

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 10 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750231

研究課題名(和文)カルバゾール骨格を有する巨大共役系ポルフィリノイドの開発

研究課題名(英文)Development of Hugely Conjugated Carbazole-Containing Porphyrinoids

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) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：カルバゾールがベンゾ縮環ピロールであることに着目し、カルバゾール骨格を有する新規縮環ポルフィリノイドの開発を行った。オリゴチオフェンやセレンフェンで架橋したものの合成に加え、エチニル基などの置換基導入効果を明らかにした。これらのポルフィリノイドは4つのベンゾ縮環による共役系の拡張のため強い近赤外吸収を示した。また置換基導入によりその吸収を制御できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Novel fused porphyrinoids based on carbazole frameworks have been developed. Oligo thiophene- or selenophene-bridged carbazole dimers have been synthesized, and substituent effects of ethynyl groups on the macrocycles have been investigated. These porphyrinoids exhibit strong NIR absorption. It was found that introduction of substituents control the NIR absorption.

研究分野：化学

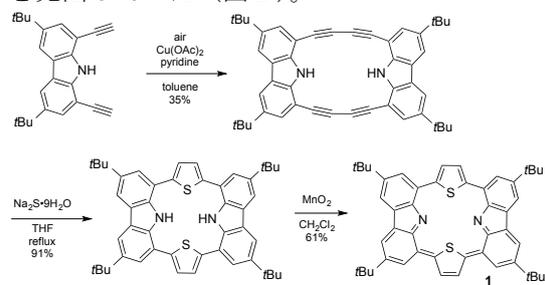
科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：機能性有機材料

## 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(A. Osuka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944; H. L. Anderson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 30.)。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。

一方近年様々な反応が開発されてきており、酸触媒ではない合成法を用いた新しいポルフィリノイドの合成が報告されつつあった。我々はカルバゾールがベンゾ縮環ピロールであることを着目し、ブタジインの環化反応を用いることでカルバゾールとチオフェンからなる新規縮環ポルフィリノイド**1**の合成に成功していた(式1)。さらに**1**が強い近赤外吸収を示す芳香族化合物であることを見出していた(図1)。



式1 **1**の合成

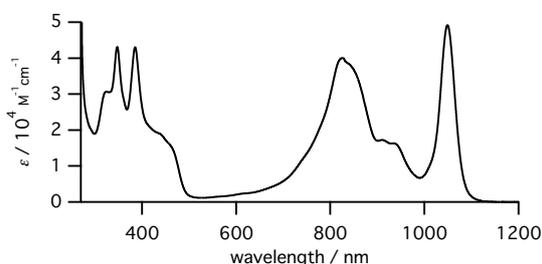


図1 **1**の近赤外吸収スペクトル

## 2. 研究の目的

芳香環の縮環により共役系を拡張したポルフィリンは、吸収が長波長シフトすることで近赤外での吸収が可能となる。近赤外光は人体に無害であることから光学療法などへの応用が期待されている。本研究ではカルバゾールを出発物質とした新しい手法により新規縮環ポルフィリノイドの合成を行うことで、新規近赤外吸収色素の開発及び、その機能化を行なうことを目的としている。

## 3. 研究の方法

本研究では有機金属を用いたカップリング反応、環化反応を用いて、カルバゾール骨格をもつ新規拡張系ポルフィリノイドを合

成した。具体的にオリゴチオフェン、フラン、セレンフェンなどで架橋した環状カルバゾール二量体を対象化合物とした。これらは通常のポルフィリンよりも広い $\pi$ 共役系を有しているため近赤外での吸収が可能である。カルバゾールの1,8位のハロゲン化、またチオフェンの $\alpha$ 位の修飾が比較的容易であることから、これらを合わせてカップリング反応を行なうことで合成した。また環化反応や酸化的カップリング反応なども検討した。配位子の合成後、その構造をNMR、X線結晶構造解析により確認し、物性を吸収スペクトル、電気化学測定、DFT計算により明らかにした。

