

N-混乱ポルフィリノイド化学の創成と開拓

Creation and Development of N-Confused Porphyrinoid Chemistry



「生命の色素」として知られるポルフィリン化合物は、優れた化学的安定性、特徴的な光学・電気・磁気特性などに加え、多彩な金属配位能と化学修飾の容易さから、多様な誘導体、類縁体（ポルフィリノイド）が合成され、生体関連領域の枠を超えた研究分野で幅広く活用されている。古田弘幸氏は、ポルフィリン異性体 [N-混乱ポルフィリン] の発見を契機に、ポルフィリン化合物の新たな進化を目指した独自の修飾法、[N-混乱アプローチ法] を提唱し、異種ポルフィリノイド化学の創成と開拓に関する独創的な成果をあげた。以下に、同氏の主な業績を紹介する。

1. N-混乱ポルフィリン (NCP) の発見と金属錯体

同氏は、アニオンを鋳型に用いるオリゴピロールの環化反応に着目し、各種の塩存在下でポルフィリン合成を試み、ピロール窒素が環外周、炭素が環内部に位置した、ピロール環の結合位置が通常ポルフィリンとは異なるポルフィリン異性体、N-混乱ポルフィリン (N-Confused Porphyrin : NCP) が生成することを見いだした。非対称な NCP には 2 種の NH 互変異性体が存在し、金属種や溶媒環境条件に応じて電子状態を大きく変化する「カメレオン型金属配位子」として振る舞うことや、外周部窒素が第二の金属配位サイトとして機能し、複合多量体を形成することを明らかにした。また NCP 金属錯体が、金属-炭素結合を有する有機金属化合物であることを利用して、高い選択性や著しい加速効果が発現する分子変換触媒として機能することを見いだした。さらに混乱ピロール環を 2 つ含有する「二重 N-混乱」ポルフィリンの合成にも成功し、Cis および Trans 型の位置の異なるポルフィリン異性体化学の発展に寄与した。

2. 芳香環相互作用とアニオン- π 相互作用の評価

メゾ位に 1 つフェニル基が置換された NCP 亜鉛錯体が単一の C_3 対称の三量体を選択的に形成することに着目し、溶液中におけるベンゼン (フェニル基) 三量体の相互作用エンタルピーを評価することに成功した。また、外周部ピロール窒素部位との水素結合を利用する NCP のハロゲン化物イオン捕捉能が、隣接するメゾ-ペンタフルオロフェニル基部位でのアニオン- π 相互作用により著しく増強されることを明らかにした。これらは NCP 独自の骨格に起因する超分子化学的な特性の一端を示す成果である。

3. N-フューズポルフィリン (NFP) への変換

NCP の混乱ピロール環が反転し、隣接するピロールと縮環して三環構造をもつ、[N-フューズポルフィリン (N-Fused Porphyrin : NFP)] が生成すること、また逆に開環反応により NCP へと戻る、骨格変換型ポルフィリン化合物であることを見いだした。NFP は固有の平面縮環 π 共役構造を有しており、波長 1000 nm にも及び近赤外吸

収帯と発光を示す。さらに二重 N-フューズ型ポルフィリンでは、ポルフィリンと同じ 18π サークット構造を持つにも関わらず、吸収帯が 1600 nm にも達する近赤外吸収化合物であることを明らかにした。また NFP は、狭小な金属配位サイトを有する配位子であり、ポルフィリン環上に金属イオンが乗った Sitting-Atop 様構造をもつ特異な遷移金属錯体を与える。この独自の配位形式に基づく、高効率な酸素原子移動触媒能を示すことも明らかにし、新たなポルフィリン配位化学の展開の可能性を示した。

4. N-混乱型環拡張および環縮小ポルフィリノイドの配位化学

5 つ以上のピロール環から構成される環拡張ポルフィリン骨格に着目し、N-混乱アプローチ法に基づき、適当な位置に反転ピロール環を導入することで、金属錯形成に有利な新たな N-混乱型環拡張ポルフィリノイドを合成した。金属 d 電子と π 電子との相互作用を活用する近赤外色素設計において、環内に 2 つの金属イオンが配位可能な二重 N-混乱ヘキサフィリン (N_2CH) は、近赤外光音響イメージング、二光子吸収材料、光熱変換剤などの材料応用に資する特異な近赤外光特性を有する色素であることを見いだした。

一方、同じく N-混乱アプローチ法に従い合成した、環サイズがポルフィリンより小さな混乱型コロール異性体では、その特異な有機金属配位環境により、銅錯体においては中心金属の形式酸化数が +3 価の高原子価状態が安定化することを明らかにした。さらにピロール窒素原子が隣接するピロール環の α 位で連結した「ネオ混乱型」やピロール窒素同士が連結した「N-N 連結型」コロール類縁体の合成にも成功し、これらコロール異性体種の化学が、構造、物性、反応性の各面において通常のコロールとは大きく異なる未開拓領域であることを明らかにした。

5. N-混乱型ポルフィリンの生体応用

各種水溶性ポルフィリノイドの合成を通じて、高いテロメラーゼ活性阻害能を示す NCP 誘導体や、亜鉛イオンに対して選択的に近赤外蛍光応答を示す N_2CH 誘導体、迅速なグルタチオン応答を示す NFP 誘導体などを開発し、生体適合性を示すポルフィリン材料応用の可能性を示した。

以上のように、古田弘幸氏の混乱ポルフィリンの発見を端緒とする一連の異種ポルフィリノイドの合成、物性、金属錯化、機能応用は、ポルフィリン化学のみならず錯体化学、触媒化学、光化学に新たな可能性と応用展開を期待させるものであり、その独創的研究は高く評価できる。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。