

平成22年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550043

研究課題名 (和文) 高い電子授受能を有する有機配位子とヘテロ原子から構成される
特異な電子系の創出研究課題名 (英文) Construction of unique electronic systems comprised of heteroatoms and organyl
ligands possessing high electron-donating ability

研究代表者

村藤 俊宏 (MURAFUJI TOSHIHIRO)

山口大学・大学院医学系研究科・准教授

研究者番号：40253140

研究成果の概要 (和文) : アズレンの2位にジフェニルホスホリル基を、6位にアミノ基を導入した push-pull 型化合物を合成した。X線結晶構造解析により、この分子では結合交替が明確に現れ、キノイド構造の寄与が顕著であることを明らかにした。また、ホスホリル基とアミノ基の間に分子間水素結合が存在し、これにより長鎖状構造が形成されていることを見出した。

研究成果の概要 (英文) : An azulene derivative possessing a diphenylphosphoryl and an amino group at the 2- and 6-positions, respectively, was synthesized. The X-ray structure analysis of this compound revealed that the bond alternation of the azulenyl skeleton appears clearly. This shows that the contribution of a quinoid structure is pronounced. The phosphoryl group is linked to the amino group by intermolecular hydrogen bonding to form an infinite chain structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学、アズレン、非ベンゼノイド、超分子化学

1. 研究開始当初の背景

アズレンは5員環部が負に、7員環部が正に分極した ($\mu = 1\text{D}$) 高い電子授受能を有する特異な π 電子系である。その芳香族共鳴安定化エネルギー (ca. 4 kcal/mol) は、構造異性体のナフタレン (ca. 30 kcal/mol) に比べ

ると非常に小さく、芳香族というよりもむしろ環状共役ポリエンに近い電子構造を持っているといえる。このことは、アズレンの電子構造が置換基効果を受けやすいことを意味する。したがって、アズレン骨格の適当な部位に典型元素置換基を導入することがで

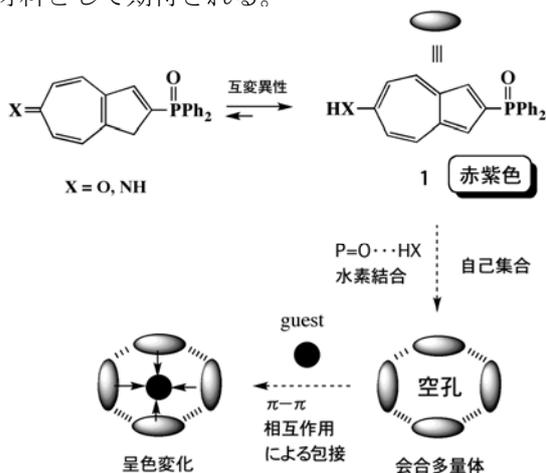
できれば、アズレンの π 分極能を最大限に活かした、これまでにない新奇な複合 π 電子系の構築が可能になると考えた。しかし、これを達成するためには、置換アズレン類の効率的合成法の開発が急務である。

本研究を遂行するにあたり、置換アズレン誘導体の合成法を確立することも視野にいれつつ、研究に着手した。

2. 研究の目的

本研究では、アズレン骨格への導入が不可能であった様々なヘテロ原子（ホウ素、リン、ケイ素）を申請者が開発したメタル化反応により導入し、その電子特性と原子価特性を活かすことで、新しい機能性分子の創製につながる新奇な電子系を提示する。具体的には、アズレンの2位にホスホリル基を、6位にヒドロキシル基あるいはアミノ基を導入した化合物**1**を合成し、この分子の分子識別能とそれに伴う発色特性を評価する。

本研究のコンセプトを以下の図に示す。化合物**1**は、分子間水素結合に基づく自己集合により環状多量体を構築する可能性がある。多量体内部に形成される空孔には、様々な π 電子系化合物が π - π 相互作用により包摂される結果、アズレンの電荷移動状態に変化が生じ、これが呈色変化として現れると予想される。このようなホスト分子は、 π 電子系センサーとして作用するため、新しい有機機能材料として期待される。



