

ビスー、トリスー、テトラキス-8-キノリノール化合物の合成

大淵 真一*・元山 貴雄**・瓜本 英昭***

Synthesis of Bis-, Tris-, Tetrakis-8-Quinolinol Compounds

Shinichi OHFUCHI, Takao MOTOYAMA, Hideaki URIMOTO

ABSTRACT

8-Quinolinols form stable 2:1 or 3:1 complexes with various metals due to possessing two donor atoms, oxygen and nitrogen. And 8-Quinolinol-metal complexes have fluorescence. Therefore the complexes are very useful for the emissive layer of organic electroluminescent (EL) devices. It has been reported that the complex bridging 2-positions of quinolinol rings of Znq_2 by ethane chains, $Zn(BQOEH)$, possesses improved thermal stability. In order to synthesize complexes having fluorescence as well as excellent thermal stability, compounds that two, three and four molecules of 8-Quinolinols are bridged to benzene ring by ethane chains were synthesized.

Keywords: 8-quinolinol, organic EL devices, ligand, metal complex

1. 序論

8-キノリノールは、分子内に近接した酸素と窒素の 2 つの異なるドナー原子をもち、種々の金属と安定な 2:1 または 3:1 錯体を形成し、その金属錯体は強い蛍光性を有することが知られている。近年、次世代ディスプレイとして注目されている有機 EL 素子の材料として、8-キノリノールとアルミニウムの 3:1 錯体である Alq_3 ⁽¹⁾ や亜鉛との 2:1 錯体である Znq_2 ⁽²⁾ が報告されている。M. Albrecht らは合成化学的な見地から数種のビス 8-キノリノール誘導体を合成し、1, 2-bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethane(**1**)と Ga の 3:2 カチオン性錯体の合成と構造を報告している⁽³⁾。米田らは、**1** を用いて金属錯体 $Zn(BQOEH)$ を合成し、X 線結晶構造解析により、2 個のキノリノール環の N,O と 1 個の水分子が 5 配位であることを見出すとともに、 $Zn(BQOEH)$ は Znq_2 よりも優れた熱安定性を有することを見出した⁽⁴⁾。このようなことから、筆者らは Znq_2 のキノリノール部分の 2 位同士をエテン鎖で架橋した化合物 1,2-bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethene(**2**)を合成した。2 は分子の共役系が長く、励起エネルギーが小さくなり、より低エネルギーで蛍光を発することが期待できるが、架橋部が二重結合であることから、分子が剛直な構造となり、

空間的な自由度が小さく金属とは錯体を形成しなかった。また、2 の安定な構造はトランス体が予想され、分子内のキノリノール部位が一つの金属方向を向くのは不利である。分子設計において共役系を長くすることと分子の自由度を大きくすることは相反することであり、両者を同時に満足することは難しい。本研究では合成した化合物を用いて金属錯体へ展開することを目的とするため、共役系を犠牲にして自由度を大きくすることを考慮した分子設計を行った。まず、架橋部に長鎖アルキル鎖を導入した 1,2-bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)decane (**6**)の合成を行った。次に中心部にベンゼン環を導入し、架橋部は単結合であるエタン鎖を用いることで空間的な自由度が高まるベンゼン環にエタン鎖で架橋した化合物 1,2-bis[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene(**10a**)、1,3,5-tris[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene(**10b**)、1,2,4,5-tetrakis[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene(**10c**)の合成を行った。これらの化合物は金属に対して新規な配位子として作用し、蛍光性及び熱安定性を有する金属錯体を形成することが期待される。

Scheme 1 に decylene 基が架橋された化合物(**6**)の合成経路を、**Scheme 2** に benzene 環を核に持つ化合物(**10a-c**)の合成経路を示す。いずれの経路でもまず、市販の 2-methyl-8-quinolinol(**3**)の 8 位のヒドロキシ基をメトキシ基で保護し、8-methoxy-2-methylquinoline(**4**)を合成する。**(6)**は、**4** と 1,8-dibromooctane、LDA を用いたカップリング反応⁽⁵⁾

* 応用化学科 教授

** 平成 15 年応用化学専攻修了

*** 大日本印刷(株)(平成 18 年応用化学専攻修了)

によって合成した。10a-c はプロモ体として、o-xylene(7a)、mesitylene(7b)、durene(7c)から AIBN をラジカル開始剤、NBS を臭素源とした Wohl-Ziegler 反応⁽⁶⁾を応用して 1,2-Bis(bromomethyl)benzene(8a)、1,3,5-Tris(bromomethyl)benzene(8b)、1,2,4,5-Tetrakis(bromomethyl)benzene(8c) を

