

優れた光捕集材料であるポルフィリンを利用した、明るい円偏光りん光体の創成

兵庫県立大学 大学院理学研究科物質科学専攻

井上 僚

1. はじめに

左/右巻の光からなる円偏光りん光(CPP)材料は、3D ディスプレイや超省エネルギー型有機EL材料の開発、および生体プローブとしての応用が期待されており、材料応用が実現すれば世界的なエネルギーコストの削減や、医療分野を発展させることができる(すなわち工業を発展させることができる)重要な研究である。しかしながら、これまでに報告されている CPP材料は、その明るさを示す B_{CPP} 値がほぼすべて $10^0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を下回る、検出すら困難な材料ばかりであった。よって CPP 材料を工業応用するにはほど遠いほど性能が低く、 B_{CPP} 値の高い材料開発が望まれている。

2. 明るい CPP 材料開発の設計指針

上述の CPP 材料開発の課題に対し、申請者らはごく最近具体的な解決策を提示することに成功している(図 1, 英国化学会誌 *Chem. Commun.* **2025** に掲載)。明るい CPP 材料創成には、 B_{CPP} 値を構成する全パラメーター(B_{CPP} 値 = $0.5 \times \epsilon \times \Phi_{\text{phos}} \times g_{\text{cpp}}$) を向上させる必要がある。一般的なりん光材料は、 ϵ と Φ_{phos} が低いものが多く、必然的に多くのキラルりん光材料の B_{CPP} 値は低くなる。これに対し、申請者らは優れた ϵ と Φ_{phos} を有するポルフィリン白金錯体を、軌道相互作用を持たせながらキラルに配列させれば、 B_{CPP} 値が増大するだろうと考えた。実際にキラルダイマーを合成したところ、当該化合物は歴史上 2 番目に明るい B_{CPP} 値を示した。これは本コンセプトが、研究課題をブレイクスルーしたことを表している。

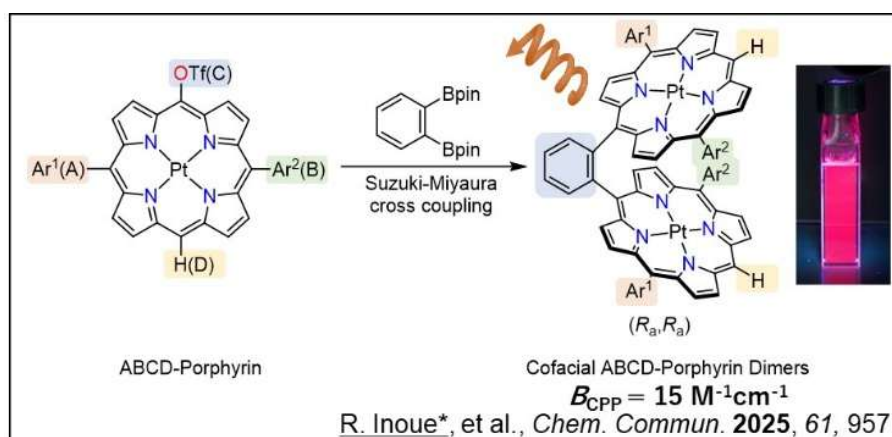


図 1. 世界で2番目に明るい(可視光励起だと世界1)円偏光りん光体

3. 本提案研究による明るい CPP 材料の開発方法

我々が見出した明るい CPP 材料開発の設計指針に従い、本申請研究ではさらなる B_{CPP} 値の向上を目指すべく、螺旋性を持たせながらポルフィリンを 3,4,5 量体へ拡張していく。図 2 に申請時の合成戦略を示す。ポルフィリンは数が増えるごとに ϵ が比例的に増大するため、 B_{CPP} 値の確実な増大が期待できる。当該分子を合成、光学分割後に B_{CPP} 値の測定を行う。

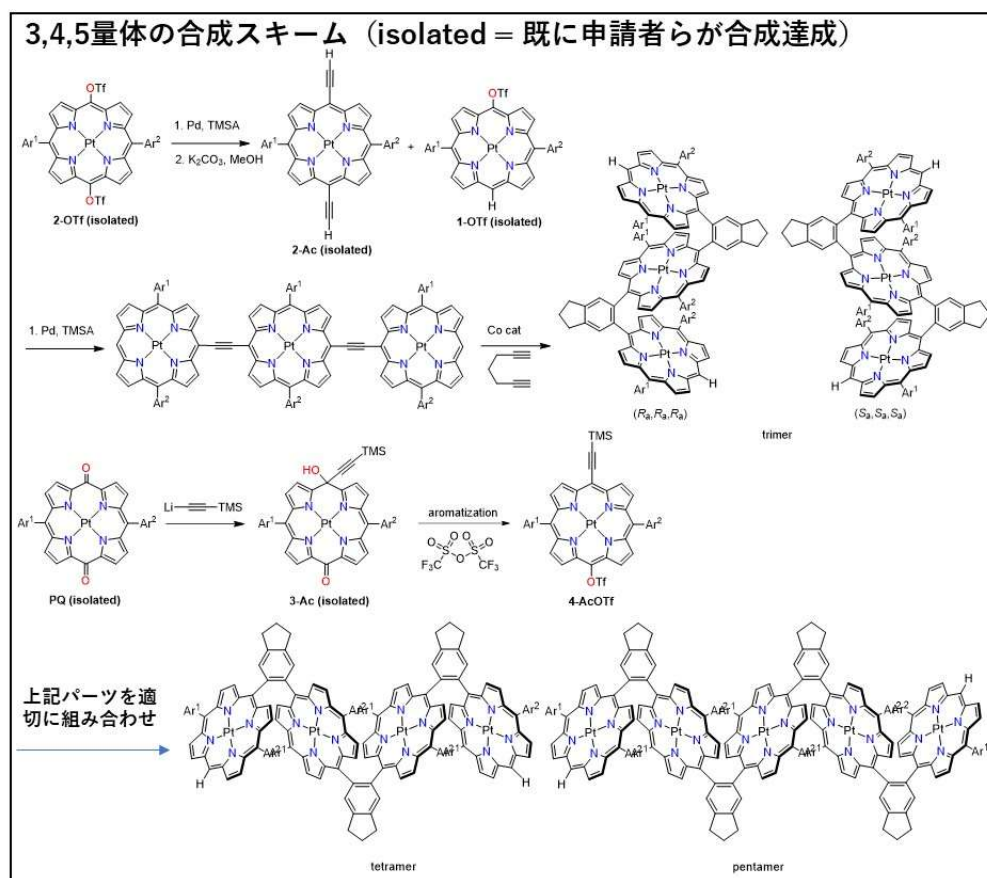


図 2. キラルポルフィリン 3,4,5 量体の合成戦略

4. 結果

4-1. 脱水芳香族化反応による ABCD ポルフィリン白金錯体の合成検討

まず、申請者が関西学院大学から兵庫県立大学に異動し研究環境が変わったため、申請者が開発した原料である OTf 基を有する ABCD ポルフィリン白金錯体 **1** の合成法の改良(図 3)を行う必要があった。具体的には、兵庫県立大学では 2025 年度当初グローブボックスを保有していなかったため、吸湿分解性のある NaOtBu を通常の空気下では正しく秤量することができなかった。そのため、代替となる塩基の検討を行った。

