

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05505

研究課題名(和文)異なる置換基を有する多置換フルベンの合成とエレクトロクロミズム材料への応用

研究課題名(英文) Synthesis of multisubstituted fulvenes bearing different substituents and their application to electrochromic materials

研究代表者

木下 英典 (Kinoshita, Hidenori)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20550007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：(E)-6-アリール-1,3-ビスシリルフルベンや(E)-6-アリール-1,3-ビスシリルフルベンは、エレクトロクロミック特性を示し溶液状態で負電圧を印加すると発色することを見出した。これらのフルベンのアリール基を種々代えたところ、正負両電圧印加時にそれぞれ異なった色に発色することもわかった。このことからアリール置換基が物性に大きく影響することがわかった。そこで3-位のシリル基もアリール基に変換できれば、新たな物性を示す材料が合成できると考えフルベンの1,3,6-位に異なるアリール基を導入する方法を探索し、実際に異なった3種類のアリール基を有するトリアリールフルベンの選択的合成法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来法では、同じ置換基が1,3,6-位や1,3-位に置換したフルベンは合成できたが、1,3,6-位に全て異なるアリール基が置換したフルベンを位置選択的に合成することは不可能であった。今回我々が開発した合成法では、3つの異なるアリール基を1,3,6-位に位置選択的に導入したフルベンを効率的に合成することができる。フルベンは特異な物性を有することから有機分子材料として研究されてきたが、合成的な制約から網羅的な物性評価が行えなかった。したがって、今回我々が開発した合成手法によりこれまで入手不可能であったフルベンも入手でき、エレクトロクロミズムを含むフルベンの物性研究を大きく前進させると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We disclosed intriguing electrochromic properties of (E)-6-aryl-1,3-bissilylfulvenes and (E)-1,6-diaryl-3-silylfulvenes. The electrolyte solutions (0.1 M n-Bu₄NC₁₀4 in acetonitrile or dichloromethane) of some (E)-6-aryl-1,3-bissilylfulvenes and (E)-1,6-diaryl-3-silylfulvenes showed notable color changes when superimposed negative voltages were applied to the solutions. Investigation of the substituents at positions 1 and 6 revealed that the solution of the fulvenes exhibited chromic changes under both applied superimposed negative and positive voltages and exhibited multicolor electrochromism. Based on those observations, the aryl groups on the fulvenes played important roles of their electrochromism. Therefore, we developed a synthetic methodology for preparing (E)-1,3,6-triarylfulvenes bearing three different aryl groups to generate fulvenes exhibiting new electrochromic properties.

研究分野：有機合成化学

キーワード：多置換フルベン 1,3,6-トリアリールフルベン 位置選択的合成 エレクトロクロミズム (E)-6-アリール-1,3-ビスシリルフルベン (E)-6-アリール-1,3-ビスシリルフルベン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

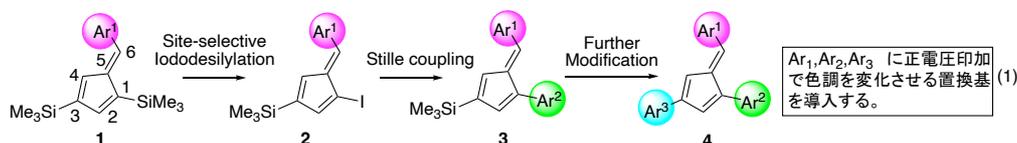
フルベンやその誘導体は、特異な物理的および化学的性質を有することから、生理活性物質の部分構造として、あるいは遷移金属錯体の配位子やセミコンダクター、太陽電池に使用される有機分子材料として利用されている。このようにフルベンは、有用な物性を有する物質であるが、その合成法は限定的であり、フルベン環炭素上に置換基を導入できないか、導入できるとしても同一の置換基に留まっておらず、異なる種類の置換基を導入したフルベンの合成例はほぼ報告がない。すなわち、現在機能性有機分子として利用されているフルベンは、置換基の多様性に欠けており、従ってその物性も限定的であると言える。置換基の種類や置換位置が、有機化合物の物性に大きく影響することを考えれば、多様な置換基を有するフルベンの効率的で選択的な合成法の確立は、合成的興味にとどまらず、有用有機化合物の創成という観点からも極めて重要かつ必要な課題である。

2. 研究の目的

本研究課題では、「異なる種類の置換基を有するフルベンの高効率で選択的な合成法の確立」を目的とする。また、独自に合成したフルベンが、負電圧の印加でエレクトロクロミック特性を示すことを見出した。そこで、「多様な置換基を有するフルベンを利用して正負両電圧範囲下で効率よくエレクトロクロミック特性を示すフルベンの創成」を目的とする。

エレクトロクロミズムを示す有機分子は、軽量薄型でコンパクトなディスプレイ開発に不可欠である。異なる種類の置換基、特に正負両電圧の印加時に変色する性質を示すようなフルベン類を調製できれば、現時点では実現できていない正電圧の印加による色調変化が実現でき、負電圧印加時/0V/正電圧印加時の3つの状態で三色の色調変化を示す有機分子材料を合成できる可能性がある。

そこで、負電圧の印加でエレクトロクロミック特性を示した (*E*)-1,3-ビスシリル-6-アリールフルベン **1** を元に分子変換を行い、多色変色する多置換フルベンの創成を目指す(式 1)。現在までに、フルベン **1** の1位のシリル基は選択的にヨウ素に変換でき、さらに Stille カップリングにより、アリール基を導入してフルベン **3** を合成できることを見出している(式 1)。したがって、本研究課題では、フルベン **3** のさらなる分子変換を行うことで「異なる置換基を複数有するフルベン **4** の高効率で選択的な合成法の確立」に挑戦し、多置換フルベンの合成法を確立する。また、上述のようなエレクトロクロミック特性をより効率よく発現し、しかも多色変色する多置換フルベン **3,4** の創成を目標とする(式 1)。さらに、**3** の分子変換により効率よく **4** が合成できないときは、別法の探索も行い **4** を合成し、当初の目的を達成する。



3. 研究の方法

研究開始時の予備的知見として、上記の式 1 に示すフルベン **1** とその誘導体であるフルベン **3** の合成法は確立しており[1]、合成したフルベン **1** のうちの1つが、負電圧印加時にエレクトロクロミック特性を示すことがわかった。

(1) 全電圧範囲でエレクトロクロミズムを示すフルベンの合成

そこでまず、① 我々が開発した合成法によりフルベン **1** のアリール置換基 Ar^1 に種々のアリール置換基を導入したフルベンを合成した。② 次に、それらのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行い、正負電圧印加時の酸化還元電位の有無を調査した。③ 分光電気化学的吸収スペクトル測定を行った。④ 得られた CV 測定と分光電気化学的吸収スペクトル測定の結果をもとにエレクトロクロミック特性を評価し、電圧をかけない時、負電圧を印加した時、そして正電圧を印加した時の3つの状態で溶液の色がそれぞれ変化するか調査した。⑤ 得られた知見により、さらにフルベン **1** と **3** のアリール置換基 Ar^1 と Ar^2 を変換することにより、目的のエレクトロクロミック特性を示すフルベンが合成できないか探索を行った。⑥ 測定成績が良かったフルベン類に関して、その耐久性を調査すべくエレクトロクロミックスイッチング測定を行った。

[CV 測定の方法 ②]

サイクリックボルタンモグラムは、ポテンシオスタットを使用し、ボルタンメトリーセルを用いて記録した。測定溶媒は、アセトニトリルあるいはジクロロメタン (0.2 ~ 0.4% メタノールで安定化) を使用し、電解質として 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄ を使用した。作用電極として炭素、対極として白金棒、参照電極として銀線/AgNO₃ を使用した 3 電極を使用した。走査速度は 100 mV/秒で行った。

[分光電気化学的吸収スペクトル測定の方法 ③]

分光電気化学的吸収スペクトルは、ポテンシオスタットを備えたマルチチャンネル分光計 UV/vis モードを用いて記録した。測定サンプルは、アセトニトリルまたはジクロロメタンに溶

解し、0.1 M の $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ を電解質として用い調整した。測定は、作用電極として白金メッシュ、対極として白金ロッド、参照電極として銀線/ AgNO_3 を備えた石英分光電気化学セル内で実施した。

[エレクトロクロミック特性の評価 ④]

フルベン類のエレクトロクロミック特性挙動は、作用極として白金メッシュ、対極として白金棒、参照電極として銀線/ AgNO_3 を備えた石英分光電気化学セル内で、ポテンシostatを使用して実施した。サンプルは、電解質として 0.1 M の $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ を用いて、アセトニトリルまたはジクロロメタンに溶解したものを使用した。走査速度は 100 mV/秒で行った。

[エレクトロクロミックスイッチング測定 ⑥]

エレクトロクロミックスイッチング測定は、作用電極として白金メッシュ、対極として白金ロッド、参照電極として銀線/ AgNO_3 を備えた石英分光電気化学セルを用い、ポテンシostatを使用して実施した。透過率は、マルチチャンネル分光計、UV/vis モードによって測定した。フルベン **1a** は、電解質として 0.1 M の $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ を含むアセトニトリルに溶解し、**1j** は、0.1 M の $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ を含むジクロロメタンに溶解したものを測定サンプルとした。両サンプルは、分析前に 10 分間窒素をバブリングすることにより脱気した。

(2) 1,3,6-位に異なる置換基を有するフルベンの合成

置換基の種類や置換位置が、有機化合物の物性に大きく影響するため、フルベンにさらにもう1つアリール置換基を有する 1,3,6-トリアリールフルベン **4** が合成できれば、さらなる物性、特にエレクトロクロミック特性を示すフルベンを創成することにつながると考え以下の検討を行った。

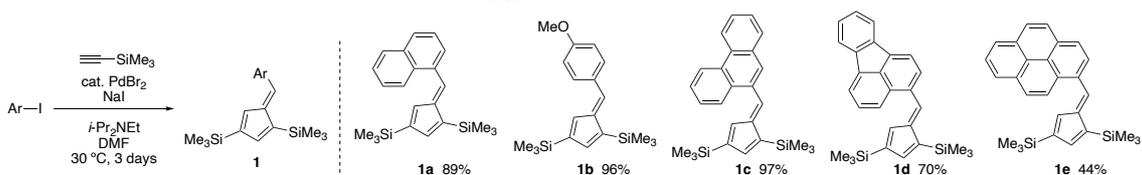
上記の式 1 に示すフルベン **3** から、3 位のシリル基の Ar^3 基への変換を試みたが、不可能であることが明らかとなった。そこで、別法を探索し、1,3,6-位にそれぞれ異なったアリール基 (Ar) を位置選択的に導入したフルベンの合成を開発するべく、出発物質から反応条件に至るまで新たに探索を行い、目的とする 1,3,6-トリアリールフルベン **4** の合成を行った。具体的には、パラジウム (Pd) 触媒存在下、(1*E*,3*Z*)-1,4-ジアリール-1-ブromo-1,3-ブタジエンとシリルアセチレンを反応させることにより、3,6-ジアリール-1-シリルフルベンを合成し、1-位のシリル基をアリール基に変換することにより、目的の 1,3,6-トリアリールフルベン **4** が得られるのではないかと考え、Pd 源、添加剤、溶媒、反応条件、シリル基等の詳細な検討を行った。

4. 研究成果

(1) 全電圧範囲でエレクトロクロミズムを示すフルベンの合成

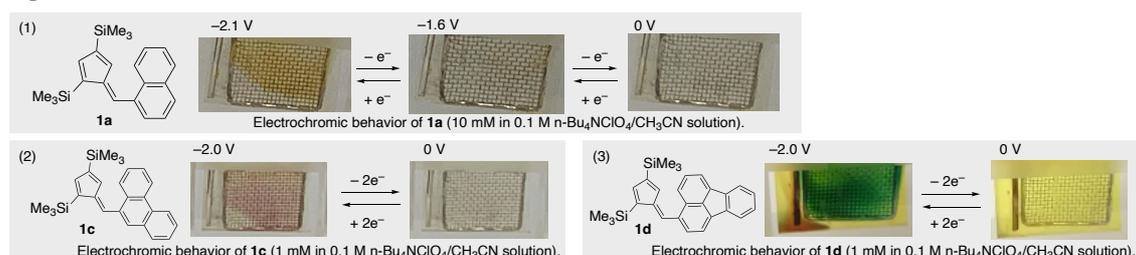
下の Scheme 1 に示すようにトリメチルシリルアセチレンと種々のヨウ化アリールから Pd 触媒存在下、ジメチルホルムアミド中で (*E*)-6-アリール-1,3-ビストリメチルシリルフルベン **1a** から **1e** を完全な立体および位置選択性で合成した。

Scheme 1. 6-アリールフルベン **1a–1e** の合成



まず、これらのフルベンについて CV 測定および分光電気化学的吸収スペクトル測定を行った。その結果、**1a**、**1c**、**1d** の 3 つのフルベンについて負電圧印加時にそれぞれ 2 つずつの顕著な還元電位の存在と分光電気化学的吸収スペクトル変化が観測された。そこでこれらの 3 つのフルベンについてエレクトロクロミック特性の評価を行った。その結果を Figure 1 に示した。

Figure 1. フルベン **1a**、**1c**、**1d** のエレクトロクロミズム

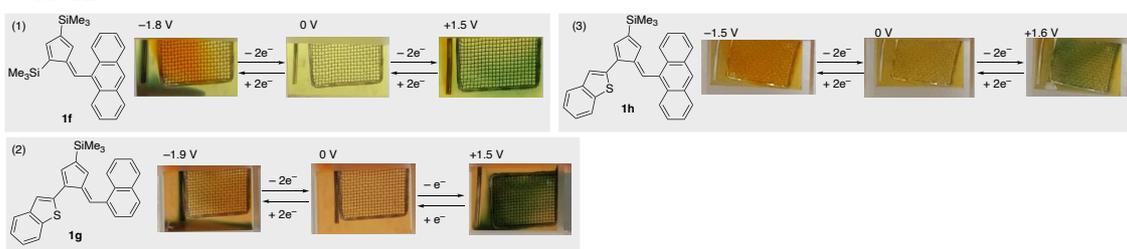


1a では、CV において -1.6V と -2.1V に明らかなピークが見られたが、分光電気化学的吸収スペクトル変化が見られたのは -2.1V の電圧を印加したときのみであった。その結果を反映するように **1a** のエレクトロクロミック挙動を観てみると、 -1.6V では溶液色の変化は観測されなかったが、 -2.1V で無色透明から黄色透明へと変色し、再び電圧の印加を止めると無色透明に

戻った [Figure 1(1)]. このことから、**1a** では、2 電子還元が進行した時に初めて溶液の発色が起こると考えられる。同様に **1c**、**1d** のエレクトロクロミズムも 2 電子還元が進行したと思われる印加電圧で溶液の色が、それぞれ無色透明からピンク色透明 [Figure 1(2)]、淡黄色透明から濃い緑色透明 [Figure 1(3)] に変化することが確認された。

しかし、これらのフルベンでは負電圧印加時にのみ溶液色が変色し、正電圧印加時では変化しないことが明らかとなった。正電圧印加時でも溶液の色に変化を起こすようなフルベンを調製できれば、負電圧印加時/0 V/正電圧印加時の 3 つの状態それぞれ 3 色の色を示すようになり、機能性材料として有用なものになるはずである。また、フルベンの 6-位の置換基が溶液色にかなり影響することも明らかとなった。そこで引き続き 6-位の置換基とフルベンの 1-位のシリル基をアリール基に変換し、さらなる優れた物性が発現しないか検討を行った。その結果、6-位に 9-アントラセニル基を導入した **1f**、及び 1-位に 2-ベンゾチオフェニル基を 6-位にアリール基を導入したフルベン **1g** と **1h** が負電圧印加時/0 V/正電圧印加時の 3 つの状態それぞれ 3 色の溶液色を示すことが明らかとなった (Figure 2)。**1f** における 6-位の 9-アントラセニル基および **1g** における 1-位の 2-ベンゾチオフェニル基は、負電圧印加時/正電圧印加時に溶液の色を変化させることがわかった [Figure 2(1),(2)]。これらの置換基は、負電圧印加時で還元され、正電圧印加時に酸化されることでそれぞれの電子状態が変化し、溶液色を変化させていると考えられる。さらに、6-位に 9-アントラセニル基、1-位に 2-ベンゾチオフェニル基を有するフルベン **1h** は、**1f** や **1g** に比べてより鮮やかに変色することがわかり、1,6-位のそれぞれの置換基がエレクトロクロミック特性に如実に影響をしていることがわかった。

Figure 2. 負電圧印加時/0 V/正電圧印加時の 3 つの状態それぞれ 3 色の溶液色を示すフルベン **1f-1h**

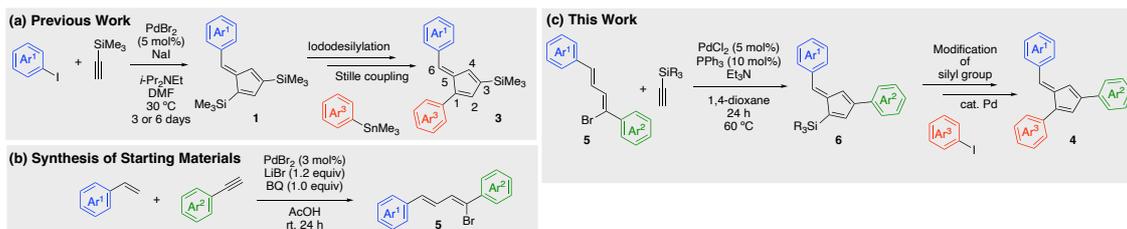


最後に、これらのフルベンのエレクトロクロミックデバイス化を指向した電圧のオン・オフに関する耐性評価を行った。その結果、フルベン **1a** に関しては、5 回の電圧オン・オフサイクル後に再現性が確認されなくなった。また、**1h** に関しても同様に観測を行ったところ、正電圧印加時では 3 回の電圧オン・オフサイクル後に、負電圧印加時では 1 回の電圧オン・オフ後に再現性がなくなり、エレクトロクロミック特性を再現できなくなった。これらのことから、1,3,6-位に置換基を有するフルベンは、それぞれの置換基により負電圧印加時/0 V/正電圧印加時に多様な溶液色を示すが、その耐性には改善の余地があることが示された [2]。

(2) 1,3,6-位に異なる置換基を有するフルベンの合成

上記の研究成果を受けて、より多様な分子物性発現や分子自体の頑健性を目指し、1,3,6-位に異なるアリール置換基を有するフルベンの位置選択的合成を検討することにした。これまでのところ、1,3,6-位に同一のアリール基を有するフルベンの合成法は確立されており、蛍光発光などの物性評価は行われているが、1,3,6-位に異なるアリール基を位置選択的に導入したフルベンの合成は達成されておらず、それ故 1,3,6-位に異なるアリール基を有するフルベンの物性評価もおこなわれていない。前報 [1] の合成法では、1,6-位にそれぞれアリール置換基を導入できるが、3-位のシリル基はアリール基はおろかプロトン脱シリル化も不可能であった (Scheme 2a)。

Scheme 2. 前報の方法と 1,3,6-位に異なるアリール置換基を位置選択的に導入したフルベンの合成計画

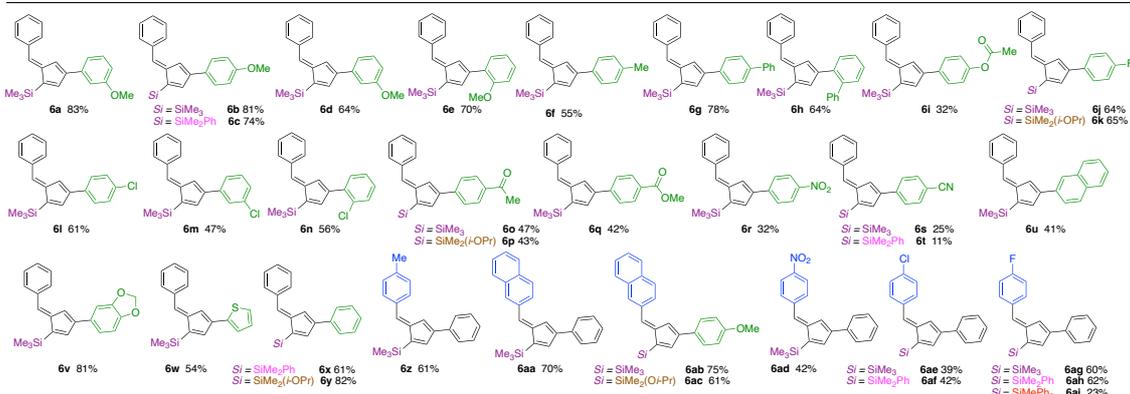


そこで Scheme 2b に示すように、既知法 [3] の改良方により(1*E*,3*Z*)-1,4-ジアリール-1-ブロモ-1,3-ブタジエン **5** を位置及び立体選択的に合成できることが明らかとなったため、Pd 触媒存在下、シリルアセチレンと **5** の反応条件を検討することで 3,6-ジアリール-1-シリルフルベン **6** が合成でき (Scheme 1c)、さらに得られた **6** を 1,3,6-位に異なるアリール置換基を有するフルベン

4へ誘導するべく検討を行った (Scheme 1c)。

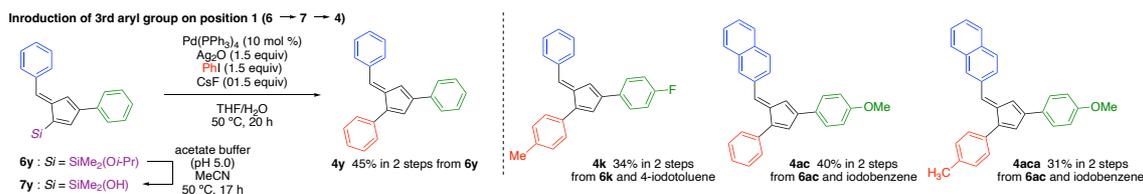
その結果、Pd触媒として PdCl₂ 5 mol% と PPh₃ を配位子として用い、トリエチルアミン存在下 1,4-ジオキサン中 60°C で 24 時間反応させることにより種々の Ar¹ や Ar² およびシリル基を有する (*E*)-3,6-ジアリール-1-シリルフルベン **6** が高収率で合成できることがわかった (Figure 3)。

Figure 3. (*E*)-3,6-ジアリール-1-シリルフルベン **6** の合成結果



続いて、フルベンの 1-位のシリル基をアリール基に変換すべく検討を行ったところ、Me₃Si 基、PhMe₂Si 基、Ph₂MeSi 基では、変換が不可能であったが、1-位に (*i*-PrO)Me₂Si 基を有するフルベンでは、Scheme 3 に示すように 2 段階反応ではあるが、異なるアリール基を良好な収率で導入できることがわかった。具体的には、まず (*i*-PrO)Me₂Si 基を (HO)Me₂Si 基に変換し、反応混合物を精製することなくそのまま Pd(PPh₃)₄ と Ag₂O および CsF 存在下、THF/H₂O 中 50°C で 20 時間反応させることにより、1,3,6-位に異なるアリール基を有するフルベンの合成を達成した [4]。

Scheme 3. 1,3,6-位に異なるアリール基を有するフルベンの合成



現在、さまざまなアリール基を 1,3,6-位に有するフルベンの合成を行い、本反応の適用限界を調査している。また、得られた 1,3,6-トリアリールフルベンのエレクトロクロミック特性を調査する計画である。

(3)まとめ

以上我々は、当初の計画通り全電圧範囲でエレクトロクロミック特性を示すフルベンの創成に成功した。また、これまで未開拓であった 1,3,6-位に異なるアリール基を有するフルベンの位置および立体選択的合成に成功した。特に 1,3,6-位に異なるアリール基を有するフルベンの物性は、現在のところ研究が行われておらず、新たな分子物性が発見される可能性がある。また、フルベンは、医薬品から遷移金属の配位子として広範な用途に利用されており、これらの用途にも新たな進展をもたらす可能性も大いにあるため、我々の開発した 1,3,6-位に異なるアリール基を有するフルベンの合成法は、有機合成化学の分野にとどまらず材料化学の分野にも大いに貢献すると考えられる。

引用文献

- [1] Palladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Synthesis of (*E*)-1,3-Bissilyl-6-arylfulvenes from Aryl Iodides and Silylacetylenes, S. Suzuki, H. Kinoshita,* and K. Miura* *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1612-1616.
- [2] Electrochemical Properties, and Electrochromism of 6-Aryl-1,3-bis(trimethylsilyl)fulvenes and Their Derivatives, R. Tatemura, M. Yasutake, H. Kinoshita,* and K. Miura, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*(1), 172-183.
- [3] Catalytic codimerization of styrene and various acetylenic compounds to 1,3-dienes using palladium halide- lithium halide system. K. Kaneda, T. Uchiyama, H. Kobayashi, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2005-2008.
- [4] Palladium-Catalyzed Synthesis of 3,6-Diaryl-1-silylfulvenes: A Promising Entry for Preparing 1,3,6-Triarylfulvenes Bearing Three Different Aryl Groups, H. Ohki, H. Kinoshita,* and K. Miura, *Org. Lett.* **2023**, *25*(8), 1331-1335.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryota Tatemura, Mikio Yasutake, Hidenori Kinoshita*, Katsukiyo Miura	4. 巻 87
2. 論文標題 Electrochemical Properties and Electrochromism of 6-Aryl-1,3-bis(trimethylsilyl)fulvenes and Their Derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 172~183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c02133	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 Ohki Hayato, Kinoshita Hidenori*, Miura Katsukiyo	4. 巻 25
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Synthesis of 3,6-Diaryl-1-silylfulvenes: A Promising Entry for Preparing 1,3,6-Triarylfulvenes Bearing Three Different Aryl Groups	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1331 ~ 1335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.3c00340	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大木逸音、木下英典、三浦勝清
2. 発表標題 パラジウム触媒を用いる置換フルベンの位置選択的合成
3. 学会等名 日本化学会 第102回 春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 立村亮太、木下英典、三浦勝清
2. 発表標題 多置換フルベンの合成とエレクトロクロミック特性
3. 学会等名 第10回 CSJ 化学フェスタ
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------