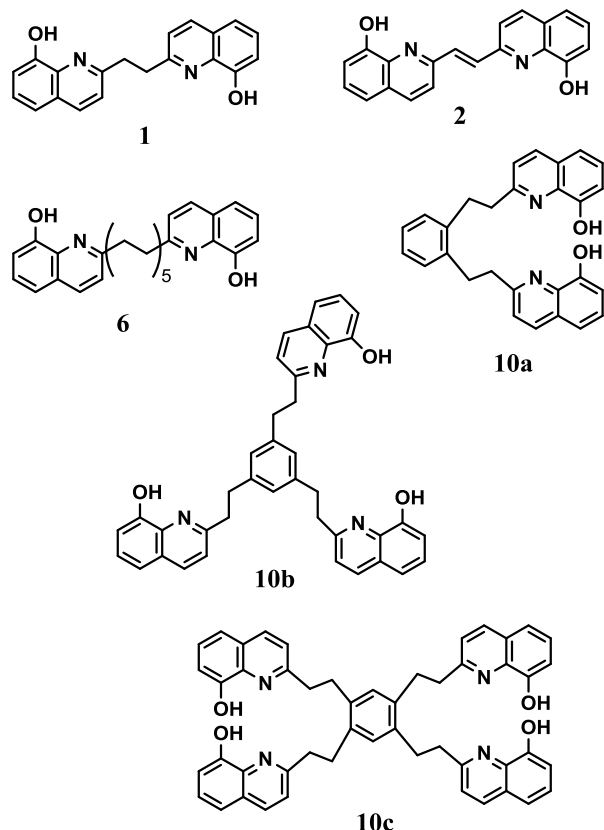


Figure 1. Structure of poly-8-quinolinols.

合成した。次いで 4 と 8a、8b、8c からそれぞれ LDA を用いたカップリング反応⁽⁵⁾によって 1,2-Bis[2-(8-methoxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene(9a)、1,3,5-Tris[2-(8-methoxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene(9b)、1,2,4,5-Tetrakis[2-(8-methoxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene(9c)を合成する。そして、9a、9b、9c の 8 位のメトキシ基を臭化水素で脱保護し、目的の 10a、10b、10c を得る。

2. 結果と考察

2.1. LDA を触媒に用いたクロスカップリング反応

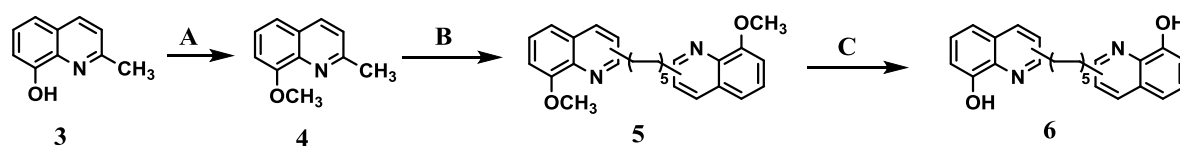
合成経路を Scheme 1 に示す。まず、市販の 3 と K_2CO_3 、 CH_3I を Acetone 中で 24 時間室温攪拌することで、8 位のヒドロキシ基を保護し、白色固体で 4 を収率 72.4% で合成した。次いで、LDA を触媒に使い、4 と 1,8-dibromooctane から 1,10-bis(8-methoxyquinolin-2-yl)decane(5)の合成を試み、収率 42.2% で得た。従来の LDA を触媒に用いたホモカップリング反応では、24 時間で反応が完結したが、この反応においては 24 時間では完結せず、架橋部の片側にしかキノリン環が付加しなかった。

そこで、反応時間を長くすることによって架橋部の両側にキノリン環が付加した化合物を得ることができた。そして、5 の脱保護反応により目的物である 1,10-bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)decane(6)を収率 64.1% で得た。

