

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05438

研究課題名(和文) アズレンと典型元素から成るお椀型 共役分子の創製

研究課題名(英文) Construction of curved non-alternant conjugated molecules containing heteroatoms

研究代表者

村藤 俊宏 (Murafuji, Toshihiro)

山口大学・大学院創成科学研究科 ・教授

研究者番号：40253140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：置換基を有するジアズレニルボリン酸エステルを分子内配位結合の形成によって安定化することで、単離とX線結晶構造解析に成功した。ホウ素原子は4配位構造を有し、正四面体性の尺度である。THCの値は85%であった。ジアズレニルボリン酸とエステルとの比較により、アズレニル基における分極は分子内配位によって弱まることわかった。ホウ素原子上に生じた負電荷と負に分極しているアズレニル基の5員環部との静電的反発やボレートからの電子供与が原因と考えられる。アズレニル基間の分子内架橋反応とホウ素上での置換反応により、環状トリアズレニルボランの合成に成功し、X線結晶構造解析により分子構造を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナフタレンのような2個のベンゼン環から構成される交互共役系の芳香族化合物とは異なり、アズレンは奇数の5員環と7員環が縮環した非交互共役系の芳香族炭化水素である。このような非ベンゼン系の芳香族化合物から構成される有機分子は、ベンゼン系に比べて芳香族共鳴安定化エネルギーが小さく、特異な物性の発現が期待できる。本研究では、ベンゼン系化合物に比べて合成法の開発が進んでいなかった非ベンゼノイド化合物について、その電子的な特異性を活かした新奇な分子を合成するための方法論を開発し、今後の有機エレクトロニクス分野への貢献を目指す。

研究成果の概要(英文)：We were successful in obtaining several types of substituted diazulenylborinic esters stabilized by the intramolecular coordination bond. The molecular structure of the stabilized ester was characterized by the X-ray crystallographic and NMR spectroscopic studies. The tetrahedral character (THC) of this compound was estimated to be 85%. This value was comparable to those of diphenylborinic esters possessing a tetrahedral boron center. The pi-polarization of the azulenylyl groups in the borinic ester was reduced by the electron-donation from the boron functionality. The intramolecular crosslinking reactions between the azulenylyl groups followed by the substitution at the boron atom with nucleophiles gave the corresponding cyclic boranes, which were fully characterized by the X-ray structural and NMR spectroscopic studies.

研究分野：有機化学

キーワード：アズレン 非交互共役系炭化水素 典型元素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ヘリセンやコロネンなど交互共役系のベンゼンから構成される歪んだ共役系分子は、その3次元構造に由来する物性や反応性に注目が集まり、特に材料科学の分野では新しい機能性分子として期待されている。一方、非交互共役系は交互共役系に比べ芳香族共鳴安定化エネルギーが小さく、電子効果を受けやすいため、歪みなどの構造的変化が加わると、物性や化学性に与える影響は交互共役系の場合よりも極めて大きくなると予想される。したがって、非交互共役系のこのような特性を利用すれば、交互共役系とは全く異なる新奇な電子系を構築することができる。しかし、非交互共役系分子の反応性は特殊で、置換基導入や官能基変換に関して有機合成化学的手法が十分に確立されていない部分が現在も多く存在し、この分野の研究を妨げる大きな要因の一つとなっている。申請者はこれまでに、様々な有機金属化学的手法を非交互共役系炭化水素のアズレンに適用し、置換基導入が困難な部位での位置選択的反応を開発してきた。

2. 研究の目的

本研究では、第13族～第15族の典型元素と非交互共役系炭化水素のアズレンがそれぞれ持つ電子的特性を混合し、複合電子系を構築することを目的とする。具体的には、電子特性が顕著に現れることが予想される系として、アズレンの分子構造を歪ませたお椀型化合物を合成し、途中の合成中間体も含め、その反応性を調べながら分子変換法を確立する。また、合成した各分子の構造的特徴と性質を精査することで、非交互共役系から成る機能性電子系への展開を図る。

