

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550056

研究課題名(和文)芳香族ヘテロ環化合物の特性を活かした動的機能性超分子金属錯体の開発

研究課題名(英文)Development of supramolecular metal complexes using aromatic heterocycles

研究代表者

伊藤 芳雄 (ITO, YOSHIO)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00221086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ヘテロ環金属錯体の特性を活かした超分子システムを構築し、動的な機能の開発を行うものである。(1)新規ピリジン金属錯体を用いたアニオン選択的なイオン捕捉システムの開発研究では、芳香族アミンの導入により、アニオン種の選択性が変わり、これまでの四面体型より球形のアニオンに対する認識能が高くなった。(2)光エネルギーを活用する超分子システムの開発では、金属イオンとフラーレンを非共有結合的に連結させた錯体の合成に成功した。(3)不斉有機触媒の開発では、ピリジル基の導入に成功し、興味深い立体選択性が見られた。その他、結晶フォトクロミズム現象の研究において、固体物性化学に新たな展開をみた。

研究成果の概要(英文)：This study intended to construct a supramolecular system utilizing the characteristics of the hetero cycles-metal complexes, and develop their dynamic functionality. (1) In the research of anion selective ion-trapping system a new pyridine metal complexes, which possess aromatic amine moieties, the selectivity of anion species changed and the higher recognition ability to anion spherical than tetrahedral was observed. (2) In the development of supramolecular systems that utilize light energy, new metal complexes having non-covalently linked fullerene were synthesized. It is considered possible to achieve the intended purpose by improving the fullerene trapping ability in future. (3) In a study of asymmetric organocatalysts, we succeeded to introduce pyridine moieties and found interesting stereoselectivity. We also succeeded in finding a new solid-solution method in crystalline photochromism.

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：超分子化学 アニオン認識 光電荷移動 芳香族ヘテロ環 不斉有機触媒 フォトクロミズム 固溶体

1. 研究開始当初の背景

研究の学術的背景

生体内反応においては、無機塩の他に、アミノ酸やリン酸誘導体(ATP、核酸などに含まれる)などのイオン性化学種が、どのように認識され、捕捉、輸送されているかを解明することが生命現象の解明や新薬開発とも関連した重要課題となっている。アルカリ金属イオンなどカチオンの選択的捕捉ホストの研究は、1967年のクラウンエーテルの発見以来活発に行われ、優れた捕捉ホストが種々開発されてきた。一方、アニオン種の選択的捕捉に関する研究は、次の一般的なアニオン種の特性のために難しかった。1.カチオンより大きい。2.脱溶媒和エネルギーが大きい。3.構造上の多様性がある。4.アニオンとなるpH範囲が比較的狭い。5.アニオンは配位的に飽和しており、水素結合やファンデルワールス力などの弱い相互作用しか働かない。これらの理由により、アニオン捕捉ホストの化学は、特定極性物質の機能探求に関わる生物学的、薬理的興味からも近年大変注目を集めている。そこで本研究では、特定のイオンを選択的に捕捉し、その際の分子構造の変化によってその捕捉情報を発信することができる動的アニオン認識素子の開発を検討することとした。

一方、光エネルギーを活用する超分子システムの開発研究も近年活発に行われているが、その成功の鍵となるのは長寿命電荷分離種の創製である。すなわち、電荷分離状態を化学反応に活用するために、電荷移動状態を長時間持続させ、光励起エネルギー(励起電子)を別の物質に速やかに伝達するシステムの開発が重要である。そのためには受光部となる金属錯体の近くに励起電子を受容する物質を存在させる分子設計が求められる。国内外で種々の物質系が試みられているが、近い将来に応用に至ると思われるシステムについて現時点では設計指針に関する基礎研究が行われている段階である。当研究グループではこれまで芳香族ヘテロ環化合物の金属錯体の研究を展開してきたが、そこで蓄積してきた成果を活用してフラレンなどの電子受容体を非共有結合的に捕捉し効果的な電子(またはエネルギー)移動を達成することは意義深い。実際に、新規にピラジンまたはピピリジン誘導体を合成し、長寿命電荷分離種の創製を目的としたルテニウム金属錯体の合成が求められている。

有機合成化学の分野では、不斉触媒反応の研究が近年活発に行われ大きな成果が得られている。しかし、重金属などの環境負荷の大きなものを使用している場合が多かった。最近では金属イオンを含まない有機化合物を不斉誘起触媒とすることも可能となってきたが未だ、触媒活性なども含めて解決すべき問題点は多い。そこで、本研究ではヘテロ環化学の知識をこの分野にも応用し、新規不

斉有機触媒の開発研究も行った。

2. 研究の目的

新しい動的アニオン認識素子を開発するために、将来の生理的条件下での相互作用解明研究も想定した、アルカリ金属イオンとの組み合わせでアニオン認識を行なうことを第一の目的とした。そのためにアニオン捕捉部位に加えてアルカリ金属イオン捕捉部位も導入したイオン対捕捉ホストを開発し、その性能向上を検討した。具体的には、クラウンエーテル構造をアミド基のアミン成分に導入したピリジン錯体を合成し、極性溶媒中でのアニオン捕捉能を明らかにする。また、ピリジン環の5位または6位にピレンなどの蛍光検出用基を導入し、アニオン認識を検出する超分子システムを構築することも目的とした。

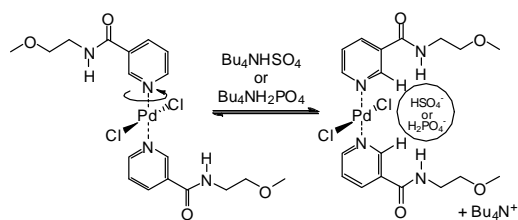


図1. パラジウム錯体を用いた四面体形アニオン選択的捕捉

一方、長寿命電荷分離種の創製のために、フラレンの捕捉を可能とする置換基を有する4,4'-ピピリジン誘導体のルテニウム錯体の合成を目的とした研究も展開した。

さらに、新規不斉有機触媒の開発のために、従来のプロリノール系触媒に芳香族複素環化合物を導入してその効果について検討することも目的とした。

3. 研究の方法

選択的イオン対認識素子の開発では、予備的研究により、パラジウム錯体による四面体形アニオン種の特異的な捕捉能を見出しているため、はじめに、その捕捉能の向上を目指してイオン対捕捉ホストを新たに合成した。すなわち、クラウンエーテル部分をアミドのアミン部位に導入した配位子を合成し、パラジウムあるいは白金などの各種金属イオンとの錯体を形成し、そのアニオン認識能をNMR滴定実験により調べ、種々のアニオンに対する捕捉能を明らかにした。この錯体は、二つのピリジン環の窒素原子が金属イオンのトランス位で配位しており、二つのピリジン環が共平面をなす配座が安定である。N-Pd-N結合の回りでの回転を考慮すると、ピリジン環の3,5位に異なる置換基を導入することより高度なアニオン認識プローブへと発展させることが可能である。

光エネルギー変換超分子システムの開発では、ポルフィリン環を2,6-位に有するピラジン誘導体では3,5-位のメチル基の立体障害のために、ルテニウム金属錯体に変換することはできなかったため(Supramolecular Chem., 2010, 22, 517)、ピラジンの代わりに

4,4'-ピピリジンを導入した配位子の合成を行った。つまり、2,6-位にポルフィリンを導入した4-プロモピリジンをもとに合成し、それと4-ピリジルボロン酸との鈴木-宮浦カップリングにより合成した。この合成法は、ボロン酸上の置換基を変更することにより様々な配位子へと変換可能というメリットがある。

不斉有機触媒の開発研究では、N-保護されたプロリン誘導体に2-ピリジルリチウムを反応させ、まずピリジルケトン誘導体を合成し、さらに別の置換基を導入する、二段階法を開発して、新規な芳香族ヘテロ環を置換基に有するプロリノール誘導体を各種合成し、その不斉誘起能を適当な不斉触媒反応を用いて検討した。

4. 研究成果

ニコチン酸アミド誘導体の白金族イオン錯体を用いたアニオン認識の研究において、芳香族アミンのアミドを新たに導入してそのアニオン種との会合定数を測定したところ、(錯体の有機溶媒に対する溶解性の低さのためにDMSOなどの極性溶媒を使用せざるを得なかったものの)これまでの錯体との違いが会合定数のみならずアニオン選択性に見られることがわかった。すなわち、これまでの四面体型アニオンよりも塩化物イオンのような球状アニオンとの相互作用が大きいことが示された。この結果は、アニリド導入によるアミド水素の酸性度の向上とともに芳香環の平面性が寄与していると考えられ、アニオン認識の化学に有用な知見を与えるものである。

一方、ルテニウムイオンとフラレーンを非共有結合的に連結することを特徴とする、人工光合成の研究では、二つのポルフィリン環を4,4'-ピピリジンの2,6-位に導入した化合物を合成し、ルテニウムイオンとの錯体化に成功した。また、フラレーン(C70)との会合体はESI-MSで観測され、その会合定数はNMR滴定により、 $K = 6030 \pm 1280 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ と求められた。本錯体の蛍光寿命および過渡吸収測定には至らなかったが今後の展開が期待される結果であった。

また、プロリノール系不斉有機触媒の開発研究では、2-ピリジル基を導入した新規化合物の合成に成功した。プロリン及びその誘導体は優れた不斉有機触媒として広く利用されているが、中でも、 β -ジフェニルプロリノール誘導体は高い不斉誘起能を示すことから注目を集めている。その2-位に導入された二つのフェニル基は立体効果を高めるために重要であるが、ピリジンのような配位性基を導入すると基質との新たな相互作用が生じると期待される。また、プロリノールの2-位に不斉中心を導入するとさらに高度な立体構造が構築できる。そこで、2-ピリジル基を1つの導入した β -2-ピリジルプロリノール誘導体を数種合成し、それらの不斉有機触媒反応についても検討したところ、触媒的

不斉Michael付加反応においてピリジル基の導入効果が見られ、50% eeの不斉誘起が見られた。また、水素結合で反応を活性化していると考えられている、 β -ケトエステルの β -ニトロステレンへの不斉Michael付加反応では、 β -フェニル- β -(2-ピリジル)プロリノールを用いるとそのジアステレオマー間で不斉誘起能が大きく異なることがわかり、今後の不斉有機触媒の分子設計に対して示唆に富む成果となった。

以上の成果のほかに、光化学反応における物性変化に関する研究も行い、有機固体溶媒中での色素のフォトクロミズム特性について、加熱溶液の冷却法の違いによりフォトクロミズム特性が異なることを見出し、固溶体法として提案した。

また、キラルクレフト構造という4-フェナントリル基による深い切れ込み構造を有するピリジン誘導体の研究も行っているが、ルテニウム錯体の立体選択的合成とその不斉触媒としての有用性、さらには分子機械としての発展性を示す成果を得ている。

以上述べてきた成果の多くはこの分野の研究の発展に大いに寄与するものであり、今後学会誌に投稿していく予定である。

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1件)

Yoshio Ito, Photochromism of N-Salicylideneanilines in an Organic Solid Solution, *Chemical Industry*, 査読無, Vol.62, 2011, pp.275-279. <http://www.kako-sha.co.jp/2011contentskagaku.htm>

〔学会発表〕(計7件)

鈴木彰、浅田佑紀、伊藤芳雄、 β -フェニル- β -ピリジルプロリノールを用いた β -ケトエステルのニトロオレフィンへの不斉Michael付加反応、第50回化学関連支部合同九州大会、2013年7月6日、北九州市北九州国際会議場

浅田佑紀、鈴木彰、伊藤芳雄、 β -ピリジルプロリノールの立体選択的合成と不斉触媒、第50回化学関連支部合同九州大会、2013年7月6日、北九州市北九州国際会議場

伊藤芳雄、松村佳祐、浅田佑紀、鈴木彰、新規2-ピリジルプロリノール誘導体を用いた不斉触媒反応、2012年日本化学会西日本大会、2012年11月10日~2012年11月11日、佐賀市、佐賀大学

伊藤亮、山根弘士、伊藤芳雄、4-フェナントリル基を有する新規複素環芳香族化合物の金属錯体化と物性、第2回CSJ化学フェスタ、2012年10月14日~2012年10月17日、

東京都目黒区、東京工業大学

山根弘志、伊藤芳雄、軸不斉を有する 8-ヒドロキシキノリン金属錯体の合成と不斉触媒としての活用、2011 年日本化学会西日本大会、2011 年 11 月 13 日、徳島市、徳島大学

伊藤亮、山根弘志、伊藤芳雄、キラルクレフト構造を有するピリジン-白金錯体における遠隔置換基間の相互作用、2011 年日本化学会西日本大会、2011 年 11 月 13 日、徳島市、徳島大学

伊藤亮、山根弘志、伊藤芳雄、キラルクレフト構造を有するピリジン-白金錯体の合成と物性、第 48 回化学関連支部合同九州大会、2011 年 7 月 9 日、北九州市、北九州国際会議場

〔その他〕

ホームページ：

<http://mole.rc.kyushu-u.ac.jp/~busseyuki/>

6．研究組織

(1)研究代表者

伊藤 芳雄 (ITO, YOSHIO)

九州大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：00221086