

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		カリックスフィリンの特性を活かした金属錯体担持触媒の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Supported Catalysts Using Calixphyrin Metal Complexes			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓) マタノ	名) ヨシヒロ	研究期間 B	2008 ~ 2010 年
	漢字 CB	俣野	善博	報告年度 YR	2010 年
	ローマ字 CZ	MATANO	Yoshihiro	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		京都大学・准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>カリックスフィリンはポルフィリン類縁体の一種であるが、四つのピロール環を繋ぐ架橋(メソ)炭素の一部が <math>sp^3</math> 混成(残りは <math>sp^2</math> 混成)をとるため、ポルフィリンとは異なり『適度に柔い骨格』と『酸化還元活性な <math>\pi</math> 平面』を併せ持つ環状多座配位子とみなすことができる。本研究では、耐久性が高く再利用が可能な錯体触媒・機能性錯体の開発を最終目標として、ホスホールやチオフェンを含むハイブリッドカリックスフィリンを配位子とする金属錯体の動的挙動、物性、および反応性に対する置換基効果の解明をめざした。具体的には、まず、ホスファトリピランあるいはチアトリピランと各種複素環ジオールとの脱水縮合環化反応を経由して、PXN<sub>2</sub>型カリックスフィリンおよびSXN<sub>2</sub>型カリックスフィリンを合成した。次いで、一連の配位子とロジウム、パラジウム、亜鉛との錯形成を検討し、得られた錯体の結晶構造、溶液中における構造、吸収・発光特性、酸化還元特性をX線結晶構造解析、NMR、吸収・蛍光スペクトル、CV/DPV測定により調べた。その結果、例えば、Rh(I)-PSN<sub>2</sub>錯体は溶液中において半置換活性を示し、動的な平衡状態にあることや、SN<sub>3</sub>配位子が亜鉛との錯形成により特異的に強い蛍光を発することなどが明らかとなった。得られた知見は、ハイブリッドカリックスフィリンの『配位空間の大きさ』、『骨格の柔軟性』、『共役部位の光物性および酸化還元特性』が複素環の組み合わせに強く依存することを示しており、ポルフィリン類縁体を配位子とする高活性な錯体触媒や光機能性錯体を開発するうえで、新しい考え方を提供するものと考えている。さらに、Heck反応を題材としてPd(II)-PSN<sub>2</sub>錯体の触媒活性を比較し、メソ位のアリール置換基の電子効果と触媒活性との相関を明らかにした。また、担持触媒の開発へ向けたカリックスフィリン骨格の化学修飾法を確立した。</p>					
キーワード FA	カリックスフィリン	ホスホール	チオフェン	金属錯体	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Meso-Substituent Effects on Redox Properties of the 5,10-Porphodimethene-Type P,S,N <sub>2</sub> -Hybrid Calixphyrins and Their Metal Complexes							
	著者名 <sup>GA</sup>	Y. Matano, et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Organometallics					
	ページ <sup>GF</sup>	6213~6217	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	9	巻号 <sup>GD</sup>	28
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Zinc-Induced Fluorescence Enhancement of the 5,10-Porphodimethene-Type Thiophene-Containing Calixphyrins							
	著者名 <sup>GA</sup>	Y. Matano, et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.					
	ページ <sup>GF</sup>	1098~1107	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	0	巻号 <sup>GD</sup>	185
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis, Structures, and Aromaticity of Phosphole-Containing Porphyrins and Their Metal Complexes							
	著者名 <sup>GA</sup>	Y. Matano, et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Pure Appl. Chem.					
	ページ <sup>GF</sup>	583~593	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	0	巻号 <sup>GD</sup>	82
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

欧文概要 EZ

Calixphyrins are a class of porphyrin derivatives bearing both sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> meso carbon atoms, and are regarded as hemilabile and redox-active macrocyclic ligands. In this study, we revealed substituent effects on the dynamic behavior, fundamental properties, and reactivities of metal complexes of hybrid calixphyrins containing phosphole and/or thiophene subunits. First, we synthesized PXN<sub>2</sub>- and SXN<sub>2</sub>-calixphyrins via acid-promoted dehydrative condensations of a phosphatripyrrane or a thiatripyrrane with 2,5-difunctionalized heteroles. Next, we investigated complexation reactions of these hybrid calixphyrins with rhodium, palladium, and zinc, and disclosed the structures, optical properties, and redox properties of the resulting metal complexes. For example, Rh(I)-PSN<sub>2</sub> complexes were found to exhibit hemilability in solution, and SN<sub>3</sub> calixphyrin was found to emit intense coordination-induced fluorescence in the complexation with Zn<sup>2+</sup> salts. These findings represent that the size of coordination sphere, the flexibility of macrocycles, and the optical/redox properties of the conjugated subunits depend strongly on the combination of the heteroles at the core. This study will provide a new guideline for the construction of highly active metal catalysts and photofunctional coordination compounds based on the porphyrin derivatives. In addition, we revealed the electronic effects of meso-substituents on the catalytic activity of Pd-PSN<sub>2</sub> complexes for the Heck reaction and also established a convenient method for the chemical functionalization of the calixphyrin platform to develop solid-supported metal catalysts.