



新規アザヘテロピセンとそのホウ素錯体の合成 Synthesis of a Novel Azaheteropicene and its Borane Complex

河津貴大¹・山道伸彦¹・濱本信次¹・荒江祥永²・井川和宣³・友岡克彦³・
藤本 齊²・入江 亮²
(熊大院自然¹・熊大院先端科学²・九大先導研³)

複数のベンゼン環が W 型に縮合した多環芳香族炭化水素は、フェナセンと総称される。最近、ピセン (ベンゼン環の数が 5) に代表される π 拡張型フェナセン類が優れた光電子物性を示すことが明らかにされ、有機エレクトロニクスデバイスの有用な分子構成要素として近年大きな関心を集めている。そのようなフェナセン類の応用研究をさらに展開するために、従来の分子とは異なる物性を有する各種誘導体を創出することが求められている。これに対して今回、我々は、ピセンの 6 位炭素原子を窒素原子に置換した希有なアザピセン **1** を設計した (図 1)。 π 供与性 (ナフタレン環) と π 受容性 (イソキノリン環) 部分からなる分極した分子構造を有する **1** の電子状態は、極性がほとんどないピセンのそれとは大きく異なると考えられる。また **1** は、6 位窒素と 7 位炭素を配位原子とする 5 員環金属キレートを形成することが可能であり、それによって配位子と中心遷移金属イオン間の $d\pi$ - $p\pi$ 軌道相互作用や、分子骨格の剛直化を起こすことで π 電子系が変調すると期待される。本研究では、アザピセン **1** とその各種遷移金属錯体の前駆体となり得るホウ素錯体 **2** の合成と物性について検討した。

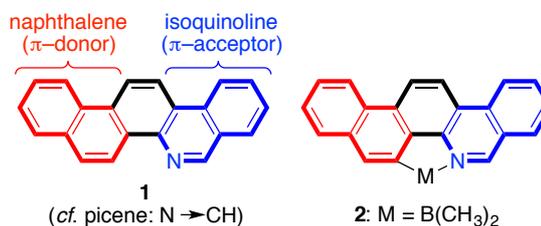
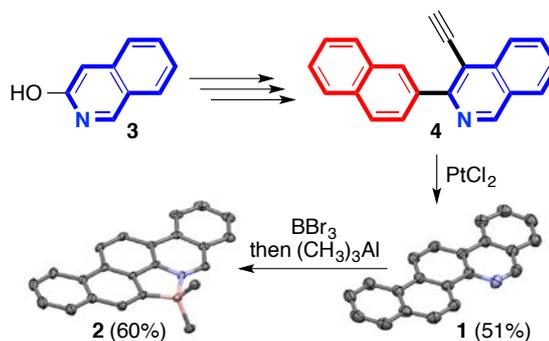


Figure 1. Azapicene **1** and its borane complex **2**.

1 の合成法を種々検討した結果、スキーム 1 に示す経路を確立した。まず、市販の 3-ヒドロキシイソキノリン **3** に対して位置選択的ヨード化および官能基選択的カップリング反応を行うことで、エチニル基とナフチル基を有するイソキノリン誘導体 **4** を得た。次に、塩化白金を触媒とする分子内ヒドロアリール化¹により、**4** を **1** に変換した。この一連の反応により、**1** のグラム合成を可能にした。さらに BBr_3 を用いる C-H 結合活性化を伴う環化ホウ素化、続く $Al(CH_3)_3$ によるホウ素原子上の配位子交換反応を行うことで²、アザピセン-ホウ素錯体 **2** の合成にも成功した。また、単結晶 X 線構造解析により、**1** および **2** の分子構造が極めて高い平面性を有することを明らかにすると共に、**1** と **2** がいずれも顕著な蛍光発光性を示すことも確認した。興味深いことに、**2** の蛍光強度は **1** よりも顕著に大きく、金属錯体化によりアザピセンの光物性が大きく変化することを見出した。



Scheme 1. Synthesis and molecular structures of **1** and **2**

<参考文献>

1) A. Fürstner, V. Mamane, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264.

2) N. Ishida, T. Moriya, T. Goya, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8709.

発表者紹介

氏名 山道 伸彦 (やまみち のぶひこ)
所属 熊本大学大学院自然科学教育部
理学専攻化学コース
学年 博士前期課程一年
研究室 有機反応化学研究室 (入江研究室)

