

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750047

研究課題名（和文） 骨格融合法を基盤とする機能性分子の創製

研究課題名（英文） Development of Functional Molecules Based on Ring-Fusion Strategy

研究代表者

戸叶 基樹 (TOGANOH MOTOKI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80372754

研究成果の概要（和文）：

骨格融合法により N-フェーズポルフィリンの様々な誘導体を合成し、光学物性を測定した。その結果、励起状態分子内プロトン移動に由来する近赤外発光が観測された。さらに、骨格融合による二光子吸収断面積の増大も確認された。また、N-フェーズポルフィリンのダブルデッカー型鉄錯体を合成し、三次元上に広がった $d\pi$ 共役系の独特な性質を明らかとした。これらの成果により骨格融合法が近赤外色素研究に有効であることが実証された。

研究成果の概要（英文）：

A variety of N-fused porphyrin derivatives were synthesized by the ring-fusion strategy and their photophysical properties were investigated. Observed near infrared fluorescence would be derived from excited-state intramolecular proton transfer. In addition, larger two-photon absorption cross sections were observed in the N-fused porphyrin derivatives. Meanwhile, double-decker iron(II) complex of N-fused porphyrinato was successfully synthesized, having unique three-dimensional $d-\pi$ conjugated system. These results clearly illustrated the effectiveness of ring-fusion strategy in study of near infrared dyes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：ポルフィリン・近赤外線色素子・マンガン錯体・異性体・フェロセン・コロール

1. 研究開始当初の背景

近年、次世代有機分子デバイスの主力候補として、有機半導体、有機太陽電池、有機近赤外発光素子などの研究が盛んに行われている。これらの開発において、狭い HOMO-LUMO ギャップを有するパイ共役系化合物の創製は極めて重要な鍵を握っている。新物質の設計・合成では、「狭い HOMO-LUMO ギャップ=大きな共役系」という基本概念に基づき、共役系の拡張という戦略をとるのが一般的である。しかし、単純な共役系の拡張は酸化耐性の低下や溶解度の減少につながり、実用的観点からは必ずしも有効な戦略とは言えない。例えば、代表的な有機半導体化合物であるペンタセンは、高い移動度を示す反面、溶解度と酸化耐性に大きな課題を抱えており、代替化合物の開発が強く望まれている。また、共役系の拡張に伴い分子が巨大化・複雑化し、合成に時間がかかるといった問題点も生じてくる。

大きな π 共役系分子を配位子とする金属錯体は独特な酸化還元特性を有し、分子デバイスや触媒への展開が期待される化合物である。しかし、配位子の共役系が広がるにつれて金属の結合能が低下するため、大きな $d\pi$ 共役系を有する錯体の報告例は意外なほど少ない。さらに、得られた錯体の興味深い電子状態の利用法について、明確な答えが示された例は非常に限られている。

このような現状に対し、申請者は近年、ポルフィリン異性体の合成研究の過程で骨格融合法という「狭い HOMO-LUMO ギャップ=小さな共役系+骨格融合」という新しい概念を提唱した。これにより分子サイズの小さな有機近赤外素子およびその錯体の簡便な合成が可能となった。

2. 研究の目的

本課題は「骨格融合法を基盤とする機能性分子開発」の一環であり、今回の計画では骨格融合種がどのような応用分野に適しているか見極める意味も含め、次の4項目を主たる目的とする。

- 1、汎用的な骨格融合種の合成法を開発し、近赤外領域で強く発光する化合物を創製する。
- 2、アニオン認識能やスイッチング能を有する近赤外色素を創製する。
- 3、半導体・太陽電池特性を評価し、有機材料開発における骨格融合種の有用性を検証する。
- 4、巨大な $d\pi$ 共役系を有する錯体を合成し、長寿命触媒の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 骨格融合種の新規合成法の開発

骨格融合法の汎用性を高めるため、骨格融合種の新規合成法を開発する。特に従来のトップダウン型の合成だけでなく、融合ユニットを先に合成し、その後の環化反応により骨格融合種を合成するボトムアップ型の合成も検討する。

(2) 巨大な $d\pi$ 共役系を有する金属錯体の合成

骨格融合種を配位子とする巨大 $d\pi$ 共役系錯体を合成する。初めに、代表的な $d\pi$ 共役系分子であるフェロセンおよびルテノセン型錯体を合成する。シクロペンタジエニル配位子と等電子的な N-フューズポルフィリンを配位子とするハイブリッド型およびダブルデッキ型錯体を合成し、電気化学測定や化学酸化などを通じて錯体の酸化還元耐性について情報を集める。また、触媒への展開を視野に、ルテニウムクロリド錯体やイリジウムヒドライド錯体など、触媒としてしばしば用いられるタイプの構造を有する錯体も種々合成し、基本物性を測定する。

