

整理番号	2023-J-022	報告者氏名	八谷 巖
------	------------	-------	------

研究課題名

新規高耐久性導電性高分子ポリピロール誘導体の合成研究

<代表研究者> 機関名：国立大学法人三重大学 職名：教授 氏名：八谷 巖

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

申請者が新たに見出したヨウ化チタン(TiI₄)-トリメチシルルヨージド(TMSI)を用いた新規ヨウ素化-環化反応によって、構造中に様々な置換基 R¹ および R² を導入した新規モノマーの合成法を開発し、さらに、新規に合成したピロール誘導体を重合することによって従来のものに比べ2倍の耐久性を持つ新規ポリピロール誘導体の合成も目指すことを目的として実施した。

当初計画していた出発物質のシアノアルデヒドは反応性が高いため、合成することはできなかったが、代わりにシアノケトンから様々な置換基を有する 2,4-二置換ピロール誘導体を合成することができた。今後、合成した様々な置換基を有する 2,4-二置換ピロール誘導体を重合することによって、新規ポリピロール誘導体を合成し、その耐久性を調べる予定である (図 1)。

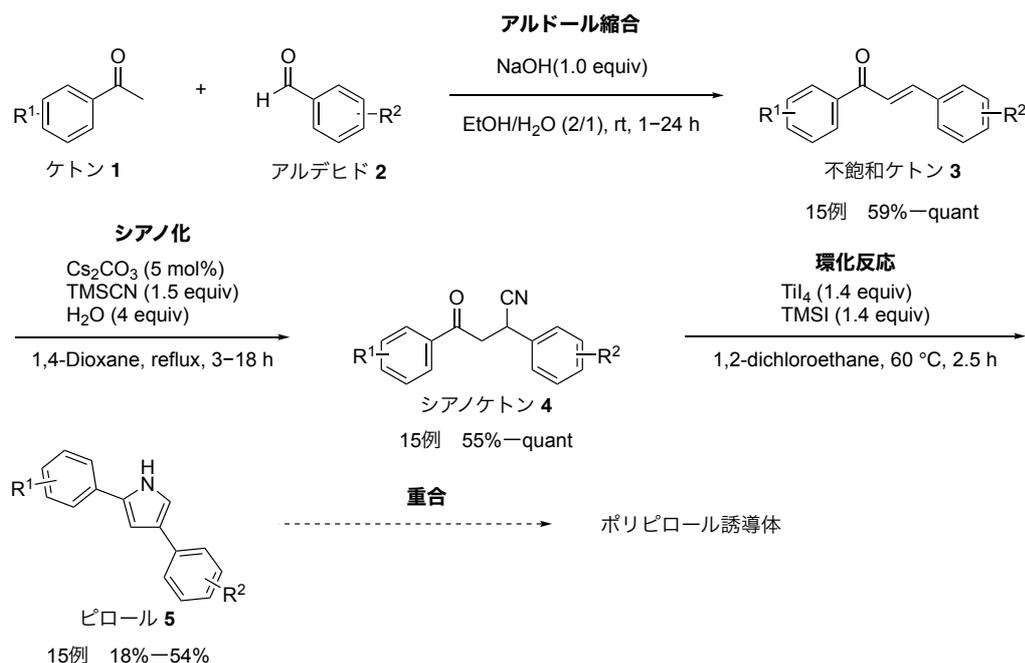


図 1. ポリピロール誘導体合成を指向した 2,4-二置換ピロール誘導体の合成

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター発表

- 1) “四ヨウ化チタンを用いた β -シアノカルボニル化合物の分子内環化によるピロールの合成”, 栃木 駿哉・○上村太一・八谷 巖, 日本化学会第 104 春季年会, 日本大学・船橋市, 2024 年 3 月 18 日~21 日, P1-1pm-19.
- 2) “四ヨウ化チタンのヨウ素化-環化能力を活用した含窒素ヘテロ五員環化合物の合成研究”, ○上村太一・八谷 巖, 第 55 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋工業大学・名古屋市, 2024 年 11 月 2 日~3 日, 1P227.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

<研究の目的、経過>

本研究は、導電性高分子ポリピロールに焦点を当て、該構造中に置換基の導入を図り、耐久性、耐熱性の向上を実現し電子産業の国際競争力の向上に貢献することを目指すものである。具体的には導電性高分子ポリピロール誘導体の合成に関するものである。すなわち、申請者が新たに見出したヨウ化チタン(TiI_4)-トリメチシリルヨージド(TMS-I)を用いた新規ヨウ素化-環化反応によって、構造中に様々な置換基 R^1 および R^2 を導入した新規モノマーの合成法を開発する。さらに、新規に合成したピロール誘導体を重合することによって従来のものに比べ2倍の耐久性能を持つ新規ポリピロール誘導体の合成も目指すことを目的とする(図2)。

新規ヨウ素化-環化反応

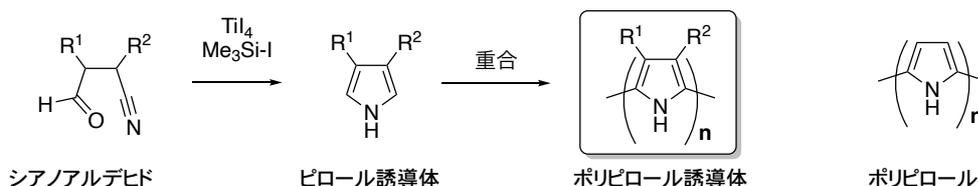


図2. 3,4-二置換ピロール誘導体の重合によるポリピロール誘導体の合成計画

ポリピロールはアクセプターでドーピングされた状態が安定であり、ピロールの酸化重合により比較的簡単に合成できる。応用例としては固体電解コンデンサが挙げられる。ポリピロールを用いた固体電解コンデンサは、(急に電源が落ちた時に活躍するバックアップコンデンサとして、)ノイズの除去、リップル吸収、デカップリング効果に優れているため、既に携帯電話、ノートパソコン、小型ゲーム機や携帯オーディオプレーヤーなどに多用され、我々が普段使っている電化製品の小型化・軽量化・高性能化に大きく貢献してきた。しかしながら、さらなる耐久性の実現のために置換基を有するポリピロール誘導体の開発は、今なお強く望まれていた。

<結果、考察>

出発物質のシアンアルデヒドの合成を、入手容易な不飽和アルデヒドを出発物質に用い、文献の手法を参考に検討した。しかしながら、望みのシアンアルデヒドを合成することはできなかった。そこで、当初予定していた3,4-二置換ピロール誘導体ではなく、2,4-二置換ピロール誘導体を合成することにした。その後、様々な置換基を有する2,4-二置換ピロール誘導体の重合によるポリピロール誘導体の合成を検討する計画にした。すなわち、入手容易な芳香族ケトン1と芳香族アルデヒド2とのアルドール縮合により合成した不飽和ケトン3のシアノ化反応により、環化前駆体のシアノケトン4を合成する。ヨウ化チタンを用いたシアノケトンの環化反応により、2,4-二置換ピロール誘導体5を合成し、重合することにした(図3)。

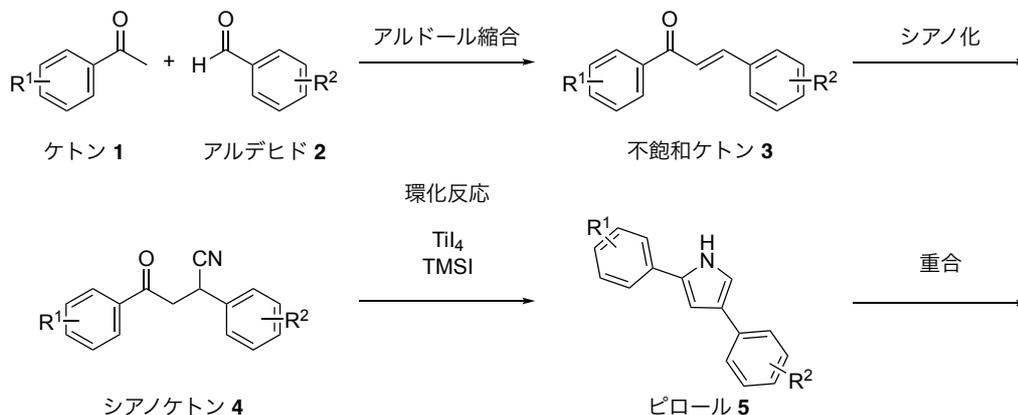


図3. 2,4-二置換ピロール誘導体の重合によるポリピロール誘導体の合成計画

まずピロール合成反応の一段階目となる不飽和ケトン **3** の合成には、市販の芳香族ケトン **1** と市販の芳香族アルデヒド **2** を用いた (図 4)。エタノール溶媒中、市販の芳香族ケトン **1** と水酸化ナトリウム水溶液を加え 0 °C で 15 分撹拌した後、芳香族アルデヒド **2** を加え室温まで自然昇温させながら撹拌した。その結果、中程度から良好な収率で目的のアルドール縮合物 **3** が得られた (図 3)。まず、*p*-メチルベンズアルデヒドと様々な芳香族ケトン **1** を用いた検討を行った。その結果、良好な収率で目的の不飽和ケトン **3a-g** が得られた。また、R¹ や R² のオルト位やパラ位にメチル基を有する場合でも、目的の不飽和ケトン **3h**、**3m** を合成できた、フッ素、塩素、臭素のようなハロゲン基を有する基質においても、目的の不飽和ケトン **3i-3l**、**3n**、および **3o** を得ることができた。

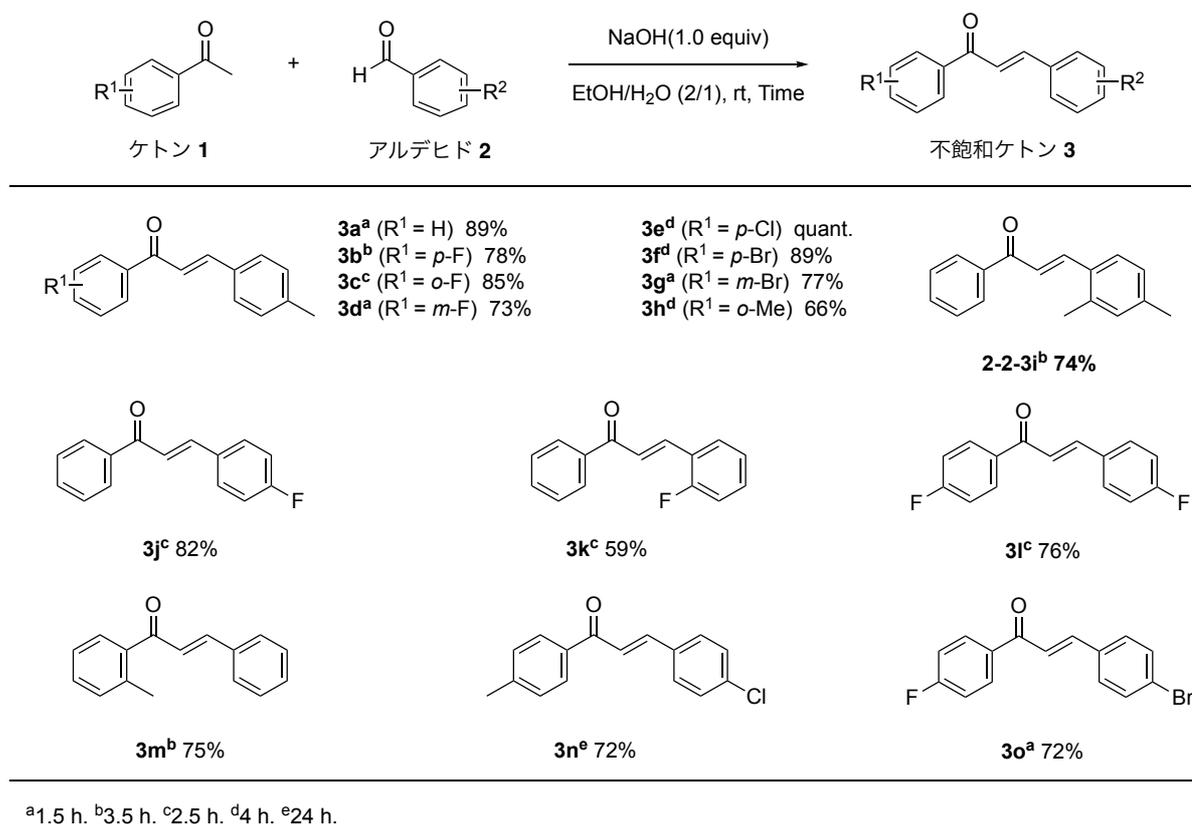
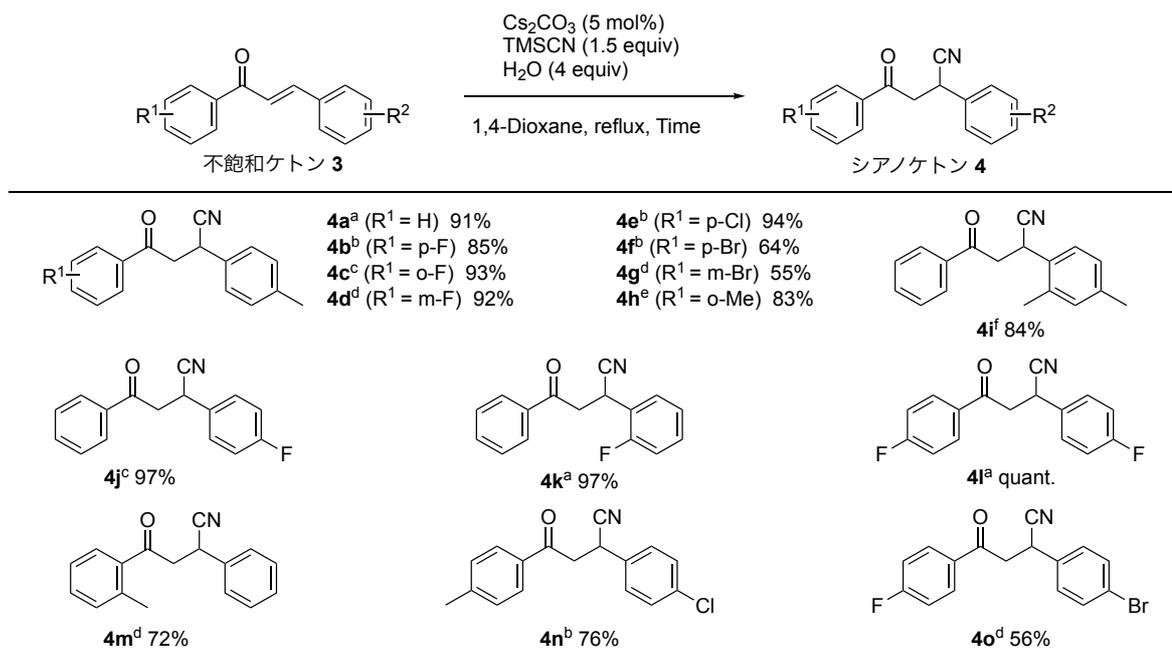


図 4. 2,4-二置換ピロール誘導体の重合によるポリピロール誘導体の合成計画

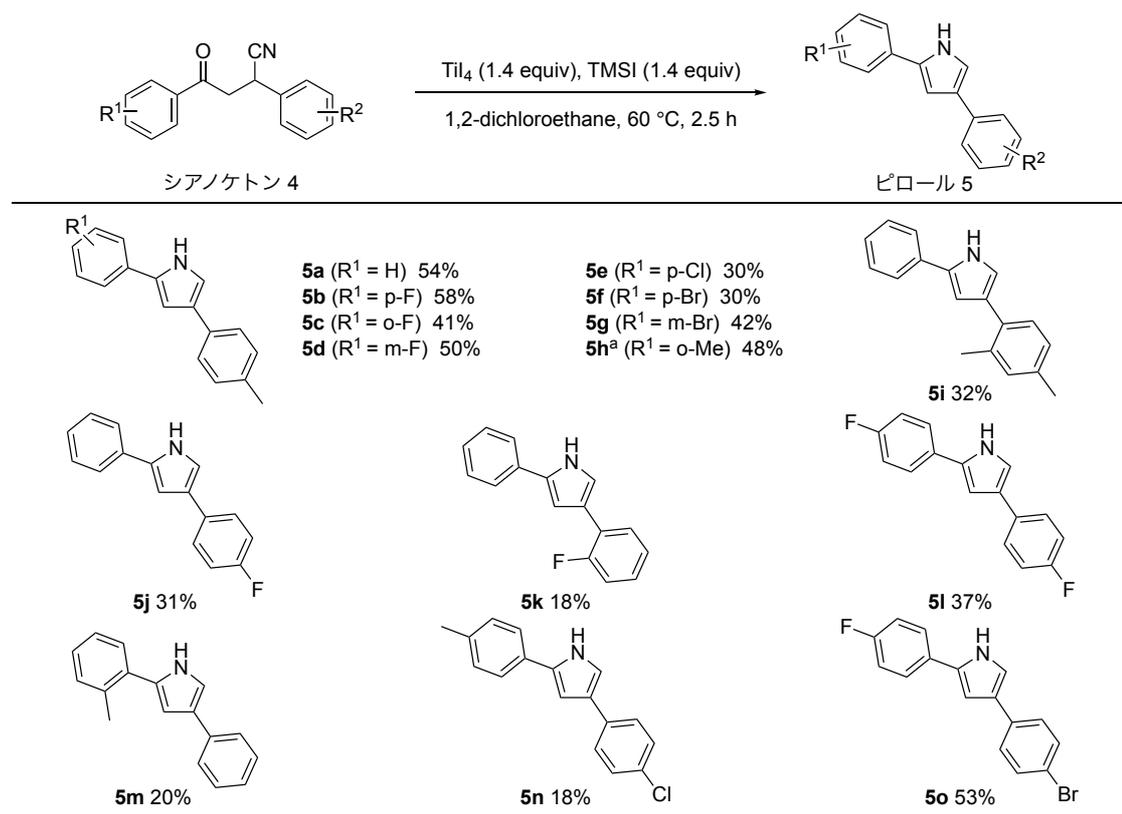
次に、合成した不飽和ケトン **3** を用い、二段階目のシアノ化を行った。1,4-ジオキサン中、市販の炭酸セシウム存在下、シアノ化源としてトリメチルシリルシアニド(TMSCN)を用いた。さらに、水を添加し加熱還流条件下で検討を行った結果、目的のシアノケトン **4** を得ることができた (図 5)。*p*-メチルベンズアルデヒドと様々な芳香族ケトンから合成した不飽和ケトンを用いた場合、中程度から良好な収率で目的のシアノケトン **4a-f** が得られた。この際、R² のパラ位、オルト位にメチル基を持つ場合やパラ位にハロゲン基を持つ基質の場合でも目的のシアノケトン **4** が得られた。また、各ベンズアルデヒド類縁体と *p*-メチルアセトフェノンを用いた検討を行った。その結果、目的のシアノケトン **4g-o** を得ることができた。

次に、ヨウ化チタン(TiI₄)とヨードトリメチルシラン(TMSE)を用いシアノケトン **4** の環化反応による2,4-二置換ピロール **5** 合成の検討を行った (図 6)。その結果、フェニル基をはじめ、ハロゲン基を有するフェニル基においても反応は進行し、中程度の収率で目的のピロール **5a-g** が得られた。また R² がメチル基でない場合も検討を行った。R² にジメチル基、フッ素、塩素、臭素を有するシアノケトン **4** の環化反応を行った結果、収率が低下した場合もあるが、目的のピロール **5h-o** を得ることに成功した。



^a3.5 h. ^b6 h. ^c3 h. ^d5 h. ^e18 h. ^f4 h.

図 5. Cs_2CO_3 触媒によるシアノケトン 4 の合成



^a TiI_4 (1.0 equiv), TMSI (1.0 equiv).

図 6. ヨウ化チタンとヨードトリメチルシラン(TMSI)を用いた 2,4-二置換ピロール 5 の合成

当初計画していた出発物質のシアノアルデヒドは反応性が高いため、合成することはできなかったが、代わりにシアノケトンから様々な置換基を有する 2,4-二置換ピロール誘導体 5 を合成することができた。今後、合成した様々な置換基を有する 2,4-二置換ピロール誘導体 5 を重合することによって、新規ポリピロール誘導体を合成し、その耐久性能を調べる予定である。