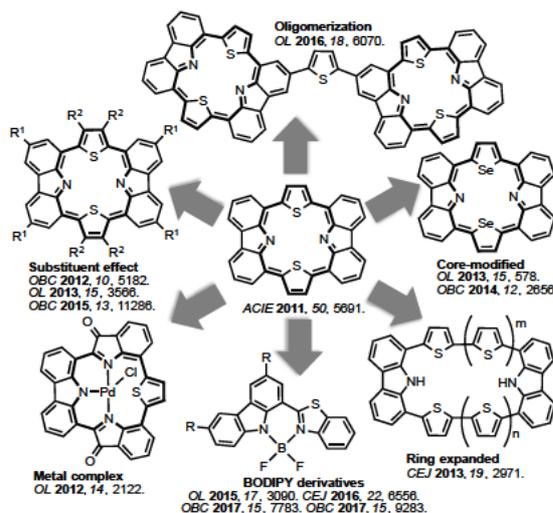


研究成果報告書

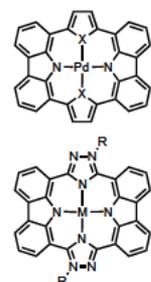
研究題目	特異な近赤外吸収と電気化学特性を示すカルバゾールポルフィリンの開発		実施年度
			平成 28~29 年度
代表研究者	所属	岡山大学大学院自然科学研究科	
	氏名	前田 千尋	印

1. 研究の目的・背景

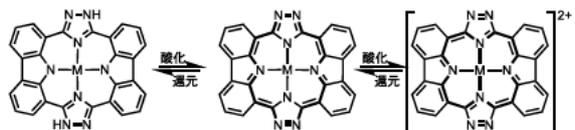
芳香環を縮環させたポルフィリンは通常のパルフィリンよりも広い共役系をもつことから近赤外での吸収が可能である。特にアズレン、アントラセンを縮環させたものは 1000nm を超える吸収を示すことが報告されている。このようなポルフィリンはポルフィリン合成後、酸化反応により縮環させることにより得られる。一方、我々はカルバゾールを出発物質とした新しい手法により新規拡張系ポルフィリノイドの合成を行い、その芳香族性や近赤外吸収特性を評価してきた。近赤外吸収を示すチオフェン架橋カルバゾール二量体の合成に成功して以来、様々な誘導体の合成に成功している。



本研究ではカルバゾールを組込んだポルフィリン及びその金属錯体の開発を行い、それらの基本物性を明らかにするとともに、その近赤外吸収特性や電気化学特性を応用する。具体的には硫黄やセレンを含むカルコゲナポルフィリンのパラジウム錯体やトリアゾールで架橋したカルバゾール二量体を研究対象とする。これらは酸化還元により複数の酸化還元状態をとり得ることから、基礎物性を明らかにするとともにスイッチングや電池、あるいは触媒などへの応用を検討する。

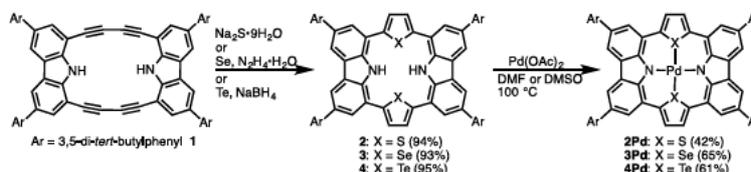


通常のパルフィリンが 18π共役系の安定な分子であるのに対して、本研究で対象とする化合物は複数の酸化還元状態をとる。特にカルコゲナポルフィリンのパラジウム錯体は 20π共役系の弱い反芳香族分子であることから二電子酸化あるいは還元により安定な芳香族分子となる。またトリアゾールで架橋したものは3つの酸化還元状態が存在する。このような酸化還元過程の電子状態の変化、電子の授受を利用することで電子材料としての評価を行う。



2. 研究成果及び考察 (申請時の計画に対する達成度合を織込む)

ブタジイン架橋カルバゾール二量体から3種類のカルコゲン原子をもつ含カルバゾールイソフロリンを合成しそれらの金属



錯化を検討したところ、パラジウム塩存在下 DMF や DMSO などの極性溶媒中で加熱することで、カルバゾール二量体の架橋部位にチオフェン、セレンフェン、テルロフェンを有する3種のパラジウム錯体の合成に成功した。

生成物は NMR スペクトル、質量分析により確認した。¹H NMR スペクトル測定において環外周部のプロトンのピークがわずかながら高磁場シフトした。これはパラトロピックの環電流効果のためと考えられた。ジクロロメタン中の吸収スペクトル測定の結果 1000 nm 付近に非常に弱い吸収帯が確認された(Figure 1a)。これは反芳香族化合物に特徴的な禁制遷移に基づくものと推察された。観察された結果について計算化学により評価したところ、NICS 計算により弱い反芳香族化合物であることが明らかとなり、近赤外吸収については TD-DFT 計算から帰属することができた。さらに酸化剤を作用させることで強い近赤外吸収を示すことを確認した。このことは反芳香族化合物から芳香族性を有する種へとスイッチングしたことを示唆している。

3つの錯体全て X 線結晶構造解析により構造を明らかにした(Figure 2)。硫黄、セレン、テルルと原子半径が大きくなるにつれて 0.75 Å, 1.06 Å, 1.34 Å とカルコゲン原子が π 平面から大きく浮き出ることが確認された。それに伴い近赤外吸収の強度が変化することがわかった。またパッキングを確認したところ、分子間 Pd-S 結合、Pd-Se 結合により積層構造をとっていることがわかった。

そこで固体近赤外吸収測定を行ったところ近赤外領域に比較的強い吸収帯が確認された(Figure 1b)。溶液中(単体)では確認されなかったことから分子間相互作用によるものと考えられた。X 線結晶構造解析により得られた座標を用いて二分子間における相互作用を評価した。その結果、固体近赤外吸収は分子間電荷移動相互作用によることが示唆された。電気化学測定を行ったところ可逆な酸化波と還元波が確認された。HOMO-LUMO 差はそれぞれ 1.48, 1.56, 1.53 eV と小さく、近赤外吸収スペクトル測定の結果と矛盾しない。

トリアゾールで架橋したものは合成の最終段階の検討中であり、引き続き調査を行い研究を完成させる。

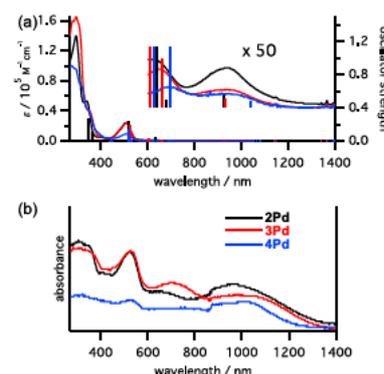


Figure 1. UV/vis/NIR absorption spectra (a) in CH_2Cl_2 and (b) in the solid state.

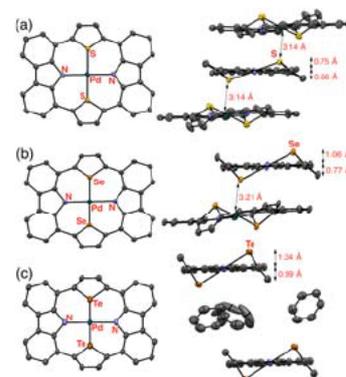


Figure 2. X-ray crystal structures of (a) 2Pd, (b) 3Pd, and (c) 4Pd.

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

- ・当初の計画通り一年目に設備備品費として極低温反応機 UC マイクロリアクターを購入し低温での反応を行う際に使用した。
- ・また消耗品費として有機合成の実験に用いる攪拌機や試薬・溶媒などを購入して当該研究課題のための実験に使用した。
- ・その他の経費として発表論文の掲載号のフロントカバーの経費に充てた。申請時には計上していなかったが、運よく研究成果を広める機会を得たので他の経費を抑えて本経費に充てた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究課題を通して我々は含カルバゾールイソフロリンパラジウム錯体について評価した。通常イソフロリンは反芳香族による不安定化のため取り扱いが困難だが、今回合成した化合物群は高い安定性を有していた。カルバゾール骨格を組み込むことでポルフィリン類縁体の一つであるイソフロリンを容易に構築できることがわかった。今後は大量合成可能な安定な反芳香族ポルフィリノイドを開発する。

またトリアゾールで架橋したものは合成の最終段階の検討中であり、引き続き調査を行い研究を完成させる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

論文発表

“Pd-Complexes of Carbazole-Based Chalcogenaisophlorins: Synthesis, Structure, and Solid-State NIR Absorption Spectra” C. Maeda, K. Takaishi, T. Ema, *ChemPlusChem* **2017**, 82, 1368–1371. DOI: 10.1002/cplu.201700430.

掲載号のフロントカバーとして採用された。

学会発表

“含カルバゾールイソフロリンパラジウム錯体の構造と物性”

前田千尋, 高石和人, 依馬 正

第 29 回基礎有機化学討論会 東京工業大学 2018 年 9 月 6-8 日