アズレン環の特性を活かした 有機機能性物質の創出

伊東 俊司
森田 昇*
久保 貴弘

Creation of Advanced Materials Taking Full Advantage of Azulene Skeletons

Shunji Ito, Noboru Morita*, and Takahiro Kubo

Stabilization of the ionic state and formation of polymethine dye with intense absorption in visible region by azulene skeleton are applied for the creation of novel polyelectrochromic materials. A new structural principle for the preparation of the polyelectrochromic system with high thermodynamic stability is proposed. The system is consisted with the polymethine dye containing the moieties of either one or two cyanine dyes as end groups. Multiple-color change was established by the use of azulene as a redox active chromophore on the principle of the cyanine-cyanine hybrid. The scope of the creation of novel polyelectrochromic materials taking full advantage of azulene skeleton and the new principle to design polyelectrochromic system is demonstrated by several examples.

Key words: azulene, carbocation, carbanion, violene, cyanine, redox system, cyclic voltammogram, polyelectrochromism, spectroelectrograph, discotic liquid crystal

はじめに

アズレン(1)は、1950年代に有用な合成法が開発されて以来¹⁾、その特異な性質と可視領域に示す鮮やかな青色から多くの研究がなされてきた²⁾。特に、アズレン環は炭化水素化合物としては極めて高い分極構造の寄与(1')を有し、その1,3位はカルボカチオンを、4,6,8位はカルバニオンを大きく安定化することが知られている(スキーム1)。しかしながら、アズレン環が他に類例を見ない高いイオン状態の安定化効果を示すにもかかわらず、これまで有用な機能性有機材料への展開はほとんどなされてこなかった。筆者らは、これまでアズレン環の高い分極構造の寄与を利用し、高い安定性を示すカルボカチオンの合成に関する研究を展開してきた³⁾。

Scheme 1 Resonance structure of azulene.

1. アズレン環によるカルボカチオンの高度な安定化

アズレン環が1,3位に結合するカルボカチオンをアズ

レニウムイオン構造の寄与により、大きく安定化することは古くから知られていた。しかしながら、多くの研究がなされていたにもかかわらず、実際にどの程度の安定化効果を有するか、その詳細は明らかにされてこなかった。筆者らは、メチルカチオンにアズレン環を置換した構造の一連のカルボカチオン類を合成し、その安定性を安定性の尺度となる pK_R^+ 値を用いて検討を加えた。その結果、母体アズレンを置換した化合物 2^+ において pK_R^+ 値は 11.3 を示し、アズレン環によるカルボカチオンの高い安定化効果を実証した⁴⁾。また、炭化水素置換基として *tert*-ブチル基に大きな安定化効果を見出し、6つの *tert*-ブチル基により安定化を受けた化合物 3^+ において pK_R^+ 値 14.3 を達成した⁵⁾。カルボカチオンの安定化にアズレン環を利用する利点は、アズレン環自身が高い極性構造の寄与を有するため、アズレン環に電子供与性基を導入することにより、さらなる安定化効果が期待されることである⁶⁾。実際に、3つのジメチルアミノ基を導入した化合物 4^+ の pK_R^+ 値は 24 を超え、アズレン環による極めて高い安定化効果を示すことができた⁷⁾。

2. エレクトロクロミズム系への適応

2.1 ビオレン型酸化還元系

エレクトロクロミズムは電気化学的な酸化還元により、電子スペクトルが可逆的に変化する酸化還元系で観測される⁸⁾。代表的な有機エレクトロクロミズム系としてビオレン類が挙げられる。ビオレン類はスキーム2に

* 東北大学大学院理学研究科化学専攻

* Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

Chart 1

示した一般式で表される酸化還元系を構成し、この種の酸化還元系で実際に発色を担う化学種は中央のラジカルイオン状態にあたる⁹⁾。一般に、ビオレン類に代表されるラジカルイオン状態は閉核構造に比べ高い安定性は期待できず、繰り返しの耐久性が求められる有機機能性材料の構築には不利と考えられている。筆者らは、カルボカチオンの高度な安定化で実証されたアズレン環の分極構造を適切に用いれば、多段階の酸化還元系の高い安定化と多電子の電子移動の精密な制御が達成可能と考えた。また、多段階の酸化還元系が生成するアズレニウムイオン構造に基づき、電位の変化により多段階にその色調を変化する安定化されたポリエレクトロクロミズム系として機能することを期待した。本総合論文では、筆者らのアズレン環の高い分極効果を利用した安定化されたポリエレクトロクロミズム系構築研究についてこれまでの研究成果を概説する。

Scheme 2 General structure of the redox system of viologen.

