

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05780

研究課題名(和文)有機エレクトロニクス素子を指向した多環式芳香環縮環アズレンの創出

研究課題名(英文)Creation of polycyclic aromatic compound type fused-azulenes aimed for the organic electronics

研究代表者

庄子 卓 (Shoji, Taku)

信州大学・学術研究院理学系・准教授

研究者番号：60581014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、有機電子材料への応用を目指し、新規な縮環アズレン類の合成法の開発とそれらの光学特性ならびに電気化学特性について評価を行った。その結果、本課題において合成した縮環アズレン類は溶液のpHに依存した特異な発光特性を示すことが明らかとなった。さらに電気化学的酸化還元条件において化合物の色調が可逆的に変化するエレクトロクロミズムを示すことも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題で新たに合成した縮環アズレン類は電気的刺激によって顕著に色調が変化することからディスプレイ素子等の有機電子材料への応用が期待できる。また、一連の縮環アズレン類はpHに依存して発光を示すことが明らかとなったため、生体細胞の発光性染色色素等への応用にも期待がもたれる結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：We developed a method for the preparation of ring-fused azulene derivatives and evaluated their optical and electrochemical properties for application to organic electronics. As a result, the fused-azulene derivatives prepared in this project are found to exhibit unique fluorescent properties that are dependent on the pH of the solution. Furthermore, the fused-azulene derivatives are also revealed to exhibit the electrochromism, which is a reversible and remarkable color change under the electrochemical redox conditions.

研究分野：有機化学

キーワード：アズレン 縮環アズレン

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

多環式芳香族化合物は長波長領域で強い発光を示し、有機 EL 素子などの蛍光発光材料として注目を集めている。また、拡張した  $\pi$  電子系に基づく高い HOMO、低い LUMO レベルを有するためバンドギャップが小さく、酸化還元反応が容易に進行することから、有機半導体材料への応用も期待されている化合物群である。そのため様々な置換基や縮環構造を有する多環式芳香族の合成や物性の報告がなされてきた。一方、アズレン誘導体も高い HOMO、低い LUMO レベルを有するためバンドギャップが小さく、有機電子材料への展開が期待される化合物群である。しかしながら、その特異な反応性から有機エレクトロニクス材料へ応用可能なアズレン誘導体の合成法の開拓は十分になされてこなかった。申請者は新規な縮環アズレン誘導体の合成法を開発することで、 $\pi$  共役系の拡張に由来した吸収・発光波長の更なる長波長化によって近赤外領域に吸収を持つ蛍光性色素や有機機能性材料への展開が可能との考えに至った。

### 2. 研究の目的

アズレン誘導体は両性的な酸化還元挙動や高い HOMO と低い LUMO レベルに由来した長波長領域での吸収、類例の少ない特異な S2 状態からの発光など有機エレクトロニクス材料への応用に期待が持てる化合物である。しかしながら、その特異な反応性から有機エレクトロニクス材料への応用に耐えうる誘導体の合成法の開拓は十分になされてこなかった。本研究では、アズレン誘導体へ種々の環構造を縮環する新たな合成法を開発し、分光学的性質や電気化学的性質を解明することで、電気化学的な酸化還元に対して高い耐久を有し、且つ近赤外領域で色調変化を示すエレクトロクロミズム分子の構築と  $\pi$  共役系の拡張に基づく長波長領域での吸収・発光を示す機能性色素の開発を行い、有機エレクトロニクス材料への応用へ展開する。

