

ヨウ素触媒によるポルフィリン化合物の合成

日大生産工（院）○大岩雅典

日大生産工 佐藤敏幸, 岡田昌樹, 日秋俊彦

日大総研大学院 岩村秀

1. 緒言

ポルフィリンは 18π 電子系多環芳香族というユニークな分子構造と、光物性を初めとする様々な挙動を示すことから、錯体化学の中心的な研究課題となっている化合物のひとつである。吸収した光を化学ポテンシャルに変え、非シリコン系太陽電池として使われており、有機ELの発光材料となっている。またポルフィリンやその金属錯体は安定な酸化還元特性を示すものも多い。例えば電子伝達系で機能するシトクロムでは、中心の鉄が2価と3価の間を往復して酸化還元を行うことで電子を運んでいる。このような特性は電気化学的なアプローチによって多く研究されているほか、有機合成などの触媒としても活用されている。

ポルフィリン誘導体の合成には様々な方法が報告されている。特にテトラフェニルポルフィリンは1939年にRothmundによって合成され¹⁾、それ以来、相当な改善がなされてきた。近年では、様々な酸触媒や、TCQやDDQを酸化剤として、陽イオン交換樹脂を触媒として使用するなど²⁾³⁾、2段階の手順によってピロールとアルデヒドからテトラフェニルポルフィリンが合成されている。しかし一方で、低い収率、煩雑な手順、高価な触媒、有害な酸化剤が必要であるといった問題点もあり、更なる改善策が求められている。

そこで本研究では、ヨウ素に触媒作用によるテトラフェニルポルフィリンの効果的で新しい合成法を検討した。ヨウ素が安価で簡単な試薬で、有機合成での触媒と酸化剤として使用さ

れることはよく知られている。従って、ベンズアルデヒドとピロールからテトラフェニルポルフィリンの合成を容易にする触媒と酸化剤としてヨウ素を使用することが本研究の第一の目的である。更に高温高压の反応で環境調和型の条件を見出すことを次の目的とする。これらの手法の長所は、高い収率と環境負荷が低いということである。

2. 実験

実験条件は常温常圧。原料としてピロールとベンズアルデヒドを4 mmol、溶媒としてジクロロメタンを10 ml、触媒としてヨウ素を0.1 mmol 加え30分間攪拌する。その後シリカゲルに吸着させ200℃で15分間過熱する。ポルフィリンはピロールとアルデヒドと空気下での熱での酸化縮合を通して達成される⁴⁾。また触媒として、ヨウ素のみでなくゼオライト(ZSEM-5)を加えた上で同様の実験を行った⁵⁾。生成物はカラムクロマトグラフィーによって精製され、重量により収率を求めた。

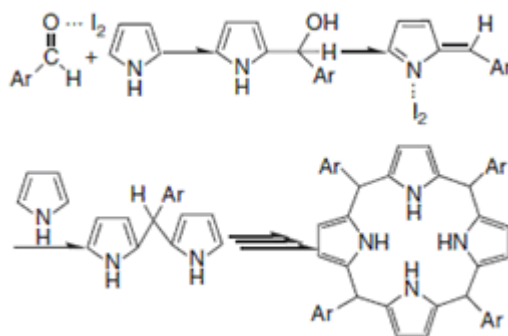


図1. ヨウ素触媒によるポルフィリン前駆体の合成

Synthesis of the porphyrins with iodine catalysts

Masanori OIWA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI,
and Hiizu IWAMURA

3. 結果

まずヨウ素をのみを用いた場合のテトラフェニルポルフィリン(TPP)の合成結果を記す。まず、ヨウ素の触媒量を変化させ、最適な触媒量の探索を行った。この結果、最適なヨウ素量は 0.1 mmol ということが判明した。

次に、ヨウ素に加え、ゼオライト (ZSEM-5)を加えたものと加えないものを比較したものを図 2 に示す。

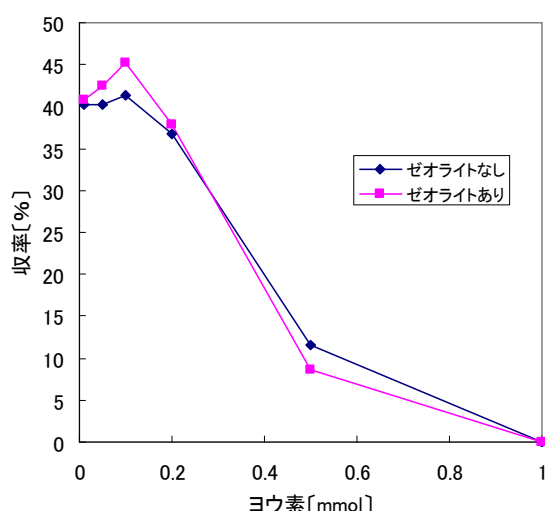


図 2. ゼオライトの有無による収率の変化

ヨウ素 0.1 mmol 以上で TPP の産出高が減少しているのが確認できる。ヨウ素過剰の場合、副生成物として黒いポリマーが形成された。一方、ヨウ素 0.1 mmol 以下では反応は非常に鈍く、合成終了までに 12 時間以上の非常に長い時間を要とした。

さらにまた、CH₃OH、C₂H₅OH、THF、C₂H₅OC₂H₅、CHCl₃、CH₂Cl₂ の溶媒を、TPP 合成のために選別した。使用された溶媒の中で、CH₂Cl₂ は収率と反応時間に関して最高の結果を示した。反応温度に関しては、室温 (20℃) で見られる縮合が最高の結果を与えると判明した。また、室温よりも高い温度で合成が行われたとき、ヨウ素が過剰に加わった場合と同様に黒いポリマーの副産物が生成した。

ヨウ素の触媒作用の下、ピロールとベンズアルデヒドからの TPP の合成のための経路

は図 1 で示される。その穏やかなルイス酸で、ヨウ素がアルデヒドのカルボニル基を活性化することで、縮合プロセスを速めることができることが示唆される。

ゼオライトに関しては、ゼオライト表面上の酸点により触媒作用が働き、収率が上昇したものと見られる。

また、水、メタノール、エタノールの亜/超臨界状態で、ヨウ素触媒の添加の有無という条件で反応を行ったが、ポルフィリンの生成は確認できなかった。

4. 結論

ヨウ素が穏やかで効果的な触媒であり、そして、熱により空気中の酸素は TPP 合成における効果的な酸化剤の働きをした。またゼオライトによりその収率は更に上昇した。その高収率と単純な操作手順により、TTP の新しい合成法となる可能性がある。

5. 今後の予定

更なる TPP 合成の収率上昇を目指し、また溶媒を超臨界状態とした上で実験を行ってゆく。Cu(II)イオンを触媒として用い、TPP を合成し、その中心に金属イオンを組み込んだ金属錯体の合成も目指してゆく。

6. 参考文献

- 1) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 625 (1936)
- 2) G. Richard Geier, Yangzhen Ciringh, Feirong Li, Denise M. Haynes, Jonathan S. Lindsey, *Org. Lett.*, 2, 1745 (2000)
- 3) R. Naik, P. Joshi, S. Kaiwar, R. Deshpande, *Tetrahedron*, 59, 2207 (2003)
- 4) L. Duan, Y. Wang, X. Fan, J. Wang, *Chem. Lett.*, 1, 37 (2008)
- 5) M. Kishan, V. Rani, P. Devi, S. J. Kulkarni, K. V. Raghavan, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 269, 30 (2007)