2.2 安定化されたエレクトロクロミズム系の設計

最近、Hünig らは、安定化されたエレクトロクロミズム系の分子設計に、ビオレンの両末端をシアニン構造で置き換えたスキーム 3 に示す一般式を提唱した¹⁰⁾。本論文では、ポリメチン鎖を通してイミニウムイオンとアミンの非共有電子対が共役する構造を有するシアニン類を広義に解釈し、ポリメチン鎖を通じて電子対が共役する構造をシアニン構造と呼んでいる。

このシステムにおいて発色を担う化学種は 2 電子の電子移動により生成する閉殻構造のシアニン構造であり、シアニン構造の熱力学的な安定性により、1 段階 2 電子の電子移動を示すことが期待される。このような中間に生成するラジカルイオン状態の定常濃度を減少させる分子設計により、酸化還元系としての安定性が向上すると

期待される。Hünig らは、このような酸化還元系をビオレン-シアニンハイブリッドと呼んだ。しかしながら、このようなシステムでは酸化還元系の安定性は、大きく向上されるものの期待される発色は多段階の応答性機能を示さない。

Scheme 3 General structure of the viologen-cyanine hybrid.

ビオレン類は 2 つのタイプに分類される。1 つは、オレフィン鎖で結ばれた Weitz 型であり、もう一方は芳香環を挟む Wurster 型である。Hünig らの提案した一般式は構造上 Weitz 型のビオレンの両末端をシアニン構造で置き換えた構造に相当すると考えられる。

Chart 2

2.3 アズレン置換キノイド構造

Wurster 型のビオレンより、同様のハイブリッドを設計すると 2 つのタイプのハイブリッドを考えることができる。第一に Wurster 型のビオレンの両末端に相当するヘテロ原子をシアニン構造で置き換える分子設計であり、もう 1 つは、環構造の周辺に電気化学的に活性な置換基を複数個配置することにより、環構造を含めてシアニン構造を見出そうとする分子設計である。はじめに、前者の分子設計となるベンゼン環を挟んだジカチオン 5a, b²⁺¹¹⁾ およびチオフェン環を挟んだジカチオン 6a, b²⁺¹²⁾ を合成し、その酸化還元的挙動を検討した。これらのシステムではジカチオン状態における 2 つのジ(1-アズレニル)メチリウム部位がシアニン構造に基づく呈色を示し、また、2 電子還元により生成するキノイド構造に由来する呈色で 2 色クロミズム系を構成することが期待される。ジカチオン 5a, b²⁺ においては生成するキノイド構造の不安定性により、エレクトロクロミズム系としての明確なスペクトル変化を観測することはできなかった。しかしながら、チオフェン環を挟んだジカチオン 6a, b²⁺ においては、良好な酸化還元的挙動(図 1)とエレクトロクロミズム現象を観測することに成功した。図 2 に 6b²⁺ が電解の進行とともに示す吸収スペクトルの経時変化を示した。その変化は、ジカチオン状態(6a, b²⁺)における深緑色とチエノキノイド構造(6a, b)に基づく紫色との変換であり、ジカチオン 6a, b²⁺ は期待され

る2色クロミズム系としての機能を示した(スキーム4)。

Chart 3

Scheme 4 Redox pair of the Wurster type viologen-cyanine hybrid.

Fig. 1 Cyclic voltammogram of **6b**²⁺ in MeCN containing Et₄NClO₄ (0.1 M) as a supporting electrolyte.

3. シアニン構造からのエレクトロクロミズム系の設計

3.1 シアニン片末端シアニン構造による分子設計

シアニン系色素は図3に示す基本骨格を有し、2個の含窒素複素環をメチンもしくはその連鎖で結合した陽イオン構造をとる色素の総称である。従って、シアニン類

Fig. 2 Continuous change in UV-visible spectra of **6b**²⁺ (10 mL; 1 × 10⁻⁵ M) in MeCN containing Et₄NClO₄ (0.1 M) upon constant-current electrochemical reduction (5 uA).

に良好な酸化還元的挙動は期待されない。筆者らは、酸化還元的に不活性なシアニン類の末端部分をシアニン構造で置換する新たな分子設計により、シアニン構造-シアニン構造間の変換を2電子の電子移動により達成することでポリエレクトロクロミズム系を構築することを考えた。このような分子設計は発色を示すシアニン構造より、別の色調を示す新たなシアニン構造への変換であり、段階的な応答性機能を有する酸化還元系を形成することが期待される。

Fig. 3 General structure and a typical example of cyanine dye.

はじめに、シアニン構造の一方の末端部分をシアニン構造で置換した分子設計について考察する。シアニン構造の一方の末端部分をシアニン構造で置き換えるとスキーム5に示した酸化還元系を形成する。従って、電気化学的に不活性なシアニン類がこのようなシアニン構造の結合により、活性となり、2電子の電子移動に伴いシアニン構造より新たなシアニン構造を生成することが期待される。以後のスキームには、期待されるシアニン構造を太線で示している。このような分子のデザインを本論文では、シアニン-シアニンハイブリッドと呼ぶ。

このような分子設計により、電位の変化にตอบสนองして色調の変化を示す新たな2色クロミズム系の創出の可能性が見出された。しかしながら、このような酸化還元系においては、中間に介在するラジカル状態が *captodative* 効果¹³⁾に由来する安定化効果を受けることから、2電子1段階の電子移動よりもむしろ、安定化されたラ

Scheme 5 General structure of the cyanine-cyanine hybrid with a cyanine unit at the one terminal.