2.2. Poly(bromomethyl)benzene 化合物の合成

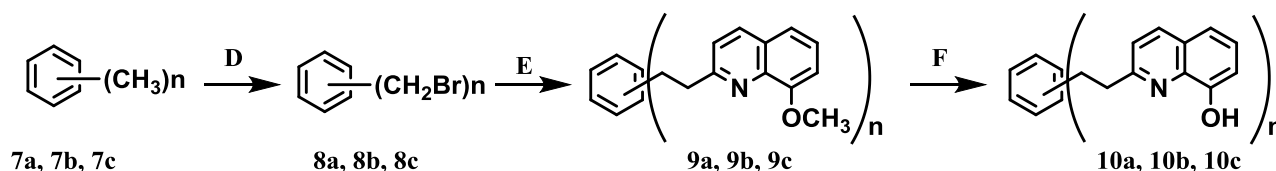
合成経路を Scheme 2 に示す。

CCl_4 中で Azobisisobutyronitrile(AIBN)と N-bromo-succinimide(NBS)を用いたラジカル反応により、市販の 7a、7b、7c のベンジル位を臭素化し、白色針状結晶の 8a を収率 50.3% で、白色固体の 8b を収率 31.4% で、白色固体



A: K_2CO_3 , CH_3I , acetone B: (i) LDA, THF, $0^\circ C$ under Ar (ii) $Br(CH_2)_8Br$, $0^\circ C \rightarrow r.t.$ C: HBr / reflux

Scheme 1

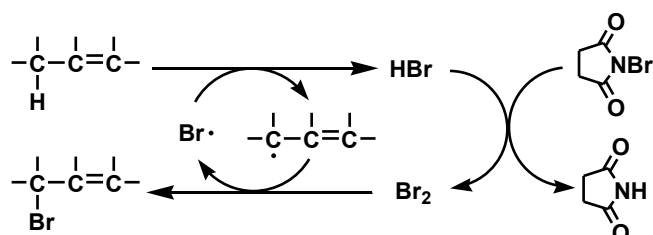


a : n = 2 (1,2-) b : n = 3 (1,3,5-) c : n = 4 (1,2,4,5-)

D : AIBN, NBS, CCl_4 E : 4, LDA, THF, under Ar F : HBr, reflux

Scheme 2

の **8c** を収率 31.2% で合成した。**8a** の合成の際、未反応物質の量を出来るだけ減らすために攪拌時間を長くすると、臭素がより多置換された化合物(-CHBr₂, -CBr₃)が合成されたため、攪拌時間は 5 時間程度が最適であることが分かった。**8b** の収率が 31.4% と **8a** の 50.3% より低くなったのは、副生成物である臭素の未置換化合物や多置換化合物などが複雑に生じたため、分離精製が困難になり、結果として収率が低下したものと考えられる。



Scheme 3

Wohl-Ziegler 反応は Scheme 3 に示す機構で反応が進行することが知られている⁶⁾。**8c** の収率が 31.2% と低収率だが、これは Scheme 3 の反応機構から推測すると、生成したラジカルはベンジル位のメチル基を一つずつ臭素化していくものであり、**7c** は臭素で置換すべきメチル基が四つと **7a**, **7b** と比べ最多なので、メチル基に臭素が置換する可能性がすべてのメチル基について等しいなら、**8c** の全てのメチル基に臭素が付く可能性は **7a**, **7b** に比べて最も低く、結果的に収率が低下したと考えられる。さらに、Table 1 のように、出発原料に対する NBS の割合が増加するほど、生成したラジカルが出発原料と反応するより、NBS と反応する確率が高く、結果として収率が低くなると推測される。しかし、**8c** の収率は **8a** より低く、**8b** とは同程度であった。**8a** との収率の比較は上述の理由で説明できるが、**8b** との比較については適応されない。**8b** の合成では副生成物が複雑に生じ、単離の際に目的物の損失が多くなったが、**8c** の合成では、主生成物と副生成物とでは結晶性に大きな差があり、主生成物の方が結晶化し易く、単離精製の際にはシリカゲルカラムクロマトグラフィーではなく、再結晶法により **8c** を効率良く単離できたので、このような結果になったと推測される。

Table 1. Poly(bromomethyl)benzene 化合物の合成反応物のモル比

	原料のモル数 : NBS のモル数	収率[%]
8a	1 : 2	50.3
8b	1 : 3	31.4
8c	1 : 4	31.2

2.3. [2-(8-Methoxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene 化合物の合成

合成経路を Scheme 2 に示す。まず、市販の **3** と K₂CO₃、

CH₃I を Acetone 中で 24 時間室温攪拌することで、8 位のヒドロキシ基を保護し、白色固体で **4** を収率 72.4% で合成した。次に、合成した **8a**, **8b**, **8c** と **4** から THF 中、アルゴンガス雰囲気下でカップリング反応を行い、油状の **9a** を収率 13.5% で、黄色固体の **9b** を収率 46.9% で、黄色固体の **9c** を収率 15.3% で合成した。

