

Studies on Synthesis and Properties of Azulene Derivatives

成田, 昌弘

<https://hdl.handle.net/2324/4474930>

出版情報 : 九州大学, 2020, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏名	成田 昌弘		
論文名	Studies on Synthesis and Properties of Azulene Derivatives (アズレン誘導体の合成と物性に関する研究)		
論文調査委員	主査	九州大学	准教授 谷 文都
	副査	九州大学	教授 佐藤 治
	副査	九州大学大学院工学研究院	教授 古田 弘幸
	副査	山口大学	教授 村藤 俊宏

論文審査の結果の要旨

アズレンは五員環と七員環が縮環した構造を有する、非ベンゼノイド系の芳香族化合物である(Figure 1)。この化合物はその特徴的な構造に起因する可視領域の吸収帯、第二励起一重項状態からの蛍光、 C_2 対称軸に平行な双極子モーメントなどの珍しい性質を有しているため、それらを応用することで近年ではアズレン骨格を有する機能性分子がいくつも報告されてきている。しかし、弱い芳香族性に起因する不安定性と特殊な反応性のためにアズレン骨格を位置選択的に修飾する反応は困難な場合があり、特に偶数位(2, 4, 6, 8位)の置換基導入は数段階の反応を経由した複雑な工程を要する場合が多い。アズレン骨格が有する双極子モーメントを最大限に活用する分子の合成には、同じく C_2 対称軸上に存在する 2, 6 位の直接変換が重要であるが、2 位に関してはイリジウム触媒を用いたアズレンの選択的ボリル化しか報告されておらず、6 位に至っては後の変換反応に有用な置換基を選択的に導入する方法が存在しない。

一方で、2-ハロアズレン類は各種カップリング反応やハロゲン-メタル交換反応に有効であり、2-ボリルアズレンに並ぶ重要な合成中間体である。しかし、最も反応活性の高い 2-ヨードアズレンの合成にはアズレンから不安定な中間体を経由する 4 段階の反応が必要であるため、より簡便な合成経路の開拓が求められていた。そこで、本研究ではアズレンの 2 位に対して直接導入の可能なボリル基を足掛かりに様々なハロゲノ基へと変換することで、2-ハロアズレン類の簡便合成法の確立を目的として検討を行った。条件検討の結果、ボリルアズレンを DMF 中でヨウ化銅(I)と共に加熱することで、2-ヨードアズレンが高収率で得られ

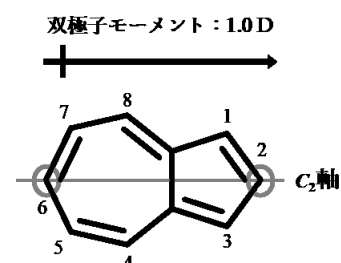
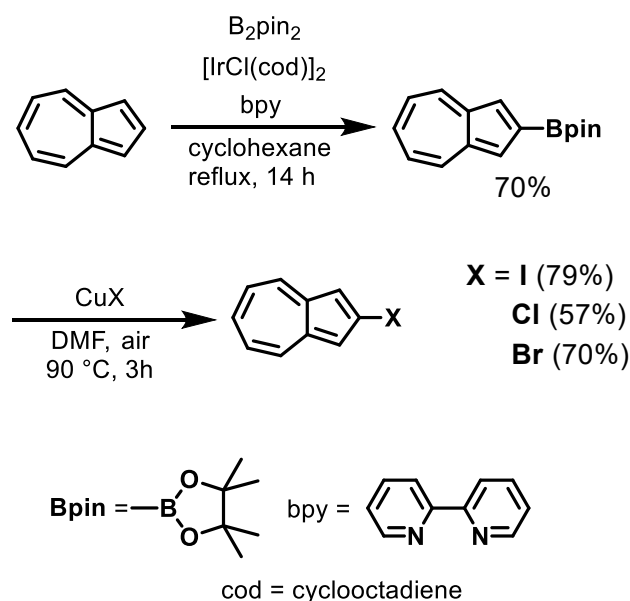


Figure 1. アズレンの構造と双極子モーメント



Scheme 1. 2-ボリルアズレンと 2-ハロアズレンの合成

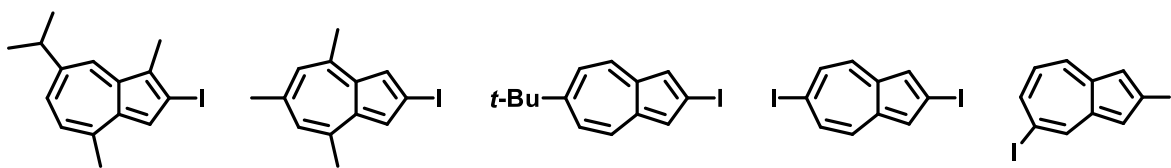


Figure 2. 合成した 2-ヨードアズレン類

ることが明らかになった(Scheme-1)。反応はアルゴン雰囲気下ではなく空気下でのみ効率的に進行し、塩化銅(I)や臭化銅(I)を同様に作用させることで、2-クロロアズレンと 2-ブロモアズレンを合成可能であった。アルキル基を有する 2-ボリルアズレン類や五員環部と七員環部にボリル基を有するジボリルアズレンに対して本反応を適用すると、対応する 2-ヨードアルキルアズレンとジヨードアズレンを得ることができた(Figure 2)。その中でも 2,6-ジヨードアズレンは合成の報告例がされていない珍しいアズレン誘導体であり、アズレンの双極子モーメントを活用する分子のビルディングブロックに利用可能である。

続いて、アズレン骨格で構成されるヘリセンに関する研究を行った。ヘリセンは複数の芳香環がオルト位で縮環することにより、らせん構造を形成している化合物であり、その不斉に基づく、分子認識、不斉触媒、CPL 発光材料などへの応用が注目を集めている。さらに、酸化還元応答を示すヘリセンも数多く報告されており、電子の授受に伴う構造や円偏光に対する応答の変化が確認されている。また、キラリティと不対電子スピンを共に備えるヘリセンのラジカルは、鏡面対称性及びスピ対称性という二つの対称性が破れている点から、基礎科学のみならず応用面からも非常に興味深い物質である。しかし、一般的に有機ラジカル種は室温、空气中で不安定であるため、安定に単離されて X 線構造解析まで行われたヘリセンのラジカル種は数例に限られている。

本研究では安定なヘリセンのカチオンラジカルを得るために、比較的安全なカチオンラジカルを与える 1,1'-ビアズレンと電子供与性によって正電荷を安定化可能なチオフェンに着目し、Figure 3 に示す **AIBTh** を設計、合成した。**AIBTh** は加熱実験により、室温で光学活性なヘリセンであることが確かめられた。また、 AgPF_6 を用いた一電子酸化により、カチオンラジカル種の塩($\text{AIBTh}^{+\cdot}\text{PF}_6^-$)を安定な固体として単離した。空気中における結晶化も可能であり、結晶構造解析により確認された結合長、ESR スペクトル、理論計算の結果に基づいて提案した $\text{AIBTh}^{+\cdot}$ における主要な共鳴構造

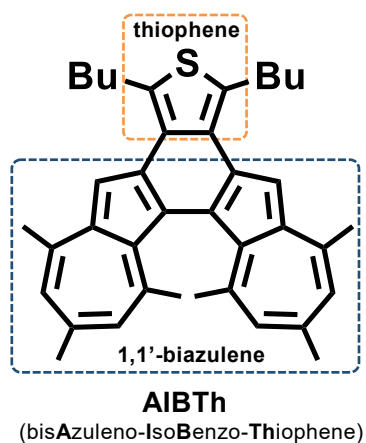
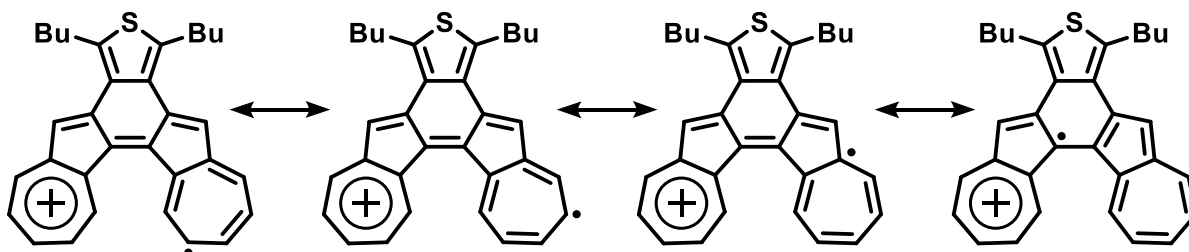


Figure 3. **AIBTh** の構造



Scheme 2. $\text{AIBTh}^{+\cdot}$ の主要な共鳴構造

は 1,1'-ビアズレン部分によって正電荷と不対電子が分子全体に非局在化していることを示していた(Scheme 2)。以上の結果より、1,1'-ビアズレン骨格を構成要素とするヘリセンは安定なカチオンラジカルを与える、極めて有望な化合物であることが分かった。

上記の結果は、有機合成化学，構造有機化学，物理有機化学の分野において、価値ある業績と認められる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。