ジカル状態を経る2段階の酸化還元系としての高い安定性を期待させるものでもある。

3.2 安定化された3色クロミズム系

筆者らは、シアニン構造の一方の末端部分をシアニン構造で置き換えた実際の化合物として、アズレン環を *capto-dative* 置換したメチルカチオン 7^+ を設計した(スキーム6)¹⁴。メチルカチオン 7^+ においてジ(1-アズレン)メチリウム部位が、1つのシアニン構造であり、結合する6-アズレン基が2電子の還元によりシアニン構造を形成する潜在的なシアニン構造となる。このような酸化還元系では2電子の電子移動により、中性ラジカル状態 $7^\bullet$ を経て新たなシアニン構造となる閉核構造のアニオン状態 7^- を生成する。誌面の制約から、詳細な合成方法の記載は省略するが、 7^+ は既存のアズレンメチルカチオン類の合成手法を用いて良好な収率で合成された。図4に合成されたメチルカチオン 7^+ のサイクリックボルタモグラム(CV)を図5にスペクトロエレクトログラムを示した。予想されたようにメチルカチオン 7^+ は、各1電子2段階の電子移動を示した。しかしながら、非常に接近した各1電子の還元波はメチルカチ

Fig. 4 Cyclic voltammogram of 7^+ in MeCN containing Et_4NClO_4 (0.1 M) as a supporting electrolyte.

Fig. 5 Continuous change in visible spectra of 7^+ (10 mL; 2×10^{-5} M) in MeCN containing Et_4NClO_4 (0.1 M) upon constant-current electrochemical reduction (100 uA) at 10- (lines 1-7) or 20-sec (lines 8-13) intervals.

Scheme 6 An example of the cyanine-cyanine hybrid with a cyanine unit at the one terminal.

オン 7^+ が良好な2段階の酸化還元系であることを示している。さらに、メチルカチオン 7^+ は酸化還元反応において、カチオン状態(7^+)における深緑色から中性ラジカル状態($7^\bullet$)における青色を経てアニオン状態(7^-)における赤色へと色の三原色に相当する色調の変化を示し、3色クロミズム系としての機能を示した。

3.3 シアニン両末端シアニン構造型化合物による分子設計

一方、シアニン構造の両末端をシアニン構造で置換した構造を考察すると、シアニン構造が奇数のメチレン鎖より構成されていることから、スキーム7aに示すように1箇所欠損を生じることになる。形式上は、このような形においても2電子の電子移動により新たなシアニン構造を生成することになるが、このような欠損は酸化還元系全体の熱力学的な安定性を低下させる。そこで、2つの両末端をシアニン構造で置換したシアニン構造単

位を π 共役系により結合することでこの問題を解消する方法を考案した。スキーム 7b に考えられるモデル系を示した。このような系では周辺に配置されたシアニン構造が、2 電子の電子移動により新たなシアニン構造に変換される。さらに、同一分子内に存在する等価な 2 つの単位の酸化還元反応であることから、安定化に寄与すると考えられる 1 段階 2 電子の電子移動を示すことが期待される。

3.4 多アズレン置換ベンゼン誘導体

筆者らは合成上の容易さを考慮し、このような系のモデル化合物としてヘキサ(6-アズレニル)ベンゼン(8)を設計した¹⁵⁾。化合物 8 は、スキーム 8 に示したように各 2 電子の電子移動により、シアニン構造を有する閉殻構造(8_{RED}^{2-} および 8_{RED}^{4-})を順次とることが可能であり、目的の各 2 電子の電子移動に基づくシアニン-シアニンハイブリッドとしての機能を有することが期待される。化合物 8 は、筆者らが提案したシアニン-シアニンハイブリッドに対する一般式(スキーム 7b)と大きな差異を示しているが、2 つのシアニン構造単位を結合する π 共役系を基に考えると一般式が Weitz 型のビオレンより派生したシアニン-シアニンハイブリッドであるのに対して、化合物 8 は Wurster 型のビオレンより派生したシアニン-シアニンハイブリッドであると考えることが

できる。また、化合物 8 のようなシステムは、一般式(スキーム 7b)における 2 つのシアニン構造を 2 つの π 共役鎖で結合した構造と考えることも可能である。

