

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3303053号
(P3303053)

(45) 発行日 平成14年7月15日 (2002.7.15)

(24) 登録日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 7 D 487/22
C 0 8 G 79/00

識別記号

F I

C 0 7 D 487/22
C 0 8 G 79/00

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-20133(P2000-20133)
(22) 出願日	平成12年1月28日 (2000.1.28)
(65) 公開番号	特開2001-213883(P2001-213883A)
(43) 公開日	平成13年8月7日 (2001.8.7)
審査請求日	平成12年1月28日 (2000.1.28)

(73) 特許権者	598169457 奈良先端科学技術大学院大学長 奈良県生駒市高山町8916-5
(72) 発明者	小夫家 芳明 奈良県生駒市高山町8916-5 大学宿舎 D-107
(72) 発明者	小川 和也 奈良県生駒市高山町8916-12 高山サイ エンスプラザ407
(72) 発明者	釘宮 慎一 奈良県生駒市高山町8916-5 大学宿舎 A-406
(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)
審査官	内藤 伸一

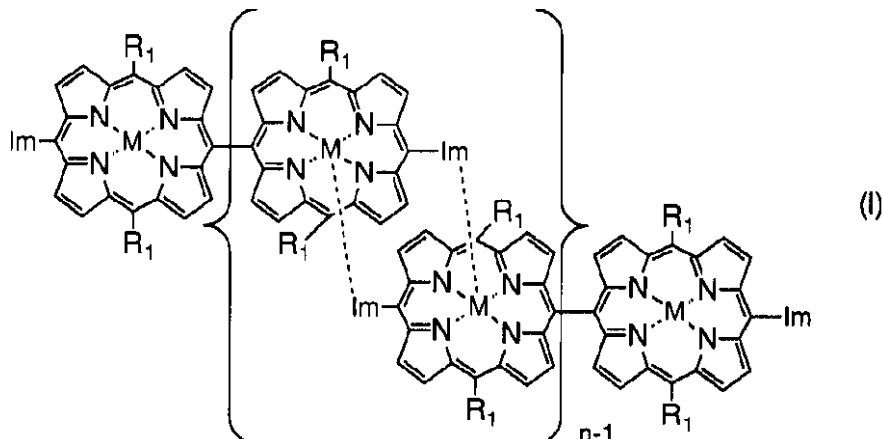
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ (ポルフィリン)

(57) 【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】 次の一般式 (I) :

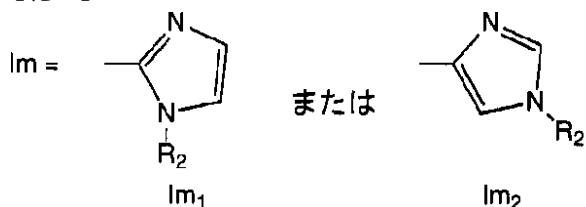


{ 式中、Mは、Zn、Ga、Ru、Fe及びCoから成

る群から選択される金属原子を表し、R₁は、アルキル

基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基およびアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される1の基を表し、Imは、以下のイミダゾリル基Im₁またはIm₂：

【化2】



(式中、R₂は、水素原子またはメチル基を表す。)を表し、nは、1以上の整数を表す。ただし、一般式(I)の両末端のポルフィリン環の少なくとも一方には、中心金属Mが配位していても、配位していなくてもよい。}で表されるイミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ(ポルフィリン)。

【請求項2】 前記一般式(I)において、R₁で表されるアルキル基が、炭素数1~20個を有するアルキル

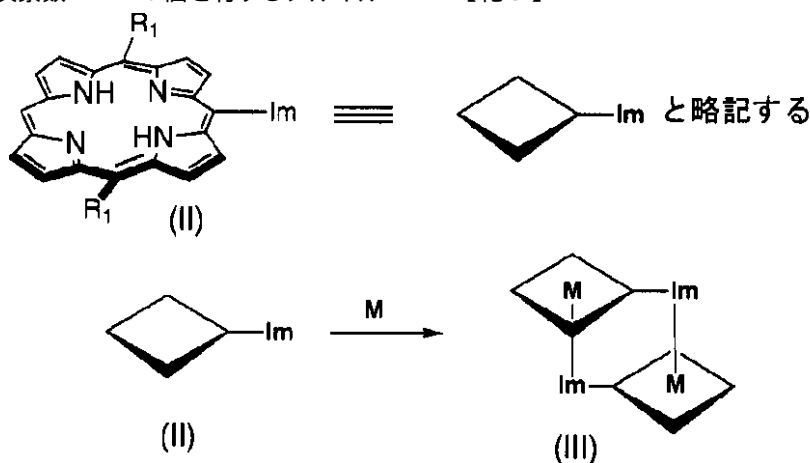
基であり；無置換アリール基が、炭素数6~14個のアリール基であり；アルキル置換アリール基が、炭素数1~18のアルキル基を置換基として有する炭素数6~14個のアリール基であり；アルキルオキシ置換アリール基が、炭素数1~18のアルキルオキシ基を置換基として有する炭素数6~14個のアリール基である請求項1に記載のポリ(ポルフィリン)。

【請求項3】 前記一般式(I)において、Mが亜鉛原子であり、R₁がアルキル基であり、ImがIm₁(式中、R₂は、メチル基である。)である請求項1又は2に記載のポリ(ポルフィリン)。

【請求項4】 請求項1の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法であって、次の工程(a)~(c)：

(a)一般式(II)で表されるポルフィリン単量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通りである。)をポルフィリンの中心金属として挿入し、一般式(III)で表される相補配位型二量体を得る工程と

【化3】

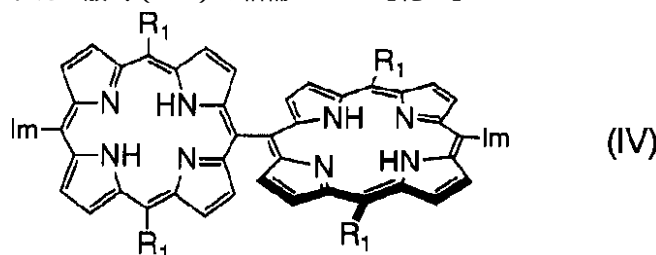


(式中、M、R₁、Imは、一般式(I)で規定した通りである。);

(b)前記工程(a)で得られた一般式(III)の相補

配位型二量体から中心金属を除き、一般式(IV)で表されるメソ型二量体を得る工程と

【化4】



(式中、R₁、Imは、一般式(I)で規定した通りである。);

(c)前記工程(b)で得られた一般式(IV)のメソ型二量体に中心金属M(Mは、一般式(I)で規定した通りである。)を挿入し、この中心金属とImを配位させることにより請求項1の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)を得る工程を具備することを特徴とするポリ(ポルフィリン)の製造方法。

【請求項5】 前記工程(c)が、極性溶媒非存在下で行われることを特徴とする請求項4に記載のポリ(ポルフィリン)の製造方法。

【請求項6】 極性溶媒非存在下の溶媒中で、請求項4に記載の一般式(IV)で表されるメソ型二量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り)の塩を中心金属として挿入する工程を具備することを特徴とする一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法。

【請求項7】 極性溶媒非存在下の溶媒中で、請求項4に記載の一般式(IV)で表されるメソ型二量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り)の塩を中心金属として挿入する工程を具備する一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法において、前記重合すべきメソ型二量体のモル数に対する挿入すべき金属Mのモル数の割合を2未満に設定することを特徴とする、一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)(ただし、両末端のポルフィリン環に中心金属Mは配位していない。)の製造方法。

【請求項8】 極性溶媒非存在下の溶媒中で、請求項1の一般式(I)(式中、M、R₁、Im、nは請求項1で規定した通り。)で表されるポリ(ポルフィリン)に、所定量の極性溶媒を添加することを特徴とする、nの値が極性溶媒添加前よりも小さい一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)(ただし、両末端のポルフィリン環には中心金属Mが配位する。)を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリ(ポルフィリン)およびその製造方法に関する。

