

9-(3,5-ジニトロベンゾイルオキシ)フル オレン誘導体の分子内電荷移動錯体の合成

西田 晶子*・藤井 征二**・林 宏康**
藤崎 静男*・梶返 昭二*

Syntheses of the Intramolecular Charge-transfer Complexes of 9-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)fluorene Derivatives

Akiko NISHIDA, Seiji FUJII, Hiroyasu HAYASHI, Shizuo FUJISAKI
and Shoji KAJIYAGISHI

Abstract

Several 2-substituted and 2, 7-(or 3, 6-)disubstituted 9-(3,5-dinitrobenzoyloxy)fluorene derivatives [1] were synthesized, and the electronic spectra of 1 in chloroform were obtained. From the fact that the absorption bands in the spectra of colored 2, 7-dimethoxy-[1g] and 2-(N, N-dimethylamino)-9-(3, 5-dinitrobenzoyloxy)fluorene [1h] particularly shifted to longer wave length, it turned out those compounds 1g and 1h were formed into the intramolecular charge-transfer complexes (the absorption maxima of the charge-transfer bands were 352 nm and 367 nm, respectively).

1. 結 言

分子間電荷移動相互作用については既に多くの研究がなされているが、易動型結合をもつ分子における分子内電荷移動錯体についてはそれほど例は多くない。A. Leadwith ら¹⁾はナフトキノンの系で、また N. H. Cromwell ら²⁾はインデノンの系でそれぞれ分子内電荷移動錯体を合成し、電子スペクトルより考察している。また井本ら³⁾は、いくつかの2-置換1, 1'-ビナフチル誘導体の系でそれらの電子スペクトルにおいて長波長側に長く裾をひく吸収を観測して分子内電荷移動錯体の生成を推定した。さらに中村ら⁴⁾は、1-(9-フルオレニル)-2-ナフチルアロエートの $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ 単結合の回転障害にもとづく配座平衡や回転障壁を検討し、特に1-(9-フルオレニル)-2-ナフチル=P-ニトロベンゾエートにおいて分子内電荷移動型相互作用が働くことを推察している(図1)。

そこで著者らは9-置換フルオレン誘導体において、9位の置換基がフルオレン環平面と積層を作り得る芳

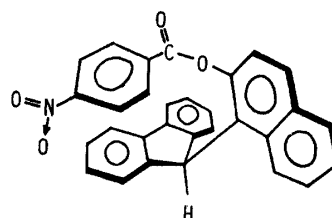


Fig. 1 A conformation of the *ap* form of 1-(9-fluorenyl)-2-naphthyl *p*-nitrobenzoate

香環から成り、かつ両平面間に donor-acceptor の条件を付与させれば、電荷移動型分子内積層化合物の生成が期待されると推察した。

このたび著者らは、このような9-置換フルオレン誘導体として、種々の9-(3, 5-ジニトロベンゾイルオキシ)フルオレン誘導体[1]を選び、これらの分子内電荷移動吸収の有無を検討したので報告する。

2. 実 験

NMR スペクトルは日本電子 MH-100 型 (100 MHz) を使用して室温で測定し、内部標準として TMS を用い、化学シフト値は TMS を 0 とした ppm で示した。元素分析は島津 CHN-1A を用いた。紫外可視スペクトル測定には日立ダブルビーム分光光度計

* 工業化学科

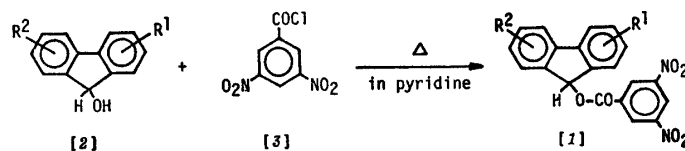
** 大学院工業化学専攻

220を用いた。融点はすべて補正していない値である。

2.1 9-(3-5-ジニトロベンゾイルオキシ)フルオレン誘導体[1]

化合物1の合成法の代表例として9-(3, 5-ジニトロベンゾイルオキシ)-2, 7-ジメトキシフルオレン [1g]の合成について述べる。2, 7-ジメトキシ-9-フルオレノール^{*1)} [2g] (0.6 g, 2.5 mmol) と3, 5-ジニトロベンゾイルクロリド [3] (0.7 g, 3 mmol) とをピリジン 3 ml 中で2時間加熱還流した。放冷後、反応混合物を希塩酸に注いで加水分解し、ついでクロロホルムで抽出した。クロロホルム抽出液より3, 5-ジニトロ安息香酸を除去するため弱アルカリ水溶液で洗浄した。さらに水洗し、硫酸マグネシウムにより乾燥したのち溶媒を留去した。粗生成物はベンゼンから再結晶した。赤色針状結晶, 0.46 g (42%)。

