

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18685013

研究課題名（和文） 遷移金属触媒反応を活用した革新的ポルフィリン変換法の開発

研究課題名（英文） Innovative Porphyrin Synthesis Based on Transition Metal Catalysis

研究代表者

忍久保 洋 (SHINOKUBO HIROSHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50281100

研究成果の概要：ポルフィリンは光合成中心やヘムなどの要素として天然に広く存在する色素である。また、光学材料や電子材料などへの応用も期待される。本研究では、遷移金属触媒反応を活用することによって、新規ポルフィリンを高効率に合成する手法を開発した。これにより、従来法では合成できなかったような斬新な構造をもつポルフィリン系分子を創成することに成功した。さらに、単に新しい分子を合成しただけでなく、その興味深い性質や機能性を明らかにした。

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：遷移金属触媒、ポルフィリン、炭素-水素結合活性化、炭素-炭素結合生成、機能性色素、ビラジカル、非線形光学材料

## 1. 研究開始当初の背景

従来のポルフィリンの合成では、アルデヒドユニットとピロールユニットを縮合し、その後酸化によって合成するという古典的な手法が多用される。しかし、従来法では meso 位への置換基導入は可能であるが、β位を選択的に官能基化することは困難で分子設計の上で制限となっていた。その上、ピロールとアルデヒドからの酸化的縮合反応では官能基を持つアルデヒドの場合などに、非常にポルフィリンの収率が悪い。機能発現のため新しい構造を持つポルフィリンが必要となるにつれて、古典的合成手法では対応できない場面があり、新しい合成手法が求められていた。

一方、遷移金属触媒を用いる反応開発は大きな進歩を遂げているが、比較的単純な有機化合物への適用が主であり、ポルフィリンなどの機能性分子の応用は未開拓であった。

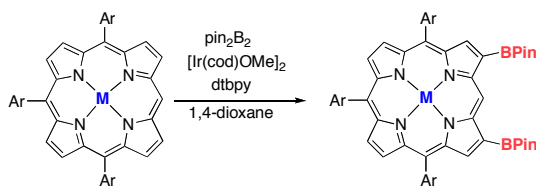
## 2. 研究の目的

本研究では遷移金属触媒反応を活用しポルフィリン類の直接的な位置選択的修飾反応やポルフィリン類を含む炭素-炭素結合生

成反応など革新的ポルフィリン変換法を開発を行うことを目的とした。さらに、単なる反応開発に終始せず、開発した反応を用いて実際に面白い機能を発現する分子を創成することも目指した。

## 3. 研究の方法

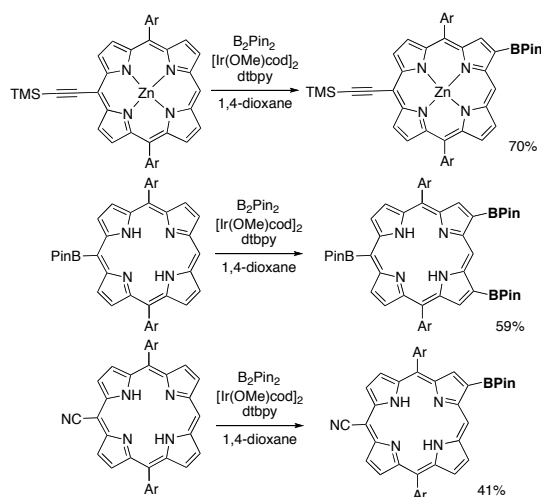
比較的合成が容易なシンプルなポルフィリンを反応基質として遷移金属触媒反応の適用を行った。特に、イリジウム触媒を用いる芳香族化合物の直接的ホウ素化反応を適用して、ホウ素化ポルフィリンを合成し、これをクロスカップリング反応などに利用することにより新規ポルフィリン誘導体を合成した。



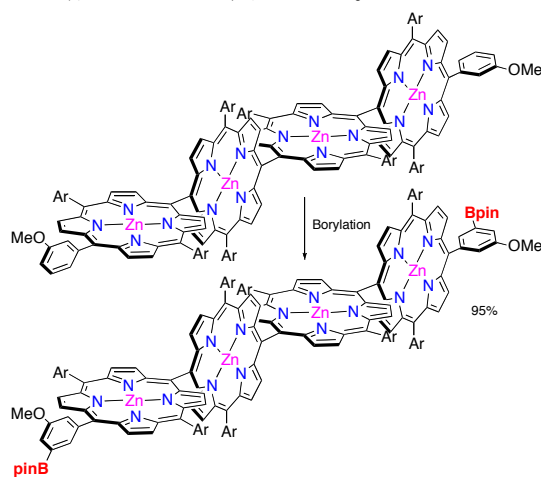
## 4. 研究成果

(1)ポルフィリンのイリジウム触媒による直

接ホウ素化反応の適用範囲を拡大するため、様々な官能基をもつポルフィリンの反応について検討した。その結果、アルキニル、シアノ基だけでなくボリル基といった通常遷移金属触媒下では脱離してしまうような官能基をもつ系においても問題なく反応が進行した。これらは直接ホウ素化反応の広い適用性を示す結果でありその高い有用性を示している。

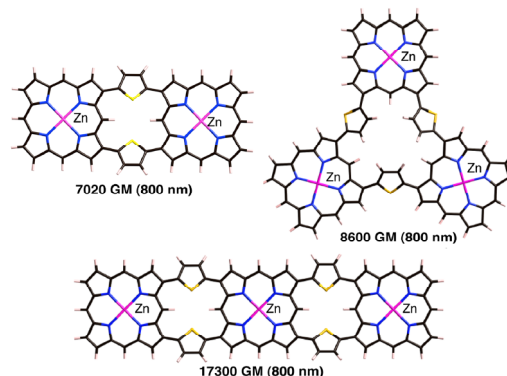


また、置換基を工夫することによって、ポルフィリン核上ではなく、メゾ置換基の位置選択的ホウ素化にも成功した。例えば、ポルフィリン四量体に 3-methoxyphenyl 基を末端に導入したような巨大分子についてホウ素化を行ったところ 3-methoxyphenyl 置換基のみにホウ素化が進行し、生成物を効率よく得ることに成功した。このような手法は分子ワイヤーの末端だけを選択的に修飾する方法として有用であると期待できる。

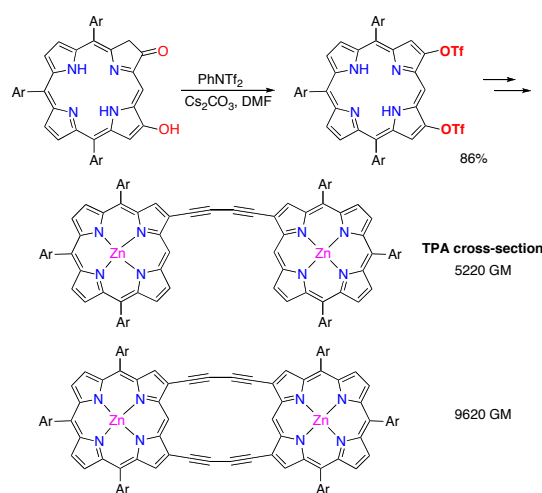


(2)ポルフィリンの直接的ホウ素化反応によって得たジホウ素化ポルフィリンとジプロモチオフェンとの鈴木-宮浦カップリング反応について検討したところ、ポルフィリンが二つのベーター位でチオフェンにより架橋された大環状オリゴマーが生成することを見だし、2量体および3量体の単結晶構造

解析に成功した。さらに、これらが優れた二光子吸収特性を持っていることを明らかにした。特に、チオフェンで架橋された直線形3量体では、その二光子吸収特性は 17300 GM にも達する。このことは大きな二光子吸収断面積をもつ分子を創製する戦略において分子の次元性が重要であるということを示す結果である。

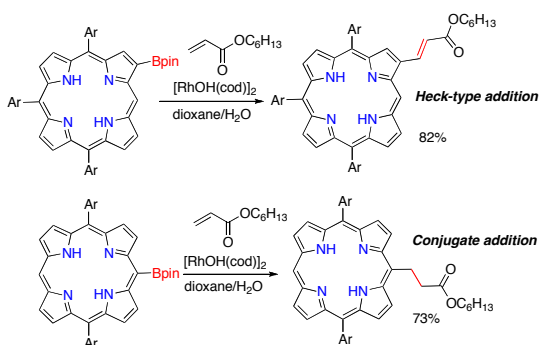


また、ホウ素化ポルフィリンを酸化することによりヒドロキシポルフィリンを高収率で得ることに成功した。ヒドロキシポルフィリンの溶媒の極性に依存するケト-エノール互変異性や興味深い二量化反応についても明らかにすることができた。また、ヒドロキシポルフィリンをトリフラートに変換することで、更なる有機合成への利用が可能となった。このトリフラートを用いてブタジインで架橋したポルフィリン二量体を合成した。一重架橋ポルフィリンはメゾ結合型と同等の二光子吸収断面積を示した一方、二重架橋ポルフィリンはその約二倍の値を示した。これは二重架橋によって分子の運動が制約されたためと考えられる。これらの知見は今後ポルフィリン基盤の二光子吸収材料を検討する上で重要な結果である。

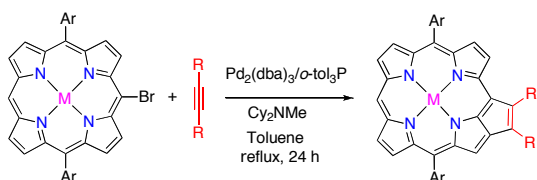


(3)近年、ロジウム触媒による有機ホウ素化合物を用いた炭素-炭素結合形成は盛んに研究されており、新反応や高立体選択的の反応が報告されている。しかしながら、ポルフィリン

化学ではロジウム触媒による反応が全く利用されていない。そこで、次にロジウム触媒を用いたホウ素化ポルフィリンの変換反応について検討した。その結果、ホウ素化ポルフィリンがアクリル酸エステル類と効率的に反応することを見いだした。 $\beta$ 位にホウ素をもつポルフィリンの場合にはアクリル酸エステルと Heck 反応型の付加-脱離によりポルフィリンに不飽和エステルが付加した生成物が収率よく得られるのに対して、メゾ位にホウ素をもつポルフィリンの場合には共役付加反応により飽和エステルが得られることが分かった。本反応によりポルフィリンに対して位置選択的に不飽和エステル基を導入することが可能となった。不飽和エステル基はポルフィリンと効果的に共役しており、その吸収および発光スペクトルに大きな影響を与えることを明らかにした。さらに、得られたポルフィリンのエステル部分を加水分解し、色素増感型太陽電池の色素として適したポルフィリンを合成した。実際に太陽電池を作成し、その性能を評価した。



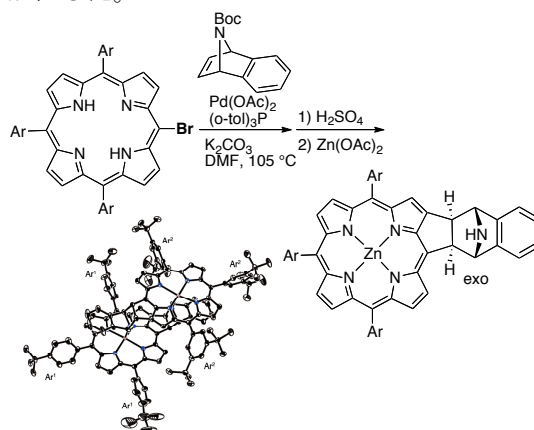
(4) meso-ブromoポルフィリンに対しパラジウム触媒存在下、アルキンを作用させると、一挙に二つの炭素-炭素結合が生成し、五員環が融着したポルフィリンが得られることを見いだした。この反応の反応条件の最適化、および適用範囲の拡大について検討した結果、本反応は様々なアルキンおよびポルフィリン基質に対して一般性よく効率的に進行することが明らかになった。この反応によりポルフィリンの $\pi$ 系は拡張されるため、その吸収スペクトルはポルフィリンとは大幅に変化することも明らかにした。



