

平成 30 年 5 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17822

研究課題名(和文)ヘテロールが縮環した新奇ポルフィリノイドの開発

研究課題名(英文)Development of Novel Porphyrinoids with Heterole-fused Structure

研究代表者

東野 智洋(Higashino, Tomohiro)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90711804

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)：本研究では、ヘテロールが縮環した新規なポルフィリノイドの開発を目指し、検討を行った。新規に開発したビスピロロホスホールを用いることで、ホスホール縮環ポルフィリンダイマーの合成に成功した。このポルフィリンダイマーは、ポルフィリンとホスホール両方の性質をあわせ持つ、興味深い分子であることを明らかにした。

また、ジチエノチオフェン骨格を用いたオクタフィリンを開発し、同じ分子構造でも2通りの異なる共役系をとりうることを見出した。さらに、新規に開発したジチエノホスホールが電子アクセプターと電子ドナーの両方の性質を示すことも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We synthesized phosphole-fused porphyrin dimer for the first time as a representative of a new class of porphyrins with a phosphorus atom. This porphyrin dimer possesses excellent electron-accepting character. Then, we synthesized octaphyrins with a dithieno[3,4-b:3',4'-d]thiophene unit as thiophene-fused dithiaoctaphyrin. The octaphyrins revealed cross-conjugated and macrocyclic 36⁻electron networks.

In addition, we synthesized dithieno[3,4-b:3',4'-d]phosphole derivatives as a new type of thiophene-fused phospholes. They exhibit the unique hybrid character of electron-withdrawing phosphole and electron-donating thiophene.

研究分野：有機化学・光化学

キーワード：ポルフィリン ピロール 典型元素 リン チオフェン ホスホール ポルフィリノイド

1. 研究開始当初の背景

π 共役分子は、その π 電子系に由来する光吸収・発光特性や磁性、フォトクロミズムなど、実に様々な性質を発現しうるため、近年ますます注目されるようになってきている。そのため、実際に広範な分野での応用展開が期待できるとして、新たな π 共役骨格の開発を目指した研究が盛んに行われている。特に新たな π 電子系骨格構築の観点において、硫黄やケイ素、リンといった典型元素を π 電子系に組み込むことは、典型元素の構造的・電子的特徴に由来する新たな特性を発現しうることから有望な戦略の1つである。

一方で我々は、オリゴピロールと典型元素を組み合わせた新たな π 共役骨格であるビスピロロヘテロールの合成法を見出していた。しかし、これら一連の化合物の報告例は限られており (TL 1993, 49, 6831, OM 2004, 23, 5622.)、物性も十分明らかになっていないとはいえず、さらなる研究が必要であった。

一方、ポルフィリンは古くからその多様な触媒機能や電気化学的・光化学的特性のために興味を持たれ、様々な分野で盛んに研究が行われており、周辺部の修飾や π 共役系の拡張・縮小、環内部に取り込ませる金属などによって、実に多彩なポルフィリン類縁体が報告されている。これら一連のポルフィリノイドの物性は様々であり、基礎研究にとどまらず触媒やマテリアルサイエンスにおける応用展開も期待されている。これまで、ヘテロール骨格をもつポルフィリン類縁体は主にピロール環をヘテロールに置き換えた、チアポルフィリンやホスファポルフィリンといった核置換ポルフィリンに限られていた。しかし研究開始当初、ヘテロール縮環ポルフィリンが2例合成されており、チエノピロールを骨格に有するポルフィリンが Shen らによって報告され (ACIE 2012, 51, 12801.) また周辺部にチオフェンが縮環したポルフィリンが松尾らによって報告されていた (JACS, 2012, 134, 16540.)。これらのポルフィリンでは、通常のポルフィリンにおける 18π 環状共役系とは異なる共役系の寄与があるとされ、反芳香族性の発現や独特な吸収特性など、興味深い物性が見られている。そこで、我々が開発したビスピロロヘテロールをポルフィリノイドの構成単位として活用すれば、ヘテロールを含むポルフィリノイドとして、ポルフィリン化学の新たな一面を切り拓けるものと期待した。本研究では、ヘテロールとポルフィリノイドを組み合わせた、新奇なポルフィリノイドの開発を行い、その物性を明らかにするとともに色素増感太陽電池など機能性材料としての応用展開を目指すこととした。

