレン類は強い蛍光と大きなストークスシフトを示し、かつ2位置換基の種類に応じて蛍光波長が大きく変化することを見出した。すなわち、2-フェニルトリアザペンタレンの各種誘導体 **8** は置換基 R' の Hammett 定数の増大に応じて、蛍光極大波長を長波長シフトさせる (Table 1)。したがって、アルキンを適宜選択することにより望む蛍光波長を有する分子を自在にデザインすることが可能であり、画期的な波長調節型蛍光分子の提供が可能となった。なお、5位への置換基導入により蛍光強度の大幅な向上がみられたので併せて報告する。
<参考文献>

1) Namba, K.; Osawa, A.; Ishizaka, S.; Kitamura, N. Tanino, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11466–11469.

2) Koga, H.; Hirobe, M.; Okamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1291–1294.

発表者紹介

氏名 大澤 歩 (おおさわ あゆみ)
 所属 北海道大学大学院総合化学院 総合化学専攻
 学年 D1
 研究室 有機化学第二研究室