## 4. 研究成果

既に合成に成功しているカルバゾールとチオフェンからなる縮環ポルフィリン**1**は強い近赤外吸収を示す。この化合物の共役系をさらに拡張したエチニル置換体を得た。またカルバゾールを出発物質として環化反応とカップリング反応を駆使してカルバゾールとインドロン骨格を有するポルフィリンとその錯体を合成した。さらに環拡張体としてオリゴチオフェンで架橋したカルバゾール二量体、核置換体としてセレンポルフィリンの合成を行った。以下にこれらの詳細を示す。

### (1) エチニル基を導入したカルバゾールポルフィリン

カルバゾールポルフィリンの機能化を行うため、置換基導入法の開拓およびその効果を明らかにすることを目的として研究を行い、チオフェン部位、およびカルバゾール部位にエチニル基を導入することに成功した。これらの電子的性質を吸収スペクトル、CV測定、DFT計算から評価した結果、マクロサイクル全体に共役系が有効に広がっていることを明らかにした。さらにフェニルエチニル基およびフェニルエチニルフェニルエチニル基を導入した化合物**2-5**を合成した。フェニルエチニル基を導入した**2, 4**は**1**(1049 nm)と比較してその吸収が長波長シフトし、それぞれ1125、1110 nmに達した。一方フェニルエチニルフェニルエチニル基を導入した**3, 5**ではそれ以上の長波長シフトは見られず、また末端のフェニル基に関してDFT計算から得られたHOMOの係数が小さいことから、2つ目のフェニルエチニル部分の効果はほとんど無いことがわかった(図3)。またこれらは弱いながら近赤外(1140 nm)の発光を示すことを見出した。

