

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17825

研究課題名(和文)二環性骨格の特性を活かした機能性分子の合成と物性探索

研究課題名(英文) Synthesis of functional molecules by utilizing feature of bicyclic framework and exploration of their novel properties

研究代表者

森 重樹 (Mori, Shigeki)

愛媛大学・学術支援センター・助教

研究者番号：30572028

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)：本研究では、二環性骨格の2つの特性(構造剛直性と骨格変換)を活用した新規な機能性化合物を合成、物性を調査した。

- 1) 二環性部位が[2.2.1]型(ノルボルナジエン, NBD)であるピンセット型分子の合成に成功、C60, C70との包摂挙動を明らかとした。
- 2) ベンゾ縮環の個数を2(2異性体とも)、3, 4個と増やしたベンゾポルフィリン積層型希土類金属錯体の合成を達成した。中程度であった収率もすべて70%以上、良いものでは90%以上に向上することが出来た。得られた金属錯体の構造はX線結晶構造解析によって決定した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized novel functional compounds by utilizing two features of bicyclic skeleton (structural rigidity and skeletal transformation), and investigated their properties.

- 1) We succeeded in synthesizing the molecule tweezers in which the bicyclic moiety is [2.2.1] type (norbornadiene, NBD), and clarifying the inclusion behavior with C60, C70.
- 2) We have synthesized benzoporphyrin triple-decker type rare earth metal complex in which the number of fused benzene rings is increased to 2 (2 isomers) and 3, 4, respectively. Their yields was improved to 70% or more. The structure of the obtained metal complex was determined by X-ray crystal structure analysis.

研究分野：構造有機化学

キーワード：-共役化合物 ポルフィリン 二環性骨格 単結晶X線構造解析 Diels-Alder反応

1. 研究開始当初の背景

近年、有機色素化合物を基盤としてエレクトロニクス分野への展開を指向した研究が精力的に行われている。半導体特性の向上を目的として、より狭いHOMO-LUMOギャップを持つ広がった共役系を有する分子の開発や、近赤外領域に吸収を持つ化合物の構築が急がれている。このように有機分子を用いる場合「共役拡張」は機能発現を目指す上で一般的に取られる戦略ではあるが、広がった電子面どうしの強い相互作用のため、溶解性が乏しく精製が困難となり高純度の化合物が得られない、低溶解性故に望みの反応すら進行せず、有機合成上扱いが難しい化合物群であるという共通の課題がある。

2. 研究の目的

申請者のグループにおいては、ポルフィリンを中心に共役系分子の新規合成、基礎物性解明を進めており、上述の課題の解決法の1つとして、嵩高く有機溶媒に可溶となる二環性骨格(主としてピシクロオクタジエン、BCODと略記)を組み込んだポルフィリンを合成し熱変換(逆Diels-Alder反応)により芳香環に変換できることを見出している。(Chem. Commun. 1998, 1661.) 定量的な反応のため変換後の精製が不要であり、共役化合物で直面する低溶解性の問題を回避出来るため、ベンゾポルフィリンをはじめとして、直接的には合成の難しい種々の共役拡張化合物の合成を達成している。これらの研究を進める一方で、BCOD骨格が二環性骨格である故に適度な構造剛直性を有することを活かし、BCOD部位で連結されたポルフィリン二量体を合成、さらに2つのBCOD間に適切な Spacer を導入することで分子内ポルフィリン間にナノ空間を作り出し、フラレンの包摂挙動を評価している。(J. Porphyrins. Phthalocyanines. 2011, 951.) 申請者は24-25年度に若手(B)「共役拡張ポルフィリンの効率合成、共役系を活用した新機能探索」という課題で本研究の基礎となる知見を得ており、本研究では、二環性骨格の成す角がより狭くなる[2.2.1]型(ノルボルナジエン)を組み込んだ分子の新規合成と、BCODの反応性を利用した共役拡張と新規な金属錯体の構築、を目的とする。

3. 研究の方法

二環性骨格の2つの特性(構造剛直性と骨格変換)を活用した新規な機能性化合物を合成、物性を調査した。

(1)ピンセット型分子としての性質を明らかにするため、[2.2.1]型骨格を組み込んだ分子の合成、構造決定、フラレン類との包摂挙動を評価した。

(2)以前までに1箇所BCOD骨格を導入したポルフィリンを出発として熱変換と錯化を同時に行うことにより、モノベンゾポルフィリン三層型錯体の効率合成に成功している。

また適切なピロール前駆体(二量体、三量体を含む)を用いる事で、任意の位置と縮環数のBCODポルフィリンを合成することが可能であるため、各ベンゾポルフィリンを配位子とした積層型錯体の合成と構造決定と行う。+III価で錯体形成した場合に非磁性となり¹H NMR測定で構造同定が容易となるため、La錯体の構築、構造決定を行った。

4. 研究成果

(1) [2.2.1]型骨格を組み込んだ分子の合成、構造決定

当初、[2.2.1]型骨格を組み込んだ架橋部位を合成、ピロール形成を経てポルフィリン二量体構築を検討したが、途中で[2.2.1]骨格故の転位反応が進行してしまい、我々が行った条件の中では、回避することが出来なかった。そこで[2.2.1]型骨格自体の評価を行うため、両端にフルオランテン構造を有した分子の新規合成を行った。

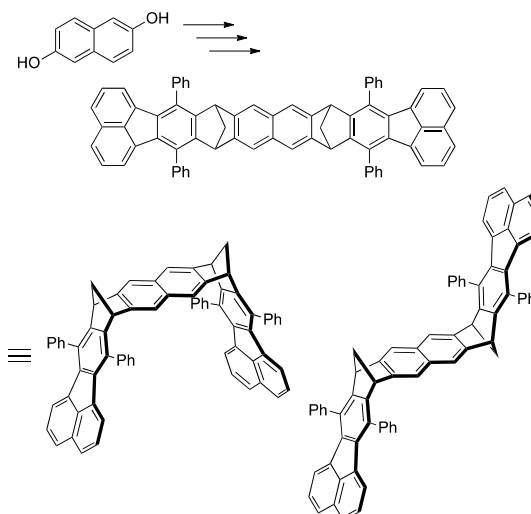


図1 [2.2.1]型骨格を組み込んだ分子

syn/anti 体を分離・精製した後、*syn* 体と C_{60} 、 C_{70} それぞれとの包摂挙動を調査し、ジクロロベンゼン- d_4 溶媒中で¹H NMR測定より錯形成定数を算出した。また C_{60} 、 C_{70} 包摂錯体の結晶構造を明らかとした。

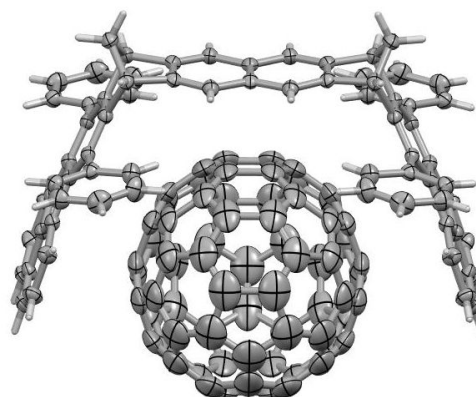


図2 C_{70} との包摂錯体の結晶構造

構成要素がフルオランテン構造であることを考慮し、ペリ位の反応性に着目し、酸化反

応を検討したところ、フルオランテン同士が連結したと結論づけられる質量分析、吸収スペクトルの測定データを得た。

(2) ベンゾ縮環部位を 2(異性体どちらも)、3,4 個としたベンゾポルフィリン 3 層型 La 錯体の合成と構造決定

BCOD 縮環ポルフィリンを出発として La 塩、または Tb 塩を反応させることにより、対応するベンゾポルフィリン三層型錯体の合成を達成した。収率向上のため、反応時間等検討した結果、La(III) 錯体では 80%以上、Tb(III) 錯体の場合でも 65%以上の収率で得られることが明らかとなった。

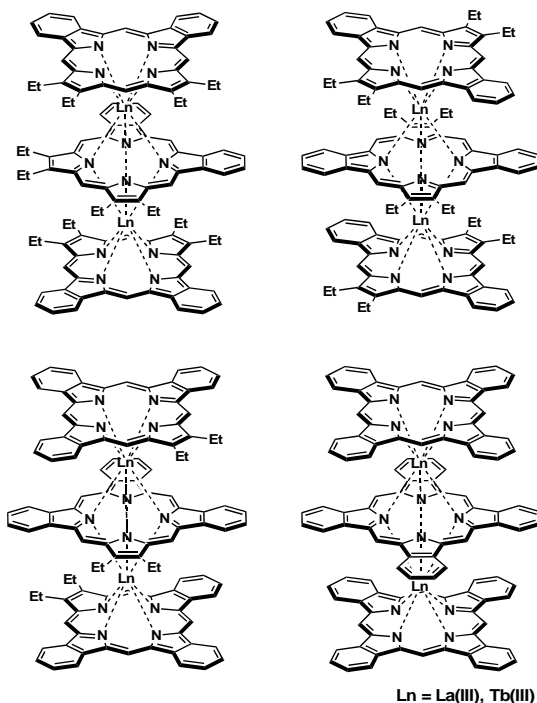


図3 ベンゾポルフィリン-三層型金属錯体

¹H NMR 測定より、溶液状態では La(III) 錯体に置いても、金属フリー体と同様の鏡面对称性を維持していることが明らかとなった。一方で選択的に二層型錯体を構築するために、BCOD 部位の二重結合を還元したピシクロオクタン環を有するポルフィリンを用いたところ、想定通り、二層型錯体が得られる結果となった。

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5件)

1. Rei Fujishiro, Hayato Sonoyama, Yuki Ide, Shigeki Mori, Tamotsu Sugimori, Atsushi Nagai, Katsumi Yoshino, Mikio Nakamura, Takahisa Ikeue, Molecular Structure and Spectroscopic Properties of [2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(3-carboxyphenoxy)phthalocyaninato-κ⁴N](pyrid

ine-κN)zinc(II) pyridine octasolvate, Heterocycles, The Japan Institute of Heterocyclic Chemistry, 査読有, 94 巻, pp131-137, 2017 年

2. Shogo Hiraoka, Hiroyuki Tahara, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Masayoshi Takase, Takahiro Nakae, Hidemitsu Uno, Diethyl N,N'-dimethylpyrrol[3,4-f]isoindole-1,7-dicarboxylate as a 14π-electronic aromatic compound with two azomethine-ylide moieties, Tetrahedron, Elsevier, 査読有, 73 巻, pp957-963, 2017 年
3. Kazunari Tagawa, Shigeki Mori, Masayoshi Takase, Tetsuo Okujima, Ichiro Hisaki, Hidemitsu Uno, Synthesis of hexagonal shape-persistent cyclophane with D_{2h} symmetry, Tetrahedron Lett., Elsevier, 査読有, 57 巻, pp4079-4081, 2016 年
4. Tetsuo Okujima, Hiroki Matsumoto, Shigeki Mori, Takahiro Nakae, Masayoshi Takase, Hidemitsu Uno, Synthesis of cyclo[8]pyrrole; polyoxometalate double-decker complex, Tetrahedron Lett., Elsevier, 査読有, 57 巻, pp3160-3162, 2016 年
5. Tetsuo Okujima, Chie Ando, Saurabh Agrawal, Hiroki Matsumoto, Shigeki Mori, Keishi Ohara, Ichiro Hisaki, Takahiro Nakae, Masayoshi Takase, Hidemitsu Uno, Nagao Kobayashi, Template Synthesis of Decaphyrin without Meso-Bridges: Cyclo[10]pyrrole, J. Am. Chem. Soc., American Chemical Society, 査読有, 138 巻, pp7540-7543, 2016 年

[学会発表](計16件)

