

研究成果報告書

研 究 題 目		ピセンを π -スペーサーに有する新規有機増感色素の開発	実 施 年 度 2016年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門 応用化学専攻	
	氏 名	米山 公啓	印

1. 研究の目的・背景

石油資源に依存しない普遍的なエネルギー源の確保は、現代化学が抱える解決すべき課題の一つであり、現在様々な研究・開発が行われている。その中でも、自然界に無尽蔵に存在する「光」を「電気エネルギー」に変換する色素増感太陽電池は、柔軟性と軽量性を兼ね備えた理想的な光電変換デバイスであり、これらの性能は有機増感色素の化学構造に大きく影響を受けることが既に判っている。一方、複数の芳香族環が連結した多環式芳香族化合物は、高い剛直性と電気伝導率を有するため、 π -スペーサーとしての利用が注目を集めている π 共役系分子である。しかし、代表的な多環式芳香族化合物であるペンタセンは、 π -スペーサーとしての性能が期待される分子であるが、光や酸素に対し極めて不安定であるため、より大気安定性に優れた多環式芳香族化合物の開発研究が現在盛んに研究されている。ペンタセンと同じ化学式で表されるが、芳香族環が W 型につながり、大気安定性に優れたピセンの π -スペーサーとして利用が注目を集めている。しかし、既存のピセン分子合成は多段階プロセスで合成されており、多様な官能基を有するピセンの合成経路が皆無に近い。さらに、同ピセン分子合成法では、パラジウム触媒等の希少金属が必要な大量合成には不向きな合成経路である点が問題である。

本研究では、ピセンを π -スペーサーとして取り込んだ新規な有機増感色素を創成することを目指し、報告者の研究グループで開発したユビキタス金属触媒を活用する新規なカップリング反応を活用し、多様なピセン分子合成法の開発を目指した。特に、本研究では、ピセン分子合成で最も重要な工程であるベンジル位の選択的カップリング反応の開発を中心に研究を実施した。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

コバルト触媒を用いた 2,4-ジブロモベンジルブロミドのホモカップリング反応における配位子の効果を調査した。様々な配位子を調査した結果、立体的に嵩高くかつ二座リン系配位子が最も効率的にホモカップリング体を生成することがわかった。さらに、コバルト触媒と上記のリン系配位子を予め錯形成させたコバルト錯体が再現性よくホモカップリング反応を生じることがわかった。次に、最適溶媒の調査では、テトラヒドロフランやアセトニトリルが最適な溶媒であることを見出した。

上記で見つけた反応条件に基づき基質適応性の調査を行った。その結果、多様な反応性官能基が本手法に適応可能であることがわかり、特に他にハロゲン官能基を有するベンジルブロミド体を使用した場合でも、ベンジル位のみが選択的にカップリング反応に使用されるピセン分子合成に有利な反応サイトの選択性を見出すことに成功した。

本研究を通じ、多官能性ピセン分子の効率的合成手法の開発を思考した、ベンジルハロゲン化物の選択的なカップリング反応の開発に成功した。以降、得られたホモカップリング体のピセン分子への効率的な変換法を開発し、多様なピセン分子合成にまで発展させたい。本研究は当初の目的の約5割を達成していると考えている。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

[設備備品費]

スターラーと低温恒温水槽の購入費（計 9 5 万円）として計上していたが、助成金額の変更に伴い、マグネティックスターラー（4 2 万円）のみ購入することにした。

小計：4 2 万円

[消耗品費]

試薬・溶媒代に 9 6 万円を計上していた。ほぼ当初の予定通りに薬品代 1 0 0 万円を使用した。

小計：1 0 0 万円

[旅費]

成果発表のために、9 万円を計上していたが 7 万円で収まった。

小計：7 万円

[その他]

英語論文添削料として 1 万円を使用した。

小計：1 万円

合計：1 5 0 万円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究ではピセン分子合成まで行えていないが、位置選択的なホモカップリング反応が実現性及び本手法の官能基許容性に関する知見を得ることには成功した。以後、ホモカップリング体をピセン分子合成に応用し、有機増感色素への応用を検討する予定である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

[学会発表]

1. コバルト触媒を用いたベンジルハロゲン化合物のホモカップリング反応（講演番号：4E6-04）；米山 公啓・○岩下 健杜・高木 謙；第95回日本化学会春季年会（2015/3/26-29 日本大学大学・理工学部船橋キャンパス／薬学部）