

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870504

研究課題名(和文)大環状化合物の環内部化学修飾による新規 共役系分子の創製

研究課題名(英文) Construction of new pi-conjugated molecules through interior chemical functionalization of macrocyclic compounds

研究代表者

戸叶 基樹 (Togano, Motoki)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80372754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ポルフィリン関連化合物は、材料化学・錯体化学・物理有機化学など多彩な分野への波及効果が期待でき、盛んに研究が行われている。今回、申請者が独自に合成したポルフィリン関連化合物であるノロールに対し、各種誘導体を合成することでその基本的性質を明らかとした。ノロールは 共役系化合物としては比較的柔軟な分子骨格を有しており、環内部での化学修飾を通じて様々な構造を有する化合物へ導く事ができた。これらの誘導体においてノロールの基本的な光学的性質は保持されており、構造変化の影響を受け難いことが明らかとなった。また、イリジウムを導入することで近赤外領域に発光を有する安定な錯体を得る事に成功した。

研究成果の概要(英文)：Porphyrin related compounds have been studied actively owing to their potential ripple effect on materials science, coordination chemistry, physical organic chemistry and so on. In this research, a variety of norrole derivatives were synthesized and analyzed, which gave a new insight into norrole.

Norrole has a relatively flexible molecular skeleton despite its pi-conjugated system spreading over the whole molecule. Norrole derivatives with a variety of structures were synthesized through chemical functionalization inside the macrocycles. They still keep similar fundamental photophysical properties to the intact norrole. Thus electronic states of norrole would be less influenced by structural factors. Additionally, iridium metalation gave the stable iridium(III) complex showing near-infrared emission.

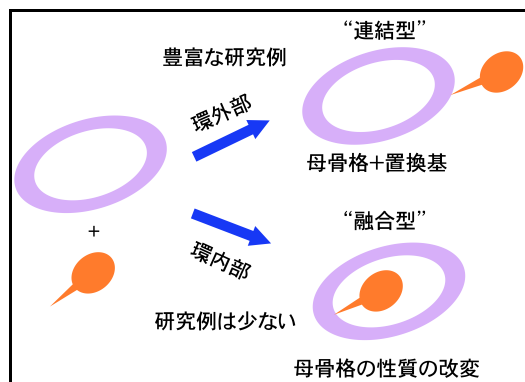
研究分野：有機化学

キーワード：パイ共役系 ポルフィリン

### 1. 研究開始当初の背景

近年、巨大共役系分子に関わる合成化学は飛躍的な発展を遂げ、目覚ましい成果が各種専門誌を賑わせている。特に、C-H結合の直接活性化に代表される遷移金属触媒反応の適用により、多彩な位置選択的化学修飾が実現されている。結果として生み出される多数の分子は、見た目も美しく、興味深い性質を有するものも多い。このように、合成可能な分子構造の幅が広がるに従い、新しい合成戦略を提案する重要性が日に日に増していると考えられる。

従来の大環状化合物の化学修飾は、その多くが環外周部で行われている。これは、そもそも環の内側に空間を持たない分子も多く、また、環内部に十分な空間を有している場合でも、環外周部での反応の方が一般的に有利なため、自然な展開である。これに対し、申請者は環内部での化学修飾にこだわることで、独特な分子群の創製が可能になると考えている。環外周部化学修飾で得られる分子は「母骨格+置換基」の性質を有するが多い。これに対し、環内部での化学修飾は母骨格の性質そのものを大きく変化させ、「新しい母骨格」を生み出す可能性を秘めている。



### 2. 研究の目的

本研究の目的は、共役系大環状化合物の環内部を化学修飾し、特異な電子構造を有する新しい共役系分子を創製することにある。また、新たに創製した化合物の電子状態解析を通じ、芳香族性や軌道相互作用に関する新しい概念の提唱を目指す。

ここでいう化学修飾とは、シンプルな置換基効果による摂動ではなく、「骨格融合」や「分子をねじる」などの手法を駆使して、軌道の広がりや重なりを大きく改変させることを意図している。これにより、従来の化合物から予測されるものとかけ離れた電子構造を有する化合物を生み出し、構造有機化学および材料化学分野に新たな研究材料を提供していきたい。