1. 宮本 侃、小林 朋広、森 重樹、高瀬 雅祥、奥島 鉄雄、宇野 英満「新規ポルフィリン積層型希土類金属錯体の合成」『日本化学会第98春季年会』2018年3月20-23日、日本大学(千葉県)
2. 秋成 諒哉、河本 直樹、森 重樹、高瀬 雅祥、奥島 鉄雄、宇野 英満「クリセン型連結部位を有するポルフィリン二量体の光学分割の検討」『日本化学会第98春季年会』2018年3月20-23日、日本大学(千葉県)
3. Shigeki Mori, Naoki Kawamoto, Masayoshi Takase, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno 「Synthesis, Characterization, and Inclusion Behavior of Bisporphyrin with Two BCOD Units」『International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018』2018年3月7-10日、SiemReap (Cambodia)
4. 宮本 侃、小林 朋広、森 重樹、高瀬 雅祥、奥島 鉄雄、宇野 英満「積層型ベンゾポルフィリン希土類金属錯体の合成と¹H NMR による回転挙動の解明」『2017 八口

- ゲン利用ミニシンポジウム(第10回臭素化学懇話会年会)』2017年11月24日、愛媛大学(愛媛県)
5. 森 重樹「二環性骨格の特性を活かした共役系化合物の合成と性質」『構造有機化学若手研究者・研究会2017』2017年8月28-29日、岡山理科大学(岡山県)
 6. 小林 朋広、森 重樹、高瀬 雅祥、奥島 鉄雄、宇野 英満「ベンゾポルフィリン希土類金属錯体の合成と物性評価」『2016年日本化学会中国四国支部大会』2016年11月5-6日、香川大学(香川県)
 7. Shigeki Mori, Naoki Kawamoto, Masayoshi Takase, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno「Synthesis and Properties of Bisporphyrins with two bicyclic Units」『International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines (ICPP-9)』2016年7月2-8日、Nanjing (China)
 8. 竹花 諒介、森 重樹、高瀬 雅祥、奥島 鉄雄、宇野 英満「ノルボルナジエン骨格を有するピンセット型分子の合成及びフラーレン類との錯体形成挙動の評価」『第14回ホスト・ゲスト化学シンポジウムHGCS2016』2016年6月4-5日、高知城ホール(高知県)
 9. 小林 朋広、森 重樹、高瀬 雅祥、奥島 鉄雄、宇野 英満「ベンゾポルフィリン希土類金属錯体の合成と物性評価」『日本化学会第97春季年会』2016年3月24-27日、同志社大学、(京都府)
 10. Shigeki Mori, Naoki Kawamoto, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno「Synthesis and properties of bisporphyrin connected by chrysene-like bridge with two bicyclic skeletons」『The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2015)』2015年12月15-20日、Honolulu (USA)
 11. 森 重樹、河本 直樹、高瀬 雅祥、奥島 鉄雄、宇野 英満「二環性骨格を有するクリセン型架橋ポルフィリン二量体の性質とキラル分割」『第42回有機典型元素化学討論会』2015年12月3-5日、名古屋大学(愛知県)
 12. 小林 朋広、森 重樹、奥島 鉄雄、高瀬 雅祥、宇野 英満「ベンゾポルフィリン希土類金属錯体の合成」『第42回有機典型元素化学討論会』2015年12月3-5日、名古屋大学(愛知県)
 13. 小林 朋広、森 重樹、奥島 鉄雄、高瀬 雅祥、宇野 英満「ベンゾポルフィリン希土類金属錯体の合成」『第26回基礎有機化学討論会』2015年9月24-26日、愛媛大学(愛媛県)
 14. Shigeki Mori, Tomoko Yoshinouchi, Tetsuo Okujima, Masayoshi Takase, Hidemitsu Uno「Substituents Introduction into Porphyrin

- Peripherals by Diels-Alder Reaction」『International Workshop of Molecular Architectonics (IWMA2015)』2015年8月3-6日、知床グランドホテル北こぼし(北海道)
15. 小林 朋広、森 重樹、奥島 鉄雄、宇野 英満「ベンゾポルフィリン La 錯体の合成」『第82回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会』2015年5月28-29日、愛媛大学(愛媛県)
 16. 森 重樹「二環性骨格の特性を活かしたポルフィリン類の合成と性質」『第8回中国四国地区錯体化学研究会』2015年4月25日、島根大学(島根県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 重樹 (MORI Shigeki)

愛媛大学・学術支援センター・助教

研究者番号：30572028