

## 21世紀型社会生活を支えるフォトニクス材料の開発研究

研究代表者 理工学研究部（理学）  
樋口弘行・林直人

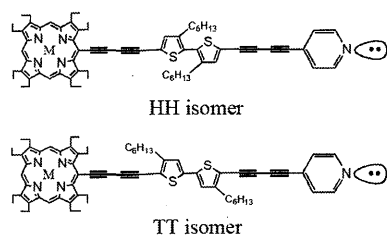
### (1) プロジェクトの背景・目的

健康管理や福祉問題など日常生活全般における基本的な分野での情報整理（一般家庭や病院などでの活用）、食材管理や物流制御など特定業種業界での作業工程（レストランやレジャー産業などでの活用）、交通網や流通網の整備のための制御システム（高速道路や駐車場ゲートなどでの活用）、また、ホームセキュリティや遠隔的自動作動システムなどの外部刺激センサー（一般家庭やオフィス業界などでの活用）等、21世紀型の社会生活様式を根底から支える材料の多くのものについて、「光と電子の性質」を駆使したフォトエレクトロニクス材料がその中心的役割を担うと言っても過言ではない。本年度は、様々な外部刺激に対する高効率・高感度・高速応答などの機能性を念頭に置き、従来の類縁材料に新たな高付加価値を融合させた有機機能性材料の候補となる新規な骨格をもつ誘導体の設計、合成法の開発を中心に研究を行なった。

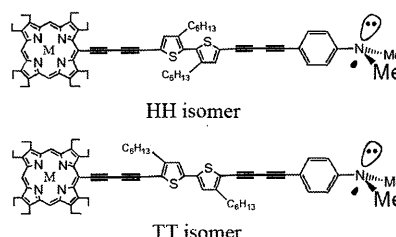
### (2) 研究成果

- 1) 配向様式の異なるジヘキシル-2, 2'-ビチオフェン (DHBTh) の一方の末端にジメチルアニリン (DMA) 成分を、他端にポルフィリン (Por) 環をジアセチレン結合で連結した一次元拡張共役系誘導体 Por-DHBTh-DMA を合成し、その DMA 成分へのプロトン化過程における各種スペクトル変化や末端 Por 成分の電子物性への影響について検討した。本研究は、プロトンが媒介する可逆なスペクトル変化を応用する高感度・高速応答性発色色素の開発を目指すものである。

この研究の一環として、末端 $\pi$ 電子系成分としてピリジン (Py) 環を導入した誘導体 **1** を合成し、その Py 環へのプロトン化による他端ポルフィリン環の電子物性への影響について既に報告している。本年度、共役酸としての性質が両者間でほぼ同じであり ( $pK_a$ ; ca. 5.2), Py 窒素原子の混成状態が  $sp^2$  性であるのに対し,  $sp^3$  性の混成状態窒素をもつ DMA 成分を導入した誘導体 **2** を合成することに成功した。



1: Por-DHBTh-Py

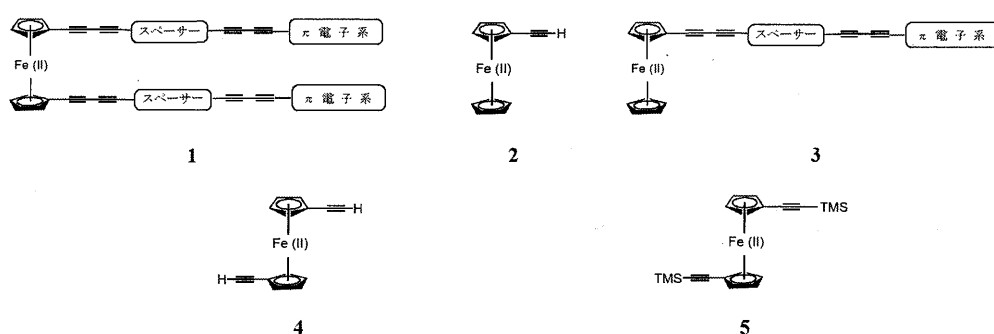


2: Por-DHBTh-DMA

- 2) フェロセン (Fc:  $Cp_2Fe$ ) 分子上下2個の Cp 環にジアセチレン結合で直結されたポルフィリン (Por) 誘導体の一般合成法の開発を目指し、反応条件の検討を行った。その結果、末端アセチレン基を TMS で保護した Fc 誘導体をカップリング成分として用い、脱保護と酸化的クロスカップリングをワンポットで行ない、1, 1'-ビス

(ジアセチレン結合) 架橋拡張共役系 Fc 誘導体の合成に成功した。本研究は、ジアセチレン架橋一次元拡張系 Por 成分を、新たに Fc の上下 2 個の Cp 環に直結させた誘導体 **1** を合成し、Fc-Por 間のジアセチレン結合を通した電子的相互作用、上下 2 個の Cp 環に直結したジアセチレン架橋一次元拡張系ポルフィリン成分間の空間的相互作用、そして、それらの構造特性を応用した新たな機能性（キラル認識や微量金属イオン検出など）創出を目指すものである。

既に、エチニルフェロセン **2** と種々の  $\pi$  電子系成分の末端アセチレン体を、ピリジン中、酢酸銅 (I) 存在下、酸化的クロスカップリング反応を行なわせることにより片方の Cp 環にジアセチレン結合を導入し、対応する Fc-Por 一次元拡張系誘導体 **3** の合成を報告している。誘導体 **1** の合成に際しは、**1**, **1'** -ジエチニルフェロセン **4** が有力なシントン候補になると期待できるが、この **4** は極めて不安定で自発的に分子間でポリマー化し、容易に取り扱うことができない。一方、**4** の末端アセチレン部をトリメチルシリル基 (TMS) で保護した誘導体 **5** は比較的安定に取り扱うことができることで知られている。そこで、この誘導体 **5** をそのままカップリングの成分として用い、TMS 基の脱保護とともに他の末端アセチレン体との酸化的クロスカップリング反応のタンデム条件を検討することにした。その結果、ピリジン/メタノール中、炭酸カリウム/酢酸銅存在下、**5** と  $\pi$  電子系成分から成る幾つかの表題の **1**, **1'** -ビス (ジアセチレン結合) 拡張共役系 Fc 誘導体を得ることができた。



### (3) プロジェクト成果 (特許, 起業, 技術移転等)

本研究に関連するポルフィリンやフェロセン誘導体の構造物性相関に関する成果については日本化学会の春季年会において発表予定であり、論文発表も準備中である。以下には、上述の研究成果に関連した本年度の発表概要を示す。

特許関連：

- 1) 「有機半導体素子の作製法」(東京大学から出願：特願 2009-38658)。

学術論文・書籍：

- 1) Effect of fused benzene ring on rotational barriers of 2,2'-bifuran, 2-phenylfuran, biphenyl, and their benzo analogues, *Heterocycles*, **2009**, 77, 1261-1268.  
Abstract: Molecular orbital (MO) calculations of torsional potentials of 2,2'-bifuran (F-F), 2-(2-furyl)benzofuran (F-BF), 2-phenylfuran (Ph-F), 2-(2-naphthyl)furan (Naph-F), 2-phenylbenzofuran (Ph-BF), biphenyl (Ph-Ph), 2-phenylnaphthalene (Ph-Naph), 2-phenylbenzo[1,2-b:4,5-b']difuran (Ph-BDF), and 2-phenylbenzo[1,2-b:5,4-b']difuran

- (Ph-BDF'), by using HF/6-31G\*\* and B3LYP/6-31G\*\* methods have revealed that the rotational barriers are increased by 0.4-0.9 kcal/mol by replacement of the aryl moiety on the furan ring (furyl group of F-F and phenyl of Ph-F) with its benzo analogue. In contrast, increase of the rotational barriers is slight when the aryl moiety on the benzene ring (phenyl groups of Ph-F and Ph-Ph) is replaced with its benzo analogue and more extended  $\pi$  moiety.
- 2) Effect of Aryl Substituents on Intramolecular Cyclization of 2,2'-Biphenokinones, *Heterocycles*, **2009**, 79, 865-872.  
 Abstract: Effect of aryl substituents on intramolecular cyclizations of 3,3',5,5'-tetraaryl-2,2'-biphenokinones (Ar=phenyl (1a) and 4-methoxyphenyl (1b)) has been studied. In benzene, 1a gave 2,4,6,8-tetraphenyl substituents preferred to stabilize the intermediate by delocalization of the negative charge rather than that of the positive one. In contrast, the reaction of 1b occurred spontaneously in order to give a complex mixture, which should be due to 4-methoxyphenyl substituent at the 3 position.
- 3) Structure and electronic properties of quinone dimers connected with acetylene and diacetylene linkages, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 3639-3644.  
 Abstract: Quinone dimers connected with acetylene (QAQ) and diacetylene linkages (QAAQ) have been synthesized and their structure and electronic properties were studied. X-ray analysis, DFT calculations, and UV-visible measurements showed that, unlike directly connected quinone dimers, they had planar and thus efficiently extended  $p$  conjugation systems. The respective reduction potentials of QAQ and QAAQ were considerably raised, and QAQ thereby behaved as a mild oxidizing agent.
- 4) Comparative studies on electronic spectra and redox behaviors of isomeric benzo[1,2-b:4,5-b']difurans and benzo[1,2-b:5,4-b']difurans, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 5342-5347.  
 Abstract: Electronic absorption/emission spectra, absolute fluorescence quantum yield, and oxidation potentials of isomeric benzo[1,2-b:4,5-b']difurans (1a) and benzo[1,2-b:5,4-b']difurans (2a) along with their  $\alpha,\alpha'$ -di-*n*-butyl (1a and 1b) and bis(3,5-dihexyloxyphenyl) derivatives (1 and 1d) were studied. The longest wavelength absorption maxima were very close between 1a and 2a and between 1b and 2b; however, the maximum absorption of 1c was significantly red-shifted compared to that of 2c, due to cross-conjugation in the latter. Unlike related compounds, the fluorescence quantum yields of syn (1a-c) and anti (2a-c) isomers virtually identical. On the other hand, the oxidation potentials of the syn isomers were significantly lower than those of the anti isomers. Molecular orbital calculations revealed that this is likely to be characteristic of benzodifurans, because HOMO energy levels of the [1,2-b:5,4-b'] and [1,2-b:4,5-b'] isomers were estimated to be virtually identical in the other benzodichalcogenophenes.
- 5) X/pai Interactions in Aromatic Heterocycles-Fundamental Concepts and Recent Advances, *Topics in Heterocyclic Chemistry, Vol. 18; Supramolecular Chemistry II*; K. Matsumoto and N. Hayashi ed., Springer (Heidelberg), 2009, 1-35.

#### Contents in The Book;

1. Introduction: Classification of X/pai interactions and Methods
  2. pai/pai and CH/pai Interactions
  3. Cation/pai Interactions
  4. Anion/pai Interactions
  5. OH/pai and NH/pai Interactions
  6. Lone-pair/pai Interactions
  7. Interplay of pai/pai Interaction and Hydrogen Bonding
  8. Concluding Remarks
- 6) Generation of 1,1'-diethynylferrocene for practical use. One-pot synthesis of 1,1'-bis(diacetylene-group) connected ferrocene derivative,  
Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements, in press.  
Abstract: 1,1'-Diethynylferrocene was readily generated for practical use from the trimethylsilyl-protected precursor under the modified Eglinton conditions. An oxidative-coupling reaction of this reactive species with phenylacetylene successively took place to afford the corresponding 1,1'-bis(diacetylene-group) connected ferrocene derivative.

#### (4) プロジェクト成果の応用・効果・構想

既に、光電子的外部刺激に対して敏感に応答する Por 環と種々の  $\pi$  電子系成分を、  
i)  $\pi$  電子共役系に参与し、ii) 各成分を一定の距離に固定し、iii) 剛直で立体障害のない等の特長をもつジアセチレン結合で架橋した一次元拡張誘導体について、構造と電子物性について系統的な研究を行っている。

本年度は、この研究の一環として、1) プロトンが媒介する可逆なスペクトル変化を応用する高感度・高速応答性発色色素、2) キラル認識や微量金属イオン検出などの機能性分子の創出を目指して研究を推進した。

今後は、これらの誘導体について、機能性材料としての実用面を想定し、可逆な発色色素としての吸収帯の長波長化や吸収強度増大を図るとともに、各誘導体をより安価に製造するよう工夫する必要がある、蓄積している分子設計指針および技能を駆使して克服する計画である。

#### (5) 利用施設

JMS-700 質量分析装置、600 MHz NMR 装置、紫外・可視吸収スペクトル、赤外分光光度計、サイクリックボルタメトリー（酸化還元電位測定）他、VBL 登録管理機器類による成果であり、VBL 施設（1F）で実施されたものである。

付記：本研究成果の一部は、東京大学・総合文化研究科研究グループとの共同研究により実施されたものである。