

令和 4 年 4 月 27 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05083

研究課題名(和文)キラルな含カルバゾールポルフィリンの開発

研究課題名(英文)Development of Chiral Carbazole-Based Porphyrins

研究代表者

前田 千尋 (Maeda, Chihiro)

岡山大学・自然科学学域・助教

研究者番号：80581371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ポルフィリン類縁体は光化学、電気化学、超分子化学など様々な分野で注目されている色素である。我々はカルバゾールを組み込んだ縮環ポルフィリンの開発に成功してきた。カルバゾールのベンゾ環の縮環により共役系が大きく拡張するため興味深い電子的性質を示す。またカルバゾールを組み込んだBODIPYを合成したところ、いくつかの色素が固体発光を示した。このような近赤外吸収や固体発光は一般的なポルフィリンやBODIPYでは見られない。本研究ではキラルな含カルバゾールポルフィリンやBODIPYを合成し、円二色性(CD)、円偏光発光(CPL)スペクトルを用いてキロプティカル特性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々はカルバゾール骨格を組み込んだキラルな新規ポルフィリンやBODIPY類縁体の合成およびキラル光学特性の評価を行った。本研究で達成した近赤外領域でのコットン効果や固体円偏光発光に関する研究例は限られていた。また優れたキラル光学特性が期待される新規含窒素ヘリセンの開発にも成功した。本研究で得られた新しい知見は、我々だけでなく他の研究者の今後の研究にも貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Porphyrins attract considerable attentions in various fields such as photochemistry, electrochemistry, and supramolecular chemistry. We have developed carbazole-based porphyrins and BODIPY analogues which showed interesting electronic properties because they have large pi-conjugated-system. In this research, we have synthesized chiral carbazole-based porphyrins and BODIPY analogues, and the chiroptical properties were investigated.

研究分野：構造有機化学

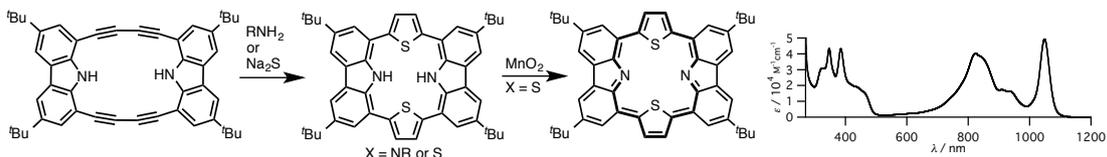
キーワード：ポルフィリン カルバゾール 近赤外吸収 BODIPY 固体発光 円二色性 円偏光発光 ヘリセン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

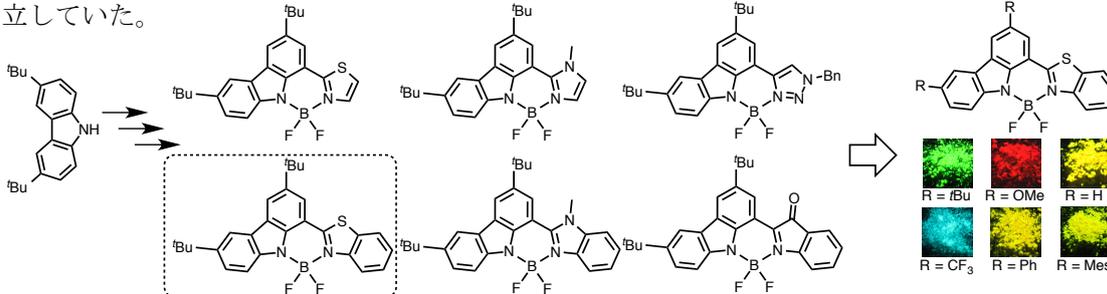
1. 研究開始当初の背景

芳香環を縮環させたポルフィリンは通常のポルフィリンよりも広い共役系をもつことから近赤外での吸収が可能である。特にアズレン、アントラセンを縮環させたものは 1000 nm を超える吸収を示すことが報告されている。このようなポルフィリンはポルフィリン合成後、酸化反応により縮環させることにより得られる。

