

令和元年5月20日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05424

研究課題名(和文) レドックス活性オリゴピロールのキロプティカル特性と不斉触媒機能

研究課題名(英文) Development of redox-active oligopyrroles with functions of chiroptical switching and catalysis

研究代表者

瀬恒 潤一郎 (Setsune, Jun-ichiro)

神戸大学・理学研究科・名誉教授

研究者番号：10117997

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：1,4-フェニレン系スペーサーを有するヘキサピロール複核Ni錯体を開発し、そのらせん方向を95%以上のジアステレオ選択性で制御できることを見出した。その2,5-ヒドロキノンスペーサー誘導体では銀/硝酸銀参照電極に対して、0.20 V, -0.20 Vでの電極酸化還元が可能となり、それに伴う可逆的なCDスペクトル変化では酸化体の吸収極大681 nmの波長で還元体の強度がゼロとなるON-OFFスイッチングが実現できた。3,5-ピリジン系スペーサーの誘導体についても検討し、溶媒の極性あるいはハイドライド酸化還元による著しいスペクトル変化が可逆的に起こることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鎖状オリゴピロールは環状のポルフィリンと比べて研究例が少なく、特に、長鎖誘導体の研究は非常に限られている。本研究では種々のオリゴピロール複核錯体を開発し、それらの不斉立体構造の完全制御、酸化還元活性とスペクトル特性の構造依存性について明らかにした。本研究では酸化還元や溶媒などの外部刺激に応じてCDスペクトルの変化が起こるキロプティカル分子スイッチを開発した。これらのらせん化合物は構造有機化学の分野で新規性が高い。また、円偏光による光通信では大容量のデータ通信が可能となると言われており、近未来テクノロジーに使用できる機能材料として応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Bimetallic complexes of hexapyrrole-, -dicarbaldimines with stereogenic centers at both ends and an aromatic spacer in the center were prepared. Some complexes were found to adopt a one-handed helical form with showing a strong CD 1st Cotton effect in the Vis/NIR region. Since they underwent reversible one-electron redox leading to drastic changes in their chiroptical properties, they were investigated by spectroelectrochemistry. The bisNi helicate of a 2,5-hydroquinone spacer enabled on-off switching at 681 nm in the redox cycle between 0.2 V and -0.2 V (vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> reference) with the maximum CD intensity ( $\epsilon = -200 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) at 681 nm in the oxidized state decreased to zero intensity in the reduced state. The bisNi helicate of a 3,5-pyridinium spacer also showed remarkable UV/Vis and CD spectral changes that are dependent on the solvent polarity and hydride redox state.

研究分野：構造有機化学

キーワード：オリゴピロール キロプティカル分子スイッチ らせん方向制御 酸化還元

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

鎖状オリゴピロールはピロールを含む  $\pi$  共役系に特有の性質に着目すれば、金属- $\pi$  共役電子複合系の新規な分子構造や化学現象が期待される。しかし、ピロールの数が 6 以上の鎖状オリゴピロールの合成例は非常に少なく、金属錯体の研究も数例に留まっている (H. Ogoshi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5318; A. Osuka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2128; Y. Xie et al., *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5148–5151.)。これらの研究は鎖状オリゴピロールの潜在的な有用性を示唆しているが、構造の多様性を十分に生かした研究の飛躍的展開が必要となっていた。特にらせん方向の制御に関しては殆ど報告がない状態であり、我々はこれまでの研究 (科研費基盤研究 C #24550050 平成 12–15 年度) でヘキサピロール複核 Pd 錯体 (C. Eerdun, S. Hisanaga, J. Setsune, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 929–932.) と 1, 3-ベンゼンヘキサピロール複核 Ni 錯体のらせん制御 (C. Eerdun, S. Hisanaga, J. Setsune, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 239–246.) が可能であることを明らかにした。本研究ではこれを更に発展させ、オリゴピロール複核金属錯体 (ヘリケート) のキロプティカル分子スイッチとしての機能開発を行うこととした。

