

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24年 5月 28日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655044

研究課題名（和文） カルベン型配位子能をもつ N-混乱ポルフィリノイドの合成と応用

研究課題名（英文） Synthesis and application of carbonic N-confused porphyrinoid

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）：

カルベン配位子の前駆体となる、4種類のN-メチルN-混乱ポルフィリンを合成し、互変異性体を固定化した。各種の分光手法により、互変異性体の電子構造がアルキル化位置で大きく異なることを見出した。また、Re試薬と反応させたところ、C-H活性化が同時に進行し、錯化により、カルベン錯体が生成すること、及び、レニウム錯体が環外周部のパイ共役系を延展する反応を引き起こすことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Four isomers of N-methylated N-confused porphyrin were synthesized as precursors of N-heterocyclic carbene ligand, each of which exhibited different electronic properties reflecting the corresponding tautomeric forms and gave carbene complexes by a treatment with Re reagents. Some carbene complexes show the pi-extension reaction with aromatic solvents.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	0	1,600,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	420,000	3,420,000

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：レニウム・N-混乱ポルフィリン

カルベン錯体・酸素移動反応・触媒

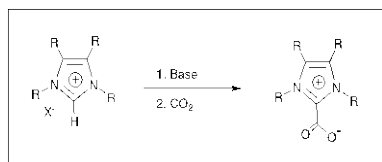
1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の主たる原因と考えられている温室効果ガスの削減は人類に突きつけられている喫緊の課題である。中でも、化石燃料の燃焼による大気中 CO₂ 量の増大は顕著であり、その削減は、低炭素社会の実現という言葉で表現されているように、世界各国の重

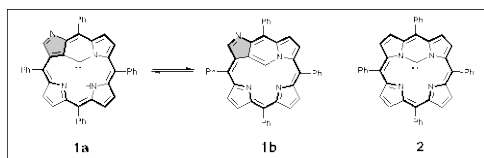
要な政策課題となりつつある。この問題に対して、火力発電所等ではモノエタノールアミンと反応させるなどの対策を取ってきたが、コスト面や反応生成物の処理等、問題点は多く、より効率的な CO₂ 除去技術の開発が求められている。近年、ガス吸着能で注目を集めている金属-有機フレームワーク (MOF) を

始めとする多孔質物質も CO₂ ガスに対しては効力を発揮しておらず、CO₂ に直接反応し固定化する触媒の開発が現在、一つの有効な手段になると考えられている。

最近、窒素複素環カルベン (NHCs) が CO₂ と反応し、イミダゾリウムカルボキシレートを形成し、その後、シランと反応させると、還元体であるメタノールが得られることが報告された (Riduan, S. N. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322)。強塩基の使用など、改善すべき点は多いが、この結果は、カルベンによる CO₂ 捕捉が容易であることを示しており、環境負荷の少ない方法でカルベンを発生することができれば、有望な CO₂ 削減技術になりうることを示唆している。安定カルベンの存在に関しては、すでに 1990 年代に Arduengo らにより、*N,N'*-アルキル二置換イミダゾール様骨格をもつ NHCs が報告されており、現在、それらの反応性について活発に研究が行われている (Marion, N. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988)。



当研究室では、ポルフィリン異性体 (*N*-混乱ポルフィリン: NCP) の発見を契機に、*N*-混乱ポルフィリノイドの研究を主に行ってきたが、以前より NCP カルベン金属錯体形成の可能性が計算化学から示唆されていたことから (Ghosh, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *34*, 1928)、NCP 誘導体のカルベン化学への展開に興味を抱いていた。極最近になり、環内炭素メチル化 NCP から誘導される Re 錯体がカルベン錯体であることを見いだした。メタルフリーのカルベンが安定に生成することが出来れば、CO₂ 捕捉の効率良い触媒に展開できると期待される。



2. 研究の目的

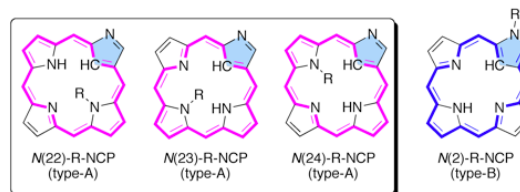
これまで報告例のないポルフィリン系カルベンの創製を行い、同時にその金属錯化により形成される新規カルベン錯体の触媒活性にも注目して研究を進める。本研究の遂行により、ポルフィリン化学、カルベン化学、有機金属化学の新展開が期待される。

3. 研究の方法

環内部をモノメチル化した*N*-混乱ポルフィリンおよび通常ポルフィリンとレニウム試薬を反応させ、[5.6.5] のフューズ骨格をもつ新規レニウムポルフィリンカルベン錯体を合成した後、X線構造解析、反応速度の解析によりカルベン性を評価する。また、メゾアリアル置換基の種類、反応条件を変えて、種々の誘導体を効率よく合成する方法を検討する。

4. 研究成果

カルベン配位子の前駆体となりうる、4 種類の *N*-メチル*N*-混乱ポルフィリンを合成し、互変異性体の電子構造がアルキル化位置で大きく異なることを見出した。*N*-アルキル化により、互変異性構造を固定化することが可能になり、各異性体の電子状態を詳細に検討することが可能になった。芳香族サーキットが完結するタイプ A では、不完全なタイプ B と比べ、強い芳香族性、狭い HOMO-LUMO ギャップ、長波長吸収が観測された。(下表)



■ Table 1. Properties of *N*-methyl-NCTPPs.^{a, b}

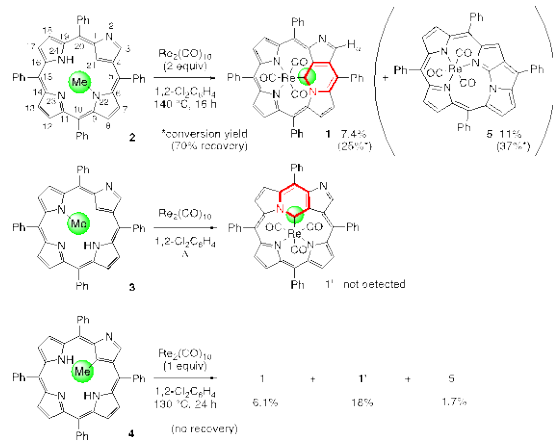
	M(22)-methyl-NCTPP ^{a, c}	M(23)-methyl-NCTPP ^{a, c}	M(24)-methyl-NCTPP ^{a, c}	M(2)-methyl-NCTPP ^{a, c}
Tautomer type ^a	A ^{a, c}	A ^{a, c}	A ^{a, c}	B ^{a, c}
Relative Energy (kcal/mol) ^{a, c}	3.78 ^{a, c}	10.54 ^{a, c}	2.57 ^{a, c}	0.00 ^{a, c}
Δδ _{CH-CH} (ppm) ^b	13.65 ^{a, c}	12.39 ^{a, c}	12.85 ^{a, c}	6.73 ^{a, c}
NICS (ppm) ^{a, c}	-11.40 ^{a, c}	-11.67 ^{a, c}	-10.91 ^{a, c}	-5.63 ^{a, c}
HOMA ₁₈ ^{a, c}	0.7905 ^{a, c}	0.7830 ^{a, c}	0.7751 ^{a, c}	0.7159 ^{a, c}
HOMO (eV) ^{a, c}	-4.99 ^{a, c}	-4.77 ^{a, c}	-4.99 ^{a, c}	-4.76 ^{a, c}
LUMO (eV) ^{a, c}	-2.75 ^{a, c}	-2.42 ^{a, c}	-2.73 ^{a, c}	-2.76 ^{a, c}
HOMO-LUMO gap (eV) ^{a, c}	2.24 ^{a, c}	2.35 ^{a, c}	2.26 ^{a, c}	2.00 ^{a, c}
TDDFT (nm) ^{a, c}	690 ^{a, c}	666 ^{a, c}	680 ^{a, c}	726 ^{a, c}
Absorption (nm) ^{a, c}	766 ^{a, c}	764 ^{a, c}	753 ^{a, c}	713 ^{a, c}
Emission (nm) ^{a, c}	786 ^{a, c}	836 ^{a, c}	780 ^{a, c}	752 ^{a, c}
Quantum yield (%) ^{a, c}	1.1 ^{a, c}	<0.1 ^{a, c}	1.5 ^{a, c}	2.5 ^{a, c}
Stokes shift (cm ⁻¹) ^{a, c}	332 ^{a, c}	1127 ^{a, c}	459 ^{a, c}	727 ^{a, c}