3. 研究の方法

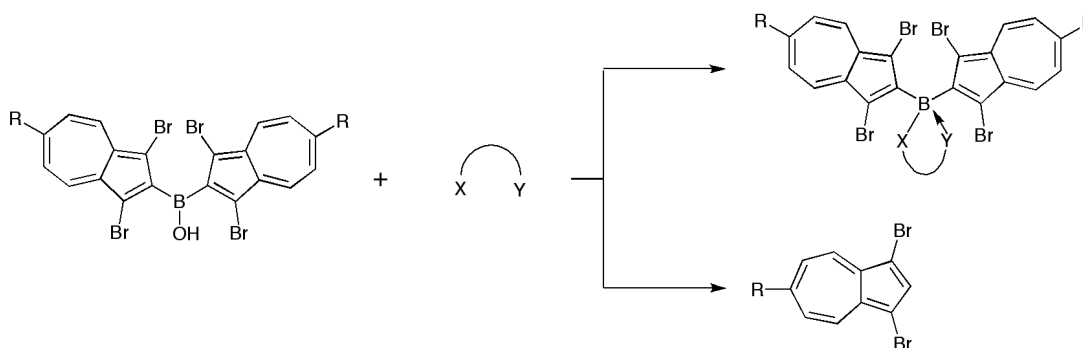
お椀型分子の基本骨格となる7員環部置換型ジアズレニルボリン酸類を種々合成して相当するボリン酸エステルに変換し、エステル官能基が化合物の安定性に及ぼす効果を検討した。また、安定化により単離可能なボリン酸エステルの分子構造を単結晶X線結晶構造解析により明らかにした後、アズレン間の分子内連結反応を種々検討した。続いて、炭素アニオン求核種を用いてボリン酸エステルのホウ素原子上での置換反応を検討した。さらに、もう一つのお椀分子系への展開として、カップリング反応の適用により縮環曲面分子の合成が可能な分岐型アズレンオリゴマーの合成経路を検討した。

4. 研究成果

(1) 7員環部置換型ジアズレニルボリン酸のエステル化と架橋反応

ジフェニルボリン酸は空気中では不安定で、徐々にフェノールとフェニルホウ酸に不均化することが知られている。これを抑制するためにアミン類との反応によるエステル化が用いられる。実際にアミン類を用いてジアズレニルボリン酸エステルの単離を検討したが、目的のエステルは全く得られず、置換ジプロモアズレンが高収率で生成した。様々なアミン類を検討したところ、アミン配位子の分子構造と分子内配位を利用することで相当するエステル誘導体が高収率で生成することを見出した(図1)。

図1 ボリン酸のエステル化反応

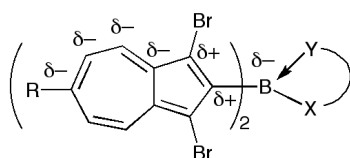


ボリン酸とボリン酸エステルの $^{11}\text{B-NMR}$ スペクトル(CDCl_3)を測定し、ホウ素の化学シフト値の違いを比較した。ボリン酸のホウ素シグナルは50 ppm付近で観測されたのに対し、ボリン酸エステルでは10 ppm付近に観測され、ボリン酸に比べ約40 ppmもの高磁場シフトが見られた。したがって、分子内配位によりホウ素が4配位構造を形成していることが明らかとなった。また、ホウ素の化学シフト値をエステル間で比較したところ、キレート配位子の電子供与能が増加する順に高磁場シフトした。これは、用いるアミン配位子の共役酸の pK_a 値が増加する順と一致し、窒素原子の塩基性とホウ素原子への配位の強さとの間に良好な相関関係

係が成り立つことを示していると言える。

^{13}C -NMR スペクトル (CDCl_3) による比較では、ポリン酸エステルの 5 員環部の炭素シグナルはポリン酸に比べて低磁場シフトし、7 員環部の炭素シグナルは高磁場シフトしていることがわかった。これは、アズレニル基の分極が弱まったことを示しており、分子内配位によってホウ素上に生じた負電荷と 5 員環部の負電荷の静電的な反発が原因と考えられる (図 2)。同様の化学シフトの変化は、ケイ素原子上に負電荷を有する 5 配位超原子価シリケート [Ph_2SiF_3] K のフェニル基でも見られ、アート錯体の安定化に寄与する配位子の電子効果として説明されている。中心金属がカチオン性を有する場合には分極が促進され、例えばビスマスやアンチモンのアズレン系超原子価化合物を低原子価化合物と比較した場合には、アズレニル基上での化学シフト値の変化はポリン酸エステルの場合と逆の傾向を示す。