### 2. 研究の目的

本研究では、長鎖のオリゴピロール複核金属錯体が可視部から近赤外部にかけての長波長領域で強い吸収帯を持つことに注目し、長鎖オリゴピロールの化学を格段に進展させることを目的とした。これまでの研究で明らかにしてきた鎖状オリゴピロール誘導体の一方らせん形成と CD スペクトル特性を基礎として、酸化還元などの外部刺激によって CD スペクトルのスイッチングを行うことのできるキロプティカル分子スイッチを開発することを目的とする。優れた酸化還元活性を有するオリゴピロールの一般的かつ合理的な合成ルートを開発し、らせんキラリティーを高い選択性で誘導できることを示し、これらの分光電気化学により、キロプティカル分子スイッチとしての機能を明らかにする。

### 3. 研究の方法

酸化還元活性を持つスペーサーを有する直鎖状オリゴピロールを合成し、そのオリゴピロール複核金属錯体の分子末端に光学活性アミンを不斉源として導入し、らせん方向の制御を行う。NMR と CD スペクトルを用いてらせん不斉選択性を評価し、一方らせんヘリケートを得る。以前の研究で得たヘキサピロール金属錯体も含めて、これらの新規ヘリケートの酸化還元活性をサイクリックボルタメトリー (CV) によって明らかにし、その結果を基にした分光電気化学 (スペクトロエレクトロケミストリー) を行う。これにより酸化還元によって光吸収スペクトルと同時に円二色性スペクトルが変化するキロプティカル分子スイッチとしての機能を評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) ヘキサピロール金属錯体の構造と分光電気化学

ヘキサピロール- $\alpha,\omega$ -ジカルボアルデヒドの複核 Pd 錯体 **1Pd**、および、複核 Ni 錯体 **1Ni** に (*S*)-1-フェニルエチルアミン、(*R*)-1-シクロヘキシルエチルアミンを反応させ、 $\alpha,\omega$ -ジカルボアルドイミン **1aPd**, **1bPd**, **1aNi**, **1bNi** を高収率で得た。**1aPd** は 50% のジアステレオ選択性で (*M, M, M*)-closed 型、**1bPd** は 85% のジアステレオ選択性で右向きらせんの (*P, P, P*)-closed 型をとることを既に明らかにしていた。

