

azaphenanthrene化合物群の電子特性

熊本大院自然

○山下里佳, 濱本信次, 荒江祥永, 入江亮, 藤本齊

Electronic properties of azaphenanthrene compounds

○Rika Yamashita, Nobutsugu Hamamoto, Sachie Arae, Ryo Irie, Hitoshi Fujimoto
Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Japan

【Abstract】 Azaphenanthrene has five structural isomers depending on the position of a nitrogen atom. All the five derivatives showed a weak absorption band and a relatively intense emission feature around 3.7 eV in the ultraviolet region, which accompanied vibrational structures. The emission profiles were observed as the mirror image of the absorption bands; therefore, the emission would be assigned to fluorescence. The observed spectral features of absorption and emission spectra were well simulated by using the results of the density functional theory calculations. It would be concluded from the calculation results that the nature of the first excited state is strongly affected by the position of the nitrogen atom introduced in a phenanthrene molecular frame.

【序】 ベンゼン環がジグザグ型に縮環した多環芳香族炭化水素の中で最小の分子である phenanthrene(Phen)は、実験・理論計算の両面から様々な研究がなされている。この Phen に窒素原子を導入することにより、その電子物性が変化することが期待される。Phen の炭素原子 1 個を窒素原子に置換した azaphenanthrene は、窒素原子の位置によって 5 種類の異性体が存在する(Fig. 1)。本研究ではこれらの化合物群に関して、窒素原子の導入による影響及び位置による電子物性の差異を明らかにすることを目的とした。

【方法 (実験・理論)】 azaphenanthrene 化合物群のうち、市販されていない benzo[*h*]isoquinoline (BhiQ), benzo[*f*]isoquinoline (BfiQ)の 2 種に関して文献[1,2]に従い合成を行った。ブロモメチルピリジン(a)とホウ素酸(b)をパラジウム触媒の存在下で加熱攪拌することにより中間体(c)を合成した。この中間体(c)を、塩基を用いて環化させることにより BfiQ を合成し、カラムクロマトグラフィーにより精製を行った。また、出発原料のピリジン(a)を 3-ブロモ-4-メチルピリジンに変更し、同様の合成法により BhiQ を得た。市販されているものを含め、5 種類の異性体及び Phen の紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルの測定を行った。

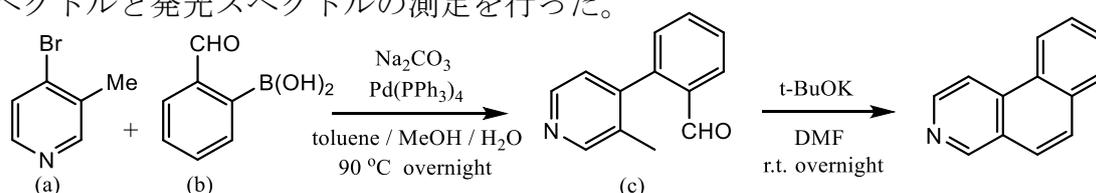
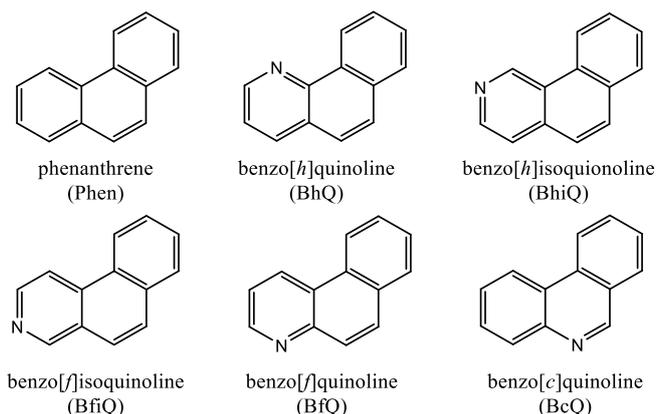
Scheme.1 Synthesis of benzo[*f*]isoquinoline

Fig. 1 Phenanthrene and its aza-derivatives

理論計算において、構造最適化及び振動計算には密度汎関数理論(DFT)法を用い、励起状態計算には時間依存DFT(TD-DFT)法を使用した。計算は(TD)-B3PW91/6-311+G(d)レベルで行った。

【結果・考察】 合成を行った2種に関しては両者とも白色粉末が得られ、 $^1\text{H NMR}$ により目的物が合成できていると判断した。

Phen 及び azaphenanthrene 化合物群の紫外可視吸収スペクトル及び発光スペクトルの測定結果を Fig. 2 に示す。基底状態と最低励起一重項状態間の電子遷移に伴う吸収及び発光帯において、いずれの化合物においても明瞭な振動構造が観測された。この振動構造は、0-0 遷移を中心に鏡像関係を成しており、これより観測された発光が蛍光であることを示唆している。Phen と azaphenanthrene では形状が大きく異なっており、これは窒素原子導入に起因すると考えられる。

DFT 法及び TD-DFT 法を用いて、励起状態の性質を調べた。Platt は、芳香族化合物の低エネルギー側の励起状態を、その性質の違いによって L_a 及び L_b と分類している[3]。azaphenanthrene 化合物群は、その分子構造中に quinoline 骨格を有する化合物(Q 型: BhQ, BfQ)、isoquinoline 骨格を有する化合物(IQ 型: BhiQ, BfiQ)、どちらも考えられる化合物(BcQ)の3種類に分類できる。最低励起状態を Platt の記法に従って分類すると、Q 型が L_a 、IQ 型と BcQ が L_b となった。この窒素原子の位置による励起状態の違いは、phenanthrene の L_a 及び L_b 励起状態に関与する4つの分子軌道のエネルギーが、窒素原子の導入位置によって変化する様子から説明出来る。

最低励起状態の性質が異なる BfiQ と BfQ の最もエネルギーの低い吸収ピークに現れる振動構造をシミュレートした結果を Fig. 3 に示す。Phen 及び azaphenanthrene 化合物群では、最低励起状態が L_a であるか L_b であるかに関わらず、基準振動の基本音が大きく寄与していることが分かった。

窒素の位置による分子軌道エネルギーの変化や振動構造のシミュレート結果等の詳細については、当日報告する。

【参考文献】

- [1] A. C. Spivey *et al. Org. Lett.* **9**, 891 (2007).
- [2] V. Mamane *et al. Tetrahedron* **64**, 10699 (2008).
- [3] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).

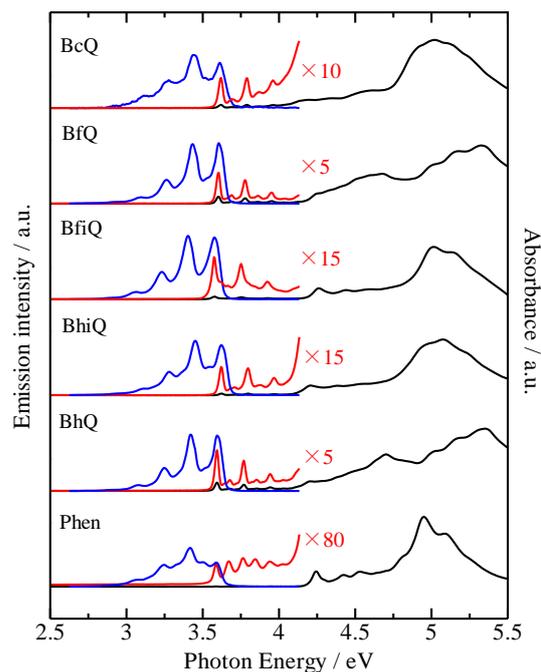


Fig. 2 Absorption (black and red lines) and emission (blue line) spectra

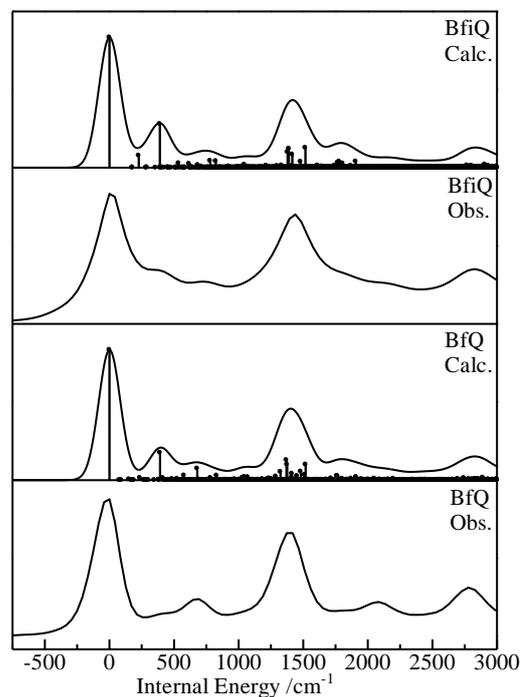


Fig. 3 Simulation of vibrational structure for the first electronic transition. The observed absorption spectra are also shown.