

氏名	忍久保 洋
所属機関	名古屋大学
研究題目	新規ポルフィリン金属錯体の光エネルギー変換触媒への利用

## 1. 研究の目的

植物が行なっている光合成において、クロロフィルは中心的な働き担っており、クロロフィルの基本骨格となるのがポルフィリンである。クロロフィルは光エネルギーを吸収するだけでなく、集めた光エネルギーを電子という化学反応に利用可能な形に変える役割を果たしている。また、血液中で酸素を運搬しているヘモグロビンの中心にはヘムという化学物質が存在するが、これは鉄イオンと結合したポルフィリンである。このように、ポルフィリンは非常に重要な分子であり、古くから多くの研究が行われてきた。ポルフィリンはその内側に空孔を持っており、この部分に様々な金属イオンを取り込み金属錯体と呼ばれる化合物を形成する。このような内側に金属をもつポルフィリン金属錯体は様々な機能性を持つため盛んに研究されている。その一方、ポルフィリンの外側に金属をもつ金属錯体の研究はほとんど行われていない。

これに対し、我々は、ポルフィリンの外側に金属をもつ金属錯体を合成する方法を新たに開発した。さらに、得られた新規ポルフィリン金属錯体の特異な触媒作用を示すことや、外部からの刺激に対する応答性を示すことなど様々な興味深い性質を示すことを明らかにしてきた。そこで、本研究では、ポルフィリンの外側に金属をもつ金属錯体の光化学的性質に着目した研究を行った。まず、より多彩な金属を導入するためポルフィリンのメゾ位に窒素を導入したポルフィリン錯体を合成し、それらの基本的な光化学的性質を明らかにすることを目指した。最終的に、得られた知見を活用して光エネルギーを活用する反応触媒としてポルフィリン金属錯体を利用することを目的とした。

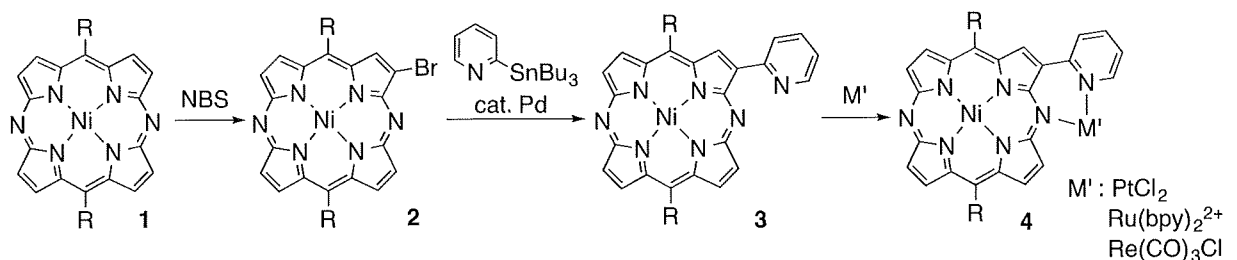
## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

これまでの研究において、ジピリン誘導体をビルディングブロックとして活用し、遷移金属触媒反応によりメゾ位に窒素原子をもつポルフィリン誘導体であるジアザポルフィリン **1** の合成に成功している。ジアザポルフィリンのメゾ位の窒素原子に遷移金属を配位させ、ポルフィリンの光機能と遷移金属の触媒機能をハイブリッドすることを目論んだ。

まず、ジアザポルフィリンに対して、塩化白金や塩化銀などを作用させたところ、紫外可視吸収スペクトルが大きく変化した。しかし、NMR 測定や質量分析を行っても明確に金属がジアザポルフィリンに配位している確証が得られず、ジアザポルフィリンへの金属の配位は弱いものと判断した。

そこで、ジアザポルフィリンの配位力を高めるため、ジアザポルフィリンの  $\beta$  位にピリジル基を導入し、二座配位子とすることにより、金属への配位を安定化することを試みた。ジアザポルフィリンへのピリジル基の導入は Scheme 1 に示すように行い、収率よく **3** を合成することができた。ピリジルジアザポルフィリン **3** に対して、白金(II)、ルテニウム(II)、レニウム(I)の塩を作用させることによって金属錯体 **4** を安定に単離することに成功した。

Scheme 1



## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

得られた金属錯体 **4** の単結晶 X 線構造解析に成功した。Figure 1 に示すように遷移金属イオンはメゾ位の窒素とピリジル基の窒素に対して二座配位していることが明らかになった。これまでもメゾ位に窒素原子をもつポルフィリン類縁体はフタロシアニンを含めて多くの例が知られているが、メゾ位の窒素原子に対する金属配位を X 線構造解析により明確に観測し、実証したのはこれが初めてである。