9a の収率が 13.5% と低いものになっているが、これは目的物と副生成物の R_f 値がそれぞれ 0.14, 0.20 と非常に近く、分離するのが困難であったため、結果的に収率が低くなったためと考えられる。**9c** の収率も 15.3% と低いものになっているが、これは反応物である **8c** のモル数に対して **4** を 4 倍加えるものであり、LDA で **4** の 2 位のメチル基をリチオ化する際に、リチオ化物が十分に生成されない又は **4** と反応する前にリチオ化物が失活することが起こり結果として収率が低下したと推測される。シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる反応混合物の精製後、目的物とは別に未反応の **4** が大量に回収されることがこの推測を強めている。カップリング反応について、**4** のメチル基を LDA によってリチオ化する際、LDA の失活を防ぐために反応温度を 0°C で行ったが、ドライアイスとアルコールの混合物などさらに低温条件で行うことにより、より LDA の失活が防止でき、収率の改善につながったであろうと予想される。

2.4. [2-(8-Hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene 化合物の合成

合成経路を Scheme 2 に示す。

合成した **9a**, **9b**, **9c** のキノリノール部分 8 位のメトキシ基を HBr と加熱攪拌することで脱保護し、目的の茶褐色油状の **10a** を収率 31.2% で、薄緑色固体の **10b** を収率 87.4% で、緑色固体の **10c** を収率 66.0% で合成した。

三つの化合物の合成の収率の差は、精製のし易さから生じるものである。単離が容易な **10b** が最も収率が高く、精製が困難な **10a** が最も収率が低かった。三つを通じて、実験操作法にある反応溶液の中和の段階で、中和が不十分であると、その後の抽出の効率が低下し結果的に収率が低下すると考えられるので、中和方法の改善により収率の向上が見込まれる。

3. 総括

官能基の保護、臭素化、LDA を用いたカップリング反応、脱保護を通じて、decylene 基の両末端にキノリノール部位を持つ 1,10-bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)decane、3 種類のベンゼン環を核にもつ架橋キノリノール化合物 1,2-bis[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene、1,3,5-tris[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene、1,2,4,5-tetrakis[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene を合成した。これらの化合物は新たな金属包接化合物としての展開が期待できるものである。

4. 実験

4.1. 本研究で用いた各分析装置

NMR : Brucker 社製 核磁気共鳴測定装置「DRX-500」(^1H :500MHz, ^{13}C :125MHz)、FT-IR : 日本分光社製 赤外分光光度計「FT-IR 300E」、元素分析 : 柳本製作所製 元素分析測定装置「CHN-Corder MT-5 型」、融点測定 : 柳本製作所製 微量融点測定装置「MP 型」。

4.2. 化合物の合成

4.2.1 8-Methoxy-2-methylquinoline (4) の合成

文献⁵⁾と同様の合成法にて行った。融点 127.0~128.0°C (lit.⁵⁾ 127.0~128.0°C)。元素分析値 C: 76.06, H: 6.52, N: 8.01%。C₁₁H₁₁NO とした計算値 C: 76.28, H: 6.40, N: 8.09%。

