

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410046

研究課題名(和文)アズレンを基盤とする発光性未踏分子の創製

研究課題名(英文) Synthesis, absorption and fluorescent properties of functionalized azulene derivatives

研究代表者

村藤 俊宏 (MURAFUJI, TOSHIHIRO)

山口大学・医学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40253140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：2,2'-位にピリジル基を導入した1,1'-ビアズレン誘導体を合成し、酸の添加が吸収・蛍光特性に及ぼす効果を調べた。可視領域に存在する最長波長部吸収帯は、酸を添加するにつれて短波長シフトし、過剰の酸の添加により長波長シフトした。テトラフルオロホウ酸との反応で生成した塩のX線結晶構造解析を行った結果、プロトンが2つの窒素原子に対し水素結合により架橋した構造を有し、軸不斉が生じていることを見出した。

研究成果の概要(英文)：1,1'-Bi(2-pyridylazulene), in which pyridyl moieties were coupled to a biazulenyl framework for hydrogen bonding between the two azulenyl skeletons. The longest wavelength absorption band of this compound underwent a blue shift or red shift depending on the amount of trifluoroacetic acid added. In addition, single crystals of the mono-protonated species were successfully obtained as the tetrafluoroborate salt. The X-ray diffraction analysis of the salt revealed an intramolecular hydrogen bond between the two pyridyl moieties, giving a racemic mixture of axial chiral species.

研究分野：有機合成化学

キーワード：アズレン 光機能 ビアズレン

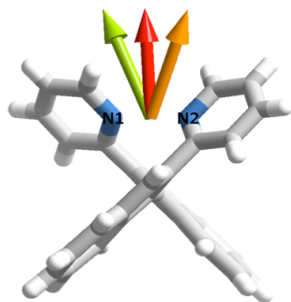
### 1. 研究開始当初の背景

アズレンは炭化水素でありながら約 **1D** の双極子モーメントを有し、分子内 CT の発現により青色を呈する特異な芳香族分子である。アズレンの芳香族共鳴安定化エネルギーは約 4 kcal/mol と見積もられており、構造異性体であるナフタレンの共鳴安定化エネルギー (30 kcal/mol) に比べると非常に小さい。したがって、アズレンの電子構造は環状共役ポリエンに類似し、置換基効果を受けやすい  $\pi$  電子系であることがわかる。また、通常の芳香族化合物では最低励起状態  $S_1$  から基底状態  $S_0$  へ戻る際に蛍光が観測されるのに対し、アズレンは励起状態  $S_2$  から発光する。蛍光量子収率は非常に低いが、発光過程が興味深く、古くから研究対象となっている。したがって、アズレンのこのような電子特性を活かすための分子修飾を行えば、新奇な光機能性分子を創出することができると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、我々が開発したアズレンのメタル化反応を用いて、外部からの電子的な摂動により双極子モーメントや吸収・発光特性を変化させることが可能な  $\pi$  電子系を創出する。具体的には、ビアズレン骨格にピリジル基を導入した以下の化合物を設計し (図 1)、プロトン化が分子構造や光吸収・発光特性に及ぼす効果を検討した。

図 1 基本概念



### 3. 研究の方法

(1) 図 1 の基本概念に従い、1,1'-ビアズレンに 2-ピリジル基を導入した化合物 **1** (図 2) の合成を達成する。次に、 $\text{HBF}_4$  との反応により、相当するピリジニウム塩 ( $\text{HBF}_4$  塩) を合成する。

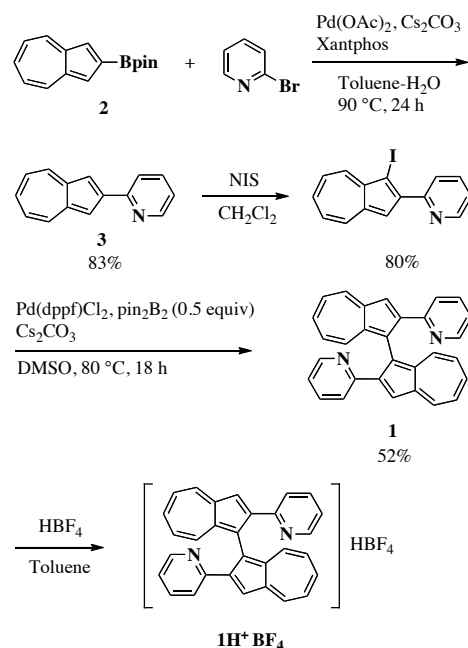
(2)  $\text{HBF}_4$  塩の単結晶を調製し、X 線結晶構造解析により分子の構造特性を明らかにする。

