

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810019

研究課題名(和文)有機クロミズム素子を目指した芳香環集合体の創出

研究課題名(英文) Construction of assembled aromatic ring systems aimed for the organic electrochromic materials

研究代表者

庄子 卓 (SHOJI, Taku)

信州大学・学術研究院理学系・助教

研究者番号：60581014

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)：安定化された有機エレクトロクロミズム系分子の構築を目指し、アルキンとテトラシアノエチレン、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンとの形式的[2+2]環化付加反応を利用することによってドナー・アクセプター型の新規な芳香環集合体の合成に成功した。これら新規芳香環集合体の分光学的性質・電気化学的性質等の物性評価について検討を行った結果、有機クロミズム素子としての機能が期待される結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Novel aromatic compounds based on donor-acceptor systems were prepared by the [2+2]cycloaddition-retroelectrocyclization sequence of alkyne derivatives with tetracyanoethylene and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane in good to excellent yield. Intramolecular CT absorption bands were found in UV/Vis spectra of the TCBD and DCNQ chromophores. Analyses by CV and DPV showed that the TCBD and DCNQ chromophores exhibited a reversible multi-stage reduction wave. TCBD and DCNQ derivatives exhibited significant color changes with high reversibility, attributable to the stabilization of anionic species during the electrochemical reaction.

研究分野：有機化学

キーワード：アズレン フェロセン アリールアミン 環化付加反応 ドナー・アクセプターシステム サイクリック  
クボルタンメトリー エレクトロクロミズム

### 1. 研究開始当初の背景

これまでに報告されてきた有機エレクトロクロミズム分子においては、電気化学的酸化還元反応により生成するラジカルイオン状態の安定性に問題が残り、電気化学的酸化還元条件下においては色調の変化を示すものの実用的には耐久性の点で大きな課題が残っている。各種芳香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、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研究を推進してきた結果、強力な電子求引性部位にテトラシアノブタジエンならびにジシアノキノジメタンを複数個配置した新規芳香環集合体を構築することで、大きな色調の変化を伴った多電子の酸化還元系として機能する新規有機エレクトロクロミズム分子が構築可能であるという着想に至った。

### 2. 研究の目的

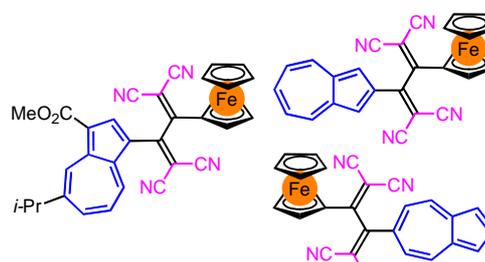
本研究では『酸化還元活性な芳香環集合体の特性を利用した有機エレクトロクロミズム分子の構築』を目的とし、電気化学的酸化還元条件下において多色間で色調の変化を示す高耐久性の酸化還元活性な芳香環集合体の構築を行い、電気化学的酸化還元反応により多色間で色調を変化する機能性色素の開発を行った。

### 3. 研究の方法

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的とし、様々なπ電子系分子にアズレニルテトラシアノブタジエン(AzTCBD)、フェロセニルテトラシアノブタジエン(FcTCBD)および類縁体であるジシアノキノジメタン(DCNQ)が複数個連結した新規な芳香環集合体を設計・合成し、それらの分光学的・電気化学的性質の解明、ならびに分光電気化学測定によるエレクトロクロミズム特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

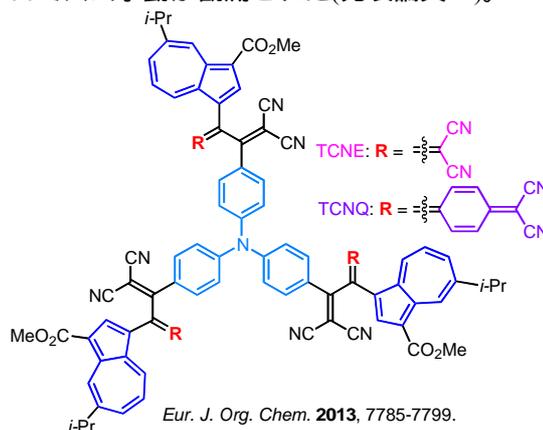
TCBD にアズレンとフェロセンの2つの芳香環を有するTCBDを合成し、その分光学的性質の解明とエレクトロクロミズム特性の評価を行った。エチニルフェロセンと1-,2-,6-ハロアズレン類との菌頭反応によりフェロセニルエチニルアズレンを合成した。さらに、これらのアルキン類とテトラシアノエチレン(TCNE)との反応によってFigure 1に示したTCBD誘導体を高い収率で得ることに成功した。これらのTCBD誘導体は、サイクリックボルタンメトリー法によりフェロセンに由来する1波の酸化波とTCBDユニットに由来する2波の還元波が観測され、さらに電気化学的還元条件下において顕著な色調変化を示した(発表論文)。



Chem. Eur. J. 2013, 19, 5721-5730.

Figure 1.

分子内にアズレンとアリールアミン類の2つの電子供与性置換基を有するAzTCBDおよびAzDCNQを合成し、そのエレクトロクロミズム特性の評価を行った。合成はヨードアリールアミン類と対応する1-エチニルアズレン類との菌頭反応と、それに続くアセチレン部とTCNE、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)との形式的[2+2]環化付加反応によって達成した(Figure 2)。これらのAzTCBD、AzDCNQがUV/Visスペクトルならびに時間依存密度汎関数法(TD-DFT)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。また、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をした結果、分子内のAzTCBD、AzDCNQユニットの増加に伴い第一還元電位の低電位シフトが観測されたことから、アリールアミン類のπ共役を介した分子内のAzTCBD、AzDCNQユニット間の電気化学的相互作用が存在することが明らかになった。また分光電気化学測定において、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挙動が観測された(発表論文)。



Eur. J. Org. Chem. 2013, 7785-7799.

Figure 2.

分子内に2種類のアズレン環を有する新規なAzTCBDおよびAzDCNQ誘導体を合成し、それらの分光学的・電気化学的性質の解明を行った(Figure 3)。AzTCBDおよびAzDCNQ誘導体はジアズレニルアセチレンおよびジ(アズレニルエチニル)アズレンをそれぞれ合成した後、TCNQおよびTCNEとの形式的[2+2]環化付加反応によって得た。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、分子内の AzTCBD、AzDCNQ ユニットの第一還元電位は、アズレン環の置換位置に大きく依存していることが明らかとなった。また分光電気化学測定においては、2つの1-アズレニル基が置換した TCBD、DCNQ においては可逆的なエレクトロクロミズム挙動が観測されなかったが、2-アズレニル基、6-アズレニル基が置換した誘導体については可逆的、且つ色調の変化の顕著なエレクトロクロミズム挙動を示すということを明らかにした(発表論文, )。

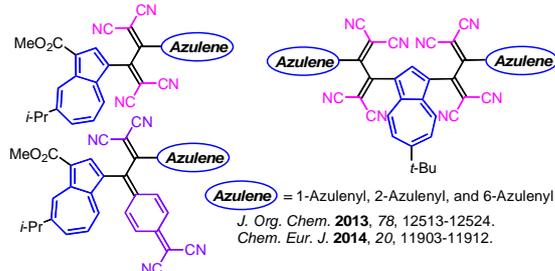


Figure 3.

アズレン環と同様に高い電子供与性を有するフェロセンを TCBD 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フェロセン誘導体と TCNE との形式的[2+2]環化付加反応を経て、Figure 4 に示した新規な FcTCBD 誘導体を合成した。これらの化合物が紫外可視吸光度法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 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, )。

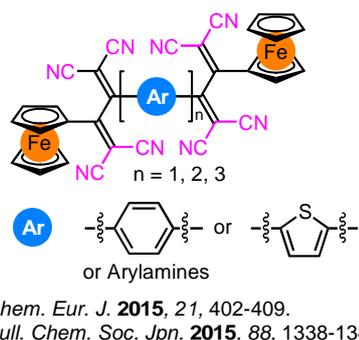


Figure 4.

