

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05626

研究課題名(和文) 環状ポルフィリン多量体の合成と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis of cyclic porphyrin oligomers

研究代表者

葛原 大軌 (Kuzuhara, Daiki)

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：00583717

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)：フラレーン(C60)やカーボンナノチューブに代表される、曲面を持つ分子は、曲面の内側と外側で異なる電子物性を示すなど、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展開されている。本研究では、新たな曲面を持つ分子として様々な架橋構造をもつ環状ポルフィリン(2.1.2.1)多量体の合成法の確立を試みた。その結果、ジピロリルマレイミドが環状ポルフィリン(2.1.2.1)多量体の合成に有用であることおよび金属との自己集合体形成可能なピリジル基が置換したポルフィリン(2.1.2.1)の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機能性材料の性質は分子構造と密接に関連していることが知られている。その中でも、曲面を持つ化合物は、平面型の分子とは異なった物性を示すため注目されている。本研究で着目したポルフィリン(2.1.2.1)は、ポルフィリンの広い共役面とV字型構造を併せ持つ特異な構造であり、環状構造を構築するためのビルディングブロックとしてやホスト分子としても有用であることを明らかにした。これらの結果は、今後曲面化合物をセンシング材料や有機エレクトロニクス分野に応用するために大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Molecules with bowl shaped  $\pi$ -surfaces have been interested in a wide range of research fields, including organic electronics and biochemistry, because they exhibit different electronic properties on the inside and outside of the  $\pi$ -surface. In this study, we have developed a method for the synthesis of cyclic porphyrin (2.1.2.1) oligomers with various crosslinked structures. We found that dipyrrolylmaleimide is a useful starting material for the synthesis of cyclic porphyrin (2.1.2.1) oligomer. In addition, we succeeded in synthesizing pyridyl substituted porphyrin (2.1.2.1), which can form self-assemblies with metal ions.

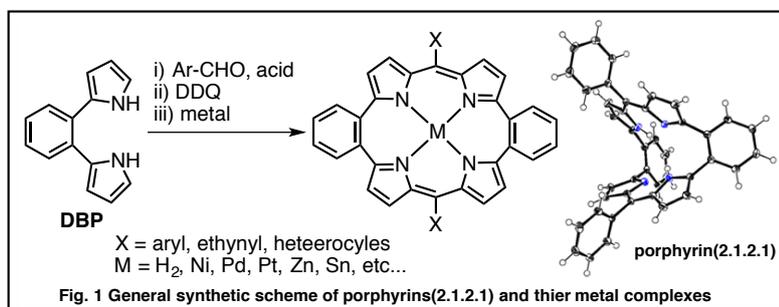
研究分野：有機材料化学

キーワード：ポルフィリン 湾曲構造 金属錯体 環状化合物 包摂錯体

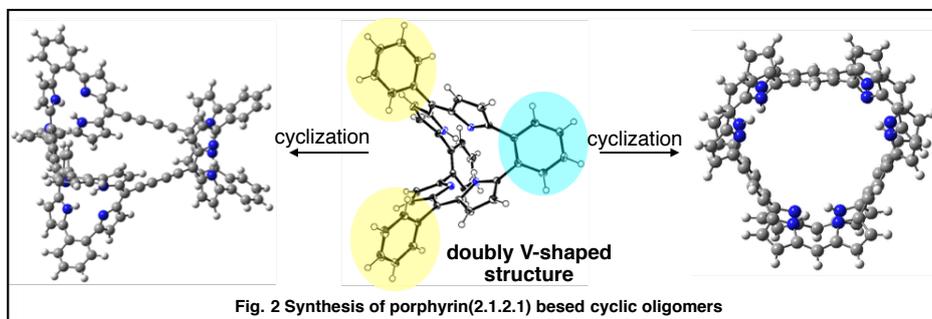
## 1. 研究開始当初の背景

アセン、ポルフィリンに代表される  $\pi$  共役系化合物は、 $sp^2$  炭素から構成され高い平面性を有する。そのため、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングなどの強固な分子間相互作用を示すため、有機薄膜トランジスタ(OTFT)や有機太陽電池(OSC)などへの応用が期待され、活発に研究が行われてきた。一方、有機合成技術の発展に伴い、合成が困難であった  $\pi$  曲面を有する化合物が、近年盛んに報告されている。 $\pi$  曲面を持つ分子は  $\pi$  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。特にフラレン( $C_{60}$ )やカーボンナノチューブは  $\pi$  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展開されている。また近年ではシクロパラフェニレン(CPP)やカーボンナノベルトなどの新しい環状の  $\pi$  曲面分子が相次いで報告され、電子物性の分子サイズ依存性や  $C_{60}$  との超分子形成など  $\pi$  曲面分子特有の興味深い特性が報告されている。しかし、依然として曲面や環状構造を持つ分子の合成法は限られており、新しい合成法の確立が求められている。

