

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750036

研究課題名（和文）骨格融合法を用いた有機近赤外発光材料の開発

研究課題名（英文）Development of Near-infrared Emissive Material by Ring-fusion Method

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：様々な骨格融合種の合成に成功し、骨格融合法という有機パイ共役系分子の新たな分子設計の概念を発展させた。すなわち、アヌレン環内部に多重結合を融合させることで、分子骨格のむやみな巨大化・複雑化なしに有機近赤外色素を合成することに成功した。また、水溶性誘導体を合成し、水中での骨格融合種の基本的性質を明らかとした。さらに、関連する遷移金属錯体を種々合成し、その構造及び性質を明らかとした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	330,000	3,530,000

研究分野：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・近赤外色素・発光材料

1. 研究開始当初の背景

近年、近赤外領域（0.8～1.6 μm ）に発光を有する有機材料（有機近赤外発光材料）が多大な注目を集めつつある。近赤外領域の光は、(1) ガラスやプラスチックなどの安価な素材の透過率が高い、(2) 光ファイバー伝達において最もエネルギー損失が少ない、(3) 自然界由来のノイズが小さい、(4) 可視領域の光と比べて物質の深部まで浸透しやすい、などの理由から次世代の通信・計測手段として期待を持たれている。実際、光通信および生体観測プローブへの応用を目指した研究は国内外で広く注目されている。近赤外光は CCD カメラでの観測に最も

適した領域であり、その検出感度および技術は着実に進歩している。その一方、近赤外領域に発光を有する化合物の報告例は非常に限られており、近赤外発光のメカニズムに関しては基本的理解も不十分な状態にあるほど研究は進展していない。

2. 研究の目的

本研究課題では以下の4項目を目的とする。(1) N-フェーズポルフィリン誘導体を種々合成し、その発光特性を詳細に解析することで、量子収率の改善や発光波長の制御を目指す。(2) 分子認識部位の導入や金属錯化などにより発光特性のスイッチングを

実現する。(3)N-フューズポルフィリン以外にも骨格融合部位を有する化合物を合成し、骨格融合の概念の一般性について検証する。(4)合成した化合物群の中で優れた発光特性を示したものに関して、近赤外発光光源あるいは生体観測プローブへの展開を目指した応用研究を進める。

3. 研究の方法

(1)N-フューズポルフィリン誘導体の合成とその発光特性の評価

N-フューズポルフィリン骨格は非対称であるため、位置選択的な化学修飾が比較的容易である。そこで、N-フューズポルフィリン誘導体を系統的に合成し、各位置への置換基の導入が発光特性に与える影響を詳細に検討することで、電子状態・立体構造と発光特性の相関について総括的な解釈を目指す。

(2)N-フューズポルフィリン金属錯体の合成

N-フューズポルフィリンが一価の窒素三座配位子として振る舞うことを対応するレニウム錯体の合成により確認しており、シクロペンタジエニル配位子と等電子的であることから、幅広い金属の配位子として利用できるかと期待される。そこで、既知の手法を適用することで種々のN-フューズポルフィリン金属錯体の合成を行う。

(3)新規骨格融合種の合成

骨格融合による HOMO-LUMO ギャップの縮小の一般性を実証するため、新規フューズポルフィリンの合成を行う。合成戦略としては、N-フューズポルフィリンの合成を参考にして大環状化合物の骨格融合を行う経路と、先にフューズユニットを合成し、それを原料とした環化反応により新規骨格を構築する経路の二つを試みる。これらの化合物は、発光特性の改善が期待できると同時に、骨格融合による電子状態変化の基礎的理解に対し重要な知見を与えると期待される。

(4)N-フューズポルフィリンの水中挙動の解明

生体観測プローブへの応用展開を視野に入れ、水溶性 N-フューズポルフィリンを合成し、水中での会合挙動および発光挙動について検討する。水溶化については4級ピリジニウム基の導入などポルフィリンで確立している手法を適用する。

4. 研究成果

(1)N-フューズポルフィリン誘導体の合成とその発光特性の評価

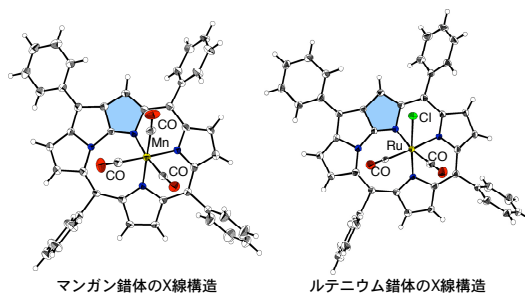
様々な置換様式を有する N-フューズポル

フィリンを合成し、その発光特性を調べた。その結果、ある程度の電子求引基を有していないと光分解が速やかに起きるため有用ではない、21位に強い電子求引基を導入することで発光特性の大きな改善が見られる、メソ位のアリール基上に電子供与基を導入することで若干の発光特性の改善が見られることが分かった。かさ高い置換基の導入も試みたが、発光特性に与える影響は未だ不明瞭である。

また、予備的検討により酸やアニオンなどの添加により発光強度が変化することが示唆されたが、発光特性が飛躍的に改善されるなどの有用な系の発見には至っていない。

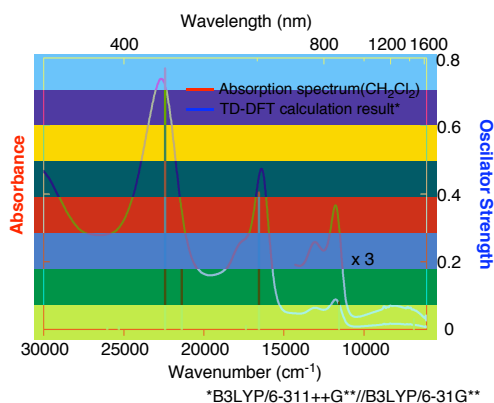
(2)N-フューズポルフィリン金属錯体の合成

これまで N-フューズポルフィリンレニウム錯体の合成を報告しているが、他の金属についても種々導入を検討した結果、イリジウム、ルテニウム、マンガン錯体の合成に成功した。また、類似の合成手法を用いることで N-フューズサフィリンレニウム錯体の合成にも成功した。これらの錯体において、目立った発光特性の改善は今のところ見られていないが、マンガン錯体は一重項酸素発生の増感剤として働く等、それぞれ独自の性質を有していることが明らかとなりつつある。



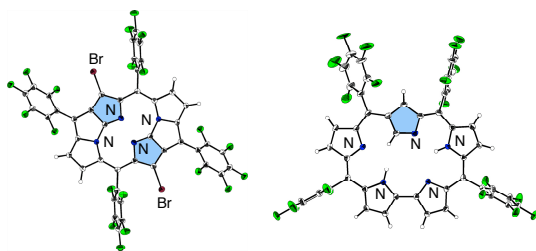
(3)新規骨格融合種の合成

N-フューズポルフィリンの合成経路を参考にして検討した結果、新規骨格融合種である二重 N-フューズポルフィリンの合成に成功した。二重 N-フューズポルフィリンはジクロロメタン中で光吸収スペクトルの吸収末端が 1600 nm にまで達しており、中性の[18]アヌレン系の化合物としては今まで報告されている中で最も狭い HOMO-LUMO ギャップを有していることが分かった。各種測定および理論計算の結果、骨格融合種は[18]アヌレン類の中でも異常に狭い HOMO-LUMO ギャップを有しており、ポルフィリンやコロールとは大きく異なる電子状態を有していることが明らかとなった。



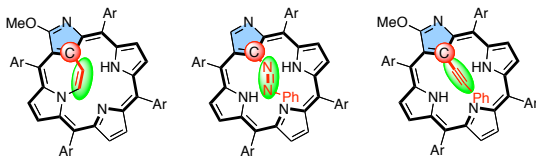
二重N-フューズポルフィリンの吸収スペクトルと理論計算による予測値

類似の合成手法を利用して、N-フューズサフィリンの合成にも成功した。これにより、骨格融合法の合成経路の一般性が示された。一方、もともと大きな π 共役系を有する分子においては骨格融合の効果が薄れていくことも示唆されており、さらなる骨格融合種の合成と情報の蓄積が必要であると思われる。



二重N-フューズポルフィリンのX線構造 二重N-フューズサフィリンのX線構造

また、エテノ架橋 N-混乱ポルフィリンやアゾ置換 N-混乱ポルフィリン、アルキニル置換 N-混乱ポルフィリン、シアノ置換 N-混乱ポルフィリンなど、多種の骨格融合種とその関連化合物を合成し、それらの電子状態を明らかにすることで、骨格融合法が適用可能な範囲に関して重要な知見が得られた。



(4) N-フューズポルフィリンの水中挙動の解明

クリックケミストリーを用いてオリゴペプチドを連結した N-フューズポルフィリンを合成し、その水中でのスペクトル変化を調べることで、骨格融合種の水中挙動に関する予備的な知見を得ることに成功した。現時点では水中での発光強度は満足のものではなく、応用展開は困難であるが、

新規骨格融合種や骨格融合種を配位子とする遷移金属錯体の研究を続けることで、発光強度の改善も可能であると期待している。

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 14 件)

1. Ikawa, Y.; Harada, H.; Toganoh, M.; Furuta, H. "Synthesis and protonation behavior of a water-soluble N-fused porphyrin: Conjugation with an oligoarginine by click chemistry" *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 2448-2452. 査読有り

2. Toganoh, M.; Ogawa, H.; Morimoto, T.; Furuta, H. "Programmed Asymmetrical Trimer Formation of β -alkyl N-confused Porphyrin Zinc(II) Complexes" *Supramol. Chem.* **2009**, *21*, 324-330. 査読有り