3. 研究の方法

(1) 化合物**1**の合成を達成するために必要な方法論を確立する。具体的には、リチオ化をアズレンに適用する。アズレンのメタル化反応はほとんど報告がない。

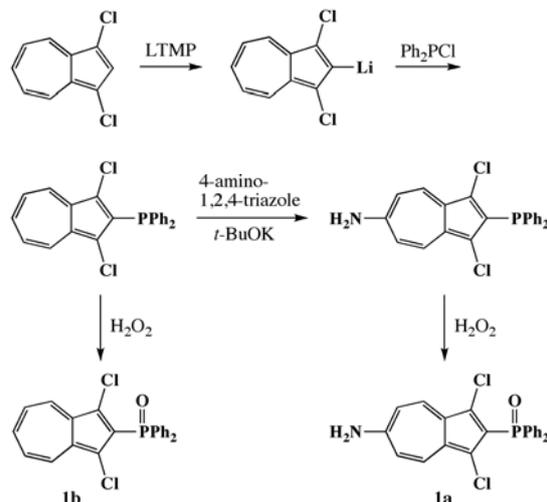
(2) X線結晶構造解析により、化合物**1**の固体状態における挙動（優先する互変異性構造、あるいは水素結合を介したケト体とエノール体の会合形成など）を明らかにする。

(3) 分子間水素結合により形成されたオキシド会合体のゲスト分子取り込み能と呈色変化を、様々な π 電子系ゲスト分子に対して調べる。

(4) 置換アズレン誘導体の合成法を確立する一環として、様々なリチオ化やボリル化などのメタル化反応を開発する。

4. 研究成果

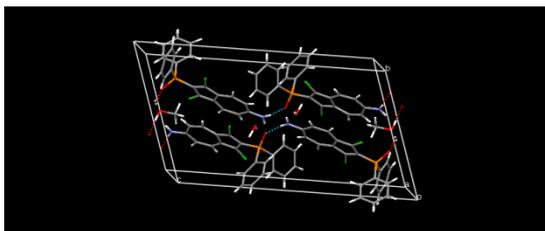
(1) 化合物**1**（あるいは**1**の類縁体）の合成を達成するため、1,3-ジクロロアズレンのリチオ化を選び、**1a**の合成を達成した。また、**1a**の比較として化合物**1b**を合成した。



溶液中の分子構造について、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる溶媒効果を検討したところ、溶媒の種類に関係なく、**1a**はアズレン骨格を有するエナミン型構造で存在することが明らかとなった。

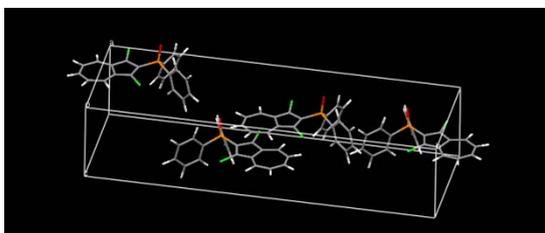
(2) X線結晶構造解析により、化合物**1a**と**1b**の分子構造ならびに結晶構造を明らかにした。それぞれのパッキングの様子を以下に示す。**1a**の分子では結合交替が明確に現れ、キノイド構造の寄与が顕著であることが明らかになった。また、予想通り、ホスホリル基とアミノ基の間には分子間水素結合が存在し、これにより分子が互いに連結されて長鎖状構造を形成していることを見出した。

<1a のパッキング>



一方、**1b** では明確な結合交替は見られなかった。このことより、アミノ基の電子供与能が **1a** の電子構造に大きな摂動効果をもたらしていることがわかる。また、**1b** は、アズレン環が π - π スタッキングにより head-to-tail 型で交互に積層した結晶構造を形成していることがわかった。