初めに、アズレン環の置換によりベンゼン環が安定な多価イオン状態を生成することを確認するために、ジ(6-アズレニル)アセチレンとシクロペンタジエノンとの Diels-Alder 反応によりアズレン置換ベンゼン誘導体 9a, b を合成した(スキーム 9)。図 6a に、合成したエステル置換基を有するベンゼン誘導体 9b の CV 測定結果を示した。期待されたように、2 個のアズレン環をオルト位で結合した化合物 9a, b は 2 波の還元波を示し、ベンゼン環にアズレン環を置換する分子設計により、期待する多電子の酸化還元的挙動を示すことが明らかになった。

しかしながら、目的の 6 つのアズレン環を結合した化合物 8 の生成のため、ジ(6-アズレニル)アセチレンの環状三量化反応をジコバルトオクタカルボニルやパラジウム錯体を用いて検討を行ったが、アセチレンの分解が認められるのみで明確な生成物を得ることはできなかった。また、 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 錯体を触媒として用いた場合には、アズレン置換シクロペンタジエノコバルト錯体を収率良く与えるのみであった。立体障害のより少ない 6-エチルアズレンを用いた反応において、はじめて目的の

Scheme 7 An idea of the cyanine-cyanine hybrid with a cyanine unit at the both terminals.

Scheme 8 Design of a Wurster type cyanine-cyanine hybrid.

Scheme 9 Redox system of di(6-azulenyl)benzene derivative 9a,b.

Fig. 6 Cyclic voltammograms of (a) 9b, (b) 11b, and (c) 16 in THF containing Bu₄NBF₄ (0.1 M) as a supporting electrolyte.

環状三量化反応が進行し、3個のアズレン環をベンゼン環に結合した2種のベンゼン誘導体 10a,b および 11a,b を得ることに成功した(スキーム 10)。

Chart 4

Scheme 10 Redox system of tri(6-azulenyl)benzene derivative 11a,b.

図 6b に 1, 2, 4 異性体 11b の CV 測定結果を示した。1, 3, 5 異性体 10a,b は非常に隣接した不可逆な 3 波の還元波を示したのに対し、1, 2, 4 異性体 11a,b は可逆性の良いそれぞれ 2 電子および 1 電子に相当する 2 波の還元波を示した。従って、アズレン環の 1, 2, 4 配置は当初期待したシアニン構造に由来すると考えられるジアニオン状態の安定化効果に基づき、1 段階 2 電子の電子移動を示すことが明らかになった。しかしながら、これらの化合物(10a,b および 11a,b)においては電解還元条件下において、シアニン構造に由来すると考えられる可視領域の吸収スペクトルの変化は認められなかった。これは安定化に寄与するアズレン環数が少ないため、十分な安定化効果が得られていないことに起因すると考えられる。1, 2, 4, 5 位にアズレン環を結合した化合物 16 のように、4 個のアズレン環を配置することで初めて 2 組のシアニン構造が生成されることから、シアニン構造としての安定化と発色を期待するには、少なくとも 4 個以上のアズレン環の導入の必要性が考えられた。

3.5 遷移金属触媒反応を利用したアズレン誘導法の新展開

筆者らは、1, 2, 4, 5 位にアズレン環を結合した化合物 16 の合成方法として遷移金属触媒反応を利用した有機金属化合物とハロゲン化アリール類との反応に着目した¹⁶⁾。しかしながら、これまでアズレンの化学においては、近年進展の大きな遷移金属触媒反応に有用なアズレ

ニル金属化合物の生成は、まったく報告されていなかった¹⁷⁾。この種の反応の開発に対する大きな問題点は、目的の試薬の合成に有用と考えられるアズレニルリチウム試薬やマグネシウム試薬等の合成が、アズレン環の特異な反応性のため困難であったことに由来する¹⁸⁾。筆者らは、問題となる試薬の合成にパラジウム触媒反応を利用した(スキーム 11)。筆者らが開発した6-スタニルアズレン 13b と 1,2,4,5-テトラプロモベンゼンとの遷移金属触媒を用いた反応により、4つのアズレン環を置換したベンゼン誘導体 16 の合成に成功した(スキーム 12)。

図 6c にアズレン環 4 個を結合した化合物 16 の CV

Scheme 11 Pd-catalyzed cross-coupling reaction via 6-stannylazulenes 13a,b.

Scheme 12 Redox system of tetra(6-azulenyl)benzene derivative 16.