【0002】本発明のポリ(ポルフィリン)は、光エネルギー伝達、電子伝達を行うデバイスとして使用し得るものである。

【0003】

【従来の技術】ポルフィリンは、その共役電子系を利用して光エネルギー伝達、電子エネルギー伝達を行うデバイスとしての利用が期待されている。例えば、Lind

seyらは、共有結合でポルフィリンを鎖状に結合したポルフィリン多量体(J. Am. Chem. Soc., 118, 3996(1996))を、Fuhrhopらは、電解重合反応でポルフィリン金属錯体を重合し、鎖状の高分子合成(重合度 2000)を報告している(J. Am. Chem. Soc., 121, 6664(1999))。

【0004】しかしながら、これらのポリ(ポルフィリン)は、共有結合によりポルフィリン単量体が結合されている。共有結合により結合されたポリ(ポルフィリン)は一旦連鎖が形成されると、その結線・断線の制御が容易ではないため、光及び電子エネルギー伝達デバイスとしての応用の幅が狭まる可能性がある。

【0005】

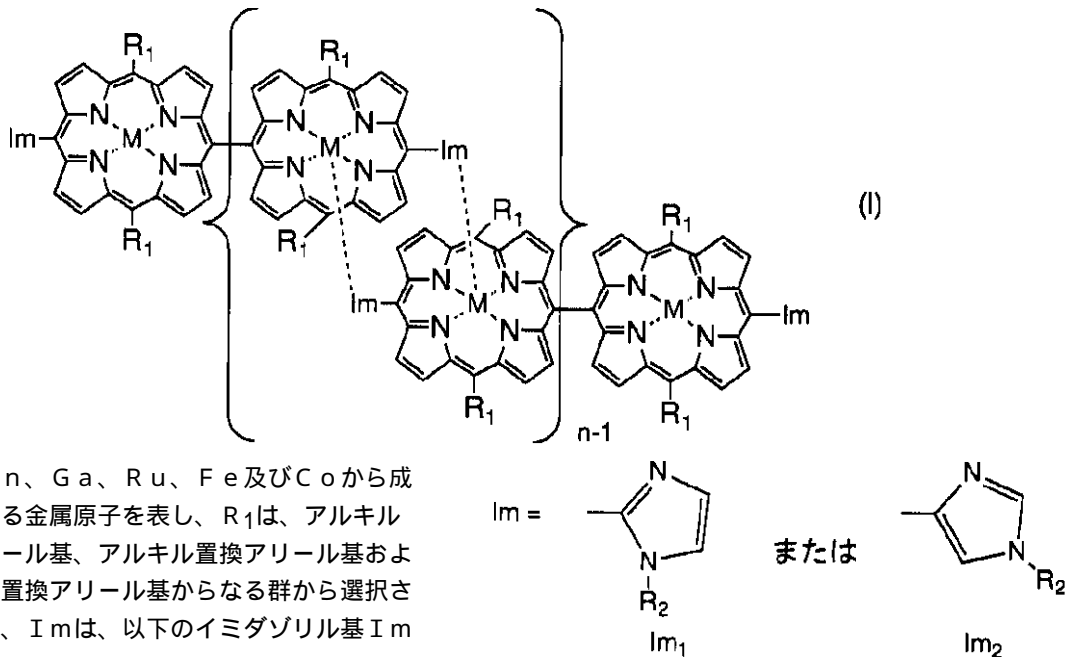
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、ポリ(ポルフィリン)であって、ポルフィリン単位により構成される連鎖の切断・再構築を容易に制御し得るもの及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、イミダゾリルポルフィリン金属錯体の二量体であって、その一方の単量体の中心金属と他方の単量体のイミダゾリル基とが互いに配位結合したポルフィリン二量体において、2つの単量体を結合する配位結合は、その結合力が非常に強いにもかかわらず、メタノール等の配位性溶媒が共存すると容易に切断されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、次の一般式(I)：

【化5】



{式中、Mは、Zn、Ga、Ru、Fe及びCoから成る群から選択される金属原子を表し、R₁は、アルキル基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基およびアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される1の基を表し、Imは、以下のイミダゾリル基Im₁またはIm₂：

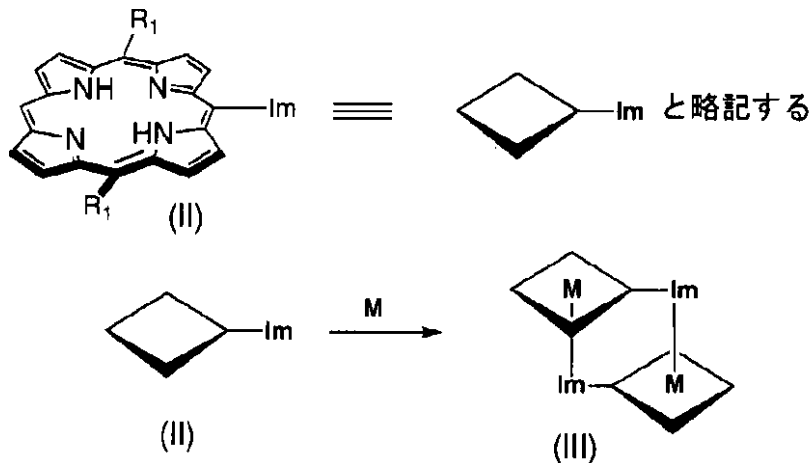
【化6】

(式中、R₂は、水素原子またはメチル基を表す。)を表し、nは、1以上の整数を表す。ただし、一般式(I)の両末端のポルフィリン環の少なくとも一方には、中心金属Mが配位していても、配位していなくても

よい。}で表されるイミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ(ポルフィリン)を提供する。

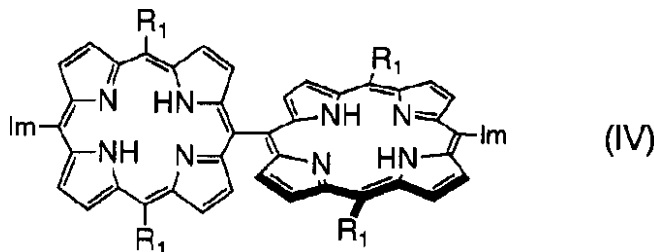
【0008】前記一般式(I)において、具体的には、R₁で表されるアルキル基は、炭素数1~20個を有するアルキル基であり；無置換アリール基は、炭素数6~14個のアリール基であり；アルキル置換アリール基は、炭素数1~18のアルキル基を置換基として有する炭素数6~14個のアリール基であり；アルキルオキシ置換アリール基は、炭素数1~18のアルキルオキシ基を置換基として有する炭素数6~14個のアリール基であるものを提供する。

【0009】また、より具体的には、前記一般式(I)において、Mが亜鉛原子であり、R₁がアルキル基であ



【0012】(式中、M、R₁、Imは、一般式(I)で規定した通りである。);

(b)前記工程(a)で得られた一般式(III)の相補配位型二量体から中心金属を除き、一般式(IV)で表さ



【0014】(式中、R₁、Imは、一般式(I)で規定した通りである。);

(c)前記工程(b)で得られた一般式(IV)のメソ型二量体に中心金属Mを挿入し、この中心金属とImを配位させることにより上記(1)の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)を得る工程を具備することを特徴とする。

【0015】前記工程(c)は、特に、極性溶媒非存在下で行われることを特徴とする。

【0016】さらに、本発明は、極性溶媒非存在下の溶媒中で、上記(4)に記載の一般式(IV)で表されるメソ型二量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り)の塩を中心金属として挿入する工程を具備するこ

り、ImがIm₁(式中、R₂は、メチル基である。)であるものを提供する。

【0010】また、本発明は、上記一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法も提供する。本発明のポリ(ポルフィリン)の製造方法は、次の工程(a)~(c):

(a)一般式(II)で表されるポルフィリン単量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り。)をポルフィリンの中心金属として挿入し、一般式(III)で表される相補配位型二量体を得る工程と

【0011】
【化7】

れるメソ型二量体を得る工程と

【0013】
【化8】

とを特徴とする一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法も提供する。

【0017】また、本発明は、極性溶媒非存在下の溶媒中で、上記(4)に記載の一般式(IV)で表されるメソ型二量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り)の塩を中心金属として挿入する工程を具備する一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法において、前記重合すべきメソ型二量体のモル数に対する挿入すべき金属Mのモル数の割合を2未満に設定することを特徴とする、一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)(ただし、両末端のポルフィリン環に中心金属Mは配位していない。)の製造方法も提供する。

【0018】さらに、本発明は、極性溶媒非存在下の溶

媒中で、上記(1)の一般式(I)(式中、M、 R_1 、 I_m 、 n は上記(1)で規定した通り。)で表されるポリ(ポルフィリン)に、所定量の極性溶媒を添加することを特徴とする、 n の値が極性溶媒添加前よりも小さい一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)(ただし、両末端のポルフィリン環には中心金属Mが配位する。)を製造する方法も提供する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)について詳細に説明する。

【0020】一般式(I)において、Mは、ポルフィリンの中心金属となり得る金属原子であって、 I_m により表されるイミダゾリル基の窒素原子と配位し得るものであれば特に制限はない。Mで表される中心金属の具体例を挙げると、Zn、Ga、Ru、Fe及びCoが含まれる。これらの中心金属のうち、Znが製造の容易性の観点から好ましい。

【0021】一般式(I)において、両末端のポルフィリン環の少なくとも一方には、中心金属Mが配位していてもしていなくてもよい。即ち、本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)は、その両末端のポルフィリン環に中心金属Mが配位したものと、その一端のポルフィリン環にのみ中心金属が配位したものと、両末端のポルフィリン環に中心金属が配位していないものとの含まれる。

【0022】一般式(I)において、 R_1 は、アルキル基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基およびアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される1の基を表す。

【0023】 R_1 により表されるアルキル基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキル基が含まれる。アルキル基の炭素数は、好ましくは、1~20、より好ましくは、7~18である。 R_1 により表されるアルキル基は、ポルフィリンの重合に障害がない限り置換基を有していてもよい。

【0024】 R_1 により表されるアルキル基の具体例には、 n -ヘプチル、 n -ノニル、 n -ウンデシル、 n -トリデシルが含まれる。

【0025】 R_1 により表されるアリール基としては、好ましくは、炭素数4~14、より好ましくは、6~12のものが含まれ、具体的には、フェニル、ナフチル、ピフェニルを挙げることができる。

【0026】 R_1 により表されるアルキル置換アリール基において、アリール部分としては、好ましくは、炭素数6~14、より好ましくは、6~12のアリール基が含まれ、具体的には、フェニル、ナフチル、ピフェニルを挙げることができる。

【0027】上記アリール基に置換するアルキル基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキル基が含まれる。このアルキル基の炭素数は、好ましくは、1~18、より好

ましくは、1~12である。置換するアルキル基の数及びそれらの置換位置は、アリール基に置換し得る数であり、ポルフィリンの重合に障害がない限り特に制限はないが、製造の容易性、溶解度等を考慮すると、1~3個のアルキル基が o -、 m -、 p -位に置換することができる。これらのうち、 o -位にアルキル基が置換したものは、所望しない副反応を抑える点で好ましい。

【0028】 R_1 により表されるアルキル置換アリール基の具体例としては、4-メチルフェニル、4-オクチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニルを挙げることができる。

【0029】 R_1 により表されるアルキルオキシ置換アリール基において、アリール部分としては、上記アルキル置換アリール基で規定したアリール基と同義である。

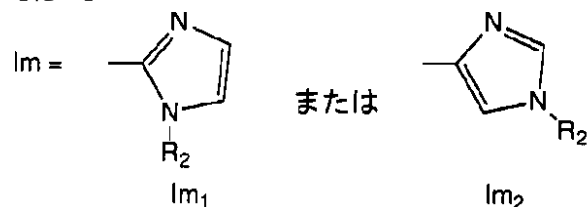
【0030】上記アリール基に置換するアルキルオキシ基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキルオキシ基が含まれる。このアルキルオキシ基の炭素数は、好ましくは、1~20、より好ましくは、1~18である。置換するアルキルオキシ置換基の数及びそれらの置換位置は、アリール基に置換し得る数であり、ポルフィリンの重合に障害がない限り特に制限はないが、製造の容易性、溶解度等を考慮すると、1~3個のアルキルオキシ基が o -、 m -、 p -位に置換することができる。これらのうち、 o -位にアルキルオキシ基が置換したものは、所望しない副反応を抑える点で好ましい。

【0031】 R_1 により表されるアルキルオキシ置換アリール基の具体例としては、4-メトキシフェニル、4-オクチルオキシフェニル、4-ドデシルオキシフェニルを挙げることができる。

【0032】一般式(I)において、 I_m で表される置換または非置換のイミダゾリル基には、以下の I_{m1} 及び I_{m2} ：

【0033】

【化9】

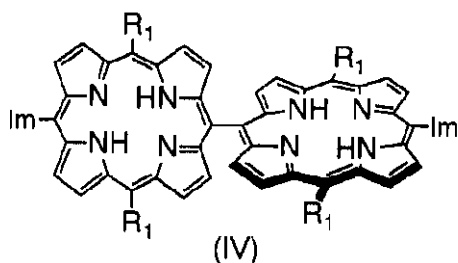


【0034】が含まれる。 I_{m1} 及び I_{m2} において、 R_2 は、水素原子またはアルキル基を表す。 R_2 により表されるアルキル基の炭素数としては、ポルフィリンの重合に障害がない限り特に制限はないが、好ましくは、1~4である。 R_2 は、製造の容易性の観点からメチル基がより好ましい。

【0035】一般式(I)において、 n は、ポリ(ポルフィリン)の用途に応じて1又はそれ以上の値に適宜設定することができ、その範囲に特に制限はない。例えば、本発明のポリ(ポルフィリン)をナノメートル単位

の光エネルギー伝達デバイスとして用いる場合には、繰り返し単位の長さ1.4 nmから計算して、nの最大値を714程度にまですることができる。また、ナノメートル単位を越えたより長いポリ(ポルフィリン)を所望する場合には、nの値をさらに増加させることができ、例えば、800~1000程度の値に設定することもできる。本発明者らは、現段階では、最大でnが400程度のポリ(ポルフィリン)の合成に成功している。

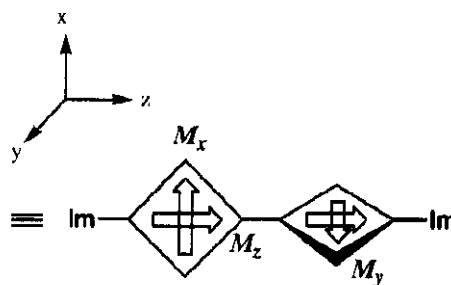
【0036】本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)は、以下に示すように、イミダゾリル基1つが置換したポルフィリン単量体2つが、各々の単量体



の4つのピロール核により形成されるp-軌道平面が互いに直交するように直接結合した二量体(以下、この二量体を「メソ型二量体」ともいう。)を構成単位として形成されるものであり、これらのメソ型二量体が、上下互い違いになるように鎖状に配置されている。

