

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15250

研究課題名(和文)高選択的かつ段階的な白金錯体の合成法を用いた大環状ヤヌスベルトの合成と機能化

研究課題名(英文) Synthesis and functionalization of Janus cyclic molecules using highly efficient and stereoselective synthesis of platinum complexes

研究代表者

井上 僚 (Inoue, Ryo)

関西学院大学・生命環境学部・助教

研究者番号：30844675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Zeise's dimerを用いた非対称白金錯体の合成法を用い、ベルト状のヤヌス型2核白金錯体を合成可能であることを見出した。さらにDiels-Alder反応活性な新規[2.2.2]ビシクロオクタン骨格を用い、ピロール環を二つ有するヘテロトリプチセンの合成に成功した。得られた化合物は、NH-相互作用による2Dシート状構造を形成し、ヘテロ環に由来したユニークな分子内CT発光を示した。加えて、本研究の非対称白金錯体の合成法を応用し、非対称ポルフィリン化合物の選択的な合成法を開発することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、結合力の弱い二座NNH配位子を用いた非対称型白金錯体の選択的な合成法の開発を行うことができた。この手法を応用することで、発光特性・分子集合特性など異なる機能を高秩序に複合した機能性材料の開発に繋がる。さらにそれらの研究の中で、ヘテロトリプチセンの合成と非対称ポルフィリノイドの選択的な合成法の開発を達成した。これらは光機能材料開発において、重要な合成法・研究であり当該分野の発展に貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have found that belt-shaped Janus dinuclear platinum(II) complexes can be synthesized using a Zeise's dimer. Furthermore, we report the synthesis of a heterotriptycene consisting of an unsubstituted bispyrrole from a novel Diels-Alder reaction active benzobicyclo[2.2.2]octane derivative. The resulting molecule formed a 2D-hexagonal array in crystalline state; whereas, in the solution state, it exhibited through-space intramolecular charge transfer (ICT) induced emission in the solution state. Moreover, we developed the synthesis methodology of ABCD-porphyrins.

研究分野：錯体化学

キーワード：白金錯体 ヘテロトリプチセン 発光 ポルフィリン 円偏光発光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機金属による環状化合物や、シクロパラフェニレン、ピラーアレーン等の環状 π 共役化合物は、電子材料やセンサー材料、 C_{60} 等不溶性化合物の分散化、その他高機能材料としてありとあらゆる場面において利用されており、平面性有機分子の機能を超越した新機能が秘めていることから注目されている。環状有機(金属)化合物の新規合成法や構造の精密制御法の開拓は、革新的な機能性材料を創り出すうえで非常に重要である。本研究では申請者が開発した”高収率、高選択で段階的な非対称 Pt 錯体の合成法”を利用し、大環状ヤヌスベルト(環の上下に異なる置換基を有する化合物)の合成を試みた。

2. 研究の目的

本研究の目的は大環状ヤヌスベルトの合成とその機能化を行うことである。課題はヤヌス環状化合物を (1) どのようにして効率的に合成するか (2) 置換基の多様性があるかである。従来の π 共役環状分子合成法ではヤヌス型ではない異性体が大量に生成し分離は困難であるが、本合成法を用いることで選択的にヤヌスベルト化合物が合成できる可能性がある。この選択性は申請者が開発した完全な *trans* 配位選択的・段階的で高収率な合成法に由来する。

3. 研究の方法

研究開始 1~2 年目において、置換基がシンプルな $R = H, C_nH_{2n+1}, PEG$ 鎖, Aryl 基等を組み合わせた大環状ヤヌスベルトを合成し、それらのホストゲスト能、集合性、燐光発光特性等の諸物性を調査する。特に C_{60}, C_{70} 等電子材料の高濃度可溶化等実用的な研究に加えて、ヤヌス形状が与えるホストゲスト化学への基礎科学的な研究(平衡定数や速度論的研究)についても検討する。燐光発光特性に関する研究では、 $R_1 = CF_3, R_2 = OMe$ 等の組み合わせを試み、巨大双極子モーメントに由来した発光特性の変化や、発光のゲスト応答性を検討する。

4. 研究成果

(1). 高収率・高選択的な非対称型 Pt 錯体の合成法

当初の計画通り、申請書が開発した”Zeise’s dimer を用いた高収率・高選択的な非対称型イミノピロリル白金錯体の合成法”をまとめ、得られた非対称白金錯体が示す結晶化誘起発光現象の内容をまとめた論文が *Eur. J. Inorg. Chem.* に掲載された。(Eur. J. Inorg. Chem. 2020, 3959–3966.)