を、また、図 7 に電解還元条件下で測定した吸収スペクトルの変化を示した。期待されたように、アズレン環 4 個の化合物 16 は、各 2 電子の 2 段階の還元波を示した。また、化合物 16 は、還元の進行に伴いピンク色より褐色への色調の変化を示した。従って、化合物 16 は期待したとおり色調の変化を伴う酸化還元系として機能することが明らかになった(スキーム 12)。このようなタイプの酸化還元系は、環構造の周辺に電気化学的に活性な置換基を複数個配置することにより環構造を含めてシアニン構造が生成するシステムであり、2.3 で述べたアズレン置換キノイド化合物に対応させて、第二のタイプの Wurster 型のビオレン-シアニンハイブリッドとして分類される。しかしながら、化合物 16 は CV 測定条件下において良好な可逆性が認められたものの、電解還元条件下で測定した吸収スペクトルの変化においては良好な可逆性は認められなかった。このようなアズレン環をベンゼン環に直結したタイプの化合物において生成するジアニオン状態 16_{RED}^{2-} の安定性に問題があることが示唆された。

Fig. 7 Continuous change in visible spectra of 16 (2 mL; 2×10^{-4} M) in benzonitrile containing Et_4NClO_4 (0.1 M) upon constant-current electrochemical reduction (100 uA) at 3-min interval.

4. アズレン縮環構造を用いた分子設計

4.1 アズレン縮環型化合物の酸化還元的挙動

6 個のアズレン環を結合した化合物 8 の生成には成功してはいないものの、化合物 16 の電気化学的な性質は、化合物 8 の多価イオン状態の安定化効果について疑問を投げかけるものであった。これは隣接するアズレン環間の立体障害に由来する結果とも考えることができる。その緩和として隣接するアズレニル基間の縮環およびアズレニル基のスペーサーを介した結合を試みた。

隣接するアズレン環間の立体障害の緩和としてアズレン環の 2 位での結合と引き続き隣接するアズレン環の 1, 3 位を縮環した化合物 17 を設計した¹⁹⁾。このようなア

ズレン環の配置を有する化合物 17 は、スキーム 13 に示すように酸化還元反応により 3 段階各 2 電子の電子移動を示すことが期待される。また、シアニン構造 17_{ox}^{2+} よりシアニン構造 17_{ox}^{4+} への変換を含むことから、化合物 17 もまた同様にシアニン-シアニハイブリッドとしての機能が期待される。このようなシステムの合成には、アズレン環の 2 位での修飾が重要な鍵ステップとなる。筆者らは、2 位に官能基を有するアズレン類のより簡便な合成方法を開発した。

4.2 シクロヘプタトリエンを 7 員環源としたアズレン合成

これまでいくつかのアズレン環構築に有用な方法が報告されている。シクロヘプタトリエンはアズレン環合成に有用な 7 員環源と考えられるものの、シクロヘプタトリエンを用いた有用なアズレン環合成方法はない。筆者らは、シクロヘプタトリエン (18) とジクロロケテンとの反応²⁰⁾を鍵段階として短段階で 2 位に官能基化されたアズレン誘導体を生成する方法を開発した (スキーム 14)²¹⁾。この手法で生成する 2-ヒドロキシアズレン (21) は、合成上有用な 2-ブromoアズレン (22) や 2-ヨードアズレン (23) に容易に変換され、さらに母体アズレン (1) へもトリフラート 24 を経て収率良く変換された²²⁾。また、この合成法は遷移金属触媒反応を用いた 2-アミノアズレン類への効率的合成方法へと発展している²³⁾。

4.3 アズレン縮環ピオレン型酸化還元系

初めに、アズレン環の縮環により安定な多価イオン状態を生成することを確認するために、化合物 17 の部分構造に相当する化合物 25a, b をジ (2-アズレニル) アセチレンとシクロペンタジエノンの Diels-Alder 反応と引き続く環状脱水素反応により合成した (スキーム 15)。図 8 に、生成した 2 つのアズレン環の縮環系 25a の CV を示した。化合物 25a, b の酸化還元挙動は典型的なピオレン型であり、ラジカルカチオン状態に起因すると考えられる可視領域の吸収スペクトルの変化が観測された (図 9)。従って、アズレン環を縮環する分子設計は、良

Scheme 14 Synthesis of 2-substituted-azulenes utilizing cycloheptatriene as a source of seven-membered ring.

好な酸化還元系を与えることが明らかになった。しかしながら、さらなるアズレン環を導入したシステムの構築は、生成するアズレン環を 2 位で置換したベンゼン誘導体の難溶性が大きな問題となった。難溶性の克服が今後このシステムの構築に重要な役割を果たすと考えられる。

Scheme 15 Redox system of azulene-fused naphthalene 25a, b.

Scheme 13 Presumed redox system of azulene-fused coronene 17.

Fig. 8 Cyclic voltammogram of 25a in benzonitrile containing Et_4NClO_4 (0.1 M) as a supporting electrolyte.

Fig. 9 Continuous change in visible spectra of 25a (2 mL; 1×10^{-3} M) in benzonitrile containing Et_4NClO_4 (0.1 M) upon constant-current electrochemical reduction (100 uA) at 30-sec interval.