2. 研究の目的

本研究では、ビスピロロヘテロールの基礎化学的な物性を系統的に明らかにすることを目指した。光学的・電子的・構造的物性を明らかにし、典型元素による効果について調べ

ることとした。ビスピロロヘテロール合成法を確立し、基礎物性を明らかにすることで、 π 共役機能性材料としてのビスピロロヘテロール骨格がもつポテンシャルを引き出すことを目指した。

さらに、ビスピロロヘテロールを新規なポルフィリノイドの構成単位として活用することを目指した。ヘテロールをポルフィリンの π 共役系に参与しうる形で導入することで、典型的なポルフィリンでは見られない物性の発現を期待した。そこで本研究では、ビスピロロヘテロール骨格を有する新奇なポルフィリノイドを開拓し、その物性の解明を目指した。さらに、異なるヘテロール縮環構造としてジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]チオフェン (β -DTT) やジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホール構造の活用も試みた。 β -DTT 骨格を有する環拡張ポルフィリンを合成することにより、通常の環拡張ポルフィリンとは異なる性質の発現を目指した。

3. 研究の方法

我々が見出したビスピロロヘテロールの合成法を確立し、一連のビスピロロヘテロールの物性を明らかにすることとした。その後、オリゴピロールユニットと組み合わせることにより、ビスピロロヘテロール骨格を有するポルフィリンオリゴマーの開発を目指して研究を行った。さらに、ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]チオフェン (β -DTT) やジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホール構造を用いたポルフィリン・環拡張ポルフィリンの合成検討を行い、得られた化合物の物性を明らかにした。一連の研究で得られた分子について、ヘテロールの種類・ポルフィリノイド骨格による電子的・光化学的物性の違いを明らかにするとともに、金属錯体の合成やさらなる修飾を行うことにより機能性材料としての利用も検討し、柔軟に進めていくこととした。

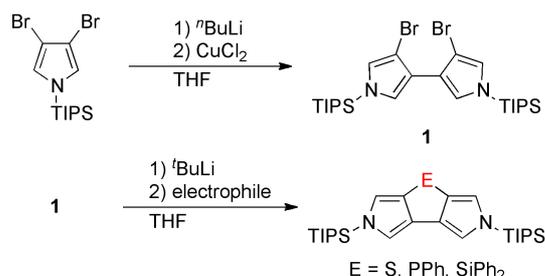
4. 研究成果

(1) ビスピロロヘテロールの合成と物性

3,4-ジプロモピロールに対して *n*-ブチルリチウムを作用させた後、 CuCl_2 を加えることにより 4,4'-ジプロモビピロール **1** を中程度の収率で得た。その後、ビピロール **1** に対して *n*-ブチルリチウムを作用させた後に種々の求電子剤を作用させることで、一連のビスピロロヘテロール骨格を構築することに成功し、硫黄、ケイ素、リンが導入されたビスピロロヘテロールを単離することに成功した (Scheme 1)。特にリン、ケイ素が導入された化合物はこれまでに例がなく、我々が確立した方法により初めて合成が可能になったと言える。

これらのビスピロロヘテロールは、単結晶 X 線構造解析によりその構造決定にも成功しており、ヘテロ[5]ラジアレン骨格を有することを見出した。これは理論計算を行うことで、ラジアレン骨格であることが支持された。ま

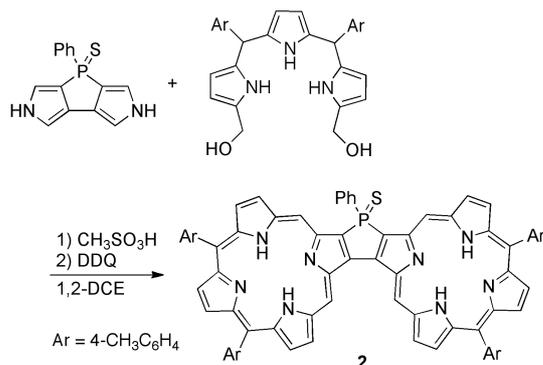
た吸収スペクトル・蛍光スペクトルを測定すると、ヘテロ元素は吸収特性にはあまり影響を与えなかったが、発光特性にはヘテロ元素による顕著な差が現れ、シロールやホスホールのような発光を示すことを見出した。加えて、電気化学特性について検討したところ、その酸化電位は低く、ピロールのように有用な電子ドナーとして活用できるものと期待される。



Scheme 1. Synthesis of bispyrroloheteroles.