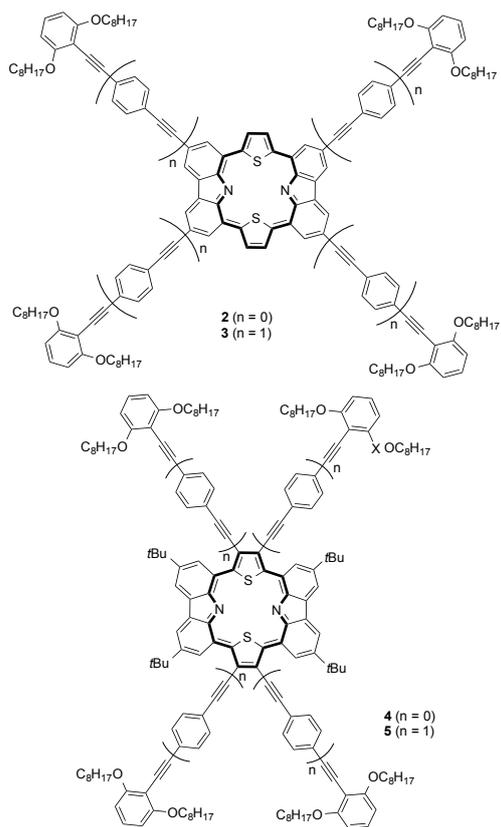


図2 2-5 の構造

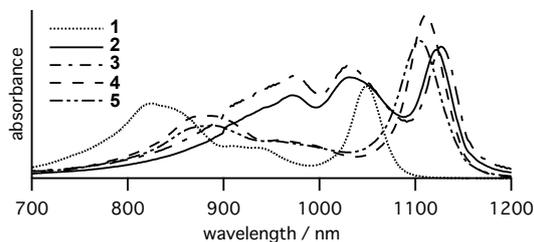
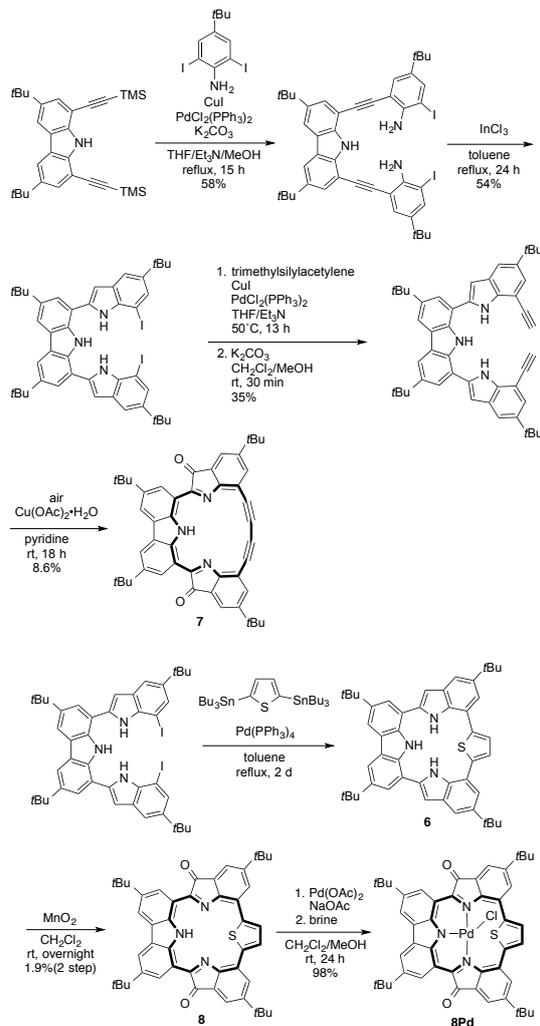


図3 1-5 の近赤外吸収スペクトル

(2) カルバゾールとインドロン骨格を有するポルフィリノイド

新たなカルバゾールポルフィリンとしてベンゼン環の縮環部位が異なりインドロン骨格を有する化合物 **6-8** を多段階合成により得た (式2)。**7** は X 線結晶構造解析に成功し高い平面性を有していることがわかった (図4)。**8** は N3S 型ポルフィリンでありパラジウム錯化により **8Pd** を与えた。



式2 6-8 の合成

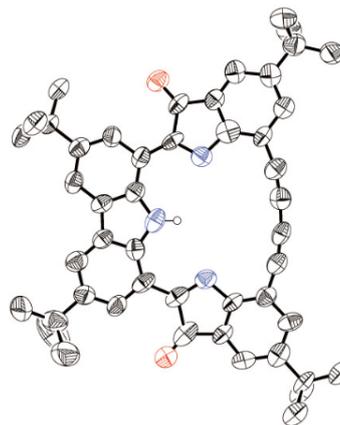


図4 7 の結晶構造

(3) 環拡張ポルフィリン

ピロールあるいはピロール類縁体 5 個以上からなる環拡張ポルフィリンは、骨格が柔軟であり、環内部に広い空孔を有するため通常のポルフィリンにはない特性をもつ。そこでカルバゾール骨格を有する環拡張ポル

イリンとして、ピチオフェンやトリチオフェンで架橋したカルバゾール二量体 **10-13** の合成を行った(図5)。**10** に関しては X 線結晶構造解析からその構造を確認した(図6)。酸化反応を検討したところ、これらは  $\text{NOSbF}_6$  を用いた一電子酸化によりラジカルカチオン体を与えることを吸収スペクトルと ESR スペクトルから明らかにした(図7)。一方モノチオフェンで架橋した **9** はこの時二電子酸化体、すなわち **1** のジカチオンとなった。