5. アセチレンによる拡張と液晶性への展開

5.1 アセチレン拡張型多アズレン置換ベンゼン誘導体

筆者らはスパーサーを介したアズレン環の結合として、立体障害の少ない直鎖状のアセチレンスパーサーを用いた。アセチレンスパーサーで拡張されたヘキサキス(6-アズレニルエチニル)ベンゼン(26)は、これまでのシステムと同様に、各2電子の電子移動により段階的にシアニン構造を分子内に生成することが期待される(スキーム16)²⁴⁾。また、このようなアセチレン拡張による分子設計においては、酸化還元的挙動を比較する目的で、類似のベンゼン誘導体(27, 28, および 29)を合成した。アズレン環4個の化合物27は、アズレン環を直接結合した化合物16と同様に、2電子還元状態でシアニン構造の生成が期待されるビオレン-シアニンハイブリッド型、また、化合物29は、典型的なビオレン型の酸化還元系を構成する。また、アズレン環3つを結合した化合物28は、アズレン環が共役する配置にない例となる。これらの化合物の合成は、エチニルベンゼン類とハロアズレン類とのパラジウム触媒を用いた菌頭カップリング反応を利用した。

図10aには化合物29のCV測定の結果を示した。化合物29の還元条件下で測定した吸収スペクトルは、短波長領域において変化は示すものの可視領域における大きな変化は見られなかった。また、可逆性も悪く、生成するジアニオン状態の不安定性が示唆される。3つのアズレン環を結合した化合物28は還元状態において閉殻構造をとることができないため、可逆性の悪いCV波と還元条件下で測定したスペクトロエレクトログラムにおいて可視領域の吸収は示さなかった。4個のアズレン環を結合した化合物27のCVは、期待した各2電子の2波の還元波を示した(図10b)。また、期待したように電解還元により可視領域(521 nm)に新たな吸収を示し、その色調は褐色よりピンク色へと変化を示した(図11a)。しかしながら、化合物27においても可逆性は不十分であり、このようなアズレン環の配置においてはジ

26: $\text{R} = \text{COOC}_6\text{H}_{13}$

26_{RED}²⁻: $\text{R} = \text{COOC}_6\text{H}_{13}$

Scheme 16 Presumed redox system of hexakis(6-azulenylethynyl)benzene derivative 26.

Chart 5

アニオン状態の十分な安定化効果が得られないとも考えられる。化合物 26 は、期待した各 2 電子の 3 段階の電子移動に反して 1 段階 6 電子の還元波を示した (図 10c)。化合物 26 の還元条件下で測定した吸収スペクトルの変化も可逆性はあまりよくはないものの可視領域にブロードな吸収を示し、化合物 27 と同様に 2 電子の酸化還元系として色調を変化する機能を有することが明らかになった (図 11b)。

5.2 液晶性

アセチレン拡張シアニン-シアニンハイブリッド型化合物 (26) およびその類似体 (27 および 29) においてディスコティック液晶性の発現を見出した。最後に、電気化学的な刺激によりエレクトロクロミズム現象を、また、熱的な刺激に対して液晶としての応答を示す多重の応答系への可能性を解説する。

アセチレン拡張型の分子としてデザインした化合物 26-29 においては、溶解度を向上させる目的でヘキシルオキシカルボニル基を周辺に導入している。このように周辺に長鎖アルキル基を有するディスク状分子は、ディスクのスタッキングに基づくディスコティック液晶としての性質が期待される。実際に化合物 26 は、77.3 度から分解点である 270 度付近までの極めて広い温度範囲でカラムナー相を形成した。それぞれの相は、DSC 測定、偏光顕微鏡観察、および X 線回折によって検討を

加えた。その結果、化合物 26 は低温領域で Col_{ho} 相を、また、高温領域では Col_{ro} 相を示すことが明らかとなった。アズレン環が 4 枚の化合物 27 の場合においても 215 度から 244.4 度の分解点まで Col_{ro} 相を示した。液晶相の発現の温度範囲が狭くなるのは、ディスク面積の低下に起因すると考えられる。アズレン環が 3 枚の化合物 28 の場合、特殊な 3 重融解現象が観測されるのみで液晶相を見出すことはできなかった。このような多重融解現象は液晶性を示す化合物と液晶性を示さない化合物のほぼ中間に属する化合物群に観測されることが多く、化合物 28 の場合、液晶の核となるディスク面積が不十分なため、安定な液晶相を発現できず多重融解現象を示したものと考えられる。アズレン環が 2 つの化合物 29 においても多重融解現象が観測された。化合物 29 の場合、その等方性液体を室温へ急冷するとカラムナー液晶相に特有の光学組織が観測された。X 線回折の結果は化合物 29 が 3 分子会合し 1 枚のディスクを形成し、Col_{ho} 相を形成することを示した。

Fig. 10 Cyclic voltammogram of (a) 29, (b) 27, and (c) 26 in *o*-dichlorobenzene containing Bu₄NBF₄ (0.1 M) as a supporting electrolyte.

