

研究課題別評価

1 研究課題名：異種ポルフィリノイドの創製

2 研究者氏名：古田 弘幸

研究員：Alagar Srinivasan（研究期間 H.16.4～H.16.12）

研究員：Xie Yong-Shu（研究期間 H.16.4～H.17.7; H.18.2～H.18.7）

研究員：Iti Guputa（研究期間 H.17.5～H.18.12）

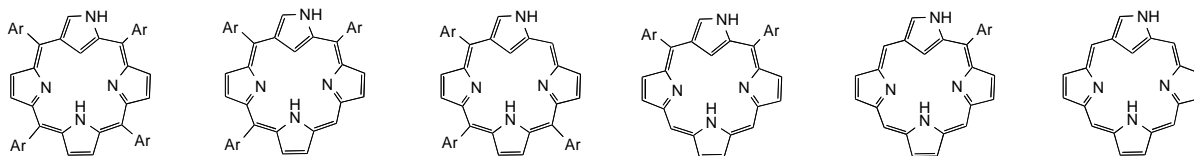
3 研究のねらい：

π 共役系化合物は光・電子・磁気機能性材料を始めとして、医療、診断など、幅広い分野への応用展開が期待されている。代表的 π 共役環状分子であるポルフィリンを「変異」させることにより、異種ポルフィリノイドを創製し、従来のポルフィリン化合物ではなし得ない特性を持つ機能性分子群を出現させること事をめざした。具体的には、ポルフィリン環を構成するピロール環の連結位置をずらす合成戦略（「混乱」アプローチ）により「変異」を導入し、「混乱」の数や位置、環サイズを系統的に変化させた多種類の「N-混乱ポルフィリノイド」を合成し、それらの物性検討を通じて、機能性分子化に必要な知見を得る事を研究課題とした。N-混乱ポルフィリノイドは、環外周部に窒素原子を配置できることから、あたかもピリジン、ピロール、イミダゾールのような酸や塩基、金属配位挙動が期待できる、環拡張型ヘテロ芳香族化合物とも分類できるが、同時にまた、ポルフィリン環特有の環内部金属配位能も保持している。混乱ポルフィリノイド化学とも呼ぶうる独特の化合物特性を発現する事から、将来、工学、医薬などの分野でリード化合物としての役割を担っていくことが期待される。

4 研究成果：

4-1. 無置換 N-混乱ポルフィリン(NCP)の合成と置換基効果に関する考察：

これまで主に取り扱ってきた、メゾアリーール4置換型 NCP は、ワンポットもしくは多段階の反応を用いて収率よく得られてきた。しかし、より機能性を持つ化合物へと展開するには、任意に置換基を導入したポルフィリンを合成する必要がある。そこで、段階的合成法を用いて、無置換体を始めとする、一連の置換基数が異なる NCP の合成を行った。



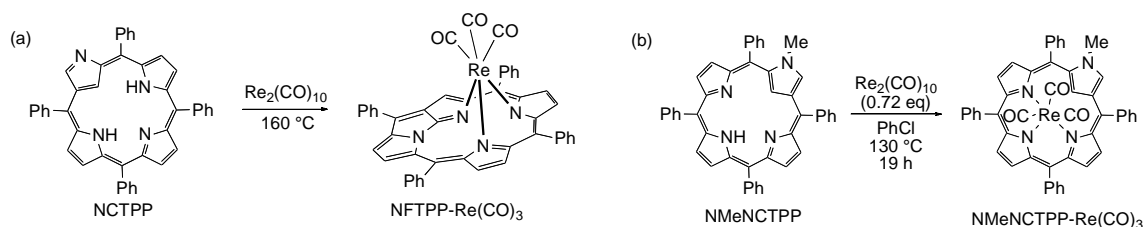
無置換及び置換 NCP 体

[2+2]及び[3+1]型のピロール誘導体間の環化縮合反応を、種々の条件下で行う事により、置換置の位置と数が異なる一連のNCPを合成する事に成功した。X線構造解析の結果、分子構造、並びにパッキング構造は通常型ポルフィリンに酷似しており、吸収スペクトルや芳香族性に対する置換基効果は、ポルフィリンとほぼ同じ傾向を示し、 18π 芳香族環への系統的摂動として取り扱える事が明らかとなった。

4-2. N-混乱ポルフィリンの金属錯化に関する考察：

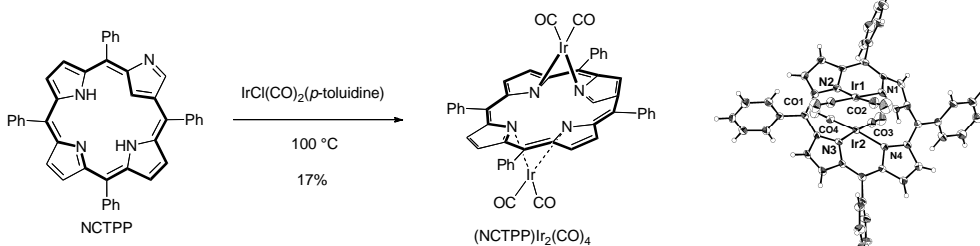
NCPは混乱ピロールの $\cdot\cdot$ 炭素が環内部に位置しているため、中心金属と内部炭素間に相互作用、結合が生じる。一方、NCPは環外部窒素を使っても配位が可能であり、環内、環外の両方の配位形式を組み合わず事により、多様な錯体形成が可能である。

NCPは環内部に3つの窒素が存在する事から、3座配位子として機能することが期待される。そこで、金属としてレニウムを用いて反応を行ったところ、驚くべき事に、得られた錯体は混乱ピロール環が反転融合した、N-フェーズポルフィリン(NFP)のレニウム錯体であった(a)。このレニウム錯体は、酸化によりトリオキソ体へ変換することが可能で、酸素移動反応を触媒することが判明した。一方、最初に混乱ピロール窒素に保護基を入れたものは反転が起こりえないため、予想通り、環内部の3つの窒素を用いたNCPレニウム錯体が生成した (b)。



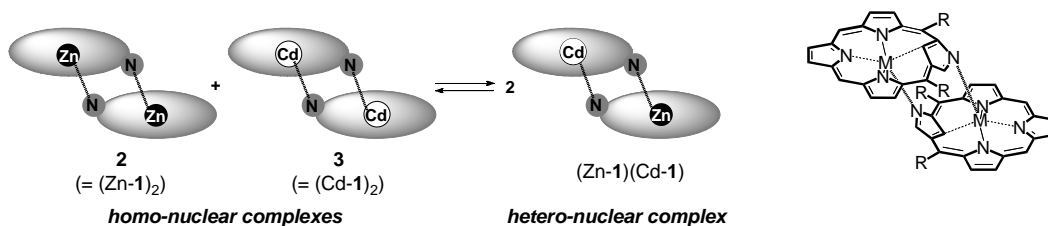
レニウム錯体の合成

外周窒素への配位を期待し、ロジウムより配位結合力の強いイリジウムを用いて金属錯化を行ったところ、混乱ピロール環が反転し、内部の2個のピロール窒素と結合したイリジウム錯体を得た。反転した構造でも芳香属性を有しており、混乱ピロールの柔軟さを反映した結果と考えられる。