Figure 5,6 に示した  $\pi$  電子系が拡張した新規 AzTCBD 誘導体を合成し、それらの分光学的・電気化学的性質を計算化学を交えて検討を行った。Figure 5 の AzTCBD 誘導体はサイクリックボルタンメトリー測定において多

段階の酸化還元波が観測され、Ar 基を介した TCBD 間の電気化学的相互作用が示唆された。一方、Figure 6 の AzTCBD 誘導体は置換基 R に依存した第一還元電位を示したが、多段階の酸化還元波は観測されなかったため、中央のベンゼン環を介した TCBD 間の電気化学的相互作用は小さいことが明らかとなった(発表論文, )。

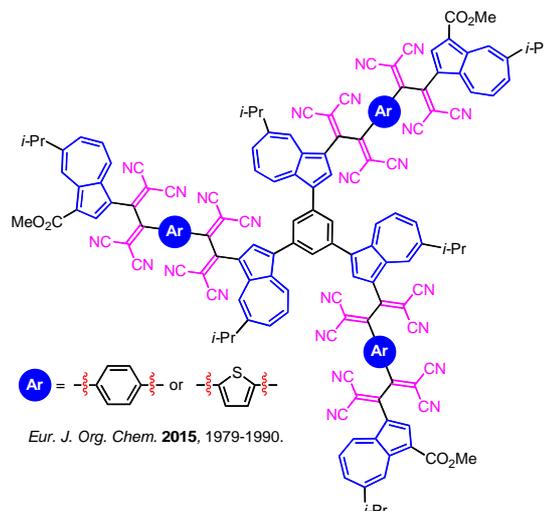


Figure 5.

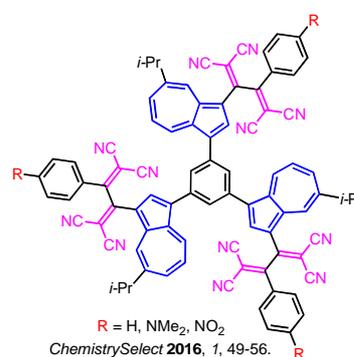


Figure 6.

## 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 18 件)

**Synthesis of 1,2'-Biazulenes by Palladium-Catalyzed Unusual Homo-coupling Reaction of 1-Haloazulenes in the Presence of Ferrocene**, Taku Shoji,\* Kanami Miyashita, Takanori Araki, Miwa Tanaka, Akifumi Maruyama, Ryuta Sekiguchi, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, *SYNTHESIS*, **2016**, in press (DOI: 10.1055/s-0035-1561418). (査読有)

**Synthesis and Properties of (3-Phenyl-1-azulenyl)tetracyanobetiadienes and Tris(aryltetracyanobetiadiene)s Connected with**

**1,3,5-Tri(1-azulenyl)benzene Core**, Taku Shoji.\* Akifumi Maruyama, Miwa Tanaka, Daichi Nagai, Erika Shimomura, Kunihide Fujimori, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Kozo Toyota, Masafumi Yasunami, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 49–56. (査読有)

**Synthesis of 2- and 6-thienylazulenes by palladium-catalyzed direct arylation of 2- and 6-haloazulenes with thiophene derivatives**, Taku Shoji.\* Akifumi Maruyama, Takanori Araki, Shunji Ito and Tetsuo Okujima, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 10191–10197. (査読有)

**Synthesis, Properties and Redox Behavior of Ferrocenyl-1,1,4,4-tetracyano-1,3-butadienes Connected by Arylamine and Azobenzene Spacers**, Taku Shoji.\* Natsumi Kamata, Akifumi Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1338–1346. (査読有)