同様の方法で得られた化合物1の融点, 収率を表1



Scheme 1

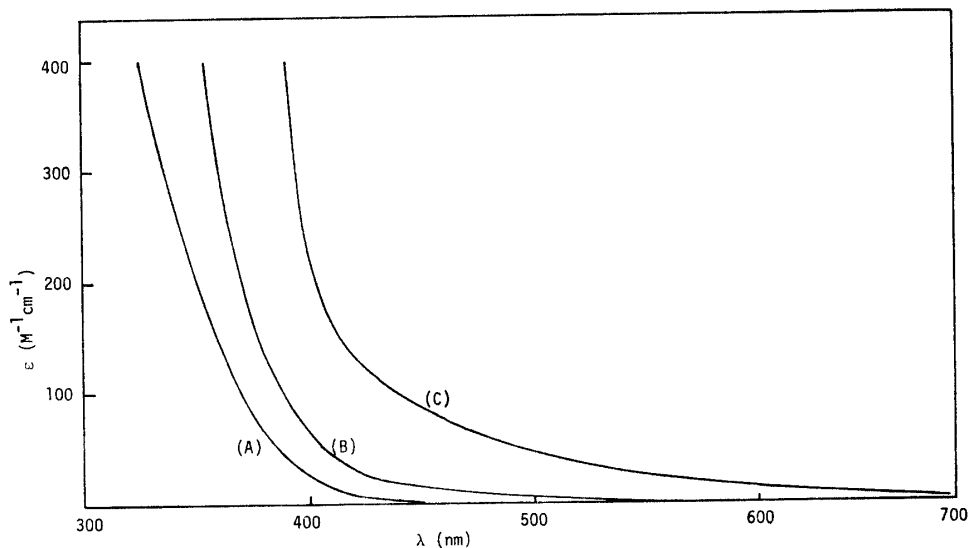


Fig. 2 The electronic spectra of 1a, 1g and 1h in CHCl_3
(A): 1a, (B): 1g, (C): 1h

*1) 2,7-ジメトキシ-9-フルオレノン (L.Horner, D.W. Baston, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1973, 910) をメタノールに溶かし水素化ホウ素ナトリウムで還元して合成した。mp147-149°C (収率 80%), NMR (CDCl_3) δ =2.02 (1H, d, J=10Hz, 9-OH), 3.86 (6H, s, 2,7-OCH₃), 5.44(1H, d, J=10Hz, 9-H), 6.88 (2H, d, J=8Hz, 3,6-H), 7.16(2H, s, 1,8-H), 7.42 (2H, d, J=8Hz, 4,5-H)。

に示した。またこれらの元素分析値, NMR データを表2に示した。

2.2 化合物1およびその関連化合物の電子スペクトルの測定

合成された化合物 1a~1h の純品を $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ mol/l のクロロホルム溶液に調製した。ついでこれらの溶液について 300~700 nm の範囲で電子スペクトルを観測した。また, 1の原料である9-フルオレノール誘導体 [2a]~[2h]⁵⁾ さらに[3]をエステル化して得られた3, 5-ジニトロ安息香酸メチルエステル [4], および2と4の当量混合物の電子スペクトルも併せて測定した。電荷移動吸収帯は測定した1の吸収より, 2および4の各吸収を加成したものを差し引いて求めた⁶⁾。

3. 結果と考察

1は相当する9-フルオレノール誘導体[2]と3, 5-ジニトロベンゾイルクロリド[3]とをピリジン中加熱することにより合成した(式1)。

化合物 1c~1h は色を持っており, 特に 1g は鮮やかな赤色を, 1h は濃褐色を呈しており分子内電荷移動錯体の生成が期待される。

ところで表2 (NMR スペクトルデータ) に示すよ

Table 1 Yield and Physical Properties of 9-(3, 5-Dinitrobenzoyloxy)fluorene Derivatives [I]

| Compd. | R ¹ | R ² | mp (°C) | Yield (%) | Color |
|-----------|------------------------------------|--------------------|---------|-----------|-----------|
| <i>1a</i> | H | H | 216-17 | 58 | colorless |
| <i>1b</i> | 1-CH ₃ | H | 218-19 | 37 | colorless |
| <i>1c</i> | 3-CH ₃ | H | 217-18 | 27 | yellow |
| <i>1d</i> | 2-CH ₃ | 7-CH ₃ | 220-22 | 37 | yellow |
| <i>1e</i> | 3-CH ₃ | 6-CH ₃ | 247-48 | 53 | yellow |
| <i>1f</i> | 2-OCH ₃ | H | 195-96 | 40 | yellow |
| <i>1g</i> | 2-OCH ₃ | 7-OCH ₃ | 190-91 | 42 | red |
| <i>1h</i> | 2-N(CH ₃) ₂ | H | 184-85 | 70 | brown |