4.2.2 1,10-Bis(8-methoxyquinolin-2-yl)decane (5) の合成

Ar 雰囲気下にて、三口丸底フラスコに無水 THF(10ml) を入れ、氷冷しながら HN(*i*-Pr)₂(1.40g, 13.86mmol)、*n*-BuLi(9.12ml, 13.86mmol)を順に加えて、10 分間 0°C で攪拌した。1(2.00g, 11.55mmol)を無水 THF(15ml)に溶解した溶液を滴下漏斗からゆっくりと加えて 1 時間攪拌後、Br(CH₂)₈Br(1.86g, 13.83mmol)を加えて一昼夜室温で攪拌した。濾過後、溶媒を減圧留去した。精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200, 展開溶媒: 酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で行い、白色固体 720mg(42.2%)を得た。融点 87.0~89.0°C。 ^1H NMR(CDCl₃) δ [ppm] 1.28~1.35(m, 8H, 4-CH₂ and 5-CH₂), 1.39~1.44(m, 4H, 3-CH₂), 1.77~1.83(m, 4H, 2-CH₂), 3.03(dd, 4H, 1-CH₂, $J=7.9, 8.1\text{Hz}$), 4.07(s, 6H, 8-quiOCH₃), 7.03(d, 2H, 5-quiH, $J=7.4\text{Hz}$), 7.33(d, 2H, 7-quiH, $J=8.4\text{Hz}$), 7.38(dd, 2H, 6-quiH, $J=7.9, 8.2\text{Hz}$), 7.39(d, 2H, 3-quiH, $J=8.0\text{Hz}$), 8.03(d, 2H, 4-quiH, $J=8.5\text{Hz}$); 元素分析値 C: 78.35, H: 7.79, N: 6.06%。C₃₀H₃₆N₂O₂ とした計算値 C: 78.91, H: 7.95, N: 6.13%。

4.2.3 1,10-Bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)decane (6) の合成

5(180mg, 0.404mmol)と 10ml の 48% HBr を 200ml のナスフラスコに入れ、150°C で 24 時間加熱攪拌還流を行った。攪拌終了後、10% NaOH 水溶液で中和し、chloroform と水を加え chloroform 層に目的物を抽出した。Chloroform 層を取り出し、無水 Na₂SO₄ で乾燥後、ロータリーエバポレーターで chloroform を除去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200, 展開溶媒: 酢酸エチル:クロロホルム=9:1)で行い、緑白色固体 111mg(64.1%)を得た。融点 52~55°C。 ^1H NMR(CDCl₃) δ [ppm] 1.28~1.40(m, 12H, 3-CH₂ and 4-CH₂ and 5-CH₂), 1.78~1.84(m, 4H, 2-CH₂), 2.94(dd, 4H, 1-CH₂, $J=7.7, 7.8\text{Hz}$), 7.14(d, 2H, 5-quiH, $J=7.5\text{Hz}$), 7.27(d, 2H, 7-quiH, $J=8.2\text{Hz}$), 7.29 (dd, 2H, 6-quiH, $J=8.2, 8.5\text{Hz}$), 7.38(d, 2H, 3-quiH, $J=7.9\text{Hz}$), 8.04(d, 2H, 4-quiH, $J=8.4\text{Hz}$); 元素分析値 C: 78.40, H: 7.56, N: 6.55%。C₂₈H₃₂N₂O₂ とした計算値 C:

78.47, H: 7.53, N: 6.54%。

4.2.4 1,2-Bis(bromomethyl)benzene (8a) の合成

o-Xylene(7a)(10.62g, 100mmol)、N-Bromosuccinimide (39.16g, 220mmol)、Azobisisobutyronitrile(1.31g, 8mmol)を 150ml の四塩化炭素を入れた 500ml のナスフラスコに入れ、100°C で 5 時間攪拌還流を行った。攪拌終了後、ロータリーエバポレーターで四塩化炭素を除去すると褐色の粗生成物を得た。粗生成物に 100ml の Chloroform と 50ml の水を加え、Chloroform に目的物を抽出し、飽和 NaHCO₃ 水溶液で洗浄し、有機層を無水 Na₂SO₄ で乾燥した。乾燥後、ロータリーエバポレーターで Chloroform を除去すると白色の残渣を得、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200, 展開溶媒 Hexane)で精製し、再結晶により白色針状結晶の目的物を 13.29g(収率 50.3%) 得た。融点 68~72°C。 ^1H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ [ppm] 4.66(s, 4H, benzene-CH₂), 7.31(d, 2H, 3-benzeneH, 6-benzeneH, $J=3.4\text{Hz}$), 7.36(d, 2H, 4-benzeneH, 5-benzeneH, $J=3.8\text{Hz}$)。 ^{13}C NMR(CDCl₃, CDCl₃ 77.0ppm) δ [ppm] 136.5, 131.1, 129.4, 30.0。I.R.(KBr 錠剤法) 600cm⁻¹(C-Br)。元素分析 実測値 C:36.38%, H:3.05%。計算値(C₈H₈Br₂) C:36.40%, H:3.05%。

