

アニオン調節型 π 共役系色素分子の創製

Fabrication of Anion-Modulated π -Conjugated Dyes

研究代表者 立命館大学工学部 准教授 前田 大光

Department of Bioscience and Biotechnology, Faculty of Science and Engineering,
Ritsumeikan University, Associate Professor, Hiromitsu Maeda

効率的な有機太陽電池を実現するには、初期過程において色素分子が効果的に自然光を吸収し、かつ光エネルギーを電子移動に変換（光電変換）する必要がある。精密な分子設計によって、多様な光吸収能や酸化還元電位（電子授受の指標）を有する有機分子を自在に合成することが可能である。本研究課題「アニオン調節型 π 共役系色素分子の創製」では、まず申請者が独自に開発した新規骨格を有する π 共役系色素分子を「モノマー」ユニットとして多量化や環状化を行い、種々の色素オリゴマーの合成を実現し、それら機能性素子のアニオン認識挙動を評価する。次に、オリゴマーへの負電荷種の接近による電子状態や構造変化に起因する、光吸収領域（波長）および光誘起電子移動効率の制御に挑戦する。さらに、種々の環状・非環状多量体を基板表面等に自己組織化によって連結させ、光励起ダイナミクスを検証し、有機太陽電池への可能性を探究する。

The goal of this research project “Fabrication of Anion-Modulated π -Conjugated Dyes” is to synthesize cyclic and acyclic oligomers including the π -conjugated pyrrole derivatives and investigate the anion binding behaviors, to control the absorption wavelengths and photo-induced electron transfer. In order to achieve high-performance of organic solar cells, the effective sunlight absorption and the photo-induced electron transfer are required at the initial steps. Therefore, adequate molecular designs and synthesis will provide various useful and efficient molecules with versatile absorption ranges and redox potentials, which can be modulated by the interaction with negative charged species. Furthermore, self-organization of the oligomers on the substrate surface as well as in solution will make possible the investigation of photo-induced dynamics and the examination of potential as the materials of organic solar cells.

1. 研究目的

環状構造と比較して、非環状認識素子は特定の化学種に対する認識能や選択性が低下するものの、柔軟性を利用した外部刺激等に

よる動的な構造変化や制御が可能となる。ピロール環から構成される π 共役系環状色素ポルフィリン類縁体（たとえばクロロフィル）の空間固定された構造とは対照的に、研究代

表者が新たに合成した、2個のピロール環を1,3-プロパンジオンホウ素錯体で架橋した非環状型 π 共役系素子 (図 1) は、錯形成時に動的な構造変化を誘起するゲスト (アニオン) レセプターとして機能することを見出している。このレセプター (非環状型ピロール誘導体) は効果的な会合挙動の発現や超分子組織体の構築による電子状態の制御など、既存の分子システムを凌駕した、柔軟な非環状型構造を基盤とする機能性発現が期待できる。 π 共役系拡張によって可視光吸収領域が変調し、さらに外部刺激 (アニオン) との会合を利用して最適な吸収波長を制御することにより、光誘起電子移動への展開も可能となる。以上をふまえ、多量体システムの構成ユニットとなる非環状型アニオンレセプターの合成とその物性評価を基盤として、共有結合多量体の創製および分子間相互作用による超分子集積化を目的として研究を行った。

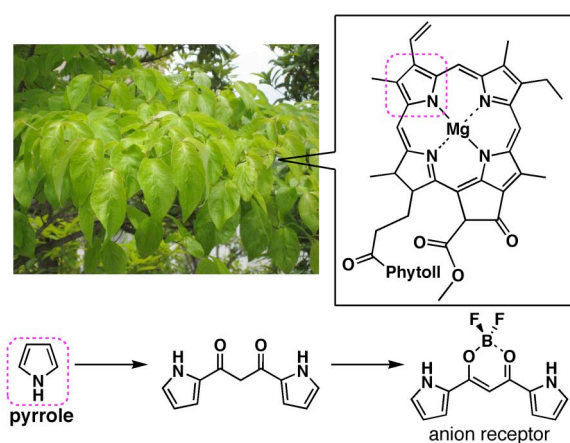


図 1 ピロール環を基盤とした π 共役系素子 (上:クロロフィル a; 下:ジピロリルジケトンホウ素錯体)

2. 研究経過

分極した NH 部位を有するピロール誘導体のアニオン認識に関する研究は、多様な誘

導体が合成され、最近 10 年間で急速に展開されている。しかし、環状ピロール誘導体のアニオン認識挙動はこれまで幅広く研究されているのに対し、非環状型オリゴピロールの機能性の探究は端緒についたばかりである。そこで、まず基本骨格となる非環状型アニオンレセプターを合成し、そのアニオン認識能を評価した。また、 π 共役系拡張型誘導体である芳香環置換レセプターを合成し、その多様な相互作用過程や π 平面間の集積化を基盤としたソフトマテリアルの創製およびアニオンに対する応答性を明らかにした。さらに、ヘテロ環導入による π 共役系伸張を実現し、共有結合多量体創製の可能性を模索した。

3. 研究成果

3-1. π 共役系非環状型オリゴピロールのアニオン認識挙動

非環状型 π 共役系分子ジピロリルプロパンジオン BF_2 錯体 (1a,b) は、ピロール環の「反転」をともなう NH と架橋位 CH を相互作用部位としたアニオンとの[1+1]錯体を形成することを見出している。溶解度の向上を目的とした α 位へのアルキル基 (たとえば 1b のネオペンチル基) は、多量化や機能性置換基導入を阻害することから、 β 位に電子求引性 F 基および供与性 Et 基を有するレセプター 1c,d (図 2) を合成した。これら種々の置換基を有するレセプターのアニオンに対する会合定数 (CH_2Cl_2) や、理論計算による予測をふまえ、空間固定化された構造の安定性、誘起効果による NH 部位の分極、静電反発、立体障害などが錯形成能に影響を与えることを明らかにした。(発表論文 1.2)

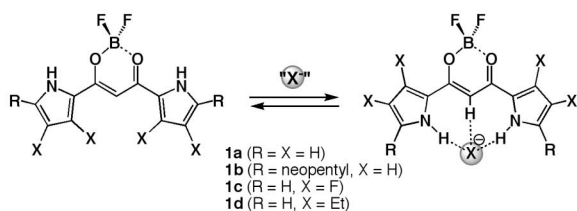


図2 非環状型アニオンレセプター**1a-d**の会合モード

3-2. 芳香環置換アニオンレセプターの超分子組織化とアニオン錯化による構造制御

クロスカップリング反応によって合成した、芳香環を有する π 共役拡張型レセプター**2a-c**において、*o*-位に置換基を持たない**2a**が最も長波長に吸収 (CH_2Cl_2 中で 500 nm) を示し (CH_2Cl_2)、*o*-メチル基の導入によって芳香環が傾き、短波長側にシフトすることが分かった (図3; **2b**: 480 nm, **2c**: 456 nm, また **1b**: 457 nm)。各種アニオンに対する会合定数 (CH_2Cl_2) は、**2a** > **2b** > **2c** となり、NMR から示唆された *o*-CH 部位におけるアニオンとの相互作用、および芳香環の傾きによる会合体の不安定化が重要な要因であることを見出した。レセプターとゲストが[1+1]型錯体だけでなく、条件によって[2+1]型会合形態を形成することを NMR および ESI-MS から明らかにした。

非環状型アニオンレセプターの側鎖へ導入された芳香環は、ただ π 共役系拡張だけでなく、種々の機能性置換基を連結させる「足場」の役割も担う。実際に、アルコキシ基を有する誘導体 **2d,e** などの合成に成功している。脂溶性置換基を有する **2e** は、炭化水素系溶媒中で π 平面のスタッキング (たとえば、メトキシ置換 **2d** の X 線単結晶解析による集積構造) による超分子ゲルを形成することが分かった (図4)。さらに、アニオン (TBA 塩) の添加によってゲルから溶液へ

の転移が観測され、アニオンとの会合にともなう構造変化誘起の可能性が示唆された。

(発表論文3)

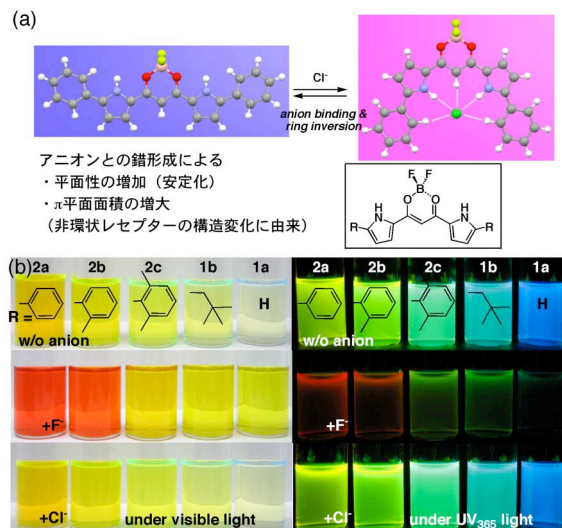


図3 (a) 芳香環置換誘導体の Cl^- との相互作用による分子構造の変化; (b) CH_2Cl_2 中における各種誘導体の色彩・蛍光およびアニオン (F^- , Cl^-) との会合による色彩・蛍光の変化

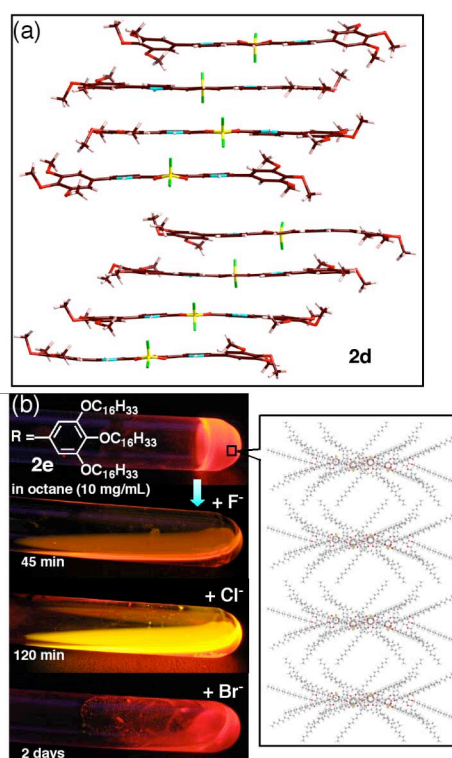


図4 (a) 固体状態におけるアニオンレセプター(メトキシ置換誘導体 **2d**) の集積構造 (X 線構造解析); (b) 長鎖アルキル置換誘導体 **2e** からなる超分子オルガノゲルのアニオン応答性 (365 nm の UV 光を照射) およびゲル組織構造集合体のモデル構造

4. 今後の課題と発展

上記の研究成果をふまえ、多様な π 共役系素子を側鎖に導入した非環状型アニオンレセプター、すなわち複数個のピロール環が直接連結した誘導体 **3a** やチオフェンを導入した **3b** (図5) を合成し (最大吸収波長 **3a**: 551 nm, **3b**: 527 nm)、アニオンに対する錯化能や物性を評価した。さらに、芳香環架橋型アニオンレセプターダイマーも実際に得ることができた。(発表論文4)

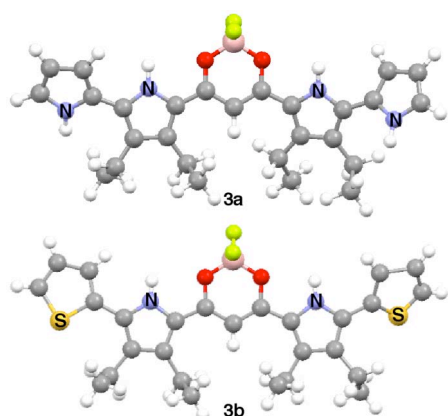


図5 側鎖にヘテロ環を導入したアニオンレセプター: ピロール置換体 (モデル構造) およびチオフェン置換体 (X線構造)

本研究課題では新たな π 共役系素子の合成とその集積化・多量化、さらに外部刺激による物性や電子状態の変調をめざすという、基礎的研究を一貫して行ってきた。現在、ようやく種々の誘導体の合成ルートがほぼ確立され、さらに動的構造変化や、それにともなう光物性の制御が可能なアニオンレセプター (π 共役系素子) の創製を継続し、天然のシステムを凌駕した光機能性素子の開発や効率的な有機太陽電池への展開を計画している。

5. 発表論文リスト

1. H. Maeda, Y. Ito, *Inorg. Chem.*, **45**,

8205–8210 (2006).

2. H. Maeda, Y. Kusunose, Y. Mihashi, T. Mizoguchi, *J. Org. Chem.*, **72**, 2612–2616 (2007).

3. H. Maeda, Y. Haketa, T. Nakanishi, submitted.

4. H. Maeda, Y. Mihashi, manuscript in preparation.