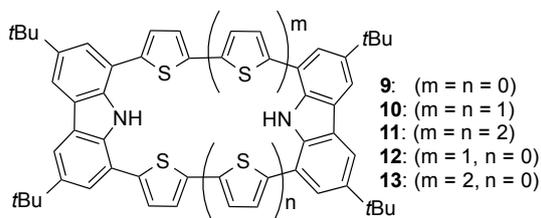


図5 9-13 の構造

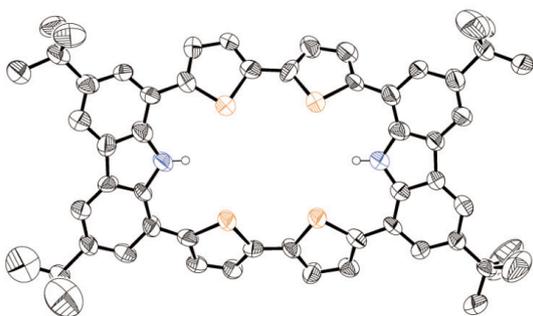


図6 10 の結晶構造

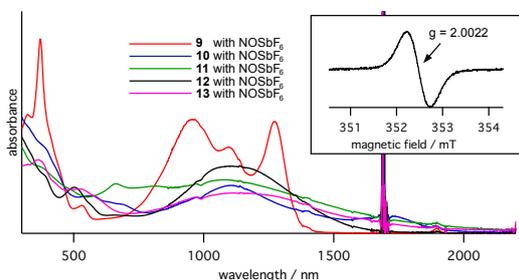
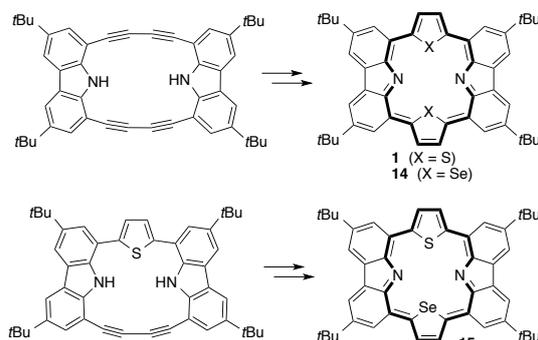


図7 9-13 の酸化体の近赤外吸収スペクトル及び **10** における ESR スペクトル

#### (4) 核置換型ポルフィリン

ポルフィリン中心部のヘテロ原子を変化させた核置換ポルフィリンは電子状態や配位形式が変化する。通常の核置換ポルフィリンの合成はピロールの代わりにチオフェンやフランなどを原料として用いるが、本研究ではマクロサイクル形成後の環化反応の条件を変えることで様々な核置換ポルフィリンを合成できる。ブタジインとセレンの反応によるセレンオフェン合成に着目し、セレンポルフィリン **14** を合成した。また多段階合成により硫黄とセレンをもつヘテロな核置換ポルフィリン **15** の合成にも成功した(式3)。最大吸収波長はそれぞれ 1090、1064 nm であり硫黄からセ

レンへの核置換による効果が確認された(図8)。またヘテロ核置換体においてセレンから硫黄に分子内電荷移動が起きることを明らかにした。



式3 1、14、15 の合成

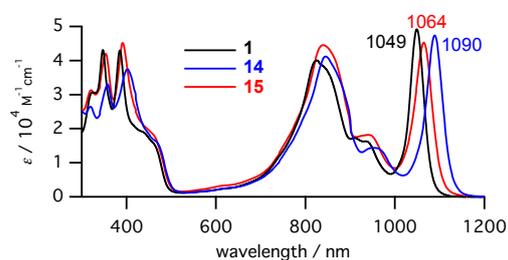


図8 1、14、15 の近赤外吸収スペクトル

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ① C. Maeda, M. Masuda, N. Yoshioka, Synthesis of carbazole-based hetero-core-modified porphyrins, *Org. Biomol. Chem.*, 査読有、12巻、2014、2656-2662、DOI 10.1039/C3OB42564A.
- ② C. Maeda, M. Masuda, N. Yoshioka, Effective  $\pi$ -Extension of Carbazole-Based Thiaporphyrins by Peripheral Phenylethynyl Substituents, *Org. Lett.*, 査読有、15巻、2013、3566-3569、DOI 10.1021/ol401403n.
- ③ M. Masuda, C. Maeda, N. Yoshioka, Synthesis of Carbazole-Based Selenaporphyrin via Annulation, *Org. Lett.*, 査読有、15巻、2013、578-581、DOI 10.1021/ol303392g.
- ④ M. Masuda, C. Maeda, Synthesis and Characterization of Carbazole-Based Expanded Thiaporphyrins, *Chem. Eur. J.*, 査読有、19巻、2013、2971-2975、DOI 10.1002/chem.201202573.
- ⑤ C. Maeda, N. Yoshioka, Peripherally ethynylated carbazole-based core-modified porphyrins, *Org. Biomol. Chem.*, 査読有、10巻、2012、5182-5185、DOI 10.1039/c2ob25645b.