### 3. 研究の方法

本研究では、新規な縮環アズレン誘導体の合成法の確立と分光学的・電気化学的性質の解明のために、

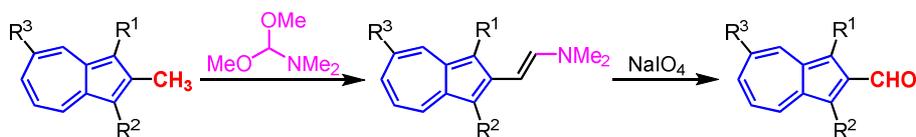
縮環アズレン誘導体の新規合成法の確立

分光学的性質の解明

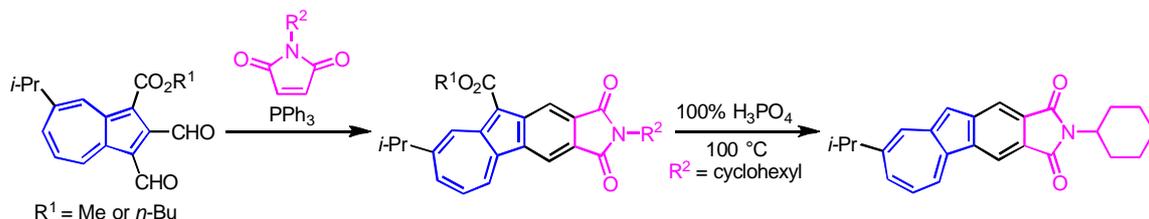
電気化学的・分光電気化学的性質の解明の 3 点を軸に研究に取り組んだ。

### 4. 研究成果

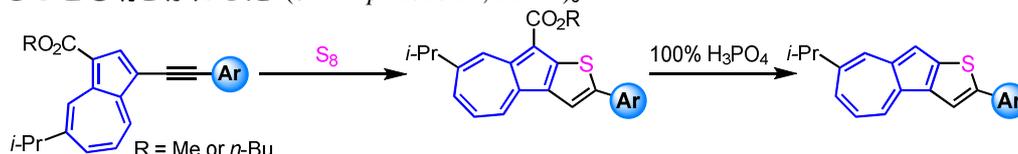
フタルイミドが縮環したアズレン誘導体の合成法の開発と光学特性・電気化学特性の評価を行った。出発物質である 1,2-ジホルミルアズレン類はこれまで報告されている方法では合成が困難であったため、新たな合成法の開発に着手した。2-メチルアズレンと *N,N*-ジメチルホルムアミドジメチルアセタールとの反応により生じるエナミンを過ヨウ素酸で酸化することで、従来の手法よりも高収率かつ大量に 1,2-ジホルミルアズレン類を得ることが可能となった (*Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1145–1157)。



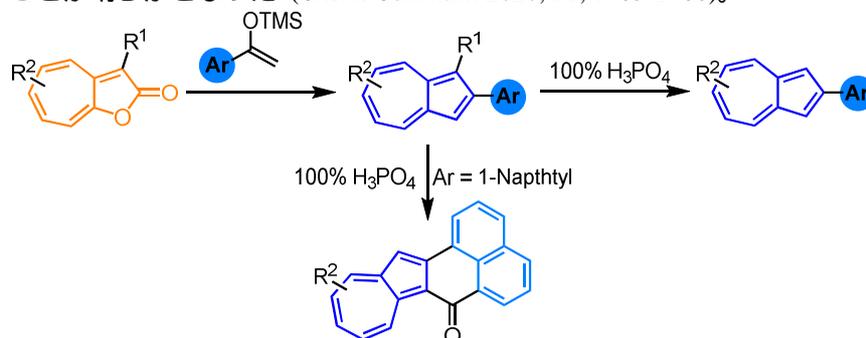
エステル基を有する 1,2-ジホルミルアズレン類とマレイミド誘導体を  $\text{PPh}_3$  の存在下で反応させることで、対応するアズレノフタルイミドが中程度から良い収率で得られた。また、100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  で処理することにより、アズレノフタルイミド類のエステル基を除去可能であることも明らかにした。このアズレノフタルイミドの光学および電気化学的性質を UV/Vis 測定、ポルタンメトリー実験および DFT 計算によって検討した結果、アズレノフタルイミドは酸性条件下でのみ顕著な発光を示し、さらに電気化学的還元条件下で顕著な色調の変化するエレクトロクロミズムを示した (*Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 195-204)。



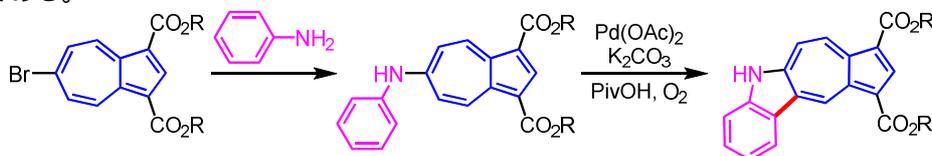
チオフェンが縮環したアズレン誘導体の合成法の開発と構造的、光学的、および電気化学的特性の評価を行った。アリール置換基を有するアズレニルアルキン誘導体と硫黄(S<sub>8</sub>)との反応により、対応するアズレノ[2,1-*b*]チオフェンを中程度から良好な収率で得た。また、置換したエステル基は 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で処理することで脱炭酸が進行し、無置換のアズレノ[2,1-*b*]チオフェンへ誘導することもできた。本研究で合成したアズレノ[2,1-*b*]チオフェン誘導体の構造的特徴を X 線単結晶解析によって検討した結果、アズレン部に顕著な結合交替が生じていることが明らかになった。アズレノ[2,1-*b*]チオフェン誘導体の光学および電気化学的特性はまた、UV/Vis 分光法、ポルタメトリー実験および理論計算により検討を行った (*Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2801-2811)。さらにアズレノ[2,1-*b*]チオフェン誘導体とアセチレンジカルボン酸ジメチルとの環化付加反応によって、近年、有機電子材料への応用が期待されているヘプタレン誘導体への変換可能であることも明らかにした (*Sci. Rep.* **2020** *10*, 12477)。