### 3. 研究の方法

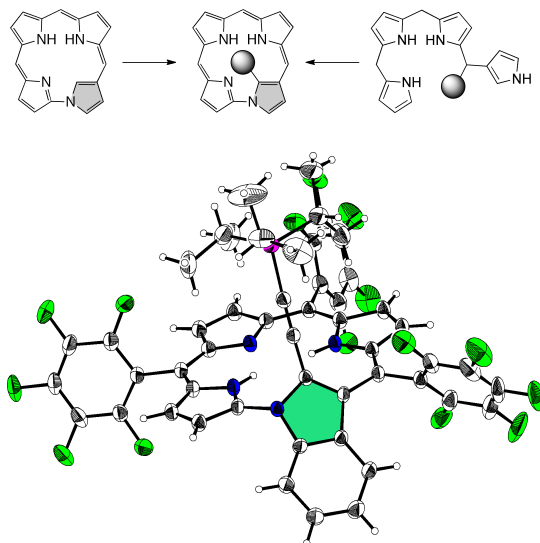
環内部化学修飾を行うには、「全体としては剛直で安定な構造を有するが、環の内側の一部が高活性で柔軟に構造変化する」とい

う性質が望ましい。この性質を持つ骨格として、最近ノロール(N-連結コロール)と名付けた新しいコロール異性体の合成に成功した。ノロールはN,C-連結ピピロール位を有する初めての大環状化合物である。ノロールは連結部位の窒素の孤立電子対を含めることで18共役系分子となり、コロールに類似した分子軌道や芳香族性を示した。

本研究ではノロール誘導体の合成および基本的物性の測定を行う。また、分子軌道計算によりそれらの電子構造を詳細に調べ、実測された物性を軌道相互作用の観点から解釈する。得られたノロール誘導体の金属錯体の合成検討もあわせて行う。

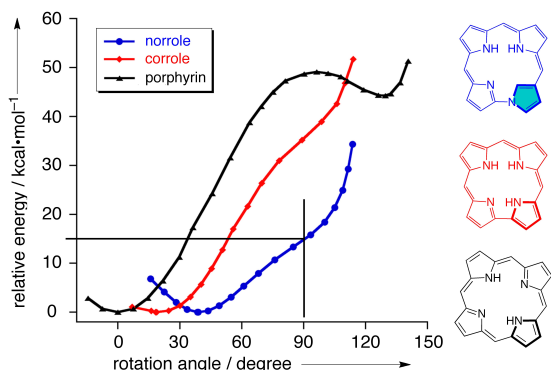
### 4. 研究成果

ノロールの環内部炭素原子に対する化学修飾を試みた。環形成後の直接修飾では限られた置換基しか導入できなかったのに対し、ノロール前駆体に化学修飾を行いその後環化する手法を用いる事で様々な構造を有するノロール誘導体を得る事に成功した。

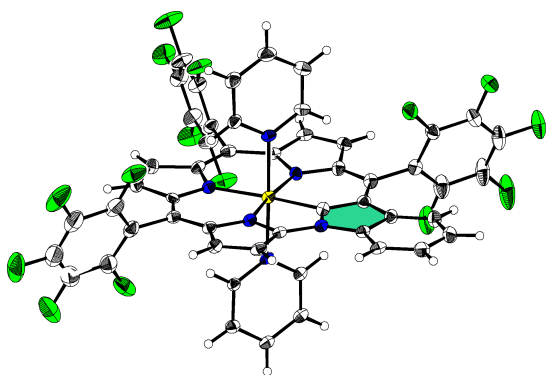


環内部にかさ高い置換基を有するノロール誘導体の単結晶X線構造

かさ高い置換基を導入する事により、一つのピロール環が50度傾いた、かなり歪んだ構造を構築する事ができた。これらの合成により、ノロール骨格においてピロールの回転によるエネルギーロスが他のテトラピロール骨格と比べてかなり小さいという理論的予測が裏付けられたと言える。各種誘導体の電子構造および光学的性質を比較したところ、大きな構造変化にも関わらずその基本的性質は保持されていることが明らかとなった。また、さらなる化学変換により、環内部でエチレン架橋された構造が予測されるノロール誘導体の合成にも成功したが、その光学的性質にも顕著な変化は見られなかった。

