

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17950

研究課題名(和文) 曲がったポルフィリン類縁体の合成と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis and Characterization of Bent Porphyrins

研究代表者

葛原 大軌 (KUZUHARA, Daiki)

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号：00583717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：o-ジピロロリルベンゼンとベンズアルデヒド誘導体から湾曲構造を有するポルフィリン(2.1.2.1)の合成に成功した。ポルフィリン(2.1.2.1)は、折れ曲がった構造を持ち、内部に配位する金属イオンの種類によってその曲率が変化することを明らかにした。また、湾曲構造を用いて、2種類の環状ポルフィリン(2.1.2.1)三量体の合成に成功した。特にベンゼン架橋ポルフィリン(2.1.2.1)三量体はフラーレンと1:2の超分子構造を形成することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have established the method of synthesis of porphyrins(2.1.2.1) from 1, 2-di(pyrro-2-yl)benzene and benzaldehydes under condensation reaction. X-ray crystallography reveals that porphyrins(2.1.2.1) form highly saddle-shaped bent structures. In addition, porphyrins(2.1.2.1) can be converted to various metal complexes as well as pristine porphyrin. Bent structure of porphyrin(2.1.2.1) is a suitable platform for construction of cyclic structures. We have synthesized two type of porphyrin(2.1.2.1)-based cyclic trimers. In particular, cyclic porphyrins(2.1.2.1) trimer that is connected by benzene linkages can capture the two fullerenes in its cavity.

研究分野：材料科学

キーワード：有機化学 ポルフィリン 湾曲構造 超分子

1. 研究開始当初の背景

Graphene や acene 類の一つである pentacene に代表される π 共役系化合物は sp^2 炭素から構成され、通常高い平面性を有する。高い平面性によって、 π - π スタッキングなどによる強固な分子間相互作用を示すため、トランジスタに代表される有機エレクトロニクス材料への応用が期待されている。一方、有機合成技術の発展に伴って、これまで合成が困難であった π 曲面を有する化合物が合成可能となり活発に研究が行われている。 π 曲面分子は曲面の内側と外側で異なる電子物性を示し、通常の平面性分子とは異なった電子物性を示すことが知られている。特に fullerene や carbon-nanotube は π 曲面を有する代表的な化合物であり、有機エレクトロニクスや生化学分野など幅広い分野で研究が行われている。また伊丹、Jasti、山子らによって報告された cyclo-paraphenylene 類も π 曲面分子であり、電子物性の分子サイズ依存性や fullerene との超分子を形成など π 曲面分子特有の興味深い特性を報告している。しかし、依然として曲面分子の合成法は限られており、新しい構造を持つ曲面分子及び合成法の確立が求められている。

これまでに、porphyrin の構造異性体である porphycene や環縮小 porphyrin である [14]triphyrin(2.1.1) に注目し、研究を行ってきた。その研究過程において、簡便に合成が可能な *o*-dipyrrolylbenzene (*o*DPB)誘導体が、 π 共役 porphyrin や pyrrole 含有芳香環の合成に有効な合成中間体であることに着目した。酸触媒存在下、*o*DBP とアルデヒドから [20] porphyrin (2.1.2.1) の合成が可能であることを見出し、この [20]porphyrin (2.1.2.1) は単結晶 X 線構造解析から立体障害の大きな benzene 環の 1,2 位で dipyrin が連結しているため湾曲した V 字型構造を示すことを明らかにした。また *o*DPB から 1 ステップで合成でき、[20] porphyrin (2.1.2.1) のベンゼン環部位や dipyrin 上のアリール基への様々な官能基を導入により、電子物性を自在にコントロール可能である。環内部の 4 個の窒素原子は porphyrin 同様に金属錯体を合成可能である。そのため [20] porphyrin (2.1.2.1) は porphyrin の性質と π 曲面分子の性質を併せ持つ化合物であると言える。そこで [20] porphyrin (2.1.2.1) の合成法の適応範囲の拡大と構造評価及び機能開拓を目指して研究を展開した。