(3) 骨格融合種の有機デバイス特性の評価

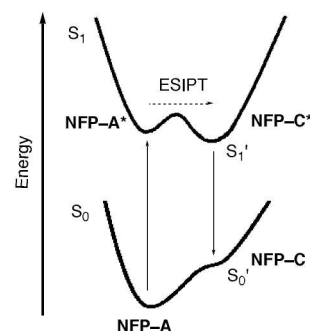
骨格融合種を昇華精製した後に蒸着膜を作成し、デバイス特性を評価する。大量合成が困難な骨格融合種については、カラム精製の後に蒸着膜あるいはスピコート膜を作成して測定する。HOMO が高い、HOMO-LUMO ギャップが狭い、紫外・可視・近赤外の幅広い波長領域で吸収を示すという骨格融合種の性質を踏まえ、有機半導体 (p 型) および有機太陽電池特性を主に測定する。

4. 研究成果

(1) N-フューズポルフィリンの基本物性の解明

代表的な骨格融合種である N-フューズポルフィリンの近赤外領域における吸収および発光スペクトルについて、その詳細を検討した。その結果、混乱ピロールの β 位への電子求吸基の導入およびメゾアリアル基への電子供与基の導入が発光特性の改善に有効であることを見

いだした。N-フューズポルフィリンの近赤外発光は極めて短い寿命や大きいストークスシフトなどの特徴を示し、その要因は励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) による

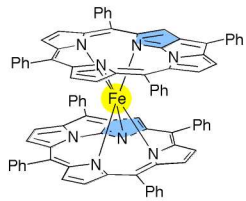


ものであることが示唆された。また、N-フューズポルフィリンは 18π 共役系分子としては比較的大きな二光子吸収断面積を有することがわかった。さらに骨格融合させた二重N-フューズポルフィリンはより大きな二光子吸収断面積を示し、骨格融合法が二光子吸収断面積の改善に有効な手段であることが実証された。

(2) N-フューズポルフィリン金属錯体の合成

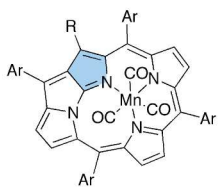
①鉄錯体

鉄原子が二枚のN-フューズポルフィリン平面ではさまれた構造を有する鉄錯体の合成に成功した。この鉄錯体は骨格融合種の π 共役系が鉄原子の d 軌道で連結された電子構造を有しており、極めて狭い HOMO-LUMO ギャップを有するフェロセン型錯体の希有な例であった。N-フューズポルフィリン配位子は互いに回転していないことが確認され、鉄原子を強固に捕まえていることが分かった。一般に共役系が拡張すると金属への配位能は低下するが、N-フューズポルフィリン配位子は適切な位置に窒素原子が配置されているため、大きな共役系を有するにも関わらず高い配位能を有していることが実験的に証明された。



②マンガン錯体

N-フューズポルフィリン配位子上に様々な置換基を有するマンガン錯体の合成に成功した。R としてはアルキル基、ニトロ基、ハロゲン、ホルミル基などの導入に成功した。Ar の部分にも様々なベンゼン誘導体を用いることができ、多彩な電子状態を有するマンガン錯体の創製に成功した。また、N-フューズポルフィリン錯体としては初めて脱メタルに成功した。マンガン試薬により、N-混乱ポルフィリンから N-フューズポルフィリンへ骨格変換できることも分かっており、両者を組み合わせて利用することで従来困難であったアルキル置換 N-フューズポルフィリンの合成に成功した。

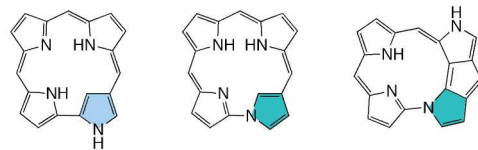


③ルテニウムおよびイリジウム錯体

ルテニウム (II) 錯体およびイリジウム (II) 錯体の合成に成功し、それらの構造を X 線結晶構造解析により明らかとした。ルテニウム (II) 錯体はアリルアルコールの異性化において中程度の触媒活性を示した。イリジウム錯体は金属上にヒドリド配位子を有し

ており、N-フューズポルフィリン配位子を用いて安定なヒドリド錯体が形成できることが分かった。

(3) 新規コロール異性体の発見



N-Confused Corrole

Norrole

C-Fused Norrole

ポルフィリン関連化合物の合成研究の過程で、コロールの異性体である N-混乱コロールの単離に初めて成功した。同時に、N, C-連結ビピロール部位を有する初めてのポルフィリン関連化合物である、ノロールの単離にも成功した。本化合物の単離を契機に「N-連結法」を提唱し、同じ連結様式を有するコロール誘導体の合成を検討した結果、C-フューズノロールの合成に成功した。窒素原子の特性により、N-連結部位は高い構造柔軟性および反応性を有しており、それらを利用してユニークなノロール誘導体の合成にも成功している。

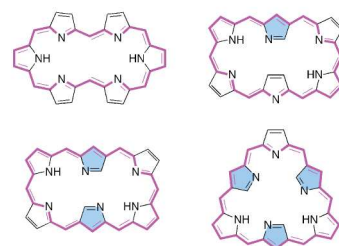
(4) N-ヘテロサイクリックカルベンポルフィリン融合体の合成

骨格融合種の合成研究の過程で、ポルフィリン環の内部に N-ヘテロサイクリックカルベンが埋め込まれた構造を有する、独特な配位子の創製に成功した。環内部にメチル基を有する前駆体に対し、加熱条件下でレニウム試薬を作用させたところ、メチル基の水素が三つとも失われることで N-ヘテロサイクリックカルベン錯体が生成した。得られた錯体について、構造や基本物性を明らかとした。



(5) ヘキサフィリンの立体配座および物性の解析

6 個のピロール環からなるヘキサフィリンは比較的合成が容易な有機近赤外色素である。その骨格は柔軟で様々な立体配座をとりうるため、物性解析が困難になることも多い。しかし、ヘキサフィリンの異性体においては、分子内水素結合により特定の立体配座が安定化されることが理論的に推察された。通常のヘキサフ



イリンはダンベル型構造を好むのに対し、ピロールの異性化を一カ所および二カ所導入することで長方形型の立体配座が安定化された。また、三カ所導入することで三角形型の立体配座が安定化されることも分かった。これらの結果は合成されたヘキサフィリン異性体が実際にとっている構造と良い一致を示した。

(6) 骨格融合種および関連化合物のデバイス特性評価

骨格融合種および関連化合物の蒸着膜の形成およびデバイス特性の評価を行った。フリーベース体では、熱安定性が十分でないこと、およびアモルファスになりやすいことがわかり、評価に用いたメゾアリアル型化合物は有機デバイスにあまり適さないことがわかった。これにより無置換型およびアルキル置換型誘導体の重要性が強く示唆された。

熱安定性については、レニウム錯化を行うことで劇的に改善され、OEFT 特性評価を行うことができた。その結果 10^{-5} オーダー程度の移動度が得られ、一定の性能を示すことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 12 件)

- ① Toganoh, M.; Kawabe, Y.; Furuta, H. "C-Fused Corrole: A Fused Corrole Isomer Bearing A N,C-Linked Bipyrrrole Unit" *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7618-7622. 査読有り
- ② Ikeda, S.; Toganoh, M.; Furuta, H. "Synthesis, Reactivity, and Properties of N-Fused Porphyrin Manganese(D)Tricarbonyl Complexes" *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6029-6043. 査読有り
- ③ Fujino, K.; Hirata, Y.; Kawabe, Y.; Morimoto, T.; Srinivasan, A.; Toganoh, M.; Miseski, Y.; Kudo, A.; Furuta, H. "Confusion and Neo-Confusion: New Corrole Isomers with an NNNC Core" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6855-6859. 査読有り
- ④ Toganoh, M.; Sato, A.; Furuta, H. "Double-decker Ferrocene-type Complex of N-Fused Porphyrin: A Model of p-Extended Ferrocene?" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2752-2755. 査読有り
- ⑤ Gokulnath, S.; Yamaguchi, K.; Toganoh, M.; Mori, S.; Uno, H.; Furuta, H. "Singly N-Confused [26]Hexaphyrin: A Binucleating Porphyrinoid Ligand for Mixed-Metals in Different Oxidation States" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2302-2306. 査読有り
- ⑥ Ikeda, S.; Toganoh, M.; Easwaramoorthi, S.; Lim, J. M.; Kim, D.; Furuta, H. "Synthesis and

Photophysical Properties of N-Fused Tetraphenylporphyrin Derivatives: Near-Infrared Organic Dye of [18]Annulenic Compounds" *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8637-8649. 査読有り

⑦ Toganoh, M.; Furuta, H. "Theoretical study on conformation and electronic state of Hückel-aromatic multiply N-confused [26]hexaphyrins" *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8213-8223. 査読有り

⑧ Toganoh, M.; Hihara, Y.; Furuta, H. "N-Heterocyclic Carbene Embedded in an N-Confused Porphyrin Framework" *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8182-8184. 査読有り

〔学会発表〕(計 26 件)

① "N, C-連結ピロール部位を有する新規コロール変異種の合成と性質", 戸叶基樹, 川部泰典, 古田弘幸, 第 22 回基礎有機化学討論会 (2011 年 9 月, 筑波)

② "Interior Functionalization of Porphyrinoids", Motoki Toganoh, The 14th International Workshop on Future Molecular Systems (2010-11, Fukuoka)

③ "N-Heterocyclic carbene embedded in porphyrin framework" Motoki Toganoh, Takayoshi Hihara, Hiroyuki Furuta, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2010-12, Hawaii, USA)

〔図書〕(計 1 件)

① Synthesis and Metal Coordination of N-Confused and N-Fused Porphyrinoids, M. Toganoh, H. Furuta, Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, World Scientific; Vol. 2, Chapter 10, pp. 295-367 (2010)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戸叶 基樹 (TOGANO H. MOTOKI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 80372754

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: