

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 1 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810027

研究課題名(和文)カルバゾール骨格を有する多重縮環ポルフィリノイドの開発と機能化

研究課題名(英文)Development and Functionalization of Multiply-Fused Porphyrinoids Based on Carbazole Skeleton

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：我々は強い近赤外吸収を示すカルバゾールポルフィリンを開発して以来、いくつかの類縁体の合成と物性調査を行ってきた。今回新たにカルバゾールポルフィリンに及ぼす電子的及び共役置換基効果の調査を行ったところ、電子供与性基の導入により吸収が長波長シフトし、最大のもので1178 nmに達した。またカルバゾールポルフィリン二量体の合成と物性調査を行い二量体内での強い電子的結合を確認した。さらにカルバゾール骨格を組込んだBODIPYの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：We have reported the synthesis and properties of several carbazole-based porphyrins which exhibit strong NIR absorption. Here we have investigated the electronic and conjugated substituent effects on the carbazole-based porphyrin, the synthesis and property of carbazole-based diporphyrins, and development of carbazole-based BODIPYs.

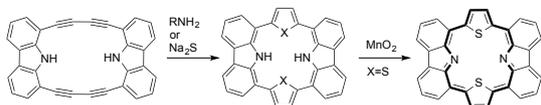
研究分野：構造有機化学

キーワード：ポルフィリン カルバゾール 近赤外吸収

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に着目し、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の合成に成功した(式1)。さらにこの化合物が強い近赤外吸収を示す芳香族化合物であることを明らかにした(図1)。



式1 カルバゾールポルフィリンの合成

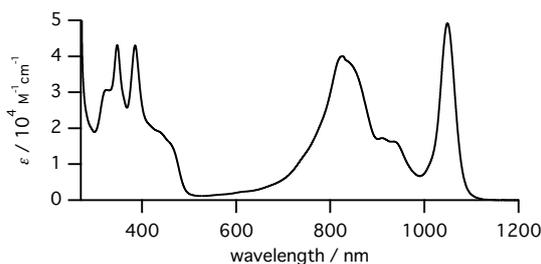


図1 カルバゾールポルフィリンの近赤外吸収スペクトル

またエチニル基導入による置換基効果を調査することでマクロサイクル全体に共役系が広がっていることを明らかにした。さらに金属錯体、核置換ポルフィリン、環拡張ポルフィリンの研究を行ってきた(図2)。

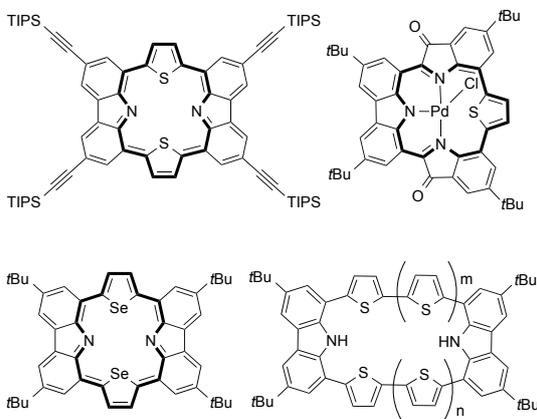


図2 これまでに合成してきたカルバゾールポルフィリン

2. 研究の目的

ポルフィリンは広い共役系の大環状芳香族化合物であり、可視領域に強い吸収帯を有する色素である。一方で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骨格を有する縮環型ポルフィリノイドを合成することで、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

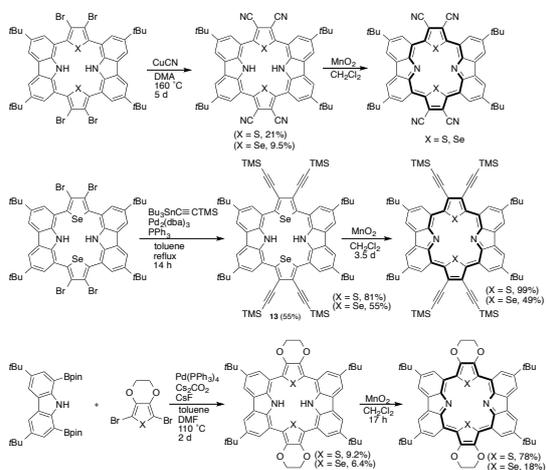
本研究ではこれまでに得られた知見を基にマクロサイクル周辺部への置換基導入、多量化を行い、これらの構造をNMR、X線結晶構造解析により確認し、その物性を近赤外吸収スペクトル、電気化学測定、DFT計算により明らかにした。また有機金属反応を用いて新規BODIPY類縁体の開発も行い、これらの物性評価も行った。

