

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750042

研究課題名(和文)共役拡張ポルフィリンの効率合成，共役系を活用した新機能探索

研究課題名(英文)Efficient synthesis of extended conjugation porphyrins and search for a novel function utilizing their pi-system

研究代表者

森 重樹 (Mori, Shigeki)

愛媛大学・総合科学研究支援センター・助教

研究者番号：30572028

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は大きく3つに分けることができる。(BCOD=[2.2.2]ビスクロオクタジエン)  
1) 共役拡張と金属錯化を同時に行うことでモノベンゾポルフィリン三層型錯体を選択的に合成した。X線測定により構造決定を行った。2) BCOD部分にエステル基を導入したポルフィリンを合成した。エステル基はジエン構造へと変換可能であり、ジエノフィルとのDiels-Alder反応を検討した。3) キラルな架橋部位を持つポルフィリン二量体の合成に成功した。フラレーンの包摂化を検討し、包摂錯体についてX線測定により構造を明らかとした。

研究成果の概要(英文)：This research result roughly consists of three topics. (BCOD=[2.2.2]bicyclooctadiene)

1) We planned to progress the conjugation expansion of BCOD part and metal coordination in one pot. Monobenzoporphyrin triple-decker type complexes were selectively obtained in moderate yield under this condition. Their structure were determined by X-ray analysis. 2) The porphyrins with ester groups in the BCOD moiety. The ester groups can be converted into the diene structure. The condition of the conversion into diene form and Diels-Alder reaction of the corresponding porphyrin with several dienophiles were investigated. 3) The synthesis of diporphyrin with chiral bridge was accomplished. The complexation behavior of the diporphyrin with fullerenes was examined and the structure of inclusion complexes were revealed by X-ray analysis.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学ー有機化学

キーワード： ー共役化合物 ポルフィリン 二環性骨格 Diels-Alder反応

### 1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池・記憶素子・発光素子・センサー等、有機電子材料が使用されている例は枚挙に暇がなく、共役分子は現在最も注目を集め、期待をされている分子群の1つである。より高性能、新機能発現のため新素材の開発に多くの力が注がれており、新しい発想力での共役系化合物の創出が強く求められている。その観点では可視領域に大きな吸収帯があり広い共役を有するポルフィリン化合物は有望な化合物群である。ポルフィリンは4つのピロールが4つの炭素架橋でつながった大環状共役化合物であり、分子全体に広がった共役系に起因する光学特性や剛直な平面構造、特徴的な金属錯体形成能など、マテリアル化学の観点からも幅広く研究されている化合物である。また機能発現を目指す上で「共役系の拡張」はポルフィリンに限らず一般的に取られる戦略であるが、一般に溶解度が低く合成・精製が困難となり有機合成上扱いが難しい化合物群であるという側面が存在する。

### 2. 研究の目的

我々はこれまでに有機溶媒に可溶性のピシクロオクタジエン(BCOD)骨格を組み込んだポルフィリンを合成し熱変換(逆Diels-Alder反応)により芳香環に変換できることを見出している。(Chem. Commun. 1998, 1661.) 定量的な反応のため変換後の精製が不要であり、共役化合物で直面する低溶解性の問題を回避出来る。一方でBCOD骨格が二環式骨格である故に適度な構造的剛直性を有することに着目、BCOD部位で連結されたポルフィリン二量体を合成、(Chem. Commun. 2001, 2696.) さらにBCOD間にスペーサーを導入することで2つのポルフィリン分子がナノ空間を形成、フラレンの包摂挙動を評価している。(J. Porphyrins. Phthalocyanines. 2011, 951.)