縮環アズレン類の重要な出発物質となり得る 2-アリールアズレン類の新規合成法の開発を行った。2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones とアリール基置換シリルエノールエーテルとの[8+2]環化付加反応により、高収率で 2-アリールアズレン類を合成することが可能となった。また、置換したエステル基は 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で処理することで脱炭酸が進行し、無置換誘導体を得られたが、1-ナフチル基を有する誘導体は分子内環化が進行し、縮環アズレンが得られた。幾つかの 2-アリールアズレン類の構造について、単結晶 X 線解析により明らかにした。また本研究で得られた 2-アリールアズレン誘導体は酸性媒体中で顕著な蛍光を示し、アズレン誘導体としては高い量子収率を示すことが明らかとなった (*Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1485-1488)。

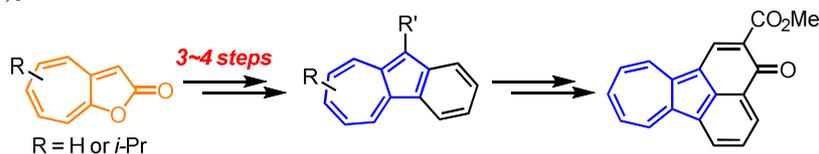


アズレンの 7 員環部にインドールが縮環したインドロアズレン誘導体は様々な癌細胞に対して高い細胞毒性を示すことが知られているが、アズレン誘導体の特異な反応性が障壁となり、有用な合成法は報告されてこなかった。本研究では 6-ブromoアズレン類と種々のアリールアミンとの芳香族求核置換反応により 6-アリールアミノアズレン類を調製した後、パラジウム触媒を用いた酸化的分子内環化反応による新たなインドロアズレン類の合成法を開発した(*Heterocycles*, **2022**, *in press*)。本研究で合成したインドロアズレン類の生物活性および光学特性について現在、検討中である。

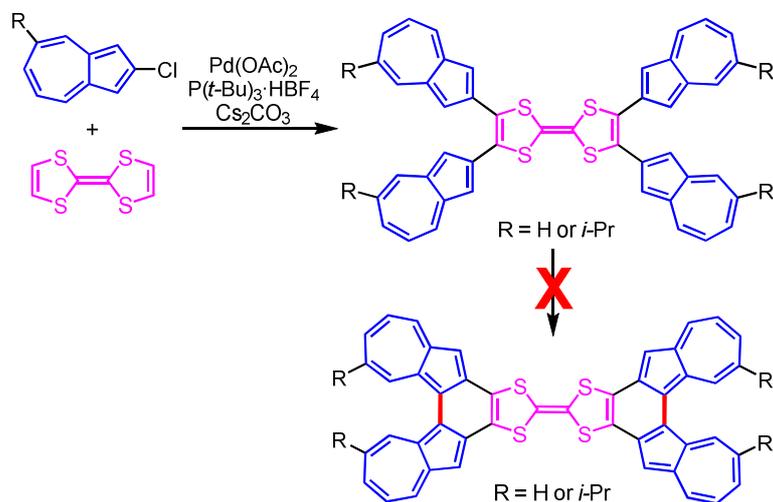


縮環アズレンのひとつであるベンゾ[*a*]アズレン類は古くから知られていたが、その合成は多段階を要し、低収率であることや、合成の過程で爆発性の高い試薬を用いなければならず実用的ではなかった。本研究では、4-tert-ブチルシクロヘキサノンとピロリジンから調製したエナミンと 2H-cyclohepta[b]furan-2-ones の反応を起点とし、4 段階でベンゾ[*a*]アズレンを高収率で得ることができた。本手法は生成物の収率の観点では、これまで報告されているベンゾ[*a*]アズレンの合成法の中で最も優れた方法である。またホルミル基を有するベンゾ[*a*]アズレン誘導体について、マロン酸ジメチルとの Knoevenagel 縮合、およびプレンステッド酸を介した分子内環化反応を経てシクロヘプト[*a*]アセナフチレン-3-オン誘導体への変換できることも明らかにした。NMR 研究、NICS 計算、および単結晶 X 線構造解析により、ベンゾ[*a*]アズレン誘導体の結合交代を含む構造的特徴を明らかにした。ベンゾ[*a*]アズレン誘導体の光学および電気化学的性質を、