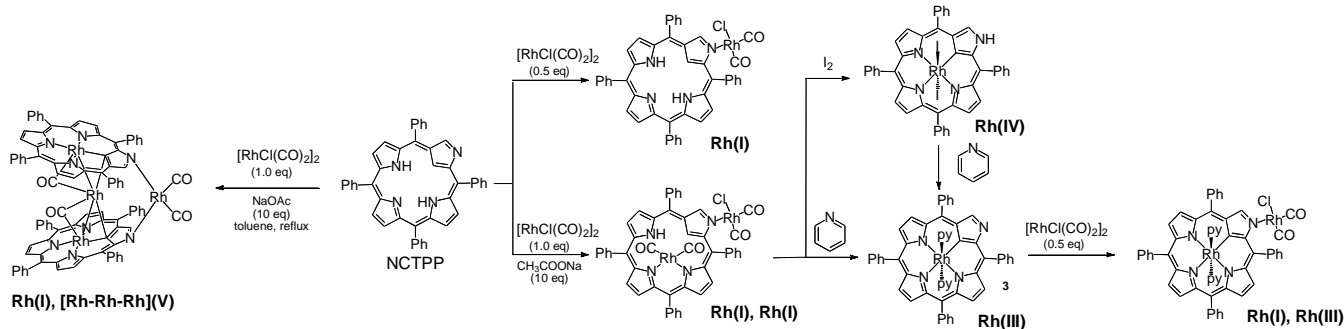
レニウム錯体の合成

亜鉛、カドミウム、水銀の第12族金属イオンとの錯化を置換基数の異なる NCP について検討した。2置換体は4置換型 NCP と同様の対面型二量体を形成し、溶液中ではこれら二量体間で配位子交換が起こることが明らかになった。一方、無置換体や1置換体、立体障害の少ないエチオ型の NCP では2量体ではなく、3量体が優先して生成する事が明らかとなった。



NCP 二量体錯体の配位子交換

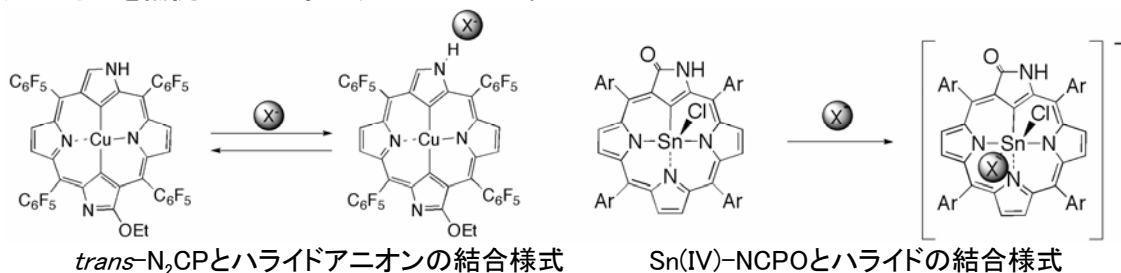
ロジウムの錯化においては、1価から4価までの錯体が形成され、NCP 配位子に金属高酸化状態を安定化する作用があることが確認された。さらに、錯化条件を変化させると、ロジウム 3 核クラスターを持つ特異な2量体が生成することも明らかにした。また、Rh(IV)錯体は、オレフィンの立体選択的シクロプロパン化反応において、高い触媒活性を示すことも判明した。



4-3. N-混乱ポルフィリンのアニオン認識

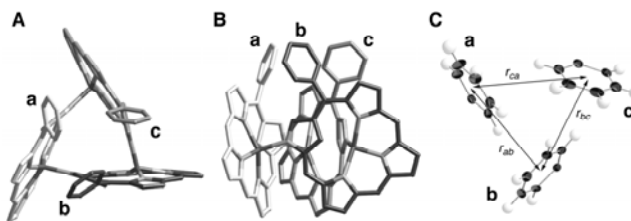
NCPおよび二重N-混乱ポルフィリン(*trans*-, *cis*-N₂CP)のCH₂Cl₂中でのハライドアニオンに対する認識挙動を検証した。フリーベース体では*cis*-N₂CP、金属錯体では*trans*-N₂CP Cu(III)錯体がハライドアニオンに対して最も

高い会合能を示した。密度汎関数法による計算と3置換型NCPの認識能を検証した結果、一連のポルフィリン異性体の高いアニオン錯形成能は、(1) メゾ位のC₆F₅基によって分極した環外周NH部位での水素結合、(2) 双極子モーメントの理想的な配向や大きな分極率、に起因することが明らかとなった。一方、高い酸化状態にあるSn(IV)錯体を用いたところ、ハライドに対して高い認識能を示した。種々の分光学的測定による検討の結果、軸配位によりアニオンを捕捉している事が明らかとなった。