さらに、光物性測定を行った結果、もとのピリジルジアザポルフィリン配位子 **3** に比べて大幅に吸収スペクトルが長波長シフトすると同時に、顕著なブロード化が見られた(Figure 2)。この原因を探求するため、X 線構造解析によって明らかになった構造をもとに時間依存密度汎関数法(TD-DFT)を用いる分子軌道計算を行った。その結果、これらの錯体では最高被占軌道(HOMO)が金属上に局在する一方、最低空軌道(LUMO)が配位子上に存在していることが分かった。また、600~800 nm に至る吸収は HOMO-LUMO 遷移に基づくものであり、強い金属-配位子電荷移動(MLCT)性をもつことを明らかにした。

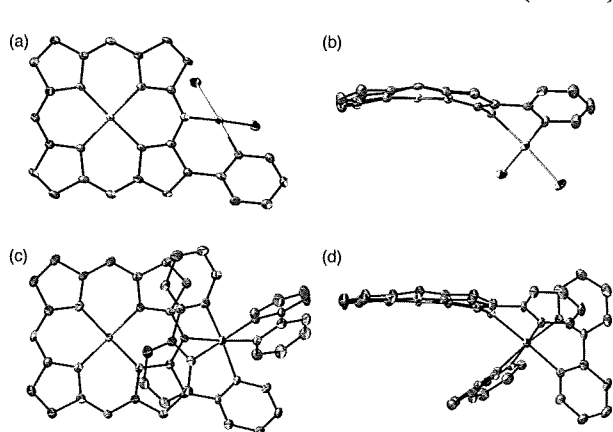


Figure 1 ジアザポルフィリン金属錯体の構造

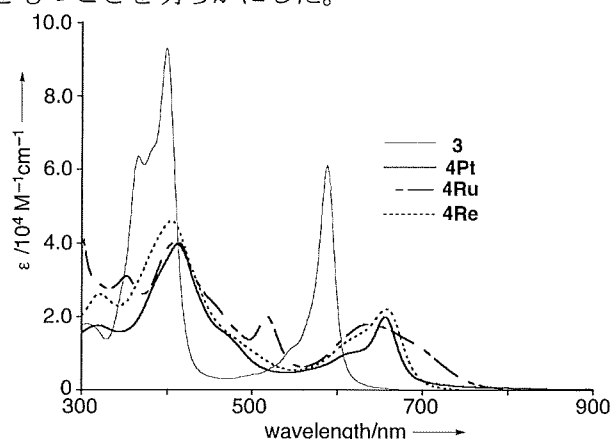
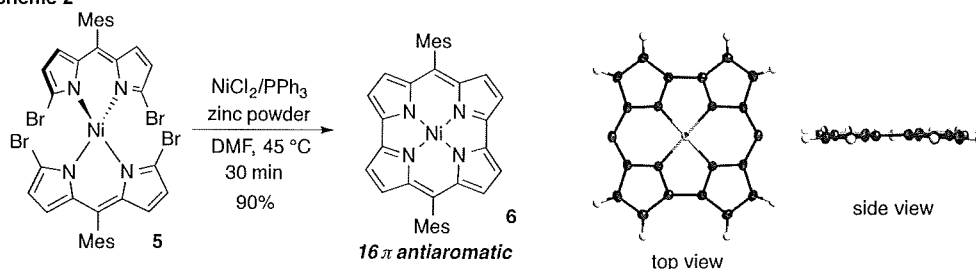


Figure 2 金属錯体の吸収スペクトル

一方、窒素以外のヘテロ元素をメゾ位に導入する方法を探していたところ、ジピリンニッケル錯体 **5** において2つの炭素-炭素結合が一旦に生成し、ノルコロールニッケル錯体 **6** が90%以上という高収率で得られることを偶然発見した(Scheme 2)。簡便な合成手法であるため、グラムスケールでの合成も可能である。ノルコロールニッケル錯体 **6** の単結晶 X 線構造解析にも成功し、ノルコロール骨格が高い平面性を持っていることを明らかにした。ノルコロールニッケル錯体 **6** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、ピロール上のプロトンは1.57 および 1.82 ppm という極めて高磁場に現れた。このことは、ノルコロールニッケル錯体 **6** がその  $16\pi$  電子共役系による強い反芳香族性をもつことを示す。さらに、DFT 計算によっても **6** の強い反芳香族性が明らかとなった。しかし、**6** は空气中室温でも安定であり、反芳香族としては例外的な性質を示した。このように安定かつ大量に合成可能な反芳香族化合物は非常に珍しい。ノルコロールは反芳香族化合物の物性や機能を探求していく上で重要な化合物になると期待している。

反芳香族化合物は  $4n\pi$  電子をもつため、二電子酸化・二電子還元により  $(4n+2)\pi$  電子系に変換される。Hückel 則に従うと、これらの酸化還元種は芳香族安定化を獲得できるはずである。そこで、ノルコロールニッケル錯体の電気化学測定を行い、その酸化還元挙動を調べたところ、安定した特性をもっていることが分かった。従って、ノルコロールニッケル錯体は電子の授受を安定的に行うことができるため、二次電池の電極活物質などのエネルギー貯蔵材料として利用できる可能性があることが分かった。

Scheme 2



### 3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、ポルフィリンのメゾ位に窒素をもつジアザポルフィリンに対してピリジル基を導入することにより、ポルフィリンの外側に様々な金属をもつポルフィリン金属錯体を初めて合成し、その構造を明らかにすることに成功した。また、それら金属錯体の光吸収特性など基本的な光化学的性質を明らかにすることができた。ポルフィリン類縁体のメゾ位の窒素原子に対して、遷移金属イオンが配位することを実験的に初めて証明することができた。

しかし、目的としていた光エネルギーを活用する反応触媒については、検討を行ったもののめぼしい結果を得ることができず現在のところ実現に至っていない。この原因は、合成したジアザポルフィリンの中心に存在するニッケルにより、光照射によって生成した励起状態が速やかに失活してしまうことによるものと考えられる。一方、中心金属をもたないポルフィリンや亜鉛ポルフィリンでは励起状態の寿命が比較的長いことが知られている。そこで、亜鉛を中心金属にもつピリジルジアザポルフィリン錯体の創成を現在進めている。しかし、中心金属にニッケルをもつジアザポルフィリンの合成は容易であるが、同様の方法によって亜鉛をもつジアザポルフィリンを合成することは難しく、まずこの点を解決する必要があり、その検討を行っている段階である。

また、ポルフィリンのメゾ位に他の元素を導入することを検討していた際に、反芳香族性ポルフィリンであるノルコロールニッケル錯体が効率的に合成できることを発見したことは、予想外の大きな発見であった。また、ノルコロールニッケル錯体が反芳香族性ポルフィリンとしては例外的な安定性をもつことも明らかにできた。ノルコロールニッケル錯体は安定して電子を出し入れできることを明らかにしており、エネルギー貯蔵材料などとして応用していくことが今後の課題となる。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

本研究では、ポルフィリン類縁体における窒素原子への金属の配位を用いて、触媒となりうる様々な遷移金属をポルフィリンの外部に配置することに成功した。これにより、可視光や近赤外光を効率よく吸収できる新規金属錯体を創成した。このような金属錯体は光触媒や太陽電離におけるエネルギー変換材料としての機能が期待できる。また、反芳香族性ポルフィリンが安定な酸化還元特性をもつことを見だし、二次電池の電極活物質などのエネルギー貯蔵材料としての可能性を示した。

##### 4. 2. 学術的価値

本研究ではフタロシアニンを含めポルフィリン類縁体のメゾ位の窒素原子に対して、金属イオンが配位することをX線単結晶構造解析により実験的に観測し、実証した初めての例である。また、遷移金属イオンの配位によりポルフィリン類縁体の光吸収が大幅に長波長に移動することを見だし、その原因が金属-配位子電荷移動相互作用(MLCT)であることを明らかにした。この知見は、近赤外光を効率的に吸収する金属錯体の設計に有用な知見である。

また、反芳香族性ポルフィリンが酸化還元に対して高い安定性をもつことを実証し、応用の可能性をひらいた。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

###### (1) Gram-Scale Synthesis of Nickel(II) Norcorrole: The Smallest Antiaromatic Porphyrinoid

Tomohiro Ito, Yosuke Hayashi, Soji Shimizu, Ji-Young Shin, Nagao Kobayashi, and Hiroshi Shinokubo  
*Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542-8545.

###### (2) Carbolithiation of meso-Aryl-Substituted 5,15-Diazaporphyrin Selectively Provides 3-Alkylated Diazachlorins

Ayaka Yamaji, Satoru Hiroto, Ji-Young Shin, and Hiroshi Shinokubo  
*Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5064-5066.

###### (3) Synthesis, Reactivity, and Property of 5,15-Dithiaporphyrin Copper(II) Complex

Naruhiko Wachi, Takeshi Kondo, Satoru Ito, Satoru Hiroto, Ji-Young Shin, and Hiroshi Shinokubo  
*J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 675-678.

###### (4) A 3-Pyridyl-5,15-Diazaporphyrin Nickel(II) Complex as a Bidentate Metalloligand for Transition Metals

Ayaka Yamaji, Ji-Young Shin, Yoshihiro Miyake, and Hiroshi Shinokubo  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13924-13927.