

## 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31日現在

機関番号：32661

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750060

研究課題名（和文）安定化されたポルフィリン酸化体の合成と錯体化学

研究課題名（英文）Synthesis and Coordination Chemistry of Stabilized Oxidation Forms of Porphyrin

研究代表者

松川 史郎（MATSUKAWA SHIRO）

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：90448259

研究成果の概要（和文）： $\beta$ -オクタイソブチル-*meso*-テトラフェニルポルフィリンを用いて、リン(V)、アンチモン(V)、及び金(III)錯体の合成に成功した。また、高度に歪んだドデカ置換ポルフィリンの新規な誘導体を合成したところ、テトラチエニル誘導体がテトラフェニル誘導体よりも歪みが大きいことがわかった。また、これらの2電子酸化体の合成を検討した。その結果、紫外可視吸収スペクトルの測定から、2電子酸化体の生成を示す結果を得た。

研究成果の概要（英文）：Phosphorus(V), antimony(V) and gold(III) complexes of  $\beta$ -octaisobutyl-*meso*-tetraphenylporphyrin were successfully synthesized. Novel analogues of dodecasubstituted porphyrin were prepared. We found that the tetrathienyl derivative was more distorted than the tetraphenyl derivatives. We then examined a 2-electron oxidation reaction of our novel derivatives. The UV-vis measurements indicated that the formation of the oxidized forms.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：錯体化学・酸化還元反応・典型元素・遷移金属

## 1. 研究開始当初の背景

$\beta$ -オクタアルキル-*meso*-テトラフェニルポルフィリンは高度に歪んだ骨格を持っており、これを用いてポルフィリンの2電子酸化体を初めて単離することに成功した。これらの酸化体は、その基本的な物性のみならず、錯体化学における新しい配位子としても期待されるものであった。しかし、これらの酸化体は固体状態では安定であったが、溶液（特に極性溶媒）中では徐々に分解すること

がわかった。このような経緯から、酸化ポルフィリンの化学に関する深い知見を得るために、より安定な酸化ポルフィリンが求められている状況であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、 $\beta$ -オクタアルキル-*meso*-テトラフェニルポルフィリンを配位子とする典型元素および遷移金属化合物の合成を検討し、これらの配位子としての性質を明らかに

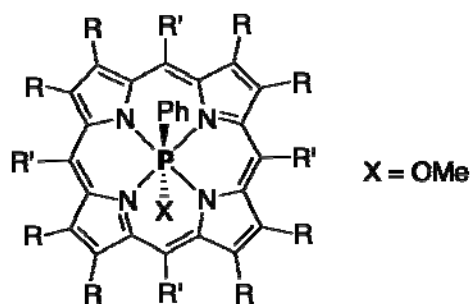
することを目的とした。次に、安定な 2 電子酸化ポルフィリンを合成するための方法論として、周辺置換基の立体的な嵩高さに加えて電子的な安定化を目的として検討を行った。

### 3. 研究の方法

$\beta$ -オクタアルキル-*meso*-テトラフェニルポルフィリンを配位子として、リン(V)やアンチモン(V)などの典型元素化合物、および金(III)などの遷移金属化合物の合成を行った。また、 $16\pi$ 酸化体を安定化するために、電子供与的な置換基を導入した新規なポルフィリンの合成を検討した。電子供与的な置換基として、*meso* 位にチエニル基を導入した誘導体、および  $\beta$  位にアルコキシ基を導入した誘導体を合成し、それらの 2 電子酸化反応を検討した。

### 4. 研究成果

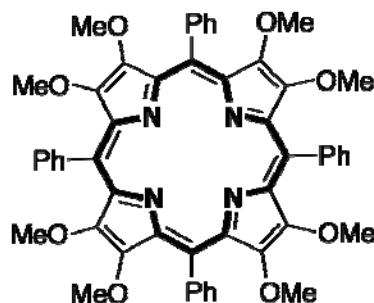
$\beta$ -オクタアルキル-*meso*-テトラフェニルポルフィリンを配位子として、様々な典型元素および遷移金属化合物の合成を検討した。その結果、マグネシウム、アルミニウム、リン(V)、アンチモン(V)、コバルト(II)、ニッケル(II)および金(III)については合成に成功した。しかし、マグネシウムおよび金錯体はジクロロメタン溶媒中で徐々に分解していることがわかった。これらの錯体のうち、リン(V)のNMRにおいて、興味深い傾向があることがわかった。すなわち、ポルフィリンの歪みが大きくなるにつれ、 $^{31}\text{P}$  NMR の化学シフトが高磁場シフトした。この事実は、ポルフィリン骨格の歪みが大きくなると、空孔のサイズが小さくなり、結果としてリン-窒素結合長が短くなる、つまりリン原子がより電子豊富になっていることと対応している。



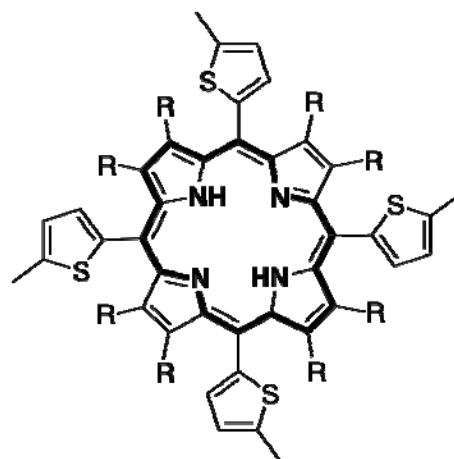
TPP (R = H, R' = Ph)  
 OEP (R = Et, R' = H)  
 OETPP (R = Et, R' = Ph)  
 OiBTTP (R = *i*Bu, R' = Ph)

次に、より安定な  $16\pi$ ポルフィリンを合成するために、既知物である  $\beta$ -オクタメトキシ-*meso*-テトラフェニルポルフィリンを 5 塩化アンチモンで酸化した。その結果、紫外可視スペクトルにおいて、Soret 帯のブルーシフ

ト (333 nm) が観測されたことから、 $16\pi$ ポルフィリンが生成していると考えられる。現時点では精製が充分でないため、NMR による芳香族性の議論には到っていない。現在は、更なる安定化を目指し、より嵩高いイソプロポキシ基 (OiPr) の導入を検討している。



$16\pi$ ポルフィリンを安定化する方法論として、*meso* 位にチエニル基を持つドデカ置換ポルフィリン、すなわち  $\beta$ -オクタエチル-*meso*-テトラ(5-メチル-2-チエニル)ポルフィリンおよび  $\beta$ -オクタイソブチル-*meso*-テトラ(5-メチル-2-チエニル)ポルフィリンの合成に成功した。このポルフィリンのニッケル(II)錯体を合成し、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、対応するテトラフェニル誘導体よりもポルフィリン骨格が歪んでいることがわかった (ORTPP-Ni, RMS = 0.780; OETThP-Ni, RMS = 0.817)。これらのチエニルポルフィリンの酸化反応を様々な酸化剤を用いて検討したが、ポルフィリンの窒素原子がプロトン化された状態が非常に安定であるため、現時点では成功していない。しかしながら、テトラチエニル誘導体がより歪みやすいことは、これらが  $16\pi$ 酸化体や  $20\pi$ 還元体の良い前駆体となり得ることを示している。



OETThPH<sub>2</sub> (R = Et)  
 OiBTThPH<sub>2</sub> (R = *i*Bu)

### 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 8 件)

① Synthesis, Characterization and Spectroscopic Analysis of Antiaromatic Benzofused Metalloporphyrin Species

Shun Sugawara, Yusuke Hirata, Satoshi Kojima, Yohsuke Yamamoto, Eigo Miyazaki, Kazuo Takimiya, Shiro Matsukawa, Daisuke Hashizume, John Mack, Nagao Kobayashi, Zhen Fu, Karl M. Kadish, Young Mo Sung, Kil Suk Kim, Dongho Kim

*Chem. Eur. J.* **2012**, 18(12), 3566-3581.

DOI: 10.1002/chem.201101846

査読 : あり

② Structure and Dynamic Behavior of Neutral Hexacoordinate Antimony Compounds with Intramolecular Coordination

Hideaki Yamamichi, Shiro Matsukawa, Satoshi Kojima, Kaori Ando, Yohsuke Yamamoto

*Heteroatom Chem.* **2011**, 22(3/4), 553-561.

DOI: 10.1002/hc.20721

査読 : あり

③ Crystallographic and NMR Studies on Species Intermediate Between Haloalkoxyphosphoranes and Alkoxyphosphonium Halides

Yohsuke Yamamoto, Kumiko Nakao, Takeshi Hashimoto, Shiro Matsukawa, Naoyuki Suzukawa, Satoshi Kojima, Kin-ya Akiba

*Heteroatom Chem.* **2011**, 22(3/4), 523-530.