これらの結果を踏まえ、本研究ではBCODの反応性を利用した共役拡張体の生成、共役拡張体を用いた特徴的な金属錯体の構築、BCODの構造的剛直性に着目した環状共役化合物の創成、連結した共役系が創り出すナノ空間の活用、を目的とする。

### 3. 研究の方法

目的に従い、本研究は大きく分けて3つの方法で遂行した。

(1) 先述の通り、ポルフィリンの特徴の1つに、環内部の窒素原子を配位点とした金属錯体形成が挙げられる。多くの場合は、金属イオンを中央部に取り込んだ1:1錯体を形成するが、希土類金属などイオン半径が大きな金属との反応の場合には、二層型/三層型積層錯体が形成されることが知られている。この点に注目し、ベンゾポルフィリン希土類錯体の効率的合成法の確立と構造解析、物性解明に取り組んだ。

(2) BCOD部位がなす二面角が120度程度であることに注目したとき、6個のBCOD骨格を環状に配列したとすると、構造体全体としてはひずみがなく安定に存在すると想定出来る。そのような構造体の構築を目標とし、段階的に組上げて行くときに、協奏的に2箇所の炭素-炭素結合形成が出来るDiels-Alder反応が有効であると考えられる。そのためまず、ポルフィリンのベータ位に組み込んだBCOD骨格に、*s-cis*配座に固定化されたジエン構造を構築する分子の合成、構造決定、続いて種々のジエノフィルとの反応検討を行った。

(3) ポルフィリン二量体同士を連結する架橋部位をキラルな構造にすることで、キラルなナノ空間が創成されるため、現在でも極めて難しい無置換型キラルフラレンの認識に応用出来ると期待出来る。しかしこれまでに確立してきたポルフィリン二量体の合成ルートでは構築が出来ないため、分子設計からスタートし、合成ルートの最適化、構造解析、フラレン類との包摂錯体形成を研究した。

### 4. 研究成果

(1) 1箇所BCOD骨格を組み込んだポルフィリンを用いて希土類錯体構築を試みた。共役拡張されたベンゾポルフィリンは溶解性が低いので、共役拡張と金属錯化を同時に行うことでLa, Eu, Gd, Tb錯体について三層型錯体が選択性良く、いずれも中程度の収率で生成することを明らかとした。La<sup>3+</sup>は非磁性であるため、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいて通常領域に鋭いピークが観測され、一般の有機物と同様の議論が可能である。三層型La錯体は、1層目と3層目が等価で金属フリー体と同様の、鏡面对称性を維持するピークパターンが観測された。単結晶X線回折測定の結果、対称心を持つ半分の構造で構造解析された。(図1)また吸収スペクトルでは、これまでの三層型錯体と同様の傾向が見られた。(図2)

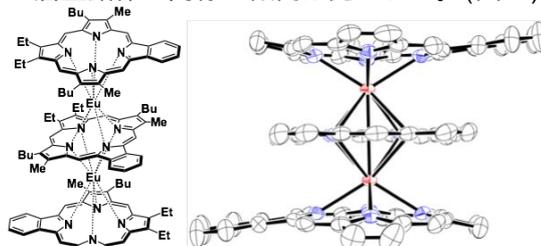


図1 三層型Eu錯体の結晶構造(見やすさのため周辺置換基は省略)

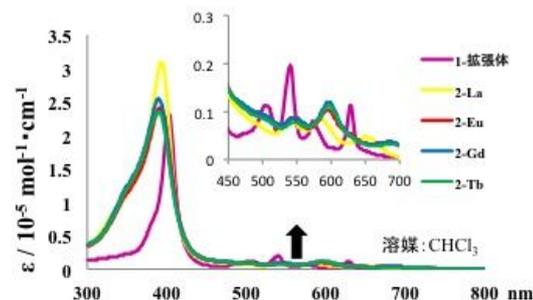


図2 三層型錯体の吸収スペクトル

Tb 錯体の磁化率の温度依存性からは、分子間にはほとんど相互作用が無く、金属イオン上のスピンはほぼ独立に振る舞っているという予想通りの結果が得られた。(図3)

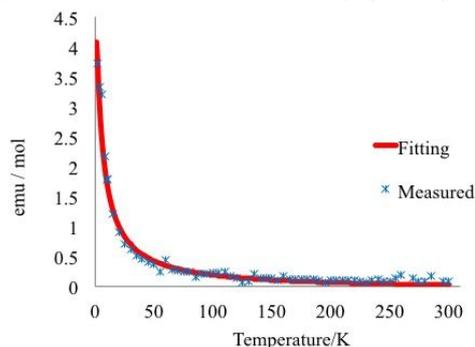


図3 Tb 錯体の磁化率の温度依存性

(2) *s-cis* 配座に固定化されたジエン構造を構築するために前駆体となる BCOD 骨格を介してエステル基を有するポルフィリンの合成に取り掛かり、その構造を明らかとした。

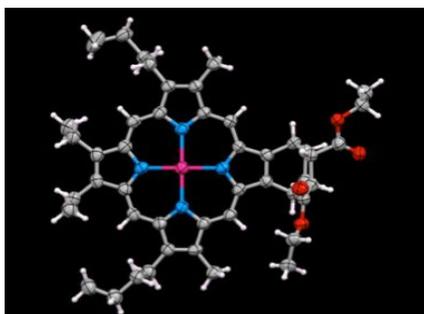
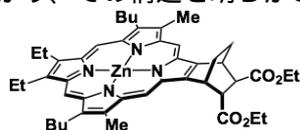


図4 1箇所BCODを有するポルフィリンの結晶構造

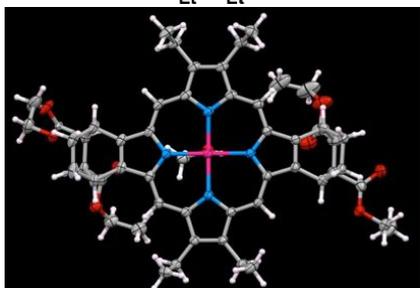
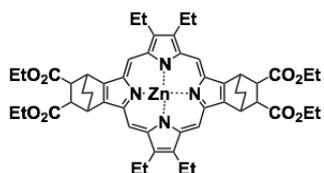


図5 2箇所BCODを有するポルフィリンの結晶構造

このエステル体がジエン構造へと誘導、ジエノフィルと反応するかを確かめるため、マレイミドと反応させたところ、想定通り連結体を得られ、その構造を明らかとした。

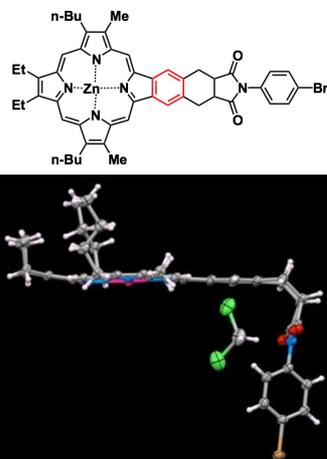


図6 マレイミドとの連結体の結晶構造 (結晶溶媒のジクロロメタン分子も表示)

(3) キラルな架橋部位の合成を検討し、BCOD型([2.2.2]タイプ)、ノルボルナジエン型([2.2.1]タイプ)の2種類の構築に成功した。

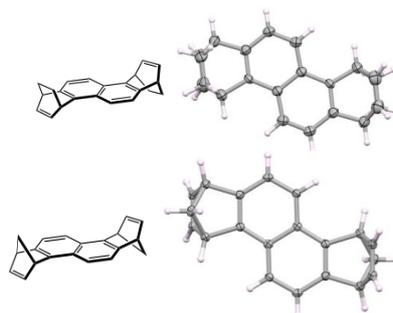


図7 二環性キラル架橋部位の結晶構造 (上:BCOD型、下:ノルボルナジエン型)

BCOD型の架橋部位を用いてピロールを構築、その段階でsyn体とanti体の分離を行った。予め合成しておいたピロール三量体と反応させることで、キラルなナノ空間を有するポルフィリン二量体の構築に成功した。(現時点ではラセミ混合物)

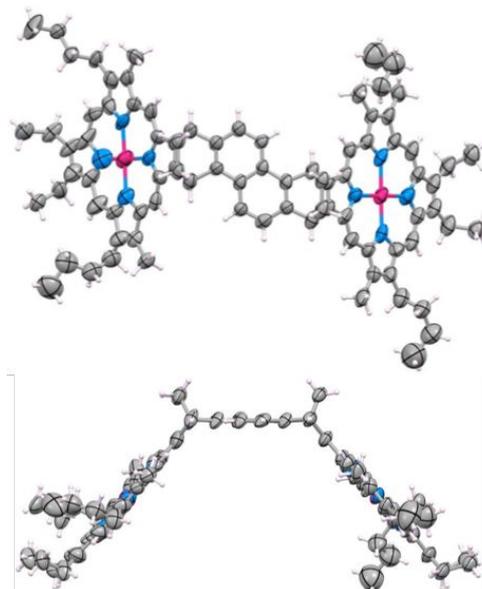


図8 ポルフィリン二量体の結晶構造

このポルフィリン二量体のフラーレン類に対する包摂挙動を検討するために、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ との錯化を試みたところ、1:1の錯体が形成していることが質量分析からも明らかとなり、結晶構造解析によってその構造を確かめた。

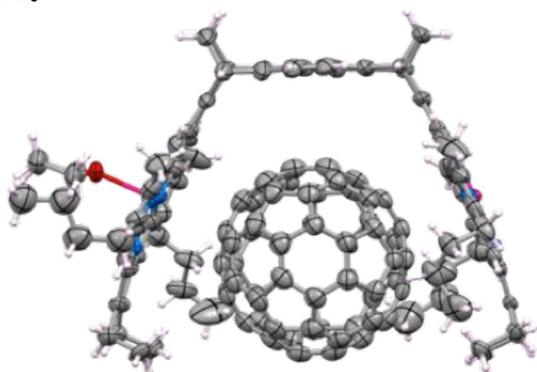


図9  $C_{60}$ との包摂錯体の結晶構造

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計4件)

1. Aya Seike, Kaoru Yamagami, Yoshimasa Kakitani, Miki Kuwajima, Hiroki Uoyama, Shin-ichi Nagaoka, Takahiro Nakae, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima Hidemitsu Uno, Synthesis, structure and properties of ethyl naphth[2,3-f]isoindole-1-carboxylate, RSC Advances, Royal Society of Chemistry, 査読有, 3巻, pp3006-3016, 2013年
2. Daiki Kuzuhara, Yuka Sakakibara, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroko Yamada, Thiatriphyrin(2.1.1): A Core-Modified Contracted Porphyrin, Angew. Chem. Int. Ed., Wiley, 査読有, 52巻, pp3360-3363, 2013年
3. Zhaoli Xue, Daiki Kuzuhara, Shinya Ikeda, Tetsuo Okujima, Shigeki Mori, Hidemitsu Uno, Hiroko Yamada, Synthesis and Characterization of New Platinum(II) and Platinum(IV) Triphyrin Complexes, Inorg. Chem., American Chemical Society, 査読有, 52巻, pp1688-1690, 2013年
4. Mitsunori Nakamura, Hiroyuki Tahara, Kohtarō Takahashi, Toshi Nagata, Hiroki Uoyama, Daiki Kuzuhara, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hiroko Yamada, Hidemitsu Uno, -Fused bis-BODIPY as a candidate for NIR dyes, Org. Biomol. Chem., Royal Society of Chemistry, 査読有, 10巻, pp6840-6849, 2012年

