

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510140

研究課題名(和文)ポルフィリンナノポア内での多核金属反応場の構築とその内部空間における触媒反応

研究課題名(英文)Construction of a multimetallic complex within a cyclic porphyrin nanoring

研究代表者

佐竹 彰治 (Satake, Akiharu)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：00277831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではビスクロロピリジル亜鉛ポルフィリンを原料に用いたホモカップリング反応によって金属配位子で連結されたポルフィリン環状三量体を一段階で合成することに成功した。得られた環状三量体は機能化されたクロマトグラフィーによって特異的に単離することができ、配位子部にパラジウム錯体を導入することによって1ナノメートルの空間内に互いに配位座を中心に向けた多核錯体を構築することに成功した。ポルフィリン部の亜鉛イオンを脱離後、酸化触媒として期待される鉄イオンを導入することにも成功し、今後有用な触媒反応に応用してゆくことが期待される。

研究成果の概要(英文)：One-step synthesis of a macrocyclic porphyrin trimer having three metal liands was achieved by coupling reaction of bis(chloropyridyl)porphyrinatozinc compounds. A target trimer was efficiently isolated by modified silica-gel column chromatography from a mixture including acyclic and cyclic porphyrin oligomers. Introduction of palladium complexes into a macrocyclic porphyrin trimer gave a trispalladium complex of the macrocyclic porphyrin trimer. Replacement of zinc ions on the porphyrin parts into ferric ions was also succeeded. Such multimetallic complex is expected as one of unique catalysts.

研究分野：超分子化学

キーワード：多核錯体 ポルフィリン マクロサイクル 大環状化合物

1. 研究開始当初の背景

生体酵素を模倣した環境調和型の有用な分子変換触媒の開発は学術的のみならず産業応用できれば人類に大きく貢献する技術である。そのような観点から近年ナノ空間に基質分子を捕捉し選択的な分子変換反応を行う反応場の開発が盛んに行われていた。一方、複数の金属錯体が協同的に作用する複核金属反応場も注目を集めており、同種・異種二核錯体の合成やそれらを用いたユニークな分子変換反応の開発が行われていた。しかしながら、上記の特徴を一体化した反応場、すなわちナノメートルサイズの空間に複数の金属錯体が協同的に作用するような反応場の例は存在しなかった。

2. 研究の目的

本研究ではそのような背景を踏まえ、1 ナノメートル程度のナノ空間の内部に活性な金属錯体、すなわち配位不飽和種を容易に発生させることのできる有機金属錯体をそれぞれ中心に向くように導入することにより、ナノ空間内で協同的に中心部に捕えた基質を分子変換するための複核金属錯体触媒を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

ビスクロロピリジル亜鉛ポルフィリンを原料に用いた低原子価ニッケル錯体によるホモカップリング反応によって金属配位子(2,2'-ピピリジン)で連結されたポルフィリン環状三量体を一段階で合成することを計画した。本合成法では目的の環状三量体の他に鎖状のポルフィリンオリゴマーや他の環状多量体も副生するが、種々の機能化されたクロマトグラフィーによる分離条件検討によって、目的の環状三量体を効率よく分離することを計画した。

目的の環状三量体が単離生成した後、リング内部に金属錯体を作用させリング内に活性な多核金属錯体を構築することを計画した。また、ポルフィリン部も四座窒素配位子として働くことが期待されるので脱亜鉛した後、酸化触媒として期待される鉄イオンを導入し本化合物が汎用性のある多核対面型金属錯体の配位子となることを実証することを計画した。

4. 研究成果

5,15-メソ位にエチル基またはメシチル基を有する10,20-ビスクロロピリジル亜鉛ポルフィリン誘導体を原料に用いたホモカップリング反応では溶媒としてTHFまたはDMFを適宜選択することによって、ホモカップリング反応を進行させる条件を決定した。本合

成法では目的の環状三量体が1段階で合成できると同時に他に鎖状および環状ポルフィリン多量体が相当量副生した。種々の機能化されたクロマトグラフィーによる分離条件検討の結果、シアノプロピル基やピレニル基で修飾されたシリカゲルを用いると目的の環状三量体のみが特異的に保持され、他の多量体はほとんど保持されないで溶出されることを見出した。この画期的な分離精製法の発見によって目的の環状三量体を効率よく単離する方法を確立することができた。

