

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 24 日現在

機関番号：14301
研究種目：研究活動スタート支援
研究期間：2013～2014
課題番号：25888011
研究課題名(和文)ピロールを基盤とした新規機能性色素の開発

研究課題名(英文)Pyrrole-based Novel Functional Molecules

研究代表者
東野 智洋(Higashino, Tomohiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90711804
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではピロールと典型元素を組み合わせた新たなパイ共役分子の開発を行った。まず、合成を達成するために必要な鍵中間体としてビピロールの合成に成功した。その後、種々の典型元素を導入することを検討したところ、窒素原子を導入することはできなかったものの、硫黄、リン、ケイ素といった典型元素を導入することに成功した。得られた一連の化合物の構造を明らかにするとともに、その電子状態についても詳細に検討した。その結果、非常に珍しいラジアレ型構造をもつことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, we developed novel pyrrole-based pi-conjugated molecules with main group elements. We synthesized the bipyrrrole as a key intermediate. In the next step, we attempted to introduce the main group elements into bipyrrroles. While we could not obtain compound with nitrogen atom, we succeeded in the synthesis of compounds containing sulfur, phosphorus, and silicon atoms. We evaluated their properties and revealed that they are the rare examples of radialene-like molecules.

研究分野：有機化学

キーワード：有機化学 ピロール 典型元素化学 ヘテロール 機能性材料

1. 研究開始当初の背景

有機系太陽電池をはじめとする有機エレクトロニクス分野は、高純度のシリコンを必要とする現在の無機型半導体デバイスに対し、有機デバイスでは大幅なコストの削減が期待できるといった理由から近年ますます興味を持たれている。これら有機エレクトロニクス分野において、 π 共役機能性材料はその根幹を担っており、その光物性や電子物性の高機能化は今後の電子材料のさらなる発展にとって不可欠なものである。すなわち、新たな機能性材料を生み出すことは、その基礎化学的見地からの物性の解明にとどまらず、有機デバイスの性能向上に大きく寄与すると期待される。

申請者が所属するグループでは、光エネルギーを効率よく変換するための光電荷分離過程に関する基礎学理の解明に加え、ポルフィリン色素を用いた色素増感太陽電池や、高分子材料を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した研究を行なっている。研究を開始した時点で YD2-*o*-C8 と呼ばれるポルフィリン色素を用いた色素増感太陽電池において 12% もの高い変換効率を達成したことが Grätzel らにより報告されていたように (*Science* 2011, 334, 629.) 新たな機能性材料の開発が有機系太陽電池などの有機デバイスの高性能化にとって極めて重要であることは疑いの余地がない。また一方で、申請者はポルフィリン類縁体である環拡張ポルフィリンの研究を行ってきた経験を持つ。これまでに行ってきた一連の研究の中で、ピロールの効率的修飾法の端緒をつかんでおり、様々なピロール誘導体を合成することができると考えていた。これらのピロール誘導体を自在に変換することで、新たなポルフィリン類縁体が合成できるというだけでなく、これまでにない新たな骨格をもつ π 共役機能性分子を合成することも可能となる。そこで申請者は、ピロール誘導体を用いて新たな π 共役機能性分子を創出し、その基礎的な物性を明らかにするとともに、機能性材料として有機系太陽電池などの有機デバイスへ応用しその性能向上に貢献することを目標とした。

2. 研究の目的

新規機能性材料の合成・開発および有機デバイスへの適用を目指した研究を行うこととした。ピロール骨格をもつ新たな π 共役分子の合成に挑戦し、新規骨格の構築に成功すれば、その物性の解明を目指した。得られた分子を元に有機系太陽電池などの有機デバイスへの応用、さらには、ここで得られた知見を元に新たな π 共役機能性材料の開発にも挑戦することを目的とした。

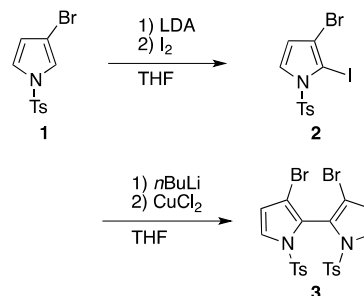
3. 研究の方法

ピロールを構成単位として有する新規な π 共役機能性分子の合成を目指し、その構造的・電子的物性の解明を行うとともに有機系太陽電池などの有機デバイスへの適用を目指して研究を行った。まず、ピスピロロヘテロールの合成に挑戦し、一連の化合物の興味深い物性を明らかにした。その後、一連の研究で得られた分子を用いることで色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池への応用展開も検討し、さらに興味深い物性が明らかとなった場合には、有機発光材料など他の有機デバイスへの応用展開も視野に入れ柔軟に進めていくこととした。