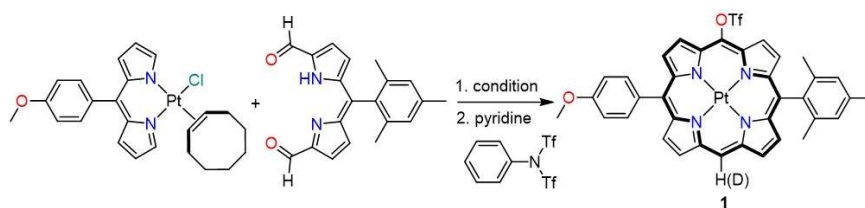


図 3. OTf基を有数するABCDポルフィリン 1 の合成検討

まずグローブボックスを用い、塩基として NaOtBu を用いた際には化合物 **1** は 47%の単離収率で得ることができる(Chem. Commun 2025, Table 1, Entry 1)。現所属研究室ではグローブボックスを保有していなかったため、空気下で NaOtBu を秤量し反応を行ったところ、収率が 20%に低下した(Table 1, Entry 2)。塩基と空気の接触をさけるため、KOtBu の 1M THF 溶液を用いたが、収率は 10%と大きく低下した(Table 1, Entry 3)。これは我々が以前報告しているように KOtBu であれば、脱水芳香族化反応よりも酸化的芳香族化が優先して進行するためであると考えられる(Chem.Eur.J.2023)。その後、Na が反応に重要であると考え、NaH や NaHMDS を用いたが、目的化合物を得ることができなかった(Table 1, Entry 4,5)。よって収率は低いながら、空気下で NaOtBu を秤量し、これまで通りの条件で反応を行うこととした。この条件においては、副反応が併発し副生成物が大量に生じるため、**1** の分離精製に多大な労力を要した。このため、研究の進行に大きな支障が生じた。

Table 1. 脱水芳香族化反応における塩基の検討

Entry	Solvent	Temp, Time	Base	Yield
1*	1,4-dioxane	150 °C, 17 h	NaOtBu(グローブボックス)	47%
2	1,4-dioxane	150 °C, 17 h	NaOtBu (空気下)	20%
3	1,4-dioxane	150 °C, 17 h	KOtBu in THF	10%
4	1,4-dioxane	150 °C, 17 h	NaH	trace
5	1,4-dioxane	150 °C, 17 h	NaHMDS in THF	trace

* Chem. Commun. 2025

4-2. ポルフィリン三量体のスキーム変更

研究費申請段階では、エチニル基を二つ有するポルフィリンと **1** との菌頭カップリングによりエチニル架橋ポルフィリン三量体を合成する予定であったが図 4A、エチニル基を分子内に二つ有する場合は、副反応としてポリマー化が起こると予想されたため、図 4B に示す通りのスキームに変更した。ポルフィリンキノンへ TMS アセチレンの導入と還元的芳香族化は円滑に進行し、エチニル基を二つ有する化合物 **2** へと変換可能であることを見出している。また、Co 触媒の 2+2+2 反応において、立体障害の大きなポルフィリンとの反応選択制の向上のため、反応相手をヘプタジインからジエチニルナフタレンに変更した。