4.2.5 1,2-Bis[2-(8-methoxyquinolin-2-yl)ethyl]-benzene (9a) の合成

最初に、LDA を合成するために還流冷却器と滴下ロータを取り付けた 200ml の三口フラスコ(あらかじめアルゴンガスで置換しておいた)に注射器を用いて THF を 5ml 加えた。そこへ 1.6M *n*-butyllithium ヘキサン溶液(4.8ml, 7.7mmol)と diisopropylamine(0.773g, 7.7mmol)の順に注射器を用いてフラスコ内に直接加え、5 分間氷浴中で攪拌した。このように合成した LDA 中に 7ml の THF に溶かした 4(1.322g, 7.63mmol)を滴下ロータで 30 分かけて加え、1 時間氷浴中で攪拌した。攪拌中は透明の溶液がメチル基のリチオ化反応に伴い、赤色へと変化した。攪拌終了後、5ml の THF に溶かした 7a(1.00g, 3.82mmol)を滴下ロータから 30 分かけて加え、72 時間室温で攪拌を行った。攪拌終了後、50ml の水と 200ml の Chloroform を加え、Chloroform 層に目的物を抽出した。その Chloroform 層を飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、無水 Na₂SO₄ を加えて乾燥した。乾燥後、ロータリーエバポレーターで Chloroform を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200, 展開溶媒 ethyl acetate)で精製すると油状の目的物 230.9mg(収率 13.5%)を得た。 ^1H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ [ppm] 3.19(t, 4H, benzene-CH₂, $J=8.0\text{Hz}$), 3.35(t, 4H, qui-CH₂, $J=8.8\text{Hz}$), 4.05(s, 6H, qui-OCH₃), 7.02(d, 2H, 5-quiH, $J=8.5\text{Hz}$), 7.15(t, 2H, 4-benzeneH, $J=4.0\text{Hz}$), 7.19~7.26(m, 4H, 3-quiH, 3-benzeneH), 7.33(d, 2H, 7-quiH, $J=8.1\text{Hz}$), 7.38(dd, 2H, 6-quiH, $J=7.6, 7.6\text{Hz}$), 7.96(d, 2H, 4-quiH, $J=8.4\text{Hz}$)。 ^{13}C NMR(CDCl₃, CDCl₃ 77.0ppm) δ [ppm] 161.0, 155.0, 139.7, 139.3, 136.1, 129.1, 127.9, 126.2, 125.8,

122.0, 119.5, 107.7, 56.0, 40.3, 32.6. 元素分析 実測値 C:78.10%, H:6.35%, N:6.01%. 計算値(C₃₂H₂₈N₂O₂·0.7H₂O) C:78.13%, H:6.43%, N:6.08%.

4. 2. 6. 1, 2-Bis[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]-benzene (10a) の合成

9a(70mg, 0.049mmol)と 10ml の 48%HBr を用いて、6 の合成と同様の操作を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200、展開溶媒 ethyl acetate)で精製し、油状の目的物 20.6mg(収率 31.2%)を得た。¹H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ[ppm] 3.17~3.21(m, 4H, benzene-CH₂), 3.23~3.27(m, 4H, qui-CH₂), 7.14~7.19(m, 4H, 5-quiH, 4-benzeneH), 7.21~7.24(m, 4H, 3-quiH, 3-benzeneH), 7.28(d, 2H, 7-quiH, *J*=8.2Hz), 7.38(dd, 2H, 6-quiH, *J*=7.9, 7.9Hz), 8.02(d, 2H, 4-quiH, *J*=8.4Hz). ¹³C NMR(CDCl₃, CDCl₃ 77.0ppm) δ[ppm] 159.5, 151.7, 139.2, 137.7, 136.4, 129.3, 126.9, 126.8, 126.5, 122.2, 117.6, 109.9, 39.8, 32.3. 元素分析 実測値 C:77.76%, H:5.83%, N:6.36%. 計算値(C₃₂H₂₄N₂O₂·0.7H₂O) C:77.64%, H:5.91%, N:6.47%.

4. 2. 7. 1, 3, 5-Tris(bromomethyl)benzene (8b) の合成

70ml の四塩化炭素、Mesitylene(7b)(3.00g, 25mmol)、N-Bromosuccinimide(13.35g, 75mmol)、Azobisisobutyronitrile(0.3g, 1.8mmol)を用いて、8a の合成と同様の実験操作を行い、白色固体の目的物 2.81g(収率 31.4%)を得た。融点 79~81°C。 ¹H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ[ppm] 4.46(s, 6H, benzene-CH₂), 7.36(s, 3H, benzeneH). ¹³C NMR(CDCl₃, CDCl₃ 77.0ppm) δ[ppm] 139.0, 129.6, 32.2. I.R.(KBr 錠剤法) 1618cm⁻¹(benzene 環), 584cm⁻¹(C-Br). 元素分析 実測値 C:29.63%, H:2.38%. 計算値(C₉H₉Br₃·0.3H₂O) C:29.84%, H:2.67%.

4. 2. 8. 1, 3, 5-Tris[2-(8-methoxyquinolin-2-yl)-ethyl]benzene (9b) の合成

1.6M n-Butyllithium ヘキサン溶液(6.25ml, 10mmol)、diisopropylamine(1.01g, 10mmol)から LDA を合成し、4(1.61g, 9.3mmol)、8b(1.07g, 3mmol)を用いて、9a の合成と同様の実験操作により薄黄色固体の目的物 893mg(収率 46.9%)を得た。融点 58~61°C。 ¹H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ[ppm] 3.07~3.10(m, 6H, benzene-CH₂), 3.30~3.33(m, 6H, qui-CH₂), 4.09(s, 9H, qui-OCH₃), 7.00(s, 3H, benzeneH), 7.04(d, 3H, 7-quiH, *J*=7.5Hz), 7.21(d, 3H, 3-quiH, *J*=8.4Hz), 7.34(d, 3H, 5-quiH, *J*=7.8Hz), 7.40(dd, 3H, 6-quiH, *J*=7.7Hz, 8.0Hz), 7.99(d, 3H, 4-quiH, *J*=8.4Hz). ¹³C NMR(CDCl₃, CDCl₃ 77.0ppm) δ[ppm] 161.1, 155.0, 141.6, 139.8, 136.1, 127.9, 126.5, 125.8, 122.1, 119.5, 107.7, 56.1, 41.0, 36.0. I.R.(KBr 錠剤法) 1603cm⁻¹(芳香環), 1109cm⁻¹(C-O-C). 元素分析 実測値 C:78.01%, H:6.51%, N:6.23%. 計算値(C₄₂H₃₉N₃O₃·0.6H₂O) C:78.26%, H:6.29%, N:6.52%.

4. 2. 9. 1, 3, 5-Tris[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)-ethyl]benzene (10b) の合成

9b(100mg, 0.158mmol)と 50ml の 48%HBr を用いて、6 の合成と同様の実験操作により薄緑色固体の目的物 82mg(収率 87.4%)を得た。融点 38~41°C。 ¹H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ[ppm] 3.06~3.09(m, 6H, benzene-CH₂), 3.16~3.19(m, 6H, qui-CH₂), 6.92(s, 3H, benzeneH), 7.16(d, 3H, 7-quiH, *J*=7.6Hz), 7.18(d, 3H, 3-quiH, *J*=8.5Hz), 7.28(d, 3H, 5-quiH, *J*=8.1Hz), 7.39(dd, 3H, 6-quiH, *J*=7.9Hz, 7.9Hz), 7.99(d, 3H, 4-quiH, *J*=8.4Hz). ¹³C NMR(CDCl₃, CDCl₃ 77.0ppm) δ[ppm] 159.6, 151.8, 141.6, 137.6, 136.2, 126.9, 126.8, 126.4, 122.4, 117.6, 109.8, 40.1, 35.3. I.R.(KBr 錠剤法) 3367cm⁻¹(OH 伸縮), 1599cm⁻¹(芳香環), 1088cm⁻¹(OH 変角). 元素分析 実測値 C:79.00%, H:5.85%, N:7.06%. 計算値(C₃₉H₃₃N₃O₃) C:79.16%, H:5.62%, N:7.10%.

4. 2. 10. 1, 2, 4, 5-Tetrakis(bromomethyl)benzene (8c) の合成

Durene(7c)(6.71g, 50mmol)、N-Bromosuccinimide(35.60g, 200mmol)、Azobisisobutyronitrile(0.30g, 1.8mmol)を用いて、8a の合成と同様の実験操作により白色固体の目的物を 7.01g(収率 31.2%)得た。融点 156~157°C。 ¹H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ[ppm] 4.60(s, 8H, benzene-CH₂), 7.37(s, 2H, benzeneH). ¹³C NMR(CDCl₃, CDCl₃ 77.0ppm) δ[ppm] 137.6, 133.6, 28.7. I.R.(KBr 錠剤法) 1637cm⁻¹(benzene 環), 609cm⁻¹(C-Br). 元素分析 実測値 C: 26.99%, H:2.15%. 計算値(C₁₀H₁₀Br₄) C:26.70%, H:2.24%.