(2) ホスホール縮環ポルフィリンダイマーの合成と物性

我々が開発したビスピロロヘテロールのうち、リンを有するビスピロロホスホールとトリピランジカルピノールとの反応を行うことにより、ホスホール縮環ポルフィリンダイマー2の合成検討を行った。反応条件を検討した結果、低収率ではあるものの、目的のポルフィリンダイマー2の単離に成功した (Scheme 2)。これまで、周辺部にホスホールが縮環したポルフィリン化合物の報告例はなく、我々が開発したビスピロロホスホールを活用することで合成が可能になった化合物であるといえる。



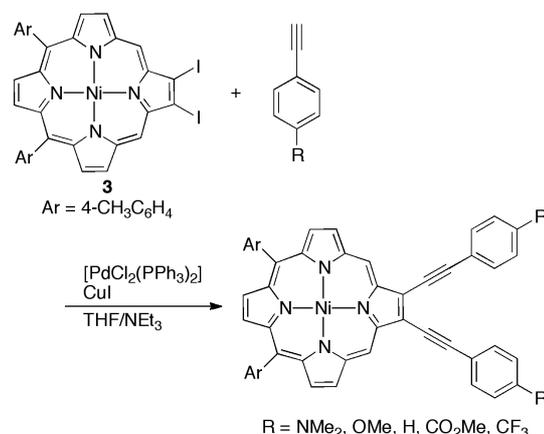
Scheme 2. Synthesis of phosphole-fused porphyrin dimer.

その構造はX線結晶構造解析によって明らかにすることができ、大きな平面構造、さらにはパッキング構造中での効果的な π - π スタッキングが確認された。吸収スペクトルは通常のポルフィリンよりも大きくブロード化、長波長シフトしており、2つのポルフィリンに共役系が広がっていることがわかった。興味深いことに、このポルフィリンダイマーはフラレン誘導体に匹敵する電子受容性を示し、電荷輸送材料として有望であることもわかった。実際に、電荷移動度測定を行うと、

ポルフィリンよりも10倍程度高い最大過渡電荷移動度を示すことを明らかにした。したがって、このポルフィリンダイマー2はポルフィリンに由来する大きな共役系をもち、かつホスホールに由来する高い電子受容性を示す非常に興味深い分子であることがわかった。

(3) メゾフリー- β アルキニルポルフィリンの合成と物性

新たなヘテロール縮環ポルフィリンダイマー合成法の確立に向け、様々なポルフィリン前駆体からの合成検討を行っていたところ、メゾフリー- β ジヨードポルフィリン3を用いた菌頭カップリング反応によりメゾフリー- β アルキニルポルフィリンが得られることを見出した (Scheme 3)。アルキニル基が導入されたピロール環の隣のメゾ位に置換基をもたないことから、ポルフィリン環の歪みが小さくなり、アルキニル基を介して共役系が良好に広がりうることがわかった。また、パッキング構造中ではメゾ位の立体障害が少なくなり、効果的な π - π スタッキングも確認された。したがって、このポルフィリンを活用することによって、電荷輸送材料として有望な新たな π 拡張ポルフィリン誘導体の開発に繋がるものと期待される。

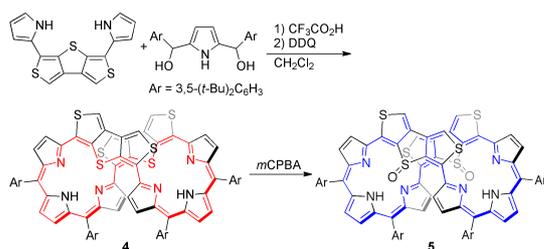


Scheme 3. Synthesis of 2,3-di(arylethynyl)porphyrins.

