

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

機能性ジケトピロロピロール色素の新規合成法の開拓

山縣 拓也

物性・分子工学専攻

博士論文題目 機能性ジケトピロロピロール色素の新規合成法の開拓

第1章 序論

1-1 ジケトピロロピロール色素	2
1-2 ジケトピロロピロール骨格を持つ色素の応用例	3
1-3 本研究の目的	7
参考文献	9

第2章 電子供与基を有するジケトピロロピロール誘導体のクロスカップリング反応を用いた合成

2-1 緒言	12
2-2 電子供与基を持つジケトピロロピロール誘導体の合成	14
2-3 置換基が光学特性に与える影響	16
2-4 置換基と電気化学的特性の相関	17
2-5 理論計算を用いたエネルギー準位に関する考察	18
2-6 ジケトピロロピロールを基盤としたプロトンセンサー	19
2-7 結言	22
参考文献	22

第3章 テトラシアノブタジエン部位を有するジケトピロロピロール誘導体のクリック反応を用いた合成

3-1 緒言	24
3-2 テトラシアノブタジエン部位を有するジケトピロロピロール誘導体の合成	26
3-3 テトラシアノブタジエン部位が光学特性に与える影響	28
3-4 理論計算を用いた考察	30
3-5 テトラシアノブタジエン部位を有するジケトピロロピロール誘導体の電気化学的特性の評価	33
3-6 化学的還元による吸収波長の変化	35
3-7 結言	36
参考文献	36

第4章 配位結合を有するジケトピロロピロール誘導体の合成

4-1 緒言	38
4-2 配位結合を有するジケトピロロピロール誘導体の合成	39
4-3 吸収スペクトル及び発光スペクトルによる光学特性の評価	43
4-4 サイクリックボルタンメトリーによる電気化学的特性の評価	45
4-5 理論計算を用いた考察	48
4-6 結言	50
参考文献	50

第5章 開拓した合成法を利用した近赤外領域に発光を持つジケトピロロピロール誘導体の合成	
5-1 序論	52
5-2 π 共役を拡張したジケトピロロピロール誘導体の合成	53
5-3 吸収スペクトル及び発光スペクトルによる光学特性の評価	56
5-4 理論計算を用いた考察	58
5-5 結論	60
参考文献	60
第6章 結論	61
実験項	63
本研究に関する論文	79
本研究に関する国際学会発表	80
本研究に関する受賞歴	80
謝辞	

第一章

序論

1-1 ジケトピロロピロール色素

本研究で対象とする機能性色素の一つであるジケトピロロピロール(diketopyrrolopyrrole; DPP)はラクタムが縮環した構造を持ち、側鎖にフェニル基やチエニル基などの芳香環やアルキル基を持つ色素である(Figure 1-1-1)。

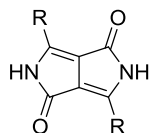
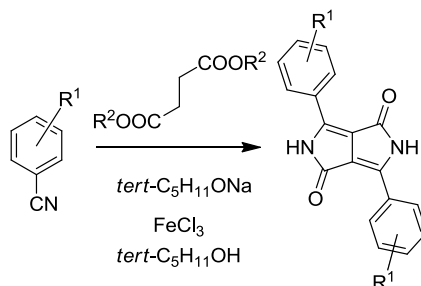


Figure 1-1-1. Structure of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivative.

DPPは1974年にFarnumらによつてはじめて合成され¹、Iqbalらによつてワンポットで合成する方法が開発された(Scheme 1-1-1)²。その後、様々なDPP誘導体が開発され、プロモフェニル基を導入したDPP³や、フェニル基の代わりにチエニル基を導入したDPP⁴などが合成されている(Figure 1-1-2)。またDPPの光学特性は芳香基上の置換基または芳香基に依存することが報告されている⁵。さらにDPPの固体状態における吸収スペクトルは、溶液中と比べて大きく長波長シフトすることも報告されている⁶。この長波長シフトはX線構造解析の結果から π - π スタッキング相互作用とNH基とCO基との分子間水素結合の影響によるものと考えられている⁶。



Scheme 1-1-1. The general synthetic route of DPP.

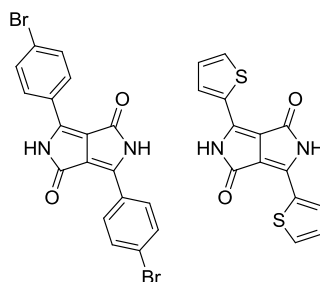
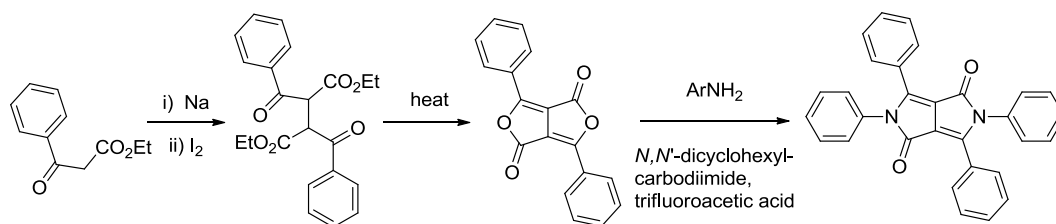


Figure 1-1-2. Structures of DPP derivatives.

近年ではMortonらによつて furofuran 骨格を経る合成法など新たなDPP誘導体の合成法も報告されている(Scheme 1-1-2)⁷。



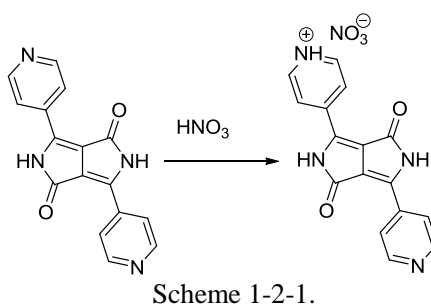
Scheme 1-1-2. The new synthetic route of DPP.

1-2 ジケトピロピロール骨格を持つ色素の応用例

DPP は、高い発光量子収率やモル吸光係数などの優れた光学特性を有するため、塗料や印刷インクや、ポリマー中に分散させることで液晶ディスプレイ用カラーフィルターなどの着色材料として幅広く利用されている。さらに様々な DPP 誘導体の開発により、化学センサーや色素レーザー、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池、有機エレクトロルミネッセンスなどの着色用途以外の有機電子材料への応用も提案されている⁸。この節では、いくつかの DPP 誘導体の合成と機能について述べる。

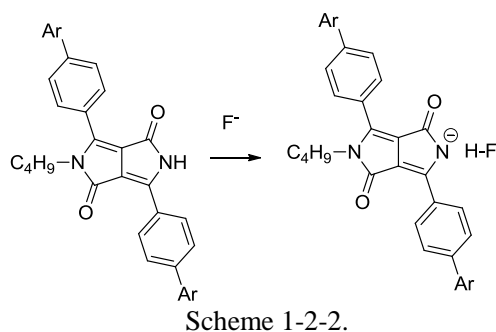
1-2-1 プロトンセンサー

Mizuguchi らは、4-ピリジル基を持つ DPP 誘導体が高いプロトン親和性を持つことを見出した⁹。合成した DPP 誘導体は酸と反応し、極大吸収波長が 540 nm から 580 nm 変化し、電気抵抗が $10^{11} \Omega\text{cm}$ から $10^5 \Omega\text{cm}$ へ大幅に減少した(Scheme 1-2-1)⁹。さらに、Pd などの触媒と組み合わせることにより、水素ガスとも反応し同様の物性変化を起こすことから、水素ガスセンサーとして利用可能であることを報告した(Scheme 1-2-2)^{9,10}。



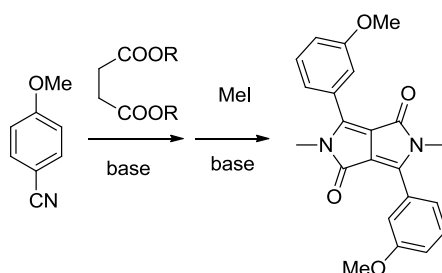
1-2-2 フッ化物イオンセンサー

近年、Tian らは DPP 誘導体がフッ化物イオンの存在により強い H-F 相互作用によって DPP のアミド部位が脱プロトン化され、発光強度と色が劇的に変化することを見出した¹¹。他のハロゲン化物ではこのような色の変化は観測されなかったため、この現象を利用して DPP を基盤とするフッ化物イオンに対する発光プローブが作成可能であることを報告した(Scheme 1-2-2)。



1-2-3 固体色素レーザー

DPPは熱などに対する高い安定性を持つことが報告されている⁶。また固体状態で強い発光を示すDPP誘導体も報告されている¹²。Fukudaらは、これらのDPPの高い安定性と固体状態での強い発光性に着目し、レーザー媒質としての実用化の検討を行った³。メトキシフェニル基を有するDPP誘導体を合成し、薄膜リングレーザーを作製した(Scheme 1-2-3)。作製した薄膜リングレーザーは高い耐久性を示し、黄色いレーザー光が観測されたことから、DPP誘導体もレーザー媒質として十分に使用可能であることを報告した^{3,10}。



Scheme 1-2-3. Synthetic route for DPP derivative.

1-2-4 有機電界効果トランジスタ(OFET)

NguyenらはDPPの自己集合性と高いキャリア移動度に注目し、DPPを用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)を作成した¹³。チエニル基を導入することでキャリア移動度を高め、オリゴマーとすることで自己集合性を高めた(Figure 1-2-1)。合成したDPP誘導体は自己集合により、溶液プロセスから素子を作成できることを示し、DPP誘導体がOFET材料として応用可能であることを報告した。

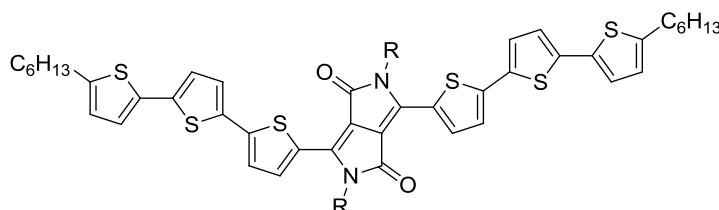
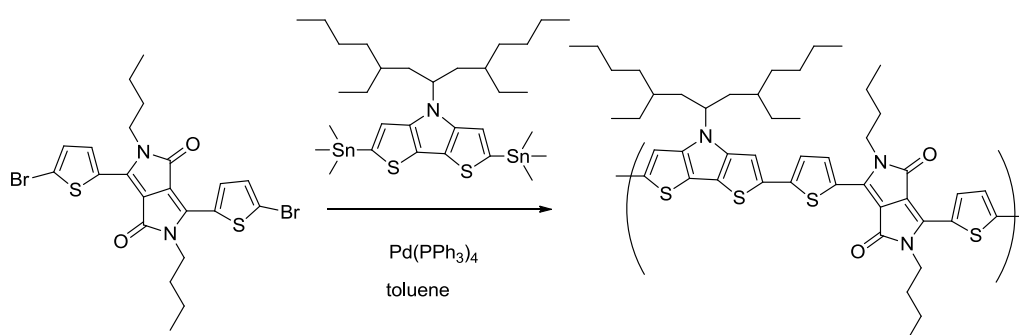


Figure 1-2-1. DPP oligomer.

1-2-5 バルクヘテロジャンクション(BHJ)型太陽電池

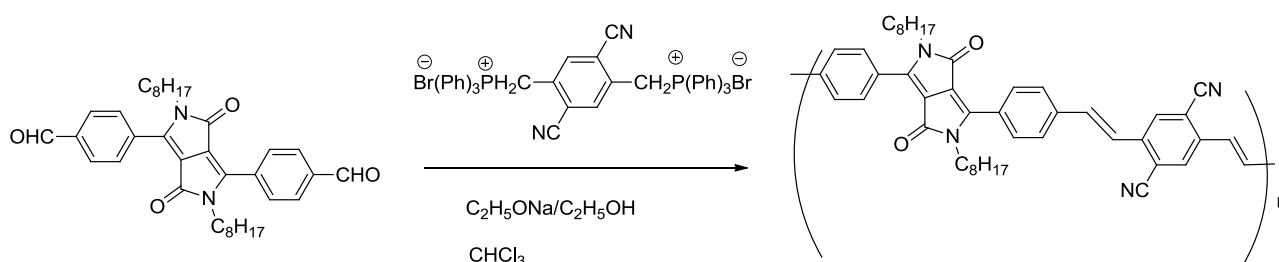
共役ポリマー主鎖への DPP の導入は、HOMO レベルの低下を引き起こし、開放電圧の向上や空気下での安定性の向上が期待できる¹⁴。さらに DPP の π - π スタッキングによりホール移動度の向上も見込める¹⁵。Hashimoto らはチエニル基を有する DPP 含有ポリマーを合成し、その光起電性能を調べるため、バルクヘテロジャンクション(BHJ)型の有機薄膜太陽電池を作製した(Scheme 1-2-4)¹⁶。合成した DPP 誘導体を含む有機太陽電池の変換効率は、アクセプターとして[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)を用いた場合は 2.34 % であり、[6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM)の場合は 2.71 % を示した。以上のように DPP を含有する共役ポリマーが有機光電子材料として応用可能であることを報告した。



Scheme 1-2-4. Synthetic route for DPP polymer.

1-2-6 有機エレクトロルミネッセンス(OLE)

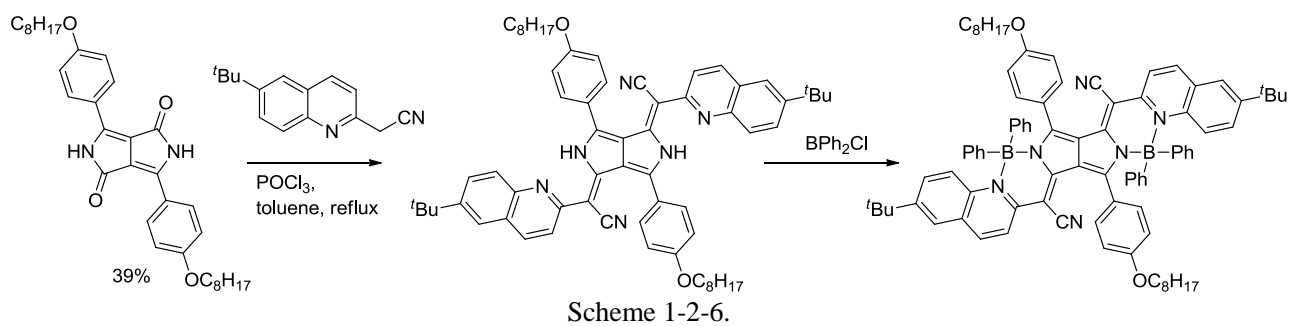
DPP は優れた光安定性と高い発光量子収率を持つことが報告されている⁸。Cao らはこれらの DPP の優れた光学特性に着目し、DPP を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス(OLE)を作製した¹⁷。合成した DPP 誘導体は優れた熱安定性を有し、薄膜状態で 648 nm の強い赤色の発光を示した(Scheme 1-2-5)。合成した誘導体を発光材料として用いた OLE の最大輝度は 100 cd/m² であり、ターンオン電圧が 4.5 V と低いことから、DPP が OLE 材料として応用可能であることを報告した。



Scheme 1-2-5. Synthetic route for DPP polymer.

1-2-7 発光プローブ

近年、バイオメディカルの分野で近赤外光を励起光に用いた *in vivo* 発光バイオイメージングが注目されている¹⁸。そこで Zumbusch らは boron dipyrromethene (BODIPY) と DPP を組み合わせた構造を持つ DPP 類縁体の合成を行った (Scheme 1-2-6)¹⁹。合成した DPP 類縁体は極大吸収波長が 819 nm で極大発光波長が 831 nm であることを示した。合成したピロロピロール型 DPP は近赤外領域に吸収や発光特性を持つことからバイオイメージング材料の発光プローブとして応用可能であることを報告した。



1-3 本研究の目的

本研究で対象とする機能性色素の一つである DPP は、1-2 で述べたように高い吸光係数やキャリア移動度が注目され、化学センサーや有機半導体、有機太陽電用の高性能な有機材料として、活発に研究が進められている⁸。これらの有機材料として応用する場合、目的に合わせた物性を持つ DPP を自由に合成できれば、材料の高性能化や多機能化につながると考えた。例えば高効率な有機太陽電池材料を作製する場合には LUMO と HOMO レベルがそれぞれ -3.9 eV と -5.4 eV 付近に存在することが重要であり²⁰、近赤外吸収材料を作成する場合には 700 nm から 2000 nm の吸収波長に値する 1.77 eV 以下のエネルギーギャップを持つことが求められる¹⁸。このように HOMO/LUMO レベルを制御するためには DPP の構造とエネルギー準位の相関を知り、明確な分子設計の指針が必要となる。そのためにまず重要となることが多彩な DPP 誘導体の合成を可能にする合成法の開拓である。これまでの一般的な DPP 誘導体の合成法ではまずベンゾニトリル誘導体に置換基を導入し、これとコハク酸エステルとの環化反応を行う必要があった²。しかしこの合成法は、側鎖の芳香環上にニトロ基やアミノ基など置換基を持つ場合は合成が困難であり²¹、エネルギーギャップなど物性の調整に制限があった。そこで**求める物性に合わせた DPP 誘導体の合成を可能にする合成法の開拓**を第一の目的とした。

まず本研究ではクロスカップリング反応やクリック反応等の合成手法や、配位結合を DPP に導入する方法を用いることで**機能性 DPP の合成法の開拓**を目指す (Figure 1-3-1)。これまでの報告されていない置換基を持つ DPP 誘導体や配位結合を持つ DPP 誘導体を合成し、それらのエネルギー準位やエネルギーギャップを系統的に明らかにすることで、機能性 DPP 誘導体の構造と物性の相関を明確にすることができると考えた。このように合成法の開拓と物性の評価という基礎研究の研究を行い、機能性 DPP 誘導体の合成法と分子設計の指針を示すことで、材料化学に対して新しい知見をもたらすことを最終的な目標としている。

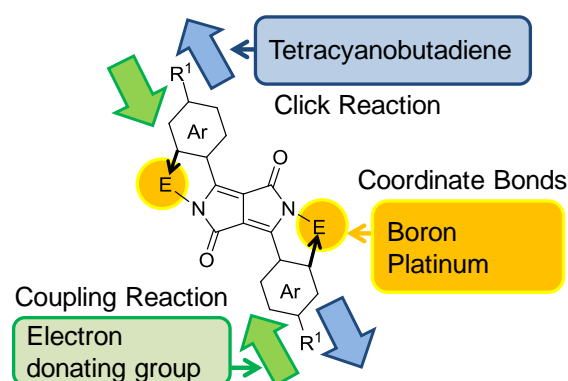


Figure 1-3-1. Outline of synthetic methods

本論文は主に 4 つの部分で構成されている。まず第 2 章では**電子供与基を有する DPP 誘導体のクロスカップリング反応を用いた合成法**について述べる。クロスカップリング反応を用いることで、これまで困難だった電子供与基を導入した DPP 誘導体の合成を容易にした。合成した DPP 誘導体は吸収スペクトルや発光スペクトルによって物性評価を行い、芳香環上に導入した置換基の電子供与能によって吸収波長の長波長化と吸光係数の増大が起こることを明らかにした。

第 3 章では、**TCBD 部位を有する DPP 誘導体のクリック反応を用いた合成法**について述べる。高い電子受容能を持つ DPP 誘導体は有機 n 型半導体や有機太陽電池材料への応用が期待できる。従来の環化反応では導入が困難であるシアノ基を 4 つ持つテトラシアノブタジエン (TCBD) 部位を有する DPP 誘導体をクリック反応で合成した。TCBD 部位を持つ DPP 誘導体はサイクリックボルタンメトリーや DFT 計算等の結果から高い電子受容能を持つことを明らかにした。

第 4 章では**ホウ素やプラチナとの配位結合を有する DPP 誘導体の合成法**について述べる。第 2 章と第 3 章の結果から置換基の導入による極大波長の長波長シフトの度合いは約 50 nm であったため、さらな

る長波長化を可能にする方法の開拓を行った。DPP 誘導体の縮環したラクタム(DPP コア)と芳香環の間のねじれが長波長化を妨げる要因だと考え、ホウ素やプラチナとの配位結合を利用し、高い平面性を付与することで、DPP 誘導体の長波長吸収を目指した。単結晶 X 線構造解析の結果から、実際にホウ素やプラチナと配位結合を持つ DPP 誘導体は高い平面性を持つことを明らかにした。また吸収スペクトルやサイクリックボルタンメトリーの結果から導入する配位元素や置換基によってエネルギー準位の調整が可能であることを明らかにした。

第 5 章では**開拓した合成法を利用した近赤外領域に発光特性を持つ DPP 誘導体の合成**について述べる。近赤外光は 700 nm から 2000 nm の光であり、高い細胞透過性や低細胞毒性のためバイオイメージングや光増感材等への幅広い応用が期待されている。第 2 章と第 3 章では置換基によってエネルギー準位が調整できることを明らかにした。また第 4 章の結果から配位結合により吸収波長の長波長シフトが可能になることを明らかにした。これらの知見を集約して配位結合を持つ DPP 誘導体に置換基を導入することで、近赤外領域に発光を持つ DPP 誘導体の合成を行った。

第 6 章では結論と今後の展望について述べる。

参考文献

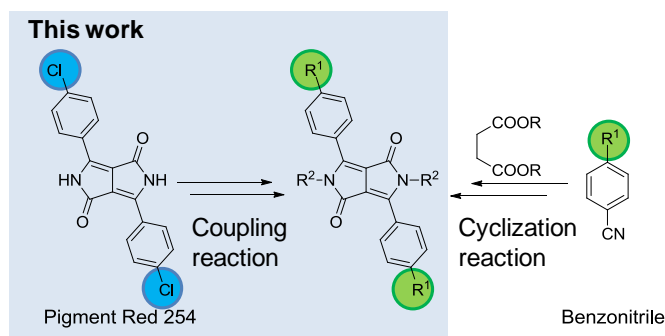
- [1] Farnum, D. J.; Metha, G.; Moore, G. I.; Siegal, F. P. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *29*, 2549-2552.
- [2] (a) Iqbal, A.; Cassar, L.; *US. Pat.* 4,415,685, 1983; (b) Rochat, A. C.; Cassar, L.; Iqbal, A. *Europ. Pat.* 4, 94911, 1983.
- [3] Fukuda, M.; Kodama, K.; Yamamoto, H.; Mito, K. *Dyes Pigm.* **2004**, *63*, 115-125.
- [4] Tamayo, A. B.; Tantiwiwat, M.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 15543-15552.
- [5] (a) Wallquist, O.; Lenz, R. *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 617-629; (b) Holcombe, T. W.; Yum, J.-H.; Kim, Y.; Rakstys, K.; Grätzel, M. *J. Mater. Chem. A.* **2013**, *1*, 13978-13983.
- [6] Hao, Z.; Iqbal, A. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 203-213.
- [7] Morton, C. J. H.; Riggs, R. L.; Smith, D. M.; Westwood, N. J.; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 727-738.
- [8] Qu, S.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039-3051.
- [9] (a) Mizoguchi, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 684-693; (b) Mizoguchi, J.; Imoda, T.; Takahashi, H.; Yamakami, H. *Dyes Pigm.* **2006**, *68*, 47.
- [10] 松居正樹, 「機能性色素の合成と応用技術」, シーエムシー出版 (2007).
- [11] Qu, Y.; Hua, J.; Tian, H. *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3320-3323.
- [12] Langhals, H.; Potrawa, T.; Nöth, H.; Linti, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 478-480; (b) Kuwabara, J.; Yamagata, T.; Kanbara, T. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 3736-3741.
- [13] Tantiwiwat, M.; Tamayo, A.; Luu, N.; Dang, X.-D.; Nguyen, T.-Q. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 17402-17407.
- [14] Zhang, G.; Liu, K.; Fan, H.; Li, Y.; Zhan, X.; Li, Y.; Yang, M. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1991-1995.
- [15] Chan, S.-H.; Chen, C.-P.; Chao, T.-C.; Ting, C.; Lin, C.-S.; Ko, B.-T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5519-5526.
- [16] Zho, E.; Wei, Q.; Yamakawa, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 821-826.
- [17] Qiao, Z.; Xu, Y.; Lin, S.; Peng, J.; Cao, D. *Synthetic Metals*, **2010**, *160*, 1544-1550.
- [18] (a) Jiao, C.; Zhu, L.; Wu, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6610-6614; (b) Wu, Y.; Cheng, C.; Jiao, L.; Yu, C.; Wang, S.; Wei, Y.; Mu, X.; Hao, E. *Org. Lett.* 10.1021/ol4034622.
- [19] (a) Fischer, G. M.; Ehlers, A. P.; Zumbusch, A.; Daltrozzi, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750-3753; (b) Fischer, G. M.; Isomäki-Kron Dahl, M.; Göttker-Schnetmann, I.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4857-4864; (c) Fischer, G. M.; Klein, M. K.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3421-3429; (d) Berezin, M. Y.; Akers, W. J.; Guo, K.; Fischer, G. M.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A.; Achilefu, S. *Biophys. J.* **2009**, *97*, L22-L24; (e) Fischer, G. M.; Jüngst, C.; Isomäki-Kron Dahl, M.; Gauss, D.; Möller, H. M.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5289-5291.
- [20] Zhou, H.; Yang, L.; Stoneking, S.; You, W. *Acs. Appl. Mater. Inter.* **2010**, *2*, 1377-1383.
- [21] Shaabani, A.; Dabiri, M.; Bazgir, A.; Gharanjig, K. *Dyes Pigm.* **2006**, *71*, 68-72.

第二章

電子供与基を有するジケトピロロピロール誘導体の
クロスカップリング反応を利用した合成法の開拓

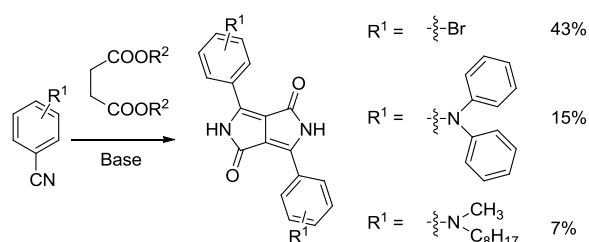
2-1 緒言

電子供与基を導入したジケトピロロピロール(DPP)誘導体は高い吸光係数や発光量子収率を持つため、二光子吸収材料や固体色素レーザー等への応用が期待されている¹。これまでの一般的な DPP の合成法ではまずベンゾニトリル誘導体に置換基を導入し、これとコハク酸エステルとの環化反応を行う方法が用いられてきた(Scheme 2-1-1)²。しかしベンゾニトリル



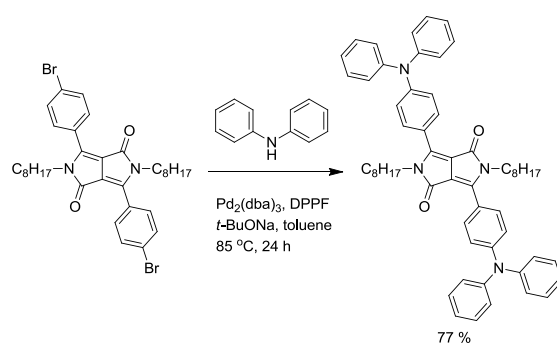
Scheme 2-1-1. Synthetic routes of DPP derivatives.

誘導体を原料とした環化反応の場合、電子供与基を持つ DPP 誘導体の収率は低くなるという問題がある(Scheme 2-1-2)。例えば 4-ジフェニルアミノ基の場合、収率は 15% となり、4-*N*-メチル-*N*-オクチルアミノ基の収率は 7% となる²。このように電子供与基を導入した後に環化反応を行うことは困難であると考え、環化反応後にクロスカップリング反応を用いて電子供与基を導入しようと考えた。

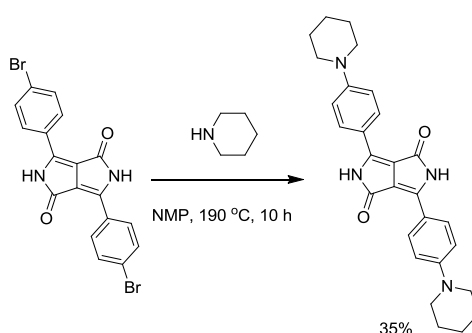


Scheme 2-1-2.

