

拡張型共役系を有するジアザピレン誘導体

(阪市大院理) ○政二康文・大村祐太・舘祥光・小寄正敏

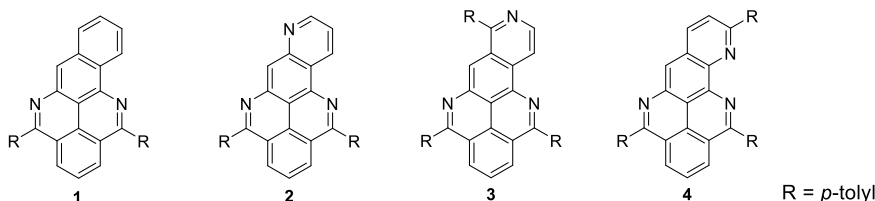
Diazapyrenes with extended conjugated systems (*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Yasufumi Masani, Yuta Omura, Yoshimitsu Tachi, Masatoshi Kozaki

Polycyclic aromatic compounds containing a large number of electron-deficient nitrogen-containing aromatic rings are attracting attention as n-type organic semiconductors. However, there are relatively few reports of them owing to the lack of efficient synthetic methods. In our laboratory, we have succeeded in developing a short-step and high-yield synthetic method for azapyrenes. In this study, the developed method was applied to synthesize diazapyrene derivatives **1-4** having extended π -conjugated system.

When the UV-Vis absorption spectrums of **1-4** is measured in CH_2Cl_2 , the lowest energy onset of the absorptions of **1** ($\lambda_{\text{onset}} = 450 \text{ nm}$), **2** ($\lambda_{\text{onset}} = 438 \text{ nm}$), and **3** ($\lambda_{\text{onset}} = 452 \text{ nm}$) are significantly red-shifted compared with that of diazapyrene **5** ($\lambda_{\text{onset}} = 395 \text{ nm}$) without benzo condensed ring. In the cyclic voltammogram, reversible reduction waves were observed for **1-4**. The LUMO energy levels calculated from the observed reduction potentials were -2.80 eV (for **1**), -2.94 eV (**2**), -3.09 eV (**3**) and -2.92 eV (**4**) that are lower than that of **5** (-2.72 eV).

Keywords : Polycyclic aromatic compounds; Diazapyrene

電子不足性の含窒素芳香環を多数含む多環芳香族化合物は n 型有機半導体として注目されている。しかし、有効な合成法が限られているため、それらの報告例は比較的少ない。当研究室では、先にアザピレン類の短段階かつ高収率の合成法の開発に成功している¹⁾。本研究では開発した合成法を応用して、拡張型 π 共役系を有するジアザピレン誘導体 **1-4** を合成した。



化合物 **1-4** の紫外可視吸収スペクトルを CH_2Cl_2 中で測定すると、長波長部の吸収末端波長は **1** ($\lambda_{\text{onset}} = 450 \text{ nm}$)、**2** ($\lambda_{\text{onset}} = 438 \text{ nm}$)、**3** ($\lambda_{\text{onset}} = 452 \text{ nm}$) であった。これらの値はベンゾ縮合環のないジアザピレン誘導体 **5** ($\lambda_{\text{onset}} = 395 \text{ nm}$) と比較して大きく長波長シフトしており π 共役系が有効に拡張されていることを示している。また、サイクリックボルタモグラムでは可逆な還元波が化合物 **1-4** それぞれで観測された。観測された還元電位から算出した LUMO エネルギーレベルは、**1** (-2.80 eV)、**2** (-2.94 eV)、**3** (-3.09 eV)、**4** (-2.92 eV) であった。これらの値は **5** (-2.72 eV) と比較して低下しており、共役系拡張および窒素原子導入によって電子受容性が向上していることが分かった。

1) Omura, Y.; Tachi, Y.; Okada K.; Kozaki, M. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 2032–2038.