

整理番号	H28-J-067	報告者氏名	小出 太郎
------	-----------	-------	-------

研究課題名

光・電子材料を志向した新規ポルフィセン修飾法開発と金属錯体合成

<代表研究者> 機関名：九州大学大学院 職名：助教 氏名：小出 太郎

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

ポルフィリンの構造異性体であり、電子受容性を示すポルフィリノイド「ポルフィセン」は可視光領域の強い吸収と発光、小さな HOMO-LUMO ギャップと、それに由来する電子受容性、酸化還元特性などを示す分子であり、工業材料や光線力学療法の光増感剤などとしての応用が期待されている。しかしながら、その合成法や周辺修飾法がまだまだ限られており、汎用性が高く応用しやすい周辺修飾法の開発が望まれている。本研究課題では、ポルフィセンの新規な周辺修飾法の開発による機能化を目指して研究を行った。

特に架橋エテン部位であるメゾ位への修飾を目標とし、まずはハロゲン化についての検討を行った。NBS (N-bromosuccinimide) や臭素についても検討し、さらに反応性・選択性の高い Dibromoisocyanulic acid (DBI) や、近年開発された Palau'Chlor などのハロゲン化剤を用いて反応を行なった。等量、温度、溶媒その他条件検討を行ったが、選択的な反応は難しく、複雑な混合物となる系ばかりであった。しかしながら、DBDMH(1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin) という臭素化剤を用いて等量制御した反応を行うことによって、モノブロモ体、ジブロモ体の合成に成功した。今後は種々のカップリング反応を用いて周辺修飾を行い、目的に応じた物性付与を狙うことができるため、今後のポルフィセンの化学の発展に大きく寄与すると考えている。この内容については、現在さらに検討を進めており、論文投稿を考えている。

これとは別に、メゾ位方向への $\pi$ 共役系の拡張についても検討した。前駆体としてアセナフテン骨格を持つジピロールユニットを合成し、酸縮合によって二量化させることで五員環を含む新規な $\pi$ 骨格構築を目指した。非常に低収率ではあったが、大きく超波長シフトした吸収帯を示す $\pi$ 拡張ポルフィセンの合成に成功した。しかし、この合成反応においては、競合する反応が存在し、副生成物として前駆体の分子内縮環生成物が得られることがわかり、さらなる反応条件検討中である。

ポルフィセン金属錯体の反応性についての研究も進めており、コバルト錯体について、反応活性種として低原子価コバルトではなく配位子還元体が生成し有機ハロゲン化物と反応してコバルト-アルキル錯体を形成する新規な反応機構を見出した。通常反応性の高くないジクロロメタンなどとも反応することがわかっており、有機ハロゲン化物の無毒化や、コバルト-炭素結合の均等開裂によって発生するラジカルを利用した反応への応用などを検討している。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

日本化学会第97春季年会、慶應大学、2017年3月16日（木）

1G4-18 Co-C bond formation reaction via the ligand reduction of cobalt porphycene  
(Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.; IMCE, Kyushu Univ.)

○ Taro KOIDE, Tatsuya SAEKI, Yoshitsugu MORITA, Yoshihito SHIOTA, Kazunari YOSHIZAWA, Hisashi SHIMAKOSHI, Yoshio HISAEDA,

【ポスター発表】

第54回 化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場 2017年7月1日（土）

OC-3-037 メゾ位 $\pi$ 拡張ポルフィセンの合成法開拓  
(九大院工)

○松下雄太、小出太郎、小野利和、寫越恒、久枝良雄

第28回基礎有機化学討論会、九州大学 2017年9月8日（金）

2P005 新規メゾ位 $\pi$ 拡張ポルフィセンの合成  
(九大院工)

○松下 雄太、小出 太郎、小野 利和、寫越 恒、久枝 良雄

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【目的】

ポルフィリンの構造異性体である「ポルフィセン」は可視光領域の強い吸収と発光、小さな HOMO-LUMO ギャップと、それに由来する電子受容性、酸化還元特性などを示す分子であり、工業材料や光線力学療法的光増感剤などとしての応用が期待されている。しかしながら、その合成法や周辺修飾法がまだまだ限られており、汎用性が高く応用しやすい周辺修飾法の開発が望まれている。

本申請課題においては、主に有機合成の手法を用いて有機金属錯体の有用なリガンドでもあるポルフィセンの周辺修飾法の確立を目指して研究を行った。特に、長方形型の分子であるポルフィセンの長軸方向にあたり、分子構造上重要な修飾点であるにもかかわらず、これまで研究例が少ないピロール間の架橋部位であるメゾ位への置換基導入を検討し、半導体特性や電池材料としての利用や、新規な触媒としての応用を目的とした。メゾ位への周辺置換基はカップリング反応を利用して導入することを目指すため、反応基点としてのハロゲンの導入を試み、並行して遷移双極子モーメントを大きくする方向へのパイ拡張ユニットを導入することによる、吸収・蛍光の長波長化と吸収・発光強度の増大、さらなる HOMO-LUMO ギャップの狭小化とより高い n 型半導体特性や多段階酸化還元特性、二光子吸収・発光特性の発現を目指した。また、電子受容性が高いというポルフィセン骨格の特徴を活かし、金属錯体を用いて一般的な触媒反応とは異なるメカニズムによる反応への応用も目指した。

#### ◆ポルフィセンの特性

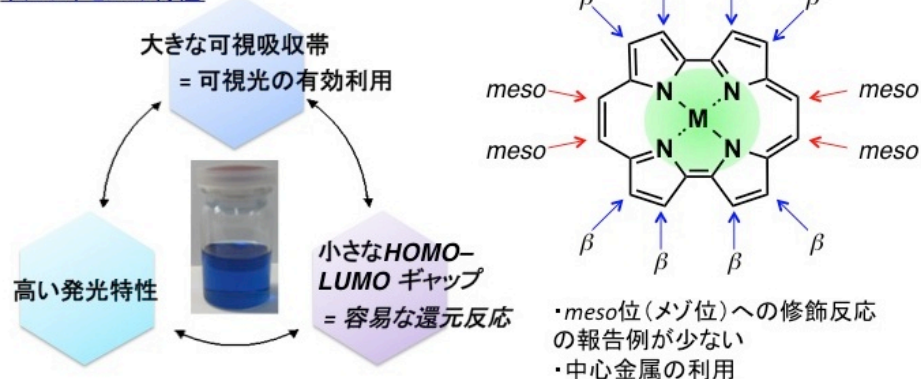


図1. ポルフィセンの構造と特性

### 【経過、結果】

#### 1. ポルフィセンのメゾ位ハロゲン化

ポルフィセンのメゾ位への修飾を目標とし、まずはハロゲン化についての検討を行った。NBS (N-bromosuccinimide) や臭素についても検討し、さらに反応性・選択性の高い Dibromoisocyanulic acid (DBI) や、近年開発された Palau' Chlor などのハロゲン化剤を用いて反応を行なった。しかしながら、等量、温度、溶媒その他条件検討を行ったが、選択的な反応は難しく、複雑な混合物を与える系ばかりであった。

しかしながら、DBDMH(1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin)という臭素化剤を用いて等量および反応時間を制御して反応を行うことによって、モノブロモ体、ジブロモ体の合成に成功した。試薬の等量及び反応時間はいずれも重要であり、等量が多い場合、反応時間が長い場合共に原料であるポルフィセンの分解及び複雑な混合物を与える結果となり、反応性の制御は今後も課題となる。しかしながら、今回の実験ではフリーベース体、ニッケル錯体、銅錯体のいずれも反応してモノブロモ体、ジブロモ体が得られ、これらはカラムクロマトグラフィーによって分離し、NMR、質量分析、紫外可視吸収スペクトルなど各種スペクトルから同定した。ジブロモ体はプロモ基の位置による構造異性体が存在し、2種類を分離することは困難であった(図2)。