4. 研究成果

我々は強い近赤外吸収を示すカルバゾールポルフィリンを開発して以来、いくつかの類縁体の合成と物性調査を行ってきた。今回新たにカルバゾールポルフィリンに及ぼす電子的及び共役置換基効果の調査、カルバゾールポルフィリン二量体の合成と物性調査、カルバゾール骨格を組んだBODIPYの開発を行った。以下にこれらの詳細を示す。

(1) カルバゾールポルフィリンに及ぼす電子的及び共役置換基効果

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を開拓してきた。これまでにエチニル基導入することでマクロサイクル全体に共役系が広がっていることを確認している。今回電子的効果を明らかにするため電子求引性基であるシアノ基、電子供与能のあるエチレンジオキシの導入に成功した(式3)。



式3 置換基を導入したカルバゾールポルフィリンの合成

これらの吸収スペクトルを測定した結果エチニル基を導入した場合近赤外吸収の長波長シフトが確認されたが、シアノ基を導入した場合短波長シフトを示した(図3)。DFT計算により HOMO-LUMO 差を算出したところ、エチニル基導入により小さくなったが、シアノ基導入によりさらに小さくなった。しかしながら吸収スペクトルにおけるシアノ基導入による短波長シフトとは矛盾する結果であった。そこで励起エネルギー計算を行ったところ、1100 nm 付近の長波長側の吸収が HOMO-1-LUMO 遷移、800~900 nm の短波長側の吸収が HOMO-LUMO 遷移であることが示唆され、実験結果と一致することを確認した。またシアノ基で短波長シフトを示したのに対してエチレンジオキシ導入では吸収が大きく長波長シフトし、セレナポルフィリンのもので 1178 nm にまで達した。

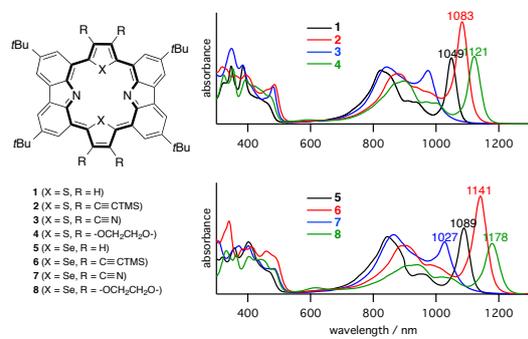
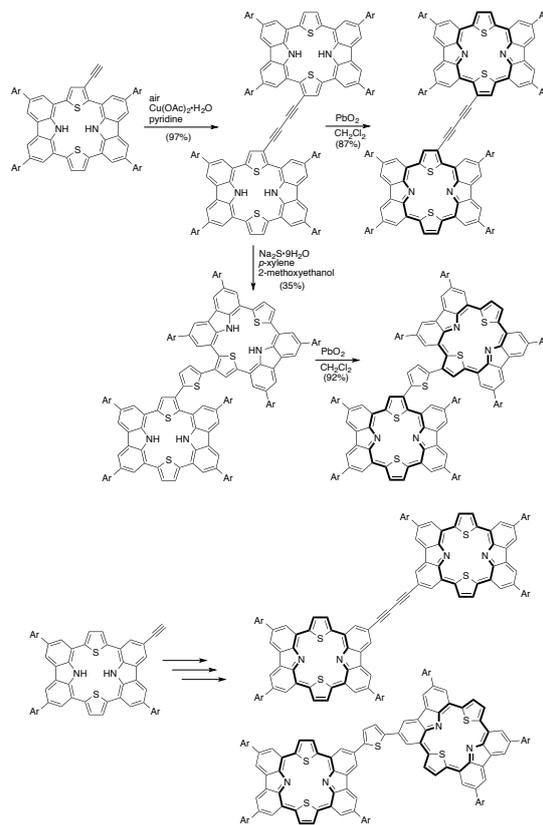


