

大学名	神戸大学		
University	Kobe University		
外国人研究者	額爾敦		
Foreign Researcher	Eerdun		
受入研究者	瀬恒 潤一郎	職名	教授
Research Advisor	Jun-ichiro Setsune	Position	Professor
受入学部/研究科	理学研究科		
Faculty/Department	Graduate School of Science		

### <外国人研究者プロフィール/Profile>

国籍	中国
Nationality	P.R.China
所属機関	内蒙古医学大学
Affiliation	Inner Mongolia Medical University
現在の職名	講師
Position	Lecturer
研究期間	2015/7/8 - 2015/9/8
Period of Stay	2015/7/8 - 2015/9/8
専攻分野	有機化学
Major Field	Organic Chemistry



瀬恒研究室での実験風景

### <外国人研究者からの報告/Foreign Researcher Report>

#### ①研究課題 / Theme of Research

新規キロプティカル分子スイッチの開発: 酸化還元や光照射、温度変化、溶媒効果などの外的刺激により可逆的な構造変化を起こす化合物は機能物質として大変有用である。例えば、エレクトロクロミック分子は電位変化により、可逆的に色変化を起こす事ができる。一方らせん型鎖状オリゴピロール金属錯体を使用して容易に酸化還元サイクルを起こす事ができれば、偏光のスイッチングが可能になる。これはキロプティカル分子スイッチの一種である。現時点で、らせん型鎖状オリゴピロール金属錯体のように可視部の長波長領域で優れたキロプティカル特性を示す化合物は他にはない。従って、酸化還元以外にも、いろいろな外部刺激に応答する部分構造を一方らせん型鎖状オリゴピロールに付け加える事により、優れたキロプティカル分子スイッチを開発できる。

#### ②研究概要 / Outline of Research

環状オリゴピロールの構造を持つポルフィリンは機能物質として有名であって、電子材料や医療用材料などへ応用できると期待されて、これまでに盛んに研究されている。鎖状オリゴピロールは構造制御が難しいため、これまでの研究は非常に少なかった。そのため我々はさまざまなオリゴピロールの合成及び機能開発を進めている。本研究ではこのような一方らせん化合物を用いて、構造機能相関の観点から研究を展開し、キラリティーと関係の深い分子機能を開発することを目的としている。鎖状オリゴピロールはポルフィリンと同様に可視部に強い光吸収帯をもち、金属との錯体形成や酸化還元も容易である。これらの性質に加えて、らせん不斉という性質を組み合わせることにより、ポルフィリンのような環状分子構造では不可能と考えられる分子機能を開発する。

#### ③研究成果 / Results of Research

私が博士課程在籍中に行った研究では、1,3-フェニレンスパーサを有するらせん構造金属錯体の両末端に光学活性アミンを導入することにより95%以上の選択性でらせん方向の制御ができることを示し、Chemistry A European Journal, 2015, 21, 239 に報告した。本研究では、らせん方向だけではなく、その分子内運動を制御して、その構造がclosed型構造あるいはopen型構造だけに固定される配位子1,4-(置換フェニレン)ヘキサピロール複核ニッケル錯体を高収率で得ることに成功した。光学活性アミンの導入とキノンスパーサーへの変換により、画期的なキロプティカル分子スイッチの開発が可能となった。この研究成果を国際学会(The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry)に発表する予定です。

#### ④今後の計画 / Further Research Plan

1) 長鎖オリゴピロールの開発: ビピリジン、バイノールなどの配位原子を持つ部位をスパーサとして導入し、鎖長の伸びや五配位金属錯体の形成などが可能となり、新たな展開が期待できる。2) 近赤外部に強い光吸収帯をもつキロプティカル分子スイッチの開発: 今までに開発してきた化合物はオリゴピロール中央部のテトラピロールのみが $\pi$ 共役していたものであった。もし全共役のヘキサピロールを合成できれば近赤外部に強い吸収を持つ新規なキロプティカル分子スイッチの開発が可能となる。

