

# ハイブリッドポルフィリンテープの合成と物性

## Synthesis and Properties of Hybrid Porphyrin Tapes

田中隆行, 大須賀篤弘

京都大学大学院理学研究科化学専攻

T. Tanaka and A. Osuka

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University,

*meso-meso*,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$  Triply linked porphyrin arrays (porphyrin tapes) have been extensively studied in the last decade owing to their remarkable physical properties such as extremely red-shifted absorption bands reaching up to IR region and large two-photon absorption cross-section values. Recently, hybrid porphyrin tapes have emerged as novel promising molecular motifs by realizing ample chemical stabilities, good solubilities in common organic solvents, and synthesis of porphyrin-hexaphyrin hybrid tapes.

### 1. はじめに

ポルフィリンはピロール4分子が組み合わさって形成される大環状化合物である。ポルフィリン中では4個のピロール環の内、2個が窒素上の水素を失っている。さらに残る2個の水素をプロトンとして放出することにより、ポルフィリンはその中心に金属イオンを組み込むことができ、中心金属が+2価の場合、分子全体としては中性となり、窒素原子を含む環状共役系の電子数は元のポルフィリンと一致する。また、環状共役系は $4n+2$ 個 ( $n$ は整数)の電子を含む時に安定化し、 $4n$ 個の電子を含む場合は不安定化することがヒュッケル則として知られている。前者は芳香族性、後者は反芳香族性と呼ばれ、ポルフィリンの場合、18個の電子を含む環を含んでおり安定な化合物(ヒュッケル芳香族性を持つ化合物)である。ポルフィリンは可視光領域に鋭い吸収を持ち、色素としての性質を有する。

ポルフィリンテープ(図1)は、ポルフィリン環がメゾ位及び2つの $\beta$ 位で三重に架橋した構造を有するポルフィリン多量体であり、2001年に初めて合成された[1,2]。当初からその物性に興味もたれ、特に赤外領域にまで及ぶ吸収長波長シフトや巨大な二光子吸収断面積は大きな注目を浴びた[3-6]。このような特徴から、ポルフィリンテープは分子エレクトロニクスや非線形光学素子への応用が期待されている[7-9]。しかしながら、巨大平面状構造に起因する溶解性の低下や、HOMO-LUMOギャップの減少、特にHOMOの準位の上昇にともなう不安定性のために、ポルフィリンテープ類縁体の開発は困難であった。

近年我々は、こうした問題を解決するべく、新たなポルフィリン多量体合成法を開発し、電子求引性置換基を適切に配置したハイブリッドポルフィリンテープや、環拡張ポルフィリン<sup>(注1)</sup>骨格を組み込んだ新しい化合物を開発した。

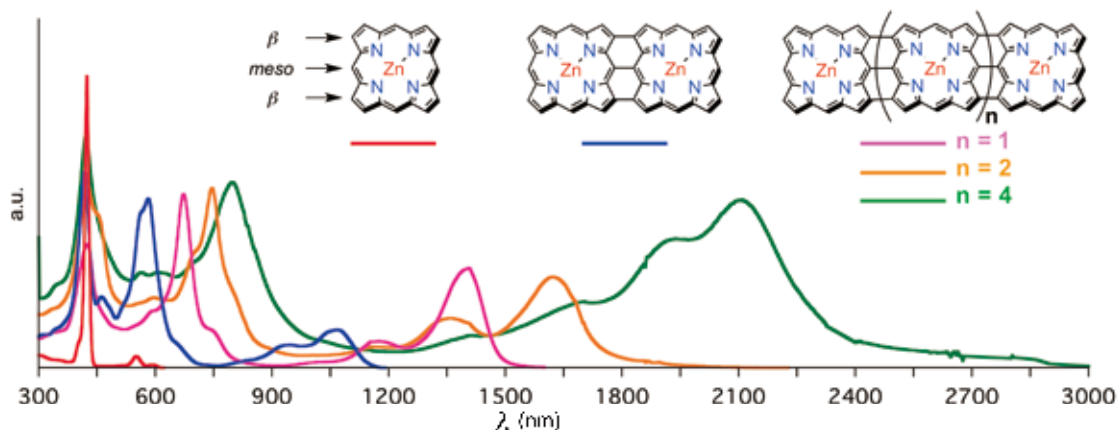


図1 ポルフィリンテープの吸収スペクトル

## 2. ハイブリッドポルフィリンテープ

ポルフィリンテープの溶解性を向上させる戦略として、分子間のスタッキングを阻害する嵩高い置換基の導入が考えられる。2009年にはその戦略を用いてこれまでで最長のポルフィリンテープ 24 量体が合成された[10]。一方で、電子求引性置換基の導入は、HOMOの準位を下げ化学的安定性を高める有効な手法であるにも拘らず、合成上の困難のため、これまで検討されていなかった。そこで、図2に示す合成法により、ペンタフルオロフェニル基をメゾ位に持つポルフィリンアレイを合成し、亜鉛ポルフィリンへと変換した後、縮環反応によりハイブリッドポルフィリンテープ **1** 及び **2** を合成した[11]。狙い通りこれらの分子の酸化電位が低下し、安定性が向上していることがサイクリックボルタメトリー (CV) (図3) から明らかとなった。幸運なことに、溶解性も従来のものより向上していることがわかった。これらの長所を活かし、初めてポルフィリンテープ三量体のX線結晶構造解析にも成功した (図4)。

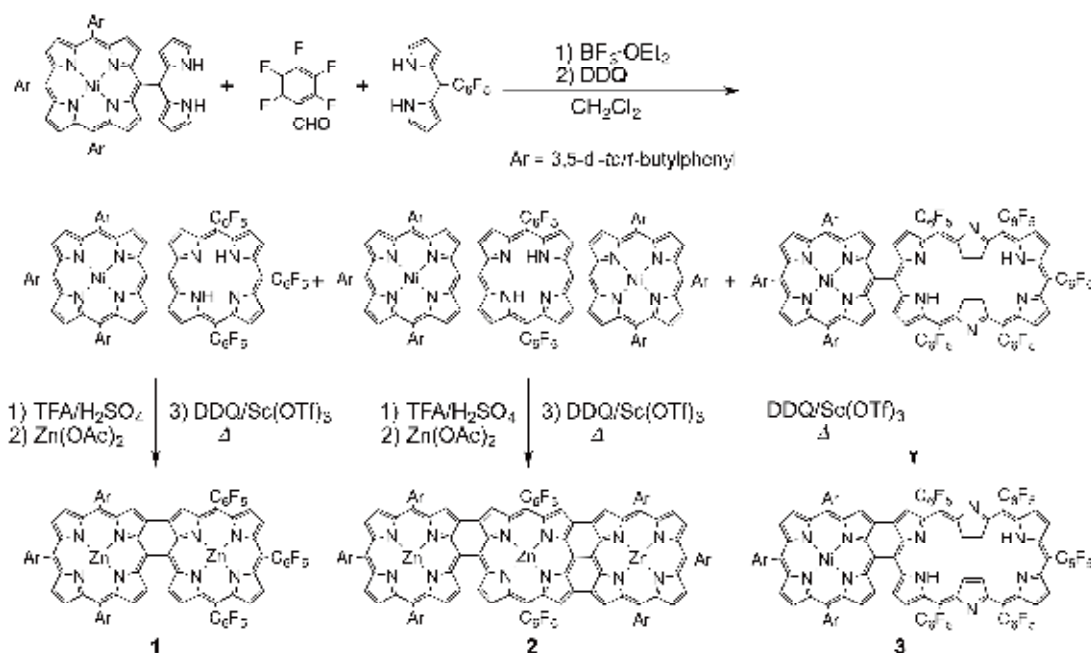


図2 ハイブリッドポルフィリンアレイの合成及び縮環反応

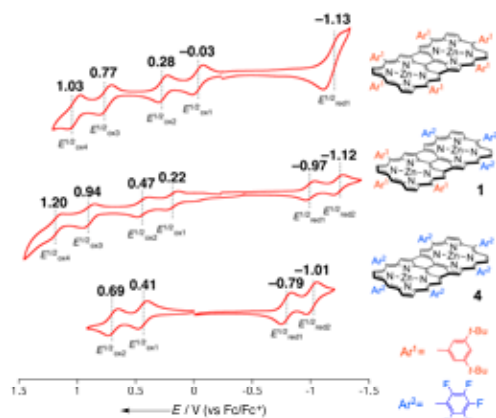


図3 ハイブリッドポルフィリンテープのCV

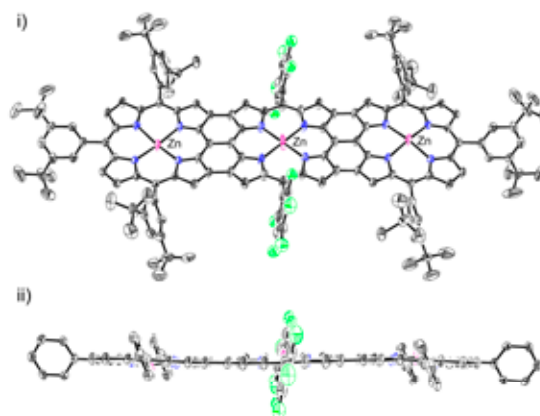


図4 2のX線結晶構造 (i 全体図 ii 側面図)

また、ペンタフルオロフェニル基の数と物性の相関も興味深い[12]. その酸化電位は、ペンタフルオロフェニル置換基の数が増えるほど低下したが、二光子吸収断面積の値はハイブリッド型 **1** が最大であった. 三量体でも、中央のポルフィリンが電子不足のドナー(D)—アクセプター(A)—ドナー(D)タイプが最大となり、ハイブリッド型の分子設計が非線形光学特性の向上に重要であることが示唆された.

### 3. ポルフィリン—ヘキサフィリンハイブリッドテープ

環拡張ポルフィリンは、ポルフィリンよりも大きな環構造を有する類縁体であり、柔軟な構造・豊富かつユニークな錯化挙動・ $\pi$  電子系の酸化還元特性といった特徴を有することが知られている[13-18]. この環拡張ポルフィリンの性質をポルフィリンテープに組み込めば、新たな電子系の発現が期待できるばかりでなく、縮環構造が環拡張ポルフィリン類の性質に与える影響を芳香族性や分子ダイナミクスの観点から評価できる. しかしながら、これまでにその合成例はなかった. その理由として、環拡張ポルフィリン類の合成にメゾ位の置換基が必須であり、外部に別のポルフィリンユニットをカップリングさせることが不可能であったためである. 今回、図2に示す合成法により、一気にポルフィリンとヘキサフィリンがメゾ—メゾ結合した化合物を合成し、続く縮環反応により三重縮環ポルフィリン—ヘキサフィリンハイブリッドテープ **3<sub>ox</sub>** の合成を達成した[19]. ハイブリッドテープ **3<sub>ox</sub>** の吸収スペクトルは約 1600 nm に達し、単純なポルフィリンテープ二量体よりも吸収長波長シフトがかなり大きいことがわかった (図5). このことから、ポルフィリンとヘキサフィリンという異なるサイズの  $\pi$  電子系においても、三重縮環によって有効に  $\pi$  共役系が拡張していることが明らかとなった.

そこで、ヘキサフィリン側の電子系の変化が全体の物性にどのように影響するかを検討するため、二電子還元反応によりヘキサフィリンの電子系を  $28\pi$  系へと変換した. ヘキサフィリンは、 $26\pi$  系であればヒュッケル芳香族性を示し、安定な平面構造を有するが、 $28\pi$  系へと還元すると、平面構造のヒュッケル反芳香族性の状態とねじれたメビウス芳香族性<sup>(注2)</sup>の状態が平衡状態にあることが近年の研究からわかっていた[20]. 今回合成に成功した還元体 **3<sub>red</sub>** の場合には、三重縮環構造による剛直性のために、メビウス芳香族性の寄与はある程度軽減されることが予想される. 実際に NMR や吸収スペクトル測定の結果から、この分子のメビウス芳香族性の寄与は弱く、全体として反芳香族性を有していることが確認できた. またこの反芳香族性の大きさは溶媒の極性に依存し、より水素結合能の強い極性溶媒中で反芳香族性が大きくなることがわかった. このような芳香族性の変化と分子ダイナミクスは、従来のポルフィリンテープでは実現不可能であり、ポルフィリン—ヘキサフィリンハイブ

リッドテープで初めて実現できたことから、環拡張ポルフィリンの化学とうまく融合した結果であるといえる。

ヘキサフィリン骨格の錯形成反応を利用して、完全平面構造を有する金属錯体の合成にも成功した。3 に対してロジウム塩を作用させることで、温和な条件でロジウム錯体 5 を合成した[21]。既に報告されているヘキサフィリンロジウム二核錯体と同様に[22]、2 つのピロールユニットにロジウムジカルボニルが二座配位することでヘキサフィリンの平面構造が保たれていることがX線結晶構造から明らかとなった(図6)。ここで酸化体 5<sub>ox</sub> はポルフィリンと 26πヘキサフィリンとが縮環した電子系であるのに対し、還元体 5<sub>red</sub> は 28πヘキサフィリン骨格が完全に平面固定化されるため、強い反芳香族性を示すことがNMR スペクトルから示された(図8)。一方で、三重縮環により架橋された

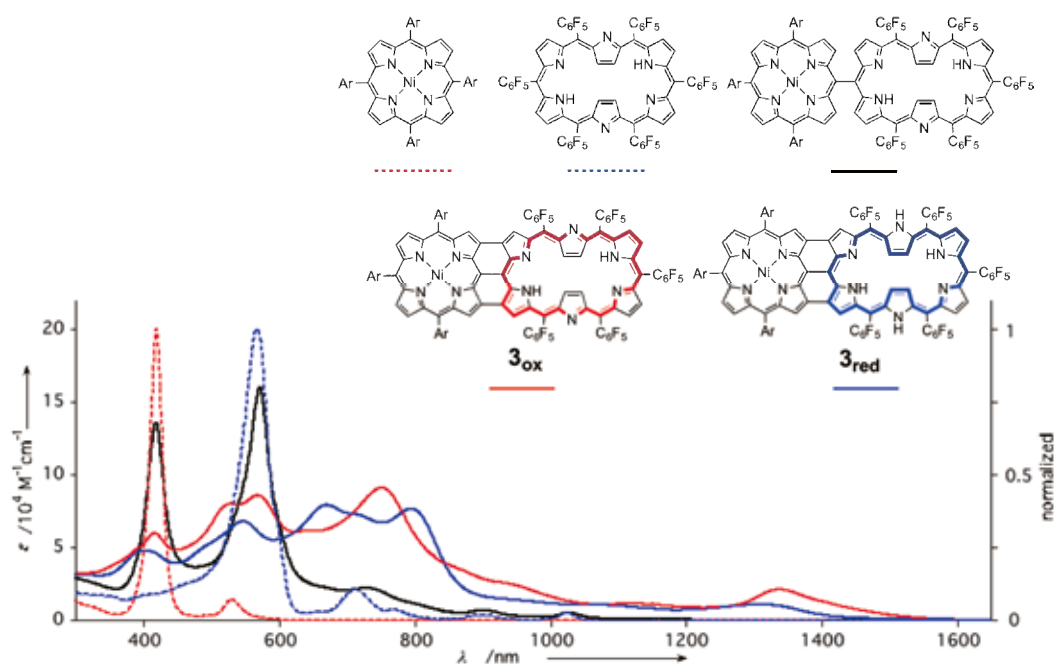


図5 ハイブリッドポルフィリンテープの吸収スペクトル (赤実線 酸化体, 青実線 還元体)

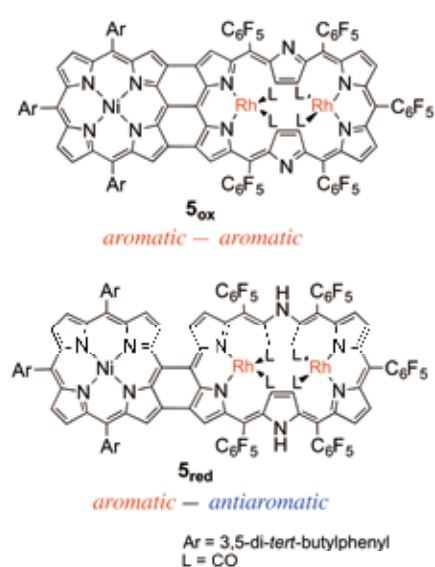


図6 ロジウム錯体 5

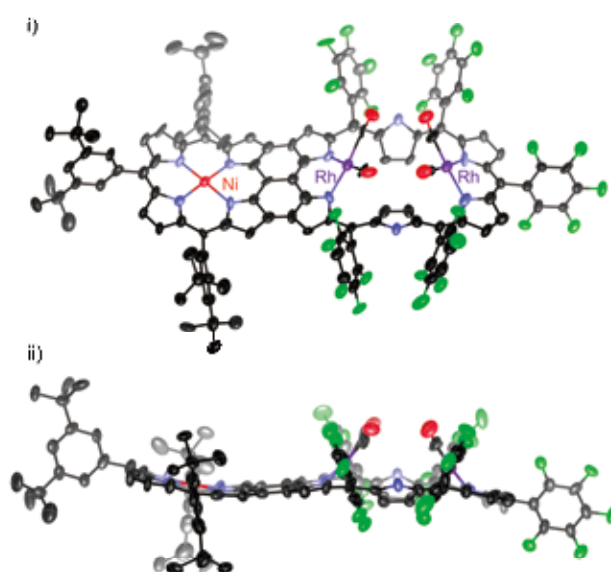


図7 5<sub>ox</sub> の X 線結晶構造 (i 全体図 ii 側面図)

ポルフィリン側の NMR シグナルは、ベイエリアに位置する H<sup>c</sup> がやや高磁場シフトしているものの、全体としてその芳香族性を保持していることがわかった。以上の結果から三重縮環により強く共役した場合でも、その芳香族性は個々の芳香環の性質を強く反映することがわかった。

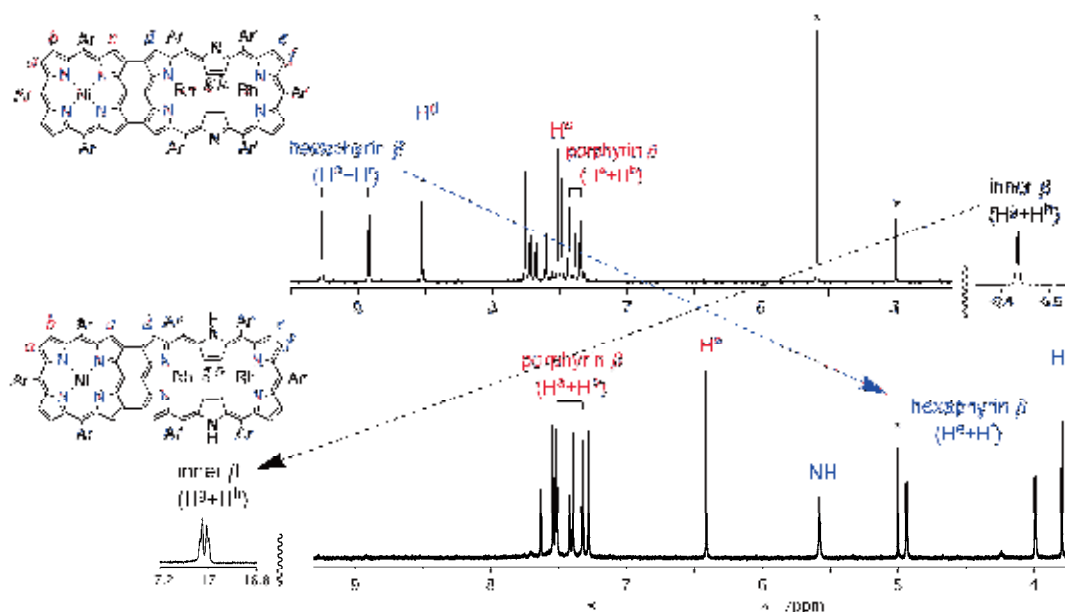


図8 ロジウム錯体の NMR スペクトル

#### 4. アントラセン縮環ヘキサフィリン

ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープに見られた大きな吸収長波長シフトは、ヘキサフィリンを三重縮環により  $\pi$  拡張させる戦略の有効性を物語っている。そこで、Anderson らによって報告されているアントラセン縮環ポルフィリン類の合成と同様の手法により、メシチロキシ基を修飾したアントラセンとヘキサフィリンの縮環反応を試みた[23-25]。検討の結果、ヘキサフィリンの金二核錯体の場合にのみ合成が達成され、アントラセン縮環ヘキサフィリン **6** を得た (図 9) [26]。構造はやや湾曲した平面構造であり、その吸収スペクトルは、期待したとおり大きく長波長シフトし、1467 nm 付近に鋭く強い吸収帯 (モル吸光係数  $110000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 半値幅  $223 \text{ cm}^{-1}$ ) を示した。電気化学測定から求めた HOMO-LUMO ギャップの値は、0.79 eV と小さく、二光子吸収断面積の値は  $7600 \text{ GM}$  と大きな値を示した。以上の結果から、環拡張ポルフィリンの1つであるヘキサフィリンは、ポルフィリンテープと同様に周辺部修飾により  $\pi$  電子系を拡張でき、新規エレクトロニクス材料、非線形光学材料として大きなポテンシャルを有していることが示された。

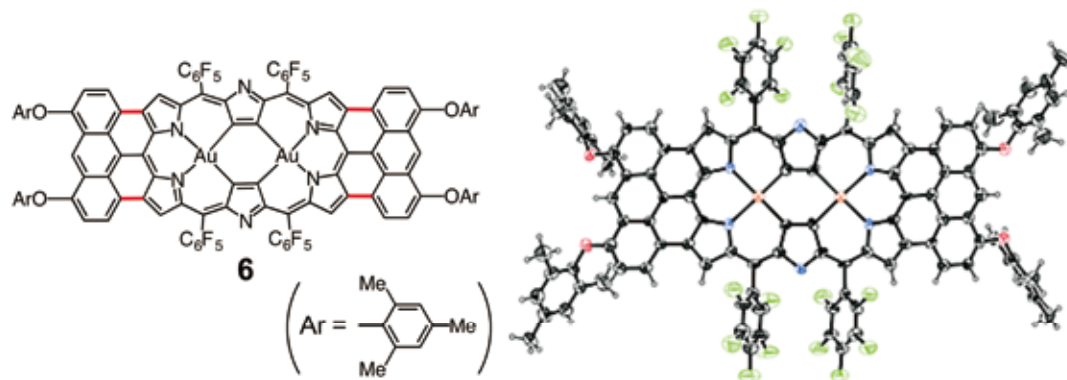


図9 アントラセン縮環ヘキサフィリン金二核錯体の構造と X 線結晶構造

## 5. まとめ

ポルフィリンテープの母核の構造を電子不足ポルフィリンや環拡張ポルフィリンに変換した、新規ハイブリッドポルフィリンテープを開発し、電子系のスイッチングや反芳香族性の発現などこれまでには実現できなかった機能を見出すことができた。π 拡張型ヘキサフィリンの物性も興味深く、環拡張ポルフィリン類の新たなポテンシャルが示された。ポルフィリンテープの化学と環拡張ポルフィリンの化学が融合したという点においても重要であり、今後このモチーフを利用した更なる展開に期待したい。

## 謝辞

本研究における荒谷直樹先生（現奈良先端大学院大学准教授）の御助言に、深く感謝します。また、共に研究をおこなった森裕貴氏、直田耕治氏の献身に感謝します。また、二光子吸収測定に関しては、Dongho Kim 先生（韓国延世大学）のご協力に深謝します。化合物の同定に必要な NMR の維持には、低温物質科学研究センターによる寒剤供給が必須であります。この場を借りて篤く御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] A. Tsuda, A. Osuka, *Science* 293, 79 (2001).
- [2] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 10304 (2001).
- [3] N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Asian J.* 4, 1172 (2009).
- [4] H. Mori, T. Tanaka, A. Osuka, *J. Mat. Chem. C* 1, 2500 (2013).
- [5] C. Jiao, J. Wu, *Synlett* 23, 171. (2012).
- [6] J. P. Lewtak, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* 48, 10069 (2012).
- [7] G. Sedghi, L. J. Esdaile, H. L. Anderson, S. Martin, D. Bethell, S. J. Higgins, R. J. Nichols, *Adv. Mater.* 24, 653 (2012).
- [8] T. K. Ahn, K. S. Kim, D. Y. Kim, S. B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1700 (2006).
- [9] Y. Nakamura, S. Y. Jang, T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* 14, 8279 (2008).
- [10] T. Ikeda, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Asian J.* 4, 1248 (2009).
- [11] T. Tanaka, B. S. Lee, N. Aratani, M.-C. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* 17, 14400. (2011).
- [12] H. Mori, T. Tanaka, N. Aratani, B. S. Lee, P. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Asian J.* 7, 1811. (2012)
- [13] J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarahi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7190 (2001).
- [14] M. G. P. M. S. Neves, R. M. Martins, A. C. Tomé, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva, V. Félix, M. G. B. Drew, J. A. S. Cavaleiro, *Chem. Commun.* 385 (1999).
- [15] J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 5134 (2003).
- [16] R. Misra, T. K. Chandrashekar, *Acc. Chem. Res.* 41, 265. (2008).
- [17] M. Stępień, N. Sprutta and L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 4288 (2011).
- [18] S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 4341 (2011).
- [19] T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Sci.* 2, 1414 (2011).
- [20] J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim and A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 13568 (2008).
- [21] T. Tanaka, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Asian J.* 7, 889 (2012).
- [22] H. Rath, N. Aratani, J. M. Lim, J. S. Lee, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Commun.* 3762 (2009).

- [23] N. K. S. Davis, M. Pawlicki, H. L. Anderson, *Org. Lett.* 10, 3945 (2008).  
[24] N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *Org. Lett.* 12, 2124 (2010).  
[25] N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 30 (2011).  
[26] K. Naoda, H. Mori, N. Aratani, B. S. Lee, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 9856 (2012).

(注 1) 5 つ以上のピロール環から構成されるポルフィリン類を環拡張ポルフィリンと呼び, そのピロール環が 6 つのものをヘキサフィリン, 7 つのものをヘプタフィリンなどと呼ぶ.

(注 2) 分子の  $\pi$  電子系がメビウスの輪のようになめらかにねじれた構造を有する場合に発現する芳香族性をメビウス芳香族性と呼ぶ. メビウス芳香族性の化合物では, 通常のヒュッケル芳香族性の場合と真逆で,  $4n\pi$  電子系において芳香族性を示すことがわかっている.

## 著者略歴



田中 隆行 (Takayuki Tanaka) 京都大学大学院理学研究科 助教  
2012 京都大学博士 (理学)  
2012~2013 Boston College (USA) JSPS海外特別研究員  
2013~現在 現職



大須賀 篤弘 (Atsuhiko Osuka) 京都大学大学院理学研究科 教授  
1979 京都大学大学院理学研究科退学  
1979~1984 愛媛大学理学部助手  
1982 京都大学理学博士  
1984~1987 京都大学理学部助手  
1987~1996 京都大学理学部 (大学院理学研究科) 助教授  
1996~現在 現職