【0037】メソ型二量体の立体構造は、本発明の一般式(I)で表される金属錯体のポリマーになってもそのまま維持される。

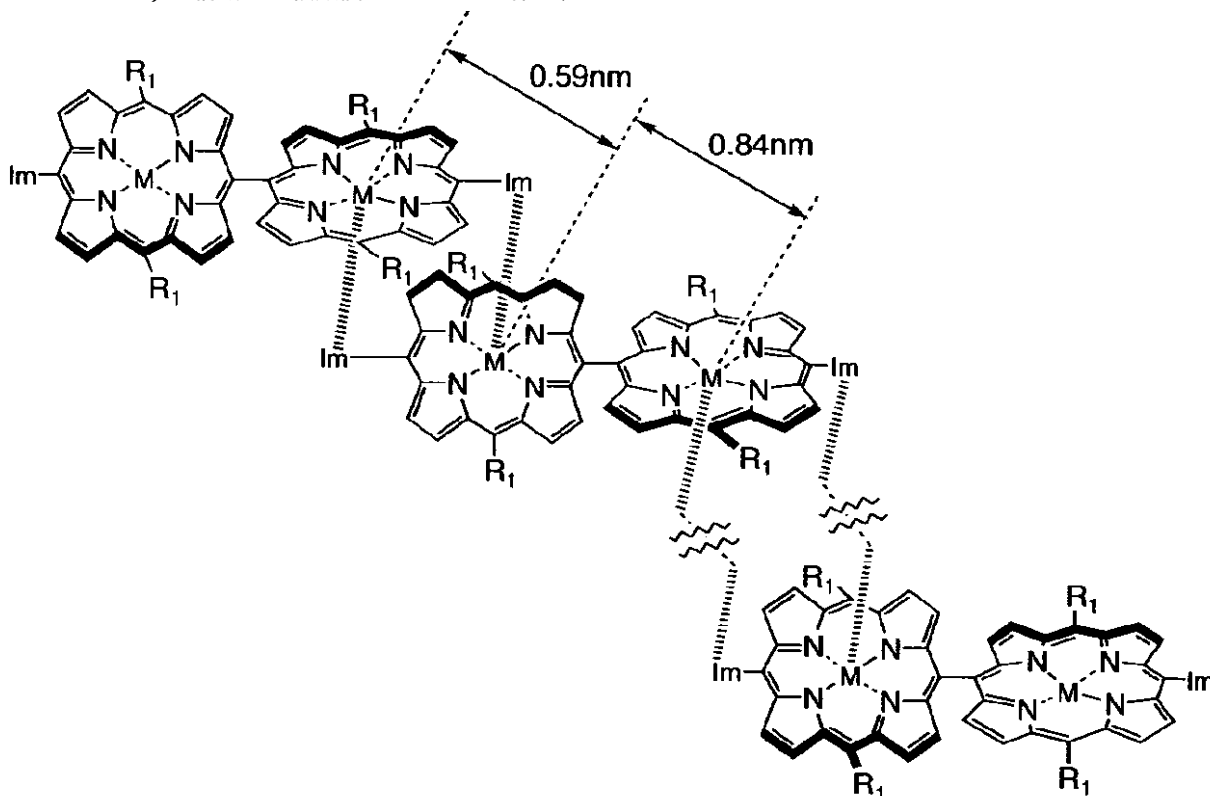
【0038】
【化10】



【0039】メソ型二量体を構成する2つの単量体の各置換基(M、R1、Im)は、互いに同じでも異なってもよいが、製造の容易性、精製の容易性等を考慮すると同じであることが好ましい。また、本発明のポリ(ポルフィリン)を構成する複数個のメソ型二量体は、

互いに同じであっても異なってもよいが、製造の容易性等を考慮すると同じであることが好ましい。

【0040】
【化11】



【0041】上記式に示すように、メソ型二量体単位において、互いに最も近い中心金属の距離(以下、「二量

体内距離」ともいう。)は、0.84 nmであり、互いに最も近い、1つのメソ型二量体の中心金属と他のメソ

型二量体の中心金属との距離（以下、「二量体間距離」ともいう。）は、0.59 nmである{Cerius (Angew. Chem, Int. Ed. Engl. 33, 655-657(1994))により推定}。

【0042】このように、本発明のポリ（ポルフィリン）のメソ型二量体間距離及びメソ型二量体内距離は、天然のアンテナリングのクロロフィル間距離に匹敵する短い距離にあるものである。例えば、Rhodopseudomonas acidiphilia由来のB850の二量体内距離は、0.95 nmであり、二量体間距離は、0.89 nmであるといわれている。このような短い距離にクロロフィルが配置されることにより、発色団の強い励起相互作用を誘発し、その結果得られる色素の励起子非局在化がピ、超高速励起ダイナミクスの源であるといわれている。このことから、本発明のポリ（ポルフィリン）が電子伝達系を形成し得ることが強く推測される。

【0043】本発明のポリ（ポルフィリン）鎖の長さは、合成条件等により異なるが、110～550 nmの範囲のものであれば合成できることを確認しているが、この範囲外のものについても可能であると考えている。また、本発明のポリ（ポルフィリン）鎖の太さは、2.5 nm程度である。

【0044】本発明の一般式（I）で表されるポリ（ポルフィリン）は、溶媒の極性に依存して、メソ型二量体間（1つのメソ型二量体と他のメソ型二量体の間）の配位結合を切断・再構築することができる。即ち、本発明のポリ（ポルフィリン）において、メソ型二量体間の配

位結合は、溶媒の極性に依じて結合状態と解離状態との間の平衡状態にある。具体的には、極性溶媒非存在下では平衡は結合状態側にシフトし（多量体化）、極性溶媒存在下では平衡は解離状態側にシフトする（メソ型二量体化）。

【0045】メソ型二量体側にシフトさせ得る極性溶媒としては、メタノール、エタノール、ピリジン等を挙げることができる。また、多量体側にシフトさせ得る極性溶媒非存在下で用い得る溶媒としては、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等の非極性溶媒を挙げることができる。

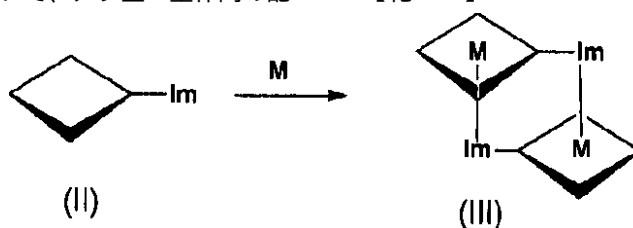
【0046】ポリ（ポルフィリン）のメソ型二量体間配位結合の解離・再構築は、ポリ（ポルフィリン）及び二量体に各々特有のソーレー帯における吸収スペクトルや蛍光スペクトルのピークの変化により確認することができる。

【0047】本発明の一般式（I）で表されるポリ（ポルフィリン）の製造方法について説明する。

【0048】本発明の一般式（I）で表されるポリ（ポルフィリン）は、次の工程（a）～（c）を経て製造することができる。

【0049】（a）一般式（II）で表されるポルフィリン単量体に、金属Mをポルフィリンの中心金属として挿入し、一般式（III）で表される相補配位型二量体を得る工程と

【0050】
【化12】

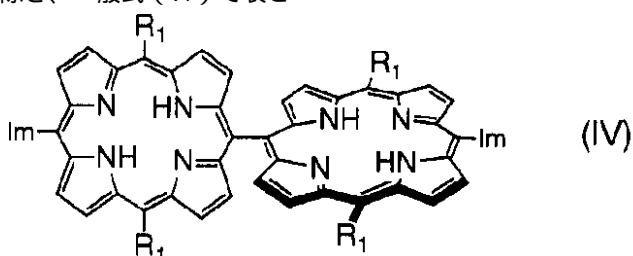


【0051】（式中、M、R₁、Imは、一般式（I）で規定した通りである。）；

（b）前記工程（a）で得られた一般式（III）の相補配位型二量体から中心金属を除き、一般式（IV）で表さ

れるメソ型二量体を得る工程と

【0052】
【化13】



【0053】（式中、R₁、Imは、一般式（I）で規定した通りである。）；

（c）前記工程（b）で得られた一般式（IV）のメソ型二量体に中心金属Mを挿入し、この中心金属とImを配位させることにより一般式（I）で表されるポリ（ポ

ルフィリン）を得る工程。

【0054】以下、本発明の一般式（I）で表されるポリ（ポルフィリン）の製造方法を、R₁ = n-C₇H₁₅、M = Znであり、Im = Im₁（R₂ = メチル基）であるものを例に挙げて説明するが、他の置換基のものについ

