

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	金属触媒による炭素-水素結合の活性化を鍵とした新規アズレン分子材料の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	Synthesis of novel azulene-containing functional materials based on the catalytic C-H bond activation and functionalization				
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓) ムライ	名) マサヒト	研究期間 B	2015 ~ 2017 年
	漢字 CB	村井	征史	報告年度 YR	2017 年
	ローマ字 CZ	MURAI	Masahito	研究機関名	岡山大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	岡山大学大学院自然科学研究科・助教				
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)	<p>これまでの検討により、イリジウム触媒存在下、アズレンにヒドロシランを作用させると、炭素-水素結合の位置選択的な活性化を伴い、アズレン環の2位を直截ケイ素化できることが分かっている。本研究では適切な位置にヒドロシリル基を有するフェニルアズレンに対し、同様の反応を行うことで、ケイ素化を伴う分子内環化反応により、シロール環が縮環した新規アズレン誘導体の合成を試みた。検討の結果、前駆体が不安定でありその合成法を確立するのにかなりの時間を要したが、当初の予定通り、脱水素環化によりシロール誘導体を得ることができた。成果がまとめ次第、論文として投稿する予定である。またこの検討と並行し、アズレン環への直截的な芳香環の導入についても検討した。その結果、パラジウム触媒存在下、芳香族臭化物をアズレンに作用させると、アズレン環の1位と3位の炭素-水素結合の活性化を伴い、直截アリール化が起こることを見出した。ヘテロ元素を含む配位性補助基を用いず、炭化水素を修飾することは難しく、本官能基化は珍しい例である。アズレン誘導体は酸に不安定なものが多く、塩基性条件下、Buchwaldらにより開発されたジアリールホスフィン配位子として反応を行うことが鍵であった。この成果は、Doucetらが最近、<i>Chemistry An Asian Journal</i>に報告した総説にも取り上げられ、注目されている。また、上述したケイ素化の詳細を調べる過程で、イリジウム触媒存在下、ベンジルメチルシランから二度の連続する脱水素ケイ素化を伴う二量化を経て、ベンゾジシリン誘導体が見いだされた。反応は、類例の少ないC(sp<sup>3</sup>)-H結合の分子間での脱水素ケイ素化を経て進行し、その際、ヒドロシリル基が反応性や選択性の制御に重要な役割を担っていることがわかった。</p>				
キーワード FA	アズレン	ケイ素化	アリール化		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA									
研究機関番号 AC					シート番号									

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）										
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Iridium-catalyzed Dehydrogenative Dimerization of Benzylmethylsilanes <i>via</i> Silylation of C(sp <sup>3</sup> )-H Bonds Adjacent to a Silicon Atom								
	著者名 <sup>GA</sup>	M. Murai, Y. Takeuchi, K. Takai	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemistry Letters						
	ページ <sup>GF</sup>	1044~1047	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	7	巻号 <sup>GD</sup>	46	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Azulene Based on Regioselective C-H Bond Activation								
	著者名 <sup>GA</sup>	M. Murai, M. Yanagawa <i>et al.</i>	雑誌名 <sup>GC</sup>	Asian Journal of Organic Chemistry						
	ページ <sup>GF</sup>	629~635	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	6	巻号 <sup>GD</sup>		
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Azulene-Fused Linear Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Small Bandgap, High Stability, and Reversible Stimuli Responsiveness								
	著者名 <sup>GA</sup>	M. Murai, S. Iba, H. Ota, K. Takai	雑誌名 <sup>GC</sup>	Organic Letters						
	ページ <sup>GF</sup>	5585~5588	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	7	巻号 <sup>GD</sup>	19	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	多環芳香族炭化水素の効率的な機能化法の開発								
	著者名 <sup>GA</sup>	村井征史	雑誌名 <sup>GC</sup>	化学と工業						
	ページ <sup>GF</sup>	981~982	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	6	巻号 <sup>GD</sup>	69	
図書	著者名 <sup>HA</sup>									
	書名 <sup>HC</sup>									
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>		

#### 欧文概要 EZ

An efficient synthesis of arylazulenes *via* palladium-catalyzed regioselective direct arylation of C-H bonds was developed in this study. The use of Pd(OAc)<sub>2</sub> / Xphos as a catalyst and pivalic acid as an additive under basic condition was key, and the reaction proceeded preferentially at the 1- and 3-positions of azulene ring without any heteroatom-containing directing groups. Compared with the traditional cross-coupling protocol using haloazulenes, the present arylation method requires fewer steps and uses commercially available synthetic blocks. The degree of conjugation and the optical properties of the resulting azulene conjugates can be adjusted by simple protonation, which allows the current method to be an efficient strategy for exploiting novel azulene-based functional materials. During this study, this researcher also found dehydrogenative dimerization of benzylmethyl silanes under iridium catalysis. The reaction proceeded *via* site-selective sequential silylations of a C(sp<sup>3</sup>)-H bond of the methyl group and *ortho* C(sp<sup>2</sup>)-H bond of the benzyl group. Novel silicon-containing heterocycles were obtained in a single step from readily available functionalized benzylmethylsilanes.