**Synthesis, Properties and Redox Behavior of Tris[1-azulenyltetracyanobutadiene and 1-azulenylbis(tetracyanobutadiene)s] Connected with 1,3,5-Tri(1-azulenyl)benzene Core**, Taku Shoji.\* Akifumi Maruyama, Erika Shimomura, Daichi Nagai, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, and Kozo Toyota, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1979–1990. (査読有)

**Synthesis of 2,6-Diaminoazulenes by the S<sub>N</sub>Ar Reaction with Cyclic Amines**, Taku Shoji.\* Yuki Fujiwara, Akifumi Maruyama, Mitsuhisa Maruyama, Shunji Ito, Masafumi Yasunami, Ryuji Yokoyama, Noboru Morita, *Heterocycles*, **2015**, *90*, 85–88. (査読有)

**Synthesis, Properties and Redox Behavior of 1,1,4,4-Tetracyano-2-ferrocenyl-1,3-butadienes Connected by Aryl, Biaryl and Teraryl Spacers**, Taku Shoji.\* Akifumi Maruyama, Chisa Yaku, Natsumi Kamata, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Kozo Toyota, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 402–409. (査読有)

**Synthesis of 2-Aryl- and 6-Heteroaryl-1,3-di(4-pyridyl)azulenes by Katritzky's Pyridylation of 2-Aryl- and 6-Heteroarylazulenes**, Taku Shoji.\* Akifumi Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Masafumi Yasunami, Junya Higashi, and Noboru Morita, *Heterocycles*, **2014**, *89*, 2588–2603. (査読有)

**Synthesis of 1,3-Bis(tetracyano-2-azulenyl-3-butadienyl)azulenes by the [2 + 2] Cycloaddition–Retroelectrocyclization of 1,3-Bis(azulenylethynyl)azulenes with Tetracyanoethylene**, Taku Shoji.\* Mitsuhisa Maruyama, Akifumi Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Kozo Toyota, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11903–11912. (査読有)

**Synthesis of 2,2'-Diamino-1,1'-biazulenes by the Copper-Catalyzed Homo-Coupling Reaction of 2-Aminoazulenes**, Taku Shoji.\* Akifumi Maruyama, Atsuyo Yamamoto, Yuki Fujiwara, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Noboru Morita, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1122–1124. (査読有)

**Synthesis and Properties of 6-Methoxy- and 6-Dimethylamino-1-methylthio- and 1,3-Bis(methylthio)azulenes and Triflic Anhydride-Mediated Synthesis of Their Biaryl Derivatives**, Taku Shoji.\* Akifumi Maruyama, Mitsuhisa Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Junya Higashi, Kozo Toyota, Noboru Morita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 141–154. (査読有)

**Synthesis, Properties, and Crystal Structure of DDQ-Adducts of Ethynylated 2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones**, Taku Shoji.\* Mitsuhisa Maruyama, Erika Shimomura, Akifumi Maruyama, Shunji Ito, Masafumi Yasunami, Junya Higashi, Kozo Toyota, Noboru Morita\*, *Heterocycles*, **2014**, *88*, 319–329. (査読有)

**Synthesis, Properties and Redox Behavior of Tetracyanobutadiene and Dicyanoquinodimethane Chromophores Bearing Two Azulenyl Substituents**, Taku Shoji.\* Mitsuhisa Maruyama, Erika Shimomura, Akifumi Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Kozo Toyota, Noboru Morita, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12513–12524. (査読有)

**Synthesis and Properties of Azulene-substituted Donor-Acceptor Chromophores Connected by Arylamine Cores**, Taku Shoji.\* Erika Shimomura, Mitsuhisa Maruyama, Akifumi Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Kozo Toyota, Noboru Morita, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7785–7799. (査読有)

**Synthesis of 1,6'-Bi- and 1,6':3,6''-Terazulenes from 1-Pyridyl-**

and 1,3-Di(pyridyl)azulenes by the Ziegler-Hafner Method, Taku Shoji,\* Atsuyo Yamamoto, Erika Shimomura, Mitsuhsa Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Kozo Toyota, Noboru Morita, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 638–640. (査読有)