ても用いる化合物、触媒、反応温度等の反応条件を適宜変更することにより製造することができる。また、本発明のポリ(ポルフィリン)の製造方法は、これに限定されるものではない。

【0055】上記工程aの出発原料である一般式(II)で表されるポルフィリン単量体は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド、ホルムアルデヒド及びmeso-(n-ヘプチル)ジピロロメタンを非極性溶媒中に溶解し、攪拌後、トリフルオロ酢酸を添加し、ジクロロジシアノ-p-ベンゾキノンを添加することにより得られる。

【0056】上記反応において用いる1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド及びホルムアルデヒドは市販品を用いることができる。meso-(n-ヘプチル)ジピロロメタンは、文献等に記載の方法に従い、オクタナール及びピロールから製造することができる。

【0057】1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド：ホルムアルデヒド：meso-(n-ヘプチル)ジピロロメタンの使用モル比は、通常、1：4：2～1：3：2に設定することができる。

【0058】非極性溶媒としては、クロロホルム、THF等を用いることができ、通常、化合物重量に対し500～1000倍の量用いる。

【0059】反応溶液に添加するトリフルオロ酢酸の量は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒドに対して通常、1～3倍モル使用することができる。これらの化合物の反応は、窒素のような不活性気体雰囲気下で、通常、室温付近の温度において、20～40分間攪拌することにより行う。

【0060】攪拌後の反応溶液に添加するジクロロジシアノ-p-ベンゾキノンの量は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒドに対して通常、2～4倍モル使用することができる。この反応は、通常、30分～1時間攪拌することにより行う。

【0061】得られた反応溶液を重炭酸ナトリウム等の水性溶媒で洗浄した後、有機層を蒸発させることにより一般式(II)の粗生成物が得られる。この粗生成物は、必要に応じてカラムクロマトグラフィー等を用いて精製し、工程aの出発物質として用いることができる。

【0062】工程aにおいて、一般式(II)のポルフィリン単量体を非極性溶媒に溶解し、亜鉛の塩を有機溶媒に溶解した溶液を添加することにより、一般式(III)の相補配位型二量体得られる。

【0063】一般式(II)のポルフィリン単量体を溶解する非極性溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等を用いることができ、通常、その量は、化合物重量に対し100～200倍量に設定することができる。

【0064】亜鉛の塩を有機溶媒に溶解した溶液としては、酢酸亜鉛、塩化亜鉛等を、メタノール、エタノールのような有機溶媒に溶解したものをを用いることができ

る。添加する亜鉛の塩の量は、亜鉛に換算して、一般式(II)の単量体に対して、5～20倍モル用いることができる。

【0065】反応混合物は、通常、室温付近で、1～3時間攪拌し、得られた反応溶液を水等の水性溶媒で洗浄した後、有機層を蒸発させることにより、一般式(III)で表される相補配位型二量体の粗生成物が得られる。

【0066】工程bにおいて、上記一般式(III)で表される相補配位型二量体とヨウ素を非極性溶媒に溶解し、有機溶媒に溶解したヘキサフルオロリン酸銀(I)を添加、攪拌した後、ヨウ素及びヘキサフルオロリン酸銀(I)をさらに添加し、攪拌する。反応溶液を水性溶媒で洗浄し、溶媒を除去する。残渣を酸性有機溶媒に溶解し、攪拌する。水性溶媒を添加後、有機溶媒で抽出することにより、一般式(IV)で表されるメソ型二量体の粗生成物が得られる。

【0067】一般式(III)で表される相補配位型二量体を溶解する非極性溶媒としては、クロロホルム等を、通常、化合物重量に対し500～1000倍量用いることができる。添加するヨウ素およびヘキサフルオロリン酸銀(I)は、一般式(III)の二量体に対して、それぞれ0.4～0.6倍モルおよび0.4～0.6倍モル用いることができる。

【0068】ヘキサフルオロリン酸銀(I)を溶解する有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトン等を、ヘキサフルオロリン酸銀(I)の重量に対し100～200倍量用いることができる。

【0069】攪拌は、通常、室温で、1～3時間行う。

【0070】更に添加するヨウ素及びヘキサフルオロリン酸銀(I)の量は、一般式(III)の二量体に対して、それぞれ、0.4～0.6倍モル及び0.4～0.6倍モルに設定することができる。反応溶液の攪拌は、通常、1～3時間行う。

【0071】反応溶液を洗浄する水性溶媒としては、重炭酸ナトリウム水溶液及び水等を用いることができる。

【0072】洗浄後の残渣を溶解させる酸性有機溶媒としては、反応混合物のpH値を1以下にすることができるものであり、例えば、メタノール/濃塩酸(10：1)混合物等を、化合物重量に対し200～500倍量用いることができる。反応溶液は、通常、室温で、20～40分攪拌する。

【0073】得られた反応溶液に添加する水性溶媒としては、水等を用いることができ、抽出有機溶媒としては、クロロホルム等を用いることができる。

【0074】この様にして得られた一般式(III)のメソ型二量体の粗生成物は、必要に応じて、重炭酸ナトリウム水溶液及び水のような水性溶媒で洗浄後、クロマトグラフィー等により精製し、次の工程cに供することができる。

【0075】工程cでは、一般式(III)のメソ型二量体を非極性溶媒に溶解し、有機溶媒に溶解した亜鉛の塩を添加、攪拌することにより、一般式(I)で表される本発明のポリ(ポルフィリン)が得られる。

【0076】工程cの反応に用いる非極性溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等を、化合物重量に対し100~200倍量用いることができる。

【0077】この反応混合物に添加する有機溶媒に溶解した亜鉛の塩の溶液としては、酢酸亜鉛、塩化亜鉛等を、メタノール、エタノールのような有機溶媒に溶解した飽和溶液を用いることができる。添加する亜鉛の塩の量は、亜鉛に換算して、一般式(III)のメソ型二量体に対して、5~20倍モル用いることができる。

【0078】反応は、通常、室温で、1~3時間攪拌することにより行い、本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)が得られる。

【0079】工程cの反応では、ほぼ100%の収率を達成することができる。従って、本発明の一般式(I)のnの値は、工程cに供する亜鉛に対してメソ型二量体の量を調節することにより所望の値にすることができる。

【0080】得られた反応溶液は、水のような水性溶媒で洗浄し、溶媒を蒸発除去することにより、精製する。

【0081】本発明の一般式(I)のポリ(ポルフィリン)において、その重合度(n)および両末端のポルフィリン環の少なくとも一方に配位する金属Mの有無は、反応条件を適宜設定することによって所望の値および所望の状態に設定することができる。

【0082】本発明のポリ(ポルフィリン)を一旦重合した後に重合度を調節する場合には、ポリ(ポルフィリン)を非極性溶媒に溶解し、極性有機溶媒を適量添加する。即ち、極性溶媒の添加量を変化させることにより、一般式(I)のnの値が1のポリ(ポルフィリン)から、例えば、nの値が400程度のポリ(ポルフィリン)や、これよりも大きいポリ(ポルフィリン)まで自在に調節できる。この反応に用いる非極性溶媒として、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等を、極性有機溶媒としてはメタノール、エタノール等を用いることができる。添加する極性有機溶媒の量は、非極性溶媒体積100に対して、0~30用いることができる。反応は、通常、室温で数分間攪拌することにより行う。