一方、ポルフィリンはクロロフィルやヘムなどの生体分子の基本骨格であり、機能的色素として活発に研究が展開されてきた。しかし、ポルフィリンは平面性が高く環状構造の合



成は困難であったが、配位結合、テンプレート合成法、クロスカップリング反応を利用することで環状化合物の合成が達成されている。さらに、ポルフィリンの優れた光学・電子特性や広い  $\pi$  共役系を活用した、光合成モデルや超分子構造が報告されている。一方、申請者は1,2-ジピロリルベンゼン(DBP)とベンズアルデヒド誘導体からポルフィリン(2.1.2.1)の合成に成功し、単結晶X線構造解析から  $\pi$  屈曲面が分子の両側に2つ存在するダブルV字型構造を持つことを報告した(Fig. 1)。さらに、この2つの屈曲面は環状構造のコーナーユニットとして利用可能であり、2種類の環状ポルフィリン(2.1.2.1)多量体へと誘導することに成功した(Fig. 2)。そのため、ポルフィリン(2.1.2.1)は簡便かつ短い合成ステップで環状構造を構築するための有用なビルディングブロックである。



## 2. 研究の目的

本研究では様々な架橋構造をもつ環状ポルフィリン(2.1.2.1)多量体の合成法の確立を目指した。そのために、環状の基礎となるポルフィリン(2.1.2.1)の合成法の改良および基質適用範囲の

探索を行った。さらに、共有結合だけではなく、配位結合を用いた自己集合によってポルフィリン(2.1.2.1)含有 3D 分子カプセルの合成を試みた。またポルフィリン(2.1.2.1)は、ポルフィリンの広い $\pi$ 共役面と V 字型構造を併せ持つ特異な構造であり、ホスト分子としても有用である。今後のセンシング材料や有機エレクトロニクス分野へと応用する足がかりとするために、C<sub>60</sub>などのゲスト分子と組み合わせた超分子構造の合成にもチャレンジすることが本研究の目的であった。

### 3. 研究の方法

様々な架橋構造をもつ環状ポルフィリン(2.1.2.1)多量体の合成法を確立するために、以下の研究を主に行った。

#### (1) ポルフィリン(2.1.2.1)の合成法の改良および基質適用範囲の探索

一般的にポルフィリンなどの電子豊富な化合物を連結すると酸化準位が上昇し、大気中で不安定化されることが知られている。そのため、環状ポルフィリン(2.1.2.1)多量体を合成するために、電子求引性置換基であるマレイミドやフタルイミドを主骨格とした原料を用いてポルフィリン(2.1.2.1)の合成を試みた。

#### (2) 配位結合を用いた自己集合化のための *meso*-ピリジルポルフィリン(2.1.2.1)の合成と錯体化条件の検討

ピリジル基と金属イオンを組み合わせ、各ユニットを自己集合させることで、分子カプセルのような三次元構造体の合成が可能である。そこで、*meso* 位にピリジル基を有するポルフィリン(2.1.2.1)を合成を行った。さらに、パラジウムなどの金属イオンと組み合わせることで三次元構造をもつ分子カプセルの合成を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) ポルフィリン(2.1.2.1)の合成法の改良および基質適用範囲の探索

まず原料であるジピロリルフタルイミドおよびジピロリルマレイミドを Boc-ピロールボロン酸を用いてカップリング反応によって合成した。まず、ジピロリルフタルイミドと種々のアルデヒドもしくはアセトンと反応させたところ、ポルフィリン(2.1.2.1)およびカリックスピロールの合成に成功した。一方、ジピロリルマレイミドを用いてポルフィリン合成を行ったところ、目的のポルフィリン(2.1.2.1)を合成することができなかった。しかしこの反応の副生成物としてピロールが一部酸化された新規発光材料を得ることに成功した。したがって、環状ポルフィリン(2.1.2.1)多量体を合成するためにはジピロリルフタルイミドが有効であることを明らかにした。

#### (2) 配位結合を用いた自己集合化のための *meso*-ピリジルポルフィリン(2.1.2.1)の合成と錯体化条件の検討

ピリジル基は様々な金属イオンと錯体を形成するため、配位結合を用いて自己集合化させるためには重要な置換基である。そこで、ポルフィリン(2.1.2.1)の *meso* 位にピリジル基が置換した化合物の合成を行った。ジピロリルベンゼンと 3-ピリジんカルボキシアルデヒドを反応させたところ、*meso*-ピリジルポルフィリン(2.1.2.1)の合成に成功した。さらに、*meso*-ピリジルポルフィリン(2.1.2.1)とパラジウムイオンを反応させたところ、単結晶を得ることは未だできていないため正確な分子構造を明らかにできてはいないが、自己集合体が形成されたことが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Daiki Kuzuhara, Wataru Furukawa, Naoki Aratani, Hiroko Yamada	4. 巻 24
2. 論文標題 Cyclic butadiyne-linked porphyrin(2.1.2.1) oligomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 489-497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619501931	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 Duyen K. Tran, Nagesh B. Kolhe, Ye-jin Hwang, Daiki Kuzuhara, Tomoyuki Koganezawa, Samson A. Jenekhe*	4. 巻 12
2. 論文標題 Effects of a Fluorinated Donor Polymer on the Morphology, Photophysics, and Performance of All-Polymer Solar Cells Based on Naphthalene Diimide Arylene Copolymer Acceptors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 16490-16502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c01382	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 該当する
1. 著者名 S. B. Dkhil, P. Perkhun, C. Luo, D. Muller, R. Alkarsifi, E. Barulina, Y. A. Avalos-Quiroz, O. Margeat, S. T. Dubas, T. Koganezawa, D. Kuzuhara, N. Yoshimoto, C. Caddeo, A. Mattoni, B. Zimmermann, U. Wurfel, M. Pfannmoller, S. Bals, J. Ackermann, C. Videlot-Ackermann	4. 巻 12
2. 論文標題 Direct correlation of nanoscale morphology and device performance to study photocurrent generation in donor enriched phases of polymer solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 28404-28415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c05884	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 該当する
1. 著者名 Xiaomei Ding, Duyen K. Tran, Daiki Kuzuhara, Tomoyuki Koganezawa, and Samson A. Jenekhe	4. 巻 3
2. 論文標題 Comparative Study of Selenophene- and Thiophene-Containing n-Type Semiconducting Polymers for High Performance All-Polymer Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 49-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00772	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 該当する

1. 著者名 Songlin Xue, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani, Hiroko Yamada	4. 巻 21
2. 論文標題 Vinylene-Bridged Cyclic Dipyrin and BODIPY Trimers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 8041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms21218041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hiroaki Ohara, Shunsuke Yamamoto, Daiki Kuzuhara, Tomoyuki Koganezawa, Hidetoshi Oikawa, and Masaya Mitsuishi	4. 巻 12
2. 論文標題 Layer-by-Layer Growth Control of Metal Organic Framework Thin Films Assembled on Polymer Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 50784-50792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c13016	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 Xue Songlin, Kuzuhara Daiki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 21
2. 論文標題 Synthesis of a Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt and Its Ability To Bind Fullerene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2069 ~ 2072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b00329	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 Kolhe Nagesh B., Tran Duyen K., Lee Hyunjong, Kuzuhara Daiki, Yoshimoto Noriyuki, Koganezawa Tomoyuki, Jenekhe Samson A.	4. 巻 4
2. 論文標題 New Random Copolymer Acceptors Enable Additive-Free Processing of 10.1% Efficient All-Polymer Solar Cells with Near-Unity Internal Quantum Efficiency	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 1162 ~ 1170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenerylett.9b00460	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 該当する

1. 著者名 Abulikemu Aizitiaili, Sakagami Yusuke, Heck Claire, Kamada Kenji, Sotome Hikaru, Miyasaka Hiroshi, Kuzuhara Daiki, Yamada Hiroko	4. 巻 11
2. 論文標題 Solid-State, Near-Infrared to Visible Photon Upconversion via Triplet Triplet Annihilation of a Binary System Fabricated by Solution Casting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 20812 ~ 20819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b04148	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 Xue Songlin, Kuzuhara Daiki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 58
2. 論文標題 Control of Aromaticity and cis / trans Isomeric Structure of Non Planar Hexaphyrin(2.1.2.1.2.1) and Metal Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12524 ~ 12528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201906946	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 Kuzuhara Daiki, Nakaoka Haruka, Matsuo Kyohei, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 23
2. 論文標題 2,7,12,17-Tetra(2,5-thienylene)-substituted porphycenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 898 ~ 907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500743	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28件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 佐々木祐聖、佐藤岳志、山本和生、葛原大軌、吉本則之
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによる有機EL素子内部の電位分布の可視化
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松原 亮介, 尾崎 幸潤, 阿部 優輝, 菊池 護, 葛原 大軌, 吉本 則之, 小金澤 智之, 久保野 敦史
2. 発表標題 QCM/2D-GIXD 同時測定によるペンタセン薄膜成長における核形成過程の解析
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤大生, 齊藤圭紀, 菊池護, 葛原大軌, 大西清美, 上原秀隆, 吉本則之
2. 発表標題 チョクラルスキー法によるトリパルミチンの単結晶育成
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 澤あか音, ニーティ トリパティ, クレア クック, 玉井尚登, 葛原大軌, 山田容子, 鎌田賢司
2. 発表標題 近赤外三重項-三重項消滅光アップコンバージョン固体系におけるルブレン誘導体から増感剤への逆エネルギー移動消光の研究
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 万城目大和, 小川倫弥, 葛原大軌
2. 発表標題 光縮環反応を用いた拡張ペリレンジイミド不溶性薄膜の作製と評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金子 真夕、葛原 大軌
2. 発表標題 蒸着重合用有機半導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田有沙、葛原大軌、吉本則之
2. 発表標題 ポルフィリン (2.1.2.1)環状多量体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩淵 潤樹、葛原 大軌
2. 発表標題 ケクレン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松川 奈愛、葛原 大軌、吉本 則之
2. 発表標題 トリアシルグリセロールを主骨格とした機能性油脂材料の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川 皓啓, 葛原 大軌, 吉本 則之
2. 発表標題 シッフ塩基架橋共有結合性有機構造体(COF)薄膜の作製と評価
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 慧, 葛原 大軌, 吉本 則之
2. 発表標題 非対称アルキル鎖を有するオリゴチオフェンの結晶構造及び物性評価
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木祐聖, 佐藤岳志, 山本和生, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによる有機積層膜の評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 照井大貴, 菊池護, 葛原大軌, 渡辺剛, 小金澤智之, 廣沢一郎, 吉本則之
2. 発表標題 二次元斜入射X線回折法によるC10-4T薄膜の構造解析
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部優輝, 葛原大軌, 小金澤智之, 吉本則之
2. 発表標題 2D-GIXDによるC10-4T薄膜の配向変化のその場観察
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 葛原大軌
2. 発表標題 Synthesis of Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt and Nanoring
3. 学会等名 化学系学協会東北大会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小川倫弥, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 Fabrication of Insoluble Thin Films by Sholl Reaction
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤慧, 大場涼矢, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 Molecular Orientations of Quarterthiophenes with Symmetric and Asymmetric Alkyl chains
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千葉裕矢, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 分子内環化反応によるペンタフェン誘導体の合成
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 Aizitiaili Abulikemu, Yusuke Sakagami, Claire Heck, Kenji Kamada, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Daiki Kuzuhara, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Near-infrared-to-visible photon upconversion via triplet-triplet annihilation of a solid-state system fabricated by rapid drying casting
3. 学会等名 JSAP-OSA joint symposia
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木祐聖, 佐藤岳志, 山本和生, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによる有機EL素子内部の電位分布の可視化
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 照井大貴, 菊池護, 葛原大軌, 渡辺剛, 小金澤智之, 廣沢一郎, 吉本則之
2. 発表標題 二次元斜入射X線回折法によるC10-4T薄膜の構造解析
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤大生, 菊池護, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 チヨクラルスキー法によるベンゾフェノン単結晶育成
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤大生, 菊池護, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 Cz法によるベンゾフェノン単結晶育成と結晶性評価
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小川倫弥, 高橋陸, 葛原大軌・吉本則之
2. 発表標題 光縮環反応を用いた不溶性薄膜の作製と評価
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾崎 幸潤, 松原 亮介, 阿部 優輝, 菊池 護, 葛原 大軌, 吉本 則之, 小金澤 智之, 久保野 敦史
2. 発表標題 2次元 X 線回折/水晶振動子マイクロバランス同時測定によるペンタセン薄膜形成初期過程の in-situ 観察
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川 渉太, 羽生大亮, 松原 亮介, 佐藤慧, 葛原大軌, 吉本則之, 久保野 敦史
2. 発表標題 有機半導体の薄膜形成素過程に対するアルキル側鎖の影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷山功起, 佐藤慧, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 ジチエノピラシレンの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村田哲平, 千田一聖, 葛原大軌, 吉本則之
2. 発表標題 1,7位ハロゲン置換ペリレンジイミドの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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

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
---------	---------