4. 2. 11. 1, 2, 4, 5-Tetrakis[2-(8-methoxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene (9c) の合成

1.6M n-Butyllithium ヘキサン溶液(33ml, 52.8mmol)と diisopropylamine(5.34g, 52.8mmol)から合成した LDA と 4(7.62g, 44mmol)、8c(4.95g, 11mmol)を用いて、9a の合成と同様の実験操作により黄色固体の目的物 1.38g(収率 15.3%)を得た。融点 243~244°C。 ¹H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ[ppm], 3.07~3.10(m, 8H, benzene-CH₂), 3.24~3.28(m, 8H, qui-CH₂), 4.05(s, 12H, qui-OCH₃), 7.02(d, 4H, 7-quiH, *J*=7.5Hz), 7.08(s, 2H, benzeneH), 7.12(d, 4H, 3-quiH, *J*=8.4Hz), 7.33(d, 4H, 5-quiH, *J*=7.9Hz), 7.39(dd, 4H, 6-quiH, *J*=7.7Hz, 8.0Hz), 7.93(d, 4H, 4-quiH, *J*=8.4Hz). ¹³C NMR(CDCl₃, CDCl₃ 77.0ppm) δ[ppm] 161.3, 155.0, 139.7, 137.0, 136.0, 130.0, 127.9, 125.8, 122.2, 119.5, 107.7, 56.1, 40.3, 32.3. I.R.(KBr 錠剤法) 1603cm⁻¹, 1502cm⁻¹(芳香環), 1257cm⁻¹, 1107cm⁻¹(C-O-C). 元素分析 実測値 C:78.07%, H:6.28%, N:6.68%. 計算値(C₅₄H₅₀N₄O₄·0.6H₂O) C:78.16%, H:6.22%, N:6.75%.

4. 2. 12. 1, 2, 4, 5-Tetrakis[2-(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethyl]benzene (10c) の合成

9c(1.067g, 1.303mmol)と 100ml の 48%HBr を用いて、6 の合成と同様の実験操作により薄緑色固体の目的物 656mg(収率 66.0%)を得た。 ¹H NMR(CDCl₃, TMS 0ppm) δ[ppm] 3.09~3.17(m, 16H, benzene-CH₂, qui-CH₂), 7.00(s, 2H,

benzeneH), 7.15~7.18(m, 8H, 3-quiH, 7-quiH), 7.28(d, 4H, 5-quiH, $J=8.1\text{Hz}$), 7.39(dd, 4H, 6-quiH, $J=7.8\text{Hz}$, 8.0Hz), 8.01(d, 4H, 4-quiH, $J=8.4\text{Hz}$). ^{13}C NMR(CDCl_3 , CDCl_3 , 77.0ppm) δ [ppm] 159.7, 151.8, 137.6, 137.0, 136.4, 130.3, 126.9, 126.8, 122.3, 117.6, 110.0, 39.8, 32.0. I.R.(KBr 錠剤法) 3371cm^{-1} (OH 伸縮), 1603cm^{-1} , 1510cm^{-1} (芳香環), 1244cm^{-1} (C-O), 1086cm^{-1} (OH 変角). 元素分析 実測値 C:77.83%, H:5.67%, N:7.27%. 計算値($\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) C:77.79%, H:5.62%, N:7.26%.

参考文献

- (1) C.W.Tang, S.A.VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913(1987).
- (2) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujia, T. Fujii, Y. Nishino, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, L514(1993).
- (3) M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.* **1997**, 345(1997).
- (4) 米田昭夫, 大内幹夫, 北村千寿, 大淵真一, 塘啓祐, 松下隆之, 日本化学会第 81 回年会予稿集, 東京, (2002).
- (5) C. Kitamura, N. Maeda, N. Kamada, M. Ouchi, A. Yoneda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 781, (2000).
- (6) 古賀元, 古賀ノブ子, 安藤亘, 有機化学用語辞典, 初版, 朝倉書店, 376, (1990).