Fig. 11 Continuous change in visible spectra of (a) 27 (10 mL; 0.6×10^{-5} M) and (b) 26 (10 mL; 0.9×10^{-5} M) in *o*-dichlorobenzene containing Bu_4NBF_4 (0.1 M) upon constant-current electrochemical reduction (40 and 30 μA , respectively) at 10-min interval.

おわりに

ビオレン-シアニンハイブリッドおよび新たなシアニン-シアニンハイブリッドの考え方に則り、アズレン環を酸化還元的に活性なクロモファとして用いた多色間の変換を示すエレクトロクロミズム系構築に関する筆者らの研究の進展について概説した。Hünigらの提案したビオレン-シアニンハイブリッドに則る Wurster 型のハイブリッド構造のデザインは良好な酸化還元的な挙動を示し、シアニン構造に基づく呈色とキノジメタン構造に基づく呈色で2色クロミズム系を生成した。また、我々の提唱したシアニン-シアニンハイブリッドは、良好な酸化還元的挙動の期待されないシアニン構造に酸化還元挙動を付与し、シアニン構造-シアニン構造間の電気化学的な変換を可能にした。はじめにデザインしたシアニン構造の片末端をシアニン構造で置き換えた化合物では、2電子1段階の酸化還元系とはならなかったが、期待される2つのシアニン構造間の変換を示し、期待される多色間の変換を達成した。しかしながら、シアニン構造の両末端をシアニン構造で置き換えた化合物として設計したアズレン置換型ベンゼン誘導体では、合成を達成した化合物が少ないものの、これまでのところ期待される各2電子の電子移動に基づくシアニン構造-シアニン構造

間の変換を明確に観測することに成功していない。今回モデル化合物として設計した分子は酸化還元反応によりベンゼン環としての共役を壊す形となっており、この点が酸化還元系としての安定性を低下させている可能性がある。このようなシステムの構築にはより一般式(スキーム7)に近い分子設計が必要とも考えられる。しかしながら、アセチレンで拡張したシステムにおいて電気化学的な応答に加え、熱による液晶としての応答機能を示す多重の応答機能を見出すことができた。カルボカチオンの高度な安定化で実証されたアズレン環によるイオン状態の安定化効果は絶大たるものである。このようなアズレン環の特性を適切に利用することで、新しい機能を有する有機材料への展開が今後大きく発展して行くことを期待している。

謝 辞 本稿で紹介した研究の成果は、東北大学大学院理学研究科化学専攻で行われた研究であり、同専攻に在籍した多くの学部学生および大学院生の努力の結晶である。また、液晶に関する研究は信州大学繊維学部太田和親先生との共同研究である。筆者らは共同研究者としてここに感謝の意を表します。また、本研究は平成13年度第14回有機合成化学協会大日本インキ化学工業研究企画賞の企画を実現したものである。なお、本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金の援助のもとに行われたものであり、ここに感謝いたします。

(2003年12月20日受理)

文 献

- 1) 野副鉄男, 浅尾豊信, 大有機化学, 13巻, pp 110-528, 朝倉書店, 1960年
- 2) K.-P. Zeller, "Azulene", in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4th edn., Georg Thieme, Stuttgart, 1985, Vol. V, Part 2 C, pp 127-418
- 3) 浅尾豊信, 伊東俊司, 有合成, 54, 2 (1996)
- 4) $\text{p}K_{\text{R}}^+$ 値は水溶液中におけるカルボカチオンと水分子との平行定数 ($K_{\text{R}}^+ = [\text{ROH}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{R}^+]$) の負の対数値 ($\text{p}K_{\text{R}}^+ = -\log K_{\text{R}}^+$) として定義される。従って, 大きな $\text{p}K_{\text{R}}^+$ 値はカルボカチオンの高い安定性を表す; R. C. Kerber, H. M. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3239 (1973)
- 5) S. Ito, N. Morita, T. Asao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1409 (1995)
- 6) S. Ito, S. Kikuchi, N. Morita, T. Asao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 839 (1999)
- 7) S. Ito, S. Kikuchi, N. Morita, T. Asao, *J. Org. Chem.*, 64, 5815 (1999)
- 8) P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*; VCH, Weinheim, 1995
- 9) K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 875 (1978)
- 10) (a) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, G. Gescheidt, *Chem. Eur. J.*, 5, 1969 (1999); (b) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, F. Barbosa, G. Gescheidt, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, K. Peters, *Chem. Eur. J.*, 6, 2618 (2000); (c) S. Hünig, I. F. Perepichka, M. Kemmer, H. Wenner, P. Bäuerle, A. Emge, *Tetrahedron*, 56,