4. 研究成果

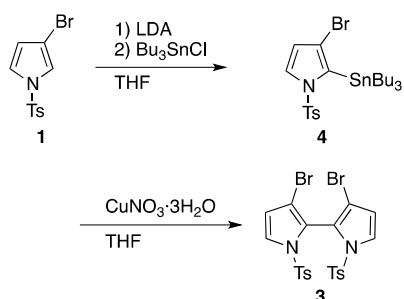
(1) まずは 2,2'-ビピロール骨格をもつ一連のピスピロロヘテロールの合成を行うこととし、そのための鍵中間体となる、ジプロモビピロールの合成検討を行った。

まず、既報に従って *N*-トシル-4-ブロモピロール 1、*N*-トシル-4-ブロモ-5-ヨードピロール 2 を合成した。ピロール 2 に対し、*n*-ブチリチウムを加えた後、 CuCl_2 を作用させることにより鍵中間体である 3,3'-ジプロモビピロール 3 が得られたが、その収率は 6% と極めて低いものであった (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of bipyrrrole 3.

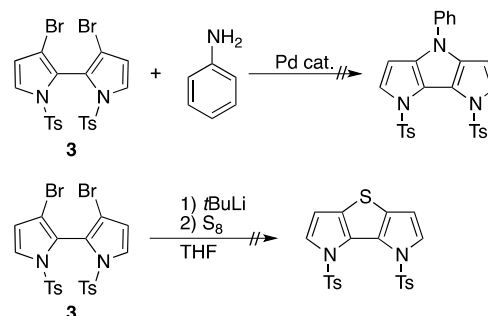
収率が非常に低いため、ピピロール 3 の合成条件の検討を行うこととした (Scheme 2)。まず、ピロール 2 に対して銅チオフェンカルボキシレート (CuTC) を用いたホモカップリングを試みたところ、目的のピピロールは全く得られなかった。次に、ブロモピロール 1 に対してリチウムジイソプロピルアミド (LDA) を作用させ、塩化トリブチルスズと反応させることでピロール 4 を合成した。ピロール 2 とピロール 4 を用いた Stille カップリングの検討を行ったところ、触媒として Pd(PPh₃)₄ を用いた場合には全く反応が進行しなかった。また、Pd₂(dba)₃ と *t*Bu₃P·HBF₄ を用いた場合にはピロール 1 が主生成物となり、ピピロール 3 は得られなかった。一方、ピロール 4 に対し Cu(NO₃)₂·3H₂O を作用させるとピピロール 3 が 20% の収率で得られたため、この条件を最適条件とした (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of bipyrrrole 3 via 4.

次にピピロール 4 を用いてビスピロロヘテロール骨格の構築を試みた。パラジウム触媒存在下、アニリンを用いて Buchwald-Hartwig アミノ化反応の検討を行った。塩基として NaOtBu を用いた場合には、脱トシル化された化合物の生成が確認されたが、目的とするビスピロロピロール骨格をもつ化合物を確認することはできなかった。一方、塩基として Cs₂CO₃ を用いた場合にはアミノ化された生成物が確認されたものの、空气中で不安定であり、容易に分解してしまうため単離することができなかった。またブチルリチウムを作用させた後、硫黄粉末と反応させることでビスピロロチオフェンの合成を試みたが、複雑な混合物を与えるのみであり目的の化合

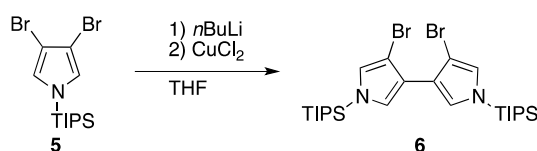
物は確認できなかった (Scheme 3)。



Scheme 3. Attempt for bispyrroloheteroles.

(2) 次に 3,3'-ピピロール骨格をもつ一連のビスピロロヘテロールの合成を行うこととした。まず鍵中間体であるジブロモピピロールの合成を検討した。

既報に従って *N*-3,4-ジブromoトリイソプロピルシリルピロール 5 を合成した。ピロール 5 に対して *n*-ブチルリチウムを作用させた後、CuCl₂ と反応させることで目的の 4,4'-ジブromoピピロール 6 を中程度の収率で得ることに成功した (Scheme 4)。

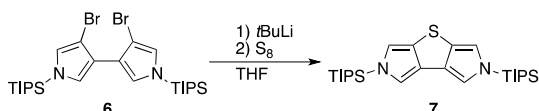


Scheme 4. Synthesis of bipyrrrole 6.

次にピピロール 6 を用いてビスピロロヘテロール骨格の構築を試みた。パラジウム触媒存在下、アニリンを用いて Buchwald-Hartwig アミノ化反応の検討を行ったところ、この場合にはビスピロロピロールが生成することがわかった。しかし生成物は非常に酸化を受けやすく不安定であり、単離することができなかった。そこで、生成物を安定化することを考え、電子求引性置換基を導入した 4-トリフルオロメチルアニリンを用いて反応を行ったが、この場合も生成物は不安定であり、単離することはできなかった。

ピピロール 6 に対して *n*-ブチルリチウムを作用させた後、硫黄粉末やジクロロフェニルホスフィンなど種々の求電子剤と反応させることでビスピロロヘテロールの合成の検討を行った。しかし、目的とする化合物は全

く得られず複雑な混合物を与えるのみであった。一方、ピピロール **6** に対して *t*-ブチルリチウムを作用させた後に種々の求電子剤を作用させることで、一連のビスピロロヘテロール骨格を構築することに成功し、硫黄・ケイ素・リンが導入されたビスピロロヘテロールを単離した (Scheme 5)。特にリン、ケイ素が導入された化合物はこれまでに例がなく、我々が確立した方法を用いることで合成が可能になったといえる。



Scheme 5. Synthesis of bispyrrolothiophene **7**.

加えて、これらのビスピロロヘテロールについて、単結晶 X 線構造解析によりその構造決定にも成功した (Figure 1)。一連のビスピロロヘテロールについて得られた結晶構造をもとに、その結合長を調べることで、ヘテロ[5]ラジアレン骨格を有することを見出した。これは理論計算を行うことで、ラジアレン骨格であることが支持された。また吸収スペクトル・蛍光スペクトルを測定すると、ヘテロ元素は吸収特性にはあまり影響を与えなかったが、発光特性にはヘテロ元素による顕著な差が現れることを見出した。加えて、電気化学特性について検討したところ、その参加電位は低く、有用な電子ドナーとして活用できるものと期待される。

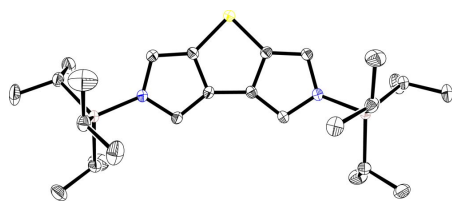
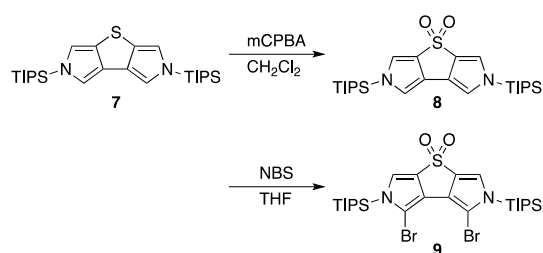


Figure 1. X-ray crystal structure of **7**.

さらに、得られた化合物を用いて有機デバイス等への応用展開を目指すために、さらなる修飾の検討を行った。硫黄を導入したビスピロロチオフェン **7** に対してメタクロロ過安息香酸 (mCPBA) を作用させると、硫黄原子が酸化されたチオフェンオキシド誘導体 **8** が得られた。さらに *N*-ブロモスクシンイミド

(NBS) と反応させると、ブロモ化された化合物 **9** が得られた (Scheme 6)。この化合物 **9** に対し、カップリング反応により π 共役系を拡張することで、様々な有機材料としての活用が可能になると考え、パラジウム触媒を用いた Stille カップリング、鈴木宮浦カップリングなどによるアリール基の導入を試みた。しかし残念ながら、現在までに目的とする化合物の生成を確認することはできず、効率的な修飾法を確立するまでには至らなかった。そのため、今後の研究で π 共役系を効果的に拡張していくための分子設計、合成戦略のさらなる検討を行うこととしている。



Scheme 6. Synthesis of **9**.

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0件)

[学会発表](計0件)

[図書](計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

東野 智洋 (HIGASHINO, Tomohiro)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90711804

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：