

令和元年6月3日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05427

研究課題名(和文)カルバゾール骨格を組み込んだポルフィリン多量体の構築

研究課題名(英文)Construction of Carbazole-Based Porphyrin Arrays

研究代表者

前田 千尋 (Maeda, Chihiro)

岡山大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：80581371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000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した。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。本研究ではカルバゾール骨格を有するポルフィリン多量体を合成し、多量体内の縮環ポルフィリン間での電子的相互作用について明らかにした。またカルバゾール骨格を組み込んだジピリンも新規に開発し、それらの物性評価と多量化について検討した。

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新規ポルフィリンやBODIPY、およびそれらの多量体の合成および物性評価を行った。本研究で達成した固体近赤外吸収や縮環ポルフィリン多量体に関する研究例はほとんど無い。また固体発光を示す新規BODIPYを開発し、周辺部修飾や多量化により光物性について詳細に検討した。キラルな置換基を導入することで固体CPL特性を付与することにも成功した。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 which show interesting electronic properties because they have large pi-conjugated-system. In this research, we have synthesized carbazole-based porphyrin oligomers and investigated the intramolecular electronic interactions. In addition, we have developed carbazole-based dipyrins, and their properties and oligomerizations have been investigated.

研究分野：構造有機化学

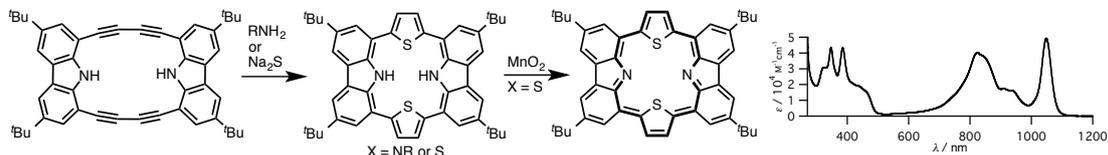
キーワード：ポルフィリン カルバゾール BODIPY 近赤外吸収 固体発光

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

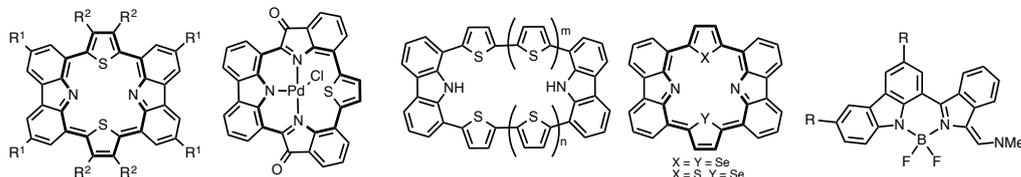
### 1. 研究開始当初の背景

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。

我々は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適用させたところ、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族性及び近赤外吸収を示した。



このマクロサイクルの機能化を行なうため、周辺部に置換基を導入しその効果を明らかにした。また新規拡張系ポルフィリノイドとして、カルバゾールとインドロン骨格を有する金属錯体、環拡張体、核置換体、およびBODIPY誘導体の合成にも成功した。金属錯化により芳香族性を強化した。環拡張体は一電子酸化によりラジカルカチオン体を与えた。硫黄からセレンへと核置換することで近赤外吸収帯がさらに長波長シフトした。BODIPY類縁体には様々な置換基を導入でき光物性に及ぼす置換基効果について明らかにした。



### 2. 研究の目的

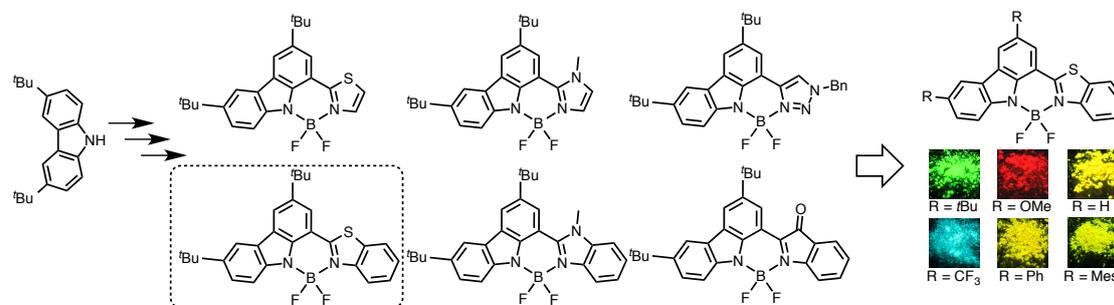
ポルフィリン類縁体は光化学、電気化学、超分子化学など様々な分野で注目されている色素である。申請者はカルバゾールを組み込んだ縮環ポルフィリンの開発に成功している。カルバゾールのベンゾ環の縮環により共役系が大きく拡張するため興味深い電子的性質を示す。本研究ではカルバゾール骨格を有するポルフィリン多量体を合成し、多量体内の縮環ポルフィリン間での電子的相互作用について明らかにする。またカルバゾール骨格を組み込んだジピリン類縁体も新規に開発する。これらの合成、物性評価、及び多量化について検討する。

### 3. 研究の方法

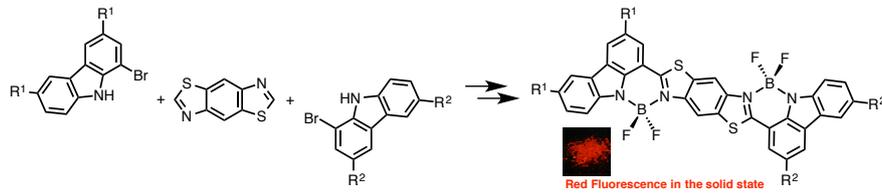
本研究ではこれまでに得られた知見を基にマクロサイクル周辺部への置換基導入、多量化を行い、これらの構造をNMR、X線結晶構造解析により確認し、その物性を近赤外吸収スペクトル、電気化学測定、DFT計算により明らかにした。また有機金属反応を用いて新規BODIPY類縁体の開発も行い、これらの物性評価も行った。

### 4. 研究成果

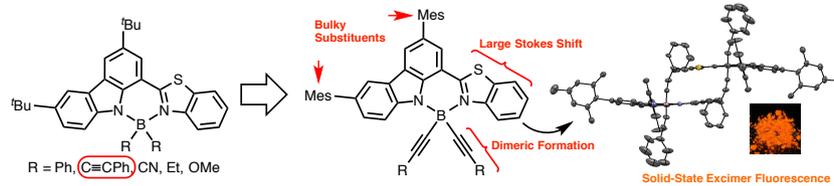
(1) 有機金属反応を用いてカルバゾールと種々のヘテロ環からなるBODIPY誘導体の開発を行った。これらは固体発光を示し、特にベンゾチアゾールを導入したものが最も高い蛍光量子収率を示した。そこでカルバゾール3,6位に様々な置換基を導入したところカラーチューナブル固体発光を示した。本成果はChem. Eur. J.に掲載された。



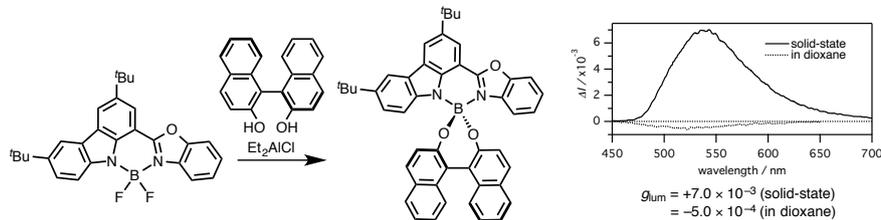
(2) プロモカルバゾール2分子とベンゾビスチアゾールを直接アール化反応により結合させることでカルバゾール骨格を有するBODIPY二量体を合成した。 $\pi$ 共役系の拡張により赤色固体発光を示した。特に左右の置換基が異なる非対称型BODIPY二量体が比較的高い量子収率を示した。本成果はOrg. Biomol. Chem.に掲載されInside Cover Pictureとして採用された。



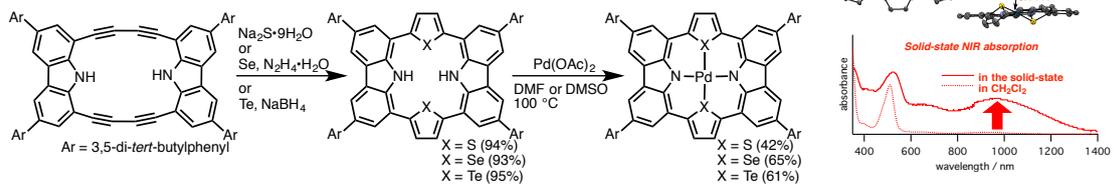
(3) ホウ素上に種々の置換基を導入し、導入置換基が固体発光特性に及ぼす効果について調査した。フェニルエチニル基を導入した化合物が固体状態でエキシマー発光を示した。発光波長が長波長シフトすることで可視から近赤外領域での固体発光を示した。本成果は *Org. Biomol. Chem.* に掲載され Inside Cover Picture として採用された。



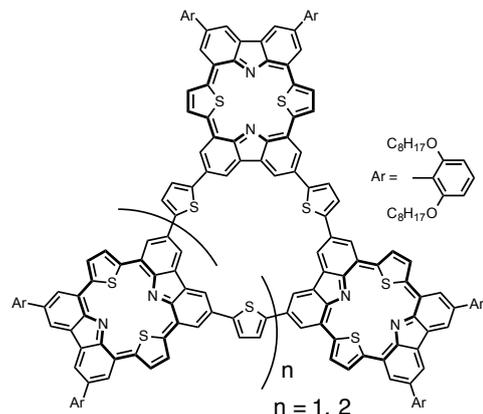
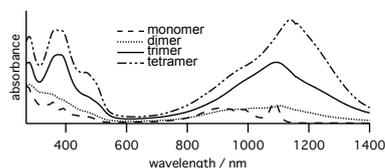
(4) 上記の様な固体発光性 BODIPY に軸不斉ビナフチルユニットを導入することでカルバゾール骨格を有するキラル BODIPY を開発した。これらは溶液中および固体状態で CPL を示した。固体 CPL を示す BODIPY 類縁体として初の例であり、CPL の強度を示す  $g_{lum}$  値、 $+7.0 \times 10^{-3}$  は有機色素として最高水準の値を記録した。本成果は *Chem. Commun.* に掲載された。



(5) ブタジイン架橋カルバゾール二量体から 3 種類のカルコゲン原子をもつ含カルバゾールイソフロリンを合成しそれらの金属錯化を検討したところ、パラジウム塩存在下 DMF や DMSO などの極性溶媒中で加熱することで、カルバゾール二量体の架橋部位にチオフェン、セレンフェン、テルロフェンを有する 3 種のパラジウム錯体の合成に成功した。これらはイソフロリン誘導体であり、反芳香族ポルフィリノイドに特徴的な弱い近赤外吸収を溶液中示した。NICS 値からは非芳香族または弱い反芳香族化合物であることが示唆された。興味深いことに比較的強い固体近赤外吸収を示した。X 線結晶構造解析の結果、固体状態で積層構造をとることがわかり、結晶構造の座標を用いて DFT 計算を行った結果、固体近赤外吸収は分子間電荷移動に基づくことが示唆された。本成果は *ChemPlusChem* に掲載され Cover Picture として採用された。



(6) 我々は含カルバゾールポルフィリンの近赤外吸収特性に及ぼす置換基効果を明らかにしており、特にカルバゾール部位で効果的な置換基効果が確認された。そこでカルバゾール部位で連結した環状多量体の合成を試みた。チオフェンで架橋した環状三量体と四量体を合成したところ、単量体と比較してブロードで長波長シフトした近赤外吸収が確認され、分子内での強い電子的相互作用が示唆された。



## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- (1) C. Maeda, K. Nagahata, K. Takaishi, T. Ema, Synthesis of Chiral Carbazole-Based BODIPYs Showing Circularly Polarized Luminescence, Chem. Commun., 査読有、55巻、3136-3139 (2019)、DOI: 10.1039/C9CC00894B.
- (2) C. Maeda, K. Takaishi, T. Ema, Pd-Complexes of Carbazole-Based Chalcogenaisophlorins: Synthesis, Structure, and Solid-State NIR Absorption Spectra, ChemPlusChem, 査読有、82巻、1368-1371 (2017)、DOI: 10.1002/cplu.201700430.
- (3) C. Maeda, T. Todaka, T. Ueda, T. Ema, Synthesis of Carbazole-Based BODIPY Dimer Showing Red Fluorescence in the Solid State, Org. Biomol. Chem., 査読有、15巻、9283-9287 (2017)、DOI: 10.1039/C7OB02419C.
- (4) C. Maeda, K. Nagahata, T. Ema, Carbazole-Based BODIPYs with Ethynyl Substituents at the Boron Center: Solid-State Excimer Fluorescence in the VIS/NIR Region, Org. Biomol. Chem., 査読有、15巻、7783-7788 (2017)、DOI: 10.1039/C7OB01473B.
- (5) C. Maeda, T. Todaka, T. Ueda, T. Ema, Color-Tunable Solid-State Fluorescence Emission from Carbazole-Based BODIPYs, Chem. Eur. J., 査読有、22巻、7508-7513 (2016)、DOI: 10.1002/chem.201505150.

### 〔学会発表〕 (計 20 件)

- (1) 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正, 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、第29回基礎有機化学討論会、2018. 9. 7 (東京)
- (2) 前田千尋, 高石和人, 依馬 正, 含カルバゾールイソフロリンパラジウム錯体の構造と物性、第29回基礎有機化学討論会、2018. 9. 6 (東京)
- (3) 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正, 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、第113回有機合成シンポジウム、2018. 6. 6 (名古屋)
- (4) 前田千尋, 高田基継, 本庄彩紗美, 高石和人, 依馬 正, カルバゾール骨格を有するポルフィリン多量体の合成、日本化学会第98春季年会、2018. 3. 22 (船橋)
- (5) 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正, 軸不斉ピナフチルユニットを有するカルバゾールBODIPYの合成及びCPL特性、日本化学会第98春季年会、2018. 3. 22 (船橋)
- (6) 前田千尋, 田中祐美, 高石和人, 依馬 正,  $\pi$  拡張したカルバゾールポルフィリンの合成と性質、第44回有機典型元素化学討論会、2017. 12. 8 (東京)
- (7) 前田千尋, 田中祐美, 高石和人, 依馬 正, ベンゾ拡張したカルバゾールポルフィリンの合成、第28回基礎有機化学討論会、2017. 9. 7 (福岡)
- (8) 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正, カルバゾール骨格を有するBODIPYの固体エキシマー発光、第28回基礎有機化学討論会、2017. 9. 7 (福岡)
- (9) 前田千尋, カルバゾールを含む新規  $\pi$  共役系化合物の合成～近赤外吸収と固体発光特性～、第33回若手化学者のための化学道場、2017. 9. 1 (鳥取)
- (10) 前田千尋, 田中祐美, 高石和人, 依馬 正, ベンゾ拡張したカルバゾールポルフィリンの合成と性質、第33回若手化学者のための化学道場、2017. 9. 1 (鳥取)
- (11) 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正, ホウ素上に種々の置換基を導入した含カルバゾールBODIPYの合成と固体発光特性、第33回若手化学者のための化学道場、2017. 9. 1 (鳥取)
- (12) 前田千尋, 戸高 匠, 上田知美, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正, カルバゾール骨格を有するBODIPYの合成と固体発光特性、第111回有機合成シンポジウム、2017. 6. 9 (岡山)
- (13) 前田千尋, 永幡敬治, 戸高 匠, 高石和人, 依馬 正, カルバゾール骨格を組み込んだBODIPYの光物性に及ぼす置換基効果、第111回有機合成シンポジウム、2017. 6. 8 (岡山)
- (14) 前田千尋, 永幡敬治, 高石和人, 依馬 正, 含カルバゾールBODIPYの固体発光に及ぼす置換基効果、第15回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、2017. 6. 3 (草津)
- (15) 前田千尋, 田中祐美, 高石和人, 依馬 正, 共役系を拡張したカルバゾールポルフィリンの合成、第15回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、2017. 6. 4 (草津)
- (16) 前田千尋, 戸高 匠, 上田知美, 高石和人, 依馬 正, 含カルバゾールBODIPY二量体の合成と性質、日本化学会第97春季年会、2017. 3. 19 (横浜)
- (17) 前田千尋, 永幡敬治, 戸高 匠, 高石和人, 依馬 正, 含カルバゾールBODIPYの光物性に及ぼす置換基効果、日本化学会第97春季年会、2017. 3. 19 (横浜)
- (18) 前田千尋, 戸高 匠, 上田知美, 高石和人, 依馬 正, カルバゾール骨格を組み込んだBODIPYの固体発光特性、第27回基礎有機化学討論会、2016. 9. 2 (広島)
- (19) 前田千尋, 戸高 匠, 上田知美, 高石和人, 依馬 正, カルバゾール骨格を組み込んだBODIPYの合成及び固体発光特性、日本化学会第96春季年会、2016. 3. 27 (京田辺)
- (20) 前田千尋, 上田知美, 戸高 匠, 高石和人, 依馬 正, カルバゾール骨格を組み込んだBODIPYの合成、日本化学会第96春季年会、2016. 3. 27 (京田辺)

[その他]

ホームページ : <http://achem.okayama-u.ac.jp/soc/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究協力者

研究協力者氏名 : 依馬 正, 高石 和人, 戸高 匠, 上田 知美, 田中 祐美, 永幡 敬治

ローマ字氏名 : Tadashi Ema, Kazuto Takaishi, Takumi Todaka, Tomomi Ueda, Yumi Tanaka,  
Keiji Nagahata