- 4203 (2000); (d) S. Hünig, A. Langels, M. Schmitt, H. Wenner, I. F. Perepichka, K. Peters, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 1393-1399
- 11) S. Ito, N. Morita, T. Asao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 1865 (2000)
- 12) S. Ito, S. Kikuchi, T. Okujima, N. Morita, T. Asao, *J. Org. Chem.*, 66, 2470 (2001)
- 13) (a) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 691 (1978); (b) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *ibid.*, 18, 917 (1979); (c) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, *Acc. Chem. Res.*, 18, 148 (1985)
- 14) S. Ito, T. Kubo, N. Morita, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, A. Tajiri, *J. Org. Chem.*, 68, 9753 (2003)
- 15) S. Ito, H. Inabe, T. Okujima, N. Morita, M. Watanabe, H. Harada, K. Imafuku, *J. Org. Chem.*, 66, 7090 (2001)
- 16) S. Ito, T. Okujima, N. Morita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2002, 1896
- 17) ホウ素試薬の合成による類似のパラジウム触媒反応が最近報告された: (a) K. Kurotobi, H. Tabata, M. Miyachi, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Synthesis*, 2002, 1013; (b) K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 3663; (c) S. Ito, T. Terazono, T. Kubo, T. Okujima, N. Morita, T. Murafuji, Y. Sugihara, K. Fujimori, J. Kawakami, A. Tajiri, *Tetrahedron*, 60, 5357 (2004)
- 18) アズレニルリチウムおよびマグネシウム試薬についてその合成の報告が最近なされた: (a) K. Kurotobi, H. Tabata, M. Miyauchi, A. F. M. R. Mustafizur, K. Migita, T. Murafuji, Y. Sugihara, H. Shimoyama, K. Fujimori, *Synthesis*, 2003, 30; (b) S. Ito, T. Kubo, N. Morita, Y. Matsui, T. Watanabe, A. Ohta, K. Fujimori, T. Murafuji, Y. Sugihara, A. Tajiri, *Tetrahedron Lett.*, 45, 2891 (2004)
- 19) S. Ito, A. Nomura, N. Morita, C. Kabuto, H. Kobayashi, S. Maejima, K. Fujimori, M. Yasunami, *J. Org. Chem.*, 67, 7295 (2002)
- 20) (a) Y. Coquerel, A. Blance, J.-P. Deprés, A. E. Greene, M.-T. Averbuch-Pouchot, C. Phileuze, A. Durit, *Acta Crystallogr., C56*, 1480 (2000); (b) Y. Coquerel, A. E. Greene, J.-P. Deprés, *Org. Lett.*, 5, 4453 (2003); (c) M. M. Sengul, N. Simsek, M. Balci, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 1359; (d) M. Zengin, A. Dastan, M. Balci, *Synth. Commun.*, 31, 1993 (2001); N. Morita, M. Kudo, R. Yokoyama, S. Ito, *Heterocycles*, 55, 679 (2001)
- 21) R. Yokoyama, S. Ito, M. Watanabe, N. Harada, C. Kabuto, N.

- Morita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 2257
- 22) S. Ito, R. Yokoyama, T. Okujima, T. Terazono, T. Kubo, A. Tajiri, M. Watanabe, N. Morita, *Org. Biomol. Chem.*, 1, 1947 (2003)
- 23) R. Yokoyama, S. Ito, T. Okujima, T. Kubo, M. Yasunami, A. Tajiri, N. Morita, *Tetrahedron*, 59, 8191 (2003)
- 24) S. Ito, H. Inabe, N. Morita, K. Ohta, T. Kitamura, K. Imafuku, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1669 (2003)

PROFILE

伊東俊司 弘前大学理工学部・教授

〔経歴〕 1989 年東北大学大学院理学研究科博士後期課程中退, 1989 年同大学教養部助手, 1993 年同理学部助手, 1995 年同大学院理学研究科助手, 1996 年~98 年ドイツ MPI 博士研究員 (K. Müllen 教授), 2003 年同助教授, 2003 年より現職。〔専門〕 構造有機化学。〔連絡先〕 [redacted], e-mail: [redacted]

森田 昇 東北大学大学院理学研究科・教授

〔経歴〕 1972 年東北大学大学院理学研究科博士後期課程中退, 1972 年同大学教養部助手, 1974 年東京工業大学工学部助手, 1976 年~77 年米国イリノイ工科大学博士研究員 (S. I. Miller 教授), 1977 年東北大学教養部助手, 1989 年同助教授, 1992 年同教授, 1993 年同理学部教授, 1995 年より現職。〔専門〕 構造有機化学。〔連絡先〕 e-mail: [redacted]

久保貴弘 東北大学大学院理学研究科化学専攻博士研究員

〔経歴〕 1999 年信州大学理学部化学学科卒業, 2001 年東北大学大学院理学研究科博士前期課程修了, 2004 年同博士後期課程修了。〔専門〕 構造有機化学。〔連絡先〕 e-mail: [redacted]