(2). 大環状ヤヌスベルト化合物の合成

ビスイミノピロリル骨格を有する配位子と Zeise’s dimer を塩基存在下、錯形成を行うことで、ヤヌス型環状錯体前駆体を収率 40%程度で選択的に得ることができた。その後、TMEDA 存在下モノイミノピロリル配位子との錯形成でベルト状ヤヌス二核白金錯体を収率 76%で選択的合成することができた。しかしながら、本手法を環状分子合成へと応用することはできなかった。これは不溶性の高分子錯体が析出するためであると考えられる。当初の研究計画は達成できなかったものの、選択的な二核ヤヌスベルト化合物の合成法を開発することができた。今後は本骨格を基に機能性材料を創出する予定である。

(3). ピロール環を有するヘテロトリプチセンの合成

トリプチセンは機能性材料のカギ骨格として着目されているが、ヘテロ環が直接[2.2.2]ピシクロオクタン骨格に結合したヘテロトリプチセンの合成は未だ稀である。本研究では、研究代表者が開発した DielsAlder 反応活性な[2.2.2]ピシクロオクタン骨格を用い、ピロール環を二つ有するヘテロトリプチセンの合成に成功した。得られた化合物は、NH- 相互作用による 2D ヘキサゴナルアレイを形成し、ヘテロ環に由来したユニークな分子内 CT 発光を示した。本研究成果は、欧州の化学誌(*Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200041(1-7))に掲載された。

(4). 円偏光燐光材料の創出

本研究では有機 EL ディスプレイの消費エネルギーを最大半減させ、3D ディスプレイ等の高機能なデバイスへと応用が期待される、燐光性円偏光発光材料の開発を行った。

まず [2.2]-パラシクロファンをキラル配位子として用い、ピリジン配位子を有する白金錯体と錯形成を行うことで、光学活性な二核錯体を合成した。本分子は室温溶液中で $|g_{lum}| = 1.0 \times 10^{-3}$ の赤色円偏光燐光を示すことが明らかとなった。当該結果は、*Chemical Communications* 誌に掲載された (*Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15438-15441)。

続いてキラル源として *trans*-1,2-シクロヘキサンジアミンを用いることで、ヘリカルな Pt 錯体の合成に成功した。各種光学測定 (CD, UV-Vis, PL, CPL) の結果、本金属錯体は $g_{abs} = 10^{-2}$, $g_{phos} = 10^{-3}$ の優れた円偏光燐光特性を有することが明らかとなった。

さらに我々は、速度論と熱力学を用いた円偏光燐光特性の理論解析法の開発に成功した。本手法は、当該分野において重要な貢献を行うことができると考えられる。現在、論文の投稿準備を行っている。

