

2,6-ジアズレニルピリジンの合成と色の変化

(神工大院工¹・神工大工²) 山口 淳一¹・○渡辺 比呂¹・大西 裕也¹・佐藤 里奈²
 Synthesis of 2,6-Diazulenyl Pyridines and Their Changing Colorization (¹Graduate School of Engineering, Kanagawa Institute of Technology, ²Kanagawa Institute of Technology) Jun-ichi Yamaguchi¹, ○Hiro Watanabe¹, Yuya Onisi¹, Rina Sato²

Pyridine bearing azulenyl groups at the 2- and 6-positions of the pyridine ring will have been unique properties. For example, we expect that its solution will change the color in the presence of acid or metal ion. Previously, we had prepared symmetrical azulenylpyridine, namely, **1** or **2**. In the present work, we prepared a symmetrical azulenylpyridine, namely, **3**. Since pyridine is a basic moiety, azulenylpyridine **1-3** will form the corresponding acid or metal ion salt.

In the first task, azulenylpyridine **3** was prepared. Monoazulenylpyridine **4** was formed as a side product when **1** or **2** was prepared by a coupling reaction of azulenylboron with 2,6-dibromopyridine. We succeeded synthesis of three types diazulenylpyridines **1**, **2**, and **3**. In the second task, we examined colorization of a solution of **1**, **2**, or **3** and their salt. It was found that the colors are different in almost cases. Furthermore, we revealed that some azulenylpyridines exhibited solvatochromism.

Keywords : Azulenylpyridine; Non-benzenoid Aromatic; Colorization; Solvatochromism

アズレンは7員環と5員環が縮合した非ベンゼン系芳香族化合物であり、青色を示すことから、20世紀初頭から興味を持たれている化合物群である。これまで当研究室では、ピリジン環の2位と6位にアズレンが置換した化合物の合成を試み、対称型 1,1-ジアズレニルピリジン **1** および 2,2-ジアズレニルピリジン **2** の合成に成功している。ピリジンは塩基性化合物であることから、塩の形成または金属イオンが配位することにより新たな性質を示すと期待できる。今回、非対称型 1,2-ジアズレニルピリジン **3** の合成に成功し、アズレニルピリジン類へ酸あるいは金属塩の添加による色の変化等について検討した。

まず、**3** の合成を行った。すなわち **1** および **2** を合成する際、1 置換体 **4** が得られ、これに異なる置換位置のアズレニルボランを作用して非対称型 1,2-ジアズレニルピリジン **3** の合成に成功した。ジアズレニルピリジン類は、アズレニル基の置換位置の違いによる3種類の異性体があるが、今回すべての合成に成功した。これらの化合物 **1-3** は酸塩あるいは金属塩を形成し、新たな性質が発現すると期待できる。

例えば、アズレンの置換位置の違いなどが異なる呈色を示すことが分かった。すなわち、CH₂Cl₂ 中 **1** および **2** は青色を示すのに対し、**3** は青緑色を示した。これらをトリフルオロ酢酸(TFA)塩に導きそれぞれを得ることが出来た。**2** の TFA 塩はほとんど変色しないのに対し、**1** は赤色、**3** は青緑色へと変色することが分かった。さらに、ソルバトクロミズムも観測され、合わせて発表する。