(3) 化合物 **1** を溶液中で酸と反応させ、生成する化学種の光吸収特性を精査する。

### 4. 研究成果

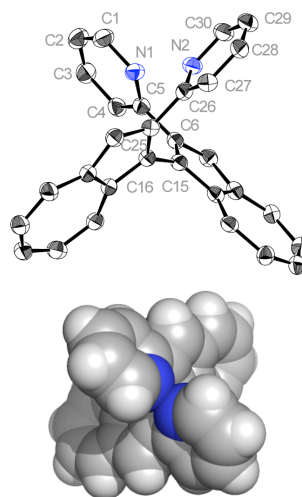
化合物 **1** とその  $\text{HBF}_4$  塩は、**2** より出発し、以下の方法により合成した (図 2)。

図 2 化合物 **1** と  $\text{HBF}_4$  塩の合成



化合物 **1** から調製した  $\text{HBF}_4$  塩 ( $1\text{H}^+\text{BF}_4$ ) の分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。ORTEP 図と space filling 図を以下に示す (図 3)。分子内の窒素原子間距離 (2.64 Å) は van der Waals 半径の和 (3.10 Å) に比べ 0.46 Å 短いことから、 $1\text{H}^+\text{BF}_4$  は、プロトンが 2 つの窒素原子に水素結合で架橋した構造を有していると言える。また、この分子には軸不斉が生じており、エナンチオマーの 1 : 1 混合物であることもわかった。 $1\text{H}^+\text{BF}_4$  の蛍光強度は、**1** に比べ大きな変化を示さなかった。7 員環部での置換基の検討が今後の課題である。

図 3 化合物  $1\text{H}^+\text{BF}_4$  の分子構造



アセトニトリル中における化合物 **1** の酸に対する挙動を精査した。1 当量のトリフルオロ酢酸を加えた場合には、**1** の最長波長部吸収帯 ( $\lambda_{\max} = 651 \text{ nm}$ ) が約 30 nm 短波長シフトした ( $\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$ ) (図 4、5)。これに対し、大過剰のトリフルオロ酢酸を加えると、長波長シフトした ( $\lambda_{\max} = 646 \text{ nm}$ ) (図 4、6)。また、**1** の比較として **3** のトリフルオロ酢酸に対する挙動を調べたところ、長波長シフトが見られた (図 7、8)。

図 4 酸の添加が **1** の吸収スペクトルに及ぼす効果

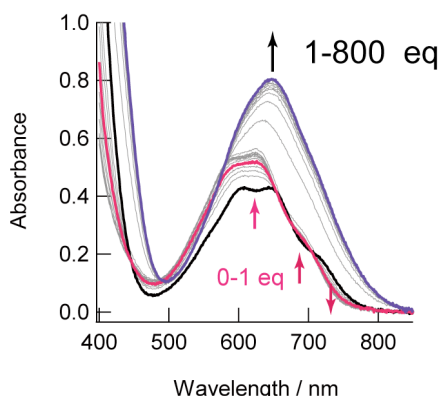


図 5 酸の当量数が **1** のプロトン化に及ぼす効果

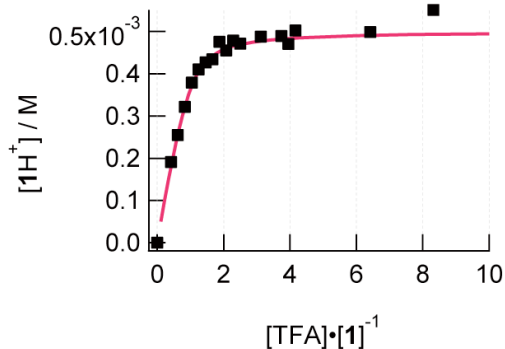


図 6 大過剰の酸が **1** のプロトン化に及ぼす効果

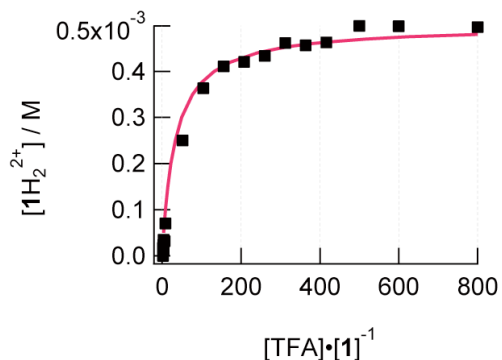


図 7 酸の添加が **3** の吸収スペクトルに及ぼす効果

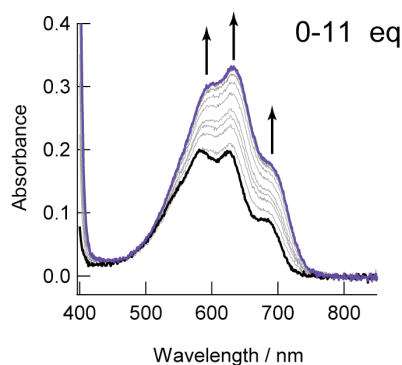
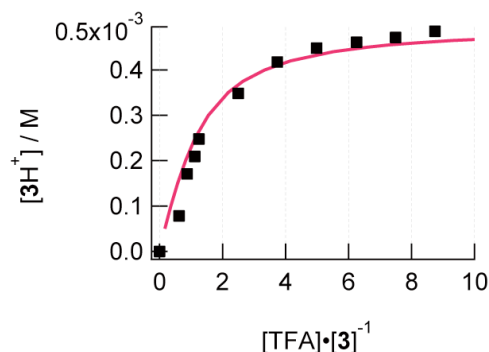
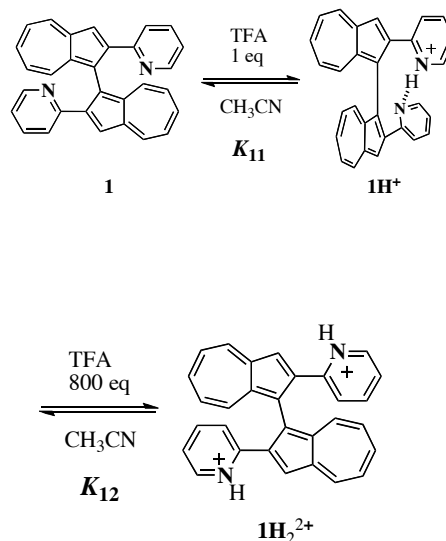


図 8 酸の当量数が **3** のプロトン化に及ぼす効果



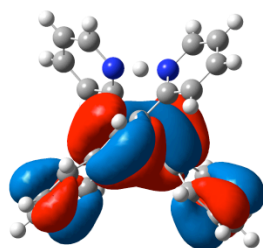
酸の添加による最長波長部吸収帯のこのようなシフトは、2 種のカチオン種が生成する以下の平衡を考慮することで解釈できる。すなわち、1 当量のトリフルオロ酢酸を **1** に添加すると架橋体モノカチオン **1H<sup>+</sup>** が生成し、過剰の酸を加えるとジカチオン **1H<sub>2</sub><sup>2+</sup>** が生成する機構である (図 9)。

図 9 化合物 **1** のプロトン化機構



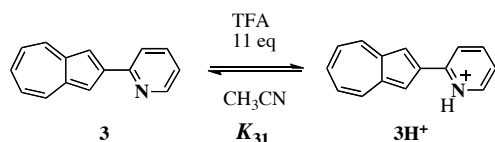
$1\text{H}^+$ では、ピリジルカチオンの電子求引性により LUMO 準位が低下するが、プロトンの架橋によりアズレン間の共役を通して HOMO の非局在化が起こり、HOMO 準位の低下が LUMO 準位の低下を上回ったため、短波長シフトが観測されたと考えられる。実際、 $1, 1'$  間での共役拡張が HOMO 軌道で確認された (図 10)。

図 10  $1\text{H}^+$  の HOMO 軌道



一方、 $1\text{H}_2^{2+}$ ではピリジルカチオンの電子求引性により LUMO 準位が低下し、長波長シフトが観測されたと考えられる。 $3$ のプロトン化で見られた長波長シフトも、 $3\text{H}^+$ の生成とピリジルカチオンの電子求引性効果で説明できる (図 7、8、11)。

図 11 化合物  $3$  のプロトン化



それぞれの平衡定数を求めたところ、 $\log K_{11} = 4.3$ 、 $\log K_{12} = 1.8$ 、 $\log K_{31} = 3.5$ であった。したがって、 $1\text{H}^+$ は窒素原子のキレート効果により  $3\text{H}^+$ に比べ安定化されていると言える。一方、ジカチオン  $1\text{H}_2^{2+}$ はカチオン間の反発のために生成しにくいことがわかる。