今後は種々のカップリング反応を用いて周辺修飾を行い目的に応じた物性付与を狙うことができると考えており、現在さらに検討を進めている。

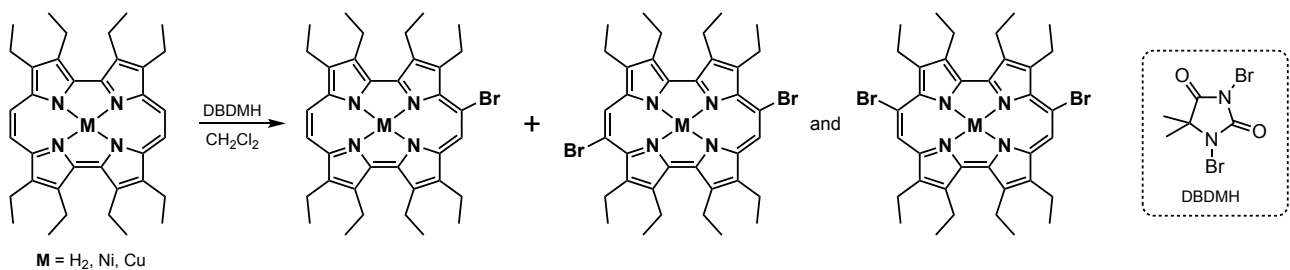


図2. オクタエチルポルフィセンのメゾ位臭素化反応

## 2. $\pi$ 拡張ポルフィセンの合成

ポルフィセンの特性をさらに活かす分子設計として、分子の長軸方向であるメゾ位方向に $\pi$ 拡張した分子の合成を目指した。まずは原料としてアセナフテンキノンを使い、還元、メシル化、ピロロールとの反応をへてアセナフテンジピロロールを合成し、酸縮合によるポルフィセン合成を試みた。目的の $\pi$ 拡張ポルフィセンと思われる生成物を得たが、この反応では同時に原料の分子内縮環反応が進行し、目的物の収率は非常に低かった (図3)。

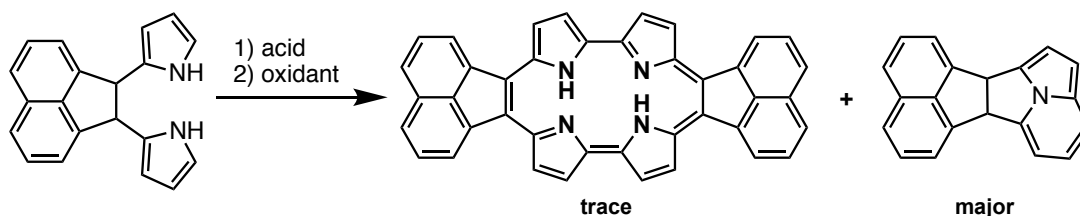


図3. アセナフトポルフィセンの合成

そこで、メゾアリーール置換型ポルフィセンからの酸化的環化反応によって $\pi$ 拡張部位を構築する手法についても検討を行った。ここでは、Scholl 反応と呼ばれる、脱水素型の分子内環化反応を利用し、

メゾ位の置換基としてチエニル基を選択し、反応性の高いチオフェン環の 2 位同士を結合させられるように分子設計した。ポルフィセンの合成法として古くから用いられている McMurry カップリングを用いる方法で前駆体となるテトラチエニルポルフィセンを合成し、 $^1\text{H NMR}$ 、MALDI-TOF-MS から目的物の生成を確認した。メゾアリーール置換のポルフィセンを McMurry カップリングで合成した例は未だ少なく、今回は 2 例目となる。ポルフィリノイドに特徴的な吸収である Soret 帯と Q 帯が観測され、赤色の蛍光を示すことも確認した。その後、脱水素型分子内縮環反応である Scholl 反応によって目的物を合成することとし、 $\text{FeCl}_3$  を酸化剤として用いて反応を行ない、反応は進行したと思われたが、反応溶液の色が消失し不溶性の固体が得られた (図4)。これはメゾ位の縮環部構築に伴い、分子の平面性が高くなり、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングによる凝集が起こり溶解性が低下したためと考えられる。そこで、金属錯化と軸配位子の導入による溶解度の向上を狙うこととし、前駆体であるテトラチエニルポルフィセンと種々の金属塩との反応を試み、酢酸鉄 (III) との反応によって鉄錯体の合成に成功し、希塩酸と反応させて軸配位子を塩化物イオンに置き換えることによって鉄錯体を得た。得られた生成物は吸収スペクトルの変化と MALDI-TOF-MS から確認しており、今後はこの化合物を利用し、縮環反応の検討をさらに進める予定である。

