

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655034

研究課題名(和文) 環縮小ポルフィリノイドの創出と展開

研究課題名(英文) Creation and development of novel ring-contracted porphyrinoids

研究代表者

山田 容子 (Yamada, Hiroko)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：20372724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：[14]トリフィリン(2.1.1)(Trip)の白金2価錯体の合成に成功し、その安定性と酸化挙動について詳細に明らかにした。また $[Fe(CO)_2(Cp)]_2$ とTripを反応させるとCpとTripによるサンドイッチ構造が得られることが分かった。この鉄錯体はFe(II)とFe(III)の間で可逆な酸化還元挙動を示した。ホウ素錯体の合成にも成功した。

核置換トリフィリンである含硫黄トリフィリンの合成に成功し、その構造と反応性について詳細に検討した。高速分光法による励起状態ダイナミクスについて解明した。

研究成果の概要(英文)：Pt(II), Fe(II) and B complexes of [14]triphyrin(2.1.1) were prepared. The stability and oxidative properties of Pt(II) complex was investigated. (Trip)(Cp)Fe(II) sandwich-type complex was also prepared. The reversible redox properties of the complex was investigated. The boron complex was also prepared. Thiatriphyrin was also prepared. Because of the steric hindrance between lone pairs of nitrogens, it is too unstable to be isolated and highly reactive with nucleophiles at meso-position. The dynamics of the singlet excited state of triphyrin was also investigated.

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：トリフィリン 錯体 芳香族 ポルフィリノイド 励起状態

1. 研究開始当初の背景

トリフィリンは3つのピロールが *meso* 位の sp^2 炭素で結合された 14π 系環縮小型ポルフィリン類縁体の総称である。既報の [14]トリフィリン(1.1.1) (別称: Subporphyrin) はいずれも中央にホウ素原子を擁したお椀型であり、一つの例を除いて *meso* 位に置換基を有する (Osuka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**; Kobayashi et al., **2007**)。一方我々は、2008年改良 Lindsay 法によりメタルフリーの [14]トリフィリン(2.1.1)(TriP)の合成に成功した (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16478; Highlight in *Angew. Chem. Int. Ed.*)。メタルフリーのトリフィリンはサブピリポルフィリンを除いて初めての例である。さらに我々は分子内 McMurry Coupling により *meso* 位に置換基のない TriP の合成にも成功し (*Chem. Commun.* **2011**, *47*, 722; Hot article)、自由自在な置換基導入を可能にした。

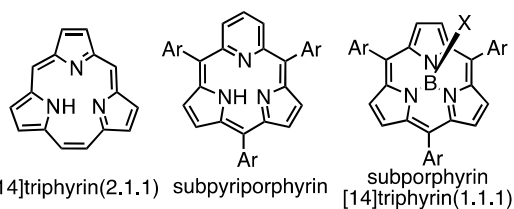


図1 トリフィリンの合成例

2. 研究の目的

本研究期間中は、合成化学、構造化学、分光化学的な観点から包括的に TriP に関する知見を深める事で、将来的に機能性材料として発展させるための可能性を探る。

- (1) 金属錯体の開発と構造解明: 1価または0価の環状三座配位子として機能する TriP の金属錯体ライブラリーを作成し、構造、分光学的特性を明らかにする。
- (2) 核置換トリフィリンの合成法の確立と物性評価: 中心の N の代わりに S などを含むコア修飾等、新規化合物の合成法を確立する。

- (3) 高速分光法による励起状態ダイナミクスの解明: 吸収、発光スペクトル及び高速分光法により TriP の励起状態ダイナミクスを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 金属錯体の開発と構造解明

これまでにオクタヘドラル構造が可能な Mn(I)や Ru(II)錯体の合成に成功した。本研究では、平面4配位をとる Pt(II)や、サンドイッチ構造が期待される Fe(II)の錯体、また B(III)錯体の合成を試み、その結晶構造と基礎物性を明らかにする。

(2) 核置換トリフィリンの合成法の確立と物性評価

ピロールの窒素原子を硫黄に置換した核置換トリフィリンの合成を行い、その結晶構造、分光特性、酸化還元特性、反応性を明らかにする。

(3) 高速分光法による励起状態ダイナミクスの解明

トリフィリンの蛍光特性は、メソ位の置換基やピロール部位の置換基により大きく影響される。メソアリアルトリフィリンとベンゼン縮環トリフィリンの蛍光スペクトル、蛍光寿命、蛍光量子収率を比較検討し、その物性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 金属錯体の開発と構造解明

TriP の白金錯体の合成に成功し、その酸化挙動について詳細に明らかにした。TriP を $PtCl_2$ と反応させると平面4配位の白金2価錯体が得られるが、容易に酸化されて酸化されてオクタヘドラル構造を取る白金4価錯体に変化することを明らかにした。また、大気下で結晶化させると、2つのピロール環が酸素原子で架橋された構造となることも明らかにした (*Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 1688-1690)。

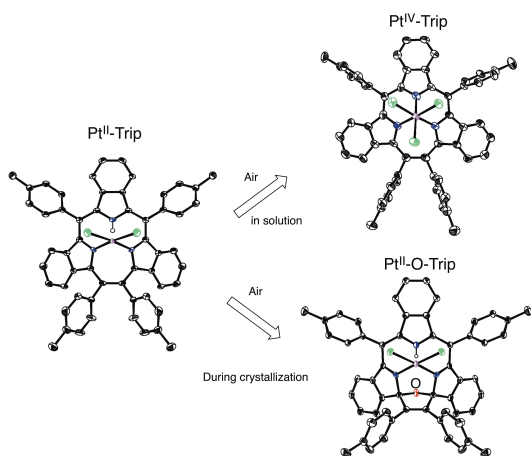


図2 Pt(II)錯体(左)とPt(IV)錯体(右上)及び結晶化の過程で得られた酸素架橋型錯体(右下)

一方 $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})]_2$ と反応させると、鉄イオンをトリフィリンと反応させると、CpとTripによるサンドイッチ構造が得られることが分かった。この鉄錯体はFe(II)とFe(III)の間で可逆な酸化還元挙動を示すことをサイクリックボルタムメトリーにより明らかにした。(Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 73606-7309)。

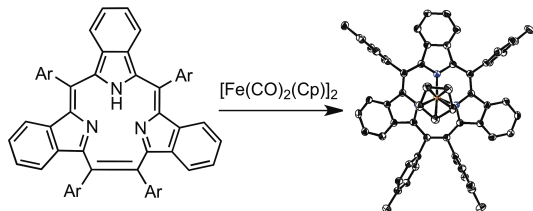


図3 Fe(II)Cp 錯体の合成とX線単結晶構造 Ar = $-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

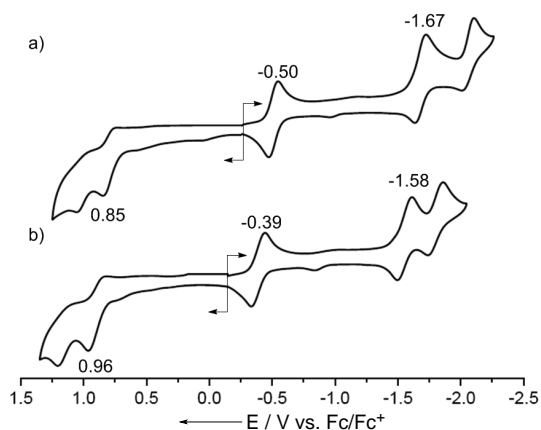


図4 Fe(II)Cp 錯体のサイクリックボルタムグラム Δ a) Ar = $-p\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, b) Ar = $-p\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$

またベンゾトリフィリンとアルキルトリフ

ィリンのホウ素錯体の合成にも成功した。軸配位子をにフェニル基を有するポウル型構造を示すが、サブポルフィリンで報告されているような顕著な発光特性は示さなかった(Chem. Commun., 2013, 49, 8955-8957)。

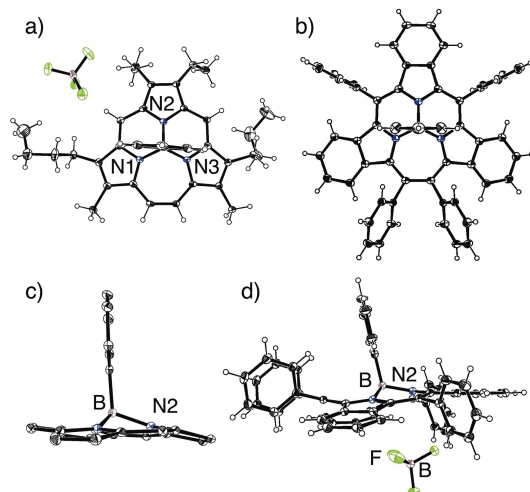


図2 a)c) アルキルトリフィリンと b)d)ベンゾトリフィリンのホウ素錯体のX線結晶構造

(2) 核置換トリフィリンの合成法の確立と物性評価

チアトリフィリンについても、独特の反応性を明らかにした。14 チアトリフィリンは硫黄原子が大きいことと、2つのピロール環の窒素の不对電子の立体障害により不安定であることがわかった。しかし環の柔軟性を利用して立体障害を回避することが可能であり、その結果、興味深い反応性を示した。すなわち極めて容易にメソ位の求電子付加反応が起こることを見いだした。また中性状態では14電子系をとることが難しいが、環内のピロールの窒素原子をプロトン化することで環内に水素結合が可能になり安定化することも明らかにした(Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 3360-3363)。これらの構造はX線結晶構造解析により確認された。

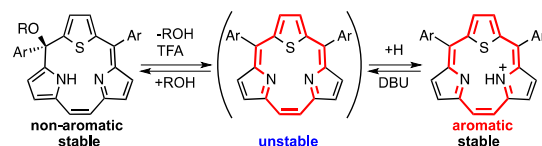


図6 チアトリフィリンの可逆反応

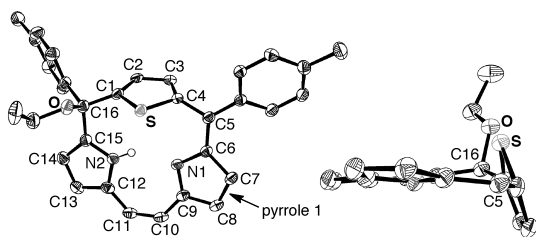


図 7 メソ位にエトキシ基が挿入されたチアトリフィリンの X 線結晶構造

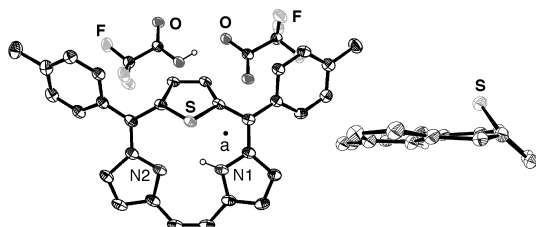


図 8 チアトリフィリンカチオンの X 線結晶構造

(3) 高速分光法による励起状態ダイナミクスの解明

神戸大学富永圭介教授との共同研究により、アルキル置換トリフィリンとベンゾトリフィリンの蛍光特性に関して、置換基効果と溶媒効果を詳細に検討した。ベンゾトリフィリンは溶媒の粘度に大きく影響され、パラフィンの様な高粘度な溶媒中では無輻射失活が抑えられ、蛍光強度が大きくなることが分かった(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, in press. DOI:10.1039/C4CP00301B)。

以上のようにトリフィリンは柔軟な構造を有する環状 1 価の 3 座配位子としてユニークな性質を持っていることが明らかとなり、非常に多様な金属イオンに対して配位能力があること、また、構造的あるいは電気化学的に不安定なときに、柔軟に構造や電子状態を変化させて対応することができるなど、興味深い性質を有することがわかった(*Heterocycles*, **2013**, 87, 1209-1240 (Review))。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

(1) Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy Study of Excited State Dynamics of Alkyl- and Benzo-Substituted Triptyrin(2.1.1), Y. Iima, D.