クロスカップリング反応は 2 つの化合物を選択的に結合させることができる反応であり、比較的温和な条件下で置換基を容易に導入することができる。特に遷移金属としてパラジウムを用いた合成が活発に行われている。その中で注目されている反応に Buchwald-Hartwig カップリング反応や鈴木-宮浦カップリング反応がある。Buchwald-Hartwig カップリング反応は Pd 触媒を用いた炭素-窒素結合形成反応であり、温和な条件下で進行する³。また鈴木-宮浦カップリング反応は金属触媒と塩基存在下でハロゲン化アリールとボロン酸が反応し、炭素-炭素結合を形成する⁴。実際にフェニル基のパラ位に Br 基を持つ DPP 誘導体にクロスカップリング反応を用いて重合や置換基を導入した例が報告されている(Scheme 2-1-3)⁵。しかしここで原料として用いる Br 基を持つ DPP 誘導体は市販されておらず、合成する必要がある。これに対してフェニル基のパラ位に Cl 基を持つ Pigment Red 256 は安価かつ入手が容易である。そのため Pigment Red 254 を原料として用いた。しかしクロスカップリング反応において Cl 基は Br 基よりも反応性が低い。そのため嵩高く電子豊富な 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos, Figure 2-1-1) を配位子として用いた。SPhos の電子豊富な性質は基質の酸化的付加を促進し、嵩高さは触媒サイクルの還元的脱離を促進すると考えられる⁶。さらに DPP 誘導体の反応性向上と溶解性向上のために反応温度を 60-100°C に設定した。一方で DPP コア上に NH 結合が存在する場合、水素結合を形成し溶解性が低くなり、芳香族求核置換反応などが低収率になることが報告されている(Scheme 2-1-4)⁷。そこで本研究では DPP コア上の N 原子にベンジル基を導入することで溶解性の向上を試みた。



Scheme 2-1-3.



Scheme 2-1-4.

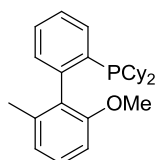


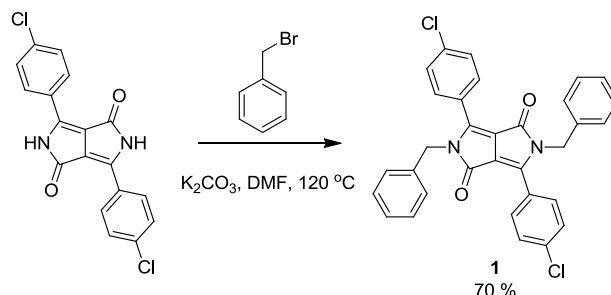
Figure 2-1-1. Structure of SPhos.

以上のように市販品の **Pigment Red 254** を出発原料として、**アミノ基等電子供与基の導入した DPP 誘導体のクロスカップリング反応を用いた合成法の開拓**を目的とした。また置換基の電子供与能が吸収波長等に与える影響を吸収スペクトル等を用いて明らかにした。

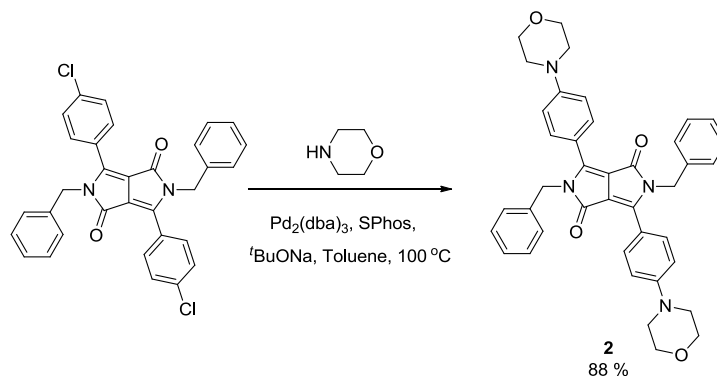
2-2 電子供与基を持つ DPP 誘導体の合成

2-2-1 DPP 誘導体 **1** の合成

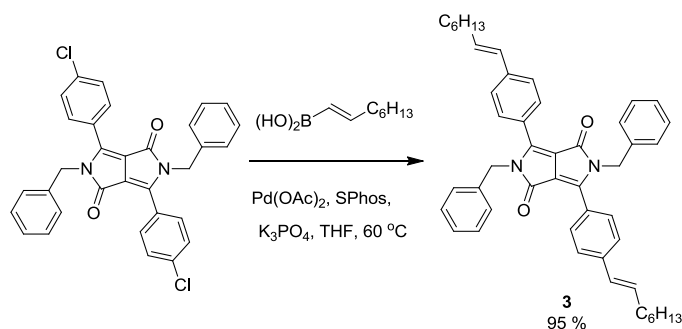
まず DPP 誘導体の溶解性を向上させ、反応性を高めるためにベンジルブロマイドと反応させ DPP 誘導体 **1** を合成した(Scheme 2-2-1)。

Scheme 2-2-1. Synthesis of DPP derivative **1**.2-2-2 DPP 誘導体 **2** の合成

Buchwald-Hartwig カップリング反応を用いて、モルフォリニル基の導入を行った(Scheme 2-2-2)。クロスカップリング反応において一般に Cl 基は Br 基に比べて反応性が低いため、嵩高く電子豊富なホスフィン配位子である SPhos を用いた。また反応性が低いため室温ではほとんど反応しないと考え、100°C の温度条件下で反応を行った。その結果、DPP 誘導体 **2** を 88 % の収率で合成した。

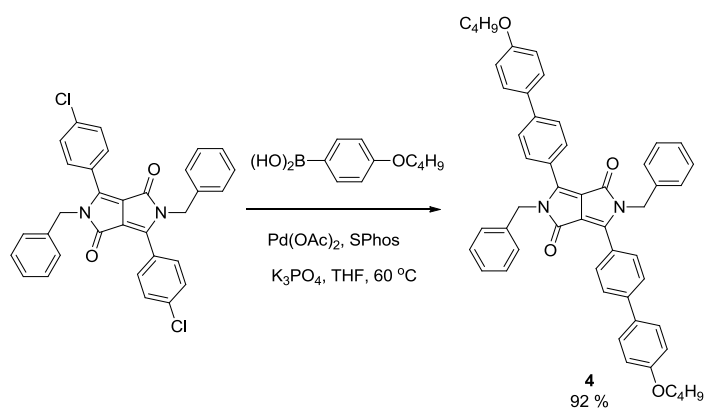
Scheme 2-2-2. Synthesis of DPP derivative **2**.2-2-3 DPP 誘導体 **3** の合成

次に鈴木-宮浦カップリング反応を用いて *n*-オクチル基の導入を行った(Scheme 2-2-3)。DPP 誘導体 **2** の反応と同様に反応性を上げるため 60°C 条件下 SPhos を用いて、収率 95 % で DPP 誘導体 **3** を合成した。

Scheme 2-2-3. Synthesis of DPP derivative **3**.

2-2-4 DPP 誘導体 **4** の合成

同様に鈴木-宮浦カップリング反応を用いて、*n*-ブトキシフェニル基を導入し、DPP 誘導体 **4** を収率 92 % で合成した(Scheme 2-2-4)。以上のように嵩高く電子豊富なホスフィン配位子である SPhos を利用したクロスカップリング反応を用いることで電子供与基を有する DPP 誘導体の合成法を開拓した。

Scheme 2-2-4. Synthesis of DPP derivative **4**.

2-2-4 単結晶 X 線構造解析

単結晶 X 線構造解析の結果から DPP 誘導体 **1** と **2**、**3** の DPP コアとフェニル基の二面角はそれぞれ 45°、28°、34°であり、DPP 誘導体 **2** が一番小さくなっている。この結果はフェニル基に電子供与基を導入すると電子密度が増すことで二面角が小さくなることを示唆している。

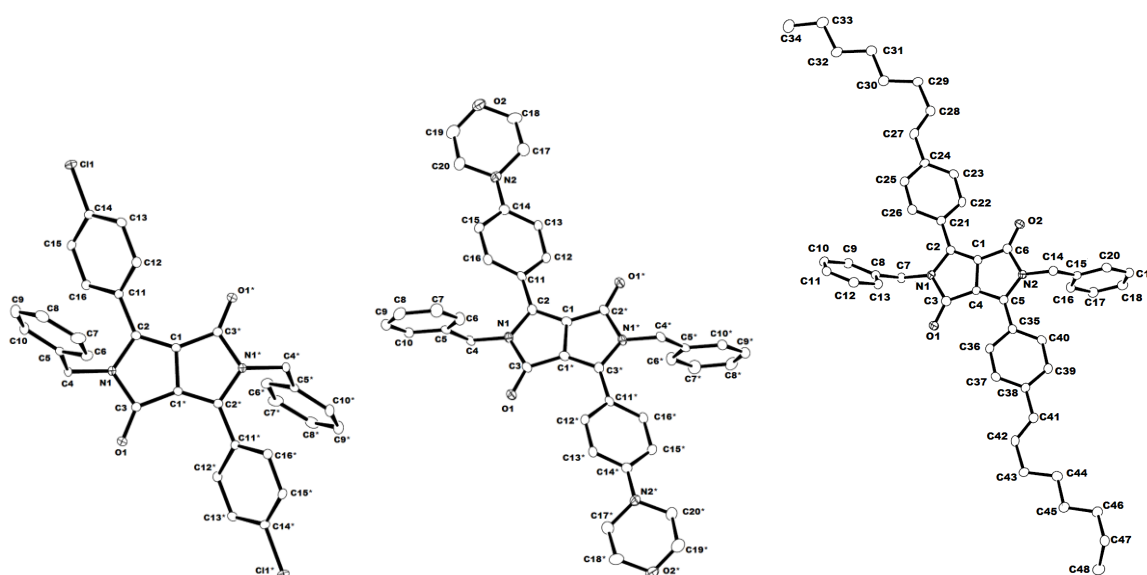


Figure 2-2-1. ORTEP drawing of **1**, **2**, and **3** with thermal ellipsoids shown at the 30% probability level. Atoms with asterisks are crystallographically equivalent to those having the same number without asterisk. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

2-3 置換基が光学特性に与える影響

クロロホルム溶液中での各 DPP 誘導体の吸収スペクトル測定を行った(Figure 2-3-1, left)。モルフォリニル基を有する DPP 誘導体 **2** の極大吸収波長は 522 nm であり、DPP 誘導体 **1** (475 nm) よりも 47 nm 長波長シフトしていた。また合成した DPP 誘導体の極大吸収波長は短波長側から $1 < 3 \approx 4 < 2$ の順であった。これに対して、置換基の電子供与能の強さは $1 < 3 \approx 4 < 2$ であり、極大吸収波長の傾向と良い一致を示す。これらの結果から電子供与基の導入により HOMO レベルが上昇し、エネルギーギャップが狭くなったと考えられる。さらに電子供与基の導入によるモル吸光係数の上昇の確認できた。これらの傾向は発光スペクトルでも観測された(Figure 2-3-1, right)。また今回合成した DPP 誘導体 **1-5** の発光量子収率は 0.9 前後という高い値を示した(Table 2-3-1)。

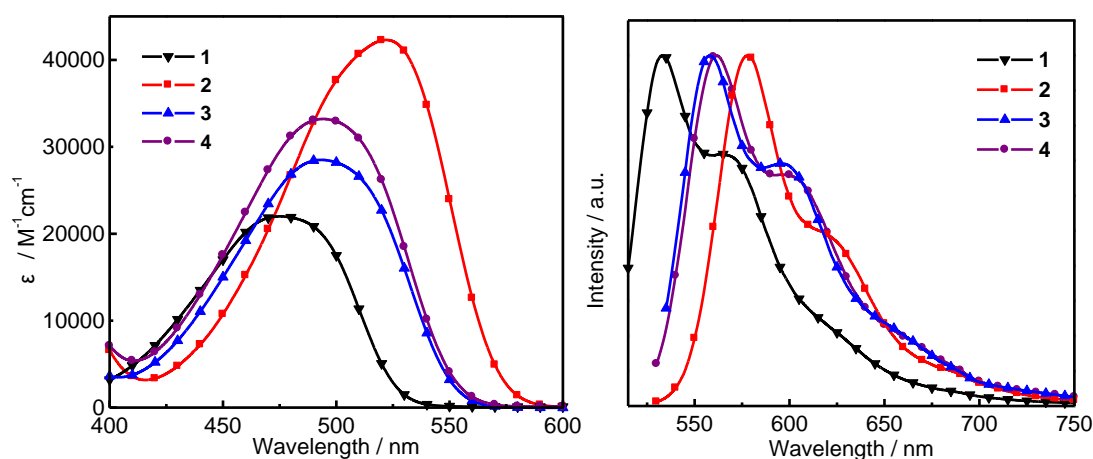


Figure 2-3-1. Absorption spectra of **1-4** (left), and emission spectra of **1-4** (right) in chloroform.

Table 2-3-1

	Absorption ^[a]		Emission (λ_{em}/nm) ^[c]		Stokes shift / cm^{-1} in solution	Φ_f ^[d]	
	λ_{max}/nm	$\epsilon / Lmol^{-1}cm^{-1}$	solution ^[a]	solid ^[b]		solution	solid
1	475	22000	533	554	2291	0.88	0.09
2	522	42300	578	646	1856	0.91	<0.01
3	493	28500	558	613	2363	0.86	0.11
4	494	33200	562	640	2449	0.90	0.45

[a] Absorption spectra and emission spectra were measured in chloroform. [b] Emission maximum in the powder state. [c] All emission spectra were measured with excitation at λ_{max} in absorption. [d] Absolute fluorescence quantum yields in chloroform.

2-4 電子供与基と電気化学的特性の相関

DPP 誘導体の電気的な性質を明らかにするためにサイクリックボルタンメトリーを測定した(Figure 2-4-1)。脱水精製したジクロロメタンに支持電解質として 0.1M Bu_4NPF_6 を溶かし、窒素を吹き込むことで溶存酸素を除いて測定を行った。測定中は窒素雰囲気下を保ち、作用電極はカーボン電極、対極は白金線、参照電極として Ag/Ag^+ 電極を用いた。またフェロセンの $E_{1/2}$ の電位を基準(0.0 V vs. Fc^+/Fc)として解析を行った。

それぞれの $E_{1/2}$ は Table 2-4-1 にのせた。DPP 誘導体 **1-4** は還元側に掃引すると、-1.5 から -2.0 V vs. Fc^+/Fc の範囲で可逆な酸化還元波が観測された。観測された $E_{1/2}$ は、負の電位側から $\mathbf{1} < \mathbf{3} \approx \mathbf{4} < \mathbf{2}$ の順であった。一方、置換基の電子供与能の強さは $\mathbf{1} < \mathbf{3} \approx \mathbf{4} < \mathbf{2}$ であり、極大発光波長の大きさと良い一致を示す。DPP 誘導体で観測された還元側の酸化還元波は DPP コア由来の還元反応であり⁸、導入した置換基の電子供与能によって DPP コアの電子密度が増加し、 $E_{1/2}$ が負電位側にシフトしたと考えられる(Figure 2-4-2)。このことから置換基の電子供与能はフェニル基を通して DPP コアの電子状態に影響を与えることを明らかにした。また DPP 誘導体 **2** は酸化側に掃引を行うと、0.274 V vs. Fc^+/Fc に 2 電子分の可逆な酸化還元波が観測された。この酸化還元波は、2 つのモルフォリニル基の窒素における酸化、還元に基づくものであると考えられる。

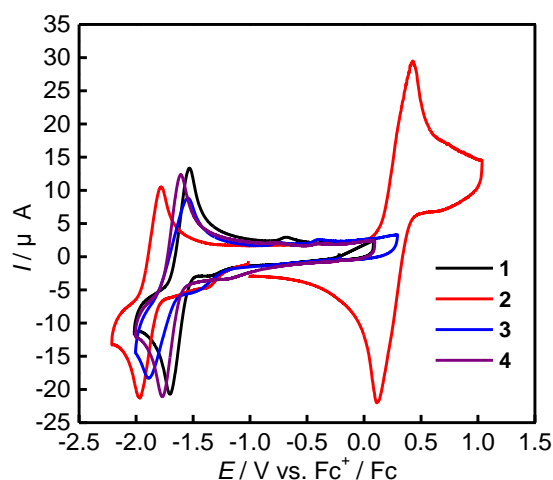


Figure 2-4-1. Cyclic voltammograms of **1-4** in CH_2Cl_2 (1×10^{-3} M) containing Bu_4NPF_6 (0.1 M). Sweep rate = 100 mVs^{-1} .

Table 2-4-1 Electrochemical data^[a] for DPP derivatives

	$E_{1/2}^{\text{red[b]}}$	$E_{1/2}^{\text{ox[b]}}$	HOMO ^[c]	LUMO ^[d]	$E_g^{\text{opt[e]}}$
1	-1.617 V	-	5.62 eV	-3.26 eV	2.36 eV
2	-1.875 V	0.274 V	5.16 eV	-2.99 eV	2.17 eV
3	-1.718 V	-	5.45 eV	-3.21 eV	2.24 eV
4	-1.688 V	-	5.41 eV	-3.17 eV	2.24 eV

[a] Redox potentials were measured in CH_2Cl_2 (1×10^{-3} M) containing Bu_4NPF_6 (0.1 M). Sweep rate = 100 mVs^{-1} . Potential in V vs. Fc^+/Fc . [b] Half wave potential. [c] Determined from the LUMO levels and E_g^{opt} using the equation ($\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_g^{\text{opt}}$). [d] Determined from the onset potentials of the reduction wave (vs. Fc^+/Fc) using the equation ($\text{LUMO} = -4.80 - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$). [e] Estimated by absorption spectroscopy.

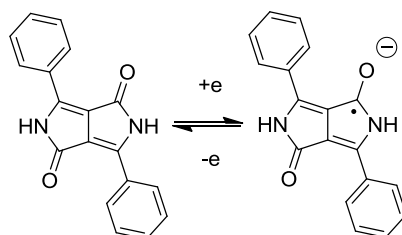
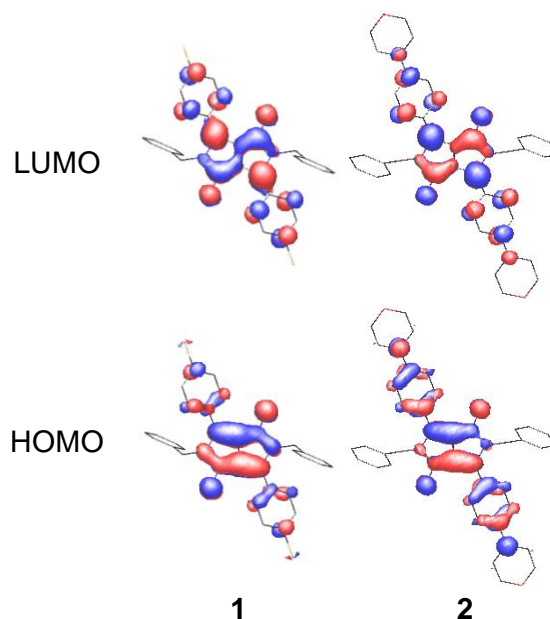


Figure 2-4-2. Redox process of DPP derivative.

2-5 理論計算を用いたエネルギー準位に関する考察

DPP 誘導体 **1**、**2** における HOMO 及び LUMO について、理論計算を用いて比較を行った。また吸収スペクトルとの比較により整合性を求めた。まず構造の最適化を行い、その後エネルギー準位を算出した。理論計算は B3LYP/6-31G レベルで Gaussian 03 により行った。計算により可視化した DPP 誘導体 **1** と **2** の分子軌道を Figure 2-5-1 に示した。DPP 誘導体 **1** と **2** の HOMO は DPP コアとフェニル基上に局在化していた。DPP 誘導体 **2** ではフェニル基により多くの電子軌道が確認され、DPP 誘導体 **1** よりも π 共役が伸長していると考えられる。

Figure 2-5-1. Molecular orbitals of DPP derivatives **1** and **2**.

理論計算の結果は Table 2-5-1 にまとめた。理論計算から求めたエネルギー準位の傾向は、サイクリックボルタンメトリーから求めたエネルギー準位 (Table 2-4-1) と良い一致を示した。また DPP 誘導体 **1** の計算によって求められた 477 nm の吸収波長は、実測値の 475 nm の極大吸収波長と良く一致している。DPP 誘導体 **2** の計算によって求められた 510 nm の吸収波長は、実測値の 522 nm に近い値であり、DPP 誘導体 **1** の吸収波長と比較して、**2** が長波長シフトしていることと一致する。

HOMO 及び LUMO のエネルギー準位は共に DPP 誘導体 **2** の方が高い。DPP 誘導体 **2** と **1** の HOMO の差 (0.91 eV) は、LUMO の差 (0.74 eV) よりも大きい。このことから置換基の電子供与能は DPP の HOMO に強い影響を与え、HOMO レベルが上昇すると考えられる。さらに HOMO レベルの上昇によりバンドギャップが狭まり、DPP 誘導体 **2** は DPP 誘導体 **1** よりも吸収波長が長波長シフトすると考えられる。

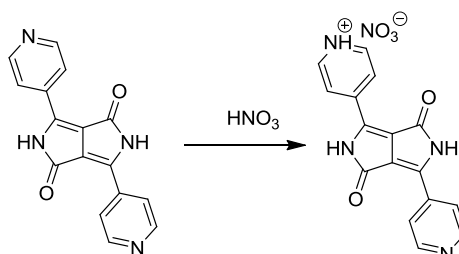
Table 2-5-1

	HOMO	LUMO	Calcd / nm	Composition	$f^{[a]}$	Nature
1	-5.60 eV	-2.90 eV	477	HOMO→LUMO (0.60)	0.514	π - π^* 遷移
2	-4.69 eV	-2.16 eV	510	HOMO→LUMO (0.61)	0.958	π - π^* 遷移

[a] Oscillator strengths.

2-6 ジケトピロロピロールを基盤としたプロトンセンサー

DPP 誘導体である 3,6-Di-pyridin-4-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione は、高いプロトン親和性を示すことが報告されており (Scheme 2-6-1)、ピリジン環の窒素原子にプロトンが付加することで色調の変化と導電性の向上がおこる。この特性を活かし、基盤に蒸着することで高感度のプロトンセンサーとして利用可能であることが報告された⁹。



Scheme 2-6-1.

一方、DPP 誘導体 **2** はモルフォリニル基を有することから、高いプロトン親和性を持つことが期待できる。さらに DPP 誘導体 **2** は高い吸光係数や高い発光量子収率を持つため高感度のセンサーが開発可能であると考えた。

実際に DPP 誘導体 **2** にプロトンが付加するかを調べるために単結晶 X 線構造解析を行った (Figure 2-6-1)。DPP 誘導体 **2** の 4×10^{-3} M 重クロロホルム溶液 1.0 mL に、重メタンスルホン酸の 1.0 M 重クロロホルム溶液を 10 当量加えてゆっくりとクロロホルムを蒸発することによってオレンジ色の直方体状の結晶を得た。**2**·**2H**⁺ のプロトン (H1) は差フーリエによって求め、それ以外の水素は計算された理論位置に置かれた。**2**·**2H**⁺ の H1 の近くにはカウンターアニオンとして、メタンスルホネートが存在していた。このように単結晶 X 線構造解析からモルフォリニル基の N 原子にプロトンが付加していることを確かめた。

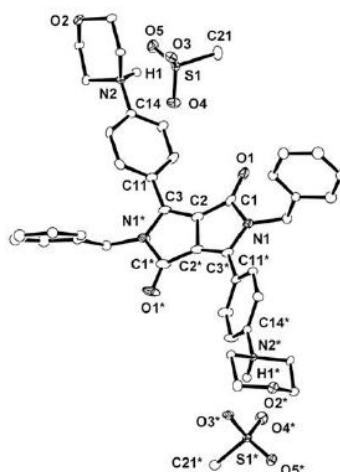
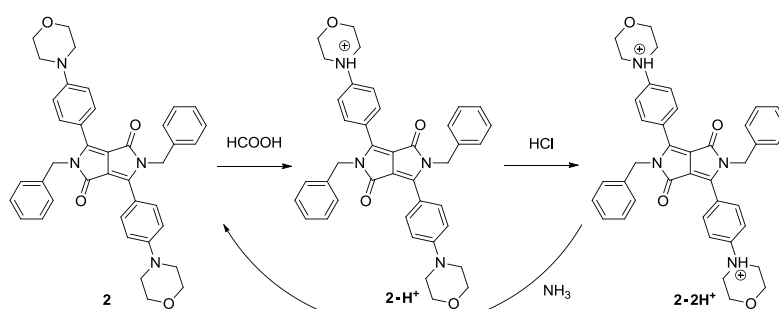


Figure 2-6-1. ORTEP drawing of **2**·**2H**⁺ with methanesulfonate at 50% ellipsoidal level. Benzyl groups in **2**·**2H**⁺ shows one of the disordered positions. Atoms with asterisks are crystallographically equivalent to those having the same number without asterisk. Hydrogen atoms except for H1 in **2**·**2H**⁺ were placed at the calculated positions and were included in the structure calculation without further refinement of the parameters. Solvent molecules are omitted for clarity.

次に DPP 誘導体 **2** のプロトンセンサーを作成した。プロトンセンサーは、まずシャーレに DPP 誘導体 **2** の 1.0×10^{-3} M のクロロホルム溶液を満し、35 mm×14 mm に切った無蛍光 TLC 板を浸して、自然乾燥させることで作製した。発光スペクトルは、セルの下に塩酸などに浸した脱脂綿をつめ、直接酸と TLC 板が触れないようにその上にテフロンシートを置き、TLC プレートに斜めに挿入して測定を行った。セルは強酸用と弱酸用、塩基用の三種類を用意した。

まずアンモニア蒸気下で測定を行い、ドライヤーでアンモニアを乾かした後にギ酸蒸気下にし、測定を行った。その後さらに同じサンプルをよく乾燥させてから塩化水素蒸気下にして測定を行った。このサンプルを再度乾燥させてからアンモニア蒸気下にするを繰り返した。塩基と弱酸、強酸による反応であるため Scheme 2-6-2 の反応が起こると考えられる。



Scheme 2-6-2.

まず 365 nm の UV 照射下における目視の観察では、アンモニア蒸気下でみられた燈色の発光が、ギ酸蒸気下ではほとんど観察されなかった(Figure 2-6-2)。さらにサンプルを塩酸蒸気下に置くと黄色の発光が観察された。アンモニア蒸気と塩化水素蒸気下は、素早く発光が変化したが、ギ酸蒸気下での消光は 10 秒程度の時間がかかった。これはアンモニアと塩酸は揮発しやすいのに対して、ギ酸は揮発しにくいと考えられる。

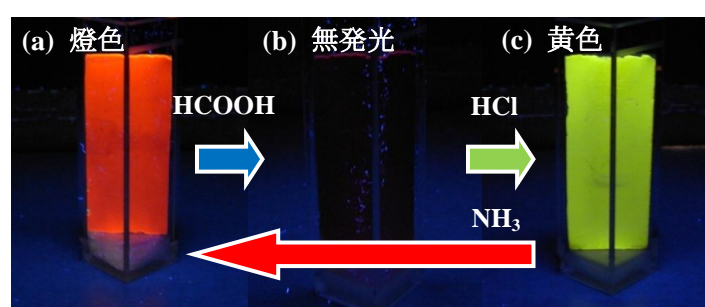


Figure 2-6-2. Pictures of fluorescence of **2** on the thin silica gel sheet upon the irradiation of UV light (365 nm) (a) in ammonia vapour, (b) in formic acid vapour and (c) in hydrogen chloride vapor.

次にアンモニア蒸気とギ酸蒸気、塩化水素蒸気に交互にさらした時の発光スペクトルを測定した(Figure 2-6-3a)。励起波長はすべて UV ランプの波長と同じ 365 nm とした。ギ酸蒸気下ではアンモニア蒸気下で観測された発光の強度が減少した。また塩化水素蒸気下ではアンモニア蒸気下と比べて発光波長が短波長シフトする。再びアンモニア蒸気下に戻すと、元のスペクトルと良い一致を示す。またこの繰り返しを行った際の 650 nm の発光強度と 530 nm の発光強度をプロットした(Figure 2-6-3b)。アンモニ

ア蒸気下では 650 nm の発光強度が増加し、塩化水素蒸気下では 530 nm の発光強度が増加した。ギ酸蒸気下ではどちらの発光も減少した。また繰り返し使用することで若干の発光強度の減少が観測された。これはギ酸が揮発しにくいいため、測定を繰り返すことによって TLC プレート上にギ酸塩として蓄積し、発光を妨げるためと考えられる。

DPP 誘導体 **2** の 2 段階の光学特性の変化について考察を行った。酸の強さによってプロトン付加が 2 段階で変化が起こる理由は、片方のモルフォリニル基にプロトンが付加するとプラスの電荷を帯びるために、もう一方のモルフォリニル基にプロトンが付加しにくくなるためと考えた。またプロトン付加による発光変化は、プロトンが付加することによって、フェニル基を通して DPP コアへと影響を与えるためである。片方にプロトンが付加するとプラスの電荷を帯びるために、大きな双極子モーメントが生まれ、分子内電荷移動がおこる¹⁰。この分子内電荷移動によって本来発光に使われるはずの励起エネルギーの大部分が失われ、一つ目のプロトン付加で発光強度の減少が起こると考えられる。両方のモルフォリニル基にプロトンが付加するとどちらも電子不足状態になり、双極子モーメントが打ち消されることにより分子内電荷移動が抑制され、再び発光がおこる。またこの時モルフォリニル基は電子不足な状態であるため、発光波長の短波長化がおこると考えられる。

以上の結果から DPP 誘導体 **2** をシリカゲルプレート上に担持することで、酸および塩基に可逆に応答する高感度のプロトンセンサーを作製した。

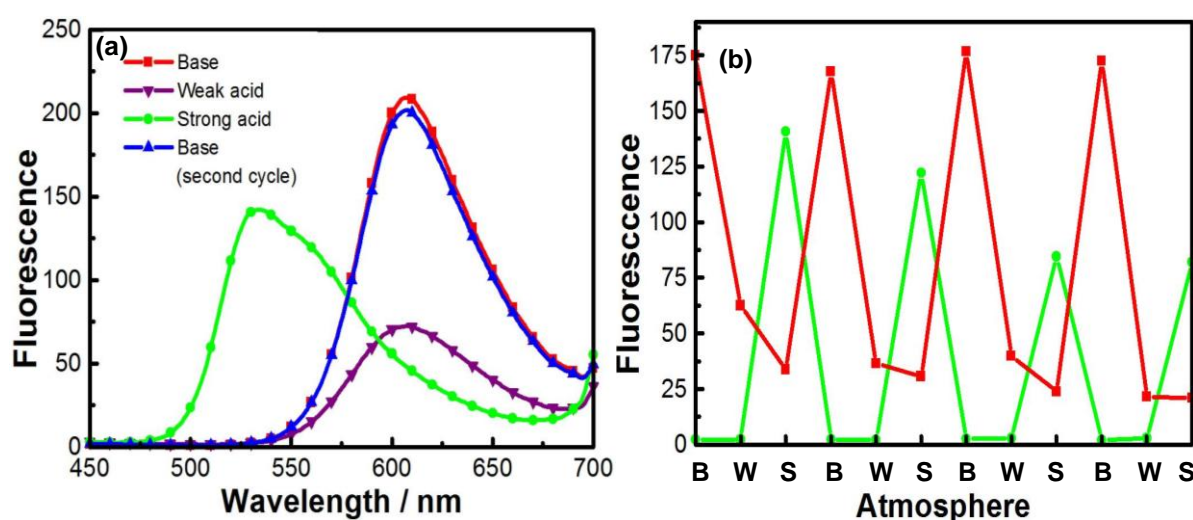


Figure 2-6-3. (a) Emission spectra of **2** on the thin silica gel sheet in ammonia vapor ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm, red line) and in formic acid vapour (purple line) and in hydrogen chloride vapour (green line). The blue line is the emission spectrum under ammonia atmosphere in the second cycle. (b) The changes of fluorescence at 650 nm (red line) and 530 nm (green line) under basic, weak acidic and strong acidic condition, respectively.

2-7 結言

入手容易な Pigment Red 254 を原料とし、電子供与基を有するジケトピロロピロール(DPP)誘導体のクロスカップリング反応を用いた合成法を開拓した。嵩高く電子豊富な SPhos を配位子として用いて、反応温度を 60-100°C に設定することで、これまで導入が困難であった電子供与基を有する DPP 誘導体の合成を可能にできた。これにより DPP 誘導体の自由な分子設計と合成が可能になると考えられる。また導入した置換基の電子供与能の強さによって吸収波長が長波長シフトし、吸光係数が増大することを明らかにした。発光スペクトルでも同様の傾向が観測された。さらにサイクリックボルタンメトリーからは、合成した DPP 誘導体は、DPP コア由来の還元反応が観測され、導入した置換基の電子供与能によって $E_{1/2}$ が負電位側にシフトした。理論計算からも置換基の電子供与能によって HOMO や LUMO レベルが上昇することを明らかにした。以上のように電子供与基を持つ DPP 誘導体の合成法を開拓したことで系統的な物性評価が可能になった。

またモルフォリニル基を有する DPP 誘導体 **2** はプロトンと可逆に反応するためプロトンセンサーとして応用可能であることを明らかにした。

参考文献

- [1] Qu, S.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039-3051.
- [2] Fukuda, M.; Kodama, K.; Yamamoto, H.; Mito, K. *Dyes Pigm.* **2004**, *63*, 115-125.
- [3] Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338-6361.
- [4] Moreno-Mass, M.; Prez, M.; Pleixats, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346-2351.
- [5] a) Zhu, Y.; Hein, I.; Tiede, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 2206-2214; b) Guo, E. Q.; Ren, P. H.; Zhang, Y. L.; Zhang, H. C.; Yang, W. J. *Chem. Commun.* **2009**, 5859-5961.
- [6] Biscoe, M. R.; Barder, T. E.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7232-7235.
- [7] Lunak, S. Jr.; Vynuchal, J.; Vala, M.; Havel, L.; Hrdina, R. *Dyes Pigm.* **2009**, *82*, 102-108.
- [8] Mizuguchi, J.; Rochat, A. C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 708-711.
- [9] Mizoguchi, J.; Imoda, T.; Takahashi, H.; Yamakami, H. *Dyes Pigm.* **2006**, *68*, 47-52.
- [10] Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; Alamiry, M. A. H.; Stewart, B.; Rétillieu, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1359-1369.

第三章

テトラシアノブタジエン部位を有するジケトピロロピロール誘導体の
クリック反応を用いた合成

3-1 緒言

有機電界効果トランジスタ(OFET)は、軽量で柔軟性があり、低コストでの製造や大面積化が可能であることなどの特徴を持つため、近年活発に研究開発が行われている¹。OFET に用いられる有機半導体は p 型と n 型に分類されるが、n 型は p 型に比べて種類が少なく、電子輸送能等の特性も低い傾向にあるため、この点を改善した新規 n 型材料となる有機半導体分子が求められている。電子輸送能を向上させる手段として、最低空軌道(LUMO)を低下させることがよく知られており、電子求引性を導入した芳香族化合物が注目されている。この観点から分子設計が行われ、n 型半導体特性を示す分子として Figure 3-1-1 のものが挙げられる^{1,2}。

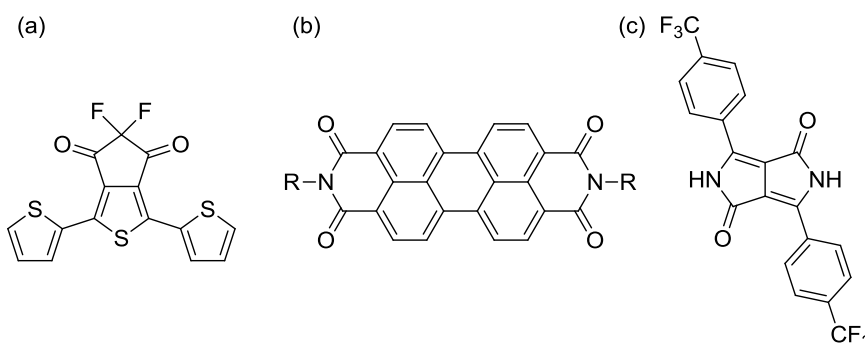


Figure 3-1-1. Structure of organic n-type semiconducting materials.

一方でアミドが縮環した DPP のコアは電子不足であり、有機 n 型半導体として研究が盛んなナフタレンビスイミド (Figure 3-1-2) と似た構造を持つことから、n 型半導体などの電子材料への応用も期待されている。そのため、DPP 誘導体に電子求引性を導入して電子受容能を向上することは重要であると考えた。一方で DPP 誘導体に導入される電子求引基としてはトリフルオロメチル基²などの F 基が多く、そのほかの電子求引基についてはほとんど研究されていない。そのため電子求引基が与える影響を調べるために F 基以外の電子求引性を導入しようと考えた。テトラシアノブタジエン(TCBD)部位はシアノ基を 4 つ持ち、クリック反応という温和な条件で導入可能である(Scheme 3-1-1)³。ここでクリック反応とはヒュスゲンの環化付加反応(Scheme 3-1-2)のように高収率かつ高い官能基選択性で進む反応のことである⁴。また TCBD 部位の導入は分子内電荷移動(ICT)による吸収⁵など興味深い特性を付加できると考えた。以上のように **TCBD 部位を有する DPP 誘導体のクリック反応を用いた合成法**の開拓を目的とした。また TCBD 部位の導入による電子受容能向上について吸収スペクトルやサイクリックボルタンメトリー等で明らかにした。

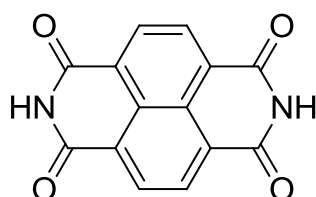
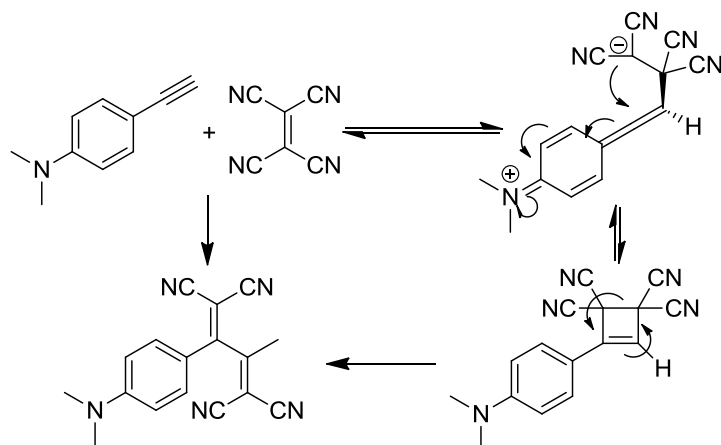
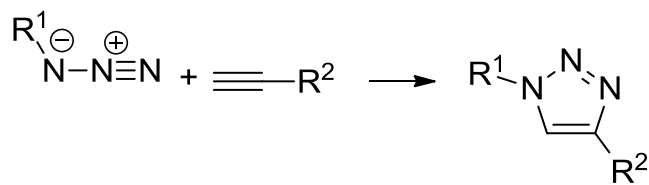


Figure 3-1-2. Naphthalene diimide.



Scheme 3-1-1. The introduction of TCBD moiety.

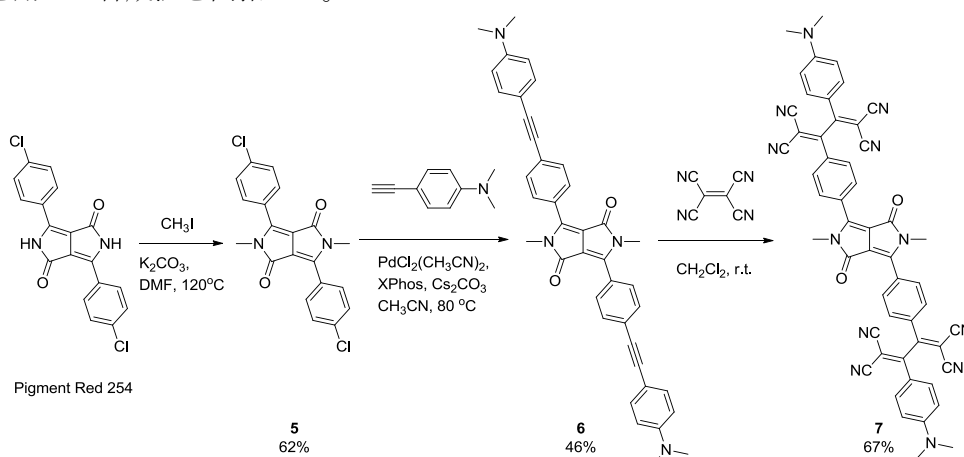


Scheme 3-1-2. The Huisgen cycloaddition.

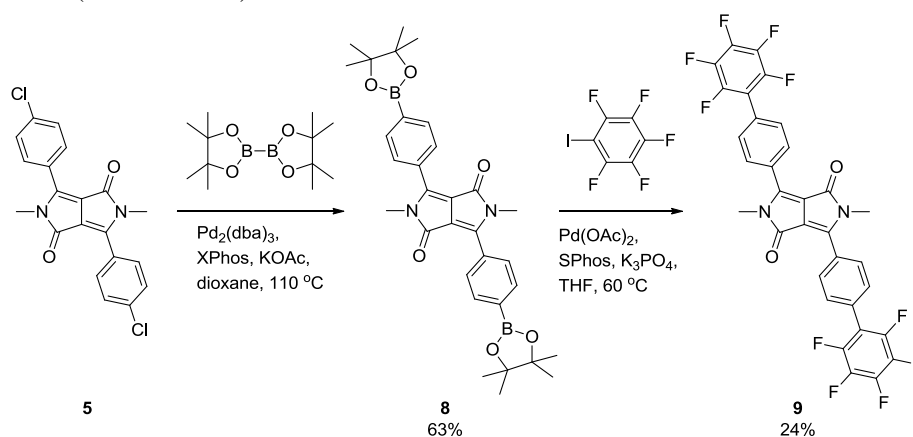
3-2 クリック反応を利用したジケトピロロピロール誘導体の合成

3-2-1 DPP 誘導体 **7** の合成

Pigment Red 254 にメチル基を導入した DPP 誘導体 **5** に菌頭カップリングを用いることで、電子豊富なアルキニル基を有する DPP 誘導体 **6** を合成した。さらにクリック反応を利用して電子豊富なアルキニル基とテトラシアノエチレン(TCNE)を反応させることで、TDBD 部位を導入した DPP 誘導体 **7** を収率 67 % で合成した(Scheme 3-2-1)。クリック反応の反応条件はジクロロメタン溶液中で TCNE を室温で行った。以上のように入手容易な Pigment Red 254 を出発原料とし、TCBD 部位を有する DPP 誘導体のクリック反応を用いた合成法を開拓した。

Scheme 3-2-1. Synthetic route of DPP derivative **7**.3-2-5 DPP 誘導体 **9** の合成

比較のために鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いてペンタフルオロフェニル基を導入した DPP 誘導体 **9** も合成した(Scheme 3-2-2)。収率は 24 % であった。

Scheme 3-2-2. Synthetic route of DPP derivative **9**.

3-2-3 単結晶 X 線構造解析

DPP 誘導体 **5**、**6**、**7** について単結晶 X 線構造解析を行った(Figure 3-2-1)。単結晶 X 線構造解析の結果から DPP 誘導体 **5**、**6**、**7** の DPP コアとフェニル基の二面角はそれぞれ 45°、33°、42°であり、DPP 誘導体 **6** が一番小さい。DPP 誘導体 **6** は電子供与基であるジメチルアミノ基を持つため、フェニル基の電子密度が増すと考えられる。その結果、DPP コアとフェニル基のねじれが抑制され、二面角が小さくな

った。また DPP 誘導体 **7** の TCBD 部位はシアノ基の立体障害のため、*s-cis* 体を形成していることが明らかになった³。

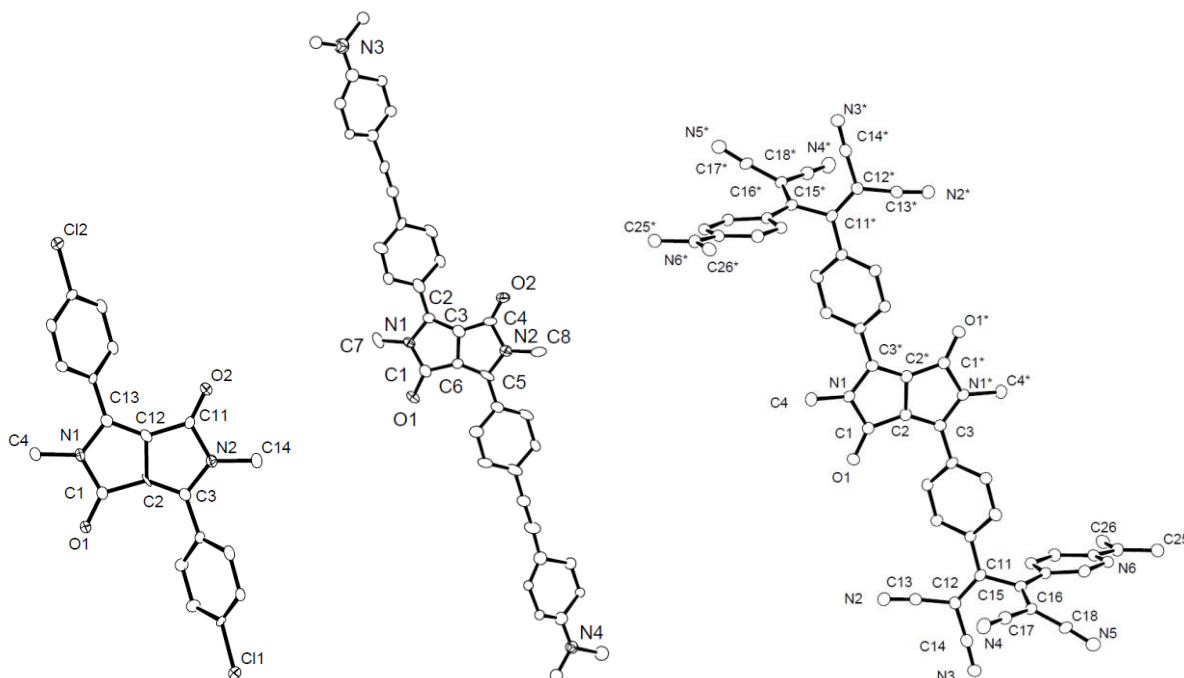


Figure 3-2-1. ORTEP drawings of **5**, **6**, and **7** with thermal ellipsoids shown at the 30% probability level. 4-Dimethylaminophenyl groups show one of the disordered positions. Atoms with asterisks are crystallographically equivalent to those having the same number without asterisk. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

3-2-4 DPP 誘導体 **8** の単結晶 X 線構造解析

DPP 誘導体 **8** と **9** について単結晶 X 線構造解析を行った(Figure 3-2-2)。単結晶 X 線構造解析の結果から DPP 誘導体 **8** と **9** の DPP コアとフェニル基の二面角はそれぞれ 29° と 40° であった。ペンタフルオロフェニル基とフェニル基との二面角は約 42° であり、これは F 基が嵩高いために大きくねじれていると考えられる。

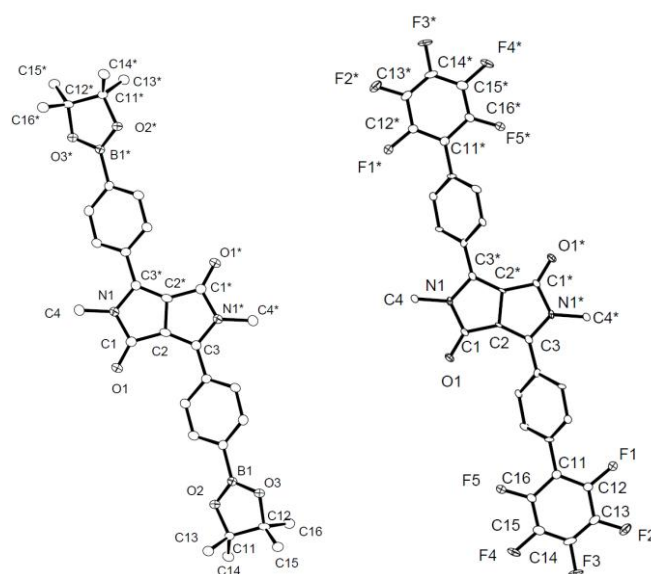
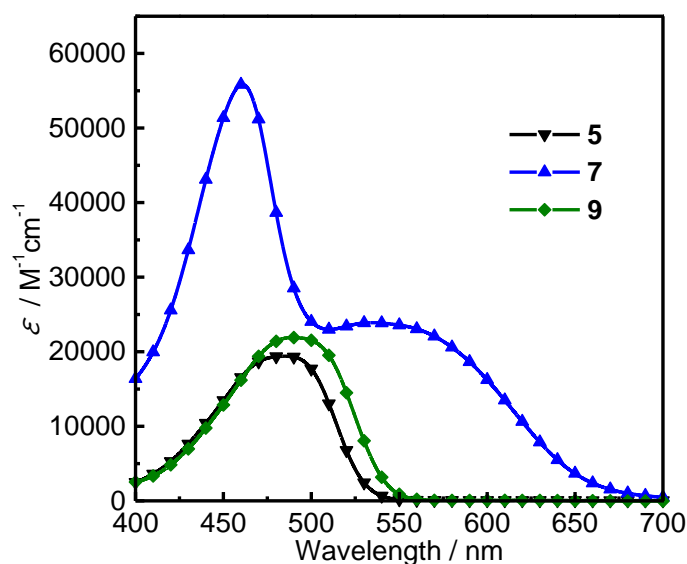


Figure 3-2-2. ORTEP drawings of **8** and **9** with thermal ellipsoids shown at the 30% probability level. Atoms with asterisks are crystallographically equivalent to those having the same number without asterisk. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

3-3 テトラシアノブタジエン部位が光学特性に与える影響

3-3-1 吸収スペクトル測定

2×10^{-5} M の各 DPP 誘導体クロロホルム溶液を用いて、極大吸収波長の比較を行った(Figure 3-3-1)。DPP 誘導体 **5-9** の光学特性は Table 3-3-1 にまとめた。ペンタフルオロフェニル基を有する DPP 誘導体 **9** は **5** より極大吸収波長が 5 nm 長波長シフトした。F 基は強い電子求引能を有するが、ペンタフェニル基によって π 共役が拡張したため吸収波長が長波長シフトと考えられる。TCBD 部位を有する DPP 誘導体 **7** は幅広い吸収を持つことが明らかになり、461 nm に鋭い吸収ピークと 535 nm になだらかな吸収ピークを持つことが明らかとなった。461 nm の極大吸収波長は DPP 誘導体 **7** のジメチルアミノフェニル基の吸収と考えられる³。また後に述べる DFT 計算の結果から 535 nm のなだらかな吸収は DPP コアの π - π^* 遷移とジメチルアミノフェニル基から DPP コアへの ICT に帰属できる。

Figure 3-3-1. Absorption spectra of **5**, **7**, and **9** in chloroform.Table 3-3-1 Photophysical properties of **5-9**

	Absorption ^[a]		Emission ^[b]	Excitation spectra / nm	Stokes shift /cm ⁻¹ in solution	Φ_f ^[c] solution
	λ_{\max} / nm	ϵ / Lmol ⁻¹ cm ⁻¹	λ_{em} / nm			
5	485	19400	533	472	1857	0.87
6	522	43200	619	538	3002	0.72
7	461, 535	54500, 23900	541	526	207	< 0.01
8	485	19000	543	483	2074	0.87
9	490	21900	551	493	2259	0.86

[a] Absorption spectra were measured in chloroform. [b] Emission spectra were measured with excitation spectra in chloroform. [c] Absolute fluorescence quantum yields in chloroform.

3-3-2 発光スペクトル測定

合成した DPP 誘導体クロロホルム溶液に対して発光強度を規格化し、発光波長の測定を行った。(Figure 3-3-2)。ペンタフルオロフェニル基が導入された DPP 誘導体 **9** は、**5** に比べて 18 nm 極大発光波長がシフトした。これは吸収スペクトルの結果と同様に F 基は強い電子求引能を有するが、ペンタフェニル基によって π 共役が拡張したためと考えられる。

発光量子収率は Table 3-3-1 にまとめる。DPP 誘導体 **5-9** は、クロロホルム溶液中では DPP 誘導体 **7** を除いて全て 0.7 以上の高い値を示した。DPP 誘導体 **7** は 0.01 以下であり、ほとんど発光を示さなかった。また DPP 誘導体 **7** のストークスシフト (207 cm^{-1}) は **5** (1857 cm^{-1}) や **9** (2259 cm^{-1}) と比べて非常に小さい。DPP 誘導体 **7** ではジメチルアミノフェニル基から DPP コアへの ICT が起こるため、他の DPP 誘導体とは異なる発光挙動を示すと考えられる^{3b}。以上の結果から DPP 誘導体 **7** は吸収波長と発光波長の重なりが大きくなり、自己吸収が起きていると考えられる。さらに DPP 誘導体 **7** は理論計算の結果から ICT が起きていると考えられ、これにより励起エネルギーの大部分が失われることもほとんど発光を示さない理由として挙げられる。

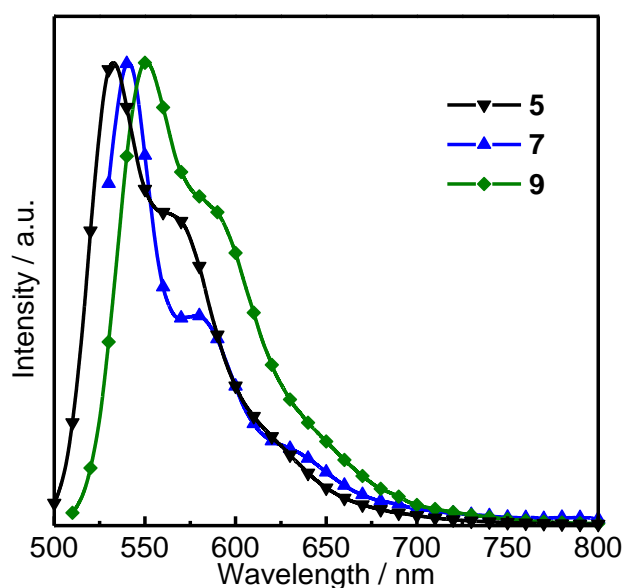


Figure 3-3-2. Emission spectra of **5**, **7**, and **9** in chloroform.

3-4 理論計算を用いた考察

DPP 誘導体 **5**、**7**、**9** における吸収スペクトルの解釈と HOMO 及び LUMO レベルについて明らかにするために理論計算を用いて考察した。まず構造の最適化を行い、その後エネルギー準位を算出した。理論計算は B3LYP/6-31G レベルで Gaussian 03 により行った。

計算により可視化した DPP 誘導体 **5**、**7**、**9** の分子軌道を Figure 3-4-1 から 3-4-3 に示した。DPP 誘導体 **5**、**7**、**9** の HOMO と LUMO の電子軌道はほとんど DPP コアとフェニル基上に局在化していた。DPP 誘導体 **5** の計算によって求められた 478 nm の吸収波長は DPP コアの π - π^* 遷移であり、実測値の 485 nm の極大吸収波長とほぼ一致している。DPP 誘導体 **9** の計算によって求められた 512 nm の吸収波長も DPP コアの π - π^* 遷移であり、実測値の 490 nm に近い値をとった。DPP 誘導体 **7** は 380 nm 以上の吸収波長が 3 つ存在した。これは吸収スペクトルで DPP 誘導体 **7** が幅広い吸収を持つこととよい一致を示す (Figure 3-4-4)。計算によって求められた DPP 誘導体 **7** の 626 nm の吸収波長は DPP コアの π - π^* 遷移であり、実測値の 541 nm よりも長波長シフトしていた。これは DFT 計算では、溶媒の効果を考慮していないため、このような差が生じたと考えられる。一方 604 nm の吸収波長は、ジメチルアミノフェニル基から DPP コアへの ICT であると考えられる。また 387 nm の吸収波長はジメチルアミノフェニル基の π - π^* 遷移であり、吸収スペクトルの 461 nm に対応する。TCBD 部位の π - π^* 遷移は、DPP コアの π - π^* 遷移よりも大きな振動子強度を有しており、この結果は吸収スペクトルで 461 nm に大きな吸収スペクトルを持つことと一致する。

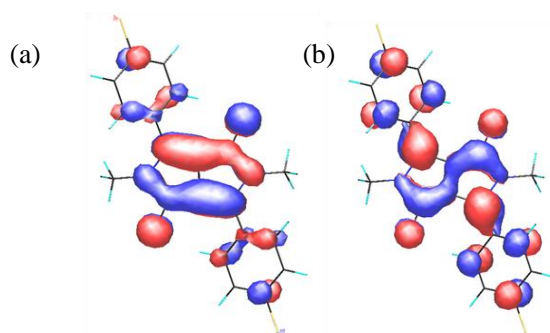


Figure 3-4-1. Molecular orbitals of DPP derivative **5**. (a) HOMO (b) LUMO.

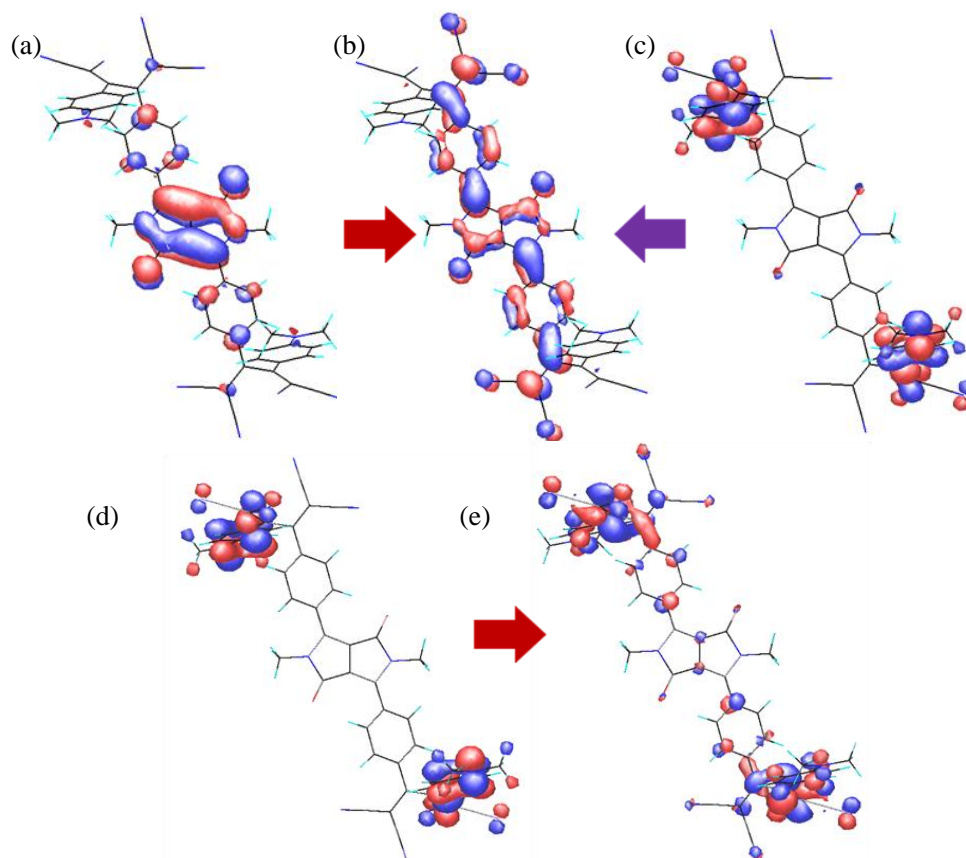


Figure 3-4-2. Molecular orbitals of DPP derivative **7**. (a) HOMO (b) LUMO (c) HOMO-2 (d) HOMO-1 (e) LUMO+3.

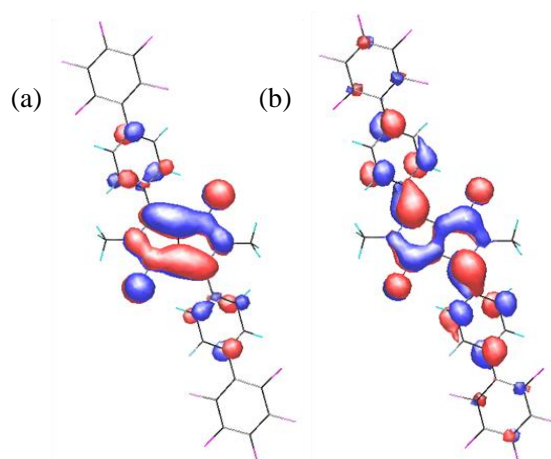


Figure 3-4-3. Molecular orbitals of DPP derivative **9**. (a) HOMO (b) LUMO.

Table 3-4-1

	Calcd / nm	Composition	$f^{[a]}$	Nature
5	478	HOMO→LUMO (0.59)	0.464	DPP コアの π - π^* 遷移
7	626	HOMO→LUMO (0.47)	0.318	DPP コアの π - π^* 遷移
	604	HOMO-2→LUMO (0.49)	0.371	ICT
	387	HOMO-1→LUMO+3 (0.64)	0.691	ジメチルアミノフェニル基の π - π^* 遷移
9	512	HOMO→LUMO (0.60)	0.667	DPP コアの π - π^* 遷移

[a] Oscillator strengths.

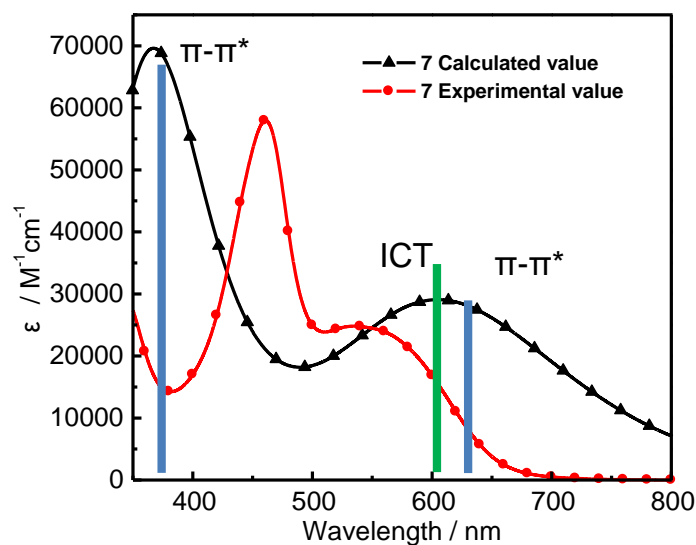


Figure 3-4-4.

DPP 誘導体 **5**、**7**、**9** の HOMO やエネルギーギャップについては Table 3-4-2 にまとめた。TCBD 部位を有する DPP 誘導体 **7** の HOMO と LUMO のエネルギー準位が DPP 誘導体 **5**、**9** と比べて大きく下がっていた。特に LUMO のエネルギー準位が大きく下がり、エネルギーギャップの小さくなっていた。これは TCBD 部位が DPP の LUMO に強い影響を与えるためだと考えられる。このように TCBD 部位によって LUMO のレベルが大きく下がり、エネルギーギャップが狭まったと考えられる。

Table 3-4-2

	HOMO ^[a]	LUMO ^[a]	E_g^{clcd} [a]
5	-5.58 eV	-2.91 eV	2.60 eV
7	-5.92 eV	-3.70 eV	1.98 eV
9	-5.63 eV	-3.10 eV	2.42 eV

[a] Time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations were performed at the B3LYP level with the 6-31G.

以上より DPP 誘導体 **7** では DPP コアの π - π^* 遷移とジメチルアミノフェニル基の π - π^* 遷移に由来する吸収、さらにジメチルアミノフェニル基から DPP コアへの分子 ICT に由来する吸収を持つため、幅広い吸収を持つ。DPP 誘導体 **7** は TCBD 部位が DPP の LUMO に強い影響を与え、エネルギーギャップが狭まったことを明らかにした。

3-5 テトラシアノブタジエン部位を有するジケトピロロピロール誘導体の電気化学的特性の評価

DPP 誘導体の電気的な性質を明らかにするためにサイクリックボルタンメトリーを測定した。脱水ジクロロメタンに支持電解質として 0.1 M Bu_4NPF_6 を溶かし、窒素を吹き込むことで溶存酸素を除いて測定を行った。測定中は窒素雰囲気下を保ち、作用電極はカーボン電極、対極は白金線、参照電極として Ag/Ag^+ 電極を用いた。またフェロセンの $E_{1/2}$ の電位を基準(0.0 V vs. Fc^+/Fc)として解析を行った。

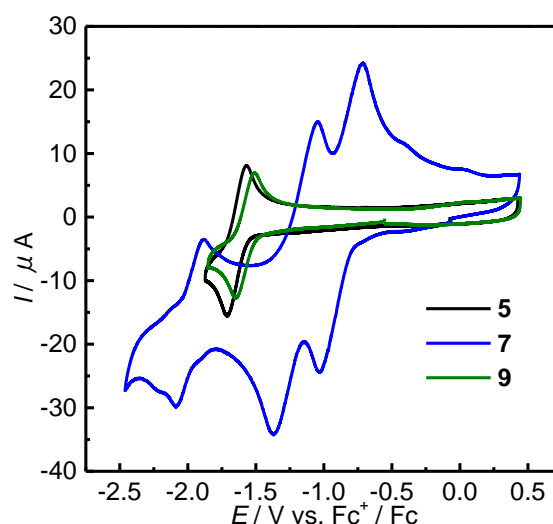


Figure 3-5-1. Cyclic voltammograms of DPP derivatives **5**, **7** and **9** in CH_2Cl_2 (1×10^{-3} M) containing Bu_4NPF_6 (0.1 M). Sweep rate = 100 mVs^{-1} .

DPP 誘導体 **5** と **7**、**9** は DPP コア由来の可逆な酸化還元波が観測された(Figure 3-5-1)。DPP 誘導体 **7** は還元側に掃引すると 3 つの可逆な酸化還元波がそれぞれ -0.88 V と -1.20 V、-1.98 V に観測された。-0.88 V と -1.20 V の還元は 2 電子還元であり、-1.98 V は 1 電子還元である。文献によると -0.88 V と -1.20 V の還元は TCBD 部位の還元には帰属される(Scheme 3-5-2)^{3b}。一方、-1.98 V の還元は DPP コア由来の還元には帰属される。DPP 誘導体 **5** と **9** に比べて DPP 誘導体 **7** の DPP コア由来の還元が比較的負電位側に存在しているのは TCBD 部位のジアニオンからの電子供与効果によるものと考えられる。以上の結果から TCBD 部位を有する DPP 誘導体は、合計 5 電子分の可逆な還元が可能で高い電子受容性を有している。低分子で可逆な 5 電子分の還元を持つ化合物は非常にめずらしい。

Table 3-5-1 Summary of electrochemical data^[a] for DPP derivatives **5-9**.

	$E_{1/2}^{\text{1red[b]}}$	$E_{1/2}^{\text{2red[b]}}$	$E_{1/2}^{\text{3red[b]}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{1ox[c]}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{1red[d]}}$	HOMO ^[e]	LUMO ^[f]
5	-1.638 V			0.632 V	-1.561 V	-5.43 eV	-3.24 eV
6	-1.625 V ^[g]			0.612 V	-1.554 V	-5.41 eV	-3.25 eV
7	-1.578 V			0.666 V	-1.503 V	-5.47 eV	-3.30 eV
8	-1.779 V ^[g]			0.044 V	-1.581 V	-4.84 eV	-3.22 eV
9	-0.878 V	-1.204 V	-1.979 V	0.802 V	-0.759 V	-5.60 eV	-4.04 eV

[a] Redox potentials were measured in CH_2Cl_2 (1×10^{-3} M) containing Bu_4NPF_6 (0.1 M). Sweep rate = 100 mVs^{-1} . Potential in V vs. Fc^+/Fc . [b] Half wave potential. [c] The onset potentials of the oxidation wave. [d] The onset potentials of the reduction wave. [e] Determined from the onset potentials of the oxidation wave (vs. Fc^+/Fc) using the equation ($\text{HOMO} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{1ox}}$). [f] Determined from the onset potentials of the reduction wave (vs. Fc^+/Fc) using the equation ($\text{LUMO} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{1red}}$). [g] Quasi-reversible redox process.

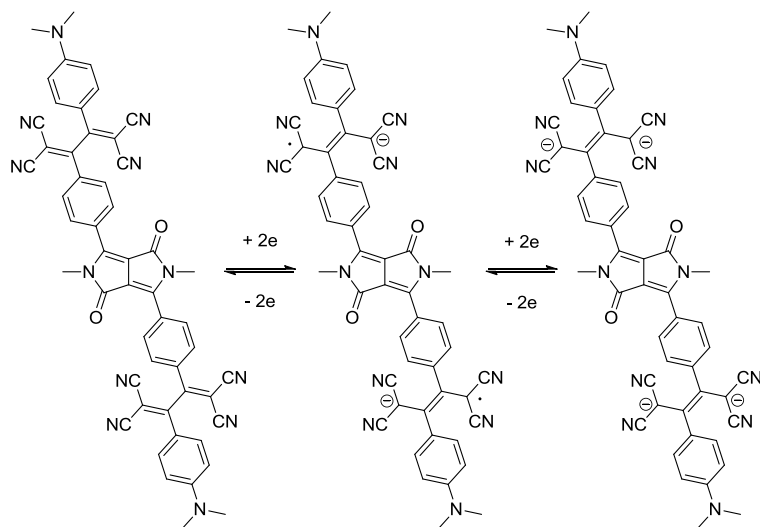
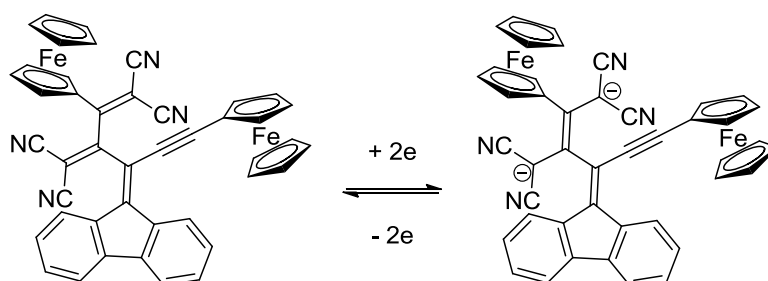


Figure 3-5-2. Redox process of DPP derivative 7.

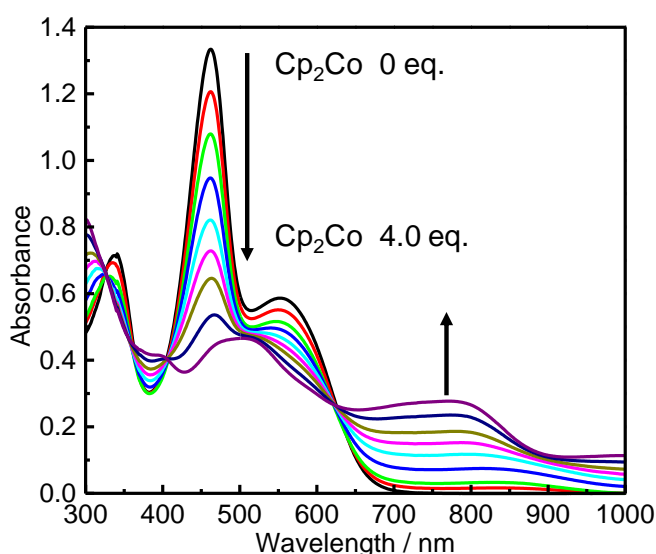
3-6 化学的還元による吸収波長の変化

近年、TCBD 部位を持つ化合物が、TCBD 部位の電気化学的還元によって色の変化を示すことが報告された⁵。



Scheme 3-6-1.

TCBD 部位を持つ DPP 誘導体 **7** も同様に還元によって劇的な色の変化を示すと予想できる。そのため還元剤を用いて DPP 誘導体 **7** の化学的還元したときの吸収スペクトルの変化を調べた。具体的には窒素雰囲気下で還元剤であるコバルトセン (Cp_2Co , $E_{1/2} = -1.33 \text{ V vs. Fe}^+ / \text{Fc}$, in CH_2Cl_2) を 0 から 4 当量滴下した時の吸収スペクトル変化を追跡した。コバルトセンを加えるにつれて DPP 誘導体 **7** の 461 nm と 535 nm の吸収が減少した (Figure 3-6-2)。このときの等吸収点は 406 nm と 623 nm であった。また新しい吸収が 771 nm にあらわれ、溶液の色も茶色から赤色に徐々に変わった。コバルトセンの還元電位と DPP 誘導体 **7** の還元電位を比較すると、コバルトセンによって DPP 誘導体 **7** の TCBD 部位が還元されると考えられる。さらに DPP 誘導体 **7** はコバルトセン 4 当量と反応したことと、フェロセンを加えても変化がなかったことから、溶液の色の変化は TCBD 部位の 4 電子還元によるものと考えられる (Figure 3-5-2)。還元によって生じた吸収は近赤外領域にまで及んだ。

Figure 3-6-2. Changes in absorption spectra of **7** in CH_2Cl_2 ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) upon addition of Cp_2Co .

3-7 結言

入手容易な Pigment Red 254 を出発原料とし、テトラシアノブタジエン(TCBD)部位を有するジケトピロロピロール(DPP)誘導体のクリック反応を用いた合成法を開拓した。菌頭クロスカップリング反応を利用して電子豊富なアルキニル基を導入し、ジクロロメタン溶液中でテトラシアノエチレンと反応させることで TCBD 部位の導入を可能にした。また吸収スペクトル測定の結果から、TCBD 部位を有する DPP 誘導体 **7** は特徴的な幅広い吸収を持つことが明らかになった。これは理論計算から、DPP 誘導体 **7** の幅広い吸収は DPP コアの π - π^* 遷移だけではなくジメチルアミノフェニル基の π - π^* 遷移とジメチルアミノフェニル基から DPP コアへの ICT によるものと考えられる。TCBD 部位の導入により、ペンタフルオロフェニル基よりも大きな LUMO レベルの低下が引き起こされた。この結果から TCBD 部位の導入により電子受容能が高まったと言える。また TCBD 部位を有する DPP 誘導体 **7** は 5 電子分の可逆な還元が可能であり、電子受容体としての高いポテンシャルを有する。さらに DPP 誘導体 **7** は TCBD 部位の還元によって吸収波長が変化することから、化学センサーとしての応用が期待できる。以上のように TCBD 部位を有する DPP 誘導体の合成法を開拓したことで、DPP 誘導体を基にした有機電子材料開発の幅を広げることができた。

参考文献

- [1] (a) Letizia, J. A.; Cronin, S.; Ponce Ortiz, R.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1911-1928; (b) Ie, Y.; Umamoto, Y.; Okabe, M.; Kusunoki, T.; Nakayama, K.; Pu, Y.-J.; Kido, J.; Tada, H.; Aso, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 833-836.
- [2] (a) Sonar, P.; Ng, G.-M.; Lin, T. T.; Dodabalapur, A.; Chen, Z.-K. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3626-3636; (b) Suna, Y.; Nishida, J.; Fujisaki, Y.; Yamashita, Y. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 822-824.
- [3] (a) Michinobu, T.; May, J.C.; Lim, J. H.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Seiler, P.; Gross, M.; Biaggio, L.; Diederich, F. *Chem. Commun.* **2005**, 737-739; (b) Michinobu, T.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Seiler, P.; Frank, B.; Moonen, N. N. P.; Gross, M.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1889-1905; (c) Liu, H.; Xu, J.; Li, Y.; Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1496-1508; (d) Chen, S.; Li, Y.; Liu, C.; Yang, W.; Li, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6445-6451; (e) Zhou, W.; Xu, J.; Zheng, H.; Yin, X.; Zuo, Z.; Liu, H.; Li, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 141-149; (f) Xu, J.; Liu, X.; Lv, J.; Zhu, M.; Huang, C.; Zhou, W.; Yin, X.; Liu, H.; Li, Y.; Ye, J. *Langmuir* **2008**, *24*, 4231-4237.
- [4] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2011.
- [5] (a) Shoji, T.; Ito, S.; Okujima, T.; Morita, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5134-5140; (b) Shoji, T.; Ito, S.; Toyota, K.; Yasunami, M.; Morita, N. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8398-8408; (c) Shoji, T.; Higashi, J.; Ito, S.; Okujima, T.; Yasunami, M.; Morita, N. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5116-5129.

第四章

配位結合を有するジケトピロロピロール誘導体の合成法の開拓

4-1 緒言

機能性色素をバイオイメージング材料や有機太陽電池材料として応用する場合、目的に合わせてエネルギー準位やエネルギーギャップを調整することは重要である。しかし第2章と第3章の研究からジケトピロロピロール(DPP)の芳香環上への置換基導入では吸収波長は約 50 nm しか長波長シフトせず、エネルギーギャップの調整には限度があった。これは DPP コアとそれに連なる芳香環のねじれが長波長化を妨げる要因だと考えた。実際に Gryko らは DPP コアと芳香環を炭素結合で固定することで約 100 nm の長波長シフトが起こることを報告した¹。一方、高い平面構造を形成するためには、炭素結合などの共有結合の代わりに配位結合も利用可能である²。特にホウ素と窒素の間の配位結合が π 共役した梯子型分子構造を形成することが報告されている³。さらにホウ素への配位は高い平面構造の形成だけでなく、 π 電子系の電子受容性の向上の効果を引き出すことができる。また合成ステップの最終段階で配位元素を導入することができれば、一つのビルディングブロックから異なるエネルギー準位を持つ DPP 誘導体の合成が可能になる。

配位元素としてはホウ素とプラチナを選択し、**ホウ素やプラチナとの配位結合を有する DPP 誘導体の合成法の開拓**を目的とした(Figure 4-1-1)。一方で電子供与基であるピペリジル基等を持つ DPP 誘導体も合成し、置換基がエネルギーギャップ等に与える影響も調べた。そして配位結合によって吸収波長の長波長シフトが可能であることや配位元素や置換基によってエネルギー準位が調整可能であることを吸収スペクトルやサイクリックボルタンメトリー等から明らかにした。

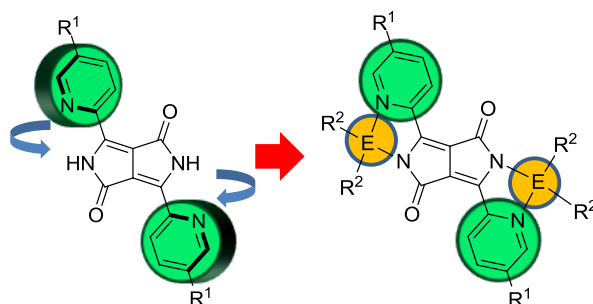
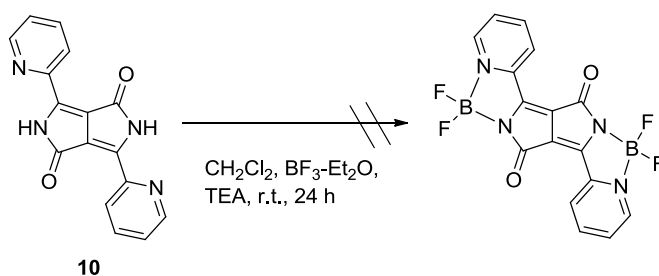


Figure 4-1-1. DPP complex.

4-2 配位結合を有するジケトピロロピロール誘導体の合成

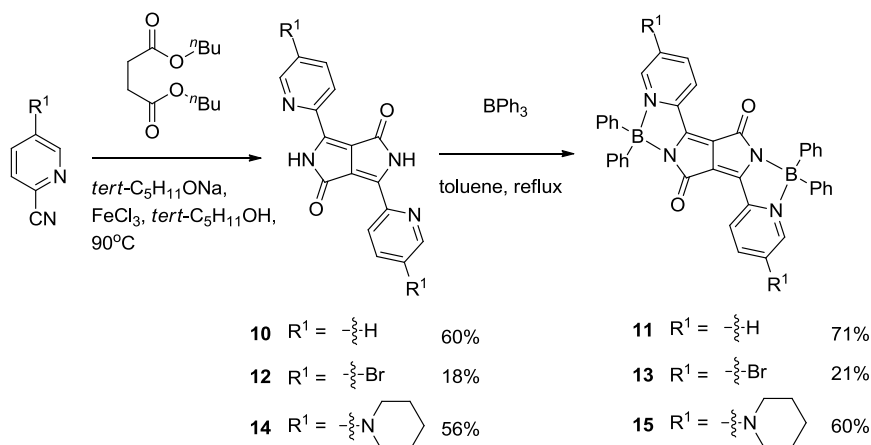
4-2-1 ホウ素を配位させた DPP 誘導体の合成

2-pyridyl 基を持つ DPP 誘導体 **10** は、ラクタム部位と 2-pyridyl 基の窒素からなるアニオン性の *N,N'*-キレート配位子として機能すると考え、ホウ素の導入を検討した。まず boron dipyrrolomethane (BODIPY) 等に見られる BF_2 の導入を試みたが、ほとんど反応しなかった(Scheme 4-2-1)。



Scheme 4-2-1. Synthesis of DPP boron complex.

次に Curiel らによって B-C の結合の切断を伴いながら、*N,N'*-キレート部位へのホウ素の導入が報告されていることから⁴、 BPh_3 との反応を試みた。DPP 誘導体 **10** と BPh_3 の反応は還流トルエン下で行い、DPP 誘導体 **11** を 71% の収率で得た(Scheme 4-2-2)。同様に DPP 誘導体 **13** と **15** は 21% および 60% の収率で合成した。DPP 誘導体 **13** は Br 基による副反応と特に低い溶解性のために精製が困難であることから、DPP 誘導体 **11** と **15** に比べて低収率となった。合成した DPP 誘導体は ^1H NMR 等によって同定を行った。例として Figure 4-2-1 に DPP 誘導体 **11** の ^1H NMR のスペクトルデータを記載する。



Scheme 4-2-2. Syntheses of DPP boron complexes.

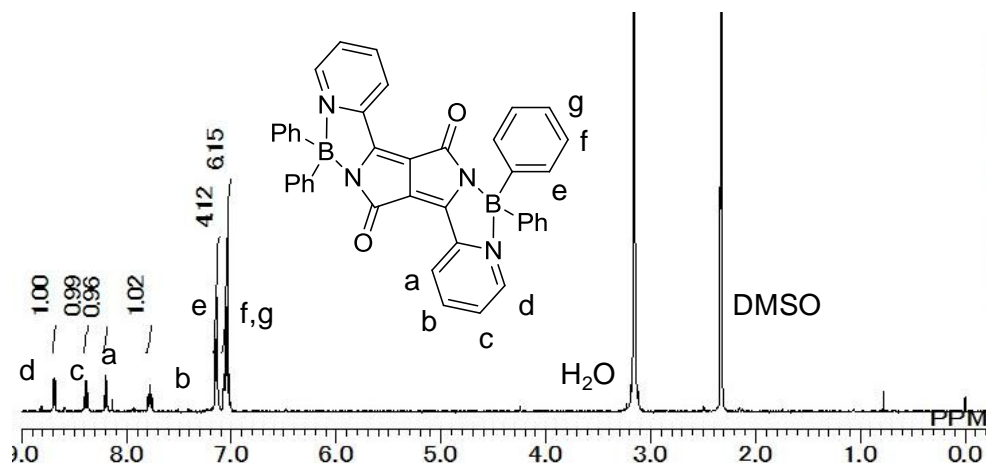
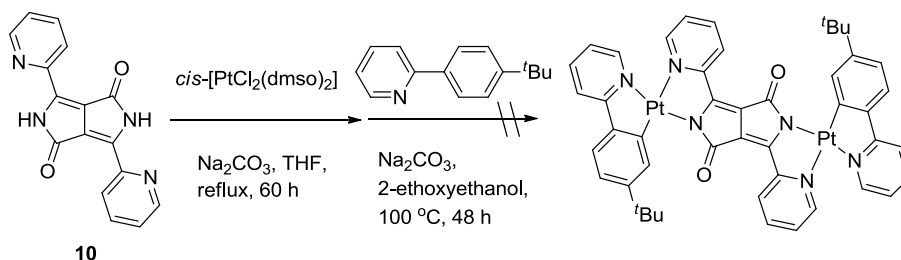


Figure 4-2-1. ^1H NMR spectrum of DPP derivative **11** (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

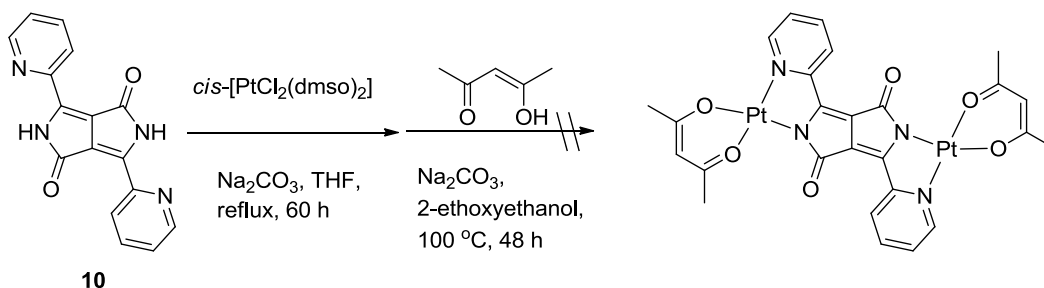
4-2-2 プラチナを配位させた DPP 誘導体の合成

比較のためにプラチナを配位させた DPP 誘導体の合成を行った。まず高い発光性を期待できる phenylpyridine を補助配位子として用いた DPP 誘導体の合成を試みた。しかし phenylpyridine の C-H 結合が切れず、プラチナへの導入が困難であったため合成できなかった(Scheme 4-2-3)。



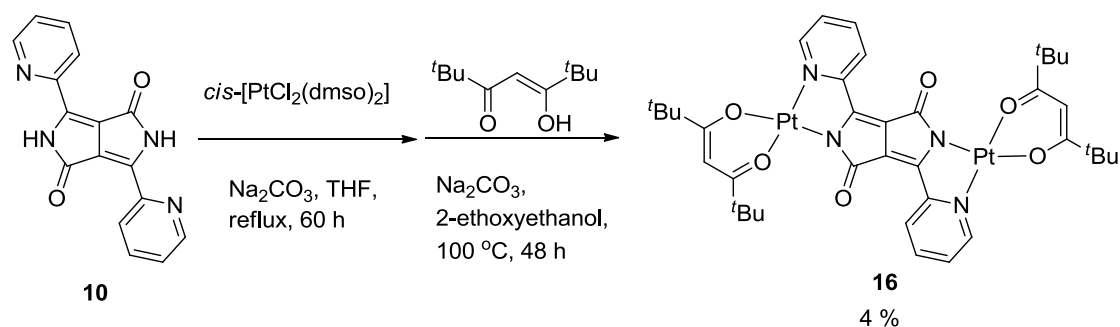
Scheme 4-2-3. Synthesis of DPP platinum complex.

次に O-H 結合が切れやすいアニオン性配位子である acetylaceton を用いた DPP 誘導体の合成を試みた。MALDI-TOF MS によってプラチナ錯体を観測したが、低溶解性のため単離できなかった。



Scheme 4-2-4. Synthesis of DPP platinum complex.

acetylacetone では溶解性が低かったために嵩高い^tBu基がついた dipivaloyl methane を補助配位子として用いた DPP 誘導体 **16** の合成を行った。DPP 誘導体 **10** と *cis*-PtCl₂(dmsO)₂ を反応させ、さらに dipivaloyl methane を反応させることで DPP 誘導体 **16** を収率 4% で合成した (Scheme 4-2-5)。合成した DPP 誘導体 **16** は ¹H NMR や元素分析によって同定を行った。例として Figure 4-2-2 に DPP 誘導体 **11** の ¹H NMR のスペクトルデータを記載する。以上のようにホウ素やプラチナと配位結合を有する DPP 誘導体の合成法を開拓した。



Scheme 4-2-5. Synthesis of DPP derivative **16**.

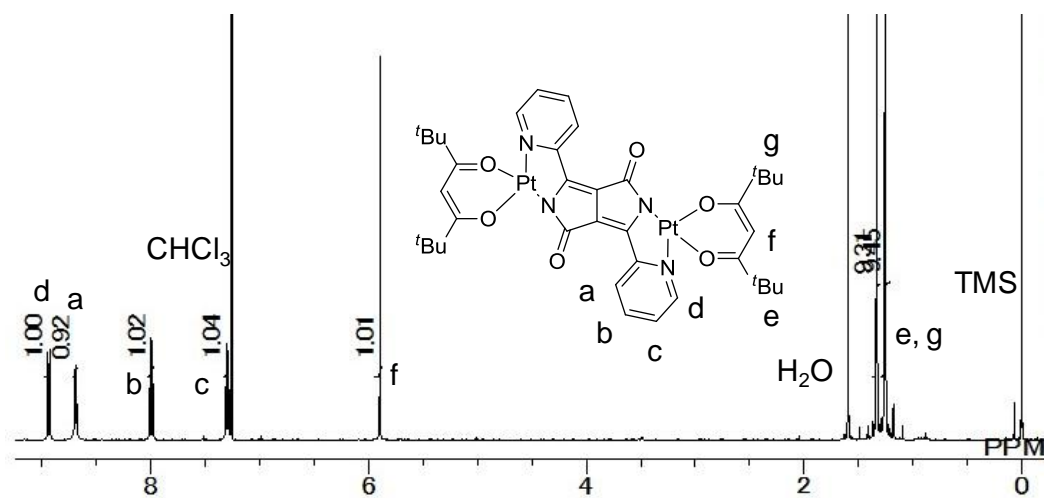


Figure 4-2-2. ¹H NMR spectrum of DPP derivative **16** (400 MHz, CDCl₃).

4-2-3 単結晶 X 線構造解析

DPP 誘導体 **11** と **16** について単結晶 X 線構造解析を行った。DPP 誘導体 **11** の DPP コアと 2-pyridyl 基の二面角は 1.75° であり、DPP 誘導体 **16** の二面角は 2.74° と高い平面性を持つことを明らかにした (Figure 4-2-1)。一方、DPP 誘導体 **10** の二面角の平均は 6.01° と報告されていた⁵。そのため DPP 誘導体 **11** と **16** の方が DPP 誘導体 **10** よりも高い平面構造を持つと考えられる。また π - π スタッキング等の相互作用は DPP 誘導体 **11** と **16** では確認できなかった (Figure 4-2-2)。これは DPP 誘導体 **11** と **16** が嵩高い BPh₂ や dipivaloyl methane を有するためと考えられる。

以上のように合成した DPP 誘導体は単結晶 X 線構造解析の結果から高い平面性を持つことを明らかにした。

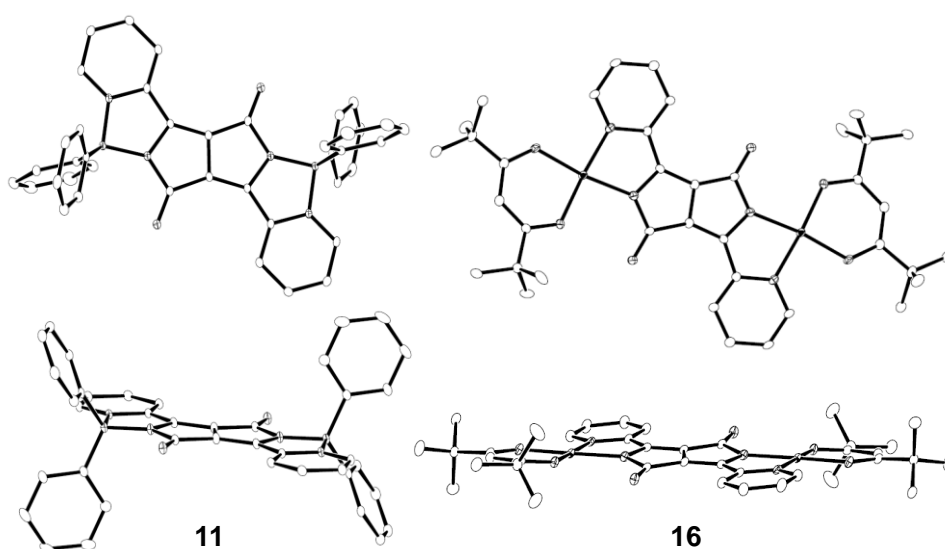


Figure 4-2-1. Crystal structures of DPP derivatives **11** and **16**.

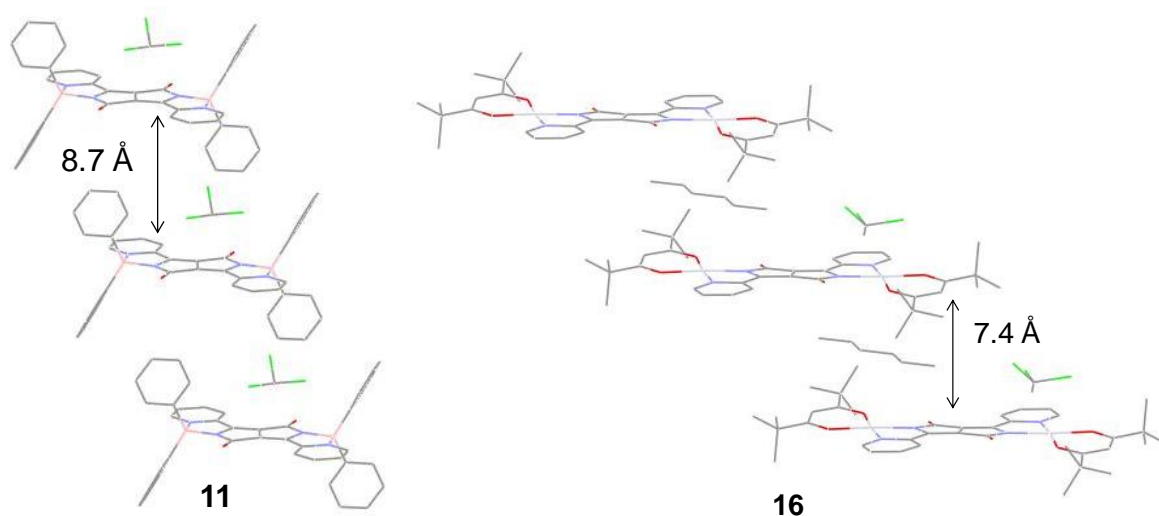


Figure 4-2-2. Packing diagrams of DPP derivatives **11** and **16**.

4-3 吸収スペクトル及び発光スペクトルによる光学特性の評価

クロロホルム溶液中で、各 DPP 誘導体の極大吸収波長の測定を行った。DPP 誘導体の光学特性は Table 4-3-1 にまとめた。DPP 誘導体は 0-0 遷移と 0-1 遷移に対応する振動構造を示した(Figure 4-3-1)⁶。ホウ素を配位させた DPP 誘導体 **11** の極大吸収波長は、DPP 誘導体 **10** と比べて 113 nm 長波長シフトした。これに対してプラチナを配位させた DPP 誘導体 **16** の場合は DPP 誘導体 **10** と比べて 181 nm の長波長シフトが観測された。芳香環上に置換基を導入した場合の長波長シフトは約 50 nm であり、配位結合による長波長シフトの方が大きいことを明らかにした。一方、DPP を単座配位子として用いたプラチナ錯体が報告されている(Figure 4-3-2)⁷。単座錯体の極大吸収波長は 536 nm であるため、DPP 誘導体 **16** の長波長シフトは二座配位子による高い平面性の形成によるものと考えられる。さらに DPP 誘導体 **11** よりも DPP 誘導体 **16** がより長波長シフトしたことから、DPP 誘導体の吸収波長は配位元素の選択によって調整可能であると考えられる。

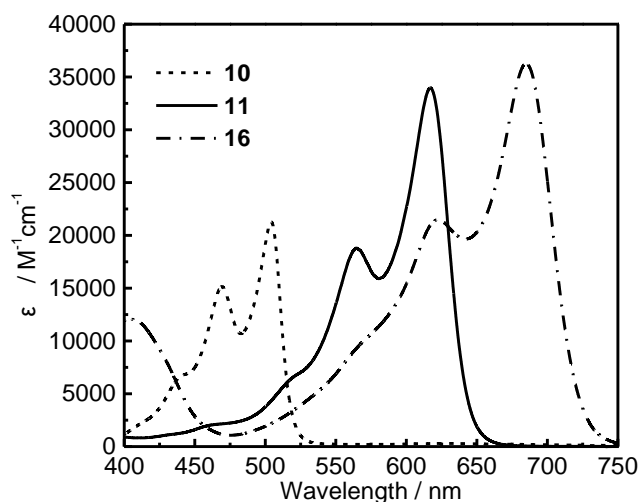
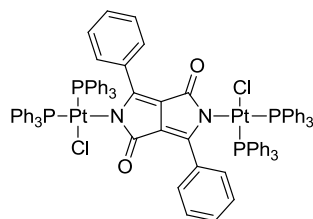
Figure 4-3-1. Absorption spectra of **10**, **11**, and **16** in chloroform.

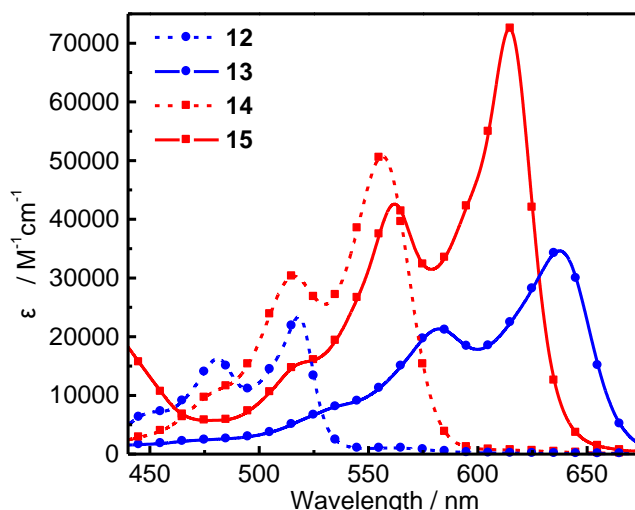
Table 4-3-1

	Absorption ^[a]		Emission ^[b]	Stokes shift in solution / cm ⁻¹
	λ_{\max} / nm	ϵ / Lmol ⁻¹ cm ⁻¹	λ_{em} / nm	
10	504	21100	514	386
11	617	34000	638	533
16	685	36300	-	-
12	518	23500	527	330
13	638	34600	662	568
14	556	50800	576	625
15	615	72500	632	437

[a] Absorption spectra were measured in chloroform. [b] Emission spectra were measured with with excitation at λ_{\max} in chloroform.

Figure 4-3-2. Structure of reference complex, DPP-Pt.⁷

次に導入した官能基による影響を調べた。Br 基を有する DPP 誘導体 **13** の極大吸収波長は、ホウ素と配位結合を持たない DPP 誘導体 **12** と比べて 120 nm 長波長シフトした(Figure 4-3-3)。ピペリジル基を有する Pip-B-DPP の極大吸収波長の場合、Pip-DPP と比べて 59 nm の長波長シフトが観測された。これらの結果から長波長の度合いは導入した置換基に依存することを明らかにした。またホウ素を導入した DPP 誘導体 **11** と **13**、**15** のモル吸光係数はホウ素を導入していない **10** と **12**、**14** と比べて約 1.5 倍になった。これは配位結合による π 共役系の拡張によってモル吸光係数の増大したためと考えられる。

Figure 4-3-3. Absorption spectra of **12-15** in chloroform.

各 DPP 誘導体クロロホルム溶液での発光スペクトル測定を行った(Figure 4-3-4)。ホウ素を導入した DPP 誘導体 **11** と **13**、**15** の極大発光波長は 632 から 662 nm に観測された。DPP 誘導体 **11** の極大発光波長は DPP 誘導体 **10** よりも 124 nm 長波長シフトした。ホウ素を導入した DPP 誘導体の極大発光波長の順列は極大吸収波長と同様だった(**15** < **11** < **13**)。DPP 誘導体 **11** の極大発光波長は 662 nm であり、ショルダーピークは 723 nm に及び、発光波長が近赤外領域付近に現れていた。対照的に DPP 誘導体 **16** は室温で発光を示さなかった。この現象は単座配位子 DPP を用いたパラジウム錯体(Figure 4-3-2)でも観測された⁶。

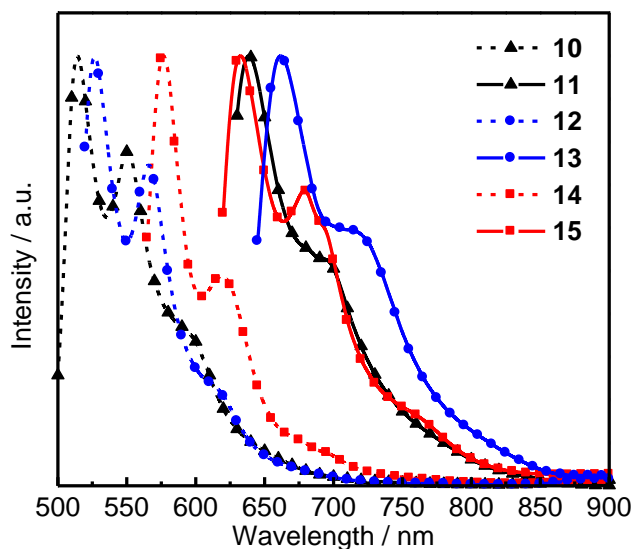
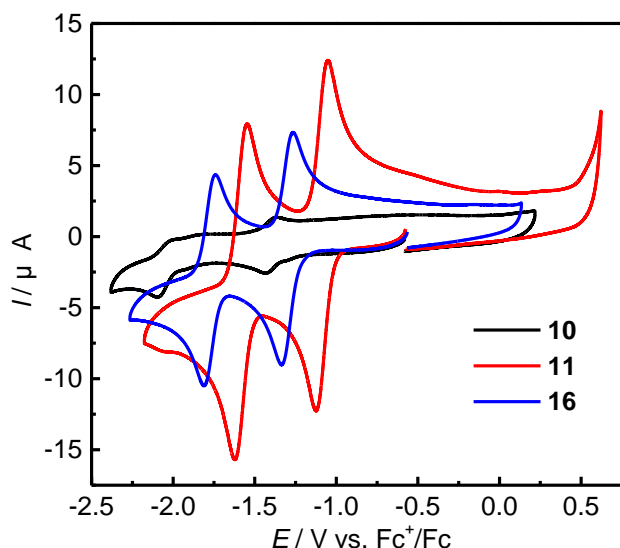


Figure 4-3-4. Normalized emission spectra in chloroform.

4-4 サイクリックボルタンメトリーによる電気化学的特性の評価

DPP 誘導体の電気的な性質を明らかにするためにサイクリックボルタンメトリーを測定した。脱水精製したジメチルホルムアミド(DMF)に支持電解質として 0.1 M Bu_4NPF_6 を溶かし、窒素を吹き込むことで溶存酸素を除いて測定を行った。測定中は窒素雰囲気下を保ち、作用電極はカーボン電極、対極は白金線、参照電極として Ag/Ag^+ 電極を用いた。またフェロセンの $E_{1/2}$ の電位を基準(0.0 V vs. Fc^+/Fc)として解析を行った。DPP 誘導体 **10** と **16** のピークが小さいのは DMF への溶解性が低いためである。

Figure 4-4-1. Cyclic voltammograms of **10**, **11**, and **16** in DMF (1×10^{-3} M) containing Bu_4NPF_6 (0.1 M). Sweep rate = 100 mVs^{-1} . The weak intensity of peaks for **10** and **16** corresponded to the low solubility of the compounds.

DPP 誘導体 **10-16** は負電位側に可逆な還元波が観測された(Table 4-4-1)。DPP 誘導体 **11** [-1.089 V vs Fc^+/Fc (ferrocenium/ ferrocene)]と **16** (-1.168 V vs Fc^+/Fc)の第一還元波($E_{1/2}^{\text{red}}$)は DPP 誘導体 **10** のもの (-1.396 V vs Fc^+/Fc)よりも正電位側に観測された。この結果はホウ素の p 軌道とプラチナの d 軌道が DPP コアの電子を引き寄せていると考えられる。さらにホウ素の方がプラチナよりもルイス酸性が強いため DPP 誘導体 **11** の第一還元波は DPP 誘導体 **16** のものよりもより正電位側に観測された。また配位結合を持つ DPP 誘導体 **11** と **13**、**15**、**16** はより還元されやすくなったため 2 つ目の還元波が観測された(Figure 4-4-1)⁸。

一方で 2-pyridyl 基上の置換基は還元電位に強い影響を与えた(Table 4-4-1)。電子求引基を持つ DPP 誘導体 **13** は最も正電位側に還元波が観測された(-0.962 V)。対照的に DPP 誘導体 **15** は置換基の電子供与能によって最も負電位側に還元波が観測された(-0.962 V)。これらの結果から 2-pyridyl 基上の置換基の電子供与能によって還元されにくくなったと考えられる。

Table 4-4-1 Electrochemical data^[a] for DPP derivatives

	$E_{1/2}^{\text{red[b]}}$	$E_{1/2}^{\text{red[b]}}$	HOMO ^[c]	LUMO ^[d]	$E_g^{\text{opt[e]}}$
10	-1.396 V	-	-5.87 eV	-3.47 eV	2.40 eV
11	-1.089 V	-1.585 V	-5.72 eV	-3.79 eV	1.93 eV
16	-1.300 V	-1.777 V	-5.29 eV	-3.57 eV	1.72 eV
12	-1.281 V	-	-5.91 eV	-3.59 eV	2.32 eV
13	-0.962 V	-1.384 V	-5.70 eV	-3.84 eV	1.86 eV
14	-1.656 V	-	-5.37 eV	-3.23 eV	2.14 eV
15	-1.348 V	-1.791 V	-5.48 eV	-3.54 eV	1.94 eV

[a] Redox potentials were measured in DMF (1×10^{-3} M) containing Bu_4NPF_6 (0.1 M). Sweep rate = 100 mVs^{-1} . Potential in V vs. Fc^+ / Fc . [b] Half wave potential. [c] Determined from the LUMO levels and E_g^{opt} using the equation ($\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_g^{\text{opt}}$). [d] Determined from the onset potentials of the reduction wave ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) using the equation ($\text{LUMO} = -4.80 - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$). [e] Estimated by absorption spectroscopy.

DPP 誘導体のエネルギー準位を明らかにするために吸収スペクトルの吸収端からエネルギーギャップ(E_g^{opt})を求め、サイクリックボルタンメトリーの還元波の立ち上がり($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$)から LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)レベルを算出した($\text{LUMO} = -4.80 - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$)⁹。また HOMO (highest occupied molecular orbital)レベルは LUMO レベルと E_g^{opt} から求めた($\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_g^{\text{opt}}$)^{3b}。DPP 誘導体 **11** と **16** の HOMO レベルは DPP 誘導体 **10** に比べて高かった(Table 4-4-1 and Figure 4-4-2a)。これは配位結合によって DPP コアと 2-pyridyl 基の平面性が高まり、 π 共役長が拡張することで HOMO レベルが上昇したためと考えられる。一方 DPP 誘導体 **11** と **16** の LUMO レベルは DPP 誘導体 **10** よりも低かった。これはホウ素やプラチナとの配位結合により DPP 錯体の LUMO レベルが低下したためと考えられる。DPP 誘導体 **11** と **16** のエネルギーギャップでは DPP 誘導体 **11** の方が広く、DPP 誘導体 **11** と **16** のエネルギー準位を比べると、DPP 誘導体 **11** の HOMO と LUMO レベルは低かった。これは DPP 誘導体 **11** のホウ素中心のルイス酸性が高いために HOMO の低下が引き起こされたためだと考えられる。一方、Nindigo というイミン部位を導入した indigo 誘導体が報告されている¹⁰。Nindigo は indigo 部位とイミン基の窒

素からなる β -diketiminate 型の配位子である。酸化電位から計算したホウ素に配位した Nindigo 錯体 (Figure 4-4-3) の HOMO レベルは -5.60 eV であり、パラジウムが配位した Nindigo 錯体の HOMO レベル (-4.88 eV) よりも低い^{10c}。ホウ素が配位した Nindigo 錯体の低い HOMO レベルは DPP 誘導体 **11** が比較的低い HOMO レベルを持つことと同様の傾向を示す。これらの結果からホウ素はプラチナよりもルイス酸性が高いため HOMO レベルが下降し、エネルギーギャップが広がったと考えられる。結果としてホウ素を配位させた DPP 誘導体 **11** はプラチナを配位させた DPP 誘導体 **16** よりも短波長シフトした。以上のように配位元素の導入による平面構造の形成はエネルギーギャップの調整が可能であることを明らかにした。

次に導入した置換基がエネルギー準位に与える影響を調査した。ホウ素を導入していない DPP 誘導体 **10** と **12**、**14** を比べると置換基の電子供与能が高いほど HOMO と LUMO レベルは上昇することが明らかになった (Table 4-4-1)。同様の傾向はホウ素を導入した DPP 誘導体 **11** と **13**、**15** でも観測された。つまり置換基の電子供与能と HOMO と LUMO のレベルは対応していた ($15 > 11 > 13$, see Figure 4-4-2b)。この結果から 2-pyridyl 基上に導入した置換基の電子供与能によってエネルギー準位を上昇できることを明らかにした。

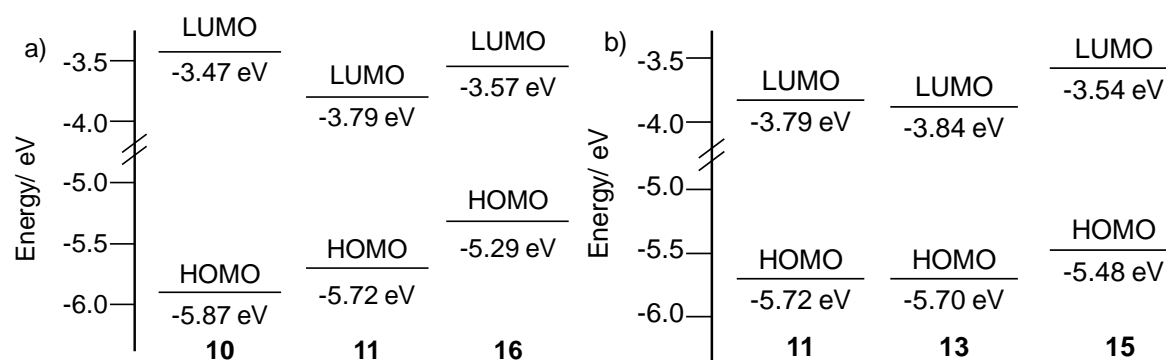


Figure 4-4-2. HOMO and LUMO levels of DPP derivatives. LUMO levels were determined from the onset potentials of the reduction wave ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) using the equation ($\text{LUMO} = -4.80 - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$). HOMO levels were determined from the LUMO levels and optical energy gaps (E_g^{opt}) using the equation ($\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_g^{\text{opt}}$).

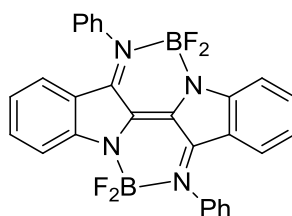


Figure 4-4-3. Structure of reference complex, Nindigo-B.^[15]

4-5 理論計算を用いた考察

吸収スペクトルの解釈と HOMO 及び LUMO レベルについて明らかにするため DPP 誘導体における HOMO 及び LUMO について、理論計算を用いて考察した。まず構造の最適化を行い、その後エネルギー準位を算出した。理論計算は B3LYP/6-31g(d,p)レベルで Gaussian 09 により行った。

DPP 誘導体 **10** の LUMO は DPP コアと 2-pyridyl 基上に局在化していた(Figure 4-5-1)。対照的に DPP 誘導体 **10** の HOMO はほとんど DPP コア上に局在化していた。同様の HOMO と LUMO の傾向は DPP 誘導体 **11** と **16** でも観測された。また TD-DFT 計算の結果から DPP 誘導体 **10** と **11**、**16** の極大吸収波長は HOMO から LUMO への遷移に帰属できる(Table 4-5-1)。これらの理論計算の結果から DPP 誘導体 **10** と **11**、**16** の極大吸収波長は、DPP コアの π - π^* 遷移に由来していると考えられる。

理論計算から求めた HOMO と LUMO レベルは Table 4-5-2 に記載した。理論計算から求めたエネルギー準位やエネルギーギャップはサイクリックボルタンメトリー等から求めた実験値と良い一致を示し、実験から得られた考察を裏付けることができた。

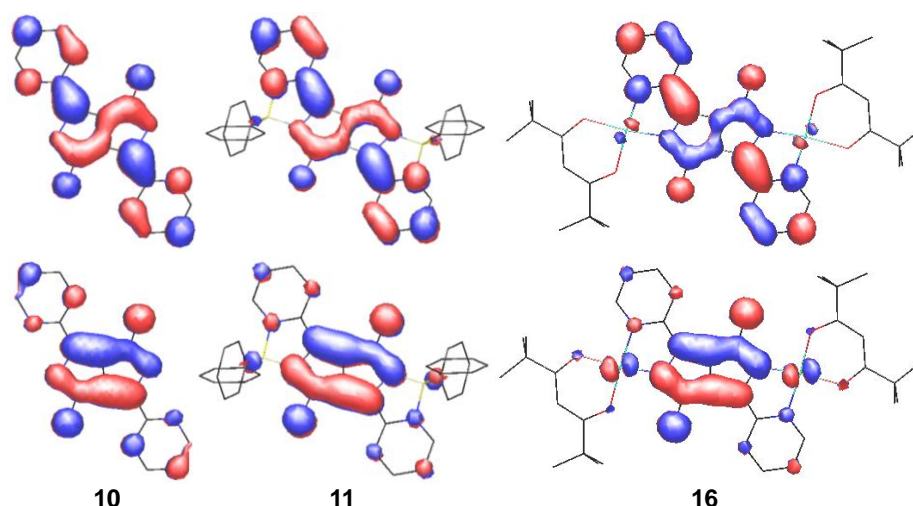


Figure 4-5-1. Molecular orbitals of DPP derivatives.

Table 4-5-1 List of calculated electronic transitions of DPP derivatives in the gas phase

	Wavelength ^[a] / nm	Composition	Composition of band/ CI ^[b] coefficients	$f^{[c]}$
10	483	HOMO→LUMO	(0.71)	0.436
11	639	HOMO→LUMO	(0.58)	0.423
16	699	HOMO→LUMO	(0.58)	0.383
12	498	HOMO→LUMO	(0.60)	0.589
13	661	HOMO→LUMO	(0.71)	0.488
14	506	HOMO→LUMO	(0.71)	0.998
15	614	HOMO→LUMO	(0.70)	0.668

[a] The wavelengths of maximum absorption simulated by Time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations. [b] CI = configuration. [c] Oscillator strengths.

Table 4-5-2 HOMO-LUMO energies and energy band gaps of DPP derivatives on the basis of the theoretical calculation

	HOMO	LUMO	E_g^{calcd}
10 ^[a]	-5.41 eV	-2.76 eV	2.57 eV
11 ^[a]	-5.24 eV	-3.17 eV	1.94 eV
16 ^[b]	-4.87 eV	-2.95 eV	1.77 eV
12 ^[a]	-5.63 eV	-3.05 eV	2.49 eV
13 ^[a]	-5.37 eV	-3.36 eV	1.88 eV
14 ^[a]	-4.72 eV	-2.19 eV	2.45 eV
15 ^[a]	-4.71 eV	-2.56 eV	2.02 eV

[a] TD-DFT calculations were performed at the B3LYP level with the 6-31g(d,p) [b] TD-DFT calculation was performed at the B3PW91 level with the LanL2DZ.

4-6 結言

ホウ素やプラチナとの配位結合を有する DPP 誘導体の合成法を開拓した。配位結合による高い平面性を持つ構造の形成により、吸収波長の大幅な長波長化とモル吸光係数の増大が可能になった。特にホウ素を配位させた DPP 誘導体はプラチナを配位させたものよりも吸収波長の短波長シフトができたため、配位元素の種類によってエネルギーギャップを調整することができると考えられる。さらに 2-pyridyl 基上の置換基を選択することでエネルギー準位を調整できる。

以上のように、配位結合を有する DPP 誘導体の合成法を開拓したことにより適切な配位元素と置換基を選択することによって DPP 分子のエネルギーギャップとエネルギー準位の調整を可能にした。エネルギー準位などの調整が可能であるこの方法は、目的に合わせた光学特性を持つ新しい色素材料の合理的な設計を可能にすると考えられる。

参考文献

- [1] Grzybowski, M.; Glodkowska-Mrowka, E.; Stoklosa, T.; Gryko, D. T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2670-2673.
- [2] Fukuzawa, A.; Yamaguchi, S. *Chem. Asian. J.* **2009**, *4*, 1386-1400.
- [3] (a) Wakamiya, A.; Taniguchi, T.; Yamaguchi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3170-3173; (b) Li, D.; Yuan, Y.; Bi, H.; Yao, D.; Zhao, X.; Tian, W.; Wang, Y.; Zhang, H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4825-4831; (c) Aranedo, J. F.; Piers, W. E.; Heyne, B.; Parvez, M.; McDonald, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1-5; (d) Curiel, D.; Más-Montoya, M.; Usea, L.; Espinosa, A.; Orenes, R. A.; Molina, P. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3360-3363.
- [4] Curiel, D.; Más-Montoya, M.; Usea, L.; Espinosa, A.; Orenes, R. A.; Molina, P. *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 3360-3363.
- [5] Imoda, T.; Hirota, T.; Takahashi, H.; Mizuguchi, J. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o616-o618.
- [6] (a) Luňák, Jr. S.; Vyňuchal, J.; Vala, M.; Havel, L.; Hrdina, R. *Dyes Pigm.* **2009**, *82*, 102-108; (b) Vala, M.; Vyňuchal, J.; Toman, P.; Weiter, M.; Luňák, Jr. S. *Dyes Pigm.* **2010**, *84*, 176-182; (c) Vala, M.; Weiter, M.; Vyňuchal, J.; Toman, P.; Luňák, Jr. S. *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 1181-1186.
- [7] Lorenz, I.-P.; Limmert, M.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Langhals, H.; Poppe, M.; Polborn, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4047-4055.
- [8] Bürckstümmer, H.; Weissenstein, A.; Bialas, D.; Würthner, F. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2426-2432.
- [9] Deng, Y.; Chem, Y.; Liu, J.; Liu, L.; Tian, H.; Xie, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5741-5747.
- [10] (a) Oakley, S. R.; Nawn, G.; Waldie, K. M.; MacInnis, T. D.; Patrick, B. O.; Hicks, R. G. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6753-6755; (b) Nawn, G.; Waldie, K. M.; Oakley, S. R.; Peters, B. D.; Mandel, D.; Patrick, B. O.; McDonald, R.; Hicks, R. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9826-9837; (c) Nawn, G.; Oakley, S. R.; Majewski, M. B.; McDonald, R.; Patrick, B. O.; Hicks, R. G. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 612-621; (d) Nawn, G.; McDonald, R.; Hicks, R. G. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10912-10919.

第五章

開拓した合成法を利用した近赤外領域に発光を持つジケトピロロピロール
誘導体の合成

5-1 緒言

近年、近赤外色素が有機太陽電池材料やバイオイメージング材料として注目を浴びている。近赤外光は約 700-2000 nm の波長の光であり、高い細胞透過性や低い細胞毒性という特長がある¹。そのためバイオイメージング材料や光増感剤として注目されている。

近赤外色素としては squaraine² や boron dipyrromethane (BODIPY) を基盤とした色素が有名であり、特に BODIPY は多種多様な誘導体が合成されている³。BODIPY は高いモル吸光係数と高い発光量子収率を持つため、有機太陽電池や化学センサー、バイオイメージング材料としての応用が期待されている^{1,4}。加えてジケトピロロピロール(DPP)も注目されている機能性色素の一つである。DPP はラクタムが縮環した構造を持ち、側鎖にフェニル基やチエニル基等の芳香環を持つ。その高いキャリア移動度や吸光係数が注目され、DPP は有機半導体や有機太陽電池としても活発に開発が進められている⁵。近年、Zumbusch や Shimizu らによって pyrrolopyrrole cyanines type の DPP 類縁体が可視から近赤外領域に吸収や発光特性を持つことが報告された(Figure 5-1-1)^{6,7}。pyrrolopyrrole cyanines type 類縁体は BODIPY と DPP を組み合わせた構造を有している。

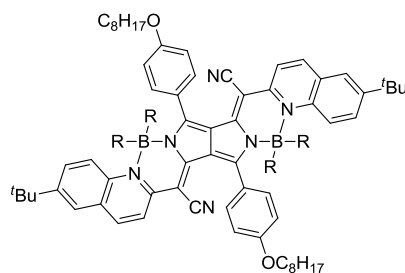


Figure 5-1-1. The example of pyrrolopyrrole cyanine type DPP.^{6a}

一方、DPP の物性は芳香環に強く依存することが報告されている⁸。そのためこれまでに DPP の芳香環に注目した DPP 誘導体の合成法を開拓してきた。第 2 章と第 3 章ではクロスカップリング反応やクリック反応によって芳香環上に置換基を導入することでエネルギー準位を調整できることを明らかにした。第 4 章では 2-pyridyl 基を DPP に導入し、2-pyridyl 基と DPP コアの窒素元素にホウ素を配位結合させることで吸収波長の劇的な長波長化を可能にした。これは DPP コアとそれに連なる芳香環の π 共役系の拡張による効果と考えられる。これらの結果からホウ素を配位させた DPP 誘導体の π 共役系をさらに拡張できれば、容易に近赤外色素が合成できると考えた。そこでこれまでに開拓した合成法と得られた知見を利用し、**ホウ素と配位結合を持つ DPP 誘導体に菌頭カップリング反応を利用してアルキニル基を導入することで、近赤外領域に発光特性を持つ DPP 誘導体の合成**を行った。

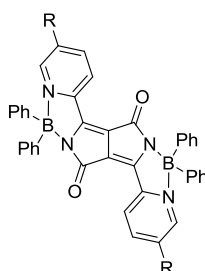
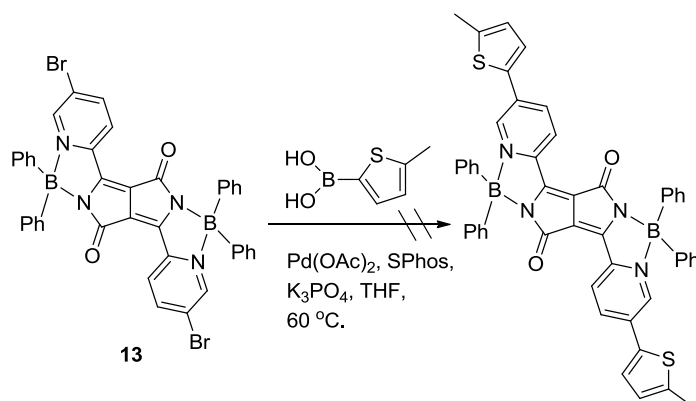


Figure 5-1-2. Structure of the boron-coordinated DPP derivative.

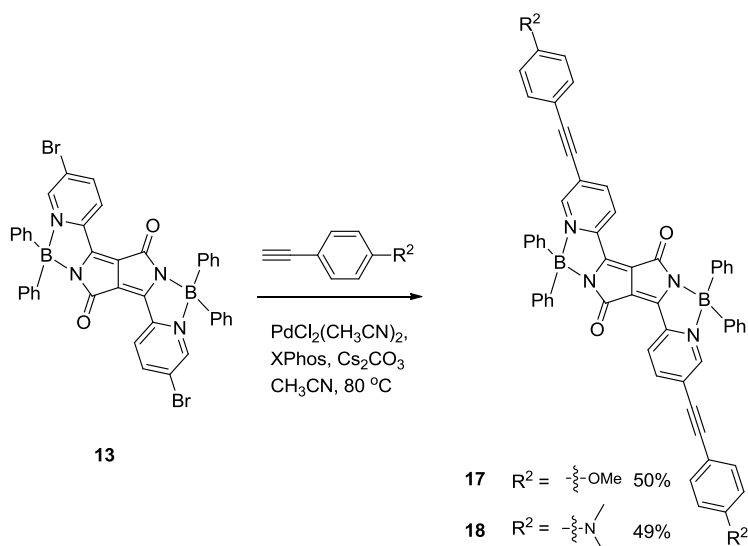
5-2 π 共役を拡張したジケトピロロピロール誘導体の合成

クロスカップリング反応を利用してホウ素との配位結合を有する DPP 誘導体の π 共役拡張を行った。まず第 4 章で合成した DPP 誘導体 **13** に第 2 章で用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応を利用することでチエニル基の導入を試みた(Scheme 5-2-1)。しかし原料の分解反応のために合成できなかった。

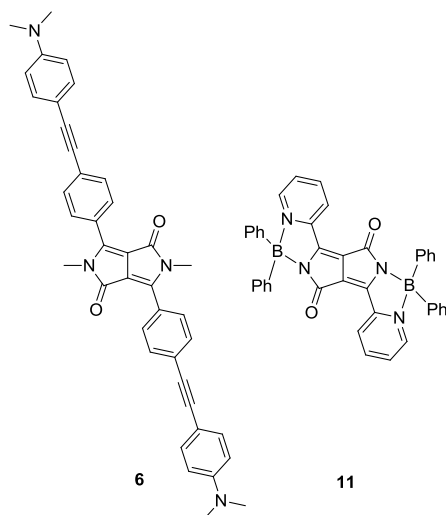
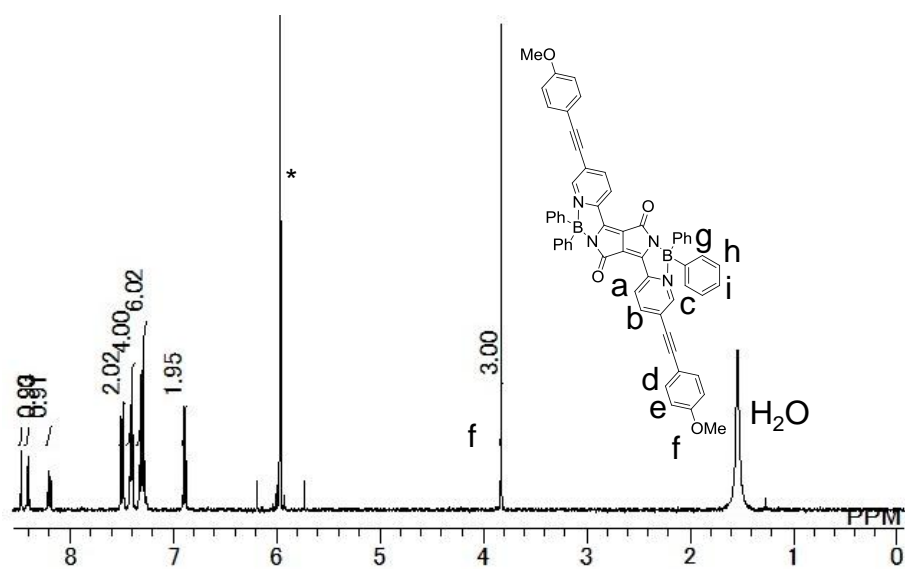
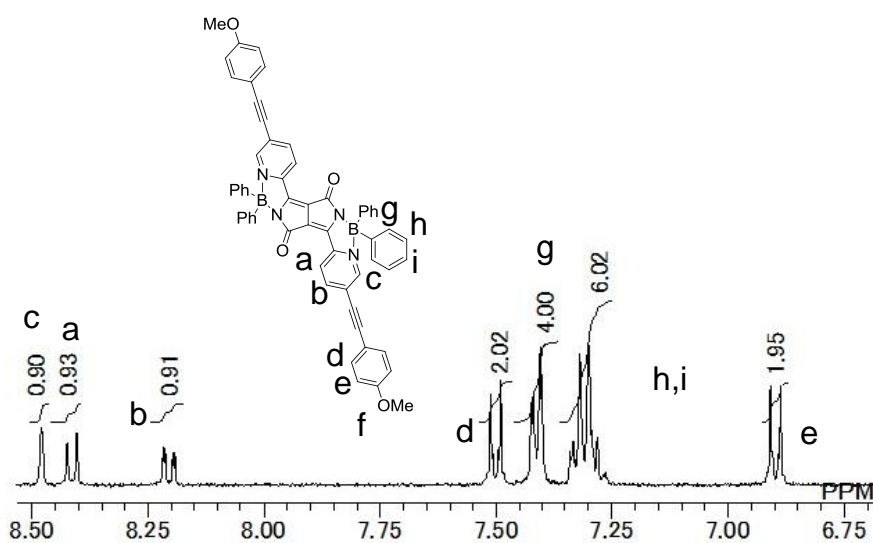


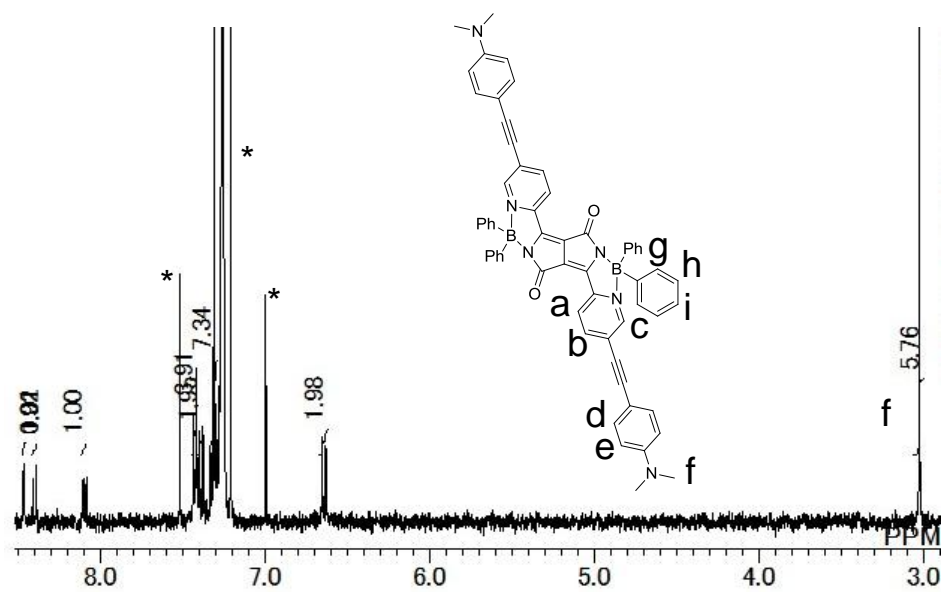
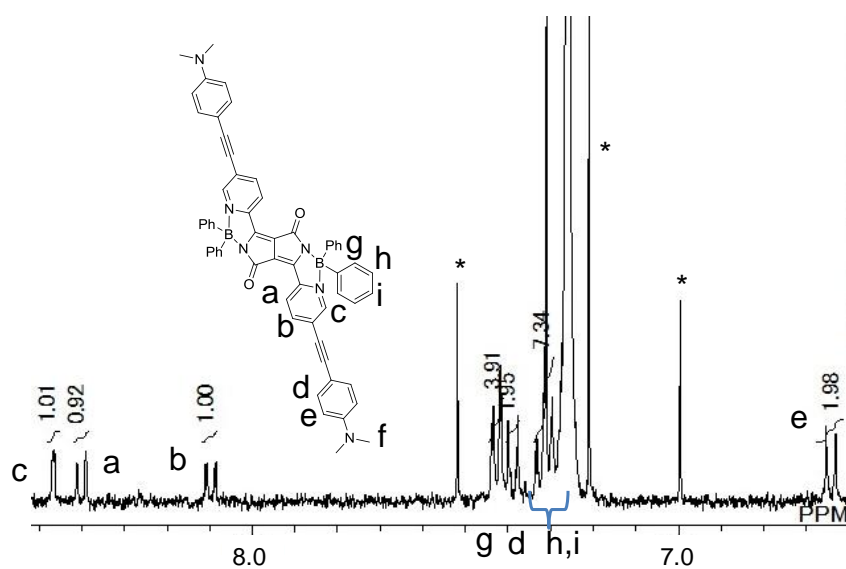
Scheme 5-2-1. Synthesis of DPP derivative.

次に第 3 章で用いた菌頭クロスカップリング反応を利用することで phenylethynyl 基の導入を行った。4-Ethynylanisole または 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylaniline を菌頭クロスカップリング反応で反応させることで π 共役を拡張した DPP 誘導体 **17** と **18** を 50% と 49% の収率で合成した(Scheme 5-2-2)。また比較対象として DPP 誘導体 **6** と **11** を用意した(Figure 5-2-1)。合成した DPP 誘導体は $^1\text{H NMR}$ 等によって同定を行った。Figure 5-2-2 から Figure 5-2-5 に DPP 誘導体 **17** と **18** の $^1\text{H NMR}$ のスペクトルデータを記載する。



Scheme 5-2-2. Synthesis of DPP derivatives.

Figure 5-2-1. Structure of DPP derivatives **6** and **11**.Figure 5-2-2. ^1H NMR spectrum of **17** (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 333K).Figure 5-2-3. ^1H NMR spectrum of **17** in aromatic region (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 333K).

Figure 5-2-4. ^1H NMR spectrum of **18** (400 MHz, CDCl_3).Figure 5-2-5. ^1H NMR spectrum of **18** in aromatic region (400 MHz, CDCl_3).

5-3 吸収スペクトル及び発光スペクトルによる光学特性の評価

クロロホルム溶液中で、極大吸収波長の測定を行った(Figure 5-3-1, left)。DPP 誘導体の光学特性は Table 5-3-1 にまとめた。DPP 誘導体 **17** と **18** は 0-0 遷移と 0-1 遷移の二つの振動構造を持つ。対照的に DPP 誘導体 **6** は DPP コアと芳香環の回転により振動構造を持たないと考えられる⁹。そのため DPP 誘導体 **17** と **18** の振動構造は DPP コアと芳香環の剛直な平面構造によるものと考えられる⁹。4-(Dimethylamino)phenylethynyl 基を導入した DPP 誘導体 **18** の極大吸収波長(685 nm)は、DPP 誘導体 **11** (617 nm)と比べて 68 nm 長波長シフトした。これは 4-(dimethylamino)phenylethynyl 基の導入による π 共役長の拡張によるものである。また DPP 誘導体 **18** は 4-methoxyphenylethynyl 基を導入した DPP 誘導体 **17** の極大吸収波長(667 nm)比べて 18 nm 長波長シフトした。これは 4-(dimethylamino)phenylethynyl 基の強い電子供与能によるものと考えられる。これらの結果から DPP コアと芳香環の π 共役系の拡張は長波長シフトに大きな影響を与えていることを明らかにした。一方、DPP 誘導体 **18** はメチル基を導入した DPP 誘導体 **6** の極大吸収波長(522 nm)と比べて 163 nm 長波長シフトした。DPP 誘導体 **18** と DPP 誘導体 **6** は 4-(dimethylamino)phenylethynyl 基を持つことから、この長波長シフトは配位結合したホウ素によるものと考えられる¹⁰。さらに DPP 誘導体 **18** のモル吸光係数($86200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)は、DPP 誘導体 **11** ($34000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)と比べて約 2 倍となった。これも π 共役長の拡張によるものと考えられる。高い吸光係数を持つことはバイオイメージングの感度向上につながると考えられる。

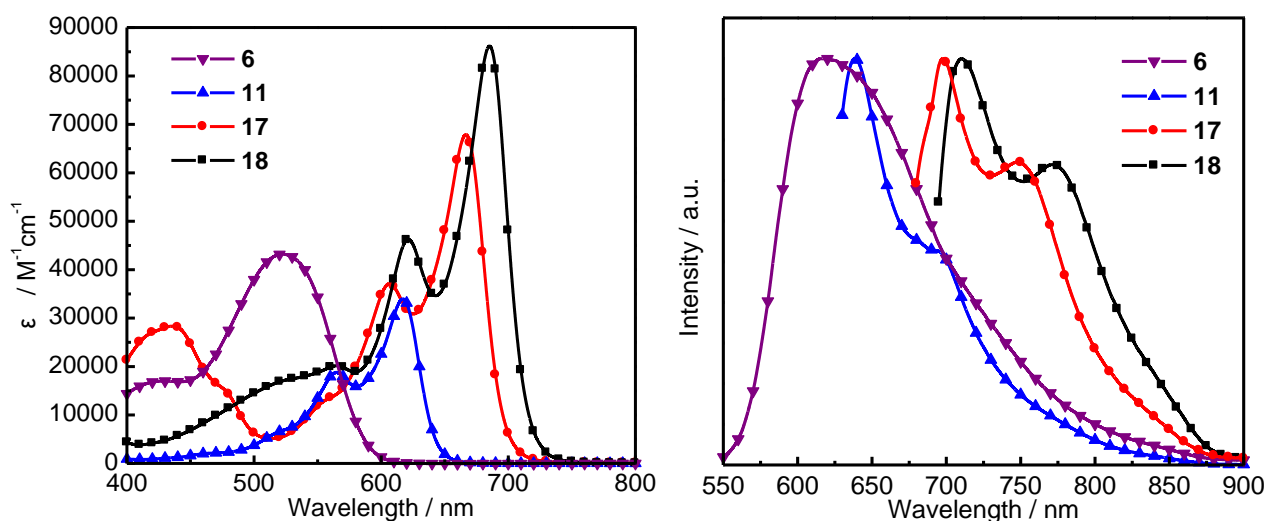


Figure 5-3-1. Absorption spectra (left) and normalized emission spectra (right) of DPP derivatives in chloroform.

DPP 誘導体クロロホルム溶液中で、発光スペクトルの測定を行った (Figure 5-3-1, right)。4-(dimethylamino)phenylethynyl 基を導入した DPP 誘導体 **18** の極大発光波長とショルダーピークはそれぞれ 714 nm と 770 nm であり、発光波長が近赤外領域に達していた。一方、4-methoxyphenylethynyl 基を導入した DPP 誘導体 **17** の極大発光波長とショルダーピークはそれぞれ 695 nm と 747 nm であり、近赤外領域近傍に発光特性を有していた。発光波長の順列は、吸収スペクトルの順列と同じだった。以上のようにホウ素と配位結合持つ DPP 誘導体に phenylethynyl 基を導入し π 共役長を拡張することで発光波長の長波長シフトが起こった。

また DPP 誘導体 **18** (593 cm^{-1}) のストークスシフトは、DPP 誘導体 **6** (3002 cm^{-1}) と比べて小さくなった (Table 5-3-1)。これは配位結合によって剛直な平面構造を持つためと考えられる。DPP 誘導体 **17** と **18** の発光量子収率はそれぞれ 0.53 と 0.22 であった。

Table 5-3-1 Photophysical properties of DPP derivatives

	Absorption ^[a]		Emission ^[b]	Stokes shift / cm^{-1} in solution	Φ_f ^[c] solution
	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$		
17	667	67900	695	604	0.53
18	685	86200	714	593	0.22
6	522	43200	619	3002	0.72
11	617	34000	638	533	0.61

[a] Absorption spectra were measured in chloroform. [b] Emission spectra were measured with excitation at λ_{max} in chloroform. [c] Absolute fluorescence quantum yields in chloroform.

5-4 理論計算を用いた考察

吸収スペクトルの解釈と HOMO 及び LUMO レベルについて明らかにするため DPP 誘導体における HOMO 及び LUMO について、理論計算を用いて考察した。まず構造の最適化を行い、その後エネルギー準位を算出した。理論計算は DPP 誘導体 **6** と **11**、**17** は、B3LYP/6-31G(d,p)レベルで Gaussian 09 により行った。一方、DPP 誘導体 **18** の場合は分子数が多く、計算が収束しなかったため B3LYP/6-31G レベルで構造最適化を行い、B3LYP/6-31G(d,p)レベルでエネルギー準位を算出した。

DPP 誘導体 **17** と **18** の HOMO は DPP コアに局在化していた(Figure 5-4-1)。一方 DPP 誘導体 **17** と **18** の LUMO は DPP コアと 2-pyridyl 基上に存在していた。また TD-DFT 計算の結果から DPP 誘導体 **17** と **18** の極大吸収波長は HOMO から LUMO への遷移に帰属できる(Table 5-4-1)。これらの理論計算の結果から DPP 誘導体 **17** と **18** の極大吸収波長は、DPP コアの π - π^* 遷移に由来していると考えられる。また DPP 誘導体 **18** は 565 nm に吸収ピークを持つ。この吸収は理論計算の結果からジメチルアミノフェニル基から DPP コアへの charge transfer (CT) transition によるものと帰属できる(Figure 5-4-2 and Table 5-4-1)^{11,12}。DPP 誘導体 **18** は 4-(dimethylamino)phenylethynyl 基の高い電子ドナー性のため CT 遷移が π - π^* 遷移の近傍に現れた¹¹。

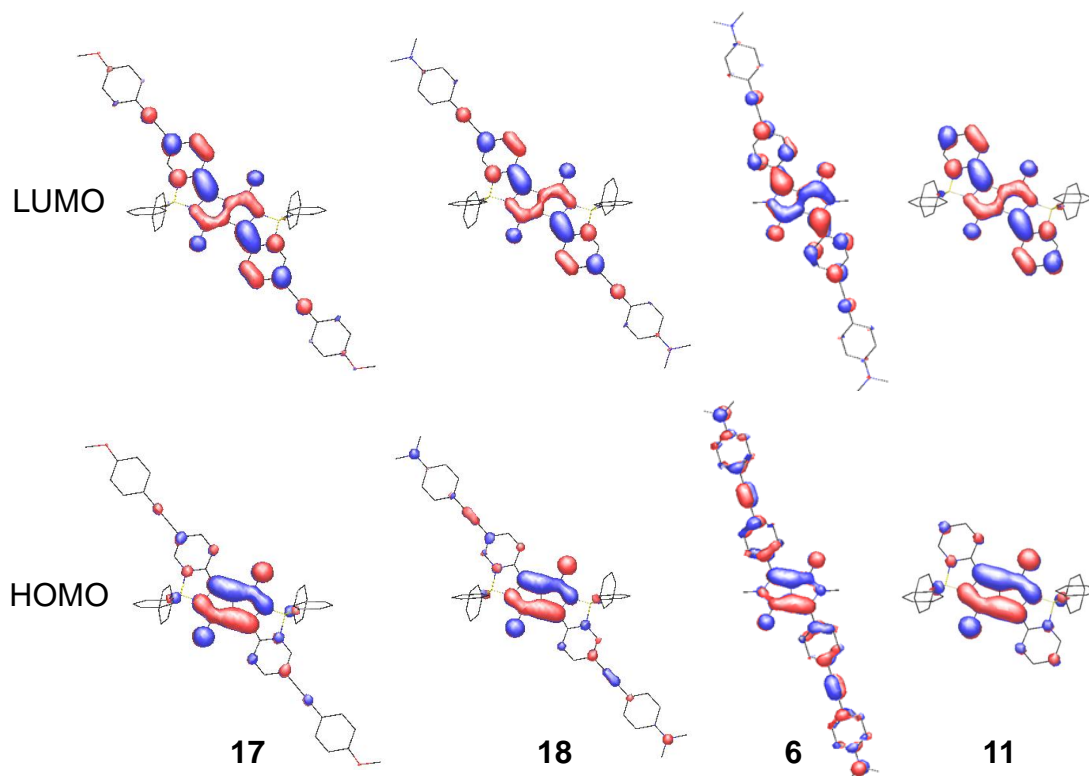
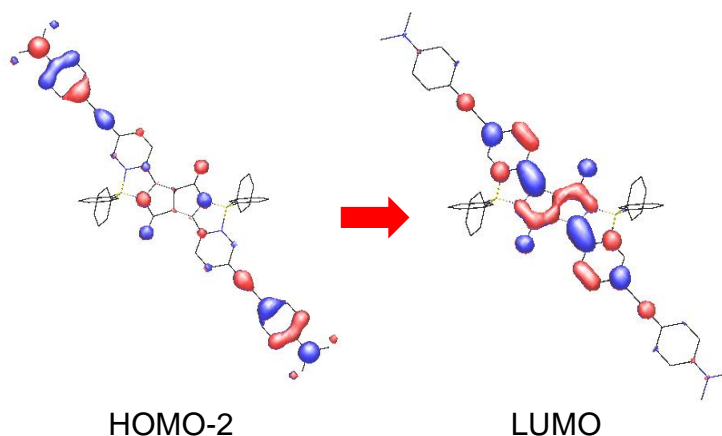


Figure 5-4-1. Molecular orbitals of DPP derivatives.

Table 5-4-1 List of calculated electronic transitions of DPP derivatives in the gas phase.

	Simulated λ_{\max}	Composition	$f^{[a]}$
17	708 nm	HOMO→LUMO (0.71)	1.056
18	720 nm	HOMO→LUMO (0.71)	1.399
	552 nm	HOMO-2→LUMO (0.70)	0.547
6	581 nm	HOMO→LUMO (0.70)	1.868
11	639 nm	HOMO→LUMO (0.58)	0.423

[a] Oscillator strengths.

Figure 5-4-2. Molecular orbitals of DPP derivative **18**.

計算から求めたエネルギーギャップ(E_g^{calcd})は吸収スペクトルから求めたエネルギーギャップ(E_g^{opt})と良い一致を示した(Table 5-4-2)。また DPP 誘導体 **18** は **17** と比べて HOMO と LUMO のレベルが上昇した(Table 5-4-2)。これは 4-(dimethylamino)phenylethynyl 基の高い電子ドナー性のためと考えられる。さらに π 共役の拡張により DPP 誘導体 **18** は **11** と比べて HOMO と LUMO のレベルが上昇した。特に DPP 誘導体 **18** は **11** と比べて HOMO レベルが大幅に上昇したため、エネルギーギャップが狭くなり、吸収波長の長波長シフトが起きたと考えられる。

Table 5-4-2 HOMO-LUMO energies and energy band gaps of DPP derivatives on the basis of the theoretical calculation^[a]

	HOMO	LUMO	E_g^{calcd}	$E_g^{\text{opt}[b]}$
17	-4.98 eV	-3.10 eV	1.75 eV	1.78 eV
18	-4.82 eV	-2.96 eV	1.72 eV	1.73 eV
6	-4.63 eV	-2.31 eV	2.13 eV	2.18 eV
11	-5.24 eV	-3.17 eV	1.94 eV	1.94 eV

[a] Time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations were performed at the B3LYP level with the 6-31G(d,p). [b] Estimated by absorption spectroscopy.

5-5 結論

開拓した合成法を組み合わせることで、近赤領域に発光特性を持つジケトピロロピロール(DPP)誘導体を合成した。ホウ素との配位結合によって高い平面性を付与した DPP 誘導体に菌頭カップリング反応を利用して 4-(dimethylamino)phenylethynyl 基を導入することで発光特性を近赤外領域まで長波長シフトできることを明らかにした。合成した DPP 誘導体は近赤外領域に発光特性を持つ上に、高い吸光係数を持つことからバイオイメージング材料などへの応用が期待できる。

参考文献

- [1] (a) Jiao, C.; Zhu, L.; Wu, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6610-6614; (b) Wu, Y.; Cheng, C.; Jiao, L.; Yu, C.; Wang, S.; Wei, Y.; Mu, X.; Hao, E. *Org. Lett.* 10.1021/ol4034622.
- [2] Umezawa, K.; Citterio, D.; Suzuki, K. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1424-1425.
- [3] Ulrech, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184-1201.
- [4] (a) He, H.; Ng, D. K. P. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2610-2613; (b) Niu, S.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4996-4999.
- [5] Qu, S.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039-3051.
- [6] (a) Fischer, G. M.; Ehlers, A. P.; Zumbusch, A.; Daltrozzi, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750-3753; (b) Fischer, G. M.; Isomäki-Kron Dahl, M.; Göttker-Schnetmann, I.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4857-4864; (c) Fischer, G. M.; Klein, M. K.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3421-3429; (d) Berezin, M. Y.; Akers, W. J.; Guo, K.; Fischer, G. M.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A.; Achilefu, S. *Biophys. J.* **2009**, *97*, L22-L24; (e) Fischer, G. M.; Jüngst, C.; Isomäki-Kron Dahl, M.; Gauss, D.; Möller, H. M.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5289-5291.
- [7] Shimizu, S.; Iino, T.; Araki, Y.; Kobayashi, N. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1621-1623.
- [8] Wallquist, O.; Lenz, R. *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 617-629.
- [9] (a) Luňák, Jr. S.; Vyňuchal, J.; Vala, M.; Havel, L.; Hrdina, R. *Dyes Pigm.* **2009**, *82*, 102-108; (b) Vala, M.; Vyňuchal, J.; Toman, P.; Weiter, M.; Luňák, Jr. S. *Dyes Pigm.* **2010**, *84*, 176-182; (c) Vala, M.; Weiter, M.; Vyňuchal, J.; Toman, P.; Luňák, Jr. S. *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 1181-1186.
- [10] Yamagata, T.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1451-1457.
- [11] Wiktorowski, S.; Fischer, G. M.; Winterhalder, M. J.; Daltrozzi, E.; Zumbusch, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2921-2928.
- [12] Guo, E. Q.; Ren, P. H.; Zhang, Y. L.; Zhang, H. C.; Yang, W. J. *Chem. Commun.*, 2009, 5859-5861.

第六章

結論

本論文では**機能性ジケトピロロピロール(DPP)色素の合成法の開拓**を目的とした。

第2章では入手容易な Pigment Red 254 を出発原料として、**電子供与基を有する DPP 誘導体のクロスカップリング反応を用いた合成法**の開拓を行った。また導入した置換基の電子供与能の強さによって吸収波長が長波長シフトし、モル吸光係数が増大することを明らかにした。以上のように電子供与基を有する DPP 誘導体の合成法を開拓したことで系統的な物性評価が可能になった。またモルフォリニル基を有する DPP 誘導体はプロトンと可逆に反応するため、プロトンセンサーとして応用可能であることを明らかにした。

第3章では**テトラシアノブタジエン(TCBD)部位を有する DPP 誘導体のクリック反応を用いた合成法**の開拓を行った。合成した TCBD 部位を有する DPP 誘導体は5電子分の可逆な還元が可能であり電子受容体として高いポテンシャルを有することを明らかにした。さらに TCBD 部位の還元によって吸収波長が変化することから、化学センサーとしての応用が期待できる。以上のように TCBD 部位を有する DPP 誘導体の合成法を開拓したことで、F 基だけではなく TCBD 部位も電子求引基として利用可能になり、DPP 誘導体を基にした有機電子材料開発の幅を広げることができた。

第4章では**配位結合を有する DPP 誘導体の合成法**の開拓を行った。配位結合による平面性の高い構造の形成により、吸収波長の大幅な長波長化とモル吸光係数の増大が可能になった。特にホウ素を配位させた DPP 誘導体はプラチナを配位させたものよりも吸収波長の短波長シフトができたため、配位元素の種類によってエネルギーギャップを調整することができると考えられる。さらに 2-pyridyl 基上の置換基を選択することでエネルギー準位を調整できる。以上のように、配位結合を有する DPP 誘導体の合成法を開拓したことにより適切な配位元素と置換基を選択することによって DPP 分子のエネルギーギャップとエネルギー準位の調整を可能にした。エネルギー準位などの調整が可能であるこの方法は、目的に合わせた光学特性を持つ新しい色素材料の合理的な設計を可能にすると考えられる。

第5章では**開拓した合成法を利用して近赤外領域に発光特性を持つ DPP 誘導体の合成**を行った。菌頭カップリング反応を利用し、ホウ素と配位結合を有する DPP 誘導体の π 共役を拡張することで、発光波長を近赤外領域まで長波長シフトできることを明らかにした。合成した DPP 誘導体は π 共役の拡張により近赤外領域に発光特性を持ち、高いモル吸光係数を持つことからバイオイメーキング材料への応用が期待できる。

このように本論文では有機材料の開発につながる機能性 DPP 色素の合成法を開拓した。電子供与基や TCBD 部位を有する DPP 誘導体を合成可能にすることで、DPP 誘導体のエネルギー準位等を系統的に明らかにできた。これによって求める物性に合わせて DPP 分子を設計、合成することが可能になった。これらの合成法の開拓と物性評価という基礎研究は今回提案した機能だけではなく、エネルギー準位の厳密な調整を必要とする有機太陽電池材料や有機エレクトロルミネッセンス材料等の有機電子材料の開発にもつながると考えられる。今後はこの合成法により機能性色素材料が大きく進展し、有機太陽電池やバイオイメーキング等の先端技術の発展に貢献することを望む。

実験項

Materials

Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (0) [Pd₂(dba)₃] was purchased from Strem Chemicals, Inc. 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) and 2-dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (XPhos) were purchased from Sigma–Aldrich. Dichlorobis(acetonitrile)palladium(II) [PdCl₂(CH₃CN)₂] was prepared according to the literature method.¹ *cis*-Dichloro-bis(dimethylsulfoxide)platinum (II) [*cis*-PtCl₂(dmsO)₂] was prepared according to the literature method.² Other chemicals were purchased and used without further purification.

General Experimental Procedures

NMR spectra were recorded on Bruker AVANCE-400, 500, 600 and JEOL EX-270, ECS-400 NMR spectrometer. Hexafluorobenzene ($\delta = -164.9$ ppm) was employed as an external standard in ¹⁹F NMR spectra. IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-300. Elemental analysis was carried out with a Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Absorption spectra were recorded on a JASCO V-630iRM spectrophotometer. Emission spectra were recorded on a FP-6200 spectrophotometer. Emission quantum yields were obtained by a Hamamatsu Photonics absolute emission quantum yield measurement system C9920-02. MALDI-TOF MS spectra were recorded on Kratos-Shimadzu AXIMA-CFR plus MALDI-TOF MS and Applied Biosystems SCIEX TOF/TOF™ 5800. HRMS (ESI) spectra were recorded on UPLC/Synapt G2 HDMS. Melting points were measured on a Yanaco MP-500D.

Electrochemical measurement

Electrochemical measurements were carried out with a standard three-electrode configuration. tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu₄NPF₆) (0.1 M) in CH₂Cl₂ or dimethylformamide (DMF) was used as a supporting electrolyte with platinum wire auxiliary electrodes and carbon working electrodes. All measurements were carried out under a nitrogen atmosphere, and potentials were related to an Ag⁺/Ag reference electrode. The potentials were calibrated with ferrocenium/ferrocene redox couple (Fc⁺/Fc).

Titration experiment for DPP derivative **2** with trifluoroacetic acid (TFA)

Emission spectral titrations carried out with a solution of **2** in chloroform (2x10⁻⁵ M) following additions of a solution of TFA in chloroform (0.75-3.75 M).

Solid proton sensor

A silica gel sheet was dipped into **2** in chloroform (ca. 1x10⁻³ M). After dryness in air stream, the sheet was placed into the quartz cell with cotton containing ammonia solution. In order to avoid a direct contact of the silica gel sheet to the ammonia solution, a Teflon sheet was placed between them. After a measurement of emission spectrum, the sheet was placed in the quartz cell containing a hydrogen chloride solution or a formic acid solution.

Computational details

The geometrical structures were optimized at the B3LYP level for **1**, **2**, **5**, **7** and **9** with 6-31G basis set implemented in Gaussian 03 programs suits.³ Using the optimized geometries, TD-DFT calculations were performed at the B3LYP level to predict their absorptions. The geometrical structures were optimized at the B3LYP level for **6**, **10**, **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, and **17** with 6-31G (d,p) basis set implemented in Gaussian 09 programs suits.⁴ The geometrical structures were optimized at the B3PW91 level for **16** with LanL2DZ basis set implemented in Gaussian 09 programs suits. Using the optimized geometries, TD-DFT calculations were performed to predict their absorptions. The geometrical structures were optimized at the B3LYP level for **18** with 6-31G basis set implemented in Gaussian 09 programs suits. Using the optimized geometries, TD-DFT calculations were performed at the B3LYP level for **18** with 6-31G (d,p) basis set implemented in Gaussian 09 programs suits.

Crystal structure determination

Intensity data were collected on a Rigaku R-Axis Rapid and Bruker APEXII diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation. A full matrix least-squares refinement was used for non-hydrogen atoms with anisotropic thermal parameters method by SIR-92 (**1**, **2**, **2·2H⁺**, **3**, **5**, **7**, **8**, and **11**), SHELX97 (**6**), and SIR-97 (**9** and **16**) program. The position of the H1 in **2·2H⁺** on the morpholinyl moiety was determined by a difference Fourier map. Hydrogen atoms except for H1 in **2·2H⁺** were placed at the calculated positions and were included in the structure calculation without further refinement of the parameters.

Single crystals of **1**, **3**, **5**, **9**, and **16** suitable for X-ray diffraction studies were obtained by slow diffusion of hexane into a solution of the compound in chloroform. A single crystal of **2** was obtained by slow diffusion of diethyl ether into a solution of the compound in DMF. Single crystals of **2·2H⁺**, **6** and **7** were obtained from concentrated solution in chloroform. A single crystal of **8** was obtained by slow diffusion of isopropyl ether into a solution of the compound in chloroform. A single crystal of **11** was obtained by slow diffusion of ethanol into a solution of the compound in chloroform.

Synthesis and characterization

Synthesis of DPP derivative 1

A suspension of Pigment Red 254 (357 mg, 1.0 mmol) and K_2CO_3 (1.52 g, 11 mmol) in DMF (18 mL) was heated at 120 °C under nitrogen atmosphere. At this temperature and under vigorous stirring, a solution of benzyl bromide (1.19 mL, 10 mmol) in DMF (8 mL) was dropped slowly. The mixture was stirred for 70 min at 120 °C. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with chloroform and water. The organic layer was separated and washed with water and brine. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform as an eluent (378 mg, 70%). 1H NMR (270 Hz, $CDCl_3$) δ = 4.96 (s, 4H), 7.17–7.20 (m, 4H), 7.27–7.35 (m, 6H), 7.41 (d, 4H, J = 8.6 Hz), 7.70 (d, 4H, J = 8.9 Hz); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (68 Hz, $CDCl_3$) δ = 45.7, 109.8, 126.0, 126.5, 127.5, 128.8, 129.2, 130.3, 137.0, 137.6, 147.8, 162.4; MALDI-MS Calcd for $C_{32}H_{22}Cl_2N_2O_2$ $[M+H]^+$ 537.1, Found 537.5. Anal. Calcd for $C_{32}H_{22}Cl_2N_2O_2$: C 71.51, H 4.13, N 5.21, Cl 13.19; Found : C 71.23, H 4.35, N 5.14, Cl 13.26.

Synthesis of DPP derivative 2

A mixture of Pd(OAc)₂ (9.2 mg, 0.010 mmol), SPhos (12.3 mg, 0.030 mmol), morpholine (105 μL, 1.2 mmol), ^tBuONa (115 mg, 1.2 mmol) and **1** (215 mg, 0.40 mmol) in toluene (8 mL) was stirred for 12 h at 100 °C under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with chloroform and water. The organic layer was separated and washed with water and brine. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform/ethyl acetate (5/1) as an eluent (105 mg, 88%). ¹H NMR (270 Hz, CDCl₃) δ = 3.24–3.28 (m, 8H), 3.83 (t, 8H, *J* = 4.9 Hz), 5.04 (s, 4H), 6.86 (d, 4H, *J* = 8.9 Hz), 7.24–7.35 (m, 10H), 7.79 (d, 4H, *J* = 8.9 Hz); ¹³C{¹H} NMR (68 Hz, CDCl₃) δ = 47.7, 66.6, 77.2, 114.0, 118.3, 126.4, 127.1, 128.7, 130.7, 137.9, 147.7, 152.5; MALDI-MS Calcd for C₄₀H₃₉N₂O₄ [M+H]⁺ 639.3, Found 639.7. HRMS (FAB): Calcd for C₄₀H₃₈N₂O₄ [M]⁺ 638.2898; Found 638.2893. Anal. Calcd for C₄₀H₃₈N₂O₄: C 75.21, H 6.00, N 8.77; Found: C 74.78, H 5.92, N 8.68.

Synthesis of DPP derivative 3

A mixture of Pd(OAc)₂ (8.3 mg, 0.037 mmol), SPhos (30.4 mg, 0.074 mmol), *trans*-1-octen-1-ylboronic acid (290 mg, 1.9 mmol), **1** (400 mg, 0.74 mmol) and K₃PO₄ (634 mg, 3.0 mmol) in THF (tetrahydrofuran, 8 mL) was stirred for 22 h at 60 °C under a nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the resulting mixture was extracted with chloroform and washed with water. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform/hexane (4/1) as an eluent (443.2 mg, 95%). ¹H NMR (600 Hz, CDCl₃) δ = 0.89 (t, 6H, *J* = 6.9 Hz), 1.28–1.36 (m, 12H), 1.46 (quintet, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.22 (dt, 4H, *J* = 7.1, 6.8 Hz), 5.00 (s, 4H), 6.33 (dt, 2H, *J* = 15.8, 6.8 Hz), 6.38 (d, 2H, *J* = 15.8 Hz), 7.22–7.33 (m, 10H), 7.38 (AA'BB', 4H) 7.73 (AA'BB', 4H); ¹³C{¹H} NMR (68 Hz, CDCl₃) δ = 14.2, 22.7, 29.0, 29.2, 31.8, 33.2, 45.8, 109.4, 125.9, 126.1, 126.5, 127.2, 128.7, 128.9, 129.3, 134.0, 137.5, 140.9, 148.4, 162.7. MALDI-MS Calcd for C₄₈H₅₃N₂O₂ [M+H]⁺ 689.4, Found 689.3. Anal. Calcd for C₄₈H₅₂N₂O₂: C 83.68, H 7.61, N 4.07; Found: C 83.53, H 7.62, N 3.94.

Synthesis of DP Pderivative 4

A mixture of Pd(OAc)₂ (2.1 mg, 0.0093 mmol), SPhos (7.6 mg, 0.019 mmol), 4-butoxyphenyl boronic acid (109 mg, 0.56 mmol), **1** (100 mg, 0.19 mmol), K₃PO₄ (156 mg, 0.74 mmol) in THF (3.7 mL) was stirred for 23 h at 60 °C under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the resulting mixture was extracted with chloroform and washed with water. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform/toluene (50/1) as an eluent (132 mg, 93%). ¹H NMR (600 Hz, CDCl₃) δ = 0.99 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 1.48–1.53 (m, 4H), 1.79 (quintet, 4H, *J* = 7.0 Hz), 4.01 (t, 4H, *J* = 6.4 Hz), 5.06 (s, 4H), 6.97 (AA'BB', 4H), 7.23–7.34 (m, 10H), 7.54 (AA'BB', 4H), 7.63 (AA'BB', 4H), 7.85 (AA'BB', 4H); ¹³C{¹H} NMR (68 Hz, CDCl₃) δ = 14.0, 19.3, 21.6, 31.4, 45.9, 67.8, 109.5, 114.9, 125.8, 126.5, 126.7, 127.3, 128.1, 128.7, 129.5, 131.9, 137.5, 143.6, 148.5, 159.3, 162.8. MALDI-MS Calcd for C₅₂H₄₉N₂O₄ [M+H]⁺ 765.4, Found 765.6. HRMS (FAB): Calcd for C₅₂H₄₈N₂O₄ [M]⁺ 764.3614; Found 764.3611. Anal. Calcd for C₅₂H₄₈N₂O₄: C 81.65, H 6.32, N 3.66; Found: C 81.11, H 6.39, N 3.72.

Synthesis of DPP derivative 5

A suspension of Pigment Red 254 (1.07 mg, 3.0 mmol) and K_2CO_3 (4.56 g, 33 mmol) in DMF (50 mL) was heated at 120 °C under nitrogen atmosphere. At this temperature and under vigorous stirring, a solution of methyl iodide (1.87 mL, 30 mmol) in DMF (24 mL) was dropped slowly. The mixture was stirred for 3 h at 120 °C. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with chloroform and water. The organic layer was separated and washed with water and brine. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform as an eluent (398 mg, 35%). 1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$) δ = 3.32 (s, 6H), 7.49 (d, 4H, J = 8.9 Hz), 7.83 (d, 4H, J = 8.9 Hz); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 29.4, 109.4, 126.2, 129.2, 130.4, 137.6, 147.4, 162.4; MALDI-MS Calcd for $C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_2$ $[M+H]^+$ 385.1, Found 385.0. Anal. Calcd for $C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_2+1/2H_2O$: C 60.93, H 3.83, N 7.11; Found : C 61.12, H 3.92, N 7.20.

Synthesis of DPP derivative 6

A mixture of **5** (116 mg, 0.3 mmol), 4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline (218 mg, 1.5 mmol), Cs_2CO_3 (255 mg, 1.3 mmol), $PdCl_2(CH_3CN)_2$ (3.1 mg, 0.012 mmol) and XPhos (17.2 mg, 0.036 mmol) in acetonitrile (6.0 mL) was stirred for 30 min at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was heated at 80 °C for 12 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with chloroform and water. The organic layer was separated and washed with water and brine. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform/ethyl acetate (20/1) as an eluent (82.9 mg, 46%). Analytical pure sample was obtained by the recrystallization from concentrated solution in chloroform. 1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$) δ = 3.02 (s, 12H), 3.38 (s, 6H), 6.68 (d, 4H, J = 8.9 Hz), 7.44 (d, 4H, J = 8.9 Hz), 7.63 (d, 4H, J = 8.6 Hz), 7.91 (d, 4H, J = 8.6 Hz); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 29.8, 40.2, 87.5, 109.3, 109.6, 111.8, 126.5, 129.0, 129.3, 130.4, 131.4, 133.0, 147.8, 150.4, 162.6; MALDI-MS Calcd for $C_{40}H_{34}N_4O_2$ $[M]^+$ 602.3, Found 602.3. Anal. Calcd for $C_{40}H_{34}N_4O_2$: C 79.71, H 5.69, N 9.30; Found : C 79.63, H 6.01, N 8.87.

Synthesis of DPP derivative 7

Tetracyanoethylene (TCNE, 38.4 mg, 0.30 mmol) was added to a solution of **6** (60.3 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) under nitrogen atmosphere. The mixture was stirred for 3.5 h at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure at room temperature. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform/ethyl acetate (5/1) as an eluent (54.0 mg, 63%). Analytical pure sample was obtained by the recrystallization from concentrated solution in chloroform. 1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$) δ = 3.20 (s, 12H), 3.39 (s, 6H), 6.76 (AA'BB', 4H), 7.82 (AA'BB', 4H), 7.88 (d, 4H, J = 8.6 Hz), 8.09 (d, 4H, J = 8.6 Hz); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ = 29.9, 40.2, 74.3, 88.5, 111.0, 111.4, 111.7, 112.5, 113.4, 114.1, 117.6, 129.9, 129.9, 130.0, 132.5, 134.0, 147.1, 154.6, 162.0, 162.3, 167.6; MALDI-MS Calcd for $C_{52}H_{34}N_{12}O_2$ $[M+H]^+$ 859.3, Found 859.3. Anal. Calcd for $C_{52}H_{34}N_{12}O_2+2CHCl_3$: C 59.09, H 3.31, N 15.31; Found : C 58.90, H 3.71, N 14.27.

Synthesis of DPP derivative 8

A mixture of **5** (385 mg, 1.0 mmol), bis(pinacolate)diboron (1.78 g, 7.0 mmol), KOAc (687 mg, 7.0 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (45.8 mg, 0.050 mmol) and XPhos (11.9 mg, 0.025 mmol) in dioxane (2.0 mL) was stirred for 4 h at 110 °C under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with chloroform

and water. The organic layer was separated and washed with water and brine. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform/ethyl acetate (10/1 → 8/1) as an eluent (360 mg, 63%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.37 (s, 24H), 3.32 (s, 6H), 7.85 (d, 4H, J = 8.4 Hz), 7.96 (d, 4H, J = 8.4 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3) δ = 24.6, 29.4, 84.2, 109.8, 128.1, 130.3, 135.1, 148.5, 162.5; MALDI-MS Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 569.3, Found 569.3. Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$: C 65.6, H 6.88, N 4.79; Found : C 65.8, H 6.52, N 4.77.

Synthesis of DPP derivative 9

A mixture of **8** (114 mg, 0.2 mmol), pentafluoriodobenzene (235 mg, 0.8 mmol), K_3PO_4 (170 mg, 0.8 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.2 mg, 0.010 mmol) and SPhos (8.2 mg, 0.020 mmol) in THF (4.0 mL) was stirred for 22 h at 60 °C under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with chloroform and water. The organic layer was separated and washed with water and brine. The product was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform as an eluent (30.6 mg, 24%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 3.41 (s, 6H), 7.63 (AA'BB', 4H), 8.06 (AA'BB', 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3) δ = 29.6, 110.1, 114.8-115.0 (m), 128.7, 129.4, 129.4, 130.7, 138.0 (dm, J_F = 253.1 Hz), 139.5 (dm, J_F = 182.6 Hz), 144.2 (dm, J_F = 248.7 Hz), 147.8, 162.5; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ = -144.7 (4F, dd, J_F = 22.6, 7.5 Hz), -157.1 (2F, t, J_F = 21.1 Hz), -163.3– -163.5 (4F, m), MALDI-MS Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 649.1, Found 649.1. Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$: C 59.27, H 2.18, N 4.32; Found : C 58.96, H 2.64, N 4.25.

Synthesis of DPP derivative 10⁵

Under nitrogen atmosphere, sodium (2.76 g, 120 mmol) and FeCl_3 (0.13 g 0.78 mmol) in dry *tert*-amyl alcohol (60 mL) were heated at 90 °C until the sodium was dissolved. The solution was cooled to about 50 °C, then 2-cyanopyridine (6.25 g, 60 mmol) was added, and the mixture was heated to 90 °C. A solution of di-*n*-butylsuccinate (5.53 g, 24 mmol) in dry *tert*-amyl alcohol (25 mL) was added dropwise for 1 h at 90 °C. After stirring for 24 h, acetic acid (25 mL) was added. The mixture was then heated to 120 °C. After stirring for 1 h, the precipitate was filtered and washed with water, methanol, and CH_2Cl_2 repeatedly, and dried under vacuum to obtain a red solid. Yield: 4.17 g, 60%. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 333 K) δ = 7.54–7.57 (m, 2H), 8.05–8.10 (m, 2H), 8.76 (d, 2H, J = 4.4 Hz), 8.97 (d, 2H, J = 7.6 Hz); Carbon peak of **10** was not observed due to low solubility in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} 3222 (NH), 1691 (amide C=O stretch), 1615, 1569, 1480, 1448, 1417; MALDI-MS Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 291.1; Found 291.1. Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$: C 66.20, H 3.47, N 19.30; Found: C 66.10, H 3.55, N 19.33; mp >300 °C.¹²

Synthesis of DPP derivative 11

A mixture of **11** (29.0 mg, 0.10 mmol) and triphenylborane (122 mg, 0.50 mmol) in toluene (6.0 mL) was stirred for 48 h at reflux temperature under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the volatiles were evaporated to dryness in vacuo. A purple solid was purified by column chromatography (silica gel, CHCl_3 /ethyl acetate 10/1). The product was washed with hexane and dried under vacuum to obtain a purple solid. Yield: 44.1 mg, 71%. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 7.02–7.07 (m, 12H), 7.13–7.16 (m, 8H), 7.77 (t, 2H, J =

6.2 Hz), 8.20 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz), 8.39 (t, 2H, $J = 8.2$ Hz), 8.69 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 353 K) $\delta = 114.9, 123.2, 126.2, 126.9, 127.2, 132.2, 134.0, 141.8, 143.4, 144.1, 144.7, 160.0$; IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} 3068, 3045 (aromatic C–H stretch), 1658 (amide C=O stretch), 1616, 1562, 1470, 1430; MALDI-MS Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 619.3; Found 619.3. HRMS (ESI): Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 619.2477; Found 619.2466.

Synthesis of DPP derivative **12**⁶

Under nitrogen atmosphere, sodium (385 mg, 17 mmol), FeCl_3 (17.3 mg, 0.11 mmol), and dry *tert*-amyl alcohol (8.4 mL) were heated to 90 °C until the sodium was dissolved. 5-bromo-2-cyanopyridine (1.53 g, 8.4 mmol) was added and then the mixture was heated to 90 °C. A solution of di-*n*-buthylsuccinate (769 mg, 3.3 mmol) in dry *tert*-amyl alcohol (3.3 mL) was added dropwise for 1 h. After stirring for 24 h, acetic acid (3.3 mL) was added. The mixture was then heated to 120 °C. After stirring for 1 h, the precipitate was filtered and washed with water, methanol, hexane, and CH_2Cl_2 , and dried under vacuum to obtain a dark red solid. Yield: 264 mg, 18%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 8.40$ (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.88 (s, 2H), 8.92 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 11.38 (s, 2H); Carbon peak of **12** was not observed due to low solubility in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} 3166 (NH), 1645 (amide C=O stretch), 1613, 1458, 1413; MALDI-MS Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 448.9; Found 448.9. Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$: C 42.89, H 1.80, N 12.50; Found: C 42.51, H 1.41, N 12.31.

Synthesis of DPP derivative **13**

A mixture of **12** (44.8 mg, 0.10 mmol) and triphenylborane (121 mg, 0.50 mmol) in toluene (4.0 mL) was stirred for 24 h at reflux under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the volatiles were evaporated to dryness in vacuo. A blue solid was purified by column chromatography (silica gel, CHCl_3 /ethyl acetate 5/1). The product was washed with ethanol and hexane repeatedly and dried under vacuum to obtain a blue solid. Yield: 16.6 mg, 21%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.28\text{--}7.33$ (m, 14H), 7.37 (d, 8H, $J = 6.6$ Hz), 8.27 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.38 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.55 (s, 2H); Carbon peak of **13** was not observed due to low solubility in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} 3048 (aromatic C–H stretch), 1664 (amide C=O stretch), 1604, 1465, 1432, 1400; MALDI-MS Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 777.1; Found 777.1. HRMS (ESI): Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 777.0666; Found 777.0674; mp 293 °C (decomp.).

Synthesis of 2-cyano-5-(1-piperidinyl)pyridine

A solution of $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (91.5 mg, 0.10 mmol), XPhos (191 mg, 0.40 mmol), K_3PO_4 (2.12 g, 10 mmol), and 5-bromo-2-cyanopyridine (732 mg, 4.0 mmol) in 1,2-dimethoxyethane (29 mL) was stirred and degassed with nitrogen for 10 min at room temperature. Piperidine (375 mg, 4.4 mmol) was added. The mixture was heated at 80 °C under nitrogen atmosphere and stirred for 24 h. After cooling to room temperature, the product was isolated by column chromatography on silica gel using CH_2Cl_2 /methanol (9/1) as an eluent (yellow oil, 674 mg, 90%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 1.69$ (s, 6H), 3.38 (s, 4H), 7.05 (dd, 1H, $J = 8.4, 3.2$ Hz), 7.47 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 8.28 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 24.0, 25.0, 47.8, 118.5, 118.9, 120.1, 129.0, 138.0, 148.1$; MALDI-MS Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 188.1; Found 188.1. Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$: C 70.56, H 7.00, N 22.44; Found: C 70.32, H 7.26, N 22.09.

Synthesis of DPP derivative 14

Under nitrogen atmosphere, sodium (115 mg, 5.0 mmol), FeCl₃ (5.2 mg, 0.032 mmol), and dry *tert*-amyl alcohol (2.5 mL) were heated to 90 °C until the sodium was dissolved. 2-Cyano-5-(1-piperidiny)pyridine (468 mg, 2.5 mmol) was added and then the mixture was heated to 90 °C. A solution of di-*n*-butylsuccinate (230 mg, 1.0 mmol) in dry *tert*-amyl alcohol (2.0 mL) was added dropwise for 2 h. After stirring for 24 h, acetic acid (1.0 mL) was added. The mixture was then heated to 120 °C. After stirring for 1 h, the precipitate was filtered and washed with water, methanol, and Et₂O repeatedly, and dried under vacuum to obtain a purple solid. Yield: 255 mg, 56%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.63 (s, 12H), 3.47 (s, 8H), 7.49 (dd, 2H, *J* = 9.2, 2.8 Hz), 8.38 (d, 2H, *J* = 2.8 Hz), 8.83 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz), 10.69 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 23.8, 24.8, 47.4, 108.9, 112.0, 126.1, 134.1, 136.1, 141.7, 147.0, 161.8; IR (KBr, cm⁻¹) ν_{max} 3201 (NH), 2934, 2852 (alkane CH stretch), 1664 (amide C=O stretch), 1604, 1572, 1491, 1462, 1449, 1424; MALDI-MS Calcd for C₂₆H₂₈N₆O₂ [M] 456.2; Found 456.2. HRMS (ESI): Calcd for C₂₆H₂₉N₆O₂ [M+H]⁺ 457.2352; Found 457.2338.

Synthesis of DPP derivative 15

A mixture of **14** (91.3 mg, 0.2 mmol) and triphenylborane (242 mg, 5.0 mmol) in toluene (8.0 mL) was stirred for 24 h at reflux under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the mixture was evaporated to dryness in vacuo. The mixture was filtered and washed with hexane, methanol and a small amount of ethyl acetate, and dried under vacuum. The product was isolated by column chromatography on silica gel using CHCl₃/methanol (10/1) as an eluent. Yield: 94.2 mg, 60%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.66 (s, 12H), 3.31 (s, 8H), 7.23–7.30 (m, 14H), 7.42 (d, 8H, *J* = 6.4 Hz), 7.88 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz), 8.22 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz); Carbon peak of **15** was not observed due to low solubility in ¹³C{¹H} NMR. IR (KBr, cm⁻¹) ν_{max} 3051, 3005 (aromatic C–H stretch), 2936, 2846 (alkane CH stretch), 1635 (C=O amide stretch), 1604, 1558, 1500, 1431; MALDI-MS Calcd for C₅₀H₄₇B₂N₆O₂ [M+H]⁺ 785.4; Found 785.5. HRMS (ESI): Calcd for C₅₀H₄₇B₂N₆O₂ [M+H]⁺ 785.3947; Found 785.3972.

Synthesis of DPP derivative 16

A mixture of **10** (407 mg, 1.4 mmol), Na₂CO₃ (1.19 g, 11 mmol) and *cis*-PtCl₂(dmsO)₂ (1.18 g, 2.8 mmol) in THF (88 mL) was stirred for 60 h at reflux temperature under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the volatiles were evaporated to dryness in vacuo. 2-Ethoxyethanol (42 mL) and dipivaloylmethane (1.43 μL, 7.0 mmol) was added. The mixture was heated at 120 °C under nitrogen atmosphere and stirred for 48 h. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with CHCl₃ and water. The organic layer was separated and washed with water and brine. The product was isolated by column chromatography on silica gel using CHCl₃/ethyl acetate (2/1) as an eluent (53.2 mg, 4%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.26 (s, 18H), 1.33 (s, 18H), 5.90 (s, 2H), 7.26–7.32 (m, 2H), 7.98–8.02 (m, 2H), 8.70 (d, 2H, *J* = 5.6 Hz), 8.43 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 28.4, 40.4, 41.7, 93.6, 119.3, 123.7, 125.3, 138.8, 144.7, 153.6, 155.2, 166.2; IR (KBr, cm⁻¹) ν_{max} 2961 (alkane CH stretch), 1637 (amide C=O stretch), 1600, 1554, 1542, 1530, 1496, 1473, 1455, 1395; MALDI-MS Calcd for C₃₈H₄₇N₄O₆Pt₂[M+H]⁺ 1045.3; Found 1045.4. Anal. Calcd for C₃₈H₄₆N₄O₆ Pt₂: C 43.68, H 4.44, N 5.36; Found: C 43.87, H 4.28, N 5.36; mp 280 °C (decomp.).

Synthesis of DPP derivative 17

A mixture of **13** (233 mg, 0.30 mmol), 4-ethynylanisole (198 mg, 1.5 mmol), Cs₂CO₃ (255 mg, 1.3 mmol), PdCl₂(CH₃CN)₂ (6.2 mg, 0.024 mmol) and XPhos (23 mg, 0.048 mmol) in acetonitrile (15 mL) was stirred for 10 min at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was heated at 80 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the volatiles were evaporated to dryness in vacuo. A dark purple solid was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform/ethyl acetate (20/1) as an eluent. The product was obtained by the recrystallization (chloroform / hexane), and dried under vacuum to obtain a dark purple solid (133 mg, 50%). ¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 333 K) δ = 3.83 (s, 6H), 6.90 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz), 7.28-7.33 (m, 12H), 7.41 (d, 8H, *J* = 7.6 Hz), 7.50 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz), 8.21 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 8.41 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 8.48 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 383 K) δ = 55.3, 79.6, 99.5, 114.3, 114.4, 120.2, 123.2, 125.1, 126.9, 127.5, 127.7, 130.8, 132.8, 133.3, 133.6, 134.3, 139.0, 145.2, 151.7; MALDI-MS Calcd for C₅₈H₄₁B₂N₄O₄ [M+H]⁺ 879.3, Found 879.3. HRMS (ESI): calcd. For C₅₈H₄₁B₂N₄O₄ [M+H]⁺ 879.3314; Found 879.3332.

Synthesis of DPP derivative 18

A mixture of **13** (23.3 mg, 30 μmol), 4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline (21.8 mg, 0.15 mmol), Cs₂CO₃ (25.5 mg, 0.13 mmol), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.6 mg, 2.4 μmol) and XPhos (2.3 mg, 4.8 μmol) in acetonitrile (1.5 mL) was stirred for 10 min at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was heated at 80 °C for 21 h. After cooling to room temperature, the volatiles were evaporated to dryness in vacuo. A dark blue solid was isolated by column chromatography on silica gel using chloroform/ethyl acetate (20/1) as an eluent. The product was obtained by the recrystallization (chloroform / hexane), and dried under vacuum to obtain a dark blue solid (13.2 mg, 49%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 3.03 (s, 12H), 6.64 (d, 4H, *J* = 9.2 Hz), 7.30-7.33 (m, 12H), 7.39 (d, 4H, *J* = 9.2 Hz), 7.43 (d, 8H, *J* = 8.4 Hz), 8.10 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 8.41 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 8.47 (s, 2H); Carbon peak of **18** was not observed due to low solubility in ¹³C{¹H} NMR. MALDI-MS Calcd for C₆₀H₄₇B₂N₆O₂ [M+H]⁺ 905.4, Found 905.4. HRMS (ESI): calcd. For C₆₀H₄₇B₂N₆O₄ [M+H]⁺ 905.3947; Found 905.3932.

Table 1 Summarized crystallographic data of **1** and **2**.

	1	2 ·(CH ₃) ₂ NCHO
Empirical Formula	C ₃₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₂	C ₄₀ H ₃₈ N ₄ O ₄ ·(CH ₃) ₂ NCHO
Formula Weight	537.44	711.86
Crystal Color	yellow	purple
Crystal System	monoclinic	monoclinic
Lattice Type	Primitive	C-centered
<i>a</i> [Å]	8.4020(5)	27.5662(18)
<i>b</i> [Å]	10.0382(7)	9.2606(6)
<i>c</i> [Å]	14.7375(8)	15.4655(9)
β [°]	92.8933(17)	112.9650(17)
<i>V</i> [Å ³]	1241.38(13)	3635.1(4)
Space Group	P2 ₁ /c (#14)	C2/c (#15)
Z value	2	4
<i>D</i> _{calcd.} [g/cm ³]	1.438	1.301
<i>F</i> (000)	556	1512
μ (Mo-Kα) [cm ⁻¹]	2.963	0.861
No. of Reflections Measured	Total: 11649 Unique: 2782 (<i>R</i> _{int} = 0.049)	Total: 17081 Unique: 4111 (<i>R</i> _{int} = 0.093)
Structure Solution	Direct Methods (SIR92)	Direct Methods (SIR92)
Reflection/parameter ratio	11.38	6.38
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)]	0.0407	0.0833
<i>R</i> (All reflections)	0.0556	0.1226
<i>wR</i> ₂ (all reflections)	0.995	1.002
Goodness-of-fit Indicator	0.995	1.002

Table 2 Summarized crystallographic data of **2·2H⁺** and **3**.

	2·2H⁺·CH₃SO₃⁻·3CHCl₃	3
Empirical Formula	C ₄₀ H ₃₈ N ₄ O ₄ ·2H ⁺ ·CH ₃ SO ₃ ⁻ ·3CHCl ₃	C ₄₈ H ₅₂ N ₂ O ₂
Formula Weight	1189.10	688.95
Crystal Color	orange	red
Crystal System	monoclinic	monoclinic
Lattice Type	C-centered	Primitive
<i>a</i> [Å]	37.9898(19)	10.2584(10)
<i>b</i> [Å]	8.3612(4)	14.8429(11)
<i>c</i> [Å]	16.5922(9)	25.116(2)
β [°]	94.2820(18)	93.096(3)
<i>V</i> [Å ³]	5255.6(5)	3818.6(6)
Space Group	C2/c (#15)	P2 ₁ /c (#14)
Z value	4	4
<i>D</i> _{calcd.} [g/cm ³]	1.503	1.198
<i>F</i> (000)	2448	1480
μ (Mo-Kα) [cm ⁻¹]	6.170	0.721
No. of Reflections Measured	Total: 22990 Unique: 5980 (<i>R</i> _{int} = 0.079)	Total: 36180 Unique: 8706 (<i>R</i> _{int} = 0.149)
Structure Solution	Direct Methods (SIR92)	Direct Methods (SIR92)
No. Observations (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	5980	3122
Reflection/parameter ratio	17.49	4.61
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)]	0.0638	0.0483
<i>R</i> (All reflections)	0.1100	0.0462
<i>wR</i> ₂ (all reflections)	0.1544	0.909
Goodness-of-fit Indicator	1.002	0.909

Table 3 Summarized crystallographic data of **5**, **6**, and **7**.

	5	6 ·2CHCl ₃	7 ·4CHCl ₃
Empirical Formula	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂	C ₄₀ H ₃₄ O ₂ N ₄ ·2CHCl ₃	C ₅₂ H ₃₄ O ₂ N ₁₂ ·4CHCl ₃
Formula Weight	385.25	841.49	1336.43
Crystal Color	yellow	red	black
Crystal System	monoclinic	triclinic	orthorhombic
Lattice Type	Primitive	Primitive	Primitive
<i>a</i> [Å]	9.687(2)	9.4194(13)	11.1785(5)
<i>b</i> [Å]	13.872(3)	10.9720(17)	22.7758(10)
<i>c</i> [Å]	12.729(3)	20.385(3)	23.2958(12)
α [°]		77.849(4)	
β [°]	107.339(5)	83.644(3)	
γ [°]		71.787(4)	
<i>V</i> [Å ³]	1632.8(6)	1954.1(5)	5931.1(5) Å ³
Space Group	P2 ₁ /n (#14)	P-1 (#2)	Pbca (#61)
<i>Z</i> value	4	2	4
<i>D</i> _{calcd.} [g/cm ³]	1.567	1.430	1.497
<i>F</i> (000)	792	868	2712
μ (Mo- <i>K</i> α) [cm ⁻¹]	4.156	4.821	6.131
No. of Reflections Measured	Total: 14717 Unique: 3540 (<i>R</i> _{int} = 0.164)	Total: 19349 Unique: 8826 (<i>R</i> _{int} = 0.211)	Total: 53663 Unique: 6752 (<i>R</i> _{int} = 0.159)
Structure Solution	Direct Methods (SIR92)	Direct Methods (SHELX97)	Direct Methods (SIR92)
Reflection/parameter ratio	15	19.97	18.2
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>)]	0.1571	0.1766	0.0825
<i>R</i> (All reflections)	0.2104	0.3606	0.1459
<i>wR</i> ₂ (all reflections)	0.4188	0.5244	0.2573
Goodness-of-fit Indicator	1.273	1.171	1.084

Table 4 Summarized crystallographic data of **8** and **9**.

	8	9 ·CHCl ₃ ·C ₃ H ₇
Empirical Formula	C ₃₂ H ₃₈ N ₂ B ₂ O ₆	C ₃₂ H ₁₄ F ₁₀ N ₂ O ₂ ·CHCl ₃ ·C ₃ H ₇
Formula Weight	568.28	810.92
Crystal Color	orange	orange
Crystal System	monoclinic	triclinic
Lattice Type	Primitive	Primitive
<i>a</i> [Å]	10.5488(19)	9.777(6)
<i>b</i> [Å]	11.991(2)	11.856(7)
<i>c</i> [Å]	12.115(2)	14.401(8)
α [°]		80.053(7)
β [°]	108.602(4)	89.410(7)
γ [°]		85.507(7)
<i>V</i> [Å ³]	1452.4(5)	1639.1(17)
Space Group	P2 ₁ /c (#14)	P-1 (#2)
<i>Z</i> value	2	2
<i>D</i> _{calcd.} [g/cm ³]	1.299	1.643
<i>F</i> (000)	604	818
μ (Mo-K α) [cm ⁻¹]	0.879	34.058
No. of reflections measured	Total: 13595 Unique: 3297 (<i>R</i> _{int} = 0.142)	Total: 17938 Unique: 7137 (<i>R</i> _{int} = 0.098)
Structure Solution	Direct Methods (SIR92)	Direct Methods (SIR97)
Reflection/parameter ratio	17.26	15.52
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>)]	0.1139	0.1605
<i>R</i> (All reflections)	0.1914	0.251
<i>wR</i> ₂ (all reflections)	0.2739	0.456
Goodness-of-fit Indicator	1.041	1.49

Table 5 Summarized crystallographic data of **11** and **16**.

	11 ·2CHCl ₃	16 ·2CHCl ₃ ·C ₆ H ₁₄
Empirical Formula	C ₄₀ H ₂₈ B ₂ N ₄ O ₂ ·2CHCl ₃	C ₃₈ H ₄₆ N ₄ O ₆ Pt ₂ ·2CHCl ₃ ·C ₆ H ₁₄
Formula Weight	857.06	1369.92
Crystal Color	purple	mazarine
Crystal System	triclinic	monoclinic
<i>a</i> [Å]	8.6342(9)	15.815(3)
<i>b</i> [Å]	9.1785(9)	15.469(2)
<i>c</i> [Å]	13.483(2)	10.9272(17)
α [°]	103.0880(10)	
β [°]	93.3030(10)	102.665(2)
γ [°]	102.9130(10)	
<i>V</i> [Å ³]	1007.7(2)	2608.2(7)
Space Group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>Z</i> value	1	2
<i>D</i> _{calcd.} [g/cm ³]	1.412	1.744
<i>F</i> (000)	438.00	1344.00
μ (Mo- <i>K</i> α) [cm ⁻¹]	4.684	56.914
No. of reflections measured	total: 11504 unique: 4350 (<i>R</i> _{int} = 0.1613)	total: 26186 unique: 5618 (<i>R</i> _{int} = 0.021)
Structure Solution	Direct Methods (SIR92)	Direct Methods (SIR97)
Reflection/parameter ratio	17.19	19.37
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>)]	0.1125	0.0389
<i>R</i> (All reflections)	0.1226	0.0517
<i>wR</i> ₂ (all reflections)	0.3352	0.0932
Goodness-of-fit Indicator	1.488	1.217

Reference

- [1] Abrunhosa, I.; Delain-Bioton, L.; Gaumont, A.-C.; Gulea, M.; Masson, S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9263-9272.
- [2] Han, X.; Wu, L.; Zhang, L.; Tung, C. *Chin. Sci. Bull.* **2006**, *51*, 1005-1009.
- [3] Gaussian 03, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [4] Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] Shaabani, A.; Dabiri, M.; Bazgir, A.; Gharanjig, K. *Dyes Pigm.* **2006**, *71*, 68-72.
- [6] Jung, J. W.; Liu, F.; Russell, T. P.; Jo, W. H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8495-8497.

本研究に関する論文

第 2 章

Synthesis of highly fluorescent diketopyrrolopyrrole derivative and two-step response of fluorescence to acid
Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki, Kanbara, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1596-1599.

Solid-state structure and optical properties of highly fluorescent diketopyrrolopyrrole derivatives synthesized by cross-coupling reaction

Junpei Kuwabara, Takuya Yamagata, Takaki Kanbara, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 3736-3741.

第 3 章

Synthesis and Characterization of Dioxopyrrolopyrrole Derivatives Having Electron-Withdrawing Groups

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki, Kanbara, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 5282-5290.

第 4 章

Optical properties of highly planar diketopyrrolopyrrole derivatives fixed by coordinate bonds

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki, Kanbara, *Tetrahedron*. **2014**, *70*, 1451-1457.

第 5 章

Synthesis and photophysical properties of diketopyrrolopyrrole based near-infrared dyes

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki, Kanbara, *Heterocycles*. Submitted.

本研究に関する国際学会発表

1. New synthetic approach to diketopyrrolopyrrole derivatives and their luminescence properties

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, The 2nd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), (Tsukuba, Japan), March **2009**.

2. Synthesis of novel Diketopyrrolopyrrole derivative and its two step response of fluorescence to acid

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4), (Kobe, Japan), September **2009**.

3. Substituent effect on the electronic and the luminescence properties of diketopyrrolopyrroles

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, The 3rd Tsukuba-Hsinchu Workshop 2010, (Hsinchu, Taiwan), March **2010**.

4. Synthesis and electrochemical properties of diketopyrrolopyrrole derivatives having high electron accepting property

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, The 3rd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), (Tsukuba, Japan), March **2011**.

5. Synthesis of Diketopyrrolopyrrole Derivative Having 1,1,4,4-Tetracyanobutadienes

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), (Shanghai, China), November **2011**.

6. Synthesis of ladder-type diketopyrrolopyrrole for near infrared absorption

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, 2012 International Symposium on Engineering Research & Education Collaboration (ISEREC), (Philadelphia, USA), October **2012**.

本研究に関する受賞歴

1. Excellent Student Poster Award, March **2009**.

[The 2nd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009)]

2. Excellent Student Poster Award, March **2011**.

[The 3rd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011)]

謝辞

本研究を進めるにあたり、自由に研究を行なえる環境を与えていただき、御指導頂きました筑波大学大学院 数理解物質系物質工学域 神原 貴樹教授に深く感謝いたします。特に学部 4 年生から研究室に受け入れて頂きまして、研究に対する姿勢をご指導いただくとともに、国際会議での発表など貴重な機会を与えてくださいました。本当にありがとうございました。

ご多忙の折、本論文の審査をお引き受けくださり、貴重なご意見を賜りました筑波大学大学院 数理解物質系化学域 鍋島 達弥教授に深く感謝いたします。また本研究の光学特性を評価するにあたり、発光量子収率測定に関し多大なご協力をいただきまして、厚く御礼申し上げます。

ご多忙の折、本論文の審査をお引き受けくださり、貴重なご意見を賜りました筑波大学大学院 数理解物質系物質工学域 木島 正志教授に深く感謝いたします。

ご多忙の折、本論文の審査をお引き受けくださり、貴重なご意見を賜りました筑波大学大学院 数理解物質系物質工学域 辻村 清也准教授に深く感謝いたします。

実験の操作から論文の作成にいたるまで直接御指導いただきました筑波大学大学院 数理解物質系物質工学域 桑原 純平講師に心より感謝いたします。学部 4 年生から 6 年間にご指導いただくとともに、困難に際した時にはとても親身になって相談に乗ってくださいました。本当にありがとうございました。

また同じ研究室で、理論計算についてご指導いただきました内田 奈津子氏、光学特性について適切な助言をいただいた本田 寛哉氏に深く感謝いたします。

学部時代から研究の苦楽を共にした小川 泰幸氏、齊藤 圭介氏、博士前期課程の二年間に共に学んだ久木野 稔氏、滑川 友美氏には様々な場面でお世話になりました。心より感謝いたします。

本研究において貴重な試薬である tiazole-DPP を提供してくださった野原 雄太氏に厚く御礼申し上げます。

博士課程の先輩として有益なご助言をいただきました崔 星集博士、盧 葦博士に感謝いたします。

研究生生活を共に過ごした 2011 年卒のベイ スイン ニン氏と 2012 年卒の相木 彰太氏、大塚 直也氏、掛札 隆太氏、平山 貢氏、藤波 洋平氏、星野 純一氏、村上 隆俊氏と 2013 年卒の小畑 紅生氏、小宮山 陽子氏、高橋 宏達氏、立田 真大氏、山田 晃氏、Zhi Ruoxi 氏には研究に限らず様々なことで相談にのっていただき、研究生生活をより楽しく過ごすことができました。心より御礼申し上げます。

後輩である木島 雄平、齋藤 仁志氏、酒井 優氏、関 康裕氏、山崎 光太郎氏、王 志安氏、庵地 輝氏、氏家 義人氏、熊田 達也氏、倉持 政広氏、高瀬 直人氏、山脇 和馬氏には深く感謝いたします。本当にありがとうございました。

来年に博士前期課程一年となる後輩である志水 大和氏、藤江 陽平、藤浦 健斗、柳 弘太には元気を貰いました。今後のご活躍を心よりお祈り申し上げます。

また研究室内の事務処理でお世話になりました染矢 香代氏に感謝いたします。

NMR や MALDI TOF MS など各種測定と分析においてお世話になりました筑波大学 研究基盤総合センター 分析部門の方々に深く感謝いたします。

またここには書ききれませんが産業総合研究所の方々や機械研サッカー部の方、その他大勢の方に深く感謝いたします。

最後に、経済面をはじめとしてどんな時も温かく見守ってくれた家族に心から感謝いたします。