以上のように、ピリジル基でのプロトン化により、軸不斉を有するピアズレン誘導体の創出に成功し、化合物  $1$  の酸に対する光吸収挙動を明らかにした。

#### 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 3 件)

- ① K. Ninomiya, Y. Harada, H. Kanetou, T. Murafuji, R. Tsunashima. Proton bridged biaryl compound based on pyridylazulene: synthesis and structural characterizations. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 9079-9085. 査読有  
② T. Nakae, T. Kikuchi, S. Mori, T.

Okujima, T. Murafuji, H. Uno. Bisarylation of  $1,1',3,3'$ -tetrahalo- $2,2'$ -biazulene under Suzuki–Miyaura cross-coupling conditions. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 504-506. 査読有

③ T. Murafuji. Convenient synthesis of substituted azulenes based on metalation. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2013**, *71*, 217-228. 査読有

[学会発表] (計 13 件)

① T. Murafuji. 「Organic dyes derived from azulenes: Synthesis, structure and properties」 9<sup>th</sup> Choshu–London Symposium in Chemistry. 2016年3月16日 London (UK)

② M. Shirane, T. Murafuji, S. Kamijo. 「Synthesis of low band gap molecules derived from azulene」 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015. 2015年12月16日 Honolulu (USA)

③ 成田昌弘・村藤俊宏・上條真・石黒勝也・谷文都・俣野善博 「ジメシチルボリル基を有するアズレン類の合成と性質」 第 42 回有機典型元素化学討論会 2015年12月4日 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

④ 成田昌弘・村藤俊宏・上條真・石黒勝也・谷文都・俣野善博 「ボリル基の導入によるアズレンの吸収・蛍光特性の変化」 第 26 回基礎有機化学討論会 2015年9月24日 愛媛大学 (愛媛県松山市)

⑤ 白根真悠・村藤俊宏・埜圭介・上條真・石黒勝也・谷文都・俣野善博 「アズレンから誘導されるローバンドギャップ分子の合成と性質」 第 26 回基礎有機化学討論会 2015年9月24日 愛媛大学 (愛媛県松山市)

⑥ 安藤竜亮・藤永雅之・村藤俊宏・石黒勝也・埜圭介・上條真 「分子内配位を有するアズレニルホウ酸誘導体の合成と性質」 第 26 回基礎有機化学討論会 2015年9月24日 愛媛大学 (愛媛県松山市)

⑦ 白根真悠・村藤俊宏・末長祐真・荷宮和貴・上條真・埜圭介 「アズレンを基盤とした新たな近赤外線吸収色素の創出—臭素化の検討」 第 7 回臭素化学懇話会年会 2014年12月12日 日本大学 (東京都千代田区)

⑧ T. Murafuji. 「Approach to low band gap molecules derived from azulenes」 8<sup>th</sup> Choshu–London Symposium in Chemistry. 2014年12月1日 山口大学 (山口県宇部市)

⑨ 武居壯昂・新名主輝男・村藤俊宏・谷文都 「アズレンが四置換したナフタレンジイミド誘導体の合成と物性」 日本化学会第 94 春季年会 2014年3月27日 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

⑩ 菊池貴志・中江隆博・森重樹・奥島鉄雄・宇野英満・村藤俊宏 「T字型縮環ピアズレン化合物の合成とその特性」 第 7 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム 2013年12月13日 群馬大学 (群馬県桐生市)

⑪近藤圭・網島亮・石黒勝也・村藤俊宏 「1,3-ジブロモアズレン誘導体のメタルフリーカップリング反応によるビアズレン合成」

第6回臭素化学懇話会年会 2013年11月29日 愛媛大学(愛媛県松山市)

⑫菊池貴志・中江隆博・森重樹・奥島鉄雄・宇野英満・村藤俊宏 「2,2'-ビアズレン拡張T字型分子の合成」第24回基礎有機化学討論会 2013年9月5日 学習院大学(東京都豊島区)

⑬ T. Nakae, T. Kikuchi, S. Mori, T. Okujima, T. Murafuji, H. Uno. 「Bisarylation of Tetrahalobiazulene by Suzuki-Miyaura Reaction」

11<sup>th</sup> International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems. 2013年6月2日 Arcachon (France)

## 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・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