2. 研究の目的

本研究では、*o*DBP とアルデヒド誘導体を用いた [20] porphyrin (2.1.2.1) の合成法確立と適応範囲の拡張を目指した。*o*DBP のベンゼン環部位は naphthalene や thiophene などの多環式芳香環やヘテロ環へと置換可能である。そしてベンゼン環以外の芳香環が縮環した [20] porphyrin (2.1.2.1) を合成し、X 線単結晶構造解析を用いて分子の 3 次元構造を明らかにすることを試みた。さらに [20] porphyrin

(2.1.2.1) は、特有の湾曲構造を有し、fullerene などの曲面を有する分子と超分子構造を形成することが予想される。そこで [20] porphyrin (2.1.2.1) の湾曲構造を活用して大環状化合物を合成し、ホスト分子としての可能性を調査する。

3. 研究の方法

本研究では上記の目的を達成するために主に次の 2 点について研究を行った。

I) *o*DPB 誘導体とベンズアルデヒド誘導体を用いた [20] porphyrin (2.1.2.1) の合成法の確立と物性評価

II) [20] porphyrin (2.1.2.1) の湾曲構造を活かした、大環状化合物の合成とフラーレンとの超分子構造形成

4. 研究成果

I) [20] porphyrin (2.1.2.1) の合成法の確立

市販化合物から簡便に合成および誘導体化が可能な *o*DPB 誘導体を用いて、酸触媒存在下ベンズアルデヒドと環化および酸化させることでポルフィリン(2.1.2.1) **1a** を比較的良好な収率で得ることに成功した。この反応は、電子供与基や電子球引基を持つベンズアルデヒド誘導体の他、チオフェンやピロール等のヘテロ環、エチニル基など幅広い置換基を導入可能な一般性の高い合成法であることを明らかにした。(Figure 1) さらに、1,2-ジピロリルベンゼンのベンゼン環をチオフェン環に置き換えることにも成功し、様々な芳香環を導入出来る可能性を見出した。

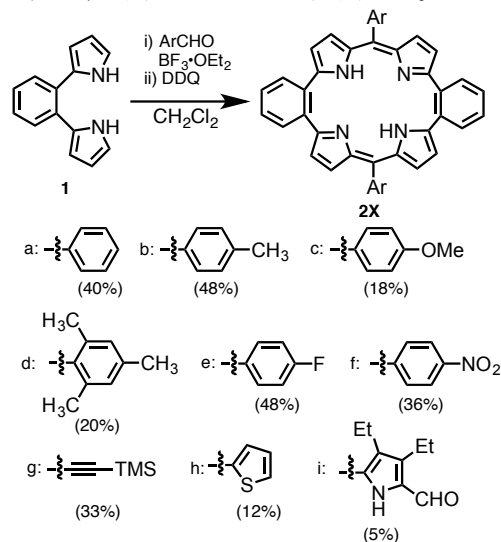
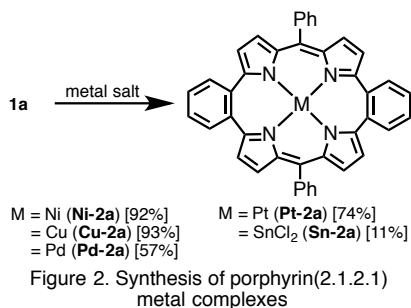


Figure 1. Synthesis of porphyrins(2.1.2.1)

また、ポルフィリン(2.1.2.1)は一般的なポルフィリンと同様の配位子構造を持つため、様々な金属錯体へと誘導することにも試みた。ニッケル、銅(II)、パラジウム、白金、スズ(IV)、レニウム(I)錯体の合成に成功した。(Figure 2)。



合成した、porphyrin (2.1.2.1)の構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。porphyrin (2.1.2.1)は、架橋 *o*-フェニレン部位の立体障害によって大きく歪んだ構造を示した。また、配位する金属の大きさや配位構造によって曲率が変化した。そのため、中心部の金属によってポルフィリン(2.1.2.1)の湾曲構造を制御出来る可能性を見出した。(Figure 3)

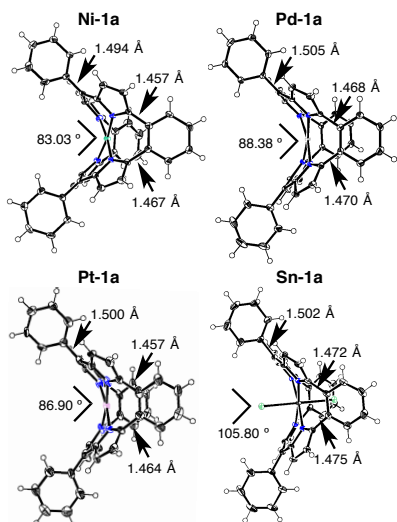


Figure 3. Crystal structures of porphyrin(2.1.2.1) metal complexes

II) 大環状化合物の合成とフラレーンとの超分子構造形成

Porphyrin (2.1.2.1)は、湾曲構造を有しているため、大環状化合物の単位ユニットとしての活用を試みた。Porphyrin (2.1.2.1)は、メソ位の置換基および架橋 *o*-フェニレン部位が外側に張り出しているため、この2つの部位を活用して大環状化合物の合成を行った。(Figure 4)

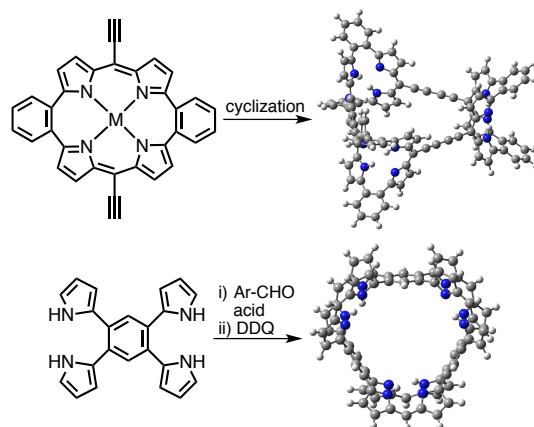


Figure 4. Synthesis of cyclic porphyrins(2.1.2.1)

a) メソ位連結大環状化合物の合成

メソ位連結大環状化合物を合成するために、ジ(トリメチルシリルエチニル)porphyrin (2.1.2.1) 2 を合成した。さらに、溶解性を確保するためにジイミド基を導入した。TMS 基を脱保護後、Glaser 反応条件下、環化させることで、環状三量体 **TriPor**、四量体 **TetPor** の合成に成功した。(Figure 5)

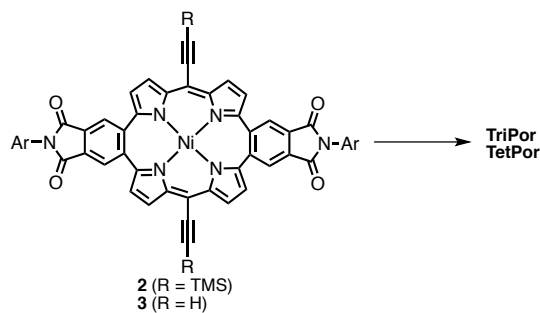


Figure 5. Synthesis of cyclic porphyrins(2.1.2.1)

環状三量体の **TriPor** の単結晶構造を Figure 6 示す。3つの porphyrin (2.1.2.1)が3つのブタジーンによって連結された構造であることを明らかにした。

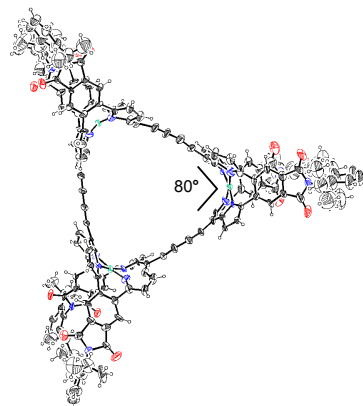


Figure 6. Crystal structure of **TriPor**

環状三量体の **TriPor** とフラレーンによる、錯形成反応を、紫外可視吸収スペクトルを用いて評価を行った。しかし、フラレーンの添加による吸収スペクトル変化は観測されず、環状三量体の **TriPor** とフラレーン間に相互

作用がないことが明らかとなった。これは、環状三量体の **TriPor** の空孔サイズが、フラレンよりも小さいことが原因だと考えられる。

b) ベンゼン架橋大環状化合物の合成

Porphyrin (2.1.2.1)をベンゼン部位で架橋させるために、1,2,4,5-tetra(pyrro-2-ly)benzene(TPB)を合成した。TPB とベンズアルデヒド誘導体を酸触媒存在下環化させ、酢酸ニッケルと反応させることで、環状三量体 **PNB** の合成に成功した。(Figure 7)

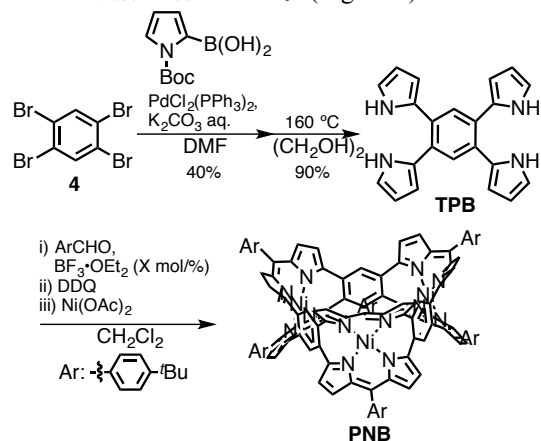


Figure 7. Synthesis of **PNB**

単結晶構造解析の結果から、環状三量体 **PNB** はベンゼン部位で架橋された環状構造を有していることを明らかにした。(Figure 8)

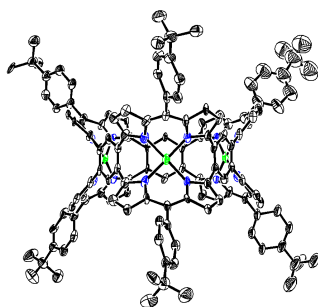


Figure 8. Crystal structure of **PNB**

さらに、フラレンとの錯形成反応を、紫外可視吸収スペクトルを用いて評価すると、吸収スペクトルの長波長シフトが観測された。また、Job's プロットから環状三量体 **PNB** に対してフラレンが 2 個、錯形成していることを明らかにした。

以上の結果から、porphyrin (2.1.2.1)の合成法の確立に成功した。また、porphyrin (2.1.2.1)骨格を利用して 2 種類の環状三量体の合成に成功した。

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 6 件)

(1) D. Kuzuhara, S. Kawatsu, W. Furukawa, H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada, Synthesis of

[14]Oxatriphyrins(2.1.1) and Their Transformation into Ethane-bridged Oxatriphyrins by Boron Complexation, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2122-2129. DOI: 10.1002/ejoc.201800309, 査読有.

(2) D. Kuzuhara, M. Sakaguchi, W. Furukawa, T. Okabe, N. Aratani, H. Yamada, Synthesis, Characterization and Protonation Behavior of Quinoxaline-Fused Porphycenes, *Molecules* **2017**, 22, 908. DOI:10.3390/molecules22060908, 査読有.

(3) T. Okabe, D. Kuzuhara, M. Suzuki, N. Aratani, H. Yamada, Porphycene dimer-based non-fullerene acceptor for organic solar cell, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2016**, 20, 1350-1360. DOI: org/10.1142/S1088424616501108. 査読有.

(4) S. Xue, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, Synthesis and Characterization of an Iridium Triphyrin Complex, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10106-10109. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01841. 査読有

(5) Y. Tamura, D. Kuzuhara, M. Suzuki, h. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada, Fullerene-linked tetrabenzoporphyrins for solution processed organic photovoltaics: flexible vs. rigid linkers, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 15333-15342. DOI: 10.1039/c6ta06599f. 査読有り.

(6) D. Kuzuhara, Wataru Furukawa, Aya Kitashiro, Naoki Aratani, Hiroko Yamada, Synthesis and Metalation of Doubly o-Phenylene-Bridged Cyclic Bis(dipyrrin)s with Highly Bent Skeleton of Dibenzoporphyrin(2.1.2.1), *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10671-10678. DOI: 10.1002/chem.201601083. 査読有.

