

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550125

研究課題名(和文) 含窒素ヘテロ環金属錯体の特性を活かした新規有機超分子システムの創成

研究課題名(英文) Construction of novel organosupramolecular system using properties of nitrogen containing heterocyclic metal complexes

研究代表者

川東 利男 (KAWATO TOSHIO)

九州大学・大学院理学研究院・名誉教授

研究者番号：40038477

研究成果の概要(和文)：

ピラジンなど含窒素ヘテロ芳香環化合物の特性を活かした新規超分子構造体の構築を目指した研究を行った。まず、2,3,5,6-テトラキス(クロロメチル)ピラジンの非対称化法による2,6-ジホルミルピラジンの新規合成法を開発するとともに、ホルミル基をポルフィリン環に誘導し3,5-ジメチルピラジンおよび4,4'-ビピリジン誘導体の合成と金属錯体化に成功した。さらにこれらの新規化合物がフラーレンの捕捉能を有することも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Novel supramolecular structures utilizing the characteristic of heteroaromatic compounds such as pyrazine were constructed. At the first stage of the study, a new type of reaction for 2,3,5,6-tetrakis(chloromethyl)pyrazine was developed to yield 2,6-diformyl-substituted pyrazine, which was derived to a new porphyrin compound. Metal complexation of the pyrazine ligand and a 4,4'-bipyridine analogue was successfully achieved. Resultant metal complexes as well as the new ligands were found to trap fullerenes effectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：構造有機化学

1. 研究開始当初の背景

光機能性材料の開発研究は、世界の重要研究全体の中で日本の研究の占める割合が最も高い分野の一つである。この分野の基礎的研究を推進することは将来にわたって日本の優位性と独自性を維持する上で非常に大

切である。我々は特定領域研究「光機能界面の学理と技術」に公募研究班員として参画するなど、国内で多くのシンポジウムに参加・発表してきた。これらのシンポジウムにおいて得られた知識と、これまでの自分自身の研究で得られた有機化合物の光物性およびピリジン-Pd(II)錯体を利用した超分子体形成

に関する知識とを総合した結果として、ピラジンなど窒素芳香環化合物の特性を活かした新規超分子構造体の構築と新機能の開発研究を実施することとした。最終的には、光エネルギーを情報伝達や化学反応の駆動力として用いる新規機能性質の開発を目指している。以下に具体的な背景を記す。

一般に、多核金属錯体が示す分子内電子移動や光誘起電荷移動は、光合成及び光エネルギー変換と関連して高い関心がもたれている。この現象を利用して、国内では光アンテナシステムや人工の光化学的太陽エネルギーの変換システム、情報記憶装置の開発など重要な研究がなされようとしている(国外でも例えば D. Pietro ら, *Inorg. Chem.*, **41**, 2871-2878 (2002)など)。ピラジン-ルテニウム二核錯体についても、電気化学的及び光化学的性質を基底状態と励起状態の電子構造をもとにして議論されている(例えば S. Swavey ら, *Inorg. Chem.*, **41**, 4044-4050 (2002); W. R. Browne ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1229-1241 (2005))。その一方で、超分子化学に対する世界中の関心は依然高い。

申請者は最近数年にわたって有機化合物の固相状態での光異性化に関する研究を行い、その成果の一部を総説としてまとめることができた。また、二置換ピラジンおよびピラジンによるパラジウム錯体の合成とその包接現象に関する基礎理学的研究を重ねてきている(T. Kawato ら, *Chem. Lett.*, 1231-1232 (1999))、その後、日本化学会年会、第 16, 17, 18 回基礎有機化学連合討論会などで発表)。有機配位子単体ではイオンを認識することはできないが、Pd(II)錯体にするると側鎖間に空間ができ、置換基としてポリエーテル基を用いた場合にはカチオンを認識し捕捉することができることを見出している。

2. 研究の目的

一般に電荷分離状態を化学反応に活用するためには、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必要がある。そのためには光受容金属錯体の周囲に励起電子を受容する物質を存在させる分子設計が重要となる。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。

現在当研究室で開発している分子システムは、錯形成に伴って近接する置換基間に分子種を包接することが可能である。そこで、これまでは分子認識場の事前組織化のトリガーに用いてきた錯形成反応に光捕集機能を付与させることができれば、認識場に取り込まれた分子(基質)に効果的に励起電子を移動させることが可能となる。ヘテロ六員環化

合物であるピリジンやピラジン誘導体の金属錯体を活用して超分子構造体を構築し、その金属錯体部を光受容アンテナ、あらかじめ導入していた置換基により確保される特異な空間を化学反応場として利用する光機能性超分子システム開拓を我々は目指している。

これらの研究の推進により、より高効率な光反応システムおよび情報伝達システム構築の指針が得られると予想でき、本研究課題はナノサイエンスからナノテクノロジーへの橋渡しとなり、さらに応用研究へと発展していくことを期待して本研究は行われた。

3. 研究の方法

本研究は、(1)適切な置換基を導入したピラジンなどの含窒素配位子の合成、(2)置換基の作用により確保された反応場の性質評価、(3)金属錯体形成による有機-無機ハイブリッド構造体の構築、(4)超分子体の構造決定、(5)超分子体の物性評価および反応への応用の五つの部分からなるが、(1)と(2)は、それぞれ独立して研究を進めることができる。

(1)ピラジン配位子の合成: ピラジン環の 2, 6-位と 3, 5-位に異なる置換基を導入すれば、2つの窒素原子は非対称化され、異なる配位環境の構築が可能となる。さらに、2, 6-位に分子認識能を有する官能基を導入すれば、1-位の窒素原子の近傍でゲストを捕捉する一方、4-位の窒素原子は他の金属イオンに配位させることが可能になる。また、2, 6-位に分子認識能を有する官能基を導入したピラジン配位子は、一次元ポリマー型の機能性金属錯体の合成に有効である。これらのピラジン誘導体の合成は、塩基性条件下でのアセタール化反応を開発して行った。

(2)電子受容性ゲストとしてC60などが考えられるが、そのための置換基としてポルフィリンなどの活用に注目した。2, 3, 5, 6-テトラキス(クロロメチル)ピラジンを出発原料として用い、2, 6-位にアセタール基を持つピラジン誘導体を合成して、そのアセタール部をポルフィリン環に変換する。得られたピラジン配位子とC60との相互作用についてNMR滴定実験などによりその会合定数を明らかにする。

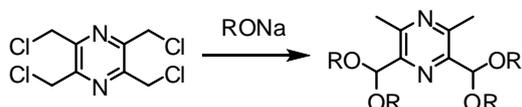
(3)配位子として合成したピラジン類の金属錯体形成および超分子構造体の形成については、ピリジン誘導体-パラジウム(II)錯体の研究が当研究室において実施されてきたものであるため、これを発展させ、パラジウム錯体およびルテニウム錯体の合成を行う。

(4)超分子体の構造決定: NMR および ESI-MS を駆使するとともに、単結晶形成も検討し、X線結晶構造解析法により超分子体の構造を確定する。

(5) 物性評価については、電荷シフト反応の直接的な解明のためにレーザーを光源とした時間分解測定を行う。また、パルスレーザーを用いた過渡吸収分光法を用いて、光誘起諸過程の評価を行う。これらの測定実験に関しては一部外部委託する。

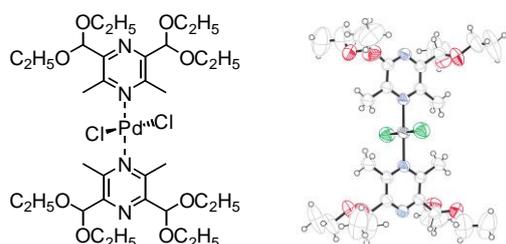
4. 研究成果

当研究室で見出された、2,3,5,6-テトラキス(クロロメチル)ピラジンの非対称化反応について詳細に調べ、3,5-ジメチル-2,6-ジアセタール誘導体の合成法を確立した。こうして比較的容易に合成可能となった新規ピラジン誘導体の2,6位のアセタール部分を官能基変換して、フラーレンを認識する超分子体の合成に着手することができた。まず、酸触媒によるアセタール交換法を開発し、ベンジルアルコールや3,5-ジベンジルオキシベンジルアルコールなどのアセタールへと変換した。

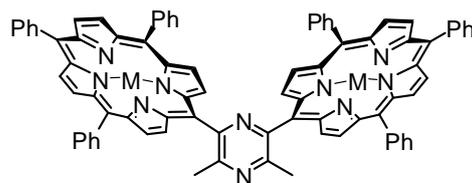


フラーレンとの分子認識能について、H-NMR法や蛍光分光法を利用して検討したが、相互作用はほとんど観測されなかった。そこで、フラーレンとの相互作用が報告されているポルフィリン環の導入を検討した。ジピロメタン誘導体を経由する段階的な合成によってピラジンの2,6位にポルフィリン環を有する化合物を得た。そしてフラーレンとの相互作用について検討したところ、C60に対して大きな分子認識が観測された。

一方、合成したピラジン誘導体の金属イオンとの錯体化についても検討し、ジエチルアセタール誘導体についてはパラジウム錯体の合成とX線構造解析に成功した。



捕捉したフラーレンに金属イオンを非共有結合的に結合させるために、まずピラジン誘導体の金属錯体化を検討し、パラジウム(II)錯体の合成に成功した。この錯体はC70をより効果的に捕捉することを見出すことはできたが、光電子移動は観測されなかった。



1a : M = 2H
1b : M = Zn(II)

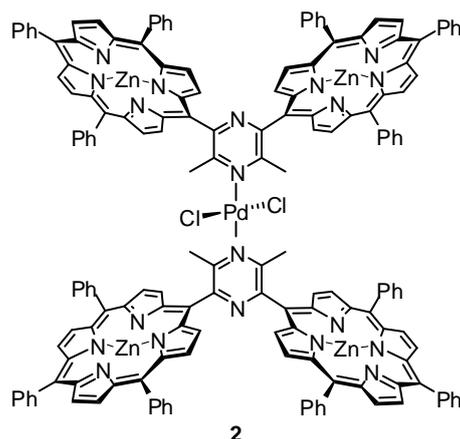


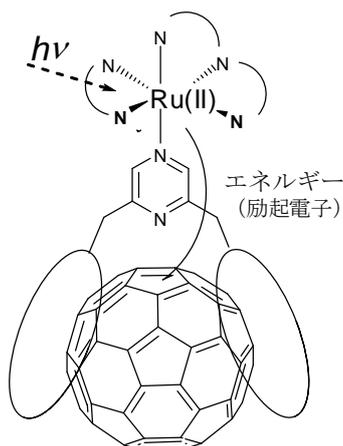
表. ピラジン誘導体 1, 2 のフラーレンとの会合定数¹⁾

	C ₆₀	C ₇₀
1a	830 ± 50	4800 ± 1300
1b	550 ± 180	3400 ± 800
2 ²⁾	2100 ± 200	8400 ± 900

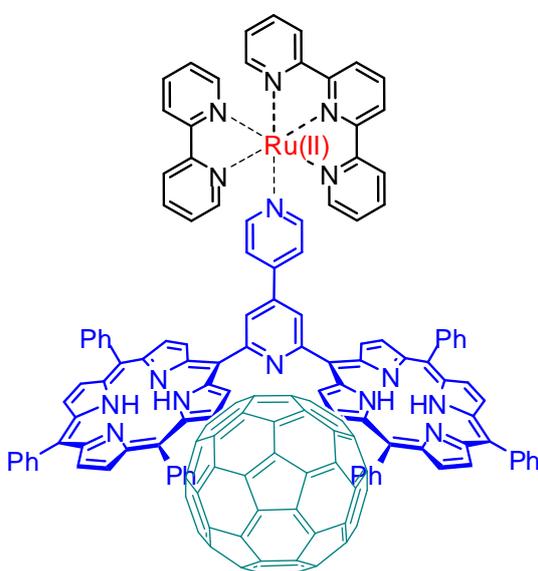
1) トルエン中、NMR滴定によって求めた。

2) 錯体2は1:2の捕捉ができ、1つ目の捕捉の会合定数と2つ目の会合定数を同じと仮定している。

そこで、光励起電子の発生が期待されるルテニウム錯体の合成を検討した。しかし、立体障害のため合成が困難であったので、錯体化における立体障害の軽減を目的としてピラジンを4,4'-ビピリジンに置き換えたものの合成に取り組んだ。その結果、得られたビピリジン誘導体はルテニウム金属錯体へ変換することができ、ESI-MSスペクトル測定により、C60とルテニウム金属イオンが非共有結合的に4,4'-ビピリジンを介して結合した超分子構造体と考えられる分子イオンピークが観測された。このようにして目的の超分子構造体の構築に成功した。



フラーレン包接金属錯体



これらの研究成果は今後の光電子移動システム開発の研究推進に大変有益な情報をもたらすものと期待されている。

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 3 件)

① Yusaku Eda; Kennosuke Itoh; Yoshio N. Ito; Mamoru Fujitsuka; Tetsuro Majima; Toshio Kawato, Synthesis and properties of fullerene (C70) complexes of 2,6-bis-(porphyrin)-substituted pyrazine derivatives bound to a Pd(II) ion, *Supramolecular Chemistry*, Vol. 22, 2010, pp. 517-523. 査読有

② Yusaku Eda; Yoshio N. Ito; Toshio Kawato, 2,6-Bis(porphyrin)-substituted pyrazine: a new class of supramolecular synthon binding to a transition-metal ion and fullerene (C60), *Tetrahedron*, **65**, 2009, pp. 282-288. 査読有

③ Yusaku Eda; Yuta Odazaki, Akira Mizutani, Yoshio N. Ito; Toshio Kawato, Synthesis of pyrazine acetals by the biased reaction of symmetric 2,5-bis(chloromethyl) or 2,3,5,6-tetrakis(chloromethyl) substituents on pyrazine ring with sodium alkoxides, *Tetrahedron Letters*, **49**, 2008, pp. 2519-2522. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

① 松原 真、江田優作、伊藤謙之介、伊藤芳雄、川東利男、ポルフィリン環を 2,6 位に有する複素芳香族化合物の合成と物性、第 47 回化学関連支部合同九州大会、2010 年 7 月 10 日、北九州市北九州国際会議場

② 江田優作、伊藤謙之介、伊藤芳雄、藤塚守、真嶋哲朗、川東利男、ポルフィリン環を 2,6 位に有するピラジン誘導体の Pd(II) 錯体の合成とフラーレン分子の包接挙動、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、東大阪市、近畿大学

[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

川東 利男 (KAWATO TOSHIO)

九州大学・大学院理学研究院・名誉教授
研究者番号: 40038477

(2) 研究分担者

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

伊藤 謙之介 (ITO KENNOSUKE)

九州大学・高等教育開発推進センター・
助教 (現在信州大学・工学部・助教)

研究者番号: 40467874