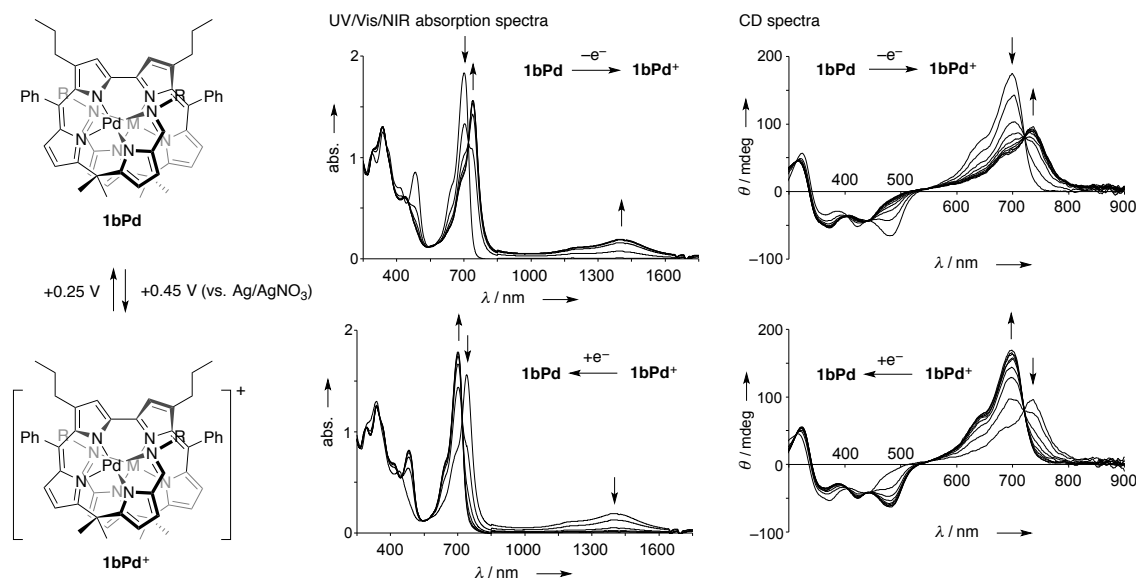


Figure 1. Pd 複核不斉錯体 **1bPd** のスペクトロエレクトロケミストリー

**1bPd** のキロプティカル特性については  $\text{AgClO}_4$  による酸化と  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$  による還元で可逆的なスペクトル変化が起こることを既に見出していたが、本研究ではサイクリックボルタメトリー (CV) により測定した第一酸化還元中点電位 (+0.14 V、Fc/Fc<sup>+</sup>基準) を基にして、ジクロルメタン中でのスペクトロエレクトロケミストリーの実験を行った (Figure 1)。吸収スペクトルでは、1 電子酸化に伴い **1bPd** の吸収バンド (699 nm) が減少し、741 nm に新たな吸収バンドが出現し、1408 nm にピークトップを示すブロードな吸収が 1000 nm から 1700 nm の領域に現れた。このブロードな NIR 吸収はラジカル種の生成を示唆している。CD スペクトルでは **1bPd** の 699 nm の正のシグナルが 741 nm にシフトした。これらのスペクトル変化はほぼ可逆的であり、可視部長波長領域で大きな CD シグナル変化 ( $\Delta\Delta\epsilon = 150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) を電極酸化還元により引き起こすことのできるキロプティカル分子スイッチとしての特性が確認できた。

(2) 1,4-フェニレンスパーサーを有するヘキサピロール金属錯体

ヘキサピロール鎖の中央部にベンゼンスパーサーを埋め込んだ複核ニッケル錯体を合成し、その立体化学について検討した。両末端にホルミル基を持つ複核ニッケル錯体 **2** に (*S*)-1-フェニルエチルアミン、(*R*)-1-シクロヘキシルエチルアミンを反応させ、 $\alpha,\omega$ -ジカルボアルドイミン **2a**, **2b** を高収率で得た。**2a** の NMR スペクトルは 2 重対称性を持つ 2 つの異性体が 81% と 3%、非対称の異性体が 16% の割合で存在することを示した。これらは 2 つのニッケル 4 配位面のらせん方向の組み合わせが異なる 3 つの立体異性体に帰属できた (Figure 2)。

