

フェノチアジンおよびジアザピレン骨格を有する縮合多環化合物の合成と性質

(阪市大院理) ○小嵯 正敏・松本 圭登・館 祥光

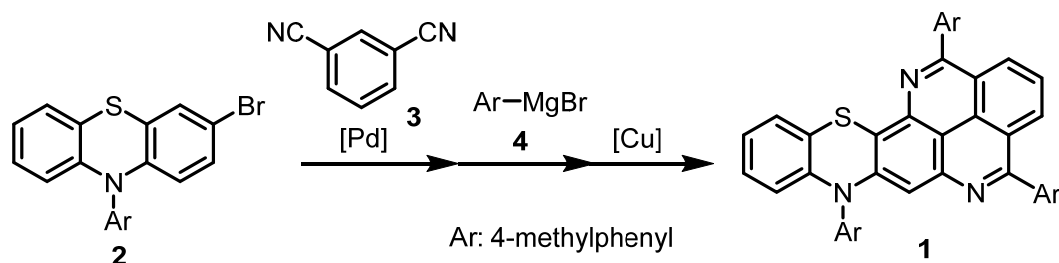
Syntheses and Properties of Polycyclic Compounds with Phenothiazine and Diazapyrene Skeletons (*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Masatoshi Kozaki, Keito Matsumoto, Yoshimitsu Tachi

Polycyclic aromatic compound **1** composed of diazapyrene and phenothiazine skeletons was synthesized from 3-bromo-10-tolyl-phenothiazine and isophthalonitrile in three steps that include palladium-catalyzed direct C–H arylation, nucleophilic addition of Grignard reagents to cyano groups, and copper-catalyzed oxidative C–N bond formation. Compound **1** in CH₂Cl₂ showed a characteristic broad absorption band with maximum wavelength at 522 nm due to the intramolecular charge transfer. Excitation of compound **1** in CH₂Cl₂ at 361 nm results in the fluorescence with maximum wavelength at 505 nm. Cyclic voltammogram of **1** showed a reversible oxidation wave at half-wave potential of 0.11V vs Fc/Fc⁺ and irreversible reduction wave at peak potential of –1.64 V. DFT calculations of **1** suggested that the HOMO and LUMO are mainly localized on the phenothiazine and diazapyrene skeletons, respectively.

Keywords : Phenothiazine; Azapyrene; Fused ring systems; Charge-transfer; Fluorescence

分極型縮合多環化合物には電荷分離、長波長吸収・発光、誘電特性などの性質が期待できる。本研究ではフェノチアジンおよびジアザピレン骨格をそれぞれ電子豊富、電子不足部位として注目し、二つの骨格から構成される縮合多環化合物 **1** を合成しその性質を評価したので報告する。

フェノチアジン **2** とイソフタロニトリル (**3**) のカップリング反応により得られた生成物を過剰のグリニャール試薬 **4** と反応させた後、酸素雰囲気下で酢酸銅と加熱することで **1** を得た。化合物 **1** の CH₂Cl₂ 溶液の吸収スペクトルは分子内電荷移動に起因するブロードな吸収（極大波長 522 nm）を示した。化合物 **1** の CH₂Cl₂ 溶液を波長 361 nm の光で励起すると極大波長 505 nm の蛍光が観測された。化合物 **1** は CH₂Cl₂ 中で 0.11V vs Fc/Fc⁺ に可逆な酸化波を –1.64 V (peak potential) に不可逆な還元波を示した。DFT 計算より HOMO、LUMO がそれぞれフェノチアジン骨格、ジアザピレン骨格に分布していることが分かった。



1) Synthesis and Properties of Nitrogen-Containing Pyrenes, Yuta Omura, Yoshimitsu Tachi, Keiji Okada, and Masatoshi Kozaki *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2032-2038.