次にこの環状三量体にアリルパラジウム錯体を作用させたところ紫外可視吸収および蛍光スペクトルの変化が観測され、錯形成が行われていることが示唆された。環状三量体にアリルパラジウムを過剰量(9当量)作用させた錯体の¹H NMRを測定したところ、遊離のアリルパラジウム錯体に対して大きく高磁場シフトしたアリルパラジウム部の信号が観測された。これはポルフィリン環の環電流によって遮蔽されたために起こっている現象と考えられ、予測通りリングの内部にアリルパラジウム錯体が導入されていることが明らかとなった。エレクトロスプレー時間飛行型質量分析装置で分析すると元の環状三量にアリルパラジウムが3つ付加した3価の錯体の信号が得られたことから目的の錯体の合成を確認した。また、ポルフィリン部は四座窒素配位子としても働くことを確認するために、亜鉛イオンを酸性条件下に脱離後、3つの鉄イオンをポルフィリン部に導入することにも成功した。今後はこれらの多核錯体を用いた有用な触媒反応に応用してゆくことが期待される。

参考論文

D_{3h} Symmetric Porphyrin-Based Rigid Macrocyclic Ligands for Multicofacial Multinuclear Complexes in a One-Nanometer-Size Cavity, Yohei Ohkoda, Akane Asaishi, Tomoya Namiki, Tomoaki Hashimoto, Midori Yamada, Koichiro Shirai, Yuta Katagami, Tomoaki Sugaya, Makoto Tadokoro, and Akiharu Satake, *Chem. Eur. J. in press*.

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 2件)
Self-Assembled Dimerization of Bis(crown ether)-2,2'-bibenzimidazoles, Akiharu Satake, Kazuo Tanaka, Hiroki Asakura, Masahiro Okano, Tsutsumu Hashimoto, You Matsuura, Yusuke Inaba, Tetsuhisa Oda, Shun Hirota, Hiroyuki Koshino, *Bull. Chem. Soc. J.*, **2014**, 87, 88-97. DOI: 10.1246/bcsj.20130173. 査読有

Catalytic Cracking of Methyl tert-Butyl Ether to Isobutene over Brønsted and Lewis Acid Sites on Solid-state Molybdenum Sulfide Clusters with an Octahedral Metal Framework, Satoshi Kamiguchi, Yasunari Seki, Akiharu Satake, Kazu Okumura, Sayoko Nagashima, Teiji Chihara, *J. Clust. Sci.*, **2015**, *26*, 653-660. DOI 10.1007/s10876-014-0781-6. 査読有

〔学会発表〕(計 27 件)

水溶性環状亜鉛ポルフィリン三量体の水中における UV-vis 吸収スペクトル変化、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(千葉県船橋市)、白井 公一郎・浅石 茜・佐竹 彰治, 2015. 3. 29

ビス(クロロピリジル)ポルフィリンの還元的カップリング反応におけるポルフィリン中心金属イオンの影響、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(千葉県船橋市)、片上 勇太・大古田 耀平・佐竹 彰治, 2015. 3. 29

環状亜鉛ポルフィリン三量体とピリジン誘導体との相互作用、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(千葉県船橋市)、村岡 兼通・大古田 耀平・佐竹 彰治, 2015. 3. 27.

鎖状および環状ポルフィリン連鎖体を基盤とする高次構造体の構築、招待講演、第 24 回光反応・電子用材料研究会講座「次世代の電子材料開発 ~ 微細加工技術の最先端 ~」、東工大(東京都大田区)、佐竹 彰治, 2015.1. 29.

ポルフィリンナノリングの構築と超分子複合体の化学、招待講演、有機化学研究会(白鷺セミナー)、大阪府大(大阪府羽曳野市)、佐竹 彰治, 2014. 10. 3

高度に官能基化されたポルフィリン環状三量体の合成とその機能開拓、東京理科大学総合研究機構 分子連関相乗系研究部門夏季特別勉強会、東京理科大学研修所(静岡県東伊豆町)、佐竹 彰治, 2014. 8. 31.

Molecular Modules for Linear Multiporphyrin Arrays, 国際会議, 招待講演, 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines - ICPP8 (Turkey, Istanbul), Akiharu Satake, Tsunehiko Shima, 2014.6. 22.

シリカゲルを用いた環状ポルフィリン多量体の高効率的分離、第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、東工大(東京都大田区)、白井公一郎・浅石茜・佐竹 彰治, 2014. 5. 31.

低原子価ニッケル錯体を用いたビス(クロロピリジル)ポルフィリンの還元的ホモカップリング反応による環状三量体の合成と効率的な分取法、第 67 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、慶應義塾大(神奈川県横浜市)、大古田耀平・山田翠・橋本朋昭・

佐竹 彰治, 2014. 5. 17.