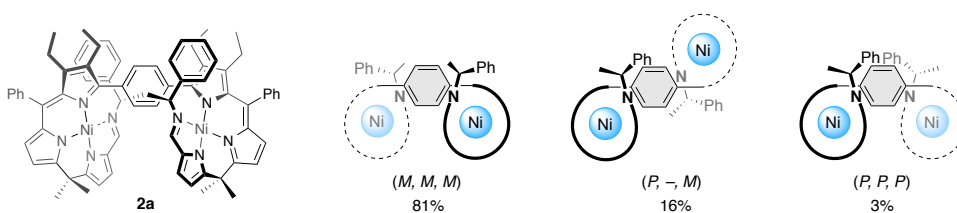


Figure 2. (*S*)-1-フェニルエチルイミン部を持つ Ni 複核不斉錯体 **2a** の立体化学

一方、**2b** の NMR スペクトルは単一の異性体のみが存在していることを示した。(*R*)-1-シクロヘキシルエチルイミン部の不斉炭素によるらせん制御が極めて高いことが明らかになったが、低温 NMR ( $-60^\circ\text{C}$ ) ではシグナルが分裂し、7 : 3 の存在比の 2 種類の異性体が観測された。これはベンゼンスパーサーとピロールとの C-C 結合軸まわりの回転が低温で遅くなったためと解釈することができる (Figure 3)。**2b** の CD スペクトルに現れる 615 nm の強い正のシグナルは 1,4-フェニレンビスジピリン $\pi$ 共役系のねじれに由来するものと考えられ、(*P, P, P*)-closed 型の構造を示唆している。実際に、gaussian プログラムによる構造最適化を行った (*P, P, P*)-closed 型と (*P, M, P*)-open 型に対するスペクトルシミュレーションはそれぞれ正、負の 1st Cotton シグナルを示すものであった。正の 1st Cotton 効果を示す可能性のある異性体は (*P, P, P*)-closed 型のほかに (*M, P, M*)-open 型が考えられるが、後者は嵩高いシクロヘキシル基同士が近接することになる。従って、**2b** は室温においても closed 型 (*P, P, P*) に偏っていると結論できる。Closed 型と open 型の立体構造を明らかにするために、**2b** の 1,4-フェニレンスパーサー部位の 2,5-位にメトキシ基を有する誘導体 **3b** を合成した。**3b** の NMR スペクトルでは 2 重対称性を持つ単一の立体異性体のみが観測され、CD スペクトルでは負の強い 1st Cotton 効果が 590 nm に現れた。このことからメトキシ基の立体障害のために closed 型よりも open 型が安定であり、その (*P, M, P*)-open 型は負 1st Cotton 効果を示すことが明らかになった。

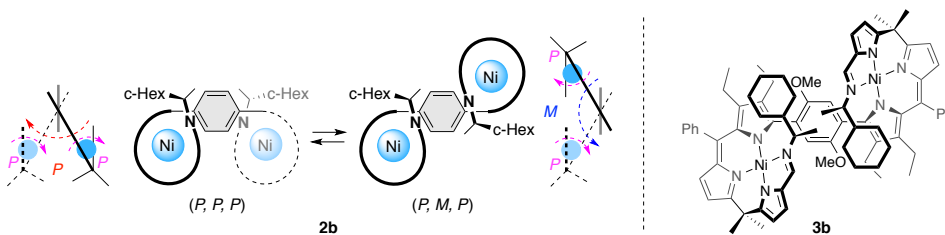


Figure 3. (*R*)-1-シクロヘキシルエチルイミン部を持つ Ni 複核不斉錯体 **2b**, **3b** の立体化学

次に、**3b** の 2 つのメトキシ基を水酸基に変えた誘導体 **4b** の合成を行った。**3b** の原料である  $\alpha,\omega$ -ジカルボアルデヒド **3** を  $\text{BBr}_3$  で脱メチルして、**4** を合成した。**3** ではベンゼンスパーサーの芳香族プロトンが Ni 原子の近傍にあり、その磁気的影響を受けて NMR シグナルが 8.2 ppm

に低磁場シフトしているが、**4** の場合はその芳香族プロトン (7.2 ppm) にこのような低磁場シフトは見られなかった。従って、**4** ではヒドロキノンスペーサーが回転して水酸基が Ni の近傍に位置すると考えられる。また、16.7 ppm の水酸基プロトンがホルミルプロトンとカップリングしていることと併せて考えると、**4** ではアルデヒド酸素の代わりにヒドロキノンスペーサーの水酸基が Ni に配位し、その水酸基プロトンがアルデヒド酸素と強く水素結合している。即ち、ニッケル 4 配位面は通常のらせん構造ではなく、末端のホルミルピロール部分がヒドロキノンスペーサー部分と水素結合した擬らせん環状構造をとっている (Figure 4)。