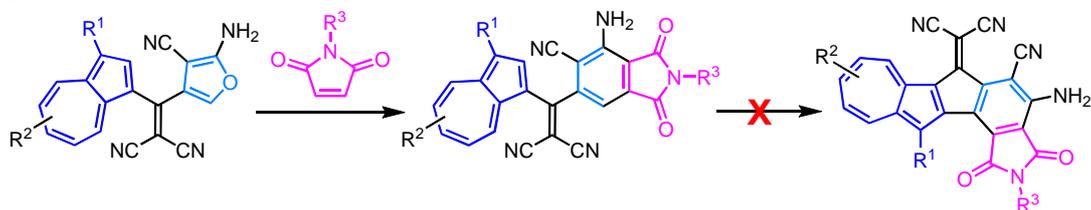
UV/Vis、蛍光分光、ボルタンメトリー実験により評価した結果、いくつかのベンゾ[a]アズレン誘導体は酸性媒体中で顕著な発光を示すことを見出した。また、電子吸引基を有するベンゾ[a]アズレン誘導体ならびにシクロヘプタ[a]アセナフチレン-3-オン誘導体は、電気化学的酸化還元条件下において可逆性の高いエレクトロクロミズムを示すことが明らかになった (*J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 5827–5845)。



2-クロロアズレン類とテトラチアフルバレン (TTF) とのパラジウム触媒による直接的アリール化反応により、4つの2-アズレニル基を有するTTF誘導体を合成した。これらの化合物の光物性を紫外可視分光法および理論計算によって評価した。また、ボルタンメトリー実験により酸化還元挙動について検討を行った結果、多段階の電気化学的酸化還元特性を示すことが明らかとなった。さらに種々の酸化剤を用いて、これらのアズレン置換TTF誘導体の酸化的分子内環化についても検討したが、酸化剤との電荷移動錯体が生成し、目的とする閉環体は得ることができなかった (*J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1657–1665)。現在、この閉環反応について更なる検討を行っている。