4-4. N-混乱ポルフィリン亜鉛3量体を用いたベンゼン3量体の評価

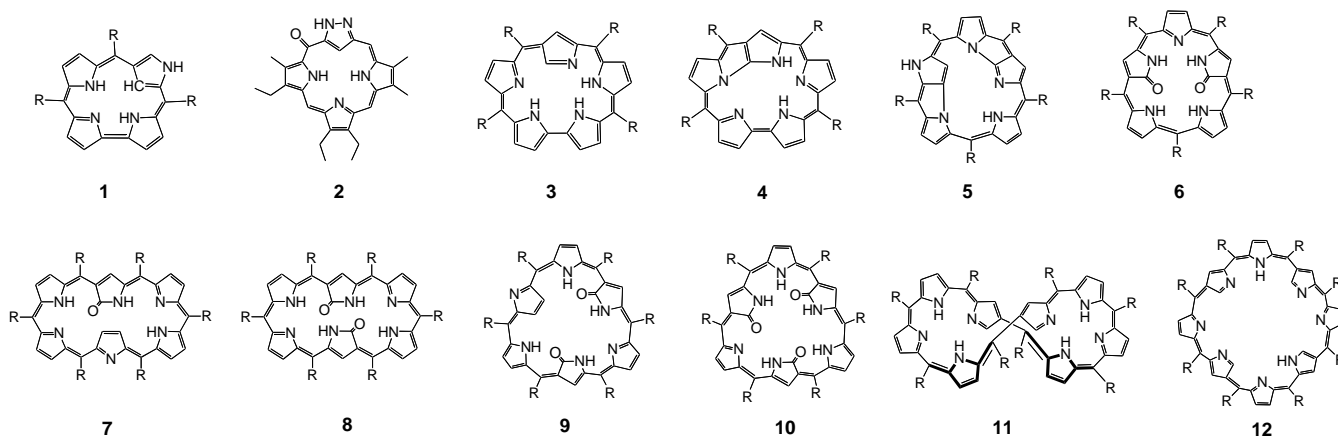
無置換NCP、及び、モノフェニル置換体の亜鉛錯体は3量体を形成する。超分子ジアステレオマーの関係にある対称型・非対称型錯体が、NCP上の特定部位に置換基導入することにより、選択的に合成可能であることが明らかになった。この特性を利用して、溶液中に於ける置換ベンゼン3量体の安定化エネルギーを見積もったところ、約20 kJ/molの値が得られ、ベンゼン3量体相互作用が超分子構造体の安定化に大きく寄与できる事を証明した。



ベンゼン3量体相互作用をもつNPC亜鉛3量体錯体のX線構造

4-5. 各種N-混乱ポルフィリノイドの合成に関する考察:

N-混乱ピロールユニットを持つNCP以外の各種縁縁体について、その合成を試みた。N-混乱コロール(1)、ピラゾールポルフィリン(2)、N-混乱サフィリン(3)、N-フェーズサフィリン(4)、二重N-フェーズペンタフィリン(5)、二重N-混乱ペンタフィリン(6)、モノN-混乱ヘキサフィリン(7)、二重N-混乱ヘキサフィリン(8)、1,3-二重N-混乱ヘキサフィリン(9)、1,3,5-三重N-混乱ヘキサフィリン(10)、二重N-混乱オクタフィリン(11)、四重N-混乱オクタフィリン(12)といった一連の新規混乱ポルフィリノイドの合成に成功した。またその一部についてはX線構造も得られた。



新規に合成したN-混乱ポルフィリノイドの例

これらのポルフィリノイドにおいては混乱ピロール環の反転により、より平面性の高い構造をとりうる事が明らか

となった。また、ヘキサフィリンやオクタフィリンは近赤外領域に発光することが確認され、光通信用レーザー光源や生体内イメージングなどへの応用展開の可能性が示唆された。これらの新規ポルフィリノイドは、今後、金属錯化や環修飾反応を通して、従来のポルフィリンには見られない特性が明らかにされると考えている。

5 自己評価:

ピロール環の結合位置を・から・位へ変化させるという「混乱アプローチ」法により、多様な種類の「混乱型」ポルフィリノイドを合成し、本法がポルフィリン変異種創製の有効かつ一般性のある手法になりうることを証明した。また、混乱ピロールの導入がもたらす影響・効果について、構造、物性、機能のそれぞれの側面から検討し、反転による環拡張系の構造安定化作用、アニオン認識相互作用、近赤外発光のダイナミクスの詳細を明らかにすることができ、混乱ポルフィリノイド自身が多様な特性を持つ魅力的な化合物であることを示すことができた。また、化合物の自己集合能を利用して、ベンゼン3量体形成の熱力学パラメータを決定できたことは、新種ポルフィリンの研究が、特殊なポルフィリンの化学という範疇に留まっておらず、より一般的な化学の問題の解明に寄与できることを示した点で、特筆できると考えている。現在、任意の位置に混乱ピロールユニットを導入する合成法が煩雑であること、また、最終化合物の安定性が予測できないことなどの問題点があり、精度の高い計算による構造予測と環化反応の高効率化に向けた触媒の検討が今後の課題である。個々の化合物の特性を明らかにする研究に関しては、生成物の種類や数が増した分、研究に時間がかかっているが、引き続き検討を行うことで、ポルフィリン化学の裾野を広げることができると考えている。

6 研究総括の見解:

新しい有機化合物群を創出するための新しいユニークな方法が提案検証され、新機能物質の創出や新概念の創出にも至っている。ユニークな領域を開いたものと評価される。具体的には、ポルフィリンの構成ユニットであるピロールのポルフィリン環内での結合位置を変更するという分子設計を行い、相当する化合物を合成し評価するという方法をとっている。

この単純なトポロジー的方法は、生成する非天然型ポルフィリンの種類の高さや、それらの金属錯体の新しい結合様式などを念頭においた豊富な化学の広がりを予見させるものであり、結果として成功している。用語の「混乱」や「confused」ポルフィリンという表現は、天然型ではなく非天然型を、また秩序の乱れた化合物を的確に短く表わしておりメリットが大きい。科学的な表現のための用語でないのがやや気になるところである。

7 主な論文等:

論文(30件)

1. Morimoto, T.; Taniguchi, S.; Osuka, A.; Furuta, H. "N-Confused Porphine" *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3887–3890.
2. Srinivasan, A.; Furuta, H. "Confusion Approach in the Porphyrinoid Chemistry" *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 10–20.
3. Xie, Y.; Morimoto, T.; Furuta, H. "Sn(IV) Complexes of N-Confused Porphyrin and N-Confused Oxoporphyrin — Unique Fluorescence Switch-on Halide Receptors" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6907–6910.
4. Maeda, H.; Morimoto, T.; Osuka, A.; Furuta, H. "Halide Anion Binding by Singly and Doubly N-Confused Porphyrin" *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 832–844.
5. Morimoto, T.; Uno, H.; Furuta, H. "Benzene Trimer Interaction Modulates Supramolecular Structures", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, in press.

招待講演(8件)

1. Hiroyuki Furuta, Alagar Srinivasan, Hiromitsu Maeda, Tomoya Ishizuka, Tatsuki Morimoto, "Coordination Chemistry of Multiply N-Confused Porphyrinoids", ICPP-3, New Orleans, USA, 2004, July.
2. Hiroyuki Furuta, "Metal Coordination Chemistry of N-Confused Porphyrinoids", ICSS&T, Prague, 2004, September.
3. Hiroyuki Furuta, Hiromitsu Maeda, Tatsuki Morimoto, "Halide Anion Binding by Singly and Doubly N-Confused Porphyrins", XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry Dresden, Germany, 2005, July.
4. Hiroyuki Furuta, "Confusion Approach to Porphyrinoids", The 2nd Taiwan-Japan Conference on Molecular Architecture of Organic Compounds for Functional Designs, Fukuoka, Japan, 2006, March.
5. Hiroyuki Furuta, Yong-Shu Xie, Tatsuki Morimoto, Hiromitsu Maeda, "Anion Binding of N-Confused Porphyrins", ICPP-4, Rome, Italy, 2006, July.