^aCalculated at the B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31G** level. ^bIn CDCl₃. ^cIn CH₂Cl₂. ^dAbsolute quantum yield.

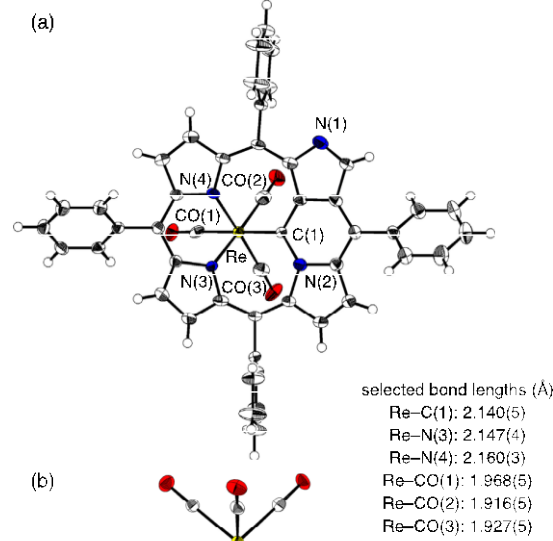
上記 *N*-アルキル体を、レニウム試薬と反応させたところ、C-H 活性化が同時に進行し、錯化により、カルベン錯体が生成することが明らかとなった。

まず、内部 *N*-メチル体とレニウム試薬を 1,2-ジクロロベンゼン中、140 度で反応させたところ、メチル基が隣接するピロール窒

素原子に架橋すると同時にレニウム金属に配位した錯体が生成した。(下スキーム)

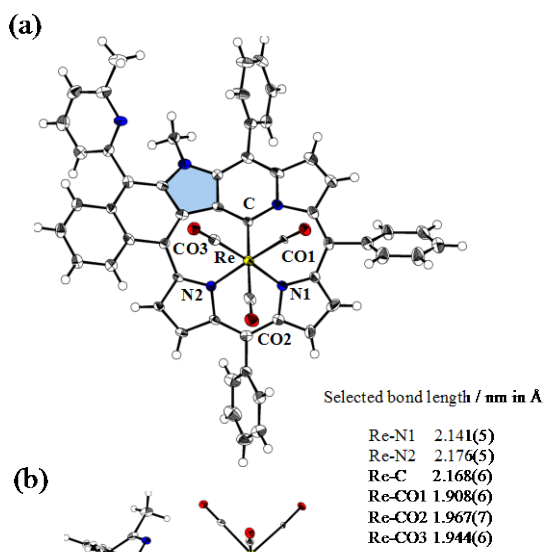
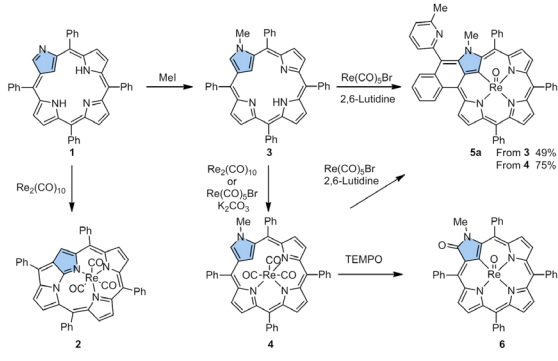


X線構造解析から、レニウム金属と内部炭素との結合距離を求めたところ(下図)、2.1405オングストロームの距離で結合していることが明らかとなり、これまで報告されているレニウムカルベン錯体の値とほぼ一致したことが、又その他のIR、 ^{13}C -NMRなどの分光データ、及び計算化学の結果から、カルベン錯体であることが明らかとなった。これは、環内部に金属を有するポルフィリンカルベン錯体の最初の例である。

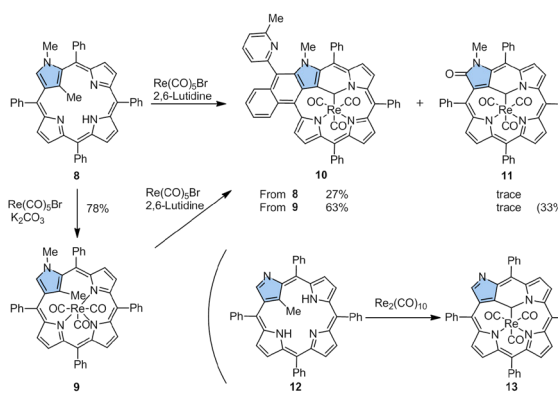


一方、外周部N-メチル化体を2,6-ルチジンを溶媒にレニウム試薬と反応させたところ、ピロール内部炭素に金属が配位したレニウム錯体が環外周部に溶媒分子を取り込む形でパイ共役系を伸展した化合物が得られた。(右上スキーム) 生成物は、2,6-ルチジンの一方のメチル基がアルキル化ピロールとメ

ゾフェニル基に架橋した[5.6.6]3環構造を有し、レニウムがオキソ配位を受けた5価であることが、X線構造解析(下図)より明らかとなった。



さらに、同条件下で、内外周部窒素をそれぞれメチル化したジメチル体とレニウム試薬と反応させたところ、外周部のパイ系が伸展したカルベン錯体を得られてきた。(下スキーム)



この外周部パイ系伸展反応には汎用性があり、オルト位にメチル基を有する含窒素ヘテロ芳香環であれば、37-93%の収率で反応が進行することが明らかとなった。又、外周部パイ系の伸展に伴い、HOMO-LUMOギャップが小さくなることが、吸収スペクトル測定、計算化学からも示され、有用な近赤外色素錯体として今後の活用が期待される。

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 9 件)

- ① "Rhenium complexes of peripherally pi-extended N-confused porphyrins"
Yamamoto, T.; Toganoh, M.; Mori, S.; Uno, H.; Furuta, H.
Chem. Sci. 査読有, **2012**,
DOI: 10.1039/C2SC20708G
- ② "Regulation of NH-Tautomerism in N-Confused Porphyrin by N-Alkylation"
Toganoh, M.; Yamamoto, T.; Hihara, T.; Akimaru, H.; Furuta, H.
Org. Biomol. Chem. 査読有, **2012**, *10*,
4367-4374.
- ③ "N-Heterocyclic Carbene Embedded in an N-Confused Porphyrin Framework"
Toganoh, M.; Hihara, T.; Furuta, H.
Inorg. Chem. 査読有, **2010**, *49*,
8182-8184.

[学会発表] (計 35 件)

- ① N-Confused Hexaphyrins: Versatile NIR Ligands for Bis-Metal Coordination
Hiroyuki Furuta
International Symposium on Electronic/Optic Functional Molecules (ISEOFM)
11-13 March, 2012, Shanghai
- ② N-Confused Hexaphyrins: Versatile NIR Ligands for Bis-Metal Coordination
Hiroyuki Furuta
RSC Macrocyclic and Supramolecular Chemistry Meeting (MASC-11)
19-20 December, 2011, Bath

[その他]

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~furutalab/>

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

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：