Synthesis of Novel Thiophene-fused 1,1'-Biazulene Derivative by the Reaction of Azuleno[1,2-b]thiophene with N-Iodosuccinimide, Taku Shoji,\* Erika Shimomura, Yuta Inoue, Mitsuhsa Maruyama, Atsuyo Yamamoto, Kunihide Fujimori, Shunji Ito, Masafumi Yasunami, Noboru Morita, *Heterocycles*, **2013**, 87, 303–306. (査読有)

Synthesis of 2-Azulenyl-1,1,4,4-tetracyano-3-ferroceny 1-1,3-butadienes by the [2+2] Cycloaddition of (Ferrocenylethynyl)azulenes with Tetracyanoethylene, Taku Shoji,\* Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Noboru Morita, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5721–5730. (査読有)

Synthesis, Properties and Redox Behavior of Ene-Diyne Scaffolds Bearing 1- and 2-Azulenyl groups at the Periphery, Taku Shoji,\* Erika Shimomura, Mitsuhsa Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Noboru Morita, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 957–964. (査読有)

[学会発表](計 10 件)

Synthesis and Properties of Azulenyltetracyanobutadiene Oligomers connected with Triphenylamine, Taku Shoji, Akifumi Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Kozo Toyota, 平成 27 年度化学系学協会東北大会 (弘前大学), 2015 年 9 月 12 日

アゾベンゼンに連結したアズレニルテトラシアノブタジエン,ジシアノキノジメタン誘導体の合成研究, 永井 大地, 丸山 晃史, 庄子 卓, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(中部大学), 2014 年 11 月 29 日

アリールアミン類に連結したフェロセニルテトラシアノブタジエンの合成と性質, 丸山 晃史, 鎌田 夏美, 庄子 卓, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(中部大学), 2014 年 11 月 29 日

アリールアミンオリゴマー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, 丸山晃史, 庄子卓, 第 25 回

基礎有機化学討論会(東北大学), 2014 年 9 月 7 日

アリール基に連結したフェロセニルテトラシアノブタジエンの合成と酸化還元的作用, 庄子卓, 丸山晃史, 夜久千紗, 鎌田夏美, 奥島鉄雄, 伊東俊司, 平成 26 年度化学系学協会東北大会(山形大学), 2014 年 9 月 20 日

2-アミノアズレン類の触媒的 C-H 結合活性化によるアリール化反応の開発, 庄子卓, 丸山晃史, 藤原優紀, 山本昌, 奥島鉄雄, 伊東俊司, 平成 26 年度化学系学協会東北大会(山形大学), 2014 年 9 月 20 日

1,3,5-トリ(1-アズレニル)ベンゼンに連結したテトラシアノブタジエン誘導体の合成研究, 丸山 晃史, 庄子 卓, 日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学), 2014 年 3 月 27 日

Synthesis of Donor-Acceptor Type Azulene Derivatives from 1-Pyridylazulenes, Taku Shoji, Atsuyo Yamamoto, Mitsuhsa Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, Kozo Toyota, Noboru Morita, International Symposium for the 71th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan(Tohoku University), 2013 年 9 月 28 日

Synthesis and Properties of 1,3,5-Tri(1-azulenyl)benzene Derivatives, Taku Shoji, Akifumi Maruyama, Erika Shimomura, Mitsuhsa Maruyama, Shunji Ito, Tetsuo Okujima, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan(Tohoku University), 2013 年 9 月 28 日

ヘキサフェニルベンゼ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研究, 丸山 満久, 庄子 卓, 第 24 回基礎有機化学討論会(学習院大学), 2013 年 9 月 5 日

[その他]

ホームページ等  
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.gmShOak\\_h.html](http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gmShOak_h.html)

Researchmap:

<http://researchmap.jp/shoji-azulene>

ResearcherID:

<http://www.researcherid.com/rid/J-5166-2013>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

庄子 卓 (SHOJI, Taku)

信州大学・学術研究院理学系・助教

研究者番号：60581014