(4) β -DTT 骨格を有するチオフェン縮環チアオクタフィリンの合成と物性

ピロール8個からなる環拡張ポルフィリンであるオクタフィリンに対して、 β -DTT骨格を導入した化合物の合成検討を行った。ビス(ヒドロキシメチル)ピロールとビス(ピロリル)ジチエノチオフェンを反応させることで目的のオクタフィリン4が得られることを見出した。また、メタクロロ過安息香酸を作用させると、硫黄原子が酸化されたオクタフィリン5が得られた (Scheme 4)。これらのオクタフィリンの吸収スペクトル、発光スペクトルの測定を行ったところ、オクタフィリン4は長波長領域にブロードな吸収をもち、発光を示さなかった。一方オクタフィリン5は

吸収が短波長シフトし、弱い発光を示した。これらのことから、オクタフィリン 4 は環状 36π 共役系を有し、オクタフィリン 5 は交差共役系を有することがわかった。したがって、 β -DTT 骨格を用いることで、異なる共役系を実現できることを明らかにした。



Scheme 4. Synthesis of thioephene-fused thiaoctaphyrins.

(5)ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホールの合成と物性

ホスホールやチオフェンを用いた新規ポルフィリン誘導体を開発するために、ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホールを用いた検討を進めていたところ、アリール基を導入した化合物が興味深い性質を示すことを明らかにした。通常ホスホールはその高い電子受容性のために、電子アクセプターとして働く。実際に、ジメチルアミノフェニル基のような電子供与性置換基を導入すると、電荷移動遷移に由来するブロードな吸収ピークが確認できた。一方で、電子求引性置換基であるニトロフェニル基を導入した際にも、電荷移動遷移に由来するブロードな吸収ピークが現れることを見出した。これは、電子ドナーとしてチオフェンの性質が強く現れていると考えられる。すなわち、ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホール骨格は、ホスホールとしての電子アクセプターの性質と、チオフェンとしての電子ドナーの性質をあわせ持つ、珍しい分子であることを明らかにした (Figure 1)。それぞれの特徴を損なうことなく両立させることにより、新たな有機材料としての応用が広がるものと期待できる。

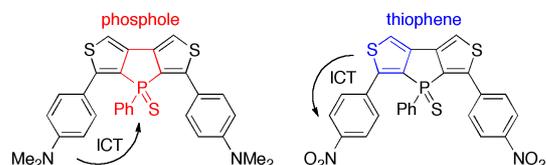


Figure 1. Dithieno[3,4-*b*:3',4'-*d*]phospholes.

ここまで示してきたように、ヘテロール骨格をもつ新たなポルフィリン化合物やホスホールを合成し、その物性を明らかにしてきた。特に、ビスピロロヘテロール、ジチエノチオフェン、ジチエノホスホールといった三環式の骨格は、ホスホールとポルフィリン両方の特徴をあわせ持つ分子が合成できるなど、非常に興味深い骨格であると考えられる。そのため、今後さらにヘテロール骨格を用いた新

規化合物の開発とその物性解明を進めていきたいと考えている。

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 13 件) * 全て査読有

- 1) T. Higashino, Y. Fujimori, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Ito, H. Imahori, “Tropolone as a High-Performance Robust Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9052–9056. (DOI: 10.1002/anie.201502951)
- 2) T. Higashino, H. Imahori, “Hybrid [5] Radialenes with Bispyrroloheteroles: New Electron-Donating Units”, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 13375–13381. (DOI: 10.1002/chem.201501822)
- 3) T. Higashino, Y. Tsuji, Y. Fujimori, K. Sugiura, S. Ito, H. Imahori, “Push-Pull Bacteriochlorin: Panchromatic Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cell”, *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 1395–1397. (DOI: 10.1246/cl.150602)
- 4) T. Higashino, T. Yamada, M. Yamamoto, A. Furube, N. V. Tkachenko, T. Miura, Y. Kobori, R. Jono, K. Yamashita, H. Imahori, “Remarkable Dependence of the Final Charge Separation Efficiency on the Donor-Acceptor Interaction in Photoinduced Electron Transfer”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 629–633. (DOI: 10.1002/anie.201509067)
- 5) T. Higashino, K. Kawamoto, K. Sugiura, Y. Fujimori, Y. Tsuji, K. Kurotobi, S. Ito, H. Imahori, “Effects of Bulky Substituents of Push-Pull Porphyrins on Photovoltaic Properties of Dye-Sensitized Solar Cells”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 15379–15390. (DOI: 10.1021/acsami.6b03806)
- 6) T. Higashino, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Nimura, S. Ito, H. Imahori, “A Push-Pull Porphyrin Dimer with Multiple Electron-Donating Groups for Dye-Sensitized Solar Cells: Excellent Light-Harvesting in Near-Infrared Region”, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 1126–1128. (DOI: 10.1246/cl.160591)
- 7) T. Higashino, T. Yamada, T. Sakurai, S. Seki, H. Imahori, “Fusing Porphyrins and Phospholes: Synthesis and Analysis of a Phosphorus-Containing Porphyrin”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12311–12315. (DOI: 10.1002/anie.201607417)
- 8) T. Higashino, H. Nakatsuji, R. Fukuda, H. Okamoto, H. Imai, T. Matsuda, H. Tochio, M. Shirakawa, N. V. Tkachenko, M. Hashida, T. Murakami, H. Imahori, “Hexaphyrin as a

- Potential Theranostic Dye for Photothermal Therapy and ^{19}F Magnetic Resonance Imaging”, *ChemBioChem* **2017**, *18*, 951–959. (DOI: 10.1002/cbic.201700071)
- 9) T. Higashino, A. Kumagai, H. Imahori, “Thiophene-fused Dithiaoctaphyrins: π -System Switching between Cross-Conjugated and Macrocyclic π -Networks”, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5091–5094. (DOI: 10.1039/c7cc01273j)
 - 10) T. Higashino, Yuta Ohashi, Hiroshi Imahori, “Synthesis of Partially *meso*-Free 2,3-Di(arylethynyl)porphyrins”, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 976–978. (DOI: 10.1246/cl.170350)
 - 11) T. Higashino, Y. Kurumisawa, N. Cai, Y. Fujimori, Y. Tsuji, S. Nimura, D. Packwood, J. Park, H. Imahori, “A Hydroxamic Acid Anchoring Group for Durable Dye-Sensitized Solar Cells Incorporating a Cobalt Redox Shuttle”, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 3347–3351. (DOI: 10.1002/cssc.201701157)
 - 12) T. Higashino, S. Nimura, K. Sugiura, Y. Kurumisawa, Y. Tsuji, H. Imahori, “Photovoltaic Properties and Long-Term Durability of Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Silicon-Based Anchoring Groups”, *ACS Omega* **2017**, *2*, 6958–6967. (DOI: 10.1021/acsomega.7b01290)
 - 13) T. Higashino, K. Ishida, T. Satoh, Y. Matano, H. Imahori, “Phosphole-Thiophene Hybrid: A Dual Role of Dithieno[3,4-*b*:3',4'-*d*]phosphole as Electron Acceptor and Electron Donor”, *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83*, 3397–3402. (DOI: 10.1021/acs.joc.8b00030)
- 〔学会発表〕(計 19 件)
- 1) 東野智洋・藤森大和・杉浦顕一・辻幸大・伊藤省吾・今堀博、「トリポロンを有する新規ポルフィリン色素を用いた色素増感太陽電池の性能評価と耐久性の検討」, 2015 年光化学討論会、大阪市立大学杉本キャンパス(大阪) 平成 27 年 9 月 9–11 日
 - 2) 辻幸大・東野智洋・今堀博、「新規プッシュプル型バクテリオクロリンの合成と色素増感太陽電池への応用」, 2015 年光化学討論会、大阪市立大学杉本キャンパス(大阪) 平成 27 年 9 月 9–11 日
 - 3) 東野智洋・山田智紀・山本雅納・今堀博、「ドナー–アクセプター間相互作用が光誘起電荷分離効率に与える影響の解明」, 日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(京都) 平成 28 年 3 月 24–27 日
 - 4) 東野智洋・今堀博、「ハイブリッド[5]ラジアル骨格を有するビスピロロヘテロールの合成」, 日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(京都) 平成 28 年 3 月 24–27 日
 - 5) T. Higashino, Y. Fujimori, K. Sugiura, Y. Tsuji, H. Imahori, “Novel Push-Pull Porphyrin with Tropolone as a High-Performance Robust Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells”, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, Osaka (Japan), April 3–8, 2016.
 - 6) 東野智洋・山田智紀・今堀博、「ホスホール縮環ポルフィリンダイマーの合成と物性」, 第 27 回基礎有機化学討論会、広島国際会議場(広島) 平成 28 年 9 月 1–3 日
 - 7) 東野智洋・河本恭介・杉浦顕一・藤森大和・辻幸大・黒飛敬・今堀博、「プッシュプル型ポルフィリンにおけるかさ高い置換基が色素増感太陽電池特性に及ぼす効果の解明」, 2016 年光化学討論会、東京大学駒場第一キャンパス(東京) 平成 28 年 9 月 6–8 日
 - 8) 東野智洋・杉浦顕一・辻幸大・二村晋平・今堀博、「複数の電子供与性置換基を有するプッシュプル型ポルフィリンダイマーの合成と色素増感太陽電池への応用」, 日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 平成 29 年 3 月 16–19 日
 - 9) 辻幸大・東野智洋・藤森大和・杉浦顕一・今堀博、「新規プッシュプル型バクテリオクロリンの合成と色素増感太陽電池への応用」, 日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 平成 29 年 3 月 16–19 日
 - 10) 二村晋平・東野智洋・今堀博、「トリエトキシシリル基を吸着基とするポルフィリン色素の合成および色素増感太陽電池性能」, 日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 平成 29 年 3 月 16–19 日
 - 11) 熊谷篤・東野智洋・今堀博、「チオフェン縮環ジチアオクタフィリンの合成と物性」, 日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 平成 29 年 3 月 16–19 日
 - 12) 榎澤佑真・東野智洋・今堀博、「ヒドロキサム酸基を有する新規ポルフィリン色素の合成と色素増感太陽電池性能」, 日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 平成 29 年 3 月 16–19 日
 - 13) 熊谷篤・東野智洋・今堀博、「チオフェン縮環ジチアオクタフィリンの酸化による共役系のスイッチングと光学特性の変化」, 2017 年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス(仙台) 平成 29 年 9 月 4–6 日
 - 14) 二村晋平・東野智洋・今堀博、「高耐久性トリエトキシシリル吸着基を導入した新

