

アズレン骨格を有するリンイリドの合成と性質

(北里大院理) ○鴻上 大成・延原 圭太・土屋 敬広・真崎 康博

Structure and Properties of Phosphonium Ylide with Azulene Skeleton

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kitasato University) ○Taisei Kogami,

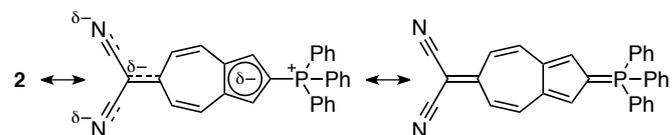
Keita Nobuhara, Takahiro Tsuchiya, Yasuhiro Mazaki

In recent years, the importance of research on the creation of new π -optoelectronic materials is increasing. Herein, we synthesized azulene-based phosphorus ylide **2** by the reaction of 2,6-dibromoazulene with malononitrile using $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Single crystal X-ray analysis suggests that **2** is a resonance hybrid of ylide and quinoid forms. UV-vis absorption spectrum of **2** showed a strong absorption in the visible region and relatively strong orange fluorescence. Redox properties and reactivities of **2** were also examined.

Keywords : Azulene; Ylide; Quinoid Structure; Fluorescence

近年のバイオフォトンクス分野や有機オプトエレクトロニクス分野の急速な発展にも後押しされ、新たな π 電子系物質の創製研究の重要性は益々高まっている。我々は最近、Pd触媒および水素化ナトリウム存在下、2,6-ジブロモアズレンとマロノニトリルとの反応から、アズレンの6-位が優先的に反応した化合物**1**が安定 π 共役アニオンとして生成することを見出し、優れた電子供与性を示すことを明らかにした¹⁾。

今回、触媒として $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を用いて同様の反応を行ったところ、2-位にトリフェニルホスフィンが導入されたリンイリド**2**が**1**と共に得られた。単結晶X線構造解析から(Fig. 1)、**2**はイリド型とキノイド型の共鳴混成体であることが示唆された。



また、アズレンが示す可視光領域の最長波長吸収は禁制遷移であり非常に弱いことが知られているが、**2**は可視領域に強い吸収を与え(Fig. 2)、比較的強い橙色蛍光を示すことがわかった。**2**のその他の電子的特性や反応性についても検討したので併せて報告する。

1) 鴻上大成, 延原圭太, 土屋敬広, 真崎康博, 第31回基礎有機化学討論会, **2021**, 3B06.

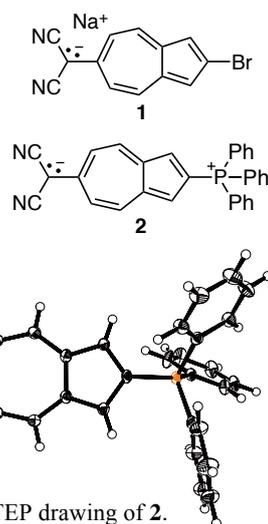


Figure 1. ORTEP drawing of **2**.

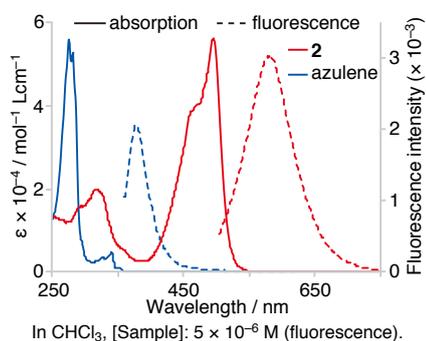


Figure 2. UV-vis absorption and fluorescence spectra of azulene and **2**.