##### [学会発表](計17件)

1. Shigeki Mori, Kuniyoshi Miki, Yuta Watanabe, Takahiro Kondo, Takahiro Nakae, Tetsuo Okujima Hidemitsu Uno 「Synthesis of Layer-stacked Metal Complexes of -Expanded Porphyrins」 『Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7)』 2012年7月1-6日, Jeju ICC (Korea)
2. 三木 邦力、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「メゾアリアル置換型ポルフィリンを用いたサンドイッチ型新奇金属錯体の合成」 『第23回基礎有機化学討論会』 2012年9月19-21日, 京都テルサ(京都府)
3. 渡部 祐大、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「トリプルデッカー型モノベンゾポルフィリン金属錯体の合成と物性」 『2012年日本化学会西日本大会』 2012年11月10-11日, 佐賀大学(佐賀県)
4. 河本 直樹、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「キラルな結合部位を有するポルフィリンの合成検討」 『2012ハロゲン利用ミニシンポジウム(第5回臭素化学懇話会年会)』 2012年11月30日, 岡山大学(岡山県)
5. 芳之内 友子、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「ピシクロ[2.2.2]オクタジエン骨格を分子両端に持つ 共役拡張前駆体ポルフィリンの合成」 『2012ハロゲン利用ミニシンポジウム(第5回臭素化学懇話会年会)』 2012年11月30日, 岡山大学(岡山県)
6. 山本 翔吾、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「二環性骨格を持った新規ポルフィリン二量体の合成」 『日本化学会第93春季年会』 2013年3月22-25日, 立命館大学(滋賀県)
7. 渡部 祐大、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「トリプルデッカー型モノベンゾポルフィリン金属錯体の合成と物性」 『日本化学会第93春季年会』 2013年3月22-25日, 立命館大学(滋賀県)
8. 河本 直樹、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「キラルな連結部位を有するポルフィリン二量体の合成」 『日本化学会第93春季年会』 2013年3月22-25日, 立命館大学(滋賀県)
9. 芳之内 友子、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「ピシクロ[2.2.2]オクタジエン骨格で連結した共役拡張型ポルフィリンオリゴマーの合成検討」 『日本化学会第93春季年会』 2013年3月22-25日, 立命館大学(滋賀県)
10. 河本 直樹、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「キラルなナノ

空間を有するポルフィリン二量体の合成」『第 29 回若手化学者のための化学道場』2013 年 8 月 30-31 日, KKR ホテル広島(広島県)

11. 芳之内 友子、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「Diels-Alder 反応を利用した 位連結ポルフィリンオリゴマーの合成検討」『第 24 回基礎有機化学討論会』2013 年 9 月 5 - 7 日, 学習院大学(東京都)
12. 河本 直樹、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「キラルなナノ空間を有するポルフィリン二量体による包摂錯体の形成」『錯体化学会第 63 回討論会』2013 年 11 月 2 - 4 日, 琉球大学(沖縄県)
13. 芳之内 友子、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「exo-メチレン化を鍵とした 位拡張ポルフィリンの合成検討」『2013 ハロゲン利用ミニシンポジウム(第 6 回臭素化学懇話会年会)』2013 年 11 月 29 日, 愛媛大学(愛媛県)
14. 河本 直樹、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「キラルなナノ空間を有するポルフィリン二量体による包摂錯体の形成」『2013 ハロゲン利用ミニシンポジウム(第 6 回臭素化学懇話会年会)』2013 年 11 月 29 日, 愛媛大学(愛媛県)
15. 森 重樹、河本 直樹、芳之内 友子、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「二環性骨格を有するポルフィリンの合成と物性」『第 4 回分子アーキテクニクス研究会』2014 年 3 月 11 - 12 日, 東京大学(東京都)
16. 河本 直樹、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「キラルなナノ空間を有するポルフィリン二量体とフラレン類との錯形成能の評価」『日本化学会第 94 春季年会』2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知県)
17. 芳之内 友子、森 重樹、中江 隆博、奥島 鉄雄、宇野 英満「Diels-Alder 反応によるポルフィリンベータ位への置換基導入の検討」『日本化学会第 94 春季年会』2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知県)

〔図書〕(計 1 件)

森 重樹、宇野 英満 シーエムシー出版、高次 空間の創発と機能開発、2013、pp73-79

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森 重樹 (MORI Shigeki)

愛媛大学・総合科学研究支援センター・助教

研究者番号：30572028