

・窒素ドーブ多環芳香族炭化水素の電解合成と物性評価

(東工大物質理工¹・JST さきがけ²) ○大野 雄史¹・安藤 匠吾¹・古性 大亮¹・
一二三 遼佑¹・富田 育義¹・稲木 信介^{1,2}

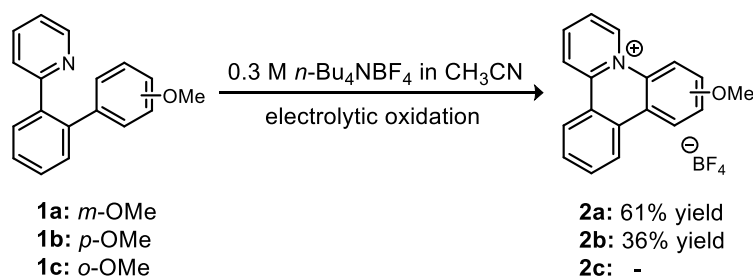
Electrosynthesis of N⁺-doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Optoelectronic Properties (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*JST PRESTO*) ○Yushi Ohno¹, Shogo Ando¹, Daisuke Furusho¹, Ryoyu Hifumi¹, Ikuyoshi Tomita¹, Shinsuke Inagi^{1,2}

Nitrogen-doped polycyclic aromatic hydrocarbons (N⁺-PAHs) containing a pyridinium moiety have wide range of applications in organic optoelectronic devices. However, the approaches to access N⁺-PAHs are still limited because multiple synthetic steps are generally required using transition metal catalysts with high environmental load. In this work, we succeeded in the facile synthesis of N⁺-PAHs for the first time by using intramolecular S_NAr reaction via electrolytic oxidation. The phenylpyridine derivative with *m*-methoxy phenyl as an electron donating group afforded the corresponding N⁺-PAHs in 61% yield. The reactivity was different with the position of methoxy groups, which was supported by DFT calculation. Moreover, we investigated the optical properties of the obtained N⁺-PAHs, and found that the emission intensity was significantly improved after cyclization.

Keywords : Nitrogen-doped polycyclic aromatic hydrocarbons; Pyridinium; Electrolytic oxidation; Optical properties

窒素ドーブ多環芳香族炭化水素 (N⁺-PAHs) は、PAHs の一部にピリジニウム部位を有する化合物であり、有機発光材料への応用が期待されている。しかし、N⁺-PAHs の合成法は、環境負荷の高い遷移金属触媒を使用した多段階プロセスが必要であり、簡便合成として確立した報告例は少ない¹⁾。本研究では、電解酸化法を利用した分子内 S_NAr 反応により、電子供与基を有する N⁺-PAHs の簡便合成に初めて成功した。

実際、電子供与基として *m*-メトキシフェニル基を有するフェニルピリジン誘導体 **1a** に対して、電解酸化反応を検討した結果、目的の N⁺-PAHs **2a** を収率 61% で得た。また、本反応は、メトキシ基の置換位置によって反応性が異なることが判明し、この結果は DFT 計算によって支持された。さらに、得られた化合物の光学特性を調べたところ、環化後に発光強度が大幅に向上することを見出した。



1) Y. Asanuma, H. Eguchi, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1824.