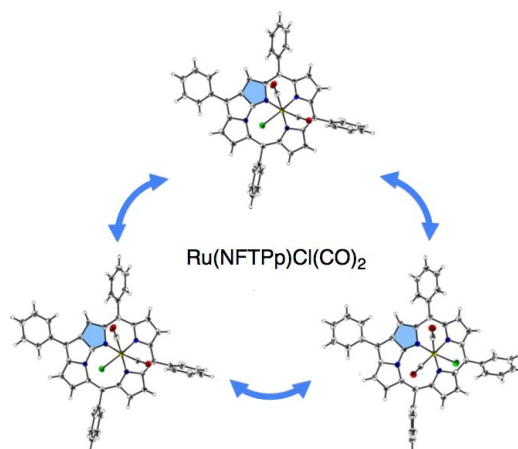


ノロール金属錯体の合成を検討したところ、これまでに報告した銅錯体に加え、ロジウムおよびイリジウム錯体の合成に成功した。単結晶X線構造解析によりこれらの錯体は極めて平面性の高い構造を有していることが明らかとなった。特にイリジウム錯体は近赤外領域に発光を有しており、金属導入による大きな光学的特性の変化が観測された。

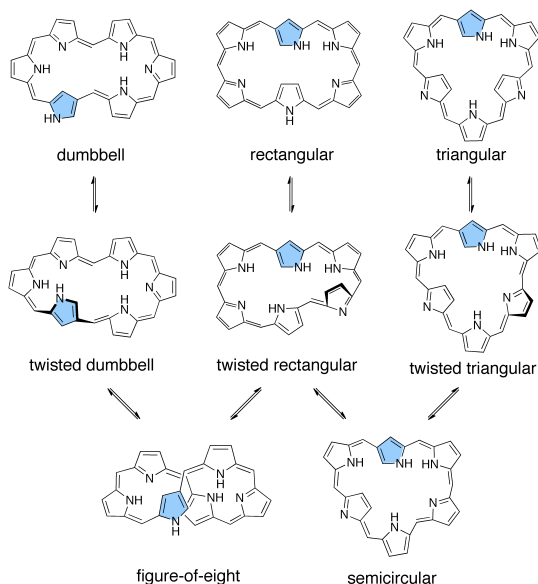


ノロールイリジウム錯体の単結晶X線構造

近赤外領域での吸収・発光が期待されるN-フューズポルフィリンについて、そのルテニウム錯体の合成を検討した。その結果三種類のルテニウムクロロジカルボニル錯体の単離に成功した。これらは、N-フューズポルフィリン配位子と他の三つの配位子の相対配置が異なる異性体であることが各種解析により明らかとなった。三種の錯体は室温付近ではそれぞれ安定に存在した。一方、150度程度まで加熱したところ、固体状態および溶液状態のどちらにおいても互いに異性化することが分かった。異性化中に目立った分解が見られないこと、および錯体単体でも異性化することから、ルテニウム金属を中心として配位子が互いに回転することで異性化が進行する反応機構が提案された。



ポルフィリン関連化合物におけるコンフォメーションと電子状態の関連性に関する研究の一環としてN-混乱[28]ヘキサフィリンの構造と電子状態に関する理論的研究を行った。その結果、N-混乱[28]ヘキサフィリンには多数の準安定コンフォメーションが存在することが明らかとなった。また、各種コンフォメーション間の相互変換経路について、反芳香族型コンフォメーションからメビウス芳香族型コンフォメーションを経て非芳香族型コンフォメーションへと至る経路が提案された。



## 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4件)

"Theoretical Study on Conformation and Electronic State of Regular and Singly N-Confused [28]Hexaphyrins"  
Togano, M., Furuta, H.