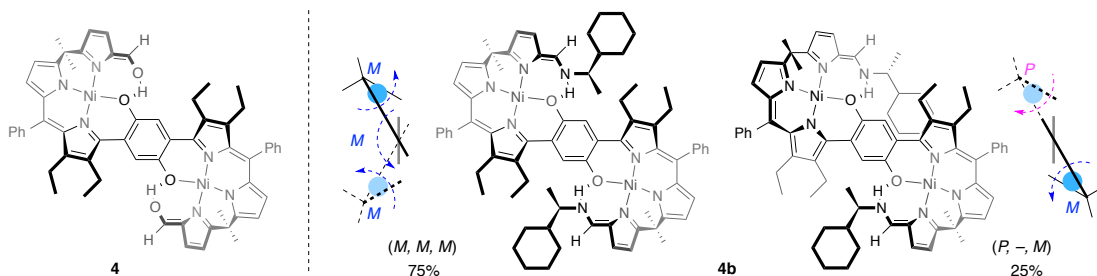


Figure 4. 酸化還元活性ヒドロキノンスペーサーを持つ Ni 複核不斉錯体 **4b** の立体化学

**4** と (*R*)-1-シクロヘキシルエチルアミンとの反応により得られたヘリケート **4b** は 2 重対称の立体異性体と非対称の立体異性体との 3 : 1 混合物であることが NMR から明らかになった (Figure 4)。水酸基プロトンはイミン窒素と水素結合しており、その窒素の両隣にあるホルミルイミドイルプロトンと不斉炭素メチンプロトンとのカップリングによってダブルダブレットとして現れている。12.12 ppm の強いシグナルと一対の弱いシグナル (11.77 ppm, 12.02 ppm) はこの 2 つの異性体の水酸基プロトンに帰属できる。*R* 絶対配置の不斉炭素にあるシクロヘキシル基が立体障害を受けにくい位置を取るためには (*M, M, M*)-open 型が優れていると考えられる。非対称異性体は (*P, -, M*)-open 型と考えられ、一方の Ni 配位面では嵩高いシクロヘキシル基がベンゼンスペーサーの方向にあって、立体障害を受けると考えられる。また、(*P, -, M*)-open 型においては CD シグナル強度に直接関わる 1, 4-フェニレンビスジピリン  $\pi$  共役系のねじれが期待できない。**4b** の CD スペクトルでは負の強い 1st Cotton 効果が 680 nm に現れた。このシグナルは (*M, M, M*)-open 型に由来するものとして矛盾なく説明できる。