DOI: 10.1002/hc.20717

査読 : あり

④ Stereomutation of a Diastereomeric Pair of 10-P-5 Hydroxyphosphoranes

Satoshi Kojima, Masaaki Nakamoto, Shiro Matsukawa, Kin-ya Akiba

*Heteroatom Chem.* **2011**, 22(3/4), 491-499.

DOI: 10.1002/hc.20712

査読 : あり

⑤ Efficient synthesis of tetradecafluoro-4-phenylheptan-4-ol by a Cannizzaro-type reaction and application of the alcohol as a bulky Martin ligand variant for a new anti-apicophilic phosphorane

Xin-Dong Jiang, Shiro Matsukawa, Ken-ichiro Kakuda, Yuta Fukuzaki, Wei-Li Zhao, Lin-Song Li, Huai-Bin Shen, Satoshi Kojima, Yohsuke Yamamoto

*Dalton Trans.* **2010**, 39(41), 9823-9829.

DOI: 10.1039/C0DT00539H

査読 : あり

⑥ Synthesis, Reactions, and Electronic Properties of 16  $\pi$ -electron Octaisobutyltetraphenylporphyrin (OiBTTP)

Yohsuke Yamamoto, Yusuke Hirata, Megumi Kodama, Torahiko Yamaguchi, Shiro Matsukawa,

Kin-ya Akiba, Daisuke Hashizume, Fujiko Iwasaki, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Ping Chen, Karl. M. Kadish, Nagao Kobayashi

*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(36), 12627-12638.

DOI: 10.1021/ja102817a

査読 : あり

⑦ Formation of Epoxides from Pentacoordinated Organoarsenic Compounds with a  $\beta$ -Hydroxyethyl Group

Xin-Dong Jiang, Shiro Matsukawa, Yuta Fukuzaki, Yohsuke Yamamoto

*New J. Chem.* **2010**, 34(8), 1623-1629.

DOI: 10.1039/C0NJ00035C

査読 : あり

⑧ Synthesis and Characterization of Monohaloalkoxyarsoranes Bearing a Novel Tridentate Ligand Occupying One Apical and Two Equatorial Sites

Hideaki Yamamichi, Shiro Matsukawa, Yohsuke Yamamoto

*Phosphorus, Sulfur and Silicon, and the Related Elements* **2010**, 185(5&6), 974-982.

DOI: 10.1080/10426501003772003

査読 : あり

〔学会発表〕 (計 14 件)

① アピカル-エクアトリアル-エクアトリアル型新規三座配位子の合成の検討

鈴木かおり・松川史郎・高橋正

日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶応義塾大学)、2012 年 3 月 27 日

②  $\beta$ -オクタインゾブチル-meso-テトラフェニルポルフィリン-リン (V) 錯体の合成

戸井永 允・松川史郎・高橋正

日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶応義塾大学)、2012 年 3 月 27 日

③  $\beta$ 位にアルコキシ基を持つドデカ置換ポルフィリンの 2 電子酸化体 (16  $\pi$ ) の合成の検討

川戸邦宏・松川史郎・高橋正

日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶応義塾大学)、2012 年 3 月 27 日

④ meso 位にチエニル基を導入した新規ドデカ置換ポルフィリンの合成と 16  $\pi$ 酸化体の合成検討

福井 新・松川史郎・高橋正

日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶応義塾大学)、2012 年 3 月 27 日

⑤ Attempts at synthesis of anti-apicophilic stiboranes using the rigid tridentate ligand

Shiro Matsukawa, Toshihiro Takeuchi, Hirokazu Nishikawa, Hideaki, Yamamichi, Masashi Takahashi, Yohsuke Yamamoto

2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu (Conventional Center), USA, December 16, 2010.

⑥  $^{121}\text{Sb}$  Mossbauer spectra of  
antimony(V)-porphyrin complexes  
Makoto Toinaga, Shiro Matsukawa, Masashi  
Takahashi

2010 International Chemical Congress of Pacific  
Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu  
(Conventional Center), USA, December 16,  
2010.

⑦ Structures and Properties of  $16\pi$   
Metalloporphyrins

Shun Sugawara, Yuusuke Hirata, Shiro  
Matsukawa, Daisuke Hashizume, Satoshi Kojima,  
Yohsuke Yamamoto

The 7th Nano Bio Info Chemistry Symposium  
Higashi-Hiroshima (Hiroshima Univ.), Japan,  
December 4, 2010.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松川 史郎 (MATSUKAWA SHIRO)

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：90448259

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし