

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850007

研究課題名（和文） 多段階酸化還元系を利用した有機エレクトロクロミズム系の構築

研究課題名（英文） Construction of organic electrochromic materials composed by multiple redox system

研究代表者

庄子 卓 (SHOJI TAKU)

信州大学・理学部・助教

研究者番号：60581014

研究成果の概要（和文）：酸化還元活性な  $\pi$  電子系化合物に、更に酸化還元活性な発色団であるアズレン、2H-シクロヘプタ[b]フラン-2-オン、フェロセンを複数個配置した新規な酸化還元活性システムの構築を行い、電気化学的な酸化還元反応により多段階に色調が変化する機能性色素の構築に成功した。

研究成果の概要（英文）：The redox active novel  $\pi$ -electron systems substituted by azulene, 2H-cycloheptabfuran-2-one and ferrocene were prepared. The electronic property novel  $\pi$ -electron systems of was examined by UV/Vis spectroscopy and theoretical calculations. Electrochromic property of novel  $\pi$ -electron systems was investigated by UV/Vis spectroscopy under electrochemical reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,240,000	372,000	1,612,000
2011 年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,390,000	717,000	3,107,000

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード： $\pi$  電子系化合物, アズレン, フェロセン, カルボカチオン, ドナー・アクセプターシステム, エレクトロクロミズム, 環化付加反応, クロスカップリング反応

## 1. 研究開始当初の背景

我々は、これまでアズレン環の酸化還元活性と荷電状態における色調の大きな変化を利用した多段階酸化還元系の構築と有機エレクトロクロミズム材料への応用を目指して検討を行ってきた。アズレン環は極めて高い荷電状態の安定化効果が期待されたものの、これまで合成を検討してきた分子においては、生成するラジカルイオン状態の安定性に問題が残り、電気化学的な還元条件下においては色調の変化を示すものの実用的な耐久性の実現には可逆性の点で課

題が残っていた。そこで、これまでの研究で得られた知見をもとに、発色団としてアズレン、2H-シクロヘプタ[b]フラン-2-オン、フェロセン、アニオン状態の安定化を担う置換基として強力な電子求引基を有する分子を合成することで、酸化還元に対して安定な有機エレクトロクロミズム分子の構築が可能であるという考えに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、電子求引性の  $\pi$  電子系ユニットに、酸化還元活性な発色団であるアズ

レン、2*H*-シクロヘプタ[b]フラン-2-オン、そしてフェロセンを複数個配置した新規な酸化還元活性システムの構築を行い、電気化学的な酸化還元反応により多段階に色調が変化する機能性色素の開発を行い、実用的な耐久性を有する有機エレクトロクロミズム材料への展開を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、実用的な耐久性を有する有機エレクトロクロミズム材料への展開を目指し、(1)アズレン、2*H*-シクロヘプタ[b]フラン-2-オン、そしてフェロセンを有するドナー・アクセプター型分子の合成、(2)合成した分子の電気化学・分光学的性質の解明、TD-DFT法による吸収スペクトルの帰属を検討した。

### 4. 研究成果

アズレンの1位の高い電子供与性とテトラシアノブタジエン(TCBD)の電子求引性を利用して、Figure 1に示した分子をはじめとするドナー・アクセプター型の分子を設計し、電気化学的酸化還元的性質の解明およびエレクトロクロミズムの評価を行った。合成は1-ヨードアズレンと対応するアセチレンとの菌頭反応と、それに続くアセチレン部とテトラシアノエチレン(TCNE)との[2+2]環化付加反応によって合成した。これらの分子についてサイクリックボルタンメトリー法によって電気化学的性質を検討した結果、分子内に複数個のTCBDユニットが存在した場合においても可逆な2波の還元波のみが観測されたことから、分子内のTCBDユニット間の相互作用は比較的小さいことが明らかになった。また、電解紫外可視吸収スペクトルの測定において、Ar部がチオフェン環の分子についてはアニオン状態の安定性に基づく可逆、且つ色調の変化の顕著なエレクトロクロミズムが観測された(発表論文③)。

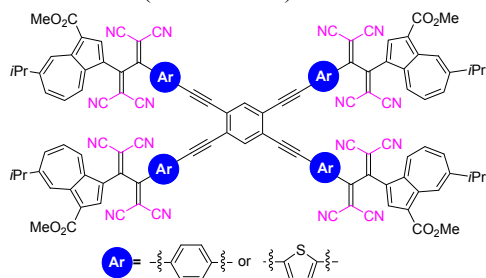


Figure 1.

アズレン環と同様に高い電子供与性を有する2*H*-シクロヘプタ[b]フラン-2-オンをTCBDおよびジシアノキノジメタン(DCNQ)ユニットに連結することによって新規なドナー・アクセプター型分子の合成および性質の解明を行った。合成はアリールエ

チニル基の置換した2*H*-シクロヘプタ[b]フラン-2-オンとTCNE、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)との形式的な[2+2]環化付加反応を経て、Figure 2に示した新規なTCBD、DCNQ誘導体を合成した。これらの化合物がUV/VisスペクトルならびにTD-DFT法による計算によって分子内電荷移動吸収(ICT)を示すことを明らかにした。さらにサイクリックボルタンメトリー測定において、分子内のTCBD、DCNQユニット数に比例した電子数の移動を伴う可逆な還元波を示した。また、これらの化合物のエレクトロクロミズム挙動を検討した結果、電気化学的還元条件下で顕著な色調の変化を示すことを明らかにした(発表論文①、⑤、⑧、⑪)

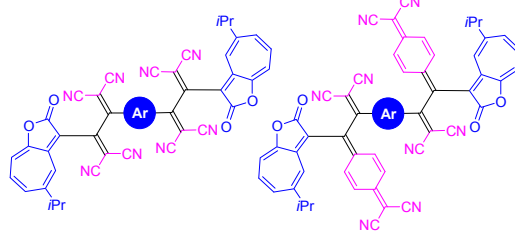


Figure 2.

アントラキノジメタンおよびフルオレン骨格を酸化還元的に活性な部分構造とし、さらに酸化還元活性なπ電子系置換基としてエチニルフェロセンを複数個配置した新規なエンジンシステムを、エチニルフェロセンと対応するジプロモエチレンとのパラジウム触媒を用いたアルキニル化反応によりワンポットで合成することに成功した(Figure 3)。またエンジンのアセチレン部位とテトラシアノエチレンとの反応を検討したところ、[2+2]環化付加が進行しテトラシアノブタジエンへ変換することに成功した。生成したエンジンおよびテトラシアノブタジエンは電気化学的酸化還元反応により顕著な色調の変化を示し、エレクトロクロミズム分子として機能することを明らかにした(発表論文⑩)。

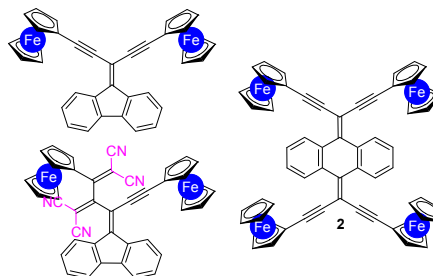


Figure 3.

これまで我々が実証してきたジ(アズレニル)メチルカチオンの高い安定性を利用して、エレクトロクロミズム分子へと展開した(Figure 4)。フェロセンおよびチオフェン環の結合したジ(アズレニル)メチルカチオ

ン種とチオフェン環を挟んだ安定ジカチオン種を合成することにより、ジカチオン種とモノカチオン種との詳細な比較を行うと共に、生成したジカチオン種が一段階二電子の電子移動により安定化されたエレクトロクロミズム系として機能することを明らかにした(発表論文⑫, ⑬)。

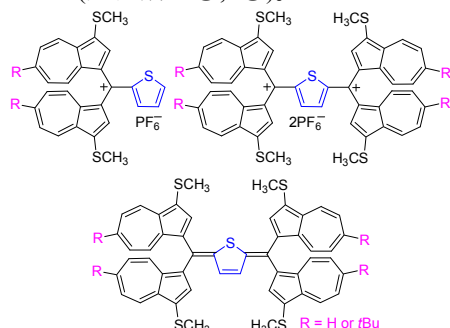


Figure 4.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① **Synthesis and Redox Behavior of Cyanovinyl-substituted 2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones**, Taku Shoji, Junya Higashi, Shunji Ito, Mitsunori Oda, Masafumi Yasunami, Noboru Morita, *Heterocycles*, **2012**, *accepted*. (査読有)
- ② **Facile Synthesis of 2,3-Disubstituted Pyrroles from 2-Substituted 1-Pyrrolines**, Yurie Fujiwara, Mitsunori Oda, Taku Shoji, Takako Abe, Shigeyasu Kuroda, *Heterocycles*, **2012**, *85*, 1187–1195. (査読有)
- ③ **Synthesis and Properties of Mono-, Bis-, Tris- and Tetrakis[1,1,4,4-tetracyano-2-(1-azulenyl)-1,3-butadien-3-yl] Chromophores Connected to a Benzene Ring by Phenylethynyl- and 2-Thienylethynyl Spacers**, Taku Shoji, Mitsuhisa Maruyama, Shunji Ito, Noboru Morita, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2012**, *accepted* (DOI: 10.1246/bcsj.20120037). (査読有)
- ④ **First synthesis of 1-(indol-2-yl)azulenes by the Vilsmeier-Haack type arylation with triflic anhydride as an activating reagent**, Taku Shoji, Yuta Inoue, Shunji Ito, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 1493–1496. (査読有)
- ⑤ **Synthesis of donor-acceptor chromophores by the [2+2] cycloaddition of arylethynyl-2H-cyclohepta[b]furan-2-ones with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane**, Taku Shoji, Junya Higashi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Masafumi Yasunami, Noboru Morita, **2012**, *10*, 2431–2438. (査読有)
- ⑥ **First Synthesis of 2-Heteroarylazulenes by the Electrophilic Substitution of Azulene with Triflate of N-Containing Heterocycles**, Taku Shoji, Yuta Inoue, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Noboru Morita, *Heterocycles*, **2012**, *85*, 35–41. (査読有)
- ⑦ **Recent Advances in the Development of Methods for the Preparation of Functionalized Azulenes for Electrochromic Applications**, Shunji Ito, Taku Shoji, Noboru Morita, *Synlett*, **2011**, *16*, 2279–2298. (査読有)
- ⑧ **The [2+2] Cycloaddition Reaction of Ethynylated 2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones with 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone**, Taku Shoji, Junya Higashi, Shunji Ito, Masafumi Yasunami, Noboru Morita, *Heterocycles*, **2011**, *83*, 2271–2274. (査読有)
- ⑨ **Synthesis of 1-Heteroaryl- and 1,3-Bis(heteroaryl)azulenes: Electrophilic Heteroarylation of Azulenes with the Triflate of N-Containing Heteroarenes**, Taku Shoji, Shunji Ito, Junya Higashi, Noboru Morita, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 5311–5322. (査読有)
- ⑩ **Synthesis and [2+2] Cycloaddition with Tetracyanoethylene of Ene-Diyne Scaffolds Bearing Ferrocenes at the Periphery**, Taku Shoji, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Noboru Morita, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 5134–5140. (査読有)
- ⑪ **Synthesis of Redox-Active, Intramolecular Charge-Transfer Chromophores by the [2+2] Cycloaddition of Ethynylated 2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones with Tetracyanoethylene**, T. Shoji, J. Higashi, S. Ito, T. Okujima, M. Yasunami, N. Morita, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 5116–5129. (査読有)

- ⑫ **Synthesis and Redox Behavior of Bis(3-methylthio-1-azulenyl)methyl Cations and Dications Connected by 2-Thienyl and 2,5-Thiophenediyl Spacers**, T. Shoji, J. Higashi, S. Ito, T. Okujima, N. Morita, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 584–592. (査読有)
- ⑬ **Synthesis, Properties, and Redox Behavior of Ferrocene-substituted Bis(3-methylthio-1-azulenyl)methyl cations**, T. Shoji, J. Higashi, S. Ito, N. Morita, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4886–4891. (査読有)
- ⑭ **Synthesis of 1-(pyridyl, quinolyl, and isoquinolyl)azulenes by Reissert-Henze type reaction**, T. Shoji, K. Okada, S. Ito, K. Toyota, N. Morita, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 5127–5130. (査読有)
- ⑮ **Synthesis of 5-Heteroaryl- and 5,7-Bis(heteroaryl)azulenes by Electrophilic Substitution of 1,3-Di-tert-Butylazulene with Triflates of N-Containing Heterocycles**, T. Shoji, S. Ito, K. Toyota, N. Morita, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 1059–1069. (査読有)

[学会発表] (計6件)

- ①  **$\pi$ 電子系コアに連結したアズレニルテトラシアノブタジエンの合成と性質**, 庄子卓, 丸山満久, 伊東俊司, 森田昇, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日(慶應義塾大学, 横浜).
- ② **1,3-ジアズレニルエチニルアズレンの合成と反応性**, 庄子卓, 丸山満久, 伊東俊司, 奥島鉄雄, 平成23年度化学系学協会東北大会, 2011年9月17日(東北大学, 仙台).
- ③ **求電子置換反応を経由した2-ヘテロアリールアズレン類の合成**, 庄子卓, 井上雄太, 伊東俊司, 奥島鉄雄, 平成23年度化学系学協会東北大会, 2011年9月17日(東北大学, 仙台).
- ④  **$\pi$ 電子系コアに連結した2H-シクロヘプタ[b]フラン-2-オンクロモフォアの合成と酸化還元的挙動**, 庄子卓, 東隼也, 伊東俊司, 奥島鉄雄, 安並正文, 豊田耕三, 森田昇, 第40回複素環化学討論会, 2010年10月14日(仙台市民会館, 仙台).

⑤ **非対称なジアズレニルアセチレン誘導体の合成と酸化還元的挙動**, 庄子卓, 伊東俊司, 豊田耕三, 森田昇, 平成22年度化学系学協会東北大会, 2010年9月25日(岩手大学, 盛岡).

⑥ **アリールアミンに連結したアズレニルテトラシアノブタジエンクロモフォアの合成**, 庄子卓, 伊東俊司, 奥島鉄雄, 安並正文, 森田昇, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月9日(名古屋大学, 名古屋).

[その他]

ホームページ等

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gmShOak.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

庄子卓 (SHOJI TAKU)

信州大学・理学部・助教

研究者番号：60581014