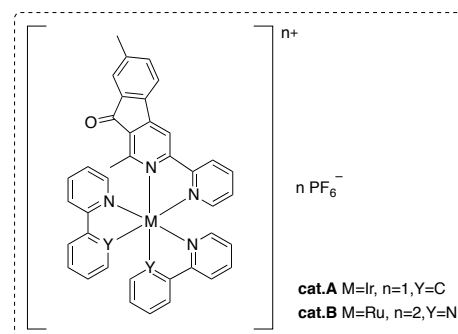
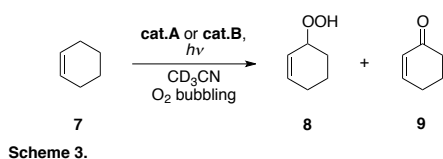
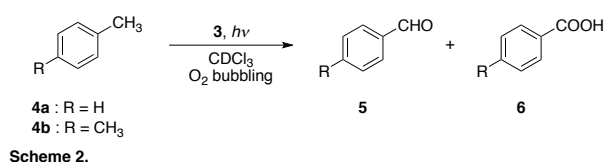
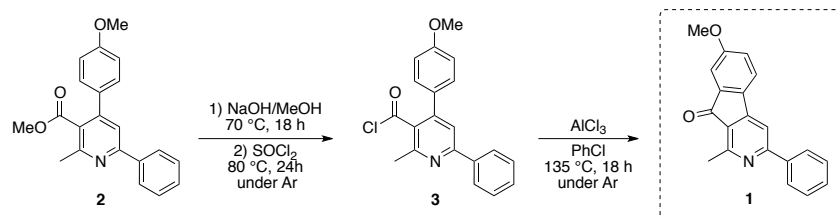


アザフルオレノン **1** は、環窒素を有する縮環型芳香族ケトン化合物であり、カルボニル部位に由来する高い電子受容能を有するだけでなく、環窒素に由来する塩形成や錯体形成などが可能である。そのため、生理活性物質や光学材料を始めとする機能性材料としての応用が期待される。しかしながらその合成例は少なく、導入することができる置換基に制限も多いことから、系統的な物性評価が行われておらず、その機能性に関しては未解明な部分が多く残されている。

最近、塩化鉄(III)共存下でエナミノエステルとエノンを縮合することにより、種々のニコチン酸エステルの合成法を報告した¹。そこで本研究では、ピリジン骨格の修飾が自在にできる本方法の特長を生かすことで、ニコチン環の4位にフェニル基を有するニコチン酸エステル **2** から、エステルの加水分解、酸クロリド **3** への変換を経ることによって、分子内 Friedel-Crafts アシル化によりアザフルオレノン **1** を合成した (Scheme 1)。

次に、芳香族炭化水素の酸化反応における光レドックス触媒としての機能に着目し、検討を行った。トルエン **4a** や *p*-キシレン **4b** を基質に用い、触媒量のアザフルオレノン **1** の共存下、酸素雰囲気下で光照射をしたところ、メチル基の酸化反応が進行し、ベンズアルデヒド **5** 及び安息香酸 **6** を与えることを見出した。また、触媒 **1** の環窒素をプロトン化やメチル化することによって、さらに触媒能力が顕著に向上することを明らかにした (Scheme 2)。さらに、アザフルオレノン **1** の3位フェニル基の代わりにビピリジル基で置換したアザフルオレノンを合成した。これを配位子とするイリジウム錯体 (cat.A) 及びルテニウム錯体 (cat.B) をそれぞれ合成し、これら金属錯体を光触媒として、可視光照射下シクロヘキセン **7** を酸素酸化したところ、シクロヘキセニルヒドロペルオキシド **8** やシクロヘキセノン **9** に効率良く変換できることを明らかにした (Scheme 3)。

以上本研究では、優れた光触媒機能を有するアザフルオレノン誘導体、それを配位子とした金属錯体の合成に成功した。



1) S. Hirai, Y. Horikawa, H. Asahara and N. Nishiwaki. *Chem. Comm.* **2017**, 53, 2390.