図 2 4 配位ボレート生成による分極の変化



紫外 / 可視吸収スペクトル (THF) による比較では、最長波長部吸収帯の吸収極大 (λ_{max}) がポリン酸では 650 nm ($\epsilon = 425$)、ポリン酸エステルでは 615 nm ($\epsilon = 840$) にそれぞれ現れ、ポリン酸エステルの方が約 35 nm 短波長側に観測された。一般にアズレンの偶数位に電子供与性基が結合すると、HOMO の準位は変化せず、LUMO の準位が上昇して HOMO-LUMO ギャップが広がるため、短波長シフトする。したがって、ポリン酸エステルで観測されたこのような短波長シフトは、4 配位のポリル基が電子供与性基として作用し、LUMO のエネルギー準位が上昇したためと考えられる。その他に、分子内配位によってアズレン間の共役が切断されたことも挙げられる。ポリン酸エステルのモル吸光係数 (ϵ) は、ポリン酸の約 2 倍の値を示した。最長波長部吸収帯の吸収強度は分極が促進されると増加する傾向にあることを以前の研究で見出している。したがって、ポリン酸エステルのこのような挙動は ^{13}C -NMR スペクトルの分極に関する考察とは異なる。詳細については検討中である。

キレート配位子を持つポリン酸エステルの X 線結晶構造解析を行った結果、分子内配位結合によるホウ素の 4 配位構造を確認することができた。ホウ素原子の正四面体性を表す尺度である THC (Tetrahedral Character) をホウ素原子周りの結合角から算出すると 85% であった。この値は、類似の 4 配位ジフェニルポリン酸エステルに匹敵する値であり、分子内配位が強いことを示している。反応条件を適切に選択することにより、ポリン酸エステルは 1 位と 1' 位での官能基変換を経る反応により、架橋した誘導体へ変換できることを見出した (図 3)。

図 3 炭素-炭素結合形成による様々な縮環型分子の構築



例えば、遷移金属触媒の存在下では、ポリン酸エステルのホモカップリング反応が進行し、ジアズレニルポリン酸誘導体へのアルデヒドによる求電子置換反応を用いてアズレン骨格間の架橋反応を検討したところ、カルボニル体が生成することがわかった。単結晶 X 線構造解析にも成功し、分子構造や結晶構造の詳細を明らかにすることができた。得られたカルボニル体のホウ素原子上で炭素アニオン種による求核置換反応を検討した。キレート配位子の効果によって置換反応は左右された。配位子を変えながら様々な炭素アニオン種との反応により置換反応の条件検討を行った結果、アニオン種を基質に対して過剰量用いることで置換生成物を与えることがわかった。また、この反応では配位子の変換の際に用いた塩基がホウ素原子に配位し、置換生成物が 4 配位ホウ素化合物の状態に単離された。4 配位ホウ素化合物の単結晶化と X 線結晶構造解析にも成功し、ホウ素原子は四面体型構造を形成していることを確認した。炭素アニオン種との反応後、ホウ素原子は高いルイス酸性を有していることを示唆している。また、塩基が配位していないホウ素化合物の単離にも成功した。この化合物は空気中でも安定に存在し、ホウ素原子周りの立体的な効果と、近傍に位置する 2 つのプロモ基が速度論的な安定化に寄与している可能性がある。以上により、お椀型分子の合成に必要な基本反応を開拓し、合成ルートを確立した。

