

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350020

研究課題名（和文） N-混乱コロールの合成と金属錯化に関する研究

研究課題名（英文） Synthesis and Metal Coordination of N-Confused Corrole

研究代表者

古田 弘幸（FURUTA HIROYUKI）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：40244157

研究成果の概要（和文）：

N-混乱テトラピロール（ピラン）の酸化的環化反応を用い、3種類のN-混乱コロールの合成、及び単結晶X線構造解析に成功した。コロール環を構成する混乱ピロールの位置の違いが、光学特性やアニオン認識を始めとする種々のコロール分子の特性に影響を及ぼすことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Three types of N-confused corrole isomers (NCC) were synthesized using oxidative cyclization of confused tetrapyrrole (bilanes), and the structures of these isomers were revealed by single-crystal X-ray crystallography. The position of the confused pyrrole ring in the NCC has a pronounced effect on optical and anion binding properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2011年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2012年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：ポルフィリン、N-混乱ポルフィリン、コロール

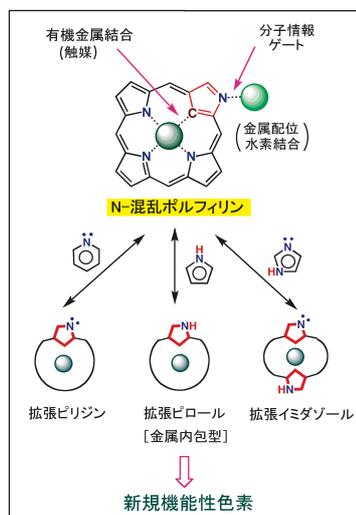
1. 研究開始当初の背景

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・電子機能性材料を指向した研究が盛んに行われるようになり、より有望な機能性を発揮する π 電子共役系を持つ有機分子の出現に期待が集まっている。中でも、ポルフィリン化合物は安定性が高く、種々の誘導体を簡便に合成できることから、基本物性のみならず、その

応用展開にも大きな関心が持たれている。しかし、ポルフィリン類縁体（ポルフィリノイド）と称される、ポルフィリンと類似の骨格を持つ一連の化合物群（ポルフィリン異性体、ヘテロポルフィリン、コロール、環拡張ポルフィリンなど）は、合成の煩雑さ、収率の低さ等から、ポルフィリンと比較して、これまで殆ど研究されてこなかった。最近になり、簡便な合成法が相次いで見つかると、従来のポ

ルフィリンの性能を凌駕する、あるいは、従来のポルフィリンには見られないような全く新しい未知の「機能」に対する期待が高まりつつある。

そのような流れの中、我々は、ポルフィリン異性体である **N-混乱ポルフィリン** 類が有望な新規機能性物質になることを種々の研究を通じ明らかにしてきた。**N-混乱ポルフィリン**の特徴は、通常ポルフィリンが円環した π 電子雲内に金属を取り込んだ、いわば閉じた π 空間を形成するのに対して、**N-混乱ポルフィリン**は環外周部に配置した窒素原子を介して外部と情報伝達を行う事が可能な、言わば、外部に対して開いた、金属内包型の、「拡張ピリジン」、「拡張ピロール」、「拡張イミダゾール」の性質をもつ、特異な π 空間を形成しうる分子である点にある。金属配位による酸塩基特性のチューニング、有機金属の特性を持つ近赤外色素など、通常ポルフィリンとは全く異なる独自の化学が存在していることを明らかにしてきた。しかしながら、他の混乱ポルフィリノイドの研究は始まったばかりであり、特にポルフィリンについてよく研究されている環縮小型コロールについては、これまで全く手つかずの状態であった。そこで「コロール」を主たる標的とし、「**混乱コロール化学**」の構築を目指して研究に着手した。



2. 研究の目的

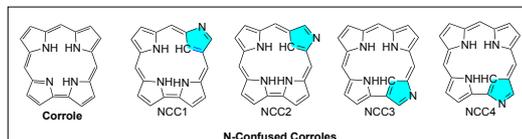
「コロール化学」に対比する「**混乱コロール化学**」の構築を通じ、混乱コロールを基体とする**新規機能性分子**の創製を目指す。

3. 研究の方法

(1) N-混乱コロールの合成法の確立

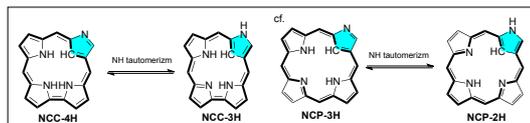
ポルフィリンの場合は、1種の**N-混乱ポルフィリン**しか与えないが、コロールは分子の対

称性が低いため、混乱ピロールの位置や配向に応じて4種の**N-混乱コロール異性体**が存在する。これらを混乱ピロールの位置の異なる鎖状のテトラピロールを調製した後、鑄型環化法を用いて合成する。電子状態を含めた諸特性を比較検討し、混乱位置と物性との対応関係を明らかにする。



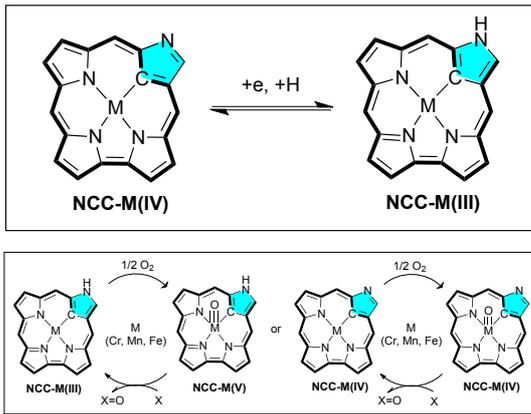
(2) NH-互変異性化の解明

N-混乱コロールは、通常ポルフィリンとは異なり、環外周部窒素を巻き込んだ、NH互変異性化反応を行い、タイプの異なるNH互変異性体(3H型、4H型)を生成する可能性である。**N-混乱ポルフィリン**の場合には、2種の安定なNH互変異性体(2H型、3H型)が存在した。この環内外を行き来するNH互変異性は、3に述べる金属錯化の際の金属の価数に関係する、混乱ポルフィリノイドに付随する必要な特性の一つである。吸収・発光スペクトル、NMR、計算化学などからの結果を総合的に解釈して、互変異性化機構の解明を行う。



(3) N-混乱コロール金属錯体の合成と触媒反応

通常コロールは分子内に3個の水素を有しているため3価の金属イオンと中性錯体を作り、ポルフィリンでは達成できない高酸化状態の金属を安定化することができる。この特性を利用して、現在、種々の金属錯体が合成され、触媒反応への応用が精力的に行われている。**N-混乱コロール**ではさらに環内部炭素の存在により金属原子への電子供与性が増強され、高酸化状態の一層の安定化が期待できる。また、4価配位子として機能した場合、更なる金属高酸化数状態の安定化が期待でき、**Fe(IV)**や**Mn(V)**などの錯体ができれば、従来に無い酸化触媒となる可能性がある。本研究では、第3、第4周期遷移金属元素を中心に安定錯体が形成されるか、形成された場合、その金属価数はどうなっているか、混乱ピロール位置が錯体の電子状態に及ぼす効果などについて系統的知見を得る。また、得られた金属錯体についてはその反応性を検討し、通常型コロール錯体との比較を通し、新規触媒の開発に向けての知見を得る。

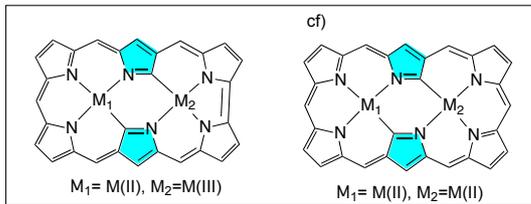


(4) N-混乱コロールおよび金属錯体の光化学

コロールも光電子移動や光増感反応など、ポルフィリンと同様、色素として光化学挙動が注目されている。合成されたフリーベースおよび金属錯体に関する蛍光、燐光のスペクトル、及び寿命測定を行い、通常型コロールとの比較検討しながら、励起状態の知見を得る

(5) 混乱型環拡張型コロール（ヘキサコロール）の合成と金属錯化

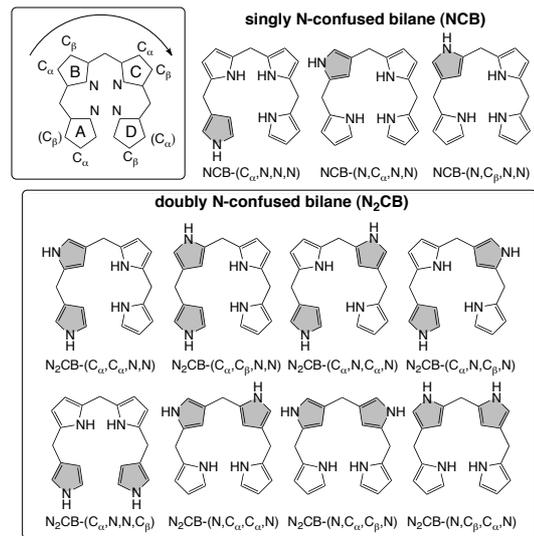
N-混乱サフィリンや二重 N-混乱ヘキサフィリンで明らかになったように、混乱ピロールは環拡張により反転構造を取りやすくなる。二重 N-混乱ヘキサコロールでは、環空孔内に価数の異なる 2 種の金属イオン (M(II), M(III)) を配位することが期待できる。配位子の合成及び金属錯化を行い、電荷の分布状態に関する知見を得る。



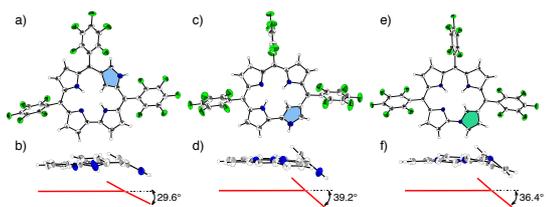
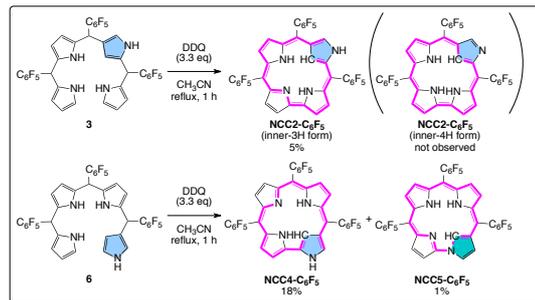
4. 研究成果

(1) N-混乱コロールの合成法の確立

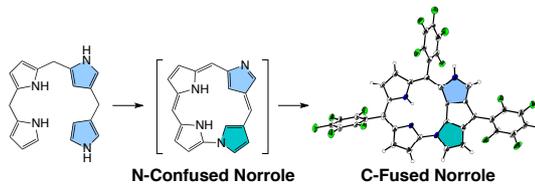
任意の位置に混乱ピロールを配置した N-混乱コロールを合成するためには、混乱ピロールを組み込んだ四量体（ビラン）を合成し、この混乱テトラピロールから酸化的カップリング反応により、末端ピロールの α 位同士を連結させる方法が有効であると考えられる。そこで、二重混乱タイも含め、各種の混乱テトラピロールを合成した。



一重混乱体の酸化的環化反応を行い、3 種の N-混乱コロールの合成に成功した。この内の一つはピロール環 N が反応したネオ混乱体である、N-連結コロール（ノロール）と判明した。得られた N-混乱コロールは X 線構造解析の結果、混乱ピロール環が 30 度ほど傾いていることが明らかとなった。



また、二重混乱ビラン体からはノロールフェーズ体が得られたことも判明した。



(2) NH-互変異性化の解明

吸収スペクトル、 ^1H NMR の解析から、N-混乱コロールは、内部 3 H 型の NH 互変異性体構造が安定形であることが明らかとなった。こ

これは計算化学の結果とも一致する。また、外周部に存在するNH基がアニオン-パイ相互作用により塩化物イオンを強く補足する能力があることが判明した。

(3) N-混乱コロール金属錯体の合成と触媒反応

得られた3種のN-混乱コロールに対し、銅錯化を試みた所、いずれも安定な銅3価錯体を与えた。現在、錯体構造の詳細を明らかにするために、単結晶化を試みているところである。また、この合成の際に内部炭素同志で連結した二量体も得られ、N-混乱コロールの特有の反応性であることが明らかとなった。

(4) N-混乱コロールおよび金属錯体の光化学

N-混乱コロールの光物性を検討したところ、混乱環の導入により、大きな電子状態の変化が引き起こされていることが判明した。中でも、ノロール (NCC5) は大きな蛍光量子収率を有しており、発光材料として有望であることが判明した。

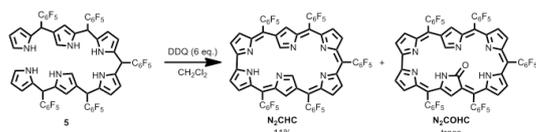
Table 1. Optical properties of NCCs in CH₂Cl₂.

NCC	λ_{abs} ^[a] (nm)	Δ_{HL} ^[b] (eV)	λ_{em} ^[c] (nm)	Φ_{em} ^[d]	Stokes shift (cm ⁻¹)	λ_{abs} ^[e] (nm)
COR	634 ^[f]	2.53	643	0.070	221	622
NCC2	764	1.85	812	0.010	774	792
NCC4	662	2.14	732	0.014	1445	782
NCC5	659 ^[f]	2.23	705	0.057	990	735

^[a] The lowest energy absorption maxima. ^[b] Theoretical HOMO-LUMO gaps. ^[c] The wavelength of emission maxima. Excited at the Soret-like band. ^[d] Absolute quantum yields. ^[e] The values for mono-protonated NCCs with CF₃CO₂H. ^[f] Shoulder.

(5) 混乱型環拡張型コロール (ヘキサコロール) の合成と金属錯化

二重 N-混乱ヘキサピランの酸化的環化反応から、二重 N-混乱ヘキサコロールを合成した。銅、パラジウム二核錯体の合成にも成功した。現在、電子分布状態について磁化率、ESR測定を交えて検討を行なっているところである。



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 10 件)

- ① Togano, M.; Kawabe, Y.; Uno, H.; Furuta, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8753–8756. 査読有
- ② Fasciotti, M.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Iglesias, B. A.; de Sá, G. F.; Daroda, R. J.; Togano, M.; Furuta, H.; Araki, K.; Eberlin, M. N. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8396–8402. 査読有
- ③ Togano, M.; Gokulnath, S.; Kawabe, Y.; Furuta, H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4380–4391. 査読有
- ④ Togano, M.; Kawabe, Y.; Furuta, H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7618–7622. 査読有
- ⑤ Fujino, K.; Hirata, Y.; Kawabe, Y.; Morimoto, T.; Srinivasan, A.; Togano, M.; Miseski, Y.; Kudo, A.; Furuta, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6855–6859. 査読有
他 5 件

[学会発表] (計 20 件)

- ① 野田克哉・戸叶基樹・古田弘幸、「N-混乱コロール銅(III)錯体の合成及び物性」、日本化学会第93春季年会、2013. 3. 24 (草津)
- ② 野田克哉・戸叶基樹・古田弘幸、「N-混乱コロール銅(III)錯体の合成及び反応性」、第23回基礎有機化学討論会、2012. 9. 20 (京都)
- ③ 野田克哉・戸叶基樹・古田弘幸、「N-混乱コロール銅(III)錯体の合成及び二量化錯体の物性」、第49回化学関連支部合同大会、2012. 6. 30 (北九州)
他 17 件

[図書] (計 1 件)

- ① Togano, M.; Furuta, H. *Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guilard, R., Eds.; World Scientific: New Jersey, **2010**; Vol. 2, Chapter 10, pp. 295–367.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古田 弘幸 (FURUTA HIROYUKI)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：40244157

(2) 研究分担者

戸叶 基樹 (TOGANOH MOTOKI)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：80372754

(3) 連携研究者

()

研究者番号：