Kuzuhara, Z. Xue, S. Akimoto, H. Yamada, K. Tominaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, DOI:10.1039/C4CP00301B, 査読有。

(2) Synthesis and Characterization of [14]Triptyrin(2.1.1) and Its Metal Complexes, D. Kuzuhara, H. Yamada, *Heterocycles*, **2013**, 87, 1209-1240 (Review), 査読有。

(3) Synthesis and Properties of Boron Complexes of [14]Triptyrins(2.1.1), D. Kuzuhara, Z. Xue, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8955-8957, 査読有。

(4) η^5 -Cyclopentadienyl-Iron(II)-[14]Triptyrin(2.1.1) Sandwich Compounds: Synthesis, Characterization, and Stable Redox Interconversion, Z. Xue, D. Kuzuhara, S. Ikeda, Y. Sakakibara, K. Ohkubo, N. Aratani, T. Okujima, H. Uno, S. Fukuzumi, H. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 73606-7309, 査読有。

(5) Thiatriptyrin(2.1.1): A Core-Modified Contracted Porphyrin, D. Kuzuhara, Y. Sakakibara, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3360-3363, 査読有。

(6) Synthesis and Characterization of New Platinum(II) and Platinum(IV) Triptyrin Complexes, Z.-L. Xue, D. Kuzuhara, S. Ikeda, T. Okujima, S. Mori, H. Uno, H. Yamada, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 1688-1690, 査読有。

〔学会発表〕(計 13 件)

(1) Daiki Kuzuhara, Yasuyuki Mori, Hiroko Yamada, [14]Triptyrin(2.1.1) as a Flexible and Cyclic Monoanionic Tridentate Ligand of various Metal Complexes, 8th International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines, 6/24/2014, Istanbul, Turkey (Invited).

(2) 薛 兆歴・葛原 大軌・荒谷 直樹・山田 容子, [14]トリフィリン(2.1.1)鉄錯体の合成と物性, 第 24 回基礎有機化学討論会, 2013 年 9 月 5-7 日, 東京都。

(3) Daiki Kuzuhara, Yuka Sakakibara, Hiroko Yamada, Synthesis and Reactivity of meso-Free and Core-Modified [14]Triphyrins(2.1.1), 223rd ECS Meeting, 5/13/2013, Toronto, Canada (Invited).

(4) 葛原 大軌、榊原 由佳、荒谷 直樹、山田 容子, [14]チアトリフィリン(2.1.1)の合成と反応性, 2013 年日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22-25 日, 滋賀県.

(5) 大久保 敬、間瀬 謙太郎・薛 兆歴・山田 容子・福住 俊一, トリフィリン誘導体を触媒とする酸素の 2 電子還元反応, 2013 年日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22-25 日, 滋賀県.

(6) 榊原 由佳、葛原 大軌、山田 容子, 5, 10-ジアリール[14]チアトリフィリン(2.1.1)類縁体の構造と反応性, 2012 年第 23 回基礎有機化学討論会, 2012 年 9 月 19-21 日, 京都府.

(7) Hiroko Yamada, Zhaoli Xue, Daiki Kuzuhara, Zhen Shen, Synthesis and Characterization of Metal Complexes of [14]Triphyrin(2.1.1), 7th International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines, 7/2/2012, Jeju, Korea (Invited).

(8) Daiki Kuzuhara, Yuka Sakakibara, Hiroko Yamada, Synthesis of meso-free and Core-modified [14]Triphyrin(2.1.1) from Diformyltriphyrans by Intramolecular McMurry Coupling Reaction, 7th International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines, 7/2/2012, Jeju, Korea (Invited).

他 4 件 (招待講演 2 件、一般講演 2 件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山田 容子 (YAMADA, Hiroko)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号 : 20372724

(2)研究分担者

葛原 大軌 (KUZUHARA, Daiki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号 : 00583717