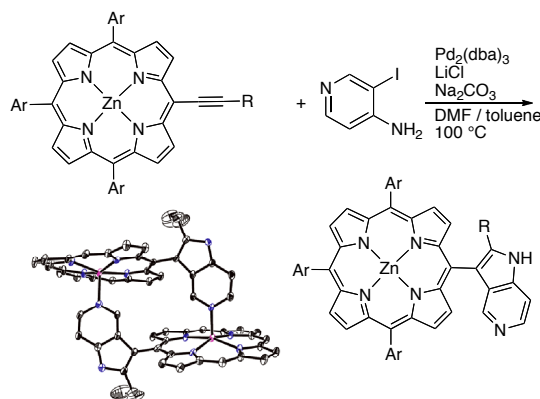
また、生成物の中心金属が亜鉛の時のみ、室内光により炭素-炭素二重結合が切断され、meso, $\beta$ -ジアシルポルフィリンが得られることを見いだした。生成物の解析の結果、この現象は、光増感によって生成した一重項酸素

によりポルフィリン外周部の炭素-炭素二重結合が切断された結果と考えられる。この変化は大きな色調の変化と蛍光の変化を伴うので、本反応により得られた新規ポルフィリンは一重項酸素センサーとして働く可能性があることが明らかとなった。

また、パラジウム触媒存在下、プロモポルフィリンとアザノルボルネン誘導体との反応によって新規キラルポルフィリンの合成にも成功し、その選択的会合挙動について明らかにした。

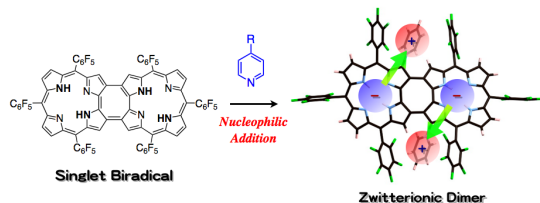


(5)メゾ位にアセチレンをもつポルフィリンに対して、4-アミノ-3-ヨードピリジンを作用させるとアセチレンに対して付加-環化反応が進行し、アザインドール部位をもつポルフィリンが収率よく合成できることを見いだした。このようなポルフィリンは従来の酸触媒による方法では合成が難しい。さらに得られたアザインドール亜鉛ポルフィリンの会合挙動について明らかにした。



(6)既にコロールが二カ所で直接つながった二量体の合成に成功し、これが空気中에서도安定な一重項基底のピラジカルであることを明らかにしていたが、この分子の周辺部の修飾に成功した。二重縮環コロールに対するピリジンの反応では位置選択的に求核付加反応が進行し、ピリジニウム置換コロール二量体を得られた。この双性イオン型の分子の機能性について詳細に検討したところ、溶媒の極性に依存する分子内電荷移動相互作用を

有していることを明らかにした。これを利用して蛍光によるフッ化物イオンの特異的な認識にも成功した。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① J. Chen, M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka, Functionalization of BODIPY Dyes through Iridium and Rhodium Catalyses: A Complementary Approach to  $\alpha$ - and  $\beta$ -Substituted BODIPYs, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5924-5949(査読有).
- ② S. Hiroto, N. Aratani, N. Shibata, Y. Higuchi, T. Sasamori, N. Tokitoh, H. Shinokubo, A. Osuka, Zwitterionic Corrole: Regioselective Nucleophilic Pyridination of a Doubly Linked Biscorrole, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2388-2390(査読有).
- ③ H. Shinokubo, A. Osuka, Marriage of Porphyrin Chemistry with Metal-Catalysed Reactions, *Chem. Commun.* **2009**, 1011-1021(査読有).
- ④ M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Norbornane-Bridged Diporphyrins via Pd-Catalyzed [3 + 2] Annulation Strategy, *Synthesis* **2009**, 59-61(査読有).
- ⑤ S. Hiroto, I. Hisaki, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Directly and Doubly Linked Dioxoisobacteriochlorin Dimers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16172-16173(査読有).
- ⑥ J. K. Park, H. R. Lee, J. Chen, H. Shinokubo, A. Osuka, D. Kim, Photoelectrochemical Properties of Doubly  $\beta$ -Functionalized Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 16691-16699(査読有).
- ⑦ J. Song, S. Y. Jang, S. Yamaguchi, J. Sankar, S. Hiroto, N. Aratani, J.-Y. Shin, S. Easwaramoorthi, K. S. Kim, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, 2,5-Thienylene- Bridged Triangular and Linear Porphyrin Trimers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6004-6007(査読有).
- ⑧ M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Novel Chiral Porphyrins through Pd-Catalyzed [3 + 2] Annulation and Heterochiral Self-Assembling to Form Heterodimers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5387-5381(査読有).
- ⑨ H. Baba, J. Chen, H. Shinokubo, A. Osuka, Efficient Rhodium-Catalyzed Installation of Unsaturated Ester Functions onto Porphyrins: Site-Specific Heck-Type Addition versus Conjugate Addition, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4256-4262(査読有).
- ⑩ G. Mori, H. Shinokubo, A. Osuka, Highly selective Ir-catalyzed direct borylation of

peripheral aromatic substituents on hexakisaryl-substituted [28]hexaphyrins(1.1.1.1.1.1), *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2170-2172(査読有).

- ⑪ C. Maeda, S. Yamaguchi, C. Ikeda, H. Shinokubo, A. Osuka, Dimeric Assemblies from 1,2,3-Triazole-Appended Zn(II) Porphyrins with Control of NH-Tautomerism in 1,2,3-Triazole, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 549-552(査読有).
- ⑫ C. Maeda, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of meso-5-Azaindolyl Appended Zn(II) Porphyrins via Pd-Catalyzed Annulation, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2493-2496(査読有).
- ⑬ I. Hisaki, S. Hiroto, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Doubly  $\beta$ -to- $\beta$  1,3-Butadiyne-Bridged Diporphyrins: Enforced Planar Structures and Large Two-photon Absorption Cross Sections, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5125-5128(査読有).
- ⑭ H. Hata, S. Yamaguchi, G. Mori, S. Nakazono, T. Katoh, K. Takatsu, S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, Regioselective Borylation of Porphyrins via C-H Bond Activation under Iridium Catalysis That Affords Useful Building Blocks for Porphyrin Assemblies, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 849-859(査読有).
- ⑮ S. Yamaguchi, T. Katoh, H. Shinokubo, A. Osuka, Porphyrin Pincer Complexes: Peripherally Cyclometallated Porphyrins and Their Catalytic Activities Controlled by Central Metals, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6392-6393(査読有).
- ⑯ A. K. Sahoo, S. Mori, H. Shinokubo, A. Osuka, Facile Peripheral Functionalization of Porphyrins via Pd-Catalyzed [3 + 2] Annulation with Alkynes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7972-7975(査読有).
- ⑰ S. Hiroto, K. Furukawa, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis and Biradicaloid Character of Doubly Linked Corrole Dimers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12380-12381(査読有).
- ⑱ A. K. Sahoo, Y. Nakamura, N. Aratani, K. S. Kim, S. B. Noh, H. Shinokubo, D. Kim, A. Osuka, Synthesis of Brominated Directly Fused Diporphyrins through Gold(III)-Mediated Oxidation, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4141-4144(査読有).

[学会発表] (計 39 件)

- (1) 徳地澄人・高橋裕司・新森英之・忍久保洋・大須賀篤弘、ピリジンが縮環したポルフィリンの合成と性質、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 30 日、日本大学
- (2) 中園智美・忍久保洋・大須賀篤弘、ペリレンビスイミドの高選択的アリアル化と機能評価、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、日本大学
- (3) 廣戸聡、久木一朗、忍久保洋、大須賀篤弘、 $\beta,\beta$ -ジヒドロキシポルフィリンの合成および二量化反応、第 89 日本化学会春季年会、2009 年 3 月 29 日、日本大学
- (4) 廣戸聡、久木一朗、忍久保洋、大須賀篤弘、2,18-ジヒドロキシポルフィリンの合成と物性、第 19 回基礎有機化学連合討論会、2008 年 10 月 3 日、大阪大学
- (5) 徳地澄人・忍久保洋・大須賀篤弘、ピリジンが縮環したポルフィリンの合成と性質、第 19 回基礎

有機化学連合討論会、2008年10月3日、大阪大学  
(6)中園智美・忍久保洋・大須賀篤弘、C-H活性化を利用するペリレンビスイミドの高選択的アリール化、第55回有機金属化学討論会2008年9月30日  
(7)中園智美・今崎雄介・忍久保洋・大須賀篤弘、ペリレンビスイミドの高選択的官能基化とその機能、2008年光化学討論会、2008年9月11日、大阪府立大学  
(8)S. Nakazono, Y. Imazaki, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Alkylated Perylene Bisimides and Their Optical Properties, 8th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems, 2008年7月21日, Graz, Austria  
(9)H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Novel Porphyrins by Organometallic Means, 8th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron System, 2008年7月22日, Graz, Austria  
(10)H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Novel Porphyrins by Organometallic Means, XXIII International Conference on Organometallic Chemistry, 2008年7月14日, Rennes, France  
(11)H. Shinokubo, Synthesis of Novel Porphyrins by Organometallic Means, Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2008年7月7日, Moscow, Russia  
(12)S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, Reactivity and Biradical Character of Doubly Linked Corrole Dimers, Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2008年7月7日, Moscow, Russia  
(13)廣戸聡・古川貢・忍久保洋・大須賀篤弘、オレフィン架橋二重縮環コロールの合成とそのビラジカル性の研究、日本化学会第88春季年会、2008年3月29日、立教大学  
(14)水村理俊・忍久保洋・大須賀篤弘、パラジウム触媒による歪んだオレフィンとの[3+2]環化反応を用いたポルフィリン類縁体の合成と物性、日本化学会第88春季年会、2008年3月30日、立教大学  
(15)中園智美・今崎雄介・忍久保洋・大須賀篤弘、ペリレンビスイミドの高選択的官能基化と機能評価、日本化学会第88春季年会、2008年3月28日、立教大学  
(16)前田千尋・忍久保洋・大須賀篤弘、アザインドール置換及びトリアゾール置換ポルフィリン亜鉛錯体の合成と会合挙動、日本化学会第88春季年会、2008年3月27日、立教大学  
(17)廣戸聡・忍久保洋・大須賀篤弘、二重縮環コロールの反応とその生成物の構造、第37回構造有機化学討論会、2007年10月27日、北海道大学  
(18)中園智美・今崎雄介・忍久保洋・大須賀篤弘、ルテニウム触媒を用いたペリレンビスイミドの2,5,8,11位における高選択的官能基化、第54回有機金属化学討論会、2007年10月27日、広島大学  
(19)水村理俊・忍久保洋・大須賀篤弘、パラジウム触媒による臭素化ポルフィリンと歪んだ

アルケンとの反応、第54回有機金属化学討論会、2007年10月28日、広島大学  
(20)前田千尋・忍久保洋・大須賀篤弘、パラジウム触媒を用いた[3+2]環化反応によるメゾアザインドール置換ポルフィリン亜鉛錯体の合成及びその自己集合挙動、第57回錯体化学討論会、2007年9月26日、名古屋工業大学  
(21)S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Corrole Derivative through Organometal Catalyzed Reactions, 14<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, 2007年8月3日, 奈良  
(22) C. Maeda, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of meso-5-Azaindolyl Appended Zn(II) Porphyrin via Pd-Catalyzed Annulation, 14<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, 2007年8月3日, 奈良  
(23)M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka, Palladium-Catalyzed Annulation of meso-Bromoporphyrins with Strained Alkenes Containing Norbornyl Scaffolds, 14<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, 2007年8月3日, 奈良  
(24)A. K. Sahoo, S. Arai, S. Mori, H. Shinokubo, A. Osuka, Facile Peripheral Functionalization of Porphyrins via Pd-Catalyzed [3 + 2] Annulation with Alkynes, 12<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2007年7月22日-27日, 淡路島  
(25)S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis and Properties of Doubly Linked Corrole Dimers, 12<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2007年7月22日-27日, 淡路島  
(26)荒井清治・A. K. Sahoo・忍久保洋・大須賀篤弘、パラジウム触媒による臭素化ポルフィリンとアルキンの[3+2]環化反応、日本化学会第87春季年会、2007年3月27日、関西大学  
(27)今崎雄介・忍久保洋・大須賀篤弘、遷移金属触媒によるペリレンビスイミドの位置選択的修飾反応、日本化学会第87春季年会、2007年3月27日、関西大学  
(28)水村理俊・忍久保洋・大須賀篤弘、パラジウム触媒による臭素化ポルフィリンとアルケンとの反応、日本化学会第87春季年会、2007年3月28日、関西大学  
(29)廣戸聡・古川貢・忍久保洋・大須賀篤弘、二重縮環コロール二量体の合成と性質、日本化学会第87春季年会、2007年3月28日、関西大学  
(30)H. Shinokubo, S. Hiroto, H. Hata, A. Osuka, Regioselective Direct Borylation of Porphyrinoids with Iridium Catalyst, The 10th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2006年11月13-17日、京都  
(31)A. K. Sahoo, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis of Brominated Directly Fused Diporphyrins through Gold(III)-Mediated

Oxidation, The 10th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2006年11月13-17日、京都

(32)Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis and properties of novel corrole derivatives through Ir-catalyzed direct borylation, The 10th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2006年11月13-17日、京都  
(33)S. Hiroto, K. Furukawa, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis and Biradicaloid Character of Doubly Linked Corrole Dimers, 2006 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience System, 2006年11月3-6日、Seoul, Korea

(34)廣戸聡・古川貢・忍久保洋・大須賀篤弘、二重縮環コロールの合成とピラジカル性についての研究、第18回基礎有機化学連合討論会、2006年10月7-9日、九州産業大学

(35)廣戸聡・忍久保洋・大須賀篤弘、有機金属触媒反応を用いた新規コロール誘導体の合成と物性、第53回有機金属討論会、2006年9月8-9日、大阪市立大学

(36)H. Shinokubo, H. Hata, A. Osuka, Ir-catalyzed regioselective borylation of aromatic substituents of porphyrins, Fourth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2006年7月2-7日、Rome, Italy

(37)S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis and properties of novel corrole derivatives through Ir-catalyzed direct borylation, Fourth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines,

2006年7月2-7日、Rome, Italy

(38)H. Shinokubo, H. Hata, S. Hiroto, A. Osuka, Regioselective borylation of porphyrinoid via C-H bond activation with iridium complex, Fourth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2006年7月2日、Rome, Italy

(39)S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka, Synthesis and properties of novel corrole derivatives through Ir-catalyzed direct borylation, The 7th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron System, 2006年5月15-20日、大阪

[図書] (計 1件)

①忍久保洋、シーエムシー出版、ポルフィリンの周辺官能基化、檜山 爲次郎監修、電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用、2008年、p.74-88.

[その他]

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/hshino/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

忍久保 洋 (SHINOKUBO HIROSHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50281100