イミダゾールとピリジン部位を有する亜鉛ポルフィリンの自己組織化による一次元 J 会合連続体の構築、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大(愛知県名古屋市)、島 庸彦・佐竹 彰治, 2014. 3. 30.

ポルフィリン多量体を用いた分子連関相乗系の構築、招待講演、13-2 超分子研究会、東工大(東京都大田区)、佐竹 彰治, 2014. 1. 16.

超分子ポルフィリン多量体を用いた光捕集アンテナ系の構築、招待講演、錯体化学若手の会 関東支部勉強会、東京理科大(東京都新宿区)、佐竹 彰治, 2013. 12. 21.

人工光合成を指向した環状ポルフィリン多量体、東京理科大学 新技術説明会、JST 東京別館(東京都新宿区)、佐竹 彰治, 2013. 11. 15.

環状亜鉛ポルフィリン三量体のクロマトグラフィーにおける特異的溶出挙動の解明および包接型分子としての性質、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大(沖縄県那覇市)、浅石 茜・佐竹 彰治, 2013. 11. 3.

2,2'-ビピリジンで連結された環状亜鉛ポルフィリン三量体の合成条件の最適化、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大(沖縄県那覇市)、山田 翠・佐竹 彰治, 2013. 11. 2.

クラウンエーテルを有するビス(イミダゾリル)亜鉛ポルフィリンによる超分子組織化体の構造制御、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大(沖縄県那覇市)、宮崎 修平・佐竹 彰治, 2013. 11. 2

ピリジルピラゾール配位子を有する亜鉛ポルフィリン三量体の合成研究、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大(沖縄県那覇市)、金子 勝年・佐竹 彰治, 2013. 11. 2.

15 位に 2-(4-pyridinyl)ethynyl 基と 2-(4-pyridinyl)ethenyl 基がそれぞれ置換した 5-(1-イミダゾリル)亜鉛ポルフィリンの合成と性質、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大(沖縄県那覇市)、島 庸彦・佐竹 彰治, 2013. 11. 2.

高度に官能基化された環状ポルフィリン三量体の合成、第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、和歌山大(和歌山県和歌山市)、佐竹 彰治・並木智哉・橋本朋昭, 2013. 5. 25.

2,2'-ビピリジンで連結されたポルフィリン多量体の合成研究、第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、和歌山大(和歌山県和歌山市)、山田 翠・佐竹 彰治, 2013. 5. 25. 21. 環状ポルフィリン三量体のゲルろ過クロマトグラフィーにおける溶出挙動とゲスト分子との相互作用、第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、和歌山大(和歌山県和歌山市)、浅石茜・佐竹 彰治, 2013. 5. 25. 22. 光合成系に触発された分子連関相乗システムの開発研究、東京理科大総合研究機構 第 1 回 分子連関相乗系研究部門 キックオフミーティング、東京理科大(東京都新宿

区・東京理科大神楽坂)、佐竹 彰治, 2013. 4. 30.

23. 二つのキノンが共役した 2,2'-ピイミダゾールの合成、日本化学会第93春季年会、立命館大(滋賀県草津市)、石本 啓太・木下出・佐竹 彰治, 2013. 3. 24.

24. ビスアミド基で架橋されたクラウンエーテルを有するキノリン-2-ベンゾイミダゾール二量体の合成とアルカリ金属との相互作用、日本化学会第93春季年会、立命館大(滋賀県草津市)、田中 和夫・佐竹 彰治, 2013. 3. 24.

25. クラウンエーテルを有するイミダゾリルポルフィリンによる超分子ワイヤーの構築、日本化学会第93春季年会、立命館大(滋賀県草津市)、宮崎 修平・佐竹 彰治, 2013. 3. 23.

26. 外周に6つのカルボキシル基を有する2,2'-ピピリジル連結環状亜鉛ポルフィリン三量体の合成、日本化学会第93春季年会、立命館大(滋賀県草津市)、並木 智哉・佐竹 彰治, 2013. 3. 23.

27. Ni 錯体を用いたビス(2-クロロ-6-ピリジル)亜鉛ポルフィリンの還元的カップリングによるポルフィリン多量体の合成とニッケルイオンの影響、日本化学会第93春季年会、立命館大(滋賀県草津市)、橋本 朋昭・佐竹 彰治, 2013. 3. 23.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：環状ポルフィリン多量体及びその製造方法

発明者：佐竹 彰治

権利者：東京理科大学

種類：

番号：特願 2013-044561

出願年月日：2013年03月06日

国内外の別：国内

取得状況(計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/sata_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐竹 彰治 (SATAKE Akiharu)

東京理科大学理学部第二部化学科・准教授

研究者番号：00277831

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：