*J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9317-9327.  
DOI: 10.1021/jo401531w

"Synthesis and Isomerization of N-Fused  
Tetraphenylporphyrin Ruthenium(II)  
Complexes"

Togano, M.; Matsuo, H.; Sato, A.;  
Hirashima, Y.; Furuta, H.

*Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9613-9619.

DOI: 10.1021/ic401314a

"Palladium-Induced Pyrrolic  
Rearrangement of Singly to Doubly  
N-Confused [26]Hexaphyrin"

Gokulnath, S.; Nishimura, K.; Togano,  
M.; Mori, S.; Furuta, H.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*,  
6940-6943.

DOI: 10.1002/anie.201302955

[学会発表](計 18 件)

N-連結コロールイリジウム(III)錯体の近  
赤外発光特性

石川喬浩・石田真敏・戸叶基樹・古田弘幸

日本化学会第 95 春季年会

船橋 2015.3.26-3.29

N-フューズポルフィリンルテニウム錯体  
の配位子交換反応

松尾英明、戸叶基樹、石田真敏、清水宗治、  
古田弘幸

日本化学会第 95 春季年会

船橋 2015.3.26-3.29

N-フューズポルフィリンルテニウム錯体の異  
性化と配位子交換反応

松尾英明・戸叶基樹・古田弘幸

第 31 回有機合成化学セミナー

福岡 2014.9.17-9.19

N-フューズポルフィリンルテニウム錯体の異  
性化と配位子交換反応

松尾英明・戸叶基樹・古田弘幸

第 25 回基礎有機化学討論会

仙台 2014.9.7-9.9

N-連結コロールイリジウム(III)錯体の合  
成と光物性

石川喬浩・川部泰典・石田真敏・戸叶基樹・  
古田弘幸

第 51 回化学関連支部合同九州大会

北九州 2014.6.28

Tautomerism coupled E/Z Isomerization  
of Pyridylethenyl N-Confused Porphyrin  
Ryuichi Sakashita, Motoki Togano and  
Hiroyuki Furuta

ICPP-8

トルコ(イスタンブール) 2014.6.22-6.27

N-混乱ポルフィリンルテニウム錯体の合  
成と物性

真下峻一・山本敬晃・戸叶基樹・石田真敏・  
森重樹・古田弘幸

日本化学会第 94 回春季年会

名古屋 2013.3.27-30

N-連結コロール誘導体の Ir(III)錯体の合  
成と光物性

石川喬浩・川部泰典・石田真敏・戸叶基樹・  
古田弘幸

日本化学会第 94 回春季年会

名古屋 2013.3.27-30

N-混乱ポルフィリンの NH 互変異性を利  
用する cis-trans 異性化反応

坂下竜一・戸叶基樹・古田弘幸

日本化学会第 94 回春季年会

名古屋 2013.3.27-30

N-フューズポルフィリンルテニウム錯体  
の物性と配位子交換反応

松尾英明・戸叶基樹・古田弘幸

日本化学会第 94 回春季年会

名古屋 2013.3.27-30

N-フューズポルフィリンタングステン錯  
体の合成と物性

山本敬晃・戸叶基樹・石田真敏・古田弘幸

日本化学会第 94 回春季年会

名古屋 2013.3.27-30

N-フューズポルフィリンルテニウム錯体  
の配位子交換反応

松尾英明・戸叶基樹・古田弘幸

第 63 回錯体討論会

沖縄 2013.11.2-4

N-混乱コロールの合成、物性及び反応性

野田克哉・戸叶基樹・古田弘幸

第 63 回錯体討論会

沖縄 2013.11.2-4

E/Z isomerization of arylothenyl  
N-confused porphyrin

Ryuichi Sakashita, Motoki Togano,  
Hiroyuki Furuta

14th Tetrahedron Symposium, Asian  
Edition

Korea (Seoul) 2013.10.21-24

Synthesis and reactivity of N-confused  
porphyrin rhenium(V) complexes

Takaaki Yamamoto, Motoki Togano,  
Shigeki Mori, Hidemitsu Uno, Hiroyuki  
Furuta

14th Tetrahedron Symposium, Asian  
Edition

Korea (Seoul) 2013.10.21-24

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~furutalab/>

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：