図3 カルバゾールポルフィリンの近赤外吸収スペクトル

(2) ブタジインまたはチオフェンで架橋したカルバゾールポルフィリン二量体

光捕集アンテナの結晶構造が報告されて以来様々なポルフィリン多量体の合成が行われてきた。これまでに多くのポルフィリン二量体が合成され、分子内のポルフィリン間の電子的相互作用について調査されてきた。特に直接結合あるいはアセチレンで架橋した二量体ではその電子的結合が大きい。近年様々な新規ポルフィリン類縁体の開発がされ、それらの多量体の研究も行われている。そこでブタジインで架橋したカルバゾールポルフィリン二量体の合成を試みた。エチニル基を導入したマクロサイクルを Glaser カップリングにより二量化し、それぞれチオフェン部位、カルバゾール部位でブタジイン架橋したカルバゾールポルフィリン二量体を合成した(式1)。また環化反応を用いることで架橋部位をブタジインからチオフェン架橋へと変換した二量体の合成も行った。



式4 カルバゾールポルフィリン二量体の合成

吸収スペクトル測定の結果、チオフェン部位で架橋した二量体に関しては対応する単量体とほぼ同じ波形を示したことから二量体内での相互作用は小さいと考えられる。一方、カルバゾール部位で架橋した二量体は近赤外吸収帯のブロードニングが観察され、対応する単量体とは大きく異なるスペクトルを示した。その吸収末端は 1400 nm を越えており、二量体内で強い電子的相互作用があると考えられる(図4)。電気化学測定、DFT計算も以上の結果を支持することを確認した。

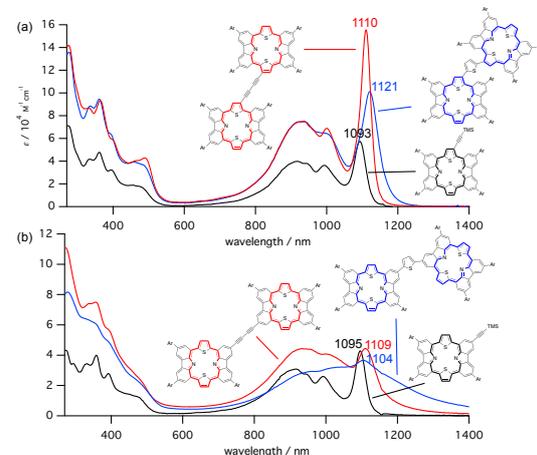
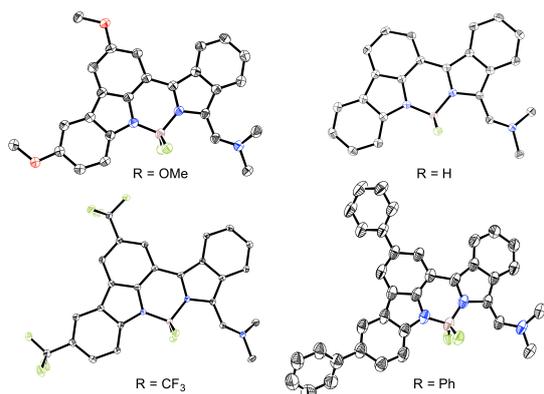
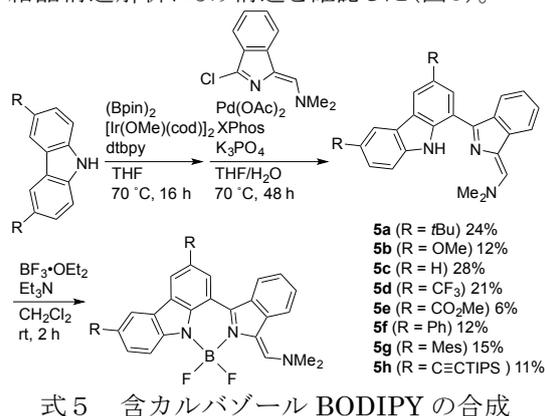


図4 カルバゾールポルフィリン二量体の近赤外吸収スペクトル

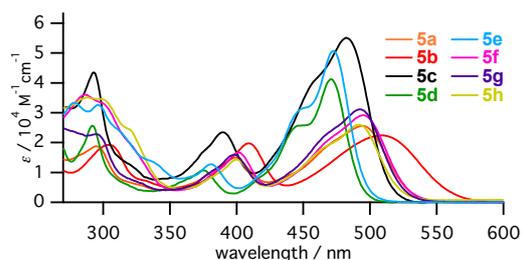
(3) 含カルバゾール BODIPY

BODIPY はポルフィリンの半分の構造をしていることからポルフィリンの姉妹分子と呼ばれる。そこでカルバゾール骨格を組み込んだ BODIPY の開発に展開することとした。

3,6 位に置換基を有するカルバゾールに対して Ir 触媒を用いて 1 位の直接ホウ素化を行い、クロロ基を有するイソインドール誘導体との鈴木-宮浦カップリング、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いてホウ素錯化を行うことでカルバゾール骨格を組み込んだ BODIPY の合成を行った(式5)。それぞれの化合物は NMR スペクトル、質量分析に加え、X 線結晶構造解析により構造を確認した(図5)。



電子求引性基を導入した場合吸収スペクトルの短波長シフトを示し、電子供与性基やアリール基を導入したところ長波長シフトを示した(図6)。蛍光スペクトルにおいても効果的な置換基効果が観察されたが蛍光量子収率は 0.3%以下と大きく消光していた。今後は蛍光色素の開発を目指す。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

① C. Maeda, T. Todaka, T. Ueda, T. Ema, Color-Tunable Solid-State Fluorescence from Carbazole-Based BODIPYs, Chem. Eur. J., 査読有、2016、印刷中。

② C. Maeda, J. Shimonishi, R. Miyazaki, J. Hasegawa, T. Ema, Highly Active and Robust Metalloporphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from a Broad Range of Epoxides and Carbon Dioxide, Chem. Eur. J., 査読有、2016、印刷中、DOI: 10.1002/chem.201600164.

③ C. Maeda, K. Kurihara, M. Masuda, N. Yoshioka, Effect of cyano, ethynyl and ethylenedioxy groups on the photophysical properties of carbazole-based porphyrins, Org. Biomol. Chem., 査読有、13巻、2015、11286-11291、DOI: 10.1039/C5OB01824B..

④ C. Maeda, T. Todaka, T. Ema, Carbazole-Based Boron Dipyrromethenes (BODIPYs): Facile Synthesis, Structures, and Fine-Tunable Optical Properties, Org. Lett., 査読有、17巻、2015、3090-3093、DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01363.

⑤ C. Maeda, T. Taniguchi, K. Ogawa, T. Ema, Bifunctional Catalysts Based on m-Phenylene-Bridged Porphyrin Dimer and Trimer Platforms: Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 査読有、54巻、2015、134-138、DOI: 10.1002/anie.201409729.

⑥ T. Ema, Y. Miyazaki, J. Shimonishi, C. Maeda, J. Hasegawa, Bifunctional Porphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO_2 : Structural Optimization and Mechanistic Study, J. Am. Chem. Soc., 査読有、136巻、2014、15270-15279、DOI 10.1021/ja507665a.

⑦ C. Maeda, Y. Miyazaki, T. Ema, Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide, Catal. Sci. Technol., 査読有、4巻、2014、1482-1497、DOI: 10.1039/c3cy00993a.

[学会発表] (計9件)

① 前田千尋、機能性ポルフィリンの開発と二酸化炭素固定化反応への触媒的应用、日本化学会第96春年会、2016.3.25、京田辺

② 前田千尋・益田美加子・栗原宏佑・増田幹・吉岡直樹、含カルバゾールポルフィリンの光物性に及ぼす電子のおよび共役置換基効果、日本化学会第96春年会、2016.3.24、京田辺

③ C. Maeda, M. Takata, A. Honsho, T. Ema, Synthesis of Carbazole-Based Porphyrins, Pacificchem 2015、2015.12.18、Honolulu, USA

④ T. Todaka, C. Maeda, T. Ema, Synthesi

s and Property of Carbazole-Based BODIPYs, Pacifichem 2015, 2015.12.18, Honolulu, USA

⑤ 前田千尋・戸高匠・依馬正、カルバゾール骨格を有するBODIPYの合成及び光物性に及ぼす置換基効果、2015日本化学会中国四国支部大会、2015.11.15、岡山

⑥ 前田千尋・戸高匠・依馬正、カルバゾール骨格を有するBODIPYの合成、第9回バイオ関連化学シンポジウム、2015.9.10、熊本

⑦ 前田千尋・戸高匠・依馬正、カルバゾール骨格を有するBODIPYの合成及び物性評価、日本化学会第95春年会、2015.3.28、船橋

⑧ 前田千尋・高田基継・依馬正、ブタジインで架橋した含カルバゾールポルフィリン二量体の合成と性質、第25回基礎有機化学討論会、2014.9.8、仙台

⑨ 前田千尋・高田基継・依馬正、ブタジインで架橋した含カルバゾールポルフィリン二量体の合成、日本化学会第94春年会、2014.3.27、名古屋

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