(5). 非対称ポルフィリノイドの精密合成法開発

ポルフィリン誘導体は、有機 EL ・ 太陽電池 ・ (光) 触媒をはじめとする高機能材料のための重要な有機骨格であり、その合成法は長年にわたって研究・洗練されてきた。一方、複雑な非対称ポルフィリン誘導体は、機能の高次元化・複合化による革新的な材料の創出が可能であるにもかかわらず、合成・分離・精製が困難であるため、未だ研究が進んでいない。本研究では、研究代表者が開発した”高収率、高選択で段階的な非対称 Pt 錯体の合成法”を、ホルミル基を有するジピロメテン配位子に適用することで、ワンステップで ABCD ポルフィリンが合成可能であることを見出した。現在論文化に向けて研究を展開している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Motoki Tsuchiya, Hazuki Maeda, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Construction of helical structures with planar chiral [2.2]paracyclophane: fusing helical and planar chiralities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 9256-9259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc03320d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryo Asakawa, Daiki Tabata, Nanami Miki, Motoki Tsuchiya, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Syntheses of Optically Active V-Shaped Molecules: Relationship Between their Chiroptical Properties and the Orientation of the Stacked π -Electron System	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Eur. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 5725-5731
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202101119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nanami Miki, Hazuki Maeda, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Syntheses and Chiroptical Properties of Optically Active V-Shaped Molecules Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 12970-12974
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202103587	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nanami Miki, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthesis and Chiroptical Properties of One-handed Helical Oligo-o-phenylene-ethynylenes Using Planar Chiral [2.2]Paracyclophane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 110-115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210368	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kentaro Tanaka, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 17
2. 論文標題 Optically Active Cyclic Oligomers Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 e202101267(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202101267	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daiki Tabata, Ryo Inoue, Yusaku Sasai, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthesis of Optically Active V(120°)- and (60°)-Shaped Molecules Comprising Different - Electron Systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 595-601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Inoue, Kyosuke Furumoto, Toshiki Osada, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Heterotriptycene Consisting of Unsubstituted Bispyrrole: Synthesis, Crystal Structures, and 2D Nested Hexagonal Array Constructed by NH- Intermolecular Interactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Eur. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 e202200041(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202200041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Inoue, Takeshi Naota, Masahiro Ehara	4. 巻 16
2. 論文標題 Origin of the Aggregation-Induced Phosphorescence of Platinum(II) Complexes: The Role of Metal- Metal Interactions on Emission Decay in the Crystalline State	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 3129-3140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Efficient Stereoselective Synthesis and Optical Properties of Heteroleptic Square-Planar Platinum(II) Complexes with Bidentate Iminopyrrolyl Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 3959-3966
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000689	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Inoue, Riki Kondo, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Experimental and theoretical studies on circularly polarized phosphorescence of a [2.2]paracyclophane-based platinum(II) complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 15438-15441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC06205G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nanami Miki, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 94
2. 論文標題 Synthesis of Optically Active V-Shaped Molecules: Studies on the Orientation of the Stacked Electron Systems and their Chiroptical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 451-453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Genki Namba, Yuuki Miura, Yoshitane Imai, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 26
2. 論文標題 Control of Axial Chirality by Planar Chirality Based on Optically Active [2.2]Paracyclophane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 14871-14877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202003188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yusaku Sasai, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki	4. 巻 93
2. 論文標題 Synthesis and Chiroptical Properties of \uparrow - and \ddagger -Shaped Molecules Based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 1193-1199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 古本恭介、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 ピロール環を有するヘテロトリプチセンの合成と集合特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松村健世、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 面性不斉[2.2]パラシクロファンを基盤とする光学活性V字型分子の合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川夏奈、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 光学活性bis-(para)-pseudo-ortho四置換[2.2]パラシクロファンを用いた 電子積層X字型分子の合成とキロプティカル特性評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竺原圭史、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 凝集誘起円偏光発光特性を示す光学活性X字型分子の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竺原圭史、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 凝集誘起円偏光発光特性を示す光学活性X字型分子の合成
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋幹貴、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 面性不斉[2.2]パラシクロファンを用いるヘリセン積層分子の合成：面性不斉による螺旋性不斉の制御
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森崎葵、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 面性不斉[2.2]パラシクロファンを用いる光学活性#型分子の合成とキロプティカル特性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田畑大希、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 異種 電子系積層光学活性V字型分子の合成とキロプティカル特性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梁川明日香、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 面性不斉[2.2]パラシクロファンを用いる光学活性オリゴフェニレン積層分子の合成
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 Zeise's dimer を用いた 異種二座非対称白金錯体の 高選択的かつ高効率な合成法の開発
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤利樹、井上僚、森崎泰弘
2. 発表標題 面性不斉[2.2] パラシクロファンを用いたキラルな白金二核錯体の合成とキロプティカル特性
3. 学会等名 錯体化学会第 70 回討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------