アズレン環と交差共役したフタルイミド類がジシアノビニル基によって交差共役した分子の合成と分子内環化について検討を行った。2-アミノフラン誘導体と複数のマレイミドとのDiels-Alder反応を行ったところ当初予測した[4 + 2]環化付加体は生成せず、さらに酸化反応が進行したフタルイミド類が得られることが明らかとなった。単結晶X線解析、紫外・可視・蛍光スペクトル、分光電気化学・ボルタンメトリー実験、理論計算により、新規フタルイミド誘導体の構造、光学特性、電気化学特性を明らかにした。その結果、アズレン環上の置換基が分子の光学および電気化学的性質に大きな影響を与えることが示された (*Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 2274–2282)。また、フタルイミド類の分子内環化反応により縮環アズレン類への変換を試みたが、目的とする閉環体は得ることができなかった。現在、この閉環反応について更なる検討を行っている。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計33件（うち査読付論文 33件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Shoji Taku, Miura Kota, Ariga Yukino, Yamazaki Akari, Ito Shunji, Yasunami Masafumi	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of thiophene-fused heptalenes by cycloaddition of azulenothiophenes with dimethyl acetylenedicarboxylate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12477
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-69425-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shoji Taku, Okujima Tetsuo, Ito Shunji	4. 巻 21
2. 論文標題 Development of Heterocycle-Substituted and Fused Azulenes in the Last Decade (2010-2020)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 7087 ~ 7087
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms21197087	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shoji Taku, Ariga Yukino, Yamazaki Akari, Uda Mayumi, Nagasawa Takuya, Ito Shunji	4. 巻 94
2. 論文標題 Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties of 1-, 2-, and 6-(2-Benzofuryl)azulenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1000 ~ 1009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shoji Taku, Yamazaki Akari, Ariga Yukino, Uda Mayumi, Ando Daichi, Sasahara Nichika, Kai Naohito, Ito Shunji	4. 巻 86
2. 論文標題 Azulene Substituted Donor Acceptor Polymethines and 1,6' Bi , 1,6 ;3,6 Ter , and Quinqueazulenes via Zincke Salts: Synthesis, and Structural, Optical, and Electrochemical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202100174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoji Taku, Miura Kota, Ohta Akira, Sekiguchi Ryuta, Ito Shunji, Endo Yuya, Nagahata Tatsuki, Mori Shigeki, Okujima Tetsuo	4. 巻 6
2. 論文標題 Synthesis of azuleno[2,1-b]thiophenes by cycloaddition of azulenylalkynes with elemental sulfur and their structural, optical and electrochemical properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 2801 ~ 2811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9qo00593e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoji Taku, Takagaki Sho, Ariga Yukino, Yamazaki Akari, Takeuchi Mutsumi, Ohta Akira, Sekiguchi Ryuta, Mori Shigeki, Okujima Tetsuo, Ito Shunji	4. 巻 26
2. 論文標題 Molecular Transformation to Pyrroles, Pentafulvenes, and Pyrrolopyridines by [2+2] Cycloaddition of Propargylamines with Tetracyanoethylene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 1931 ~ 1935
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904926	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoji Taku, Sugiyama Shuhei, Kobayashi Yoshiaki, Yamazaki Akari, Ariga Yukino, Katoh Ryuzi, Wakui Hiroki, Yasunami Masafumi, Ito Shunji	4. 巻 56
2. 論文標題 Direct synthesis of 2-arylazulenes by [8+2] cycloaddition of 2H-cyclohepta[b]furan-2-ones with silyl enol ethers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1485 ~ 1488
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC09376A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoji Taku, Iida Nanami, Yamazaki Akari, Ariga Yukino, Ohta Akira, Sekiguchi Ryuta, Nagahata Tatsuki, Nagasawa Takuya, Ito Shunji	4. 巻 18
2. 論文標題 Synthesis of phthalimides cross-conjugated with an azulene ring, and their structural, optical and electrochemical properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 2274 ~ 2282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D00B00164C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Shuhei Sugiyama, Mutsumi Takeuchi, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tomoaki Yatsu, Tetsuo Okujima, and Masafumi Yasunami	4. 巻 84
2. 論文標題 Synthesis of 6-Amino- and 6-Arylazoazulenes via Nucleophilic Aromatic Substitution and Their Reactivity and Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1257-1275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b02648	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Takanori Araki, Nanami Iida, Kota Miura, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, and Tetsuo Okujima	4. 巻 6
2. 論文標題 Synthesis of azulenophthalimides by phosphine-mediated annulation of 1,2-diformylazulenes with maleimides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 195-204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8Q001121D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chieko Kogawa, Asuka Fujiwara, Ryuta Sekiguchi, Taku Shoji, Jun Kawakami, Masaaki Okazaki, Shunji Ito*	4. 巻 74
2. 論文標題 Synthesis and photophysical properties of azuleno[1,2 :4,5]pyrrolo[2,1-b]quinazoline-6,14-diones: Azulene analogs of tryptanthrin	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 7018-7029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2018.10.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* and Shunji Ito	4. 巻 61
2. 論文標題 2,2'-Biazulene diimide-based conjugate polymers for high-performance field-effect transistors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 SCIENCE CHINA Chemistry	6. 最初と最後の頁 973-974
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11426-018-9323-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Kota Miura, Takanori Araki, Akifumi Maruyama, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, and Tetsuo Okujima	4. 巻 83
2. 論文標題 Synthesis of 2-Methyl-1-azulenyl Tetracyanobutadienes and Dicyanoquinodimethanes: Substituent Effect of 2-Methyl Moiety on Azulene Ring toward the Optical and Electrochemical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6690 - 6705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b01067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Shuhei Sugiyama, Kota Miura, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Shigeki Mori, and Tetsuo Okujima	4. 巻 97
2. 論文標題 Synthesis of 2-Amino-1-Cyanoazulenes: Substituent Effect on 2H-Cyclohepta[b]Furan-2-Ones Toward the Reaction with Malononitrile	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1068-1081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(T)89	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Takanori Araki, Nanami Iida, Yoshiaki Kobayashi, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, and Masafumi Yasunami	4. 巻 2018
2. 論文標題 Molecular Transformation of 2-Methylazulenes: An Efficient and Practical Synthesis of 2-Formyl- and 2-Ethynylazulenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1145-1157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201701746	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shunji Ito,* Ryuta Sekiguchi, Akira Mizushima, Kohei Kudo, Jun Kawakami, and Taku Shoji	4. 巻 part ii
2. 論文標題 Cyanine-cyanine hybrid structure as a stabilized polyelectrochromic system: synthesis, stabilities, and redox behavior of di(1-azulenyl)methylum units connected with electron-accepting -electron systems	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Archive for Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 145-169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.24820/ark.5550190.p010.163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Miwa Tanaka, Sho Takagaki, Kota Miura, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Shigeki Mori, and Tetsuo Okujima	4. 巻 16
2. 論文標題 Synthesis of Azulene-substituted Benzofurans and Isocoumarins via Intramolecular Cyclization of 1-Ethynylazulenes, and their Structural and Optical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 480-489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7OB02861J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji and Shunji Ito	4. 巻 126
2. 論文標題 The preparation and properties of heteroarylazulenes and hetero-fused azulenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advances in Heterocyclic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/bs.aihch.2018.02.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji, Takanori Araki, Nanami Iida, Yoshiaki Kobayashi, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, and Masafumi Yasunami	4. 巻 2018
2. 論文標題 Molecular Transformation of 2-Methylazulenes: An Efficient and Practical Synthesis of 2-Formyl- and 2-Ethynylazulenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1145-1157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201701746	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shunji Ito, Ryuta Sekiguchi, Akira Mizushima, Kohei Kudo, Jun Kawakami, and Taku Shoji	4. 巻 2018
2. 論文標題 Cyanine-cyanine hybrid structure as a stabilized polyelectrochromic system: synthesis, stabilities, and redox behavior of di(1-azulenyl)methylum units connected with electron-accepting -electron systems	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Archive for Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 145-169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.24820/ark.5550190.p010.163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji, Miwa Tanaka, Sho Takagaki, Kota Miura, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Shigeki Mori, and Tetsuo Okujima	4. 巻 16
2. 論文標題 Synthesis of Azulene-substituted Benzofurans and Isocoumarins via Intramolecular Cyclization of 1-Ethynylazulenes, and their Structural and Optical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 480-489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7OB02861J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji, and Shunji Ito	4. 巻 23
2. 論文標題 Azulene-based Donor-Acceptor Systems: Synthesis, Optical and Electrochemical Properties	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 16696-16709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201702806	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji, Sho Takagaki, Miwa Tanaka, Takanori Araki, Shuhei Sugiyama, Ryuta Sekiguchi, Akira Ohta, Shunji Ito, and Tetsuo Okujima	4. 巻 94
2. 論文標題 Synthesis of Azulene-Substituted Tetraarylpyrroles by Reaction of 1-Azulenyl Ketones with Benzoin and Ammonium Acetate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1870-1883
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-17-13781	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Shuhei Sugiyama, Takanori Araki, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, and Masafumi Yasunami	4. 巻 15