【0083】上記方法に得られるポリ(ポルフィリン)は、その両末端のポルフィリン環に金属Mが配位したものである。

【0084】一方、本発明のポリ(ポルフィリン)の重合度をその合成過程で調節する場合には、一般式(IV)のメソ型二量体のモル数に対する配位させるべき中心金属のモル数を適宜設定する。具体的には、一般式(IV)のメソ型を非極性溶媒に溶解し、有機溶媒に溶解した金属の塩を添加、攪拌する。この反応に用いる非極性溶媒

としては、クロロホルム、ジクロロメタン等を、化合物重量に対し、100~200倍量用いることができる。

【0085】添加すべき金属の塩としては、一般式(I)のMで規定した金属の酢酸塩、塩酸塩等を用いることができる。金属の塩を溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール等を用いることができる。

【0086】重合されるべきメソ型二量体のモル数に対して、配位させるべき金属の量を2倍モルよりも多くすると、メソ型二量体に依存して重合度が決定される。この場合、得られるポリ(ポルフィリン)は、その両末端に金属Mが配位したものが得られる。

【0087】一方、重合されるべきメソ型二量体のモル数に対して、添加する金属の量を2倍モルよりも少なく(例えば、1.0~1.5倍モル)に設定すると、その両末端に金属Mが配位していないポリ(ポルフィリン)であって、全ての重合されるべきメソ型二量体が重合した場合よりも小さい重合度を有するポリ(ポルフィリン)が得られる。

【0088】さらに、一般式(I)のポリ(ポルフィリン)において、その一方のポルフィリン環にのみ中心金属Mが配位したものの重合度の調整は、まず、一般式(IV)で表されるメソ型二量体において、一方のポルフィリン環にのみ中心金属を配位させたものを合成し、次いで、所望の重合度を有する本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)であって、その両末端に中心金属が配位したものを添加することにより行うことができる。

【0089】

【実施例】本発明の実施例を以下に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0090】本発明のポリ(ポルフィリン)を以下の方法で製造した。

【0091】<合成例1>

1) 5-(1-メチル-2-イミダゾリル)-10,20-ビス(n-ヘプチル)ポルフィリン(1)の合成
窒素雰囲気下、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド(4mmol)、ホルムアルデヒド(16mmol)及びmeso-(n-ヘプチル)ジピロロメタン(8mmol)を400mLのクロロホルムに溶解し、トリフルオロ酢酸(8mmol)を添加した。室温で30分攪拌後、ジクロロジシアノ-p-ベンゾキノン(12mmol)を添加し、反応混合物を更に1時間攪拌した。反応溶液を重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、有機層を蒸発させた。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:クロロホルム/アセトン=10:1)により精製し、表題の物質1が0.11mmol(収率2.8%)得られた。

【0092】質量分析(MALDI-TOF) [M+H]⁺に対する実測値 587.2、計算値 587.31

abs(クロロホルム) 414, 512, 554, 588, 643nm

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) 10.12(s, 15, 1H), 9.50 (d, $J=4.9\text{Hz}$, 3, 7, 2H), 9.42(d, $J=4.9\text{Hz}$, 12, 18, 2H), 9.35 (d, $J=4.6\text{Hz}$, 2, 8, 2H), 8.73(d, $J=4.6\text{Hz}$, 13, 17, 2H), 7.69 (im-5, s, 1H), 7.47(im-4, s, 1H), 4.91(t, $J=7.8\text{Hz}$, CH_2), 3.35(s, CH_3 (im), 3H), 2.49(quintet, $J=7.3\text{Hz}$, CH_2), 1.77(quintet, $J=7.3\text{Hz}$, CH_2), 1.50(quintet, $J=7.3\text{Hz}$, CH_2), 1.32(m, CH_2), 0.89(t, $J=7.3\text{Hz}$, CH_3), -2.95(s, NH, 2H)。

【0093】2)ビス[5-(1-メチル-2-イミダゾリル)-10,20-ビス(n-ヘプチル)ポルフィリナート亜鉛(II)(2)の合成

10mLクロロホルム中の上記物質1(0.20mmol)の溶液にメタノール中の酢酸亜鉛・二水和物の飽和溶液3mLを添加した。室温で2時間攪拌後、反応溶液を水で洗浄し、蒸発に供し、表題の物質2が得られた(0.18mmol、収率88%)。

【0094】質量分析(MALDI-TOF) $[\text{M}+\text{H}]^+$ に対する実測値 649.29、計算値 649.18、 $[\text{2M}+\text{H}]^+$ に対する実測値 1297.0、計算値 1297.58

abs(クロロホルム) 414, 512, 554, 588, 643nm。

【0095】3)15,15'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10,10',20,20'-テトラキス-(n-ヘプチル)5,5'-ビスポルフィリン(3)の合成

上記物質2(0.067mmol)及びヨウ素(0.0335mmol)を25mLのクロロホルムに溶解し、1mLのアセトニトリル中のヘキサフルオロリン酸銀(I)の溶液を添加した。室温で2時間攪拌後、ヨウ素(0.0335mmol)及びヘキサフルオロリン酸銀(I)(0.0335mmol)を添加し、反応混合物をさらに2時間攪拌した。反応溶液を重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、水で洗浄し、溶媒を蒸発により除去した。残渣を11mLのメタノール/濃塩酸(10:1)に溶解し、室温で30分間攪拌した。水を添加

した後、溶液をクロロホルムで抽出し、重炭酸ナトリウム水溶液及び水で洗浄した。生成物を分取ゲル浸透クロマトグラフィー{JA 2H及び2.5Hカラム(各々60cmの直列)を備える再循環型HPLCシステム、日本分析工業株式会社製}により精製し、表題の物質3が0.012mmol(収率18%)得られた。

【0096】質量分析(MALDI-TOF) $[\text{M}+\text{H}]^+$ に対する実測値 1172.65、計算値 1172.61

abs(クロロホルム) 415, 453, 525, 562, 597, 657nm

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) 9.51 & 9.52(d & d, $J=4.6$ & 4.6Hz, 3, 7, 3', 7', 4H), 9.09 & 9.15(d & d, $J=4.6$ & 4.6Hz, 12, 18, 12', 18', 4H), 8.89(d, $J=4.6\text{Hz}$, 2, 8, 2', 8', 4H), 7.98 & 8.14(d & d, $J=4.6$ & 4.6Hz, 13, 17, 13', 17', 4H), 7.75(s, im-5, 2H), 7.53(s, im-4, 2H), 4.91(br, CH_2 , 8H), 3.51(s, CH_3 (im), 6H), 2.50(br, CH_2 , 8H), 1.73(br, CH_2 , 8H), 1.45(br, CH_2 , 8H), 1.27(br, CH_2 , 16H), 0.83(t, $J=7.0\text{Hz}$, CH_3 , 6H), 0.82(t, $J=7.0\text{Hz}$, CH_3 , 6H), -2.07(s, NH, 4H)。

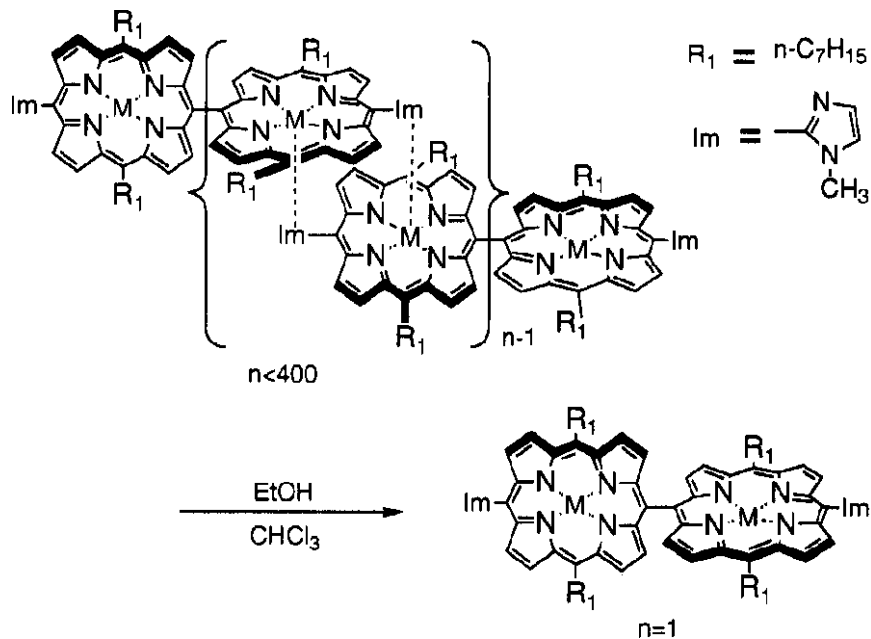
【0097】4)[15,15'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10,10',20,20'-テトラキス(n-ヘプチル)5,5'-ビスポルフィリナート亜鉛(II)]_n(4)の合成

クロロホルム1mL中の上記物質3(0.012mmol)の溶液に、メタノール中の酢酸亜鉛・二水和物の飽和溶液0.3mLを添加した。室温で2時間攪拌後、出発物質3は完全に消失したことをTLCにより確認した。この溶液を水で洗浄し、蒸発に供することにより、表記の物質4が濃い茶色の固形物(0.012mmol、収率100%)として得られた。

【0098】abs(クロロホルム) 412, 490, 584, 647nm。

【0099】<合成例2>

【化14】



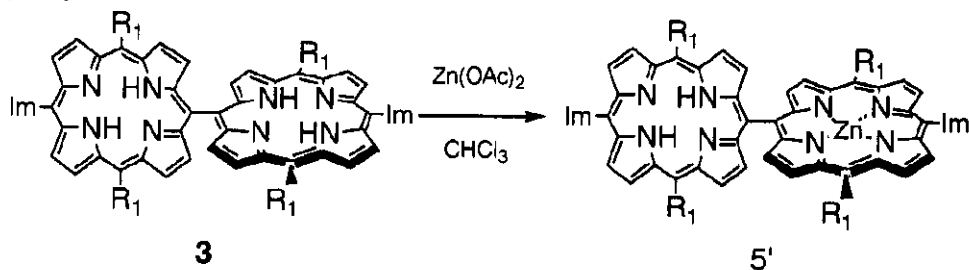
【0100】上記合成例1の方法で合成したポリ(ポルフィリン)物質4 ($n < 400$) をクロロホルム3 mLの溶かし、0.3 mLのエタノールを添加し、室温で数分攪拌することにより、メソ型二量体 ($n = 1$) を得た。

【0101】このメソ型二量体 ($n = 1$) は、後述する測定例4に供した。

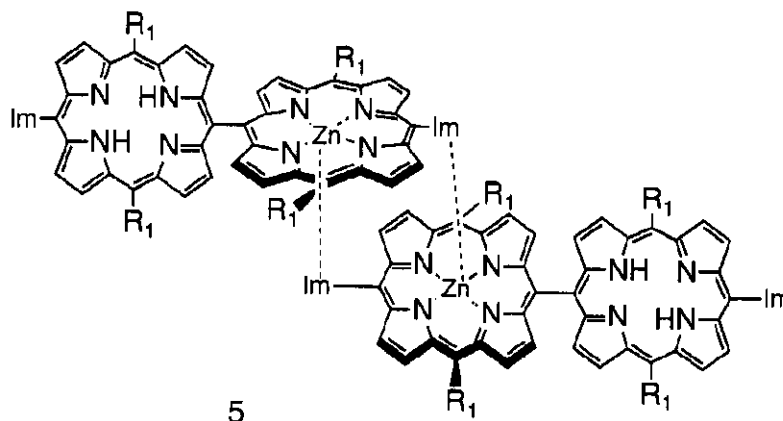
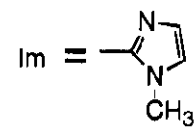
【0102】<合成例3> 15, 15'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 10'、20, 20'-テトラキス(n -ヘプチル)-5, 5'-ビスポルフィリナートモノ亜鉛錯体(5')

【0103】

【化15】



$R_1 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$



【0104】上記合成例1で得られた物質3 9.49 μmol をクロロホルム1 mLに溶かし、酢酸亜鉛飽和メタノール溶液14 μL を加え、室温で2時間攪拌した。UV等を確認後水で洗浄し、有機層を濃縮し、分取

ゲル浸透クロマトグラフィー{JA 2H及び2.5Hカラム(各々60 cmの直列)を備える再循環型HPLCシステム、日本分析工業株式会社製}により精製し、表題の物質5' が得られた(4.70 μmol 、収率4

9%)。

【0105】質量分析(TOF)m/e 1235.68(M)、計算値 1232.65 (物質5'としての値)

紫外可視吸収スペクトル(CHCl₃) max 415.5, 468, 521, 575, 625, 662nm

蛍光スペクトル(CHCl₃) max 680(ext 416nm) (紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルは、上記物質5の形態にあるものの値)。

【0106】¹H NMR(270MHz, CDCl₃) 9.65 & 9.61(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 13, 17, 4H), 9.47 & 9.49(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 3', 7', 4H), 9.38 & 9.33(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 12', 18', 4H), 9.09 & 9.07(d & d, J=4.6 Hz, 2, 8, 4H), 8.98(d, J=4.6Hz, 12, 18, 2H), 8.87(d, J=4.6Hz, 2', 8', 4H), 8.33 & 8.15(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 13', 17', 4H), 7.81(s, im-4', 2H), 7.59(s, im-5', 2H), 7.45(d, J=4.6Hz, 12, 18, 2H), 6.02(s, im-5, 2H), 5.74 & 5.76(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 3, 7, 4H), 5.14 & 4.82(br, CH₂, 16H), 3.58(s, CH₃(im'), 6H), 2.97, 2.75 & 2.44(br, CH₂, 16H), 1.94(s, CH₃(im), 6H), 1.55(br, CH₂), 0.94(t, J=6.8Hz, CH₃, 24H), -1.94(s, NH, 4H)。

【0107】<測定例1>上記合成例1で得られた[15, 15'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 10', 20, 20'-テトラキス(n-ヘプチル)5, 5-ビスポルフィリナート亜鉛(II)]_n(物質4)の分子量をゲル浸透クロマトグラフィー(JA4HAカラム、45cm、排除限界5×10⁵ダルトン、日本分析工業株式会社製)により測定した。

【0108】図1に物質4のクロマトグラム(実線)を、標準混合物であるポリスチレンのクロマトグラム(波線)と併せて示す。

【0109】図1から明らかなように、物質4の溶出曲線は、分子量5.5×10⁵の標準物質よりも前に溶出を開始し、1×10⁵においてピークに達した。分子量1×10⁵は、約80個のビス(イミダゾリルポルフィリン)単位(分子量1298)がイミダゾールと亜鉛との配位結合により結合しているものに相当する。

【0110】Cerius(Angew. Chem, Int. Ed. Engl. 33, 655-657(1994))を用いる分子量計算によれば、繰り返し単位の分子長は、1.43nmであると見積もられるので、物質4のポリ(ポルフィリン)鎖長は、最長550nm、分布のピークにおいて110nmになる。

【0111】<測定例2>物質4のクロロホルム溶液を雲母板上へ流延することによりキャストフィルムを調製した。キャストフィルムにおいて、本発明のポリ(ポルフィリン)の長さは、30~200nmを有し、厚みは0.7nmを有していた。

【0112】得られたフィルムの原子間力顕微鏡像(10nmの曲率を有する走査プローブ顕微鏡システムSP13800N、セイコーインスツルメンツ社製)を図2

に示す。

【0113】図2から明らかなように、キャストフィルムは、ワイヤー様構造を有していた。ほとんどのワイヤーの長さは、30ないし200nmの範囲にあった。典型的なワイヤーをより詳細に観察することにより、分子の厚みは、0.7nmであると見積もられた。これらの結果は、本発明のポリ(ポルフィリン)が一次的に広がる連鎖であると結論付けることと矛盾がないと考える。