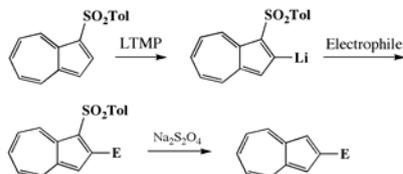
<1b のパッキング>



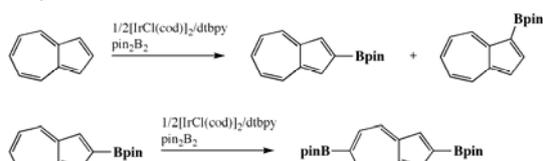
(3) ホスト分子としての機能評価にはまだ至っていない。今後の予定として、 π 電子系化合物を鑄型分子として包摂させることで **1a** の自己集合を誘起し、 π 電子系センサーとしての機能性を追求する。

(4) 2,6-置換アズレン誘導体を合成するための方法として、スルホン基の導入による2位のリチオ化と、2,6位でのジボリル化反応を見出した。反応の概略を以下に示す。

<Lithiation>



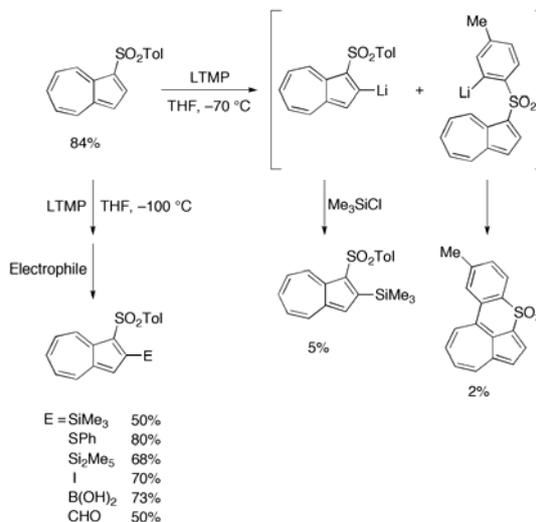
<Borylation>



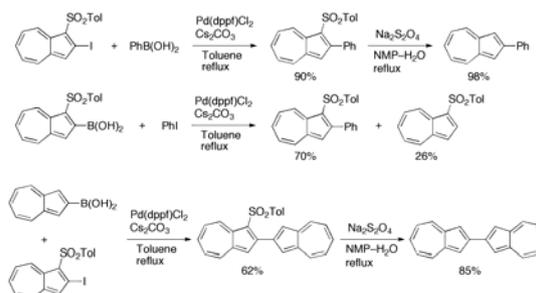
① アズレンスルホンのリチオ化

リチオ化配向性基として *p*-tolylSO₂ 基をアズレンの1位に導入し、2位のリチオ化を検

討した。LTMP(リチウム-4,4,6,6-テトラメチルピペリジド)を塩基に用いて、-70 °Cでリチオ化を行い、TMSClによるアニオンのトラップを試みたが、目的化合物の収率は5%と極めて低く、さらに環化生成物(2%)が生成した。このことは、発生したリチオ体が非常に不安定で直ちに分解していることを示唆している。そこで、温度を-100 °Cまで下げてリチオ化を行ったところ、環化体の生成は抑えられ、さらに、目的化合物の収率が大幅に向上した(50%)。

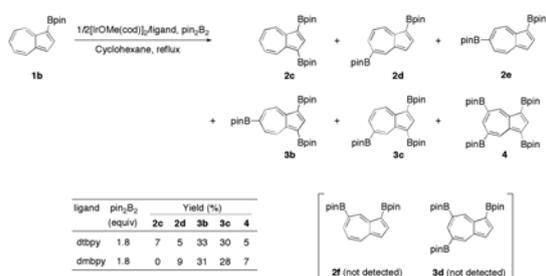
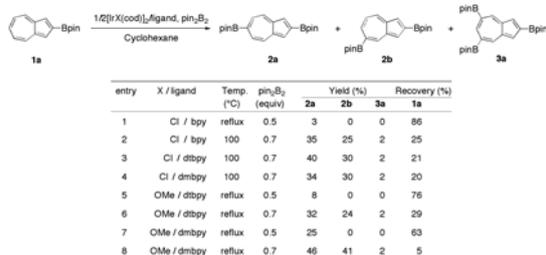


得られた化合物 (E = I, B(OH)₂) を用いて、Suzuki カップリングによる炭素-炭素結合形成を試みた。E = I の場合は、副生成物を伴うことなく反応が進行したのに対し、E = B(OH)₂ の場合には、脱ボリル化が起こり、収率が低下した。電子求引性のスルホン基による効果と思われる。*p*-tolylSO₂ 基は Na₂S₂O₄ を用いた還元反応により除去することが可能である。このように、*p*-tolylSO₂ 基をリチオ化配向性基として導入することで、従来の合成法では困難であった2-置換アズレンの簡便合成法を確立した。



②アズレンのポリボリル化

Ir 触媒の存在下で、アズレン類はポリボリル化されることを見出した。特に、2,6-ジボリルアズレン **2a** は、直線型アズレンオリゴマーの合成中間体として有用である。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① M. Fujinaga, T. Murafuji, K. Kurotobi, Y. Sugihara. "Polyborylation of azulenes" *Tetrahedron*, 65, 7115-7121 (2009).
- ② M. Fujinaga, K. Suetake, K. Gyoji, T. Murafuji, K. Kurotobi, Y. Sugihara. "An easy access to 2-substituted azulenes from azulene-2-boronic acid pinacol ester" *Synthesis*, 3745-3748 (2008).
- ③ T. Shibasaki, T. Ooishi, N. Yamanouchi, T. Murafuji, K. Kurotobi, Y. Sugihara. "A new efficient route to 2-substituted azulenes based on sulfonyl group directed lithiation" *J. Org. Chem.*, 73, 7971-7977 (2008).
- ④ S. Hirakawa, J. Kawamata, Y. Suzuki, S. Tani, T. Murafuji, K. Kasatani, L. Antonov, K. Kamada, K. Ohta. "Two-photon absorption properties of azulenyl compounds having a conjugated ketone backbone" *J. Phys. Chem. A*, 112, 5198-5207 (2008).
- ⑤ A. F. M. Mustafizur Rahman, T. Murafuji, T. Shibasaki, K. Suetake, K. Kurotobi, Y. Sugihara.

"Characterization of azulenylphosphine derivatives. Unexpected debromination and its synthetic utility in the preparation of 2-substituted azulene"

Organometallics, 26, 2971-2977 (2007).

[学会発表] (計 3 件)

- ① 中尾麻希子、村藤俊宏、柴崎稔久
「Push-pull 効果に基づくアズレニルホスフィンオキシドの分子設計」 第 36 回有機典型元素化学討論会 要旨集 (p245).
2009 年 12 月 10 日
とりぎん文化会館 (鳥取大学)
- ② 畑澤友行、村藤俊宏、柴崎稔久、原田一正、檜山久美子、杉原美一 「ピアズレン類の新規合成反応」 第 19 回基礎有機化学討論会 要旨集 (p427).
2008 年 10 月 3 日 (大阪大学)
- ③ T. Murafuji, A. F. M. Mustafizur Rahman, K. Kurotobi, T. Shibasaki, Y. Sugihara.
「Metalation of Azulene」 (招待講演)
The Post ISNA-12 Symposium on Physical Organic Chemistry in Fukuoka, Abstract (p9).
2007 年 7 月 30 日 (九州大学)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村藤 俊宏 (MURAFUJI TOSHIHIRO)
山口大学・大学院医学系研究科・准教授
研究者番号：40253140

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし