

6-(ジエチルボリル)-1-(4-ピリジル)アズレン: フロー合成と DMAP との反応

(鈴鹿医療科学大保健衛生¹・京大化研²・相模中研³・京大院工⁴・北大院理⁵)

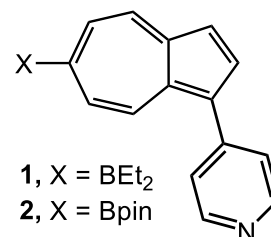
○若林 成知¹・檜垣 達也²・脇岡 正幸³・宅見 正浩⁴・中西 ひかり¹・大木 靖弘²・永木 愛一郎⁵

6-(Diethylboryl)-1-(4-pyridyl)azulene: Flow Synthesis and Reaction with DMAP (¹Faculty of Health Science, Suzuka University of Medical Science, ²Institute for Chemical Research, Kyoto University, ³Sagami Chemical Research Institute, ⁴Graduate School of Engineering, Kyoto University, ⁵Graduate School of Science, Hokkaido University) ○ Shigeharu Wakabayashi,¹ Tatsuya Higaki,² Masayuki Wakioka,³ Masahiro Takumi,⁴ Hikari Nakanishi,¹ Yasuhiro Ohki,² Aiichiro Nagaki⁵

The title compound is of great interest from the viewpoint of the chirality and solvatochromism in the self-assembled oligomer. The flow microreactor systems improved the synthesis significantly and we clarified the formation of the cyclic trimer. Addition of DMAP to the solution of **1** in chloroform produced the color change from red to violet. The color change due to self-assembly and DMAP complexation are supported by DFT calculations.

Keywords: Borylpyridine; Azulene; Flow Synthesis; Color Change; DFT Calculation

表題化合物**1**が形成する会合体は、キラリティーやソルバトクロミズムなどの観点から興味をもたれる。合成は相当する臭素体、*n*-ブチルリチウムとジエチルメトキシボランをフローマイクロ法により反応させ行った。得られた**1**は¹¹B NMR、ESIMSスペクトルなどから、環状3量体を形成していると考えられる。吸収波長は532 nm (赤色)で、非会合性のピナコラトボリル体**2** (λ_{max}: 588 nm, 青色)に比べ、約50 nm短波長に観測された。



1のクロロホルム溶液に DMAP のクロロホルム濃厚溶液を加えると、吸収波長は 549 nm (紫色)と長波長シフトし、等吸収点が 587 nm に観測された (**Figure 1**)。得られた生成物の NMR、ESIMS スペクトルから、環状 3 量体は崩れ **1**・DMAP 錯体が生じたと考えられる。**1**の自己集合による短波長シフトおよび DMAP 配位による長波長シフトは、DFT 計算によっても支持された。

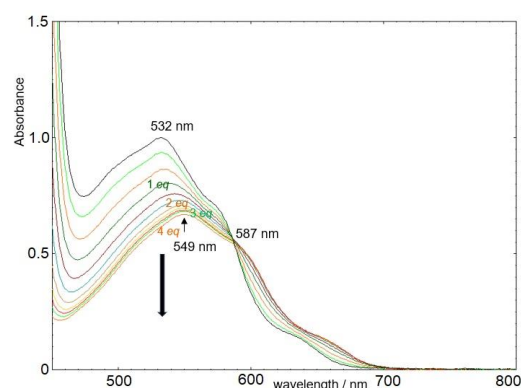


Figure 1 Color Change of **1** upon the addition of DMAP.