

配列集合有機分子系の合成と機能に関する研究

Synthesis and properties of highly ordered molecular assembly

代表研究者	愛媛大学理学部教授 Prof., Faculty of Sci., Ehime Univ. Noboru ONO	小野 昇
協同研究者	愛媛大学理学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Sci., Ehime Univ. Takuji OGAWA	小川 琢 治
	愛媛大学機器分析センター助手 Res. Assoc., Advanced Instr. Center for Chem. Analysis, Ehime Univ. Hiroyuki TANI	谷 弘 幸

A highly ordered assembly of pyrrole and porphyrins have been studied in order to create a new electronic and optical materials based on these compounds. The reaction of nitroalkenes with ethyl isocynoacetate gave the α -free pyrroles with various substituents. The similar reaction of aromatic nitro compounds gave the pyrrole with various aromatics. Thus, a variety of pyrroles have been prepared starting from nitro compounds. These pyrroles were converted into polypyrroles by anodic oxidation or porphyrins *via* 2-hydroxymethylpyrroles.

The polypyrrole fused with the aromatic ring showed high electrical conductivity ($\sigma=4 \text{ Scm}^{-1}$). The doped state of them was stable and showed strong ESR spectra ($g=2.002$). The fast scan CV showed that the cation radicals of these pyrroles are highly stabilized by the aromatic ring.

Aggregation properties of various porphyrins have been studied. The porphyrins with donor (D) and acceptor (A) aggregated in solution by inducing charge polarization. The porphyrins with sugar moieties also aggregated through hydrogen bonding. The linear porphyrin dimers connected with phenylenevinylene unit was prepared *via* Remberg-Backlund reaction. The interaction of porphyrins in these system was investigated by using absorption spectra, NMR and ESR.

研究目的

生物系の諸反応の合目的でかつ高効率の根源は、高度に配列した分子系にその秘密がある。新しい機能性材料を開発するためには、この生物系の合目的な配列分子系の構築およびその構造と機能の関連を理解することが重要である。そこで本研究では生物系において酸化、還元、呼吸、光合成などの重要な機能を担っている物質である。ピロールおよびポルフィリンを基にした機能性物質の合成研究の実施を行う。各種有機光・電子機能材料すなわち、有機伝導体、有機超伝導体、有機磁性体、有機非線形光学材料、エレクトロルミ

ネッセンスなどの機能性材料の合成を目的に以下の要領で研究を実施した。(1) ピロールおよびポルフィリンの新規合製法の開発およびその電気化学特性 (2) ピロールおよびポルフィリン多量体の合成、構造、物性の検討 (3) 新規導電性有機材料の合成と機能評価

本研究の目的を次頁にまとめて図示する。

研究経過

1. ニトロ化合物を利用したピロール、およびポルフィリンの合成およびその電気化学特性
ピロールの合成法としてはこれまで Knorr 反応で代表されるようにアミンとケトンとの縮合反

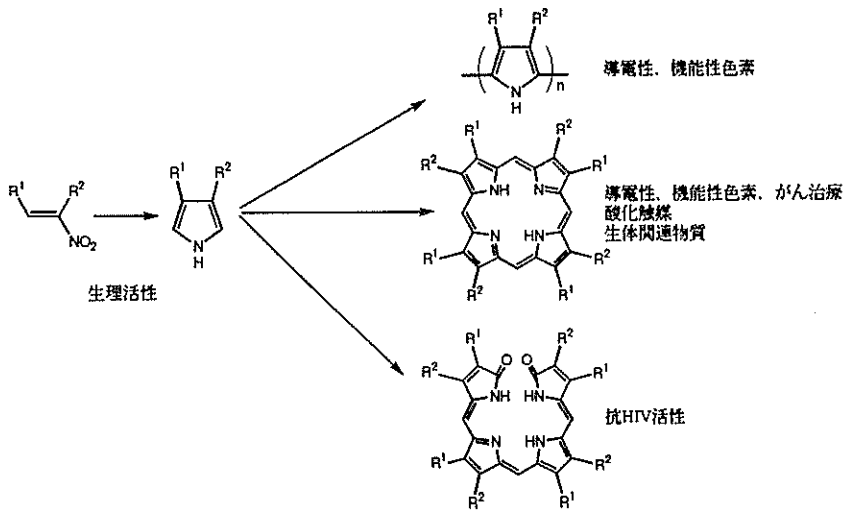
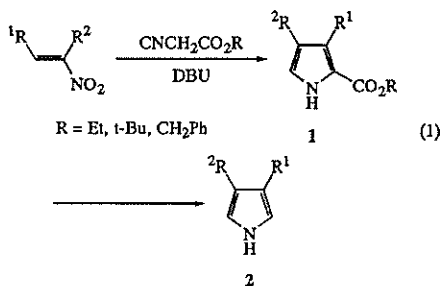


表 1. 式 (1) で合成できたピロール類 (2, 3)

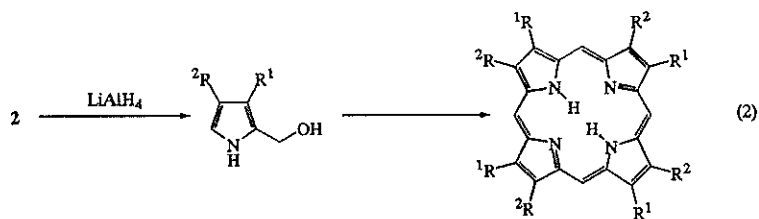
	R ¹	R ²		R ¹	R ²
a	Et	Et	g		Me
b	n-C ₁₀ H ₂₁	Me	h		Me
c	CH ₂ CH ₂ CO ₂ Me	Me	i		Me
d	CH=CH ₂	Me	j		Me
e	CF ₃	Me	k		Me
f		Me	l		Me



種の置換基を持ったピロールの合成は困難である。この問題を解決する方法として、そこで我々はニトロ化合物とイソニトリルとの縮合反応を利用してピロールを合成する計画を立てた (式 (1))。得られたピロール (1) の 2 位のエステルは脱炭酸により容易に除去でき α 無置換ピロール (2) が収率よく合成できた。この方法により合成できたピロールの例を表 1 に示す。

応を利用した方法が広く利用されてきた。しかしながらこの方法では α 位が無置換で 3, 4 位に各

表 1 に示すようにこの方法により、ピロールの β 位にアルキル基、プロピオン酸基、ビニル基、CF₃ 基、糖類、各種芳香環等の任意の官能基の導

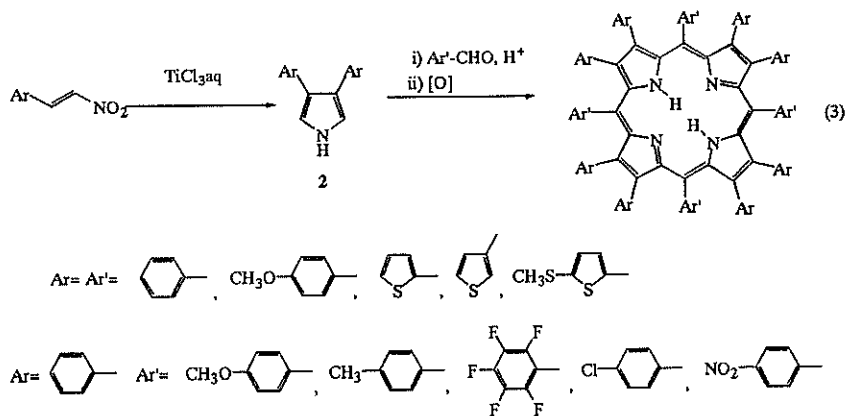


入が可能となった。これらピロールは、各種機能性ポリピロールおよびポルフィリン合成の有用な出発物質となる。以上の方法で合成されたピロール(1)は、 LiAlH_4 で還元後4量化されることによりポルフィリン3へ変換できた(式(2))。この方法により表1に示す一連の R^1 , R^2 を置換基に持つポルフィリンを合成ができた。式(2)の反応を活用することにより R^1 , R^2 としてさらに、 CN , NO_2 , C_6F_5 の様な電子吸引性基を置換基に有するポルフィリンの合成も可能となった。この方法によって、ポルフィリンの周辺部に電子供与性基(D)および電子吸引性基(A)を任意に導入できる。現在までに、Aとして CN , NO_2 , CF_3 , F , C_6F_5 ; Dとしてアニシル基, アミノ基, アルキル基の導入に成功している。さらに、これらのDとAを交互に持つポルフィリンの合成にも成功した。このようなポルフィリンは、DとAの電化移動のため整然と配列することがわかった。例えば、Cu錯体のESRを測定すると、Cu-Cuの二核錯体のトリプレットのみが観測でき、Cu-Cu間の距離は 3.9\AA と見積もれた。すなわちこの方法によれば、任意の金属ポルフィリンを約 4\AA の距離に配

列させることができた。

一方、糖置換ポルフィリン多量体は糖の水酸基による水素結合を通じて会合状態を形成することがわかった導電性、非線形光学特性等の機能は空間における分子の配列によりその機能が発現する現象であり、構造と機能の相関の解明が重要である。

ポルフィリン金属錯体は生体中で各種酸化反応など重要な機能を担っているのみならず、電子機能材料や光機能材料などへの応用性を持った非常に重要な化合物である。これらの機能の多くはポルフィリンおよびポルフィリンカチオンラジカルが関与する反応であることから、ポルフィリンおよびポルフィリンカチオンラジカルの電子状態の自由な制御がポルフィリンの関与する機能性材料の開発にとって重要な研究課題となっている。この主の制御はポルフィリン環の中心金属や周辺部の置換基を変化させることにより可能である。今回の研究はポルフィリンの周辺部に目的とする置換基を自由に導入できるため、ポルフィリンの電子状態の制御が可能となった。本研究ではさらに大きな電子状態の変化を起こす方法として、ポル



フィリン環に 12 個の芳香族置換基を有するドデカアリアルポルフィリンの利用を検討した。式(3)にそのポルフィリンの合成法を示す。

今回合成に成功したポルフィリンは、従来モデル化合物としてよく用いられてきたメソテトラフェニルポルフィリン(以下 TPP)に比べ、12 個の芳香族置換基の反発によるポルフィリン平面の歪みおよびその置換基効果による大きな電子状態の変化が観測された。これらポルフィリンの可視吸収スペクトルは長波長シフトし、第一酸化電位の低下が観られた。この傾向の最も著しいものとして、2-(5-メチルチオチエニル)基を有するポルフィリンでありその銅(II)錯体の吸収スペクトル λ_{\max} は 483,619,670 nm であり、TPP の銅(II)錯体に比べ最高で 130 nm も長波長シフトし、第一酸化電位の低下は、光変換用有機材料の *p*-型半導体としての応用など興味深い化合物である。

次に我々は式(1)の反応においてニトロアルケンの代わりに芳香族ニトロ化合物でも同様に進行して各種芳香環とピロールが縮環した新規ピロール(4~7)の合成に成功した。ピロール 4 のサイクリックボルタンメトリー(CV)を繰り返し測定した結果を下に図示する。スキャン速度 50 mV S^{-1} でピーク電位が -0.14 V と 0.23 V を有する導電性物質が電極表面に生成してきた。微小電極を用いスキャン速度を 200 V S^{-1} で CV を測定したところ可逆波が得られた。無置換ピロールの

場合スキャン速度を 18,00 V S^{-1} まで上げた高速 CV でも部分的な可逆性の CV しか得られない。このことは、無置換ピロールに比較し 4~7 のようなピロール類は、芳香環が共役できるため酸化電位が低下し、電気的酸化によって生成するラジカルカチオン中間体が安定化されその寿命が非常に長くなることがわかった。表 2 に得られた結果

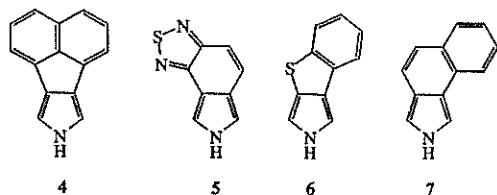
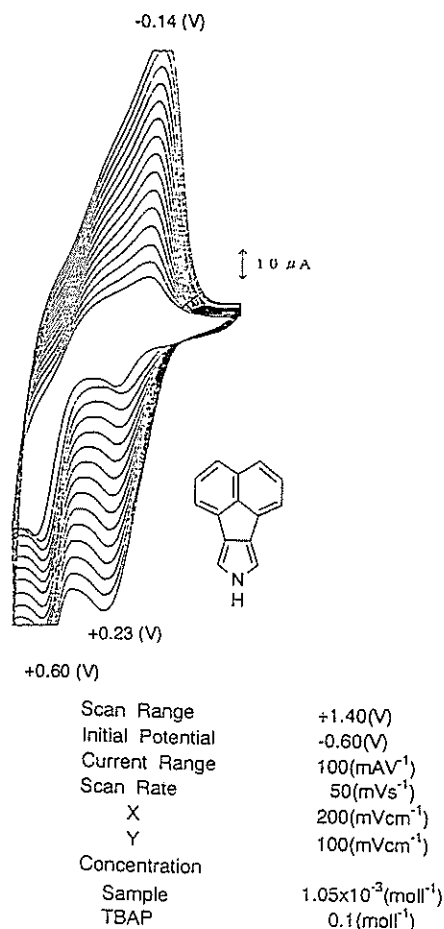



表 2. ピロールの電気酸化

	$E_{1/2}$ V	Scan rate V S^{-1}	life time μs
	1.31	18,000	30
4	0.71	200	>10,000

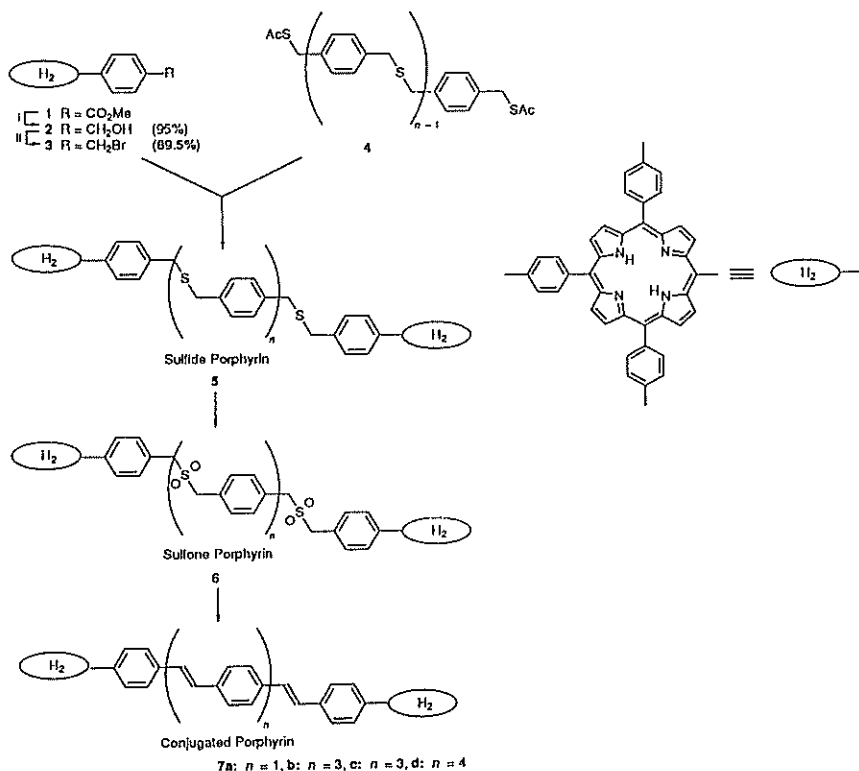


表 3. 7 と参照化合物の酸化還元電位

Compound	E_1/V	E_2/V	E_3/V	E_4/V
7a	-1.25	-1.37	-1.84	-2.17
7b	-1.20	-1.36	-1.82	-2.05
7c	-1.17	-1.36	-1.81	-2.05
7d	-1.16	-1.36	-1.80	-2.04
TTP ^a	-1.39			
Phenylenevinylene ^c	-2.26	-2.72		

^a Cyclic voltammetry was performed at a Pt electrode with solution of 5×10^{-3} mol dm⁻³ solution in DMF, 0.1 mol dm⁻³ Bu₄NClO₄ as supporting electrolyte. All potentials are expressed in volts vs. Ag/AgCl (calibration with Cp₂Fe/Cp₂Fe⁺ taken to have 0.352 V). ^b meso-Tetratolylporphyrin. ^c Ar-CH=CH-C₆H₄-CH=CH-Ar.

をまとめて示す。

2. ピロールおよびポルフィリン多量体の合成, 構造, 物性の検討

以上我々は, ニトロ化合物を出発物資として利用することによりピロールの 3, 4 位に種々の置換基を導入できた。そこでこのようにして得られたピロールおよびポルフィリン類の多量体の合成を行った。今回我々の合成した各種ピロールは電気酸化および化学酸化によって導電性ポルフィリ

表 4. 電気伝導度

ピロール	ドーパント	σ Scm ⁻¹
4	PF ₆ ⁻	4
5	PF ₆ ⁻	2
6	PF ₆ ⁻	10 ⁻²
7	PF ₆ ⁻	10 ⁻²

ンへ変換できた。ピロールの置換基 R¹ と R² を変化させることにより, これら導電性物質の機能を制御することが可能である。現在, ポリピロールの構造についての知見を得るための研究を行っている。次にポリマーではなくより正確に構造の決まったオリゴマーを用いる研究を計画した。我々は, ランベルグ-ベツクルンド反応を用いた任意の鎖長を有するフェニレンビニレンのオリゴマーの合成法を見いだした。この方法により π 電子系の長い共役オリゴマーの合成が可能になった。非

線形光学材料への応用について現在検討中である。

3. 新規導電性有機材料の合成と機能評価

前記1, 2で述べたように我々は各種のポリピロールおよびポルフィリン多量体の合成に成功した。これらの化合物はすべて電気的に活性な物質であった。その電気伝導度を4端子法によって測定した。表4にピロール4~7の電気酸化によって得られた伝導物質の電導度の一列を示す。これら物質は全てESR活性であり、 $g=2.002$ のESRスペクトルを与えた。組成は元素分析より決定した結果、ピロール5個にドーパントが2個の比であった。

現在さらに優れた導電性物質の合成を目的に、ヘテロ原子(S, Se, Teなど)が直換ピロール環に置換した物質の合成の検討を行っている。

研究成果

ニトロ化合物を出発物質とした各種のピロールおよびポルフィリンの合成法の確立ができた。本方法の特長はピロールの3, 4位を任意の置換基で修飾できる点である。このようにして電子吸引性基、供与性基、ヘテロ原子置換のピロール、ポルフィリンおよびそれらの多量体の合成に成功し、その構造と機能の一部を明らかにすることができた。高速CVの手法を用いることにより、これらピロールのラジカルカチオンの安定性を定量的に知ることが可能になった。また、ピロールと各種芳香環とが縮環した新規 π 電子系ピロール類の合成に成功し、これらのピロールの電極酸化によって生成する導電性ポリピロールは非常に高い電気伝導性を示した。

今後の課題と発展

本研究ではニトロ化合物を出発物質として新規

な各種ピロール類の合成に成功し、一部その分子集合体が優れた電気伝導性を示すことを明らかにすることができた。機能と構造との関連の面での研究は今後さらに検討する必要がある。本研究で得られた成果を基にして、これら新規ピロールおよびポルフィリンの2次元、3次元的な配列集合有機分子系へ拡張し、分子間の相互作用を明らかにすることが重要である。そして今後の課題としては、さらにヘテロ原子置換ピロールおよびポルフィリンの合成を行い、より優れた機能性物質の創出を検討する。また、STM等を取り入れ、配列集合有機分子系の分子表面のイメージングを行い、配列分子状態を観測するなどが挙げられる。本研究で合成されたピロールおよびポルフィリン多量体は、置換基の制御によりバンドギャップの調整が可能である。このことを活用すれば光電子材料への応用が可能であり、これらは非線形光学材料、有機光導電体、感光体、有機EL素子などへの応用へ発展が可能である。これら可能性について今後さらに検討したい。

発表論文リスト

- 1) H. Tani, K. Nii, K. Masumoto, N. Azuma and N. Ono: Radical cation salts of 2,3,8,9-tetrahydro-1,4,7,10-tetrathiachrycene. *Chem. Lett.*, 1055 (1993).
- 2) T. Ogawa, T. Hikasa, T. Ikegami, N. Ono and H. Suzuki: Electron-rich triarylbi-muthines as selective condensation reagent under neutral condition. *Chem. Lett.*, 815 (1993).
- 3) N. Ono, H. Tomita and K. Maruyama: A new synthetic method for oligo(phenylenevinyl-ene)s terminated with porphyrins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2453 (1992).
- 4) N. Ono, M. Bouguchi and K. Maruyama: Water-soluble porphyrins with four sugar molecules. *Tetrahedron Lett.*, 1629 (1992).