

ポルフィリン環をフューズしたビスエチニルピロールの合成と構造

Synthesis and characteristics of bisethynylpyrrole with a fused porphyrin macrocycle

プロジェクト代表者：石丸雄大 (理工学研究科・准教授)

Graduate School of Science and Engineering

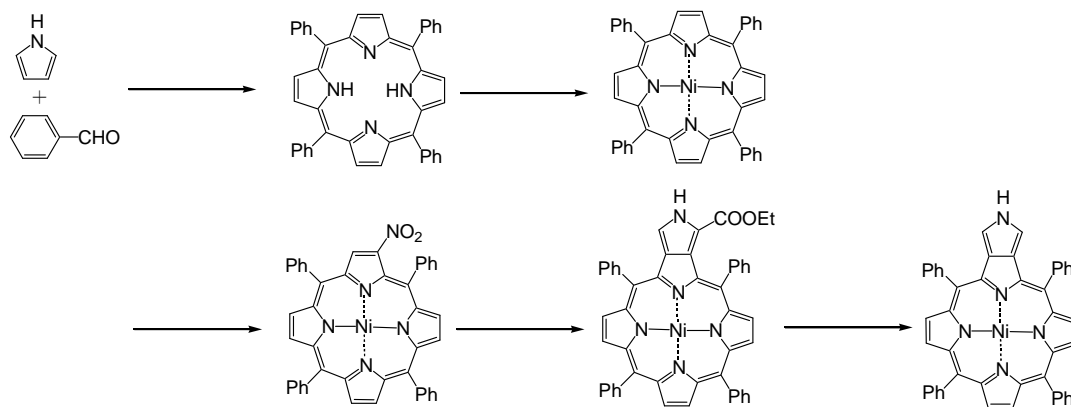
Associate professor Yoshihiro ISHIMARU

1 序論

導電性は自由電子を持つ金属固有の性質で、自由電子を持たない有機材料である高分子は電気を流さない絶縁体であり、その性質ゆえ電気・電子分野においては絶縁材や誘電体などに使われてきた。しかし1970年代に白川秀樹らによるポリアセチレンやポリピロールの発現により電気が流れる高分子、つまり導電性高分子に関する研究が飛躍的に発展している。また導電性高分子は導電性だけでなく発光性を有し、かつ成膜性を有するのでフレキシブルディスプレイの実現が可能な有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)への応用や、シリコン等の無機半導体でなく有機物を利用した有機トランジスタ、導電性高分子をインクとしてインクジェット技術などを利用し直接基盤に、パターンを作るプリンタブル回路などの次世代への研究・実用化も盛んに行われている。そこで本研究ではこれまでにポルフィリン化学で蓄積されている知見を基にその特徴(1. 剛直な大共役環状構造、2. さまざまな金属との錯体形成能、3. 中心金属へのさまざまな中性・イオン性物質の配位能、4. 分子設計の柔軟さ、など)を最大限に活用したポリアセチレンとポリチオフェンの複合材料の合成を行うためにポルフィリン環をフューズしたビスエチニルピロールの合成と構造に関する研究を行うことにした。超分子機能材料という新たな発想をもとにポルフィリンを人工的に合成し、それに適当な官能基を導入して機能化することによって上記のような種々の機能を再現したり、いままでにない新たな機能をつくり出したりすることが期待できる。

2 合成

Z. Bartonらは、まずピロールとベンズアルデヒドを加熱還流することでフリーベースポルフィリンを合成しニッケルを配位させ、NO₂ガスと反応させることでポルフィリンのβ位にニトロ基を導入した化合物である(2-NO₂)TPPNi(II)を合成し、DBU存在下でイソシアノアセテートを反応させることでポルフィリンのβ位にピロール環が構築できることを報告している。それを参考に本論文では(2-NO₂)TPPNi(II)の合成とピロール環の構築について研究を行い図1に示す合成法を確立することができた。



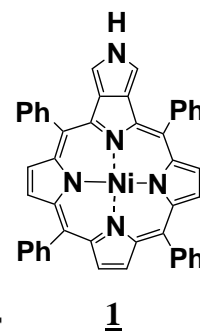
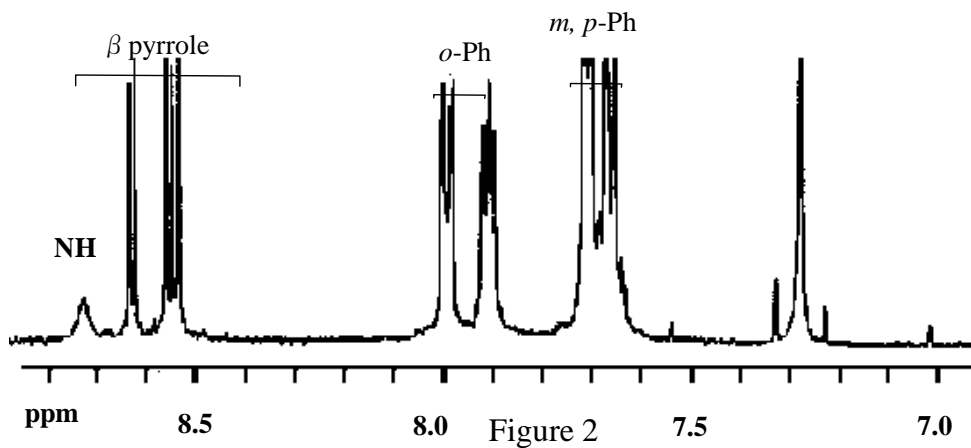
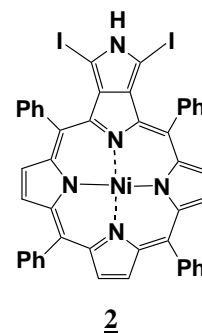
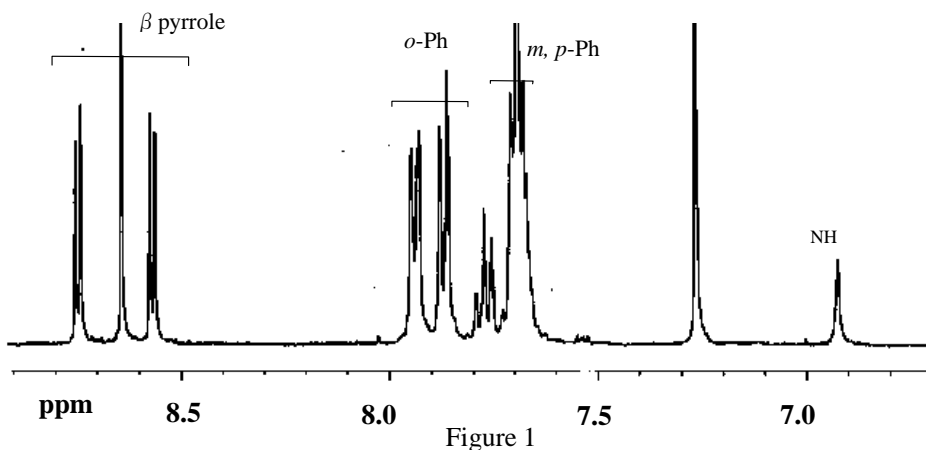
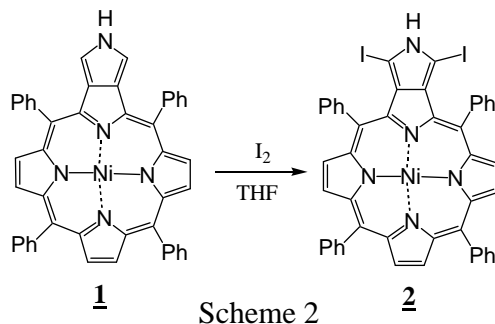
Scheme 1

せることでポルフィリンのβ位にニトロ基を導入した化合物である(2-NO₂)TPPNi(II)を合成し、DBU存在下でイソシアノアセテートを反応させることでポルフィリンのβ位にピロール環が構築できることを報告している。それを参考に本論文では(2-NO₂)TPPNi(II)の合成とピロール環の構築について研究を行い図1に示す合成法を確立することができた。

3 結果および考察

本研究で提案するポルフィリン環をフューズしたビスエチニルピロールを合成するにはまずポルフィリン環にフューズしたピロールの反応性を明らかにする必要がある。即ち一般にピロールはヨウ素や臭素、塩素などのハロゲン化物に対しては電子が豊富な α 位が反応しやすいことが知られており、ピロールヒューズドポルフィリン**1**もヨウ素に対して、同様の反応性を示すかどうかは非常に興味を持たれる。そこで、

化合物**1**のヨウ素化の反応を図2に従って行なった。化合物**1**をTHFに溶かし、 -38°C で0.8等量の I_2 を加え冷凍庫で12時間反応を行った。 I_2 を還元して反応を終了させた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)で精製した。得られた化合物**2**の構造決定を行うために ^1H NMR、 ^{13}C NMRスペクトル測定を行った。まず低磁場領域を拡大した ^1H NMRの測定結果をFigure 1に示す。



比較のため化合物**1**の ^1H NMR測定の結果をFigure 2に示す。化合物**1**で確認されたピロールの α 位のプロトンに帰属できる δ 6.07ppmの積分値2のダブルットが消失していたことから α 位が反応していることが確認できた。またポルフィリンの β 位のプロトンはシングレットが1本、ダブルットが2本のシグナルとして確認でき、化合物**1**と同じ対称構造をとっていることが確認できた。そしてピロールのNHは δ 8.74ppmから δ 6.09ppmに高磁場シフトして観測された。ことからピロールに酸化部位であるポルフィリンのニッケル錯体がフューズした化合物においても簡便にヨウ素化できることが明らかになった。更に菌頭反応を用いることで、この化合物**2**にビスエチニル基の導入が可能であることが分かった。