## < 受入研究者からの報告/Research Advisor Report >

### ① 研究課題 / Theme of Research

らせん型オリゴピロールを基盤とするキロプティカル分子スイッチの開発：円偏光や楕円偏光を利用する次世代光デバイスの開発は光ディスプレイ、分子エレクトロニクス、光通信などの分野に新展開をもたらす。そのため光分子素子であるキロプティカル分子スイッチは近年注目を集めている。特に、可視部長波長領域で強大なCDコットン効果と優れた不斉構造安定性を示す物質の開発が期待されている。当研究室では、可視部に強い吸収バンドを示すポルフィリン系化合物に着目し、末端にアルデヒド基を有するオリゴピロール誘導体かららせん型金属錯体を与えること、そのらせん方向を光学活性アミンによる末端イミン化により容易に制御できる事を明らかにしてきた。本研究ではこの研究を更に進めて、酸化還元機能を有するオリゴピロールらせん型金属錯体を開発し、そのキロプティカル分子スイッチとしての有用性を明らかにするものである。

### ② 研究概要 / Outline of Research

酸化還元により、可視部長波長領域でのCDコットン効果の大きな変化を可逆的に誘起することができるキロプティカル分子スイッチの開発を目的として、酸化還元機能部位として2,5-キノンあるいは2,3-キノンをオリゴピロール鎖の中央部にスペーサーとして配置した新物質の合成を計画した。額爾敦氏は帰国後、無機分析化学分野の研究に従事していたが、今後は有機合成を基盤とする物質科学領域へも研究対象を広げようと考え、本学博士課程在籍中の研究を展開する目的で来日した。共に合成経路を探索し、多段階に及ぶ合成経路のそれぞれの段階で、効率的な反応の実施方法、後処理法について話し合いながら研究を進めた結果、末端にアルデヒド基を有するオリゴピロール目的物質を合成する事ができた。時間的な制約のため、一方らせん誘起の検討は十分ではなかったが、一部の光学活性アミンでほぼ100%のらせん制御を実現した。

### ③ 研究成果 / Results of Research

額爾敦氏は本研究科博士課程在籍中に当研究室で「らせん型オリゴピロール金属錯体の構造制御」に関する研究に携わった。その博士論文の主要な部分を占める研究では単純なベンゼンスペーサーを用いて、ほぼ完全な一方らせん(ヘリシティ)を実現していたが、同一のらせん方向を持つクローズ型とオープン型という2つのコンフォメーションが存在し、その制御は課題として残っていた。本研究により、2,5-キノンスペーサーを用いるとオープン型、2,3-キノンスペーサーを用いるとクローズ型にコンフォメーションが固定されるという当初予期しなかった結果も得ることができた。本研究では特徴ある不斉立体構造を持つ構造体に光、酸化還元、酸塩基などに応答する機能部位を導入することで機能分子科学の新展開が可能となることを示した。

### ④ 今後の計画 / Further Research Plan

額爾敦氏が今回の短期研究制度で行った研究は、2ヶ月間という時間的制約のために、論文発表できるレベルには達していない。しかしながら、今回、合成した化合物を基に種々の誘導体を作成し、それらの物性測定を行えば、論文としてまとめる目処が立ったと考えている。今後は日本側で必要な追加実験を行い、額爾敦氏と協力して論文発表する予定である。額爾敦氏は今年度、中国国家レベルの研究費を獲得し、新しいらせん構造物質の合成と機能に関する研究をスタートすると聞いている。その研究の実施に際しては密接に連絡を取り、この帰国外国人留学生短期研究制度で携わった研究展開の計画と実施が額爾敦氏の新しい研究に生かされるように、引き続き助言等を行く予定である。



第35回有機合成若手セミナー(2015/8/1 京都府立大学)にて



瀬恒研究室メンバーとともに