Table 2 Analytical and NMR data of [I]

| Compd. | Found (%) | | | Calcd. (%) | | | NMR: δ (CDCl ₃) | | |
|-----------|-----------|-----|-----|------------|-----|------|------------------------------------|--------------|------|
| | C | H | N | C | H | N | CH ₃ | Flu. Nucleus | Aryl |
| <i>1a</i> | 64.0 | 3.0 | 7.4 | 63.8 | 3.2 | 7.4 | — | 7.1-7.9 | 9.12 |
| <i>1b</i> | 64.3 | 3.7 | 7.4 | 64.6 | 3.6 | 7.2 | 2.36 | 7.2-7.8 | 9.16 |
| <i>1c</i> | 64.5 | 3.6 | 7.3 | 64.6 | 3.6 | 7.2 | 2.58 | 7.0-7.8 | 9.07 |
| <i>1d</i> | 65.4 | 4.0 | 7.1 | 65.3 | 4.0 | 6.9 | 2.88 | 6.9-7.7 | 9.14 |
| <i>1e</i> | 65.0 | 4.0 | 7.1 | 65.3 | 4.0 | 6.9 | 2.50 | 7.1-7.6 | 9.18 |
| <i>1f</i> | 62.2 | 3.3 | 7.0 | 62.1 | 3.5 | 6.9 | 3.82 | 6.8-7.7 | 9.18 |
| <i>1g</i> | 60.5 | 3.6 | 6.7 | 60.6 | 3.7 | 6.4 | 3.80 | 6.8-7.5 | 9.12 |
| <i>1h</i> | 63.1 | 4.1 | 9.8 | 63.0 | 4.1 | 10.0 | 2.88 | 6.4-7.6 | 9.12 |

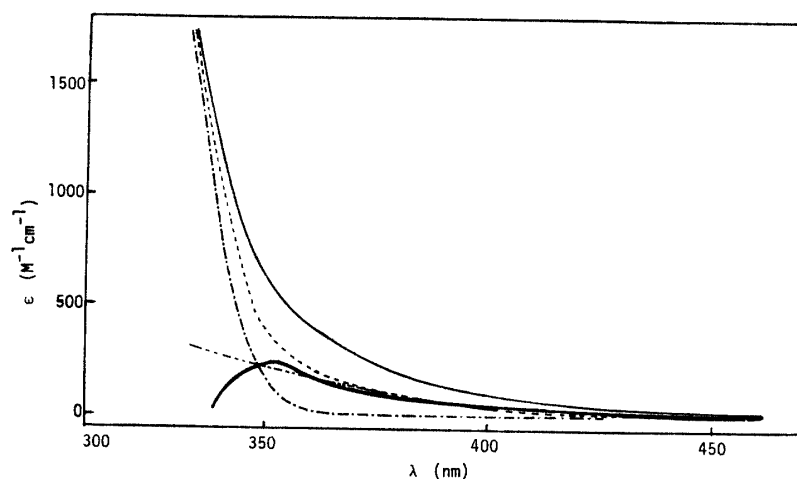


Fig. 3 The electronic spectra of *1g*, *2g* and *4* in CHCl₃. — *1g*, - - - *2g*, ····· *4* ····· Additive curve of *2g*- and *4*-absorption curves — Intramolecular C-T absorption band of *1g*

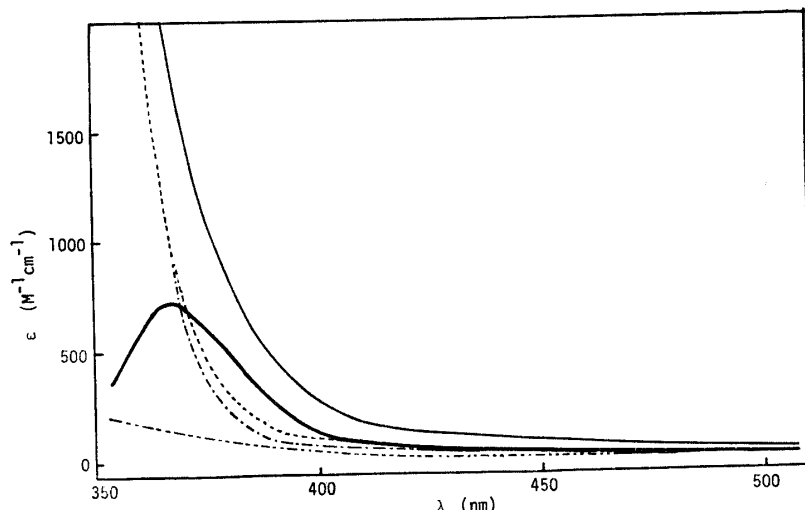


Fig. 4 The electronic spectra of *1h*, *2h* and *4* in CHCl_3
 — *1h*, - - - *2h*, - · - · - *4* ···· Additive curve of
2h- and *4*-absorption curves — Intramolecular C-T
 absorption band of *1h*

らに、化合物 *1a*~*1h* のベンゾイル基の芳香族プロトン (単一線として観測) は δ 9.1~9.2 に観測され、特に有意の差は認められなかった。

つぎに化合物 *1* とその関連化合物の電子スペクトル測定結果を示す。図2に化合物 *1a*, *1g* および *1h* の可視スペクトルを示した。図のように *1g*, *1h* においては吸収帯が長波長側に長く伸びている、特に *1h* にはその傾向が顕著に現われているが、*1a* にはそのような吸収帯は認められなかった。また *1b*~*1f* についても *1a* と同様にこのような現象を観測することはできなかった。

つぎに *1g*, その原料である2,7-ジメトキシ-9-フルオレノール [*2g*] および *4* の電子スペクトルを図3に示した。図の中で波線は *2g* と *4* の吸光係数を加成したものである。*1g* の吸光係数と *2g* と *4* の加成した吸光係数との差を示す実太線が *1g* の分子内電荷移動吸収スペクトルと考えられ、その吸収極大波長は λ_{max} 352 nm (ϵ_{max} 230) と求められた。また化合物 *1h* においても分子内電荷移動吸収スペクトルが観測され、その吸収極大波長は λ_{max} 367 nm (ϵ_{max} 718) と求められた(図4)。

また *2g* と *4* および2-ジメチルアミノ-9-フルオレノール [*2h*] と *4* の当量混合物のそれぞれの電子スペクトルを測定し、各々の吸収より各成分の加成吸収を差し引いて分子間電荷移動吸収の有無をしらべたが、どちらの場合もそのような吸収は認められなかった。

以上のように、*1g* や *1h* においては図5に示すようにベンゾイル平面とフルオレン平面とが積層をなし

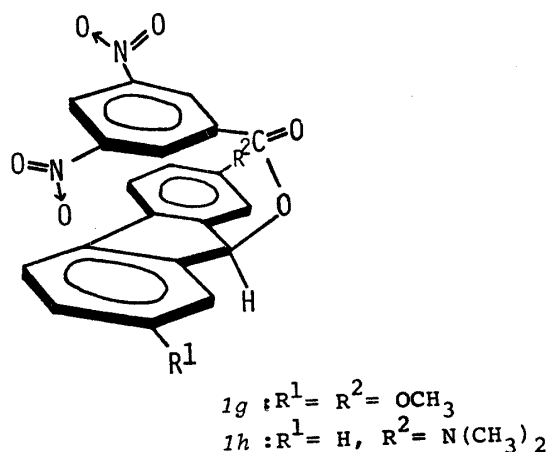


Fig. 5 A conformation of the charge transfer complex of 9-(3, 5-dinitrobenzoyloxy) fluorene derivatives

た配座をとり、期待した分子内電荷移動錯体を形成することが判明した。

4. 結 論

化合物 *1a*~*1h*, *2a*~*2h* および *4* の CHCl_3 中での電子スペクトル測定の結果 *1a*~*1f* に電荷移動吸収帯が認められず、*1g* および *1h* にこの吸収帯が認められた。すなわち CHCl_3 溶液中でフルオレン平面とベンゾイル平面とが積層をなす為にはフルオレン核の強いドナー性が要求され、フルオレン核の置換基としてメチル基のみやメトキシ基1ケでは不足でメトキシ基2ケが必要であることが明らかとなった。ところが *N*, *N*-ジメチルアミノ基では1ケのみでも十分に

電荷移動錯体を形成することが判明した。

参 考 文 献

- 1) R.Carruthers, F.M.Dean, L.E.Houghton, and A.Ledwith, *Chem. Commun.*, 1967, 1206.
- 2) R.J.Murray and N.H.Cromwell, *J.Org. Chem.*, 41, 3540 (1977).
- 3) a) 杉本晃, 北島一人, 伊藤健一, 井本英二, 日化32春季年会予稿集Ⅲ, p.1111 (1975). b) 杉本晃, 隅田良三, 山元良高, 井本英二, 日化36春季年会予稿集Ⅰ, p.583 (1977). c) 杉本晃, 隅田良三, 井本英二, 日化36春季年会予稿集Ⅰ, p.620 (1977).
- 4) N.Nakamura and M.Oki, *Chem. Lett.*, 1976, 651.
- 5) T.L.Fletcher, M. E. Taylor and A. W. Dahl, *J.Org. Chem.*, 20, 1021 (1955).
- 6) 久保山昭, 東工試, 57, 546 (1962).

(昭和59年4月11日受理)