

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		遷移金属触媒反応を活用した新規ポルフィリンの合成とその物性探求			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis and Properties of Novel Porphyrins by Transition Metal Catalysis			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓) シノクボ	名) ヒロシ	研究期間 B	2008 ~ 2009 年
	漢字 CB	忍久保	洋	報告年度 YR	2010 年
	ローマ字 CZ	Shinokubo	Hiroshi	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋大学大学院工学研究科・教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>近年、ロジウム触媒を用いた反応が有機合成に盛んに活用されている。しかし、ポルフィリン合成には全く利用されていない。我々は、ロジウム触媒の存在下、ホウ素化ポルフィリンがアクリル酸エステル類と反応し、不飽和エステルが高収率で得られることを見いだした。この結果をポルフィリン多量体へと展開した。メゾー メゾ結合ポルフィリン二量体にイリジウム触媒を用いてホウ素を導入した。続いて、ロジウム触媒により不飽和エステルを導入することに成功した。生成物の構造は単結晶 X 線構造解析によって明らかにした。2つのポルフィリンのうち片側のポルフィリンに不飽和カルボン酸を導入した非対称型ポルフィリン二量体では、ポルフィリンから不飽和カルボン酸が結合したポルフィリンに効率的にエネルギー移動することが分かった。この特性は、ポルフィリン多量体を光捕集アンテナとして活用し、光電変換に応用できることを示している。そこで、エステル部分を加水分解して不飽和カルボン酸部位をもつポルフィリン二量体を合成し、これを用いて色素増感太陽電池を作成した。光電変換効率の評価を行ったところ、ポルフィリン系色素を用いた色素増感太陽電池としては非常に高い変換効率 (4.2%) が得られた。</p> <p>さらに、ポルフィリン類縁体で有用な蛍光色素であるボロンジピリン(BODIPY)のイリジウム触媒による直接的ホウ素化反応を開発した。ボロンジピリンの反応ではβ位に高選択的に反応が起こるが、ボロンジピリンの前駆体であるジピロメタンの段階でホウ素化を行うと、α位にホウ素を導入できる。つまり、反応の順序を入れ替えるだけでボロンジピリンのα位およびβ位に選択的に修飾が行える。実際、α位およびβ位に不飽和エステル部位を導入したボロンジピリンを合成し、その構造および光物性を明らかにした。</p>					
キーワード FA	遷移金属触媒	ポルフィリン	機能性分子	π電子化合物	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Post-Modification of meso-meso-Linked Porphyrin Arrays by Iridium and Rhodium Catalyses for Tuning of Energy Gap							
	著者名 <sup>GA</sup>	J. P. Chen, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemistry An Asian Journal					
	ページ <sup>GF</sup>	1126~1133	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	9	巻号 <sup>GD</sup>	4
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Functionalization of Boron Dipyrin (BODIPY) Dyes through Iridium and Rhodium Catalysis: A Complementary Approach to $\alpha$ - and $\beta$ -Substituted BODIPYs							
	著者名 <sup>GA</sup>	J. P. Chen, M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemistry A European Journal					
	ページ <sup>GF</sup>	5942~5949	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	9	巻号 <sup>GD</sup>	15
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要 EZ

1. *meso-meso* Linked diporphyrins fabricated with multiple unsaturated carboxylic acid groups were efficiently synthesized by the use of transition metal catalysis. Iridium catalyzed direct borylation of *meso-meso* linked diporphyrins furnished multi-borylated diporphyrins with high regioselectivity. Then, the introduction of  $\alpha,\beta$ - or  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated ester functions to the diporphyrins was achieved through rhodium catalyzed Heck-type addition of the borylated diporphyrins to acrylate or 2,4-pentadienoate esters. Saponification of the esters to the corresponding acids was accomplished in high yields. These post-modification of diporphyrin smoothly provided a water-soluble multi-porphyrin array in 84% total yield for 3 steps. This functionalization significantly affected the electronic properties of the porphyrins, resulting in different energy levels of each porphyrin unit. The absorption and fluorescence spectra indicated efficient energy transfer in the porphyrin dimers, suggesting great potential application as an antenna molecule for dye-sensitized solar cells.

2. Iridium-catalyzed direct borylation has been applied to *meso*-substituted dipyrromethane and BODIPY dyes. The borylation is highly regioselective and complementary: the borylation occurs exclusively at the  $\alpha$ -position for *meso*-mesityldipyrromethane and at the  $\beta$ -positions for *meso*-mesityl BODIPY dye. This regioselective borylation enables to synthesize a variety of  $\alpha$ - and  $\beta$ -substituted BODIPY dyes. The introduction of  $\alpha,\beta$ -enoate and  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -dienoate functions to BODIPY dyes at  $\alpha$ - or  $\beta$ -positions has been achieved through rhodium-catalyzed Heck-type addition of the borylated compounds to acrylate and 2,4-pentadienoate esters. This functionalization has a significant effect on the electronic properties of BODIPY dyes as seen for substantial red-shift of the absorption and emission spectra. Comparative study has elucidated that the two series of  $\alpha$ - and  $\beta$ -substituted BODIPY dyes show substantially different photophysical properties, thus highlighting the importance of the position to be functionalized.