【0114】<測定例3>上記合成例1で得られた物質4の吸収スペクトルを測定し(島津製作所社製UV3100PC)、イミダゾリルポルフィリンの亜鉛との複合体(上記合成例1で得られた物質3)及び遊離塩基型イミダゾリルポルフィリン(上記合成例1で得られた物質1)の吸収スペクトルと比較した。溶媒としては、何れもクロロホルムを用いた。

【0115】得られた吸収スペクトルを図3に示す。図3中、太い実線は物質4を、実線は物質3を、点線は物質1を表す。

【0116】図3から、物質4は、412及び490nmに2つのピークを有する。これに対して、物質1は、414nmに単一ピークを有し、物質3は、415及び453nmに2つのピークを有することが分かる。

【0117】<測定例4>クロロホルム中の物質4に対する極性溶媒の影響を吸収スペクトルにより検討し、極性溶媒と重合度との関係を調べた。

【0118】クロロホルム100体積に対して、0、1、2、3、4、5、7、9、10、12、14、16、20、25及び30体積の量のエタノールを添加し、各々の吸収スペクトルを観察した。

【0119】得られた吸収スペクトルを図4に示す。図4中、矢印が示す方向は、その方向にエタノール濃度を高めたスペクトルであることを示している。

【0120】図4から明らかなように、本発明のポリ(ポルフィリン)に特有のソーレー帯における2つのピークの幅は、エタノールの添加により狭まり、長波長側(490nm)のピークは、等吸収点(478nm)を通過してより短い波長へシフトする。この短波長側へのシフトは、30%エタノールの添加により飽和に達し、41nmのピーク幅になった。この41nmのピーク幅は、物質3(メソ型二量体)に対応する波長である。

【図面の簡単な説明】

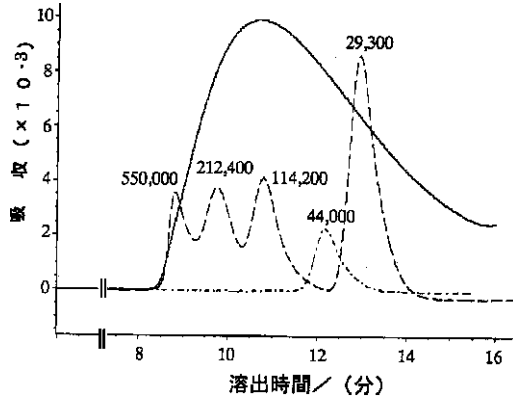
【図1】図1は、本発明のポリ(ポルフィリン)の分子量を測定するためのゲル浸透カラムクロマトグラム。

【図2】図2は、本発明のポリ(ポルフィリン)のキャストフィルムの原子間力顕微鏡写真。

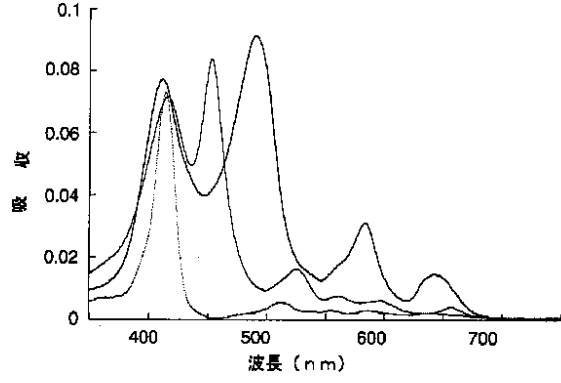
【図3】実施例で得られた化合物の吸収スペクトル。

【図4】本発明のポリ(ポルフィリン)への極性溶媒の影響を検討するための吸収スペクトル。

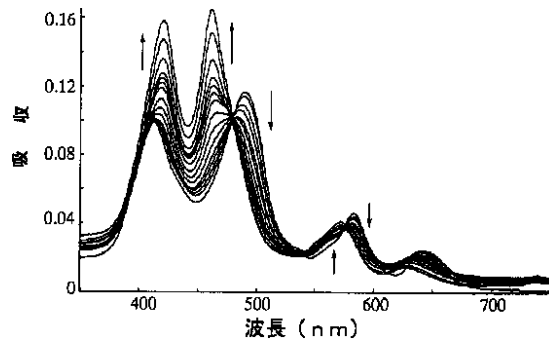
【図1】



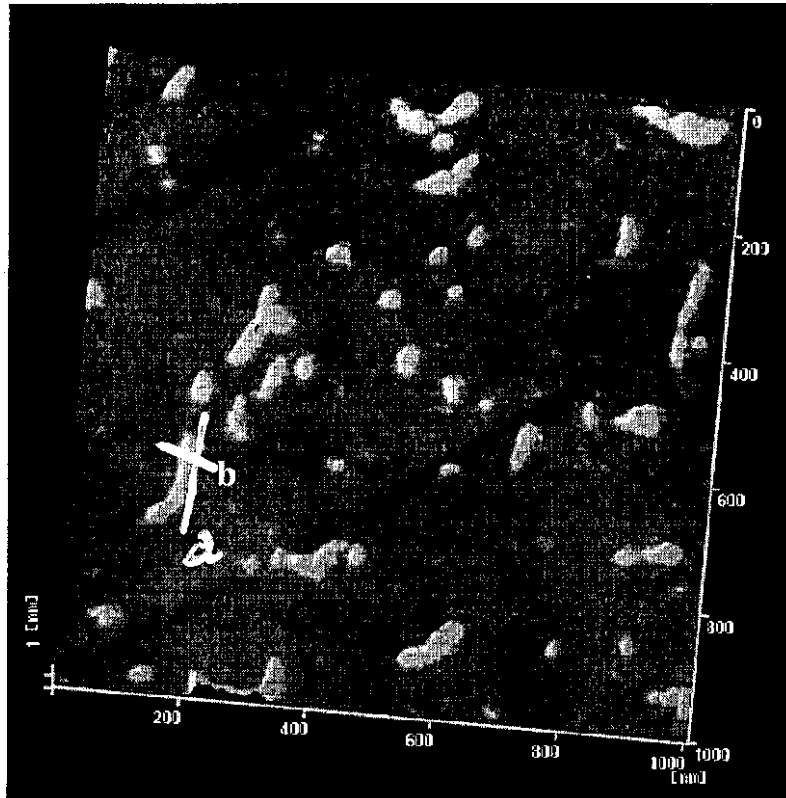
【図3】



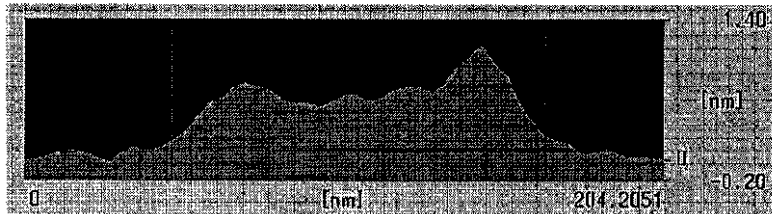
【図4】



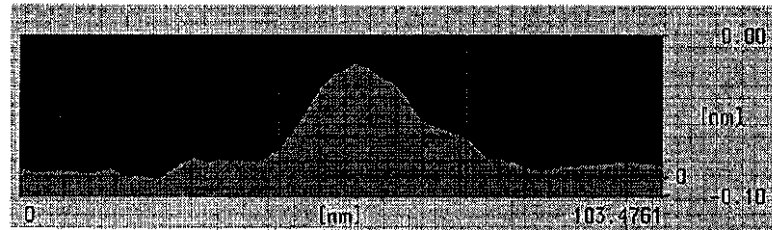
【図2】



線 a 沿い



線 b 沿い



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

C07D 487/22

C08G 79/00

CA(STN)

REGISTRY(STN)