3. Toganoh, M.; Hihara, T.; Yonekura, K.; Ishikawa, Y.; Furuta, H. "Synthesis and Characterization of Novel Azo-embedded N-Confused Tetraphenylporphyrin" *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 215-222. 査読有り

4. Srinivasan, A.; Toganoh, M.; Niino, T.; Osuka, A.; Furuta, H. "Synthesis of N-Confused Tetraphenylporphyrin Rhodium Complexes Having Versatile Metal Oxidation States" *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11305-11313. 査読有り

5. Toganoh, M.; Kimura, T.; Furuta, H. "Endocyclic Extension of Porphyrin π -System by Interior Functionalization of N-Confused Porphyrins" *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10585-10594. 査読有り

6. Toganoh, M.; Kimura, T.; Uno, H.; Furuta, H. "Doubly N-Fused Porphyrin" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8913-8916. 査読有り

7. Toganoh, M.; Harada, N.; Furuta, H. "Hydrogen-bonding Network in New Scorpionate-type Ligand Composed of Pyridine/Pyrrrole Hybrid and Anion-binding Behavior of the Corresponding Rhodium Complexes in Alkyne Cyclootrimerization Reaction" *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3141-3150. 査読有り

8. Toganoh, M.; Niino, T.; Furuta, H.

"Luminescent gold(III) Organometallic Complex of N-Confused Tetraphenylporphyrin" *Chem. Commun.* **2008**, 4070-4072. 査読有り

9. Won, D.-H.; Togano, M.; Terada, Y.; Fukatsu, S.; Uno, H.; Furuta, H. "Near-infrared Luminescence of Bis-Pt(II) Complexes of Doubly N-Confused Calix[6]phyrins(1.1.1.1.1)" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5438-5441. 査読有り

10. Ishizuka, T.; Ikeda, S.; Togano, M.; Yoshida, I.; Ishikawa, Y.; Osuka, A.; Furuta, H. "Substitution, Dimerization, Metallation, and Ring-opening Reactions of N-Fused Porphyrins" *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4037-4050. 査読有り

11. Gupta, I.; Srinivasan, A.; Morimoto, T.; Togano, M.; Furuta, H. "N-Confused and N-Fused *meso*-Aryl Sapphyrins" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4563-4567. 査読有り

12. Togano, M.; Fujino, K.; Ikeda, S.; Furuta, H. "Catalytic Deoxygenation of Pyridine *N*-Oxide with N-Fused Porphyrin Rhenium Complexes" *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1488-1491. 査読有り

13. Togano, M.; Kimura, T.; Furuta, H. "Endocyclic Extension of Porphyrin π -System in Etheno-bridged N-Confused Tetraphenylporphyrin" *Chem. Commun.* **2008**, 102-104. 査読有り

14. Togano, M.; Ikeda, S.; Furuta, H. "Synthesis, Reactivity, and Properties of N-Fused Porphyrin Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes" *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10003-10015. 査読有り

[学会発表] (計 41 件)

1. "大環状化合物の環内部化学修飾による有機近赤外発光材料の合成", 戸叶基樹, 日本化学会第 89 春季年会, 第 23 回若い世代の特別講演会 (2009 年 3 月, 船橋)

2. "ポルフィリン変異種を配位子とする金属錯体の合成と触媒反応への展開", 戸叶基樹, 有機合成化学講演会 (2008 年 11 月, 山口)

3. "骨格融合法を基盤とするポルフィリン変異種の創製", 戸叶基樹, 万有若手合宿セ

ミナー (2008 年 11 月, 天草)

4. "Coordination Chemistry of N-Confused and N-Fused Porphyrins", Motoki Togano, Hiroyuki Furuta, 236th ACS National Meeting & Exposition (2008-8, Philadelphia, USA)

5. "Synthesis and Properties of Fused Porphyrinoids", Motoki Togano, Tomoyuki Kimura, Shinya Ikeda, Hiroyuki Furuta, The 1st Kyushu University Global COE / CNSI Joint Symposium on Molecular Nanosystems (2008-1, California, USA),

6. "ピロール環の回転を鍵とする新規縮環型ポルフィリノイドの合成と性質", 戸叶基樹, 第 19 回若手研究者のためのセミナー (2007 年 11 月, 熊本)

7. "特異な縮環構造を有する大環状化合物の合成と性質", 戸叶基樹, 木村智之, 池田慎也, 藤野敬太郎, 古田弘幸, 第 37 回構造有機化学討論会 (2007 年 10 月, 札幌),

8. "Construction of Unique Architectures through Rotation of Pyrrole Rings in Tetrapyrrolic Macrocycles", Motoki Togano, POST ISNA-12 Symposium on Physical Organic Chemistry (2007-7, Fukuoka)

9. "Twisting [18] annulene through rotation of pyrrole ring in tetrapyrrolic macrocycles", Motoki Togano, Hiroyuki Furuta, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, (2007-7, Awaji)

他 32 件

6. 研究組織

(1)研究代表者

戸叶 基樹 (TOGANO MOTOKI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 80372754