2. 論文標題 Synthesis of 2-amino- and 2-arylaazoazulenes via nucleophilic aromatic substitution of 2-chloroazulenes with amines and arylhydrazines	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 3917-3923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7OB00691H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Daichi Nagai, Miwa Tanaka, Takanori Araki, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Shigeki Mori, and Tetsuo Okujima	4. 巻 23
2. 論文標題 Synthesis of 2-Aminofurans by Sequential [2 + 2] Cycloaddition-Nucleophilic Addition of 2-Propyn-1-ols with Tetracyanoethylene and Amine-Induced Transformation into 6-Aminopentafulvenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 5126-5136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201700121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Takanori Araki, Shuhei Sugiyama, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, and Kozo Toyota	4. 巻 82
2. 論文標題 Synthesis of 2-Azulenyltetrathiafulvalenes by Palladium-catalyzed Direct Arylation of 2-Chloroazulenes with Tetrathiafulvalene and Their Optical and Electrochemical Properties	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1657 - 1665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.6b02818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Mitsuhiisa Maruyama, Akifumi Maruyama, Daichi Nagai, Miwa, Tanaka, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthesis and Electrochemical Properties of Azulene-Substituted Tetracyanobutadiene and Dicyanoquinodimethane Chromophores Connected with Naphthalene Cores	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 353-369
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-16-S(S)25	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 YAJIMA Satoshi, SHOJI Taku, TATSUMI Hirosuke	4. 巻 70
2. 論文標題 Ion Transfer Voltammetry of Azulene Sulfonates at a Liquid Liquid Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 529 ~ 533
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunseki.kagaku.70.529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taku Shoji,* Yukino Ariga, Shunji Ito, and Masafumi Yasunami	4. 巻 -
2. 論文標題 Azuleno[6,5-b]Indoles: Palladium-Catalyzed Oxidative Ring-Closing Reaction of 6-(Arylamino)Azulenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-21-S(R)5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoji Taku, Ito Shunji, Yasunami Masafumi	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis of Azulene Derivatives from 2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones as Starting Materials: Their Reactivity and Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 10686 ~ 10686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms221910686	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Fumiki, Nitta Saki, Shimizu Ryo, Shoji Taku, Tatsumi Hirotsuke, Jin Jiye	4. 巻 1191
2. 論文標題 Sensitive screening of methamphetamine stimulant using potential-modulated electrochemiluminescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 339229 ~ 339229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.aca.2021.339229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shoji Taku, Ando Daich, Yamazaki Akari, Ariga Yukino, Hamasaki Atom, Mori Shigeki, Okujima Tetsuo, Ito Shunji	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis of 8-Aryl-2-H-cyclohepta[b]furan-2-ones and Transformation into 4-Arylazulenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220076	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoji Taku, Yamazaki Akari, Katoh Ryuzi, Shimamura Konomi, Sakai Rina, Yasunami Masafumi, Okujima Tetsuo, Ito Shunji	4. 巻 87
2. 論文標題 Synthesis, Reactivity, and Properties of Benz[a]azulenes via the [8 + 2] Cycloaddition of 2-H-Cyclohepta[b]furan-2-ones with an Enamine	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5827 ~ 5845
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c00133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計34件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Taku Shoji, Takanori Araki, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of Azulenophthalimides and Their Structural, Optical and Electrochemical Properties
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds [ISNA-18] (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部幹弥、太田哲、庄子卓、関口龍太
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Thiophene-fused Tryptanthrin Congeners
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中澤悠平、鈴木紅音、太田哲、庄子卓、伊東俊司、関口龍太
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Novel Tryptanthrin Congeners Containing Azulene Skeleton
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 庄子卓、飯田七海、太田哲、関口龍太、伊東俊司
2. 発表標題 Synthesis of Azulene-substituted Phthalimides by [4 + 2] Cycloaddition of 2-Aminofurans with Maleimides
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taku Shoji, Shuhei Sugiyama, Hiroki Wakui, Ryuzi Kato, Masafumi Yasunami, Shunji Ito
2. 発表標題 Synthesis and Photophysical Properties of 2-Phenylazulenes
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 城島一暁、石野さくら、太田哲、庄子卓、関口龍太
2. 発表標題 Synthetic Study of Azulene-fused BODIPY
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 庄子卓、荒木貴訓、飯田七海、三浦孝太、太田哲、関口龍太、伊東俊司
2. 発表標題 アズレン縮環フタルイミドの合成と光学特性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦孝太、庄子卓、太田哲、関口龍太
2. 発表標題 アズレノペンタフルベン誘導体の合成と光学特性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中澤悠平、鈴木紅音、太田哲、庄子卓、伊東俊司、関口龍太
2. 発表標題 アズレン骨格を有する新規トリプタンスリン類縁体の合成と物性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 城島一暁、石野さくら、太田哲、庄子卓、関口龍太
2. 発表標題 アズレン縮環BODIPYの合成研究
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦孝太、庄子卓、太田哲、関口龍太
2. 発表標題 縮環アズレンを基盤としたスクアライン誘導体の合成と光学特性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦孝太、庄子卓、太田哲、関口龍太
2. 発表標題 硫黄とアズレニルアルキン類の環化付加反応によるアズレノ[2,1-b]チオフェン誘導体の合成とそれらの構造、光学及び分光学的性質
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田七海、庄子卓、太田哲、関口龍太
2. 発表標題 非対称な1,6'-ピアズレンおよび1,6':3,6''-テルアズレン誘導体の合成研究
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 庄子卓、飯田七海、太田哲、関口龍太
2. 発表標題 アズレン置換Zincke塩を経由した新規Donor-Acceptor型ポリメチン類の合成と反応性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有賀雪乃、庄子卓、太田哲、関口龍太
2. 発表標題 アズレノピリミドンおよびピリミジン類の合成研究
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山崎あかり、庄子卓、太田哲、関口龍太
2. 発表標題 ベンゾアズレン類の合成と光学特性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taku Shoji, Yukino Ariga, Akari Yamazaki
2. 発表標題 Reactivity of Azulenylpropargylamines with Tetracyanoethylene: Synthesis of Pyrroles, Pentafulvenes, and Pyrropridines via [2 + 2] Cycloaddition Reaction
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Akari Yamazaki, Taku Shoji
2. 発表標題 Synthesis and Photophysical Properties of Benzo and Naphthoazulenes
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yukino Ariga, Taku Shoji
2. 発表標題 ベンゾアズレン類の合成と光学特性
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshihiro Ogasawara, Takuya Nagasawa, Tomoaki Yatsu, Taku Shoji, Jun Kawakami, Shunji Ito
2. 発表標題 Effect on the 2-Heteroaryl Substituents as a Directing Group for the Palladium-catalyzed C-H Activation Arylation of Azulenes at the 1,3-Positions
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuya Nagasawa, Tomoaki Yatsu, Yoshihiro Ogasawara, Taku Shoji, Jun Kawakami, Shunji Ito
2. 発表標題 Palladium-catalyzed Selective Arylation of Azulenes at the 1,3-Positions based on the C-H Activation by Utilizing 2-Pyridyl Substituent as a Directing group
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石野さくら、太田哲、庄子卓、関口龍太
2. 発表標題 新規アズレノピロール誘導体の合成とその性質
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦孝太, 庄子卓, 太田哲, 関口龍太
2. 発表標題 アズレニルアルキンと硫黄との環化付加反応によるアズレノチオフェン類の合成とその反応性
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯田七海, 庄子卓, 太田哲, 関口龍太
2. 発表標題 2-アミノフラン類とマレイミドとのDiels-Alder反応によるアズレン置換フタルイミド類の合成研究
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉山周平, 小林善明, 庄子卓, 太田哲, 関口龍太
2. 発表標題 2H-cyclohepta[b]-furan-2-oneとシリルエノールエーテルとの[8 + 2]環化付加反応による2-アリアルアズレン類の合成研究
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高垣勝, 庄子卓, 太田哲, 関口龍太
2. 発表標題 アズレン置換プロパルギルアミン類とテトラシアノエチレンとの反応性
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taku Shoji, Miwa Tanaka, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima
2. 発表標題 Synthesis of Azulene-substituted Benzofurans and Isocoumarins by Intramolecular Cyclization of Azulenylalkynes
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taku Shoji, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima
2. 発表標題 Synthesis of 2-Amino-1-Cyanoazulenes by Reaction of 2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones with Malononitrile
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taku Shoji, Takanori Araki, Takanori Araki, Nanami Iida, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima
2. 発表標題 Synthesis of 2-Formylazulenes and Conversion to 2-Ethynylazulenes
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三浦孝太、庄子卓、太田哲、関口龍太
2. 発表標題 アリールエチニルアズレン類と硫黄との環化反応による新規アズレノチオフェン誘導体の合成研究
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 庄子卓、丸山晃史、荒木貴訓、太田哲、関口龍太、伊東俊司、奥島鉄雄
2. 発表標題 2-メチル-1-アズレニルテトラシアノブタジエンおよびジシアノキノジメタン類の合成と性質
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taku Shoji, Daichi Nagai, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima
2. 発表標題 Synthesis of azulene-substituted 6-aminopentaflvenes from 2-aminofurans
3. 学会等名 平成29年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Taku Shoji, Shuhei Sugiyama, Akira Ohta, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Masafumi Yasunami
2. 発表標題 Synthesis of amino and azuazulenes by SNAr reaction of haloazulenes
3. 学会等名 平成29年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 庄子 卓
2. 発表標題 アズレンを基盤とした共役 電子系化合物の合成
3. 学会等名 有機合成化学協会東海支部・若手研究者のためのセミナー（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Taku Shoji,* and Shunji Ito*	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 1-54
3. 書名 Advances in Heterocyclic Chemistry: The preparation and properties of heteroarylazulenes and hetero-fused azulenes	

〔産業財産権〕

〔その他〕

学術情報オンラインシステムSOAR  
<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gmShOakh.html>  
researchmap  
<https://researchmap.jp/shoji-azulene>  
Publons  
<https://publons.com/researcher/1690334/taku-shoji/>  
ORCID  
<https://orcid.org/0000-0001-8176-2389>  
学術情報オンラインシステムSOAR  
<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gmShOakh.html>  
researchmap  
<https://researchmap.jp/shoji-azulene>  
Publons  
<https://publons.com/researcher/1690334/taku-shoji/>  
ORCID  
<https://orcid.org/0000-0001-8176-2389>  
信州大学学術情報オンラインシステムSOAR  
<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gmShOakh.html>  
researchmap  
<https://researchmap.jp/shoji-azulene>  
Publons  
<https://publons.com/researcher/1690334/taku-shoji/>  
ORCID

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------