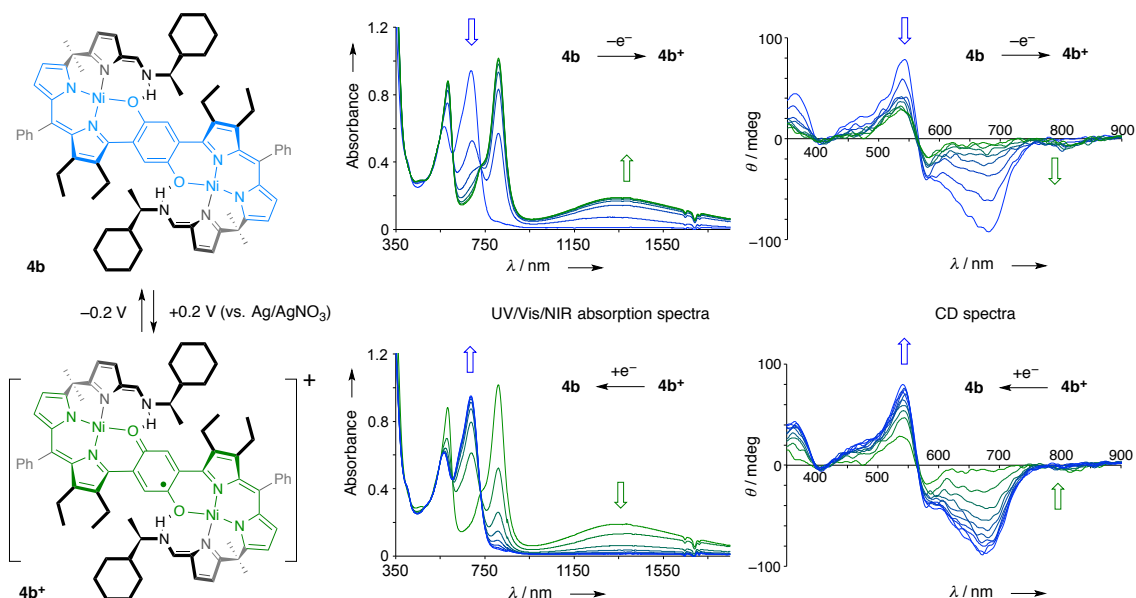


Figure 5. Ni 複核不斉錯体 **4b** のスペクトロエレクトロケミストリー

サイクリックボルタメトリー (CV) による **4b** の第一酸化還元中点電位 (-0.14 V, Fc/Fc<sup>+</sup>基準) は **1bNi** (+0.12 V)、**2b** (+0.32 V)、**3b** (+0.29 V) と比較して負側に大きくシフトしており、容易に 1 電子酸化還元が起こることが明らかになった。**4b** のジクロルメタン中でのスペクトロエレクトロケミストリーでは酸化還元による大きなスペクトル変化が観測された (Figure 5)。吸収スペクトルでは、1 電子酸化に伴い **4b** の吸収バンド (687 nm) が消失し、810 nm に

新たな吸収バンドが出現し、1380 nm にピークトップを示すブロードな吸収が 950 nm から 1850 nm の領域に現れた。このブロードな NIR 吸収はラジカル種の生成を示唆している。CD スペクトルでは **4b** の 681 nm の負のシグナル ( $\Delta\epsilon = -200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) が 1 電子酸化により、強度 0 まで消失したことは ON-OFF スwitching を可能にする結果である。これらのスペクトル変化は可逆的であり、可視部長波長領域で大きな CD シグナル変化を穏やかな電位で引き起こすことのできるキロプティカル分子スイッチとして従来にない特性を実現することができた。

### (3) 3,5-ピリジンスペーサーを有するヘキサピロール金属錯体

1,3-ベンゼンスペーサーを持つヘキサピロール鎖の複核 Ni 錯体では末端の光学活性イミン部位のらせん制御能が強化され、極めて強い CD シグナル ( $\Delta\epsilon$ :  $400\text{--}600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) を与えることをこれまでに明らかにした。そこで、酸化還元活性の付与を念頭に置いて 3,5-ピリジンスペーサーを有するヘキサピロール複核 Ni 錯体を合成し、その立体化学と酸化還元挙動、キロプティカル特性について検討した。両末端にホルミル基を持つ複核ニッケル錯体 **5** に (*S*)-1-フェニルエチルアミン、(*R*)-1-シクロヘキシルエチルアミンを反応させ、 $\alpha,\omega$ -ジカルボアルドイミン **5a**, **5b** を高収率で得た。さらに、これらにヨウ化メチルを反応させて N-メチルピリジニウムスペーサーを有する誘導体 **6a**, **6b** を得た。これらのヘリケートではらせんの向きがほぼ完全に制御されており、**5a**, **6a** は *M*-ヘリックス、**5b**, **6b** は *P*-ヘリックスの立体構造を有する。それらのジアステレオ選択性は 95% 以上であった。**5a**, **5b** は 560 nm から 580 nm の領域の可視吸収帯に基づく強い CD シグナルを 590 nm に示し、それぞれ、負、および正の強い 1st Cotton 効果 ( $|\Delta\epsilon|$ :  $400\text{--}500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) を示した。これらのスペクトルでは溶媒効果は特に認められず、ジクロロメタン中およびアセトニトリル中에서도殆ど変化はなかった。ところが、イオン性の **6a**, **6b** ではジクロロメタン中と比べて極性の大きなアセトニトリル中では可視光吸収バンドの強度が半減し、逆に CD シグナルの強度は倍増した。**6a**, **6b** の NMR スペクトルはアセトニトリル中では open 型を、ジクロロメタン中では closed 型をとっていることが明らかになり、open 型、closed 型の UV/Vis, CD スペクトルのシミュレーションは極性の異なる溶媒中での実測スペクトルの特徴と一致するものであった。極性の強いアセトニトリル中では open 型をとることにより、ピリジニウム環のカチオン中心が溶媒和されるが、極性の弱いジクロロメタン中では溶媒和の効果が殆どなく、Ni 配位面による安定化効果により closed 型が優先すると考えられる (Figure 6)。

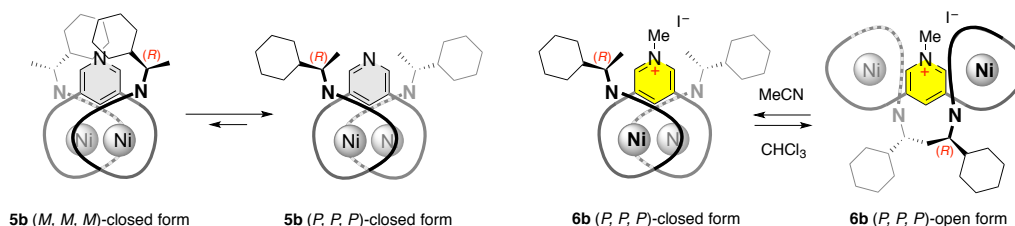


Figure 6. ピリジンおよびピリジニウムスペーサーを持つ Ni 複核不斉錯体 **5b**, **6b** の立体化学

**6b** のスペクトロエレクトロケミストリーでは、ジクロロメタン中で  $-1.0 \text{ V}$  (RE:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  in MeCN) の電位を印加するとクリーンなスペクトル変化が観測され、極大吸収波長は **6b** の 614 nm から 580 nm に短波長シフトした。生成した化合物はピリジニウム環から脱プロトンが起こった中性の Ni カルベン錯体であることが NMR と X 線結晶構造解析により分かった。

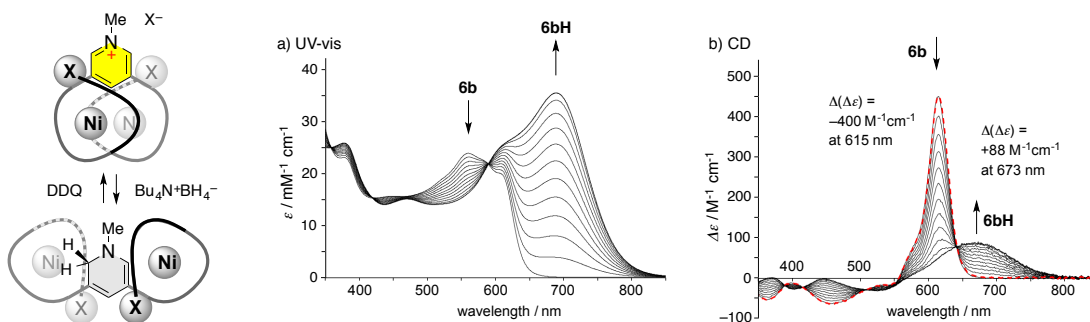


Figure 7. ピリジニウムスペーサーを持つ Ni 複核不斉錯体 **6b** の酸化還元に伴うスペクトル変化

一方、**6b** はヒドライドによる可逆的な酸化還元に伴う大きな長波長シフトを示した (Figure 7)。この場合、ピリジニウム環はが中性の 1,2-ジヒドロピリジン環に変換された **6bH**

が生成することが分かった。アセトニトリル中で **6b** は 550 nm から 620 nm にかけて幅広い光吸収帯と 615 nm に鋭い CD 1st Cotton 効果 ( $\Delta\epsilon = 450 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) を示すが、ハイドライド還元により、光吸収帯が 692 nm にシフトし、CD 1st Cotton 効果は 673 nm の弱い ( $\Delta\epsilon = 88 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) シグナルに変化した。このスペクトル変化は  $\text{BH}_4^-$ 還元と DDQ 酸化によって繰り返し起こすことができた。キロプティカル分子スイッチとしては電極酸化還元が望ましいが、イオン性の **6a**, **6b** はその大きな CD 1st Cotton 効果の強度と相まって、溶媒の極性変化に応じたコンフォメーション変化に基づく大きなスペクトル変化を示す。これらはキロプティカル分子スイッチへの展開を可能にする分子骨格となることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- (1) J. Setsune, M. Toda, T. Yoshida, K. Imamura, K. Watanabe, "Synthesis and Dynamic Structure of Multinuclear Complexes of Large Porphyrinoids Expanded by Phenylene and Thienylene Spacer", *Chemistry\_A European Journal*, **2015**, *21*, 12715–12727 (DOI: 10.1002/chem.201501570). <reviewed>
- (2) J. Setsune, "オリゴピロールの合成と金属錯体化学", *OM News*, **2016**, 76-81. <reviewed>
- (3) J. Setsune, "2,2'-Bipyrrrole-based Porphyrinoids", *Chemical Reviews*, **2017**, *2117* 3044-3101 (DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00430). <reviewed>
- (4) J. Setsune, "Helical Oligopyrrolic Receptors", *Symmetry: Culture and Science*, **2017**, *28*, 215-218. <reviewed>
- (5) C. Eerdun, T. H. T. Nguyen, T. Okayama, S. Hisanaga, J. Setsune, "Conformational Changes and Redox Properties of Bimetallic Single Helicates of Hexapyrrole- $\alpha,\omega$ -dicarbaldehydes", *Chemistry\_A European Journal*, **2019**, *25*, 5777–5786 (DOI: 10.1002/chem.201900353). <reviewed>

〔学会発表〕 (計 9 件)

- (1) T. H. T. Nguyen, C. Eerdun, J. Setsune, "Molecular Design for One-handed  $\text{M}_2\text{L}$ -type Helicate of Open-chain Hexapyrroles", 第 65 回錯体化学討論会、2015/9/21-23 (奈良県 奈良市)
- (2) K. Imamura, T. H. T. Nguyen, C. Eerdun, J. Setsune, "Oligopyrrole Helicates: Stereochemistry, Chiroptical Properties, Redox Activity", The 13th International Kyoto Conference on Organic Chemistry, 2015/11/09-13 (京都府 京都市)
- (3) T. H. T. Nguyen, C. Eerdun, J. Setsune, "Synthesis and Structure of One-handed  $\text{M}_2\text{L}$ -type Helicates Made of Open-chain Hexapyrrole", Pacifichem 2015, 2015/12/15-20 (Honolulu, Hawaii, USA).
- (4) 張珍珍、瀬恒潤一郎、"クリプタンド型ポルフィリノイドによる水中塩化物イオンの選択的抽出", 第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2016/6/4-5 (高知県 高知市)
- (5) J. Setsune, "Helical Oligopyrrolic Receptors", Symmetry Festival, 2016/7/17-22 (Wien, Austria).
- (6) 額爾敦、岡山拓也、グエン ティー ヒエン トゥイ、瀬恒潤一郎、"ヘキサピロールビスニッケルヘリケートの構造", 日本化学会第 97 春季年会、2017/3/26-29 (神奈川県 横浜市)
- (7) J. Setsune, T. H. T. Nguyen, K. Imamura, D. Saito, C. Eerdun, "Structures and Chiroptical Properties of Single Helicates of Oligopyrroles", Chirality 2017, 2017/7/9-12 (東京都)
- (8) J. Setsune, T. H. T. Nguyen, K. Imamura, "One-handed Nickel Helicates of Long Chain Oligopyrroles", The 233rd Meeting of Electrochemical Society, 2018/5/13-17 (Seattle, USA).
- (9) J. Setsune, D. Saito, C. Eerdun, "Hexapyrrolic Helicates: Induction of Helical Sense Bias and Switching of Chiroptical Properties", The 10th International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines, 2018/7/1-6 (Munich, Germany).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：額爾敦

ローマ字氏名：Chaolu Eerdun