[学会発表] (計 15 件)

(1) 葛原 大軌・薛 松林・荒谷 直樹・山田 容子, ヘキサフィリン(2.1.2.1.2.1)金属錯体の合成, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20-23 日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋市), 口頭発表

(2) S. Xue, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, Synthesis of Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20-23 日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋市), 口頭発表

(3) 葛原 大軌, ポルフィリン誘導体を用いた機能性材料の開発, 第 1 回 産総研化学研究シンポジウム, 2017 年 11 月 2 日, 産業技術総合研究所 (茨城県つくば市), 口頭発表

(4) 葛原 大軌, ポルフィリン誘導体の合成とデバイス応用, 化学系学協会東北大会, 2017 年 9 月 16-17 日, 岩手大学 (岩手県盛岡市), 口頭発表

(5) S. Xue, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, Synthesis of [30]Hexaphyrins (2.1.2.1.2.1) with Different Conformations on Ethylene Bridges,

ISNA 2017, 2017年7月23日-28日, New York, USA, ポスター発表

(6) D. Kuzuhara, S. Xue, W. Furukawa, N. Aratani, N. Yoshimoto, H. Yamada, Synthesis of Bent and Distorted Expanded Porphyrins, ECS Meeting, 2017年6月28日-7月1日, New Orleans, USA, 口頭発表

(7) 古川 渉・葛原 大軌・荒谷 直樹・山田 容子, 湾曲したポルフィリン(2.1.2.1)を用いた大環状化合物の合成, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16-19日, 慶應義塾大学(神奈川県横浜市), ポスター発表

(8) 葛原 大軌・薛 松林・古川 渉・荒谷 直樹・吉本 則之・山田 容子, エチレン架橋拡張ポルフィリン類の合成, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16-19日, 慶應義塾大学(神奈川県横浜市), 口頭発表

(9) 葛原 大軌・薛 松林・荒谷 直樹・山田 容子, ジフェニル-ジピロリルエテンを用いた π 共役拡張ポルフィリンの合成, 第10回 π 電子系シンポジウム, 2016年12月16-17日, あうる京北(京都府京都市), ポスター発表

(10) S. Xue, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, Synthesis and Metalation of Highly Bent Skeletons of Hexaphyrin(2.1.2.1.2.1) and Porphyrin(2.1.2.1). 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月1-3日, 広島国際会議場(広島県広島市), ポスター発表.

(11) H. Yamada, D. Kuzuhara, S. Kawatsu, S. Xue, N. Aratani, Synthesis of Oxatriphyrin(2.1.1) and its Boron Complex, ICPP-9, 2016年7月3-8日, 中華人民共和国江蘇省南京市, ポスター発表

(12) D. Kuzuhara, T. Okabe, M. Sakaguchi, N. Aratani, H. Yamada, Functionalized Porphycenes for Organic Electronics, ICPP-9, 2016年7月3-8日, 中華人民共和国江蘇省南京市, ポスター発表

(13) Y. Tamura, D. Kuzuhara, M. Suzuki, H. Yamada, Fullerene Linked Benzoporphyrins for Solution-Processed Organic Photovoltaic Material, ICPP-9, 2016年7月3-8日, 中華人民共和国江蘇省南京市, ポスター発表

(14) T. Okabe, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, Synthesis of Non-planar Porphycene Dimers for New n-type Organic Semiconductors, ICPP-9, 2016年7月3-8日, 中華人民共和国江蘇省南京市, ポスター発表

(15) D. Kuzuhara, W. Furukawa, N. Aratani, H. Yamada, Dibenzo porphyrin(2.1.2.1): Highly Bent *o*-Phenylene Bridged Bisdipyrin, ICPP-9, 2016年7月3-8日, 中華人民共和国江蘇省南京市, ポスター発表

6. 研究組織

(1) 研究代表者

葛原 大軌 (KUZUHARA, Daiki)

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号: 00583717