- ⑥ C. Maeda, N. Yoshioka, Synthesis and Characterization of Novel Fused Porphyrinoids Based on Cyclic Carbazole[2]indolones, *Org. Lett.*, 査読有、14巻、2012、2122-2125、DOI 10.1021/ol300585v.
- ⑦ H. W. Bahng, P. Kim, Y. M. Sung, C. Maeda, A. Osuka, D. Kim, Molecular engineering and solvent dependence, *Chem. Commun.*, 査読有、48巻、2012、4181-4183、DOI 10.1039/C2CC30834G.
- ⑧ C. Maeda, T. Yoneda, N. Aratani, M.-C. Yoon, J. M. Lim, D. Kim, N. Yoshioka, A. Osuka, Synthesis of Carbazole-Containing Porphyrinoids by a Multiple Annulation Strategy: A Core-Modified and  $\pi$ -Expanded Porphyrin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、50巻、2011、5691-5694、DOI 10.1002/anie.201101864.
- ⑨ S. Tokuji, C. Maeda, H. Yorimitsu, A. Osuka, New Synthetic Strategy for Diporphyrins, *Chem. Eur. J.*, 査読有、17巻、2011、7154-7157、DOI 10.1002/chem.201100872.

[学会発表] (計12件)

- ① 前田千尋、エチニル基を導入した含カルバゾールポルフィリンの合成、第30回有機合成化学セミナー、2013.9.18、倉敷
- ② Chihiro Maeda、Synthesis of Carbazole-Based Porphyrinoids, Collaborative Conference on 3D & Materials Research 2013, 2013.6.24, Cheju, Korea
- ③ 前田千尋・増田幹・吉岡直樹、カルバゾール骨格を有する核置換ポルフィリノイドの合成と性質、日本化学会第93春年会、2013.3.24、草津
- ④ C. Maeda, N. Yoshioka, Synthesis and Property of Carbazole-Containing Porphyrins, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2013.3.3, Sorrento, Italy
- ⑤ 前田千尋・増田幹・吉岡直樹、カルバゾール有するチアポルフィリン及びオキサポルフィリンの合成と性質、第23回基礎有機化学討論会、2012.9.20、京都
- ⑥ C. Maeda, N. Yoshioka, Carbazole-containing Porphyrin, Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2012.7.3, Cheju, Korea
- ⑦ 増田幹・前田千尋・吉岡直樹、カルバゾールを部分骨格とする環拡張チアポルフィリンの合成と性質、日本化学会第92春年会、2012.3.26、横浜
- ⑧ 前田千尋・吉岡直樹、カルバゾールとインドール骨格を有するポルフィリノイドの合成と性質、日本化学会第92春年会、2013.2.26、

横浜

- ⑨ 益田美加子・前田千尋・吉岡直樹、環化反応を用いた六重ベンゾ縮環ルビリンの合成、第22回基礎有機化学討論会、2011.9.22、つくば
- ⑩ 増田幹・前田千尋・吉岡直樹、カルバゾールとチオフェンから形成される環拡張ポルフィリンの合成と性質、第22回基礎有機化学討論会、2011.9.21、つくば
- ⑪ 前田千尋・吉岡直樹、カルバゾールとインドール骨格を有するポルフィリノイドの合成と性質、第22回基礎有機化学討論会、2011.9.21、つくば
- ⑫ C. Maeda, N. Yoshioka, Synthesis of Carbazole-Incorporated Porphyrinoids, 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2011.7.15, Eugene, USA

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前田 千尋 (MAEDA CHIHIRO)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教  
研究者番号：80581371