ブタジイン架橋カルバゾール二量体に対してアミンあるいは硫化ナトリウムとの環化反応を行ったところ、ピロール架橋及びチオフェン架橋カルバゾール二量体の合成に成功した。後者は酸化することで酸化体を与えることを見出した。NMR 測定及び吸収スペクトル測定の結果、酸化体はヒュッケル芳香性及び近赤外吸収を示した。



また有機金属反応を用いてカルバゾールと種々のヘテロ環からなる BODIPY 誘導体の開発を行った。これらは固体発光を示し、特にベンゾチアゾールを導入したものが最も高い蛍光量子収率を示した。さらにこれらのホウ素錯体に BINOL を導入したキラルホウ素錯体の合成方法を確立していた。



2. 研究の目的

本研究では上記のようなカルバゾール骨格をもつ新規拡張系ポルフィリノイドのさらなる開発と機能化を行う。特にキラルな含カルバゾールポルフィリンを研究対象とする。軸不斉ピナフチルなどのキラルチーターを導入した含カルバゾールポルフィリンを合成し、各種分光学的測定および計算化学により評価する。CD スペクトル測定により近赤外でのコットン効果を明らかにする。

またキラルな BODIPY 誘導体の開発も行う。近年 3D ディスプレイや植物の成長制御を指向して CPL 材料が注目されている。面不斉や軸不斉を有するヘリセンやピナフチル骨格を用いたものを中心に研究されているが、その CPL の効率上昇の方法論はほとんど確立されておらず固体 CPL の例も限られている。申請者は固体発光を示す BODIPY の開発に成功しており、この色素にキラルユニットを導入することで固体 CPL 材料の開発が期待できる。本研究ではホウ素上に BINOL を導入することで、またカルバゾール部分をアザヘリセン骨格とすることで、目的物を合成する。加えてヘリセンと BINOL とともに導入した化合物の合成も行う。

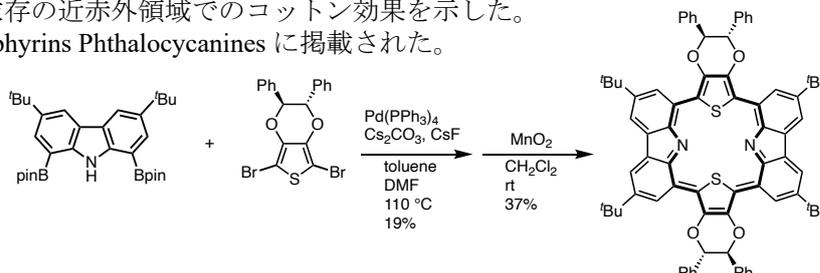
3. 研究の方法

本研究では軸不斉ピナフチルを導入した含カルバゾールポルフィリンや BODIPY 類縁体を合成した。これらの構造を NMR、質量分析、X 線結晶構造解析から確認し、キラル光学特性を吸収、蛍光、CD、CPL スペクトル及び DFT 計算により明らかにした。またヘリセンを導入した色素も合成し、キラル HPLC で光学活性体を分取したのち光学特性を評価した。

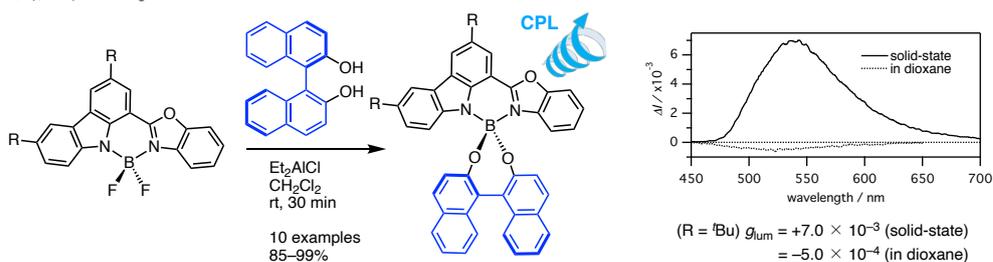
4. 研究成果

(1)BINOL を導入したチオフェンとカルバゾールの鈴木宮浦カップリングによりキラル環状体を合成し、酸化により目的とするキラル含カルバゾールポルフィリンを得た。CD スペクトル測定の結果、濃度依存の近赤外領域でのコットン効果を示した。

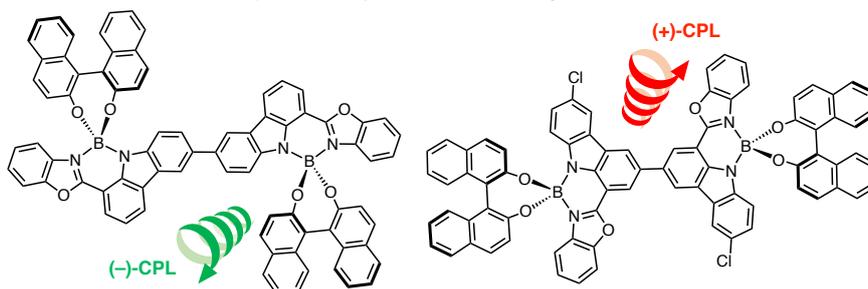
本成果は J. Porphyrins Phthalocyanines に掲載された。



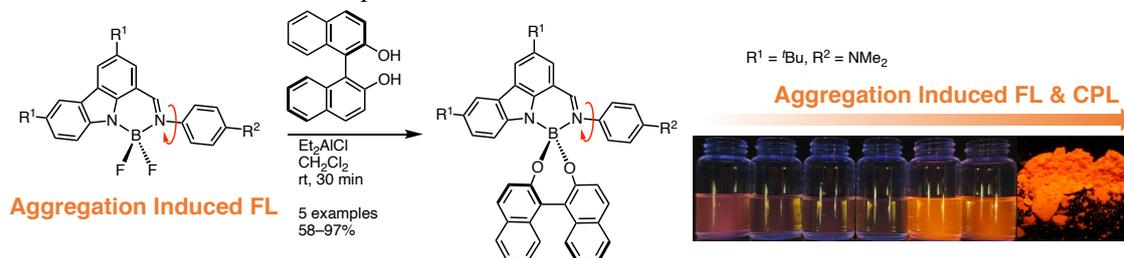
(2) 我々が開発した固体発光を示すホウ素錯体に BINOL を導入した。Et₂AlCl を用いる効率的な新規条件を見出し、種々のキラルホウ素錯体を合成した。溶液状態だけでなく固体状態でも CPL を発現し、CPL の効率を評価する異方性因子 (g_{lum}) は最大 7.0×10^{-3} を示し、当時最高クラスの値を記録した。



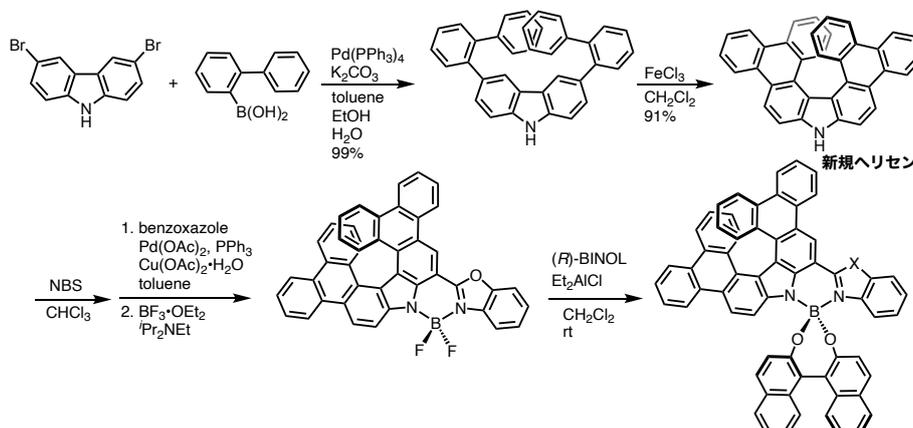
(3) 上記(2)の成果をもとに、軸不斉ピナナフチルを導入した様々なキラルホウ素錯体及び二量体を合成し、キラル光学特性を評価した。興味深いことに同じ(R)-BINOL を導入した二量体が連結位置の違いにより CPL の符号が反転する現象を見つけた。本成果は Chem. Eur. J. に掲載された。



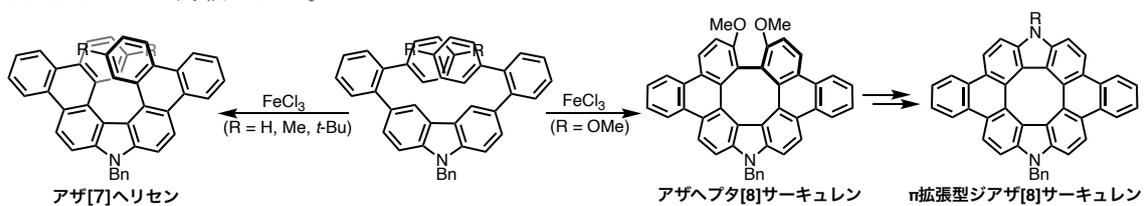
(4) 回転可能なフェニレンユニットを持つシッフ塩基ホウ素錯体を合成したところ、凝集誘起発光を示した。さらに軸不斉ピナナフチルを導入したキラルホウ素錯体も合成したところ、凝集誘起 CPL を示した。本成果は Hot Paper として Chem. Eur. J. に掲載された。



(5) ヘリセンを導入したキラルホウ素錯体を合成し、キラル光学特性を評価した。さらにヘリセンと軸不斉ピナナフチルの両方を持つキラルホウ素錯体も合成したところ、2つのキラル源の相乗効果が確認された。なお新規アザ[7]ヘリセンの短工程高収率合成を見出した。本成果は Angew. Chem. Int. Ed. に掲載された。



(6) 上記(5)で新規に開発した方法を用いて様々なアザ[7]ヘリセンを合成し、キラル光学特性を評価した。またアザ[7]ヘリセン合成を検討している際に、ジアザ[8]サーキュレンの合成にも成功し、ジヘテロ[8]サーキュレンの結晶構造と光物性について初めて明らかにした。本成果は Chem. Eur. J.に掲載された。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 C. Maeda, S. Nomoto, K. Akiyama, T. Tanaka, T. Ema,	4. 巻 27
2. 論文標題 Facile Synthesis of Azahelicenes and Diaza[8]circulenes through the Intramolecular Scholl Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 15699-15705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202102269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 C. Maeda, S. Nomoto, K. Takaishi, T. Ema	4. 巻 26
2. 論文標題 Aggregation-Induced Circularly Polarized Luminescence from Boron Complexes with a Carbazolyl Schiff Base	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 13016-13021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202001463	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 C. Maeda, T. Shirakawa, T. Ema	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis and Electronic Properties of Carbazole-Based Core-Modified Diporphyrins Showing Near Infrared Absorption	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 15048-15051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC06289H.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 C. Maeda, T. Ema	4. 巻 24
2. 論文標題 Chiral Carbazole-Based Porphyrins Showing Absorption and Circular Dichroism in the Near-Infrared Region	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 247-251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500937	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 C. Maeda, K. Suka, K. Nagahata, K. Takaishi, T. Ema	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis and Chiroptical Properties of Chiral Carbazole-Based BODIPYs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 4261-4268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904954	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 C. Maeda, K. Nagahata, T. Ema	4. 巻 59
2. 論文標題 Azahelicene-Fused BODIPY Analogues Showing Circularly Polarized Luminescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202001186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 C. Maeda, K. Nagahata, K. Takaishi, T. Ema	4. 巻 55
2. 論文標題 Synthesis of Chiral Carbazole-Based BODIPYs Showing Circularly Polarized Luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3136-3139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC00894B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 前田千尋, 秋山幸希, 野元周一, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 アザ[7]ヘリセン骨格を経由したヘテロ[8]サーキュレンの合成
3. 学会等名 第18回ホスト・ゲスト-超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田千尋, 野元周一, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 凝集誘起円偏光発光を示す含カルバゾールホウ素錯体の合成
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田千尋, 野元周一, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 凝集誘起円偏光発光を示すキラルホウ素錯体
3. 学会等名 バイオ関連化学シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chihiro Maeda
2. 発表標題 Peripheral -Extension of Carbazole-Based Porphyrins
3. 学会等名 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chihiro Maeda, Shuichi Nomoto, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema
2. 発表標題 Synthesis of Boron Complexes with Carbazolyimine Ligand
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chihiro Maeda, Yumi Tanaka, Takuma Shirakawa, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema
2. 発表標題 Synthesis of Carbazole-Based Fused Porphyrins
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田千尋, 白川拓磨, 田中祐美, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 ベンゾ拡張カルバゾールポルフィリンの合成と物性調査
3. 学会等名 第35回若手化学者のための化学道場
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田千尋, 野元周一, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 カルバゾールリイミンを配位子に持つホウ素錯体の合成と光物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田千尋, 白川拓磨, 田中祐美, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 ベンゾカルバゾール骨格を有するポルフィリンの合成と性質
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 カルバゾール骨格を持つキラルBODIPYの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田千尋, 須賀敬太, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 カルバゾール骨格を有するキラルBODIPY二量体の合成とキロプティカル特性
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田千尋, 野元周一, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 カルバゾールイルイミンを配位子に持つホウ素錯体の合成と固体発光物性
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 軸不斉ピナフチルユニットを組み込んだカルバゾールBODIPYの合成
3. 学会等名 第113回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chihiro Maeda
2. 発表標題 Synthesis of Carbazole-Based Porphyrin Oligomers
3. 学会等名 233rd ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chihiro Maeda
2. 発表標題 Synthesis of Carbazole-Based Porphyrins and BODIPYs
3. 学会等名 Fourteenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chihiro Maeda, Keiji Nagahata, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema
2. 発表標題 Synthesis and Circular Polarized Luminescence of Carbazole-Based BODIPYs with Chiral Binaphthyl Unit
3. 学会等名 Fourteenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chihiro Maeda, Tomotsugu Takata, Asami Honsho, Tadashi Ema
2. 発表標題 Synthesis of Carbazole-Based Porphyrin Oligomers Showing NIR-Absorption
3. 学会等名 The 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 軸不斉ピナフチルユニットを有するカルバゾールBODIPYのCPL特性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田千尋, 須賀敬太, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 カルバゾール骨格を有するBODIPYのキロプティカル特性
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田千尋, 田中祐美, 白川拓磨, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 ベンゾ拡張したカルバゾールポルフィリンの合成と近赤外吸収特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田千尋, 須賀敬太, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 含カルバゾールBODIPYのキロプティカル特性に及ぼす置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田千尋, 野元周一, 高石和人, 依馬 正
2. 発表標題 カルバゾリルイミンを配位子に持つホウ素錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	依馬 正 (Ema Tadashi)		
研究協力者	高石 和人 (Takaishi Kazuto)		
研究協力者	永幡 敬治 (Nagahata Keiji)		
研究協力者	須賀 敬太 (Suka Keita)		
研究協力者	野元 周一 (Nomoto Shuichi)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	秋山 幸希 (Akiyama Koki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関