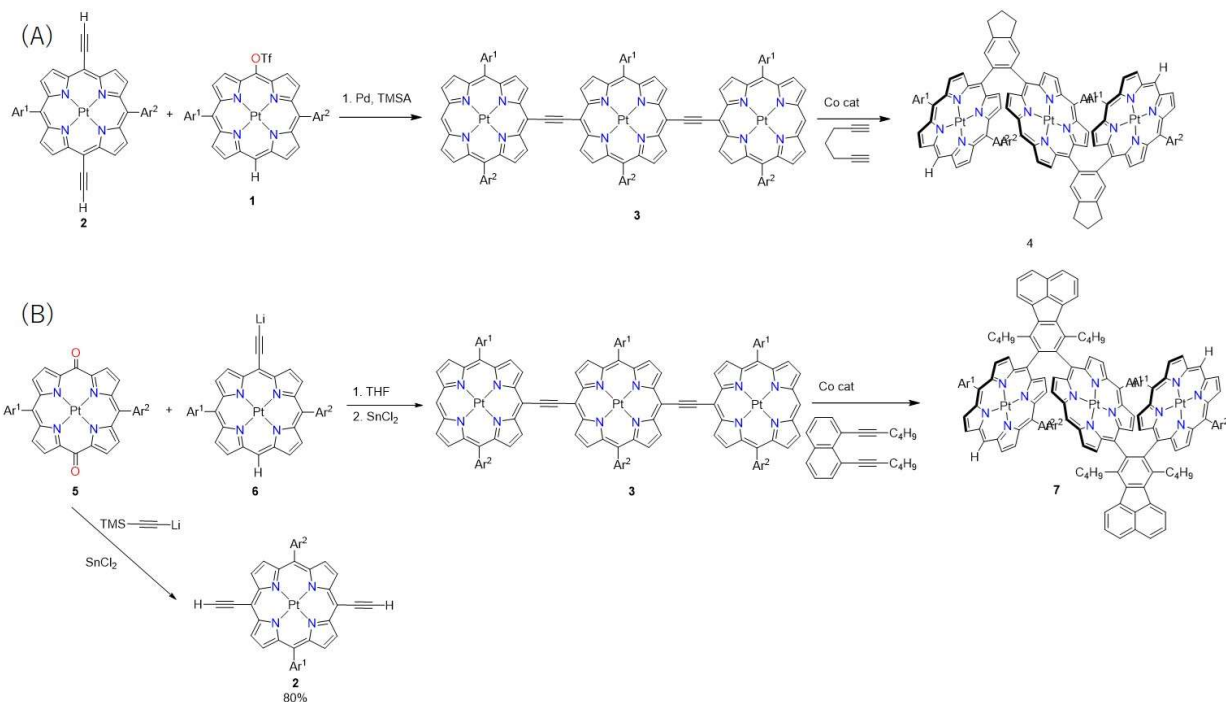


図 4. ポルフィリン三量体の合成スキームの再考

4-3. ポルフィリン三量体 7 の合成に向けたこれまでの取り組み

TMS アセチレンと化合物 1 との菌頭カップリング反応で、ポルフィリンへ TMS アセチレンを導入した化合物 8 を得た (図 5)。反応は定量的に進行した。得られた化合物の ¹H NMR を図内に示す。

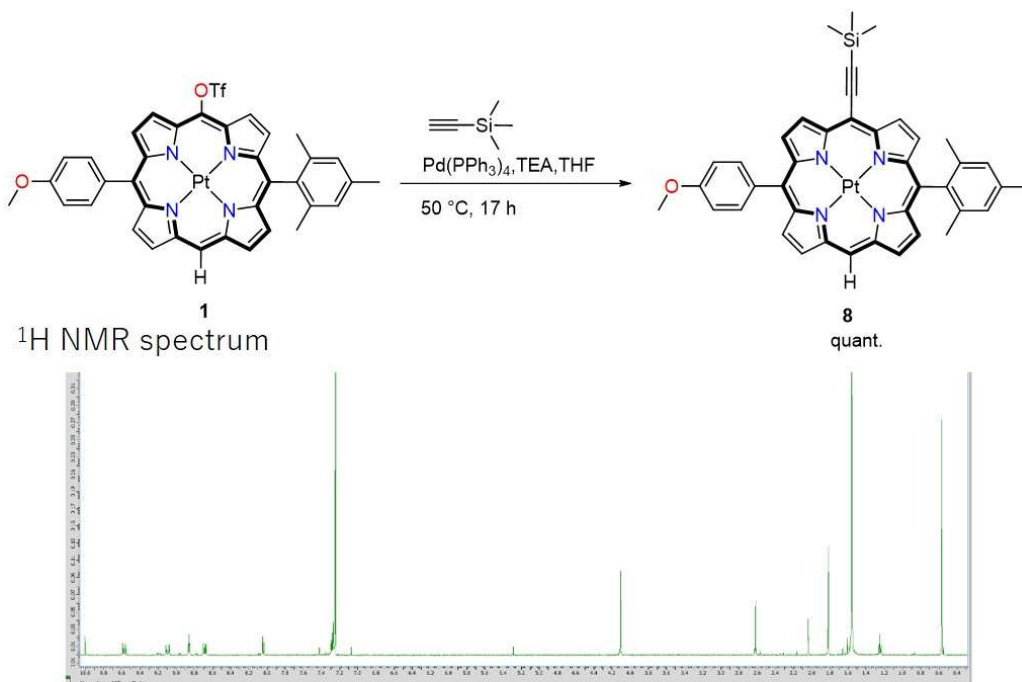


図 5. TMSアセチレンの導入

次に TMS 基の脱保護を、一般的な条件 (K_2CO_3 , MeOH, CH_2Cl_2) で行った。しかし予想外なことに、反応の粗生成物を 1H NMR で分析したところ、目的化合物 **9** はごく微量確認できたのみで、多くは別の不明な化合物へと変化してしまっていた。今後は TBAF を用いた TMS の脱保護を行う予定である。

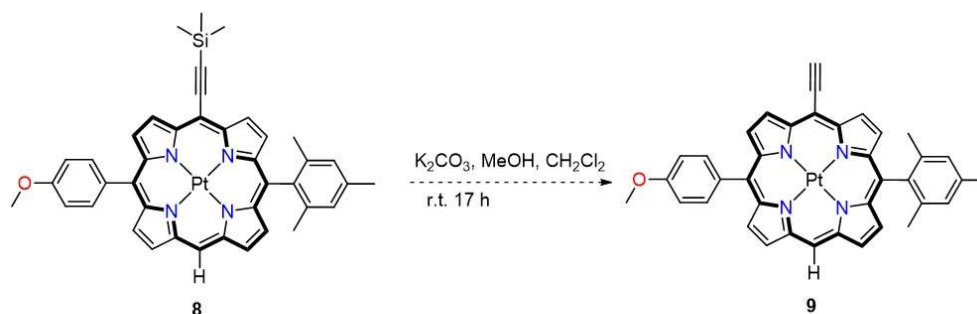


図 6. TMS基の脱保護

続いて、Co 触媒 2+2+2 反応で用いる反応相手の合成をおこなった。反応は定量的に進行し、目的化合物を得ることができた。

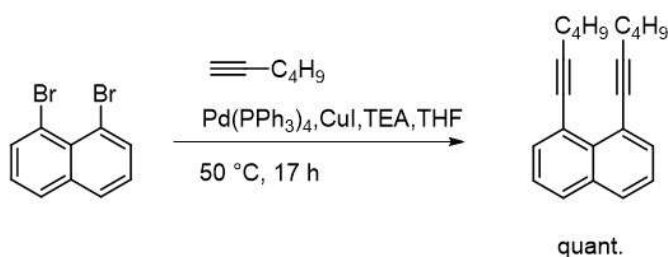


図 7. ジエチニルナフタレンの合成

9. まとめ

研究環境の変化により、既報条件の再現性確保と原料合成法の再構築に時間を要したものの、その過程で本研究の鍵中間体である OTf 置換ポルフィリン白金錯体の合成条件、ならびに Pd 触媒クロスカップリングによる官能基導入条件を明確化することができた。2026 年 4 月末に他財団による助成金も含めてグローブボックスの整備が可能となり現在は安定的にポルフィリン白金錯体の合成を行うことができるようになった。

一方で、OTf 基を有するポルフィリン白金錯体は、Pd 触媒を用いた菌頭萩原クロスカップリング反応を適用可能であることが明らかとなった。これは本研究遂行において重要な点である。今後はエチニル基を有するポルフィリン白金錯体とポルフィリンキノンを反応させ、目的のキラルなポルフィリン白金三量体の合成に取り組む予定である。また、本研究で対象とするキラル発光材料設計に関連して、三次元 π 電子系化合物の光機能制御に関する成果も得られており、本研究の今後の分子設計に有用な知見を与えている。^[1-3]

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025年研究助成を受けて実施されました。深く感謝いたします。

参考文献

- (1) “2,6- and 2,7-diazatriptycene-based boron complexes: synthesis, optical properties, and crystal structures” Yusuke Hashimoto, Ryo Inoue, Atsushi Aoki, Kazuya Kubo, Yasuhiro Morisaki, Tomohiro Agou, *Chem. Lett.* 2026, 55, upag098.
- (2) “2,7-Diazatriptycene: acid-responsive ternary fluorescence switching via modulation of through-space conjugation” Ryo Inoue, Yusuke Hashimoto, Atsushi Aoki, Taniyuki Furuyama, Kazuya Kubo, Yasuhiro Morisaki, Tomohiro Agou, *Chem. Commun.* 2026, 62, 9725 –9729.
- (3) “Optically Active 2-Azatriptycene Bearing a 1-Pyrenyl Unit Exhibiting Acid-Induced CPL Switching With Sign Inversion” Yusuke Hashimoto, Ryo Inoue, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Norihiro Aiga, Satoshi Takeuchi, Kazuya Kubo, Tomohiro Agou, *Asian J. Org. Chem.* 2026, 15, e70297.