(2) 分岐型アズレンオリゴマーの合成

複数のアズレニル基を有する含ホウ素分岐型アズレンオリゴマーの合成にも成功し、ホモカップリングにより共役系を拡張する方法を見出した。この方法はお椀型分子の合成に適用でき、ホウ素官能基をカップリング反応によりアリール化して共役系を拡張することで、分子の大きさを変化させることが可能である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamazaki Suzuko, Sonoda Kotoe, Maruoka Kiyotaka, Yamazaki Yukari, Naragino Hiroshi, Honda Kensuke, Murafuji Toshihiro, Sumimoto Michinori	4. 巻 421
2. 論文標題 Porous TiO ₂ adsorbed with squaraine dye as visible-light-responsive photocatalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 113543 ~ 113543
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2021.113543	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tani Fumito, Narita Masahiro, Murafuji Toshihiro	4. 巻 85
2. 論文標題 Helicene Radicals: Molecules Bearing a Combination of Helical Chirality and Unpaired Electron Spin	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 2093 ~ 2104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202000452	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tashiro Keigo, Murafuji Toshihiro, Sumimoto Michinori, Fujitsuka Mamoru, Yamazaki Suzuko	4. 巻 44
2. 論文標題 The formation mechanism of ZnTPyP fibers fabricated by a surfactant-assisted method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 13824 ~ 13833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nj02829k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Narita Masahiro, Teraoka Takaaki, Murafuji Toshihiro, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Mori Shigeki, Uno Hidemitsu, Kanegawa Shinji, Sato Osamu, Goto Kenta, Tani Fumito	4. 巻 92
2. 論文標題 An Azulene-Based Chiral Helicene and Its Air-Stable Cation Radical	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1867 ~ 1873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190219	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 西川七海、村藤俊宏、谷 文都、三方裕司、上條 真
2. 発表標題 N-無置換アミノアズレン類の効率的合成法の開発
3. 学会等名 2021ハロゲン利用ミニシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川七海、村藤俊宏、上條 真、三方裕司、谷 文都、成田昌弘
2. 発表標題 ポリルアミノアズレン類によるフッ化物イオンの検出
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 椎木大地、成田昌弘、村藤俊宏、五島健太、谷 文都
2. 発表標題 1,1'-ピアズレン骨格を有するヘリセン化合物の合成と性質
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 成田昌弘、寺岡孝明、村藤俊宏、塩田淑仁、吉澤一成、金川慎治、佐藤 治、森 重樹、宇野英満、五島健太、谷 文都
2. 発表標題 アズレンで構成される不斉ヘリセンとそのカチオンラジカル
3. 学会等名 第30回記念万有福岡シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂本純基, 村藤俊宏, 谷文都, 石黒勝也, 上條真, 三方裕司
2. 発表標題 分岐型ターアズレン類の反応性とヨウ素置換基の立体効果
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永尾航平、真宅晃平、村藤俊宏、谷 文都、三方裕司、上條 真、石黒勝也
2. 発表標題 ジアズレニルポリリン酸から誘導されるお椀型分子の合成検討
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石部陽菜子, 村藤俊宏, 藤永雅之, 三方裕司, 上條 真, 石黒勝也
2. 発表標題 イミノ基の分子内配位を有するアズレニルホウ酸誘導体のソルバトクロミック特性
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田駿, 村藤俊宏, 上條 真, 石黒勝也
2. 発表標題 ホウ素とケイ素の反応性を活かした6-ハロアズレンの合成
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成田昌弘、寺岡孝明、村藤俊宏、塩田淑仁、吉澤一成、森 重樹、金川慎治、佐藤 治、宇野英満、五島健太、谷 文都
2. 発表標題 アズレンで構成される光学活性ヘリセンの合成と酸化還元特性
3. 学会等名 第12回臭素化学懇話会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成田昌弘、寺岡孝明、村藤俊宏、塩田淑仁、吉澤一成、森 重樹、宇野英満、金川慎治、佐藤 治、五島健太、谷 文都
2. 発表標題 1,1'-ピアズレンとチオフエンで構成される光学活性ヘリセンの合成と酸化還元特性
3. 学会等名 第12回臭素化学懇話会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 財間大地、村藤俊宏、真宅晃平、谷 文都、三方裕司、上條 真、石黒勝也
2. 発表標題 アズレン骨格間の架橋による歪曲分子の創出
3. 学会等名 第12回臭素化学懇話会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永尾航平、真宅晃平、村藤俊宏、谷 文都、三方裕司、上條 真、石黒勝也
2. 発表標題 新規お椀型アズレン誘導体の合成に向けたトリアズレニルボランの合成検討
3. 学会等名 第12回臭素化学懇話会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本純基、村藤俊宏、谷 文都、石黒勝也、上條 真、三方裕司
2. 発表標題 分岐型ターアズレンを基盤とした共役系分子の合成と性質
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田拓馬、成田昌弘、寺岡孝明、村藤俊宏、五島健太、谷 文都
2. 発表標題 チオフェンとアズレンからなる縮合多環型 共役系化合物の合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成田昌弘、寺岡孝明、村藤俊宏、塩田淑仁、吉澤一成、森 重樹、宇野英満、五島健太、谷 文都
2. 発表標題 イソベンゾチオフェンと1,1'-ビアズレンで構成されるヘリセンの合成と酸化還元特性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Narita, T. Teraoka, T. Murafuji, K. Goto, F. Tani
2. 発表標題 Synthesis and properties of Redox-active azulene-fused helicene
3. 学会等名 International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Murafuji, K. Nagao, D. Zaima, S. Kamijo, K. Ishiguro, Y. Mikata, F. Tani
2. 発表標題 Synthesis of Conjugated Diazulenylborinic Esters
3. 学会等名 International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関