規プッシュ-プル型ポルフィリンの合成と太陽電池特性」, 2017 年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス(仙台) 平成 29 年 9 月 4-6 日

- 15) 棚澤佑真・東野智洋・今堀博、「高耐久性ヒドロキサム酸吸着基を有する新規ポルフィリン色素の合成と色素増感太陽電池性能」, 2017 年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス(仙台) 平成 29 年 9 月 4-6 日
- 16) 石田圭一・東野智洋・今堀博、「アクセプターおよびドナーの両性質を有するジチエノホスホールの合成」, 日本化学会第 98 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス(船橋) 平成 30 年 3 月 20-23 日
- 17) 西村一晟・東野智洋・今堀博、「ホスホール架橋ポルフィリンダイマーの合成と物性」, 日本化学会第 98 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス(船橋) 平成 30 年 3 月 20-23 日
- 18) T. Higashino, A. Kumagai, H. Imahori, “Synthesis of Thiophene-fused Thiahexaphyrin and Its Moebius Aromaticity”, 日本化学会第 98 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス(船橋) 平成 30 年 3 月 20-23 日
- 19) 東野智洋, “Development of Porphyrinoids with Radialene-type Heteroles”, Reaxys Prize Club シンポジウム in Japan 2018, 日本大学理工学部船橋キャンパス(船橋) 平成 30 年 3 月 22 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東野 智洋 (HIGASHINO, Tomohiro)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：9 0 7 1 1 8 0 4