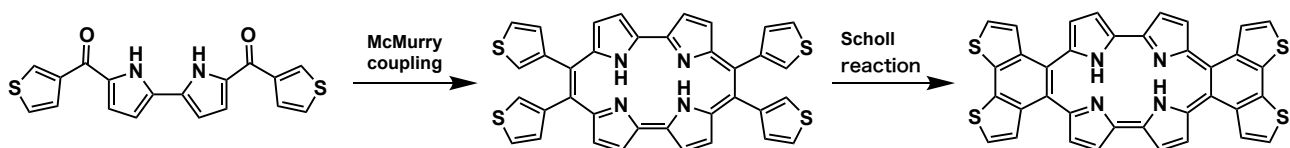


図4. メゾテトラチエニルポルフィセンの合成と Scholl 反応による縮環反応

### 3. ポルフィセンコバルト錯体を用いた新規反応性の開拓

金属錯体を用いたカップリング反応などにおいては、多くの場合、低原子価の金属種を触媒サイクル中の活性種として反応が進行する。コバルトは安価な金属であるが、比較的高い反応性を有し、触媒としての研究例も多い。一般にコバルトは+1、+2、+3の価数を取り、中でも低原子価のコバルト一価種の反応性が高く、有機ハロゲン化物などと反応し、コバルト-炭素結合を形成することが知られている。例えばポルフィリンのコバルト (II) 錯体を還元すると中心コバルトが還元されコバルト (I) 錯体となって有機ハロゲン化物などとの反応が進行することが知られているが、ポルフィセンのコバルト錯体においては、中心コバルトよりも配位子が還元されやすく、ポルフィセンラジカルアニオンのコバルト (II) 錯体となる<sup>1</sup>。今回、glove box 中還元条件下においてハロゲン化アルキルが共存すると、ポルフィセンコバルト錯体の配位子還元体が、配位子ではなく中心コバルトで反応しコバルト-炭素結合を生成する新たな反応性を見出した。

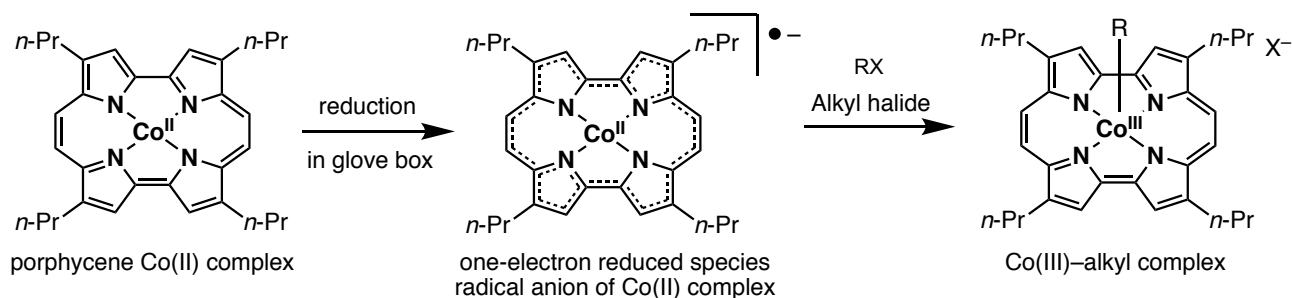


図5. 配位子還元による金属中心の活性化を利用した触媒反応機構の解明

glove box 中、ポルフィセンコバルト錯体のサイクリックボルタンメントリー (CV) 測定を行なったところ、THF を溶媒として用いた場合には、 $E_{1/2} = -0.93, -1.25$  V (vs. Ag/AgCl) に2段階の可逆なボルタモグラムが得られた。これらは、電解 UV-vis スペクトルから、既報のように配位子の一電子還元、二電子還元であることを確認した。しかし、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を溶媒として用いた場合には、THF 中とは異なる不可逆なボルタモグラムが得られ、配位子の一電子還元体が溶媒である  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  と反応することが示唆された。反応による生成物は、電解 UV-vis スペクトルから Co-C 結合をもつコバルト-アルキル錯体 (Co(III)- $\text{CH}_2\text{Cl}$  錯体) であると考えられた。バルク定電位電解を行い、電解後の溶液を真空乾燥してメタノール : 水 = 2:1 で洗浄して精製し、 $^1\text{H NMR}$  測定、質量分析測定を行いポルフィセンの Co(III)- $\text{CH}_2\text{Cl}$  錯体であることを確認した。この結果を受け、DMF 中、還元条件下でヨードメタン ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) を加えて反応させたところ、同様の反応が進行し Co(III)- $\text{CH}_3$  錯体が生成していることが示された。

DFT 計算も合わせて行うことにより、ポルフィセンコバルト錯体の一電子還元体とそこから反応について考察し、本反応がポルフィセンコバルト錯体の配位子還元体を活性種とする  $\text{S}_{\text{N}}2$  型の反応であり、ポルフィセンがノンイノセントな配位子として働きコバルト-炭素結合が生成する機構で進行していることを明らかにした。この手法では配位子還元を利用して反応が進行するため、低原子価の金属種を発生させることなく反応が進行しており、配位子としてのポルフィセンの可能性を示唆するものであると言え、論文投稿中である。

また、現在周辺置換基導入によって還元電位を調整し、反応性の変化や触媒活性についてさらなる検討を進めており、反応気質や条件に合わせた配位子の選択によって反応を制御できるのではないかと考えている。将来的には酸化還元不活性な金属を配位子の還元によって活性化する新たな触媒のコンセプトなどにつなげていきたい。