

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25248039

研究課題名(和文) 複核N-混乱ヘキサフィリン錯体の合成、物性、反応性に関する研究

研究課題名(英文) Synthesis, Properties and Reactivity of N-confused hexaphyrin Bis-Metal Complexes

研究代表者

古田 弘幸 (FURUTA, HIROYUKI)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40244157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,400,000円

研究成果の概要(和文)：「電子の海の中に複数の金属イオンを浮かべたら(あるいは沈めたら)、一体何が起こるのか？」

金属を2個、共役空間に内包することができれば、従来の単核ポルフィリン金属錯体とは全く異なる、金属電子と配位子電子が強く相互作用した多機能性複核錯体分子の誕生が期待される。分子内に2つの金属配位空孔を有する、長方形型を安定構造に持つN-混乱ヘキサフィリンを基体、第3周期遷移金属や、第10族元素を含む複核錯体を合成し、それらの基本物性を明らかにすると共に、触媒反応開発を理論計算を交えながら行い、前掲の疑問に対する解明を図った。結果、1500 nm以上に発光を持つ、安定複核錯体の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：“What'll happen if the multiple metal ions are placed (or dropped) into the conjugated pi-electron pool (or sea)?”

We can expect the birth of new functional multiple metal complex whose properties are totally different from the porphyrin mono-metal because of strong electronic interactions between metal and ligand pi-electrons, could be expected if the two metal ions are wrapped in the conjugated pi-space. We have succeeded to synthesize a variety of bis-metal complexes of double N-confused hexaphyrins having rectangular shapes and investigated their basic properties in detail. As the results, we found the peculiar stable bismetal complexes having emission over 1500 nm.

研究分野：有機機能分子化学

キーワード：ポルフィリン 金属錯体 複核 近赤外色素 ヘキサフィリン

1. 研究開始当初の背景

(1) Hans Fischer が 1929 年にその構造を確定して以来、ポルフィリン化合物は生体内作用機構解明から機能性分子開発にいたるまで、広範な研究が活発に行われてきた。ポルフィリン化合物は安定性が高く、周期表の多くの金属イオンと錯形成でき、かつ種々の誘導体を簡単に合成できることから、近年、光エネルギー変換素子、有機 EL 素子、有機半導体、有機磁性体といった光・電子機能材料分野への展開を志向した研究が盛んに行われている。中でも、より多彩で、機能性に富むπ電子共役系分子を目指し、種々の置換基を持つポルフィリン誘導体や類似の環状π共役系構造を持つポルフィリン類縁体(環収縮ポルフィリン、ポルフィリン異性体、環拡張ポルフィリン、ヘテロ元素置換ポルフィリンなど)の創製に、現在、大きな関心が集まっている。

(2)ヘキサフィリン異性体的一种である、二重 N-混乱ヘキサフィリンが二核金属錯体を形成することについては、すでに筆者らが 2003 年に報告している。しかし、系統的な合成研究がなされておらず、汎用性の高い複核ポルフィリノイド配位子の創製が待たれていた。

2. 研究の目的

「電子の海の中に複数の金属イオンを浮かべたら(あるいは沈めたら)、一体何が起こるのか?」

金属を 2 個、共役空間に内包することができれば、従来の単核ポルフィリン金属錯体とは全く異なる、金属電子と配位子電子が強く相互作用した多機能性複核錯体分子の誕生が期待される。長方形型を安定構造に持つ N-混乱ヘキサフィリンは、分子内に 2 つの金属配位空孔を有する理想的な環状共役系複核配位子となりうることを期待される。第 3 周期遷移金属や、第 10 族元素を含む複核錯体を合成し、それらの分光学的、電気化学、磁気化学特性を測定し基本物性を把握すると共に、触媒反応開発を理論計算を交えながら行うことで、前掲の疑問に対する解明を目指す。それを通じて、「ポルフィリン複核錯体の化学」を構築し、機能性錯体分子へと導き、その実効性を示しながら、汎用性の高い錯体配位子へと昇華させることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

「拡張ポルフィリン複核錯体化学の基礎構築」を目指し、1)二重 N-混乱型ヘキサフィリン配位子の効率的合成法の検討、2)それら配位子の複核金属錯体の合成検討、3)上記複核金属錯体の物性検討(分光学的、電気化学、磁気化学等)と計算化学を用いた電子状態解析、4)電気化学的触媒反応開発(酸素還元)5)近赤外発光、非線形光学応答実験、6)水溶性ヘキサフィリンを用いた生体系応

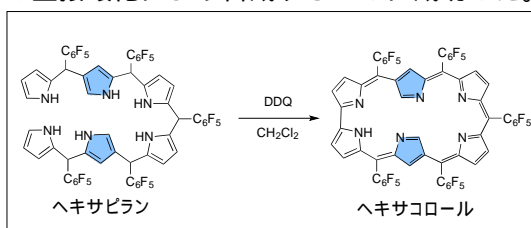
用実験、などの検討を行った。

4. 研究成果

(1)二重 N-混乱型ヘキサフィリン配位子の効率的合成法の確立

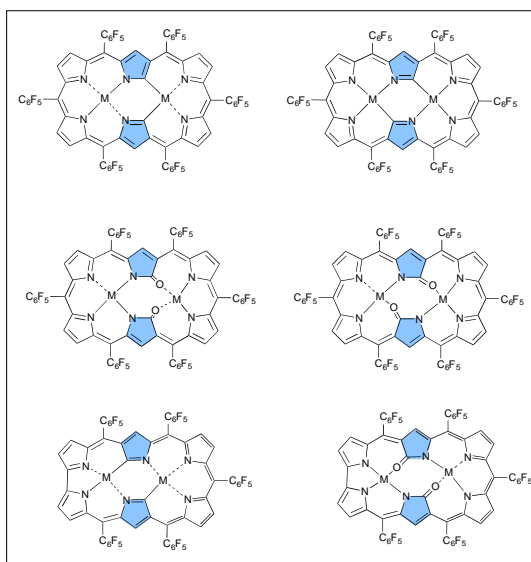
二重 N-混乱ヘキサフィリンは、これまで、(NNOO)配位環境を持つトランスの[26]ジオキソ型であり、シス体は不安定で単離できないと考えられていたが、[28]ジオキソ体の単離、構造決定に成功した。また、(NNCC)配位環境を持つノンオキソ型は、環化直後に金属錯化を行えば、トランス、シスの両異性体を合成できることが明らかとなった。

一方、メソ炭素を 1 個欠落させた、環収縮型のヘキサコロール配位子は、ヘキサピランの直接環化により合成することに成功した。



(2)複核金属錯体の合成検討

一重 N-混乱ヘキサフィリンによる Pd(II)錯化を試みたところ、シス型の二重 N-混乱ヘキサフィリンに転位した複核錯体が得られた。また、混乱トリピラン同士の[3+3]環化、直後の金属錯化により、ノンオキソ型錯体(M = Ni, Pd, Pt)も得られた。一方、ジオキソ体に関しては、従来のトランス複核錯体に加え、シス型の Cu 錯体得られることが、単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。ヘキサコロール錯体は価数の異なる同種二各錯体形成が期待されたことから Pd 錯化を行った。



(3)複核金属錯体の物性検討

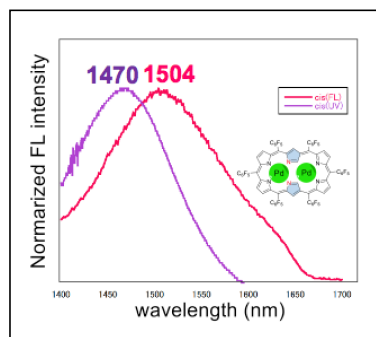
得られた種々の複核錯体について、光吸収・発光、電気化学、磁気化学等の基本物性を検

討した。

ヘキサフィリン配位子は 1000 nm を超す領域に吸収・発光帯を有する近赤外色素であるが、金属錯化により、それらの最大波長はより長波長領域にシフトする。例えば、ジオキソヘキサコロールの Pd 二核錯体では、1010 nm から 1151 nm へ、ノンオキソヘキサフィリン Pd 二核錯体は 1470 nm に吸収、1504 nm に発光を示す。18 電子系のポルフィリン配位子とは異なり、環拡張に伴う HOMO の上昇、LUMO の下降により、金属 d 軌道との相互作用が金属の種類に応じて、より顕著になることが、金属価数の変化により明らかとなりつつある。例えば、前掲のジオキサヘキサコロール Pd 二核錯体は Pd(II,III) の生成が予想されたが、単離された安定種は Pd(II,II) の価数を持つ、配位子がラジカルの化合物であった。配位子と 2 個の環内金属イオンとの電子的相互作用の多寡は、単結晶 X 線構造解析、ESR、磁化率測定、理論計算、電気化学測定などの結果を総合的に勘案することで判定でき、現在、一連の錯体についてデータプールを作成している最中である。

(4) 電気化学的触媒反応開発 (酸素還元)
ポルフィリンでその触媒作用が明らかとなっている電気化学的酸素還元反応を二重 N-混乱ヘキサフィリン Co(II) 二核錯体を用いて試みた。ポルフィリン同程度の還元作用は見られたものの、安定性が乏しく、白金電極への担持方法の確立が問題点として明らかになった。そこで、アルカンチオールを用いた配位子修飾を行って、錯体の安定性を向上させることに成功した。

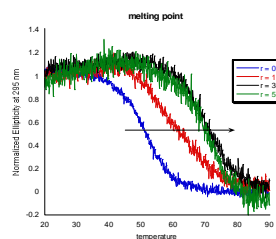
(5) 近赤外発光、非線形光学応答
すでに二重 N-混乱ヘキサフィリン Zn(II) 錯体が 1050 nm 付近に近赤外発光を示すことは明らかにしているが、Pd(II) 錯体でも発光することが判明した。ストークスシフトが小さいことから蛍光と判断されるが、検出装置の制限により、リン光の測定には成功しなかった。



また、レーズン実験を薄膜中에서도試みたが、薄膜を形成するポリマーにより、強度が大きく変化することから、その選択が重要であることが判明した。

(6) 水溶性ヘキサフィリンを用いた生体系応用

水溶性 N-混乱ポルフィリノイドはその近赤外発光を利用する事で、細胞内分子イメージングなどを始めとする、種々のバイオ系への展開が可能である。一方、核酸 (DNA) 末端にあるテロメアはグアニン (G) -四重鎖からなる部分があり、DNA の分解を防ぐ作用が知られているが、がん細胞ではこのテロメア部分を積極的に補強するテロメラーゼ酵素が活発に働いて、細胞を不死にしていると言われている。周囲の 6 個のアリール基にピリジニウムカチオンを導入したヘキサフィリンが G4DNA と相互作用して G4DNA の構造を安定化 (T_m が 20 度上昇) することを見出した。そこで、種々のサイズのポルフィリンを用いて、テロメラーゼ活性阻害を測定し、拡張ポルフィリン分子サイズと阻害効果との関係を検討した。その結果、N-混乱ポルフィリンが最も阻害効果が高いことが判明した。



(7) その他

混乱型鎖状オリゴピロールの環化反応から、特異な性質を有する新規拡張ポルフィリノイドが生成することを実証した。特に、ネオ混乱ヘキサフィリンにおいては、分子内閉環、開環反応が進行し、ペンタフィリンへの縮環反応が起こることが明らかとなった。環化反応の前駆体である鎖状オクタピロール分子自身が、2 個の金属イオンを配位して、ヘリカル構造を形成することを明らかにし、共役系でつながった配位子中の金属スピン間に大きな反強磁性相互作用があること示した。

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 22 件)

Gokulnath, A.; Nishimura, K.; Toganoh, M.; Mori, S.; Furuta, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6940–6943.

Toganoh, M.; Matsuo, H.; Sato, A.; Hirashima, Y.; Furuta, H. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9613–9619.

Ikawa, Y.; Toden, S.; Katsumata, S.; Furuta, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, 21, 6501–6505

Toganoh, M. Furuta, H. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 9317–9327.

Xie, Y. S.; Wei, P.; Li, X.; Hong, T.;

- Zhang, K.; Furuta, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19119–19122.
- Yan, J.; Takakusaki, M.; Yang, Y.; Mori, S.; Zhang, B.; Feng, Y.; Ishida, M.; Furuta, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14593–14596.
- Ikawa, Y.; Katsumata, S.; Sakashita, R.; Furuta, H. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1929–1931.
- Ishida, M.; Nakahara, K.; Sakashita, R.; Ishizuka, T.; Watanabe, M.; Uno, H.; Osuka, A.; Furuta, H. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **2014**, *18*, 909–918.
- Wei, P.; Zhang, K.; Li, X.; Meng, D.; Ågren, H.; Ou, Z.; Ng, S.; Furuta, H.; Xie, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14069–14073.
- Basu, A.; Kitamura, M.; Mori, S.; Ishida, M.; Xie, Y.; Furuta, H. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19*, 361–371.
- Sakashita, R.; Ishida, M.; Furuta, H. *J. Phys. Chem. A J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1013–1022.
- Hisamune, Y.; Nishimura, K.; Isakari, K.; Ishida, M.; Mori, S.; Karasawa, S.; Kato, T.; Lee, S.; Kim, D.; Furuta, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7323–7327.
- Shimizu, S.; Murayama, A.; Haruyama, T.; Iino, T.; Mori, S.; Furuta, H.; Kobayashi, N. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12996–13003.
- Zhang, K.; Zhang, J.; Li, X.; Guo, R.; Ågren, H.; Ou, Z.; Ishida, M.; Furuta, H.; Xie, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4806–4809.
- Ni, Y.; Lee, S.; Son, M.; Aratani, N.; Ishida, M.; Yamada, H.; Furuta, H.; Kim, D.; Wu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2815–2819.
- Li, M.; Wei, P.; Ishida, M.; Li, X.; Savage, M.; Guo, R.; Ou, Z.; Yang, S.; Furuta, H.; Xie, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3063–3067.
- Ikawa, Y.; Katsumata, S.; Sakashita, R.; Sato, S.; Takenaka, S.; Furuta, H. *J. Porphyrins Phthalocyanines* in press.
- Hong, J.-H.; Aslam, A. S.; Ishida, M.; Mori, S.; Furuta, H.; Cho, D.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4992–4995.
- Ishida, M.; Fujimoto, H.; Morimoto, T.; Mori, S.; Toganoh, M.; Shimizu, S.; Furuta, H. *Chem. Supramol.* **2016**, *1*, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1080/10610278.2016.1158408>.
- Zhang, K.; Savage, M.; Li, X.; Jiang, Y.; Ishida, M.; Mitsuno, K.; Karasawa, S.; Kato, T.; Zhu, W.; Yang, S.; Furuta, H.; Xie, Y. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5148–5151.
- 21 Toganoh, M.; Matsuo, H.; Sato, A.; Furuta, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8316–8322.
- 22 Maurya, Y. K.; Ishikawa, T.; Kawabe, Y.; Ishida, M.; Toganoh, M.; Mori, S.; Yasutake, Y.; Fukatsu, S.; Furuta, H. *Inorg. Chem.* DOI: 101021/acs.inorgchem.6b00853

〔学会発表〕(計 26 件)

Hiroyuki Furuta, "Water-soluble porphyrinoids as G-quadruplex binders and inhibitors", 251 ACS National meeting & Exposition, 2016.3.13-17 (San Diego)

Hiroyuki Furuta, "Bis-Metal Coordination Chemistry of N-Confused Porphyrinoids", 2015-ISCAFMS, 2015.10.18-21 (Yilan)

Hiroyuki Furuta, "Confused BODIPY Boxes: Expanded N-Confused Calix[n]Porphyrins Boron Complexes That Demonstrate Unique Luminescent and Lasing Properties", 2015.8.20 (上田)

Hiroyuki Furuta, "N-Confused Porphyrinoids: Versatile Ligands for Mono- and Bis-Metal Coordination", The 17th South African Chemical Institute Inorganic Chemistry Conference, 2015.6.28–7.2. Grahamstown (South Africa), (Plenary Lecture).

他 22 件

〔図書〕(計 1 件)

Ishida, M.; Furuta, H. "Novel π -Conjugated Systems Based on N-Confused Porphyrinoids", in *Chemical Science of π -Electron Systems* (Eds. Akasaka, K.; Osuka, A.; Fukuzumi, S.; Kandori, H.; Aso, Y.), Springer (Tokyo), **2015**, 201–221.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~furutalab/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

古田弘幸 (FURUTA, Hi royuki)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：40244157

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

戸叶基樹 (TOGANOH, Motoki)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80372754