

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4045339号
(P4045339)

(45) 発行日 平成20年2月13日(2008.2.13)

(24) 登録日 平成19年11月30日(2007.11.30)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 7 F 3/06	(2006.01)	C O 7 F 3/06	
C O 7 D 519/00	(2006.01)	C O 7 D 519/00	3 1 1
C O 7 F 3/02	(2006.01)	C O 7 F 3/02	
C O 7 F 15/02	(2006.01)	C O 7 F 15/02	
C O 7 F 15/06	(2006.01)	C O 7 F 15/06	

請求項の数 24 (全 78 頁)

(21) 出願番号	特願2003-336100 (P2003-336100)	(73) 特許権者	504143441
(22) 出願日	平成15年9月26日 (2003.9.26)		国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大 学
(65) 公開番号	特開2004-137273 (P2004-137273A)		奈良県生駒市高山町8916-5
(43) 公開日	平成16年5月13日 (2004.5.13)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成15年9月26日 (2003.9.26)		弁理士 鈴江 武彦
(31) 優先権主張番号	特願2002-281616 (P2002-281616)	(74) 代理人	100091351
(32) 優先日	平成14年9月26日 (2002.9.26)		弁理士 河野 哲
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

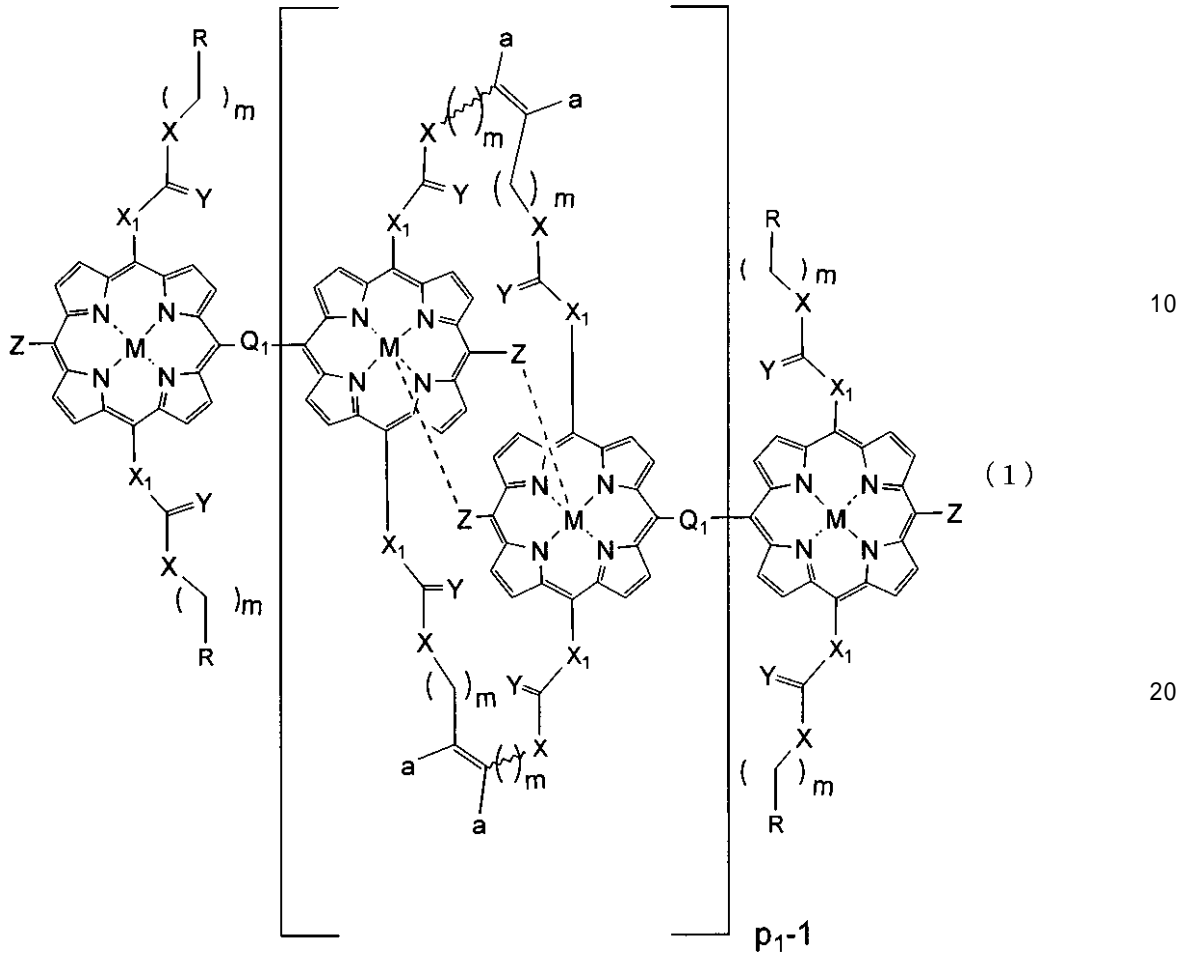
(54) 【発明の名称】 共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とするポルフィリン多量体とこれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の一般式(1)で表わされる共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする直鎖型ポルフィリン多量体。

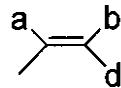
【化 1】



{ 式中、

R は、アルキル基または

【化 2】



(式中、 a、 b 及び d は、 各々独立して H、 アルキル基またはアリール基を表わす。) を表わし、

X は、 - O - 、 - S - 、 > N R₁₀₁ (ここで、 R₁₀₁ は、 H またはアルキル基を表わす。)、 C H₂ または単結合を表わし、

Y は、 = O、 = S または 2 H を表わし、

m は、 0 ~ 4 の整数を表わし、

X₁ は、 二価の連結基を表し、

Z は、 5 若しくは 6 員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

M は、 典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

Q₁ は、 単結合または直線状二価の連結基を表わし、

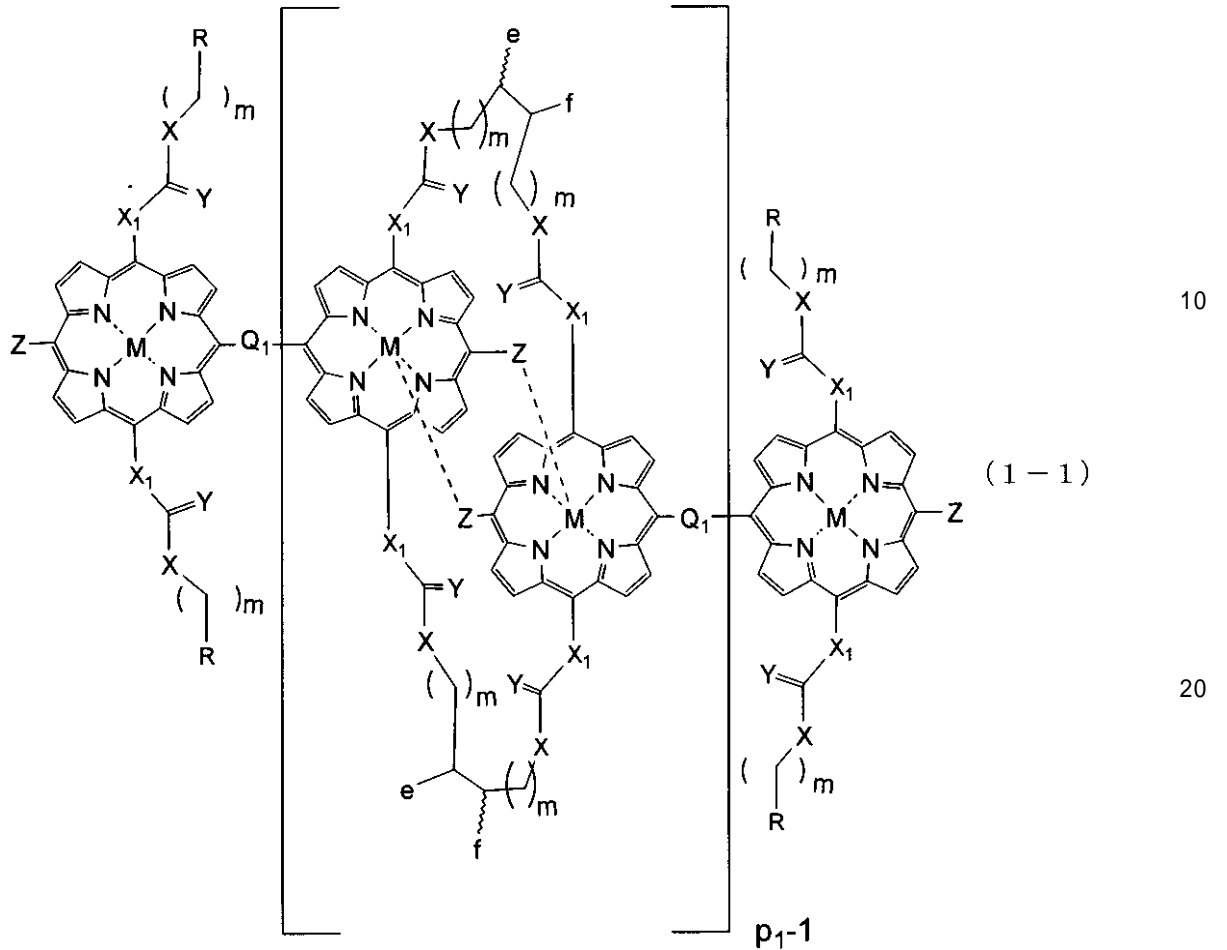
p₁ は、 2 以上の整数を表わす。 }

【請求項 2】

次の一般式 (1 - 1) で表わされる直鎖型ポリフィリン多量体誘導体。

40

【化 3】



{ 式中、

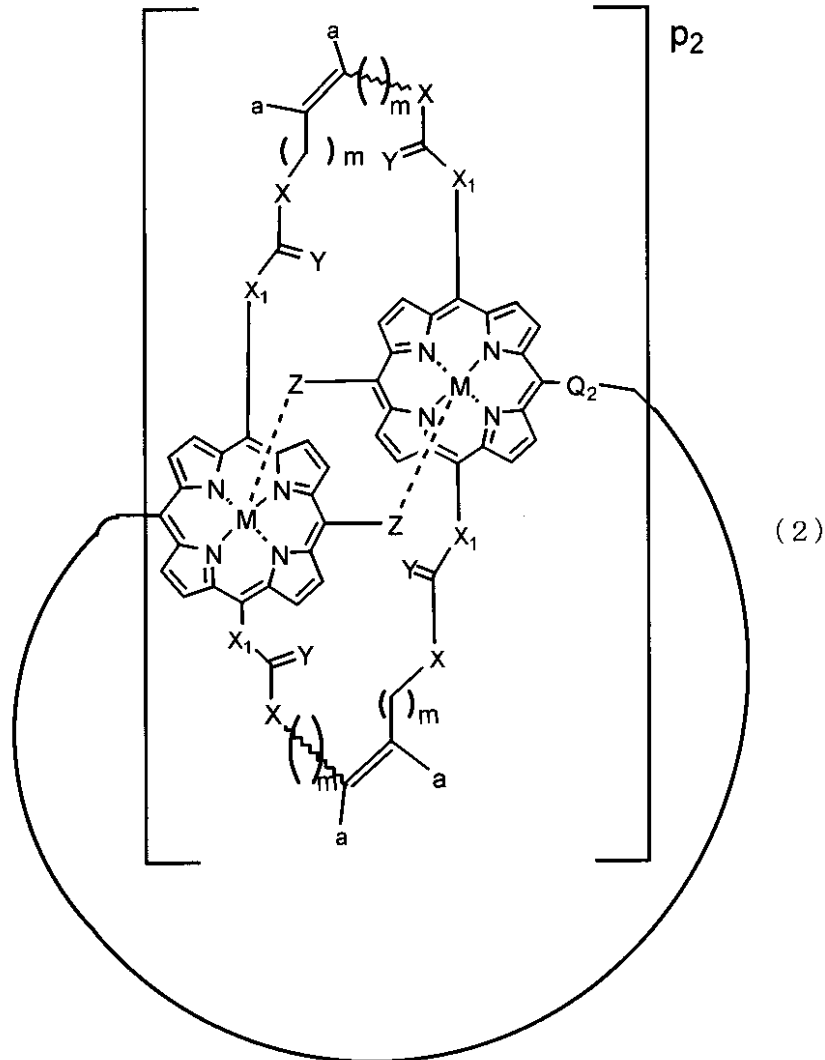
R、X、Y、m、X₁、Z、M、Q₁及びp₁は、請求項1において規定したとおりであり、

e及びfは、同時に、Hを表わすか若しくは水酸基を表わすか、またはeとfが互いに結合して、これらが結合するC-Cと共にエポキシ環を形成する。}

【請求項3】

次の一般式(2)で表わされる共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする環状ポルフィリン多量体。

【化4】



10

20

30

{ 式中、

a は、H、アルキル基またはアリール基を表わし、

X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR_{101}$ (ここで、 R_{101} は、H またはアルキル基を表わす。

)、 CH_2 または単結合を表わし、

Y は、 $=O$ 、 $=S$ または $2H$ を表わし、

m は、0 ~ 4 の整数を表わし、

X_1 は、二価の連結基を表し、

Z は、5 若しくは 6 員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

M は、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

Q_2 は、屈曲した二価の基を表わし、

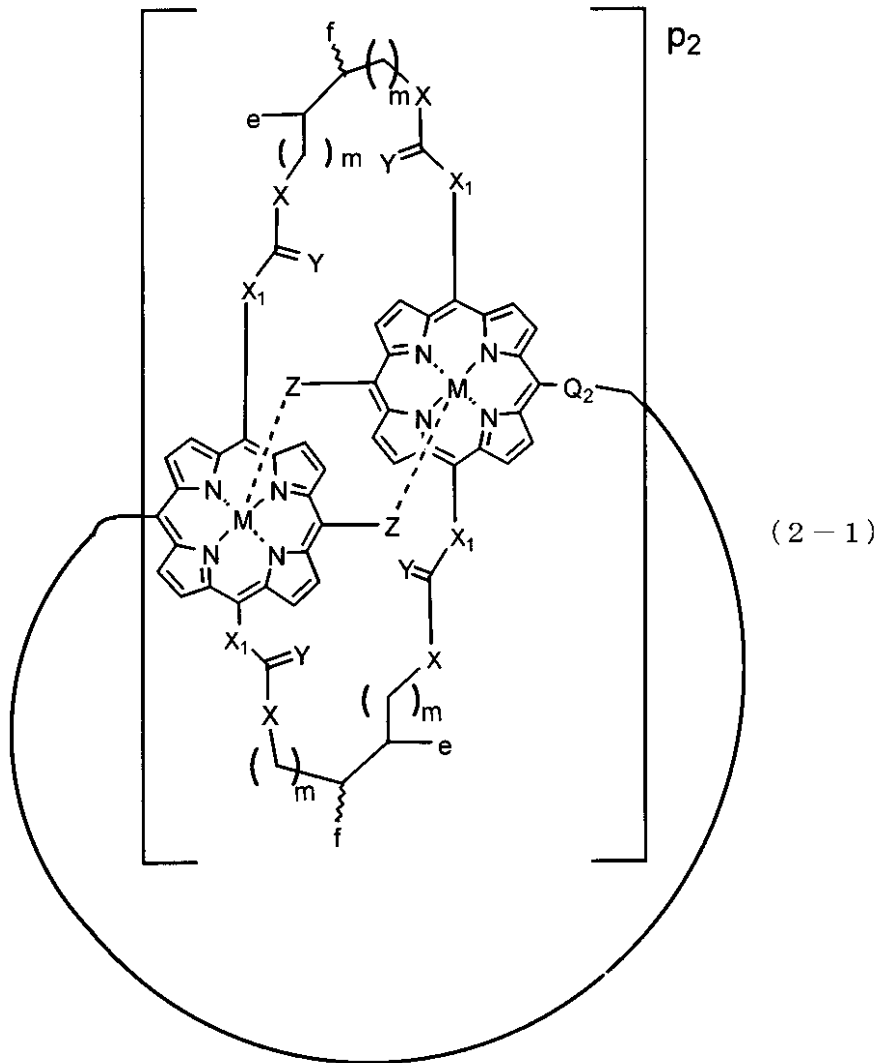
p_2 は、3 以上の整数を表わす。 }

40

【請求項4】

次の一般式(2-1)で表わされる環状ポルフィリン多量体誘導体。

【化5】



10

20

30

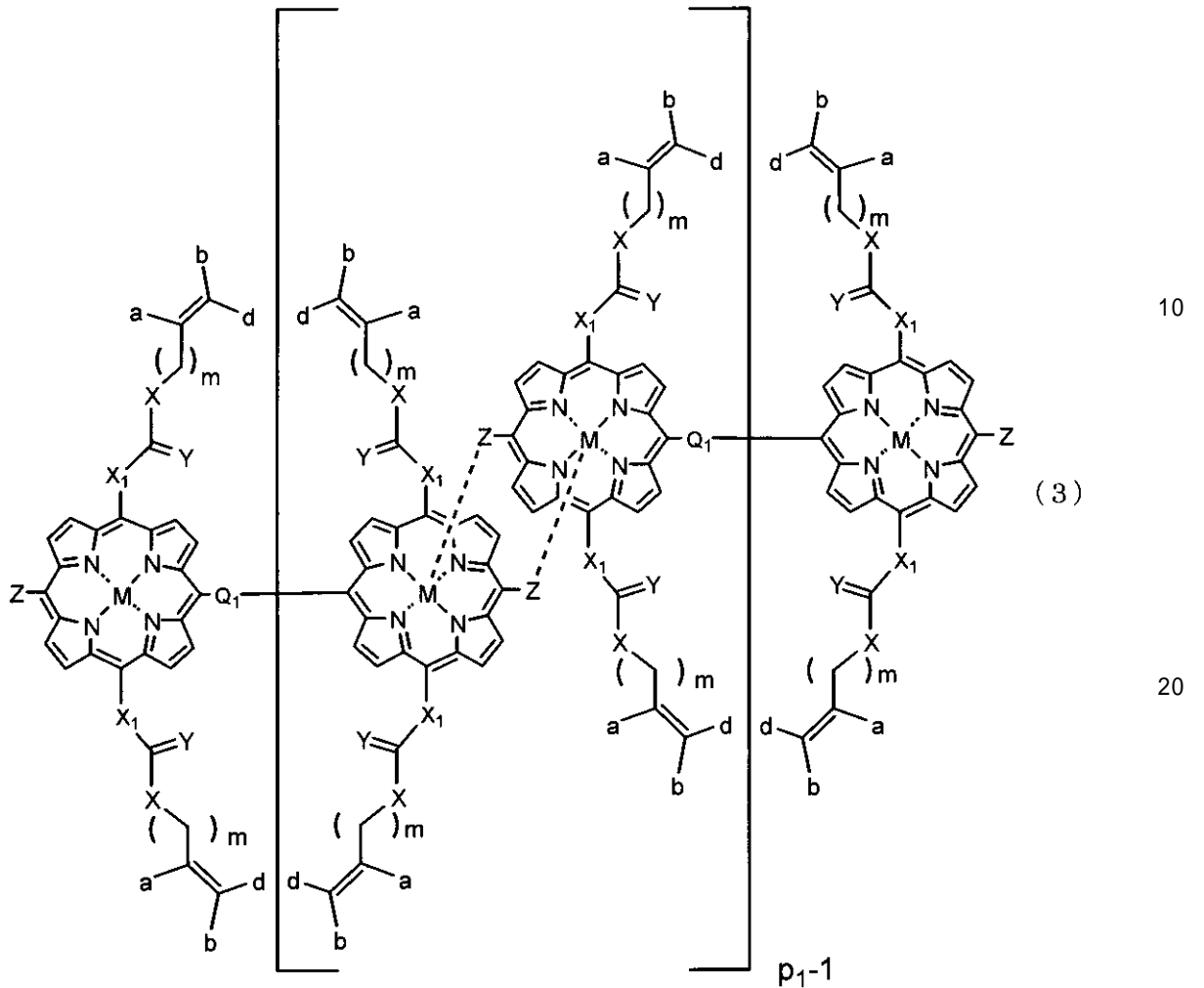
{ 式中、

X、Y、m、X₁、Z、M、Q₂及びp₂は、請求項3において規定したとおりであり、
e及びfは、同時に、Hを表わすか若しくは水酸基を表わすか、またはeとfが互いに結合して、これらが結合するC-Cと共にエポキシ環を形成する。 }

【請求項5】

次の一般式(3)で表わされる配位結合によって形成された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする直鎖型ポルフィリン多量体。

【化6】



{ 式中、

a、b及びdは、各々独立してH、アルキル基またはアリール基を表わし、

Xは、-O-、-S-、>NR₁₀₁（ここで、R₁₀₁は、Hまたはアルキル基を表わす。

）、CH₂または単結合を表わし、

Yは、=O、=Sまたは2Hを表わし、

mは、0～4の整数を表わし、

X₁は、二価の連結基を表し、

Zは、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

Q₁は、単結合または直線状二価の連結基を表わし、

p₁は、2以上の整数を表わす。}

【請求項6】

次の一般式(4)で表わされる配位結合によって形成された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする環状ポルフィリン多量体。

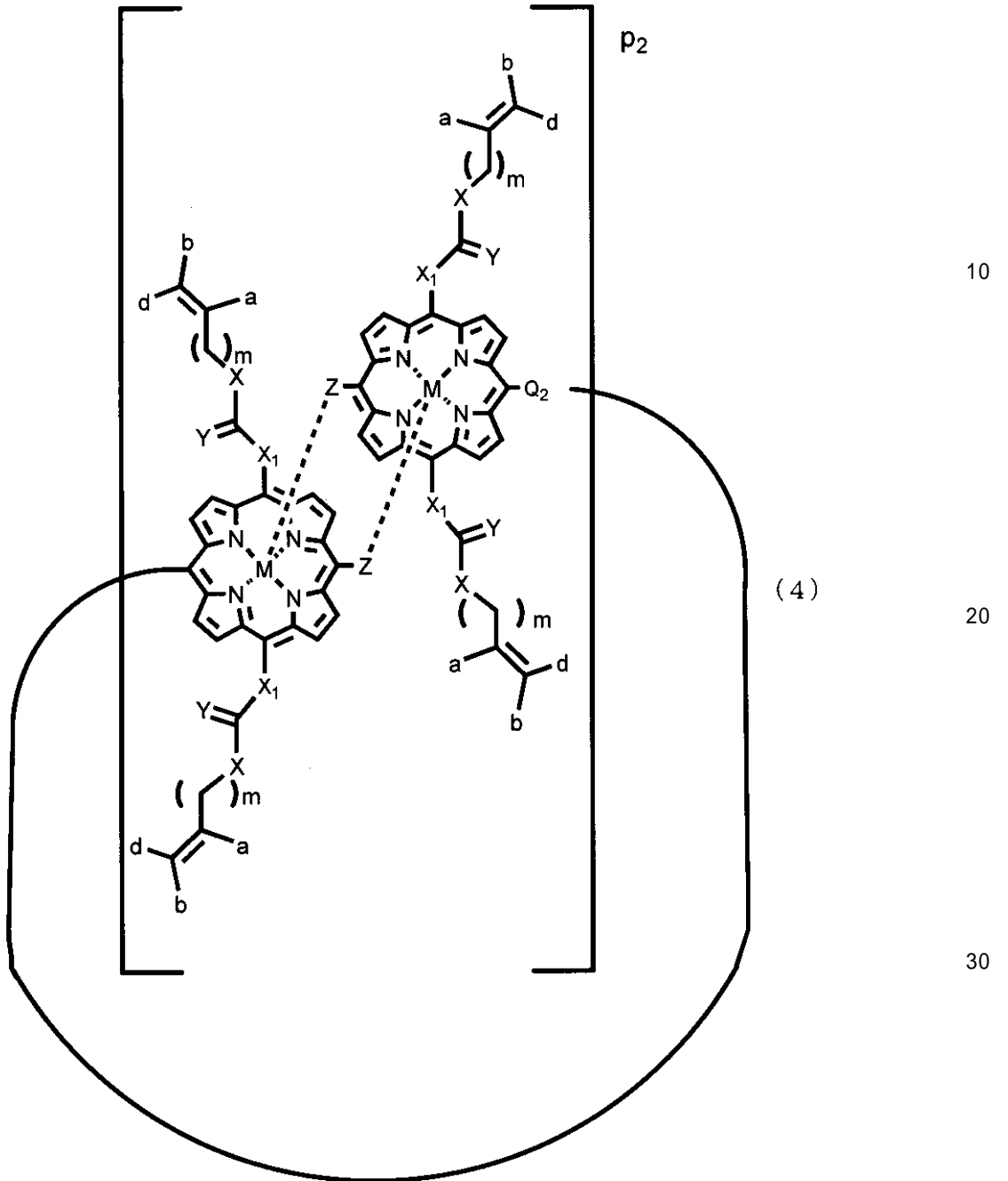
10

20

30

40

【化7】



{ 式中、

a、b及びdは、各々独立してH、アルキル基またはアリアル基を表わし、

Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR_{101}$ （ここで、 R_{101} は、Hまたはアルキル基を表わす。 40

）、 CH_2 または単結合を表わし、

Yは、 $=O$ 、 $=S$ または $2H$ を表わし、

mは、0～4の整数を表わし、

X_1 は、二価の連結基を表し、

Zは、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

Q_2 は、屈曲した二価の基を表わし、

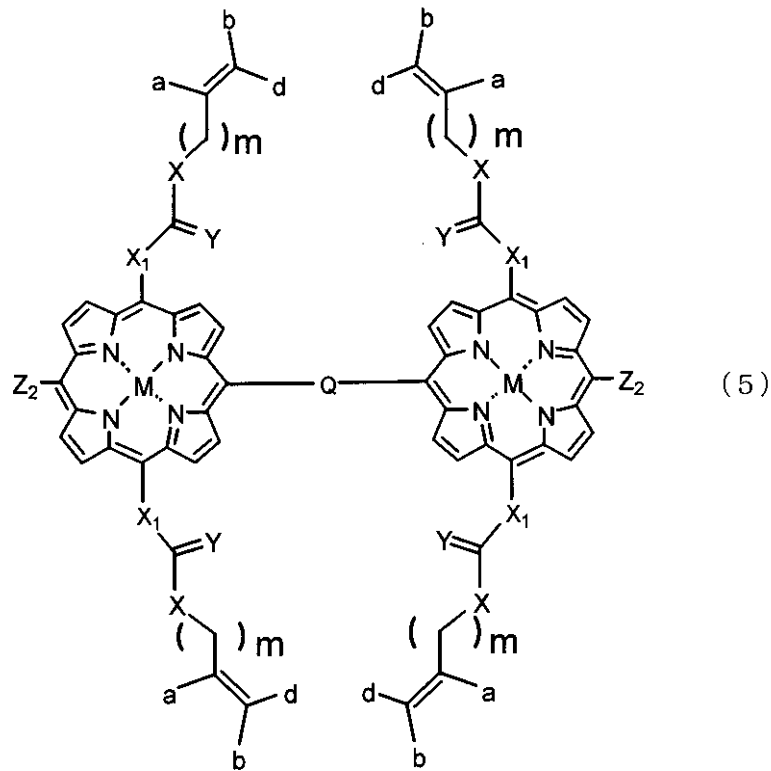
p_2 は、3以上の整数を表わす。 }

【請求項7】

次の一般式(5)で表わされる架橋部を有するビス配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリ 50

ン単量体。

【化 8】



10

20

{ 式中、

a、b 及び d は、各々独立して H、アルキル基またはアリアル基を表わし、

X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR_{101}$ (ここで、 R_{101} は、H またはアルキル基を表わす。
)、 CH_2 または単結合を表わし、

Y は、 $=O$ 、 $=S$ または $2H$ を表わし、

m は、0 ~ 4 の整数を表わし、

X_1 は、二価の連結基を表し、

Z_2 は、H、5 若しくは 6 員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基、アルキル基またはアリアル基を表わし、

M は、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

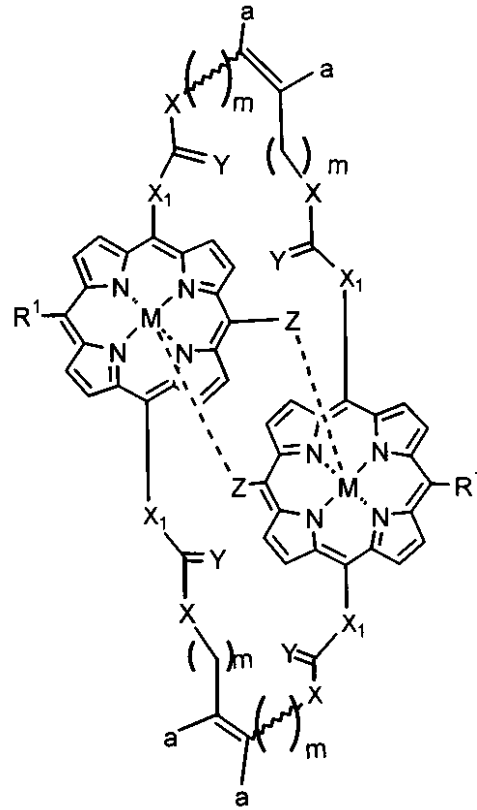
Q は、単結合または二価の連結基を表わす。}

30

【請求項 8】

次の一般式 (6) で表わされる共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン 2 量体。

【化 9】



(6)

10

20

{ 式中、

a は、H、アルキル基またはアリール基を表わし、

X は、- O -、- S -、> N R₁₀₁ (ここで、R₁₀₁ は、H またはアルキル基を表わす。)、C H₂ または単結合を表わし、

Y は、= O、= S または 2 H を表わし、

m は、0 ~ 4 の整数を表わし、

X₁ は、二価の連結基を表し、

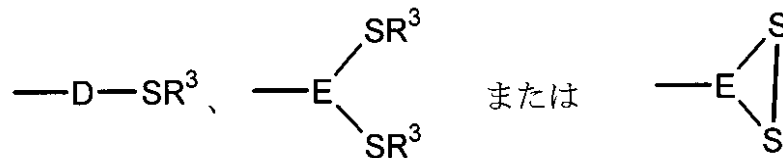
Z は、5 若しくは 6 員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

M は、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

R¹ は、H、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、

【化 10】

30



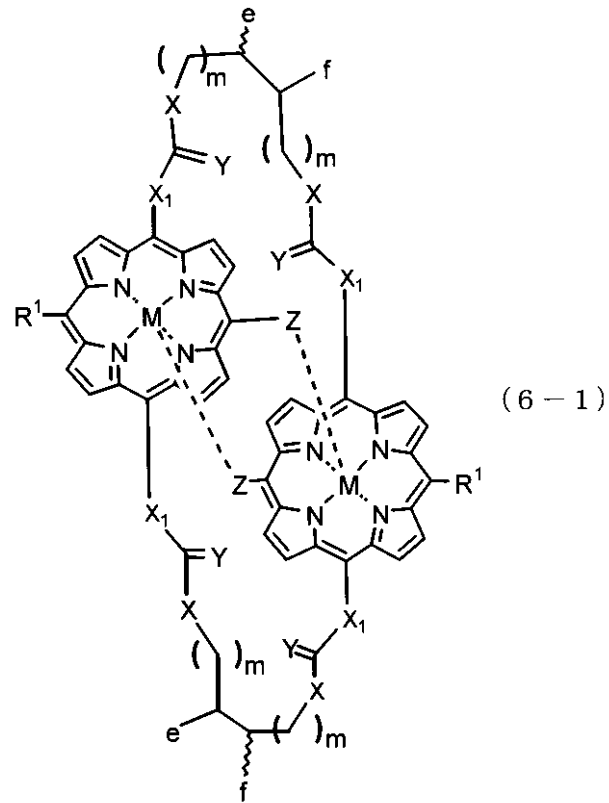
40

(式中、D は、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の基を表わし、E は、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む三価の基を表わし、R³ は、H またはアセチル基を表わす。) を表わす。 }

【請求項 9】

次の一般式 (6 - 1) で表わされるポルフィリン 2 量体誘導体。

【化 1 1】



10

20

{ 式中、

X、Y、m、X₁、Z、M 及び R¹ は、請求項 8 において規定した通りであり、

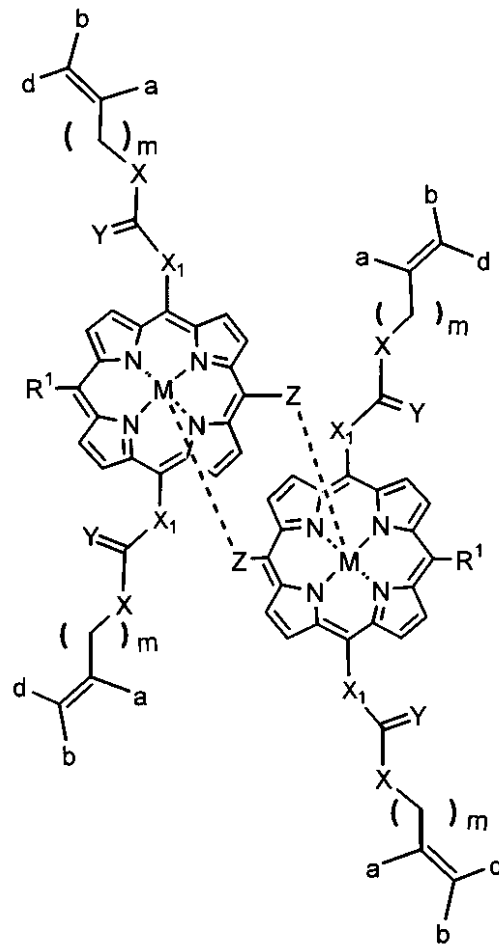
e 及び f は、同時に、H を表わすか若しくは水酸基を表わすか、または e と f が互いに結合して、これらが結合する C - C と共にエポキシ環を形成する。

【請求項 10】

次の一般式 (7) で表わされる配位結合により形成された配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン 2 量体。

30

【化 1 2】



(7)

{ 式中、

a、b及びdは、各々独立してH、アルキル基またはアリアル基を表わし、

Xは、-O-、-S-、>NR₁₀₁（ここで、R₁₀₁は、Hまたはアルキル基を表わす。）、CH₂または単結合を表わし、

Yは、=O、=Sまたは2Hを表わし、

mは、0～4の整数を表わし、

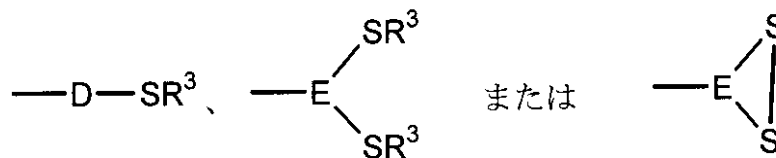
X₁は、二価の連結基を表し、

Zは、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

R¹は、H、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、

【化 1 3】



(式中、Dは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の基を表わし、Eは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む三価の基を表わし、R³は、Hまたはアセチル基を表わす。) を表わす。 }

【請求項 1 1】

請求項 5 に記載される一般式 (3) の直鎖型ポルフィリン多量体を、Grubbs 錯体の存在下に、閉環メタセシス反応させることにより請求項 1 に記載される一般式 (1) の直鎖型ポルフィリン多量体を製造する方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載される一般式 (1) の直鎖型ポルフィリン多量体を、金属触媒の存在下に水素化することにより、請求項 2 に記載される一般式 (1 - 1) (式中、 $e = f = H$) の誘導体を製造する方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載される一般式 (1) の直鎖型ポルフィリン多量体を、触媒の存在下に酸化することにより、請求項 2 に記載される一般式 (1 - 1) (式中、 $e = f =$ 水酸基) の誘導体を製造する方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載される一般式 (1) の直鎖型ポルフィリン多量体を、必要に応じて触媒の存在下に酸化することにより、請求項 2 に記載される一般式 (1 - 1) (式中、 e と f は互いに結合し、これらが結合する $C - C$ と共にエポキシ環を形成する。) の誘導体を製造する方法。

10

【請求項 1 5】

請求項 6 に記載される一般式 (4) の環状ポルフィリン多量体を、Grubbs 錯体の存在下に、閉環メタセシス反応させることにより請求項 3 に記載される一般式 (2) の環状ポルフィリン多量体を製造する方法。

【請求項 1 6】

請求項 3 に記載される一般式 (2) の環状ポルフィリン多量体を、金属触媒の存在下に水素化することにより、請求項 4 に記載される一般式 (2 - 1) (式中、 $e = f = H$) の誘導体を製造する方法。

20

【請求項 1 7】

請求項 3 に記載される一般式 (2) の環状ポルフィリン多量体を、触媒の存在下に酸化することにより、請求項 4 に記載される一般式 (2 - 1) (式中、 $e = f =$ 水酸基) の誘導体を製造する方法。

【請求項 1 8】

請求項 3 に記載される一般式 (2) の環状ポルフィリン多量体を、必要に応じて触媒の存在下に酸化することにより、請求項 4 に記載される一般式 (2 - 1) (式中、 e と f は互いに結合し、これらが結合する $C - C$ と共にエポキシ環を形成する。) の誘導体を製造する方法。

30

【請求項 1 9】

請求項 7 に記載される一般式 (5) のビス配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン単量体を、非極性溶媒中で配位結合による自己組織化させることにより請求項 5 に記載される一般式 (3) の直鎖型ポルフィリン多量体または請求項 6 に記載される一般式 (4) の環状ポルフィリン多量体を製造する方法。但し、一般式 (5) において、 Q が、単結合または直線状二価の基の場合、一般式 (3) の直鎖型ポルフィリン多量体を得られ、一方、一般式 (5) において、 Q が、屈曲した二価の場合、一般式 (4) の環状ポルフィリン多量体を得られる。

【請求項 2 0】

請求項 10 に記載される一般式 (7) の配位結合により形成されるポルフィリン 2 量体を、Grubbs 錯体の存在下に、閉環メタセシス反応させることにより請求項 8 に記載される一般式 (6) の共有結合により固定化された 2 量体を製造する方法。

40

【請求項 2 1】

請求項 8 に記載される一般式 (6) のポルフィリン 2 量体を、金属触媒の存在下に水素化することにより、請求項 9 に記載される一般式 (6 - 1) (式中、 $e = f = H$) の誘導体を得る方法。

【請求項 2 2】

請求項 8 に記載される一般式 (6) のポルフィリン 2 量体を、触媒の存在下に酸化することにより、請求項 9 に記載される一般式 (6 - 1) (式中、 $e = f =$ 水酸基) の誘導体を得る方法。

50

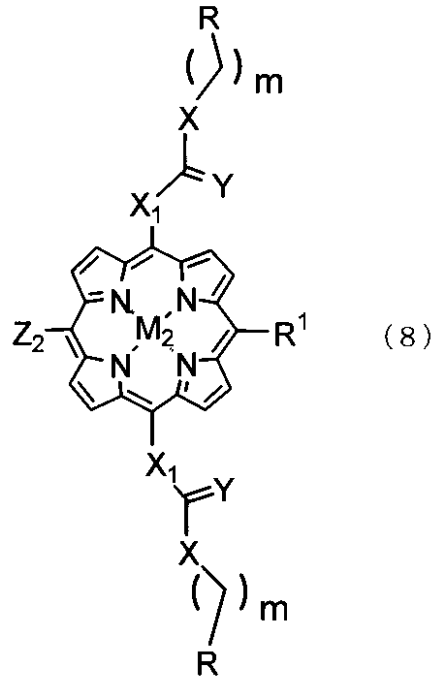
【請求項 23】

請求項 8 に記載される一般式 (6) のポルフィリン 2 量体を、必要に応じて触媒の存在下に酸化することにより、請求項 9 に記載される一般式 (6-1) (式中、e と f は互いに結合し、これらが結合する C-C と共にエポキシ環を形成する。) の誘導体を得る方法。

【請求項 24】

次の一般式 (8) で表される配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン金属錯体単量体を、非極性溶媒中で配位結合による自己組織化させることにより請求項 10 に記載される一般式 (7) のポルフィリン 2 量体を製造する方法：

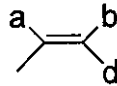
【化 14】



{ 式中、

R は、アルキル基または

【化 15】



(式中、 a、b 及び d は、各々独立して H、アルキル基またはアリール基を表わす。) を表わし、

X は、 - O - 、 - S - 、 > N R₁₀₁ (ここで、R₁₀₁ は、H またはアルキル基を表わす。)、C H₂ または単結合を表わし、

Y は、= O、= S または 2 H を表わし、

m は、0 ~ 4 の整数を表わし、

X₁ は、二価の連結基を表し、

Z₂ は、5 または 6 員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環を表し、

M₂ は、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表し、

R¹ は、H、直線状二価の連結基もしくは屈曲した二価の連結基から誘導される一価の基、

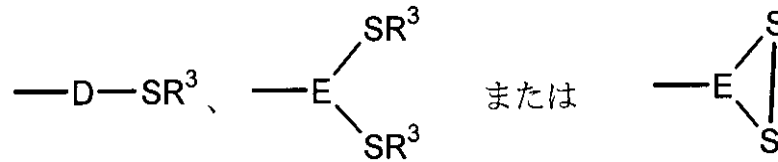
10

20

30

40

【化 16】



(式中、Dは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の基を表わし、Eは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む三価の基を表わし、R³は、Hまたはアセチル基を表わす。)を表す。}

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポルフィリン2量体またはそれ以上のポルフィリン多量体、及びその製造方法に関する。

【0002】

また、本発明は、本発明のポルフィリン多量体を構成するポルフィリン2量体及び単量体にも関する。

【0003】

本発明のポルフィリン多量体は、効率のよい光エネルギー捕集及び伝達素子として働くことが予測されており、その応用として人工光合成素子、有機太陽電池への利用が考えられている。また、ポルフィリンは光駆動電子移動素子として働くことも知られており、ポルフィリン多量体は分子サイズの光・電子素子としての応用が見込まれている。

20

【背景技術】

【0004】

ポルフィリンは、4個のピロール核が4個のメチン基により架橋された環状テトラピロールである。ポルフィリンは、18電子から成る大きな共役系を持つことから、ポルフィリン多量体は、分子電線の材料等としての用途が期待され、その合成例がいくつか報告されている。

【0005】

例えば、京大の大須賀(非特許文献1及び2等参照)や都立大の杉浦(非特許文献3等参照)は、ポルフィリン多量体を共有結合で伸張する方法を報告しているが、いずれも非常に多段階の合成過程を要するため経済的に不利な方法といえる。また、これらの方法ではポルフィリン単位が数百にも及ぶ多量体は合成自体が困難である。

30

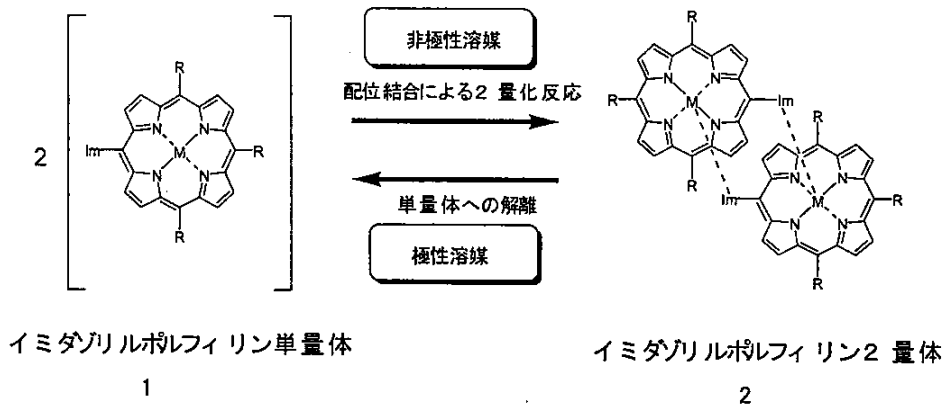
【0006】

本発明者はイミダゾリルポルフィリン金属錯体が分子間で互いに配位結合することによってポルフィリン2量体もしくはそれ以上のポルフィリン多量体を形成することをすでに見出している(以下の反応式1及び2を参照されたい。)(非特許文献4及び5、並びに特許文献1及び2参照)。これらのポルフィリン多量体はエネルギー伝達素子としての機能を有するため、分子エレクトロニクス素子としての応用が期待されている。

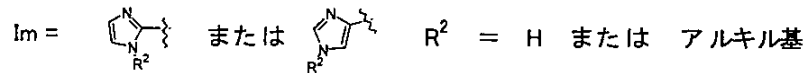
40

【化18】

これまでの知見/配位結合によるイミダゾリルポルフィリンの2量体およびその解離

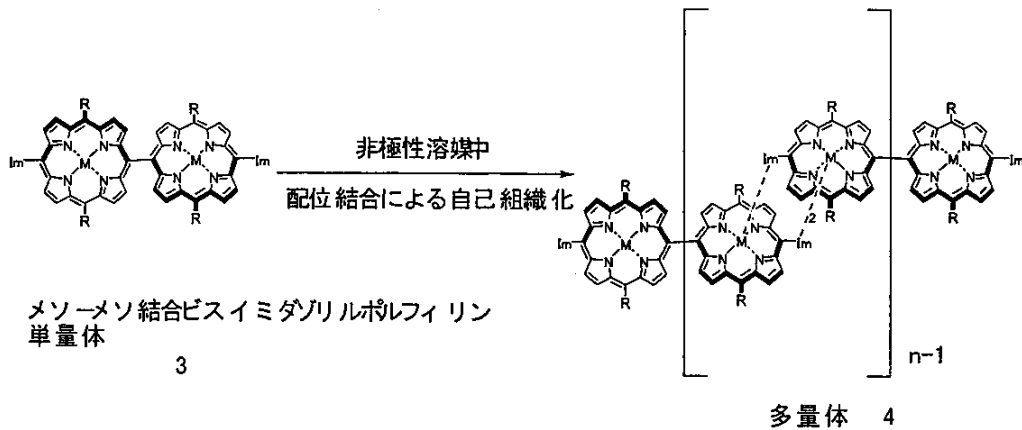


10



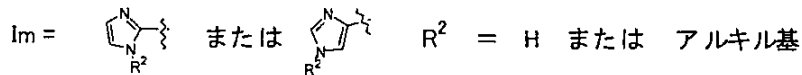
【化19】

これまでの知見/配位結合によるイミダゾリルポルフィリンの多量化



20

30



【0007】

イミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポルフィリン多量体の特長は、非極性溶媒中でイミダゾリルポルフィリン単量体を混合させるだけで、ポルフィリン多量体が自然に形成する点であり、そのため原料としては最小の構成単位であるポルフィリン単量体のみを作ればよい(上記反応式1及び2参照)。この方法は共有結合によってポルフィリン多量体を伸張する大須賀や杉浦の方法に比べて合成段階が少なく経済的であり、分子量50万にもおよぶ規則正しく並んだ巨大金属錯体多量体を作ることが現実的に可能である。しかしながら、配位結合で伸張したポルフィリン多量体は極性溶媒中では配位結合が切断されてしまうため、利用できる媒体や環境が非極性のものに限られ、適用範囲が狭いことが問題であった(上記反応式1 矢印右から左の反応)。そこで配位結合によって伸張されたポルフィリン多量体を固定化し、ポリマー形成後はもはや切れないような安定な多量体を合成することが望まれていた。

40

【非特許文献1】N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 1458 (2000)

50

【非特許文献2】A. Tsuda and A. Osuka, Science, 298, 79 (2001)

【非特許文献3】K. Sugiura, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, Y. Sakata, Chem. Lett. 1999, 1193.

【非特許文献4】Y. Kobuke, H. Miyaji, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4111

【非特許文献5】K. Ogawa, Y. Kobuke, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 4070

【特許文献1】特開2001-253883公報

【特許文献2】特開2001-213883公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題点等を解決するためになされたものであり、溶媒の極性等周囲の環境に依存することなく安定に存在し得るポルフィリン多量体であって、その重合度が高いものも容易に製造することができるポルフィリン多量体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、ポルフィリン多量体を形成する構成単位として、特定のビス配位性ヘテロ芳香族環置換ポルフィリン誘導体を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。そのビスポルフィリン誘導体とは、ポルフィリン金属錯体に、配位性ヘテロ芳香族環基及び閉環メタセシス反応に供し得る二重結合部位を有する基を結合させたモノ誘導体2分子を、二価の連結基により結合したビス体である。本発明のポルフィリン多量体においては、配位性ヘテロ芳香族環基と中心金属との間に配位結合が形成されていることに加えて、二重結合部位を有する基同士の間で閉環メタセシス反応により共有結合が形成されている。したがって、このポルフィリン多量体は、その構成単位をより強力に固定化することができ、溶媒の極性等周囲の環境に依存することなく安定に存在することができる。しかも、このポルフィリン多量体は、その鎖伸張方法が、従来の共有結合によってポルフィリン多量体鎖を伸張する方法に比べて合成段階が少なく経済的であり、分子量50万にもおよぶ規則正しく並んだ巨大金属錯体ポリマーを提供することができる。

【0010】

すなわち、本発明は、以下のポルフィリン多量体を提供する。

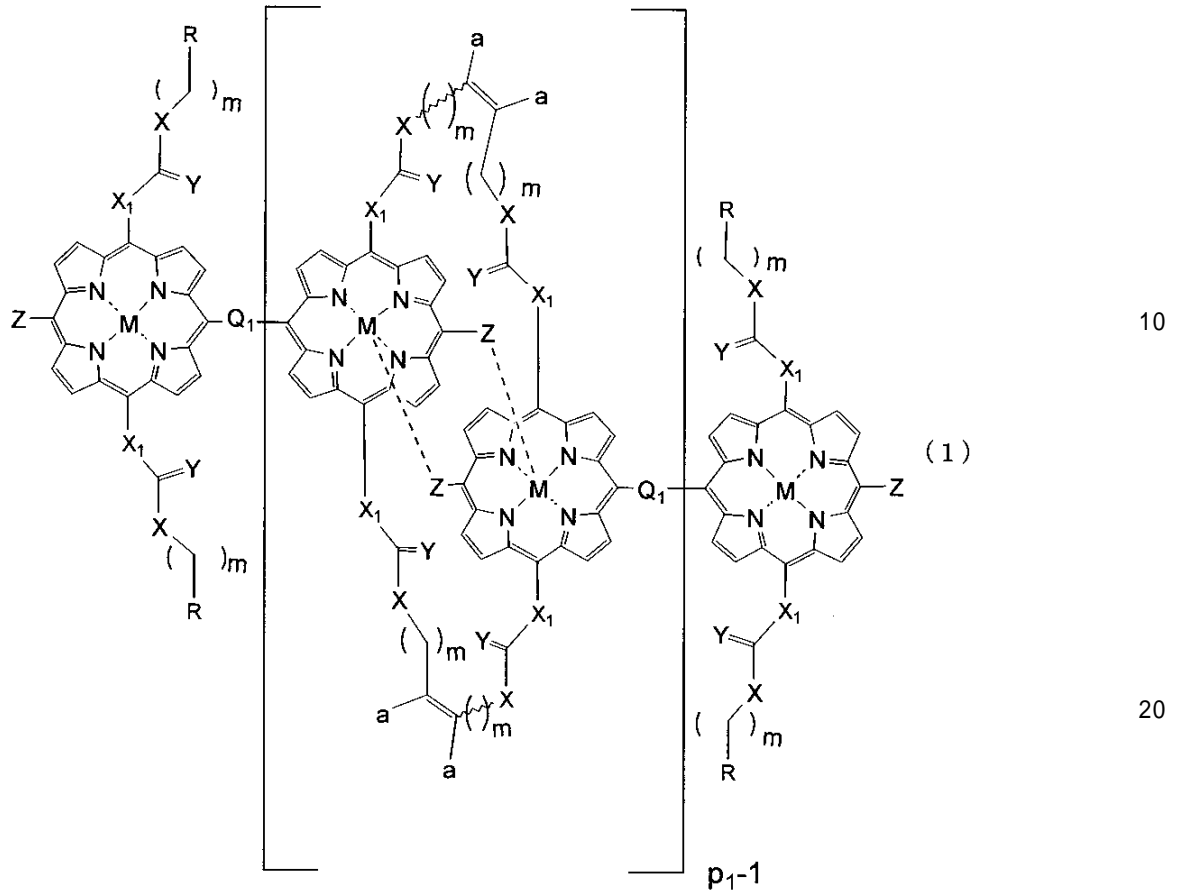
(I) 次の一般式(1)で表わされる共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香族環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする直鎖型ポルフィリン多量体(以下、「共有結合直鎖型多量体」ともいう。)を提供する。

10

20

30

【化20】

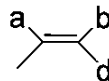


【0011】

{ 式中、

R は、アルキル基または

【化21】



(式中、 a、 b 及び d は、 各々独立して H、 アルキル基またはアリール基を表わす。)
を 表わし、

X は、 - O -、 - S -、 > N R₁₀₁ (ここで、 R₁₀₁ は、 H またはアルキル基を表わす。)、 C H₂ または単結合を表わし、

Y は、 = O、 = S または 2 H を表わし、

m は、 0 ~ 4 の整数を表わし、

X₁ は、 二価の連結基を表し、

Z は、 5 若しくは 6 員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

M は、 典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

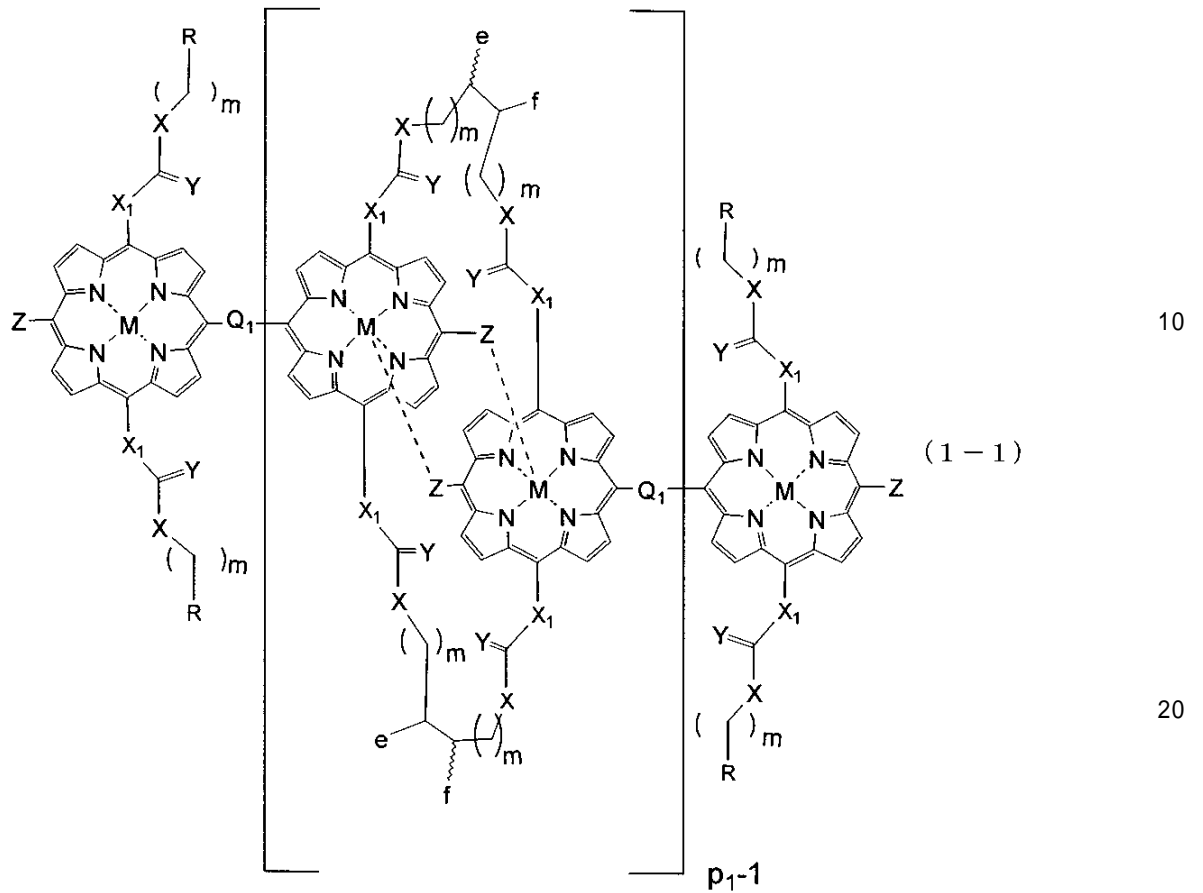
Q₁ は、 単結合または直線状二価の連結基を表わし、

p₁ は、 2 以上の整数を表わす。 }

【0012】

(II) また、 本発明は、 上記共有結合直鎖型重合体の誘導体である、 次の一般式 (1 - 1) で表わされる直鎖型ポリフィリン多量体誘導体も提供する。

【化 2 2】



【0013】

{ 式中、

R、X、Y、m、X₁、Z、M、Q₁及びp₁は、上記(I)の一般式(I)において規定したとおりであり、

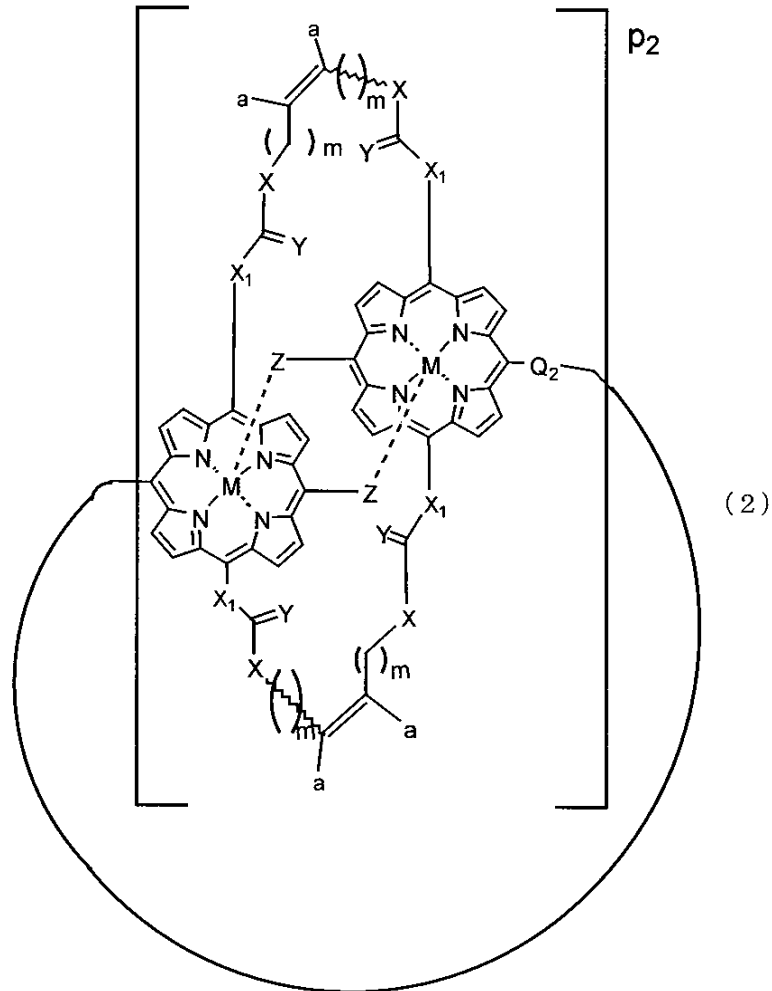
e及びfは、同時に、Hを表わすか若しくは水酸基を表わすか、またはeとfが互いに結合して、これらが結合するC-Cと共にエポキシ環を形成する。}

30

【0014】

(III)また、本発明は、上記共有結合直鎖型多量体において、ビス体を形成するための連結基(-Q₁-)に対応する基が、屈曲した二価の基(-Q₂-)であることにより、環状構造を有する次の一般式(2)で表わされる共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする環状ポルフィリン多量体(以下、「共有結合環状多量体」ともいう。)も提供する。

【化 2 3】



10

20

【 0 0 1 5 】

{ 式中、

- a は、H、アルキル基またはアリール基を表わし、
- X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR_{101}$ (ここで、 R_{101} は、H またはアルキル基を表わす。
-)、 CH_2 または単結合を表わし、
- Y は、 $=O$ 、 $=S$ または $2H$ を表わし、
- m は、0 ~ 4 の整数を表わし、
- X_1 は、二価の連結基を表し、
- Z は、5 若しくは 6 員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、
- M は、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、
- Q_2 は、屈曲した二価の基を表わし、
- p_2 は、3 以上の整数を表わす。 }

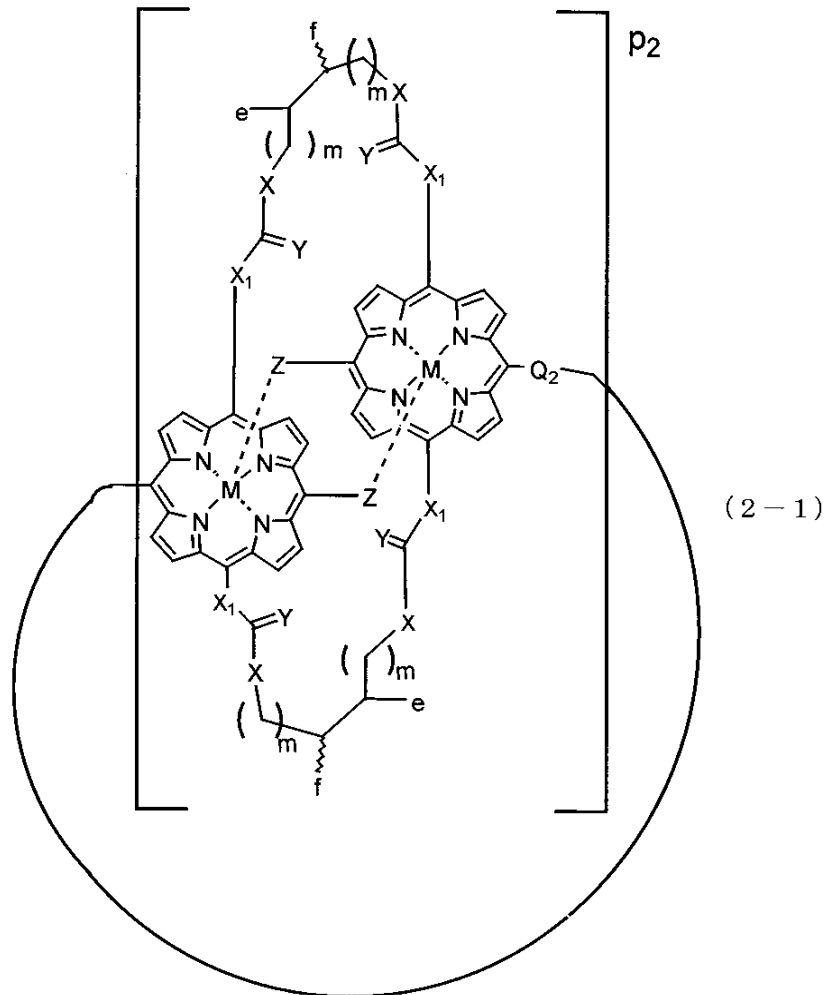
30

40

【 0 0 1 6 】

(IV) また、本発明は、上記共有結合環状多量体の誘導体である、次の一般式 (2 - 1) で表わされる直鎖型ポリフィリン多量体誘導体も提供する。

【化 2 4】



10

20

【0017】

{式中、

X、Y、m、X₁、Z、M、Q₂及びp₂は、上記(III)の一般式(2)において規定したとおりであり、

e及びfは、同時に、Hを表わすか若しくは水酸基を表わすか、またはeとfが互いに結合して、これらが結合するC-Cと共にエポキシ環を形成する。}

【0018】

(V)上記本発明の一般式(1)で表わされる共有結合直鎖型多量体は、次の一般式(3)で表わされる配位結合によって形成された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする直鎖型ポルフィリン多量体(以下、「配位結合直鎖型多量体」ともいう。)を、Grubbs錯体の存在下に、閉環メタセシス反応させることにより得られる。

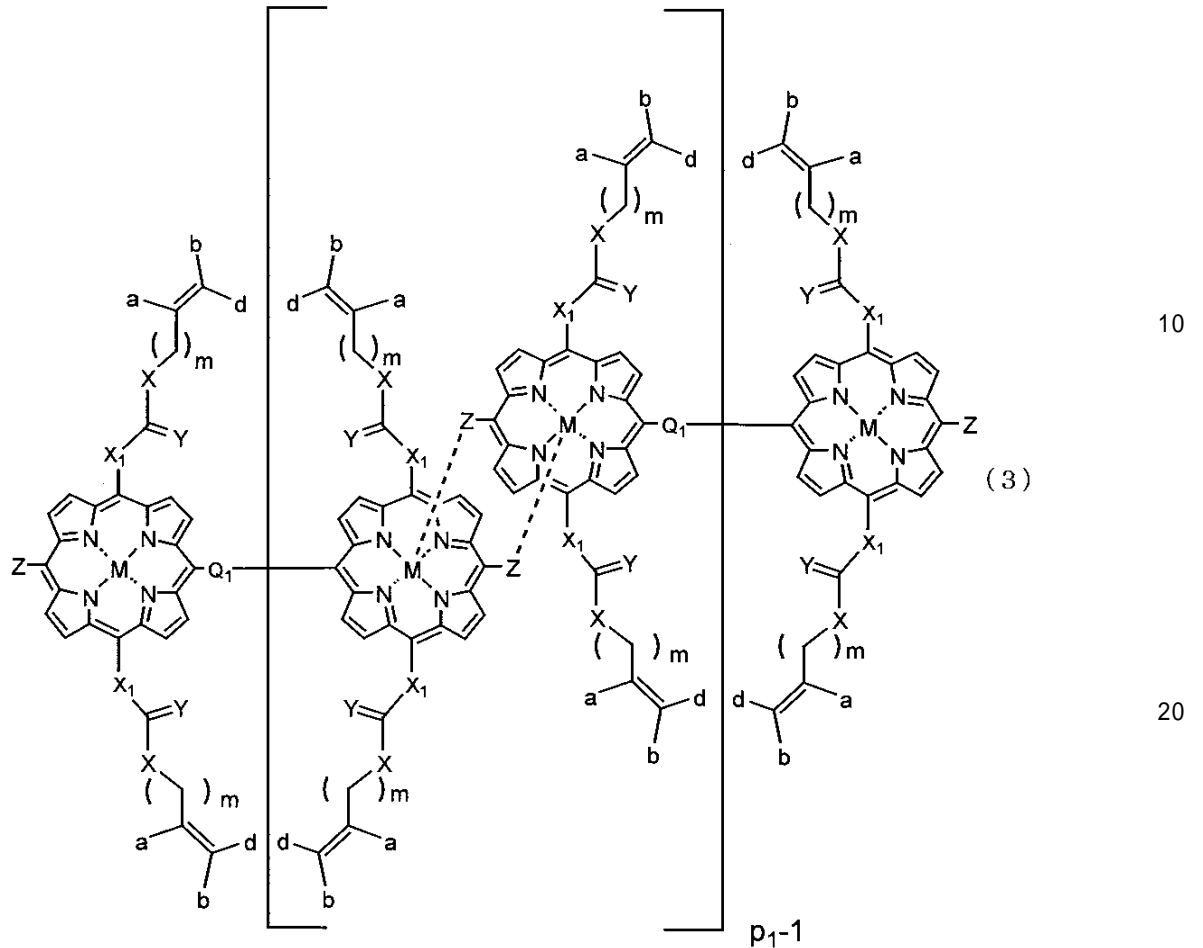
【0019】

本発明は、この一般式(3)で表わされる配位結合直鎖型多量体、及びこれを用いる一般式(1)の共有結合直鎖型多量体の製造方法も提供する。

30

40

【化25】



【0020】

{ 式中、

- a、b及びdは、各々独立してH、アルキル基またはアリアル基を表わし、
 Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR_{101}$ （ここで、 R_{101} は、Hまたはアルキル基を表わす。
)、 CH_2 または単結合を表わし、
 Yは、 $=O$ 、 $=S$ または $2H$ を表わし、
 mは、0～4の整数を表わし、
 X_1 は、二価の連結基を表し、
 Zは、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、
 Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、
 Q_1 は、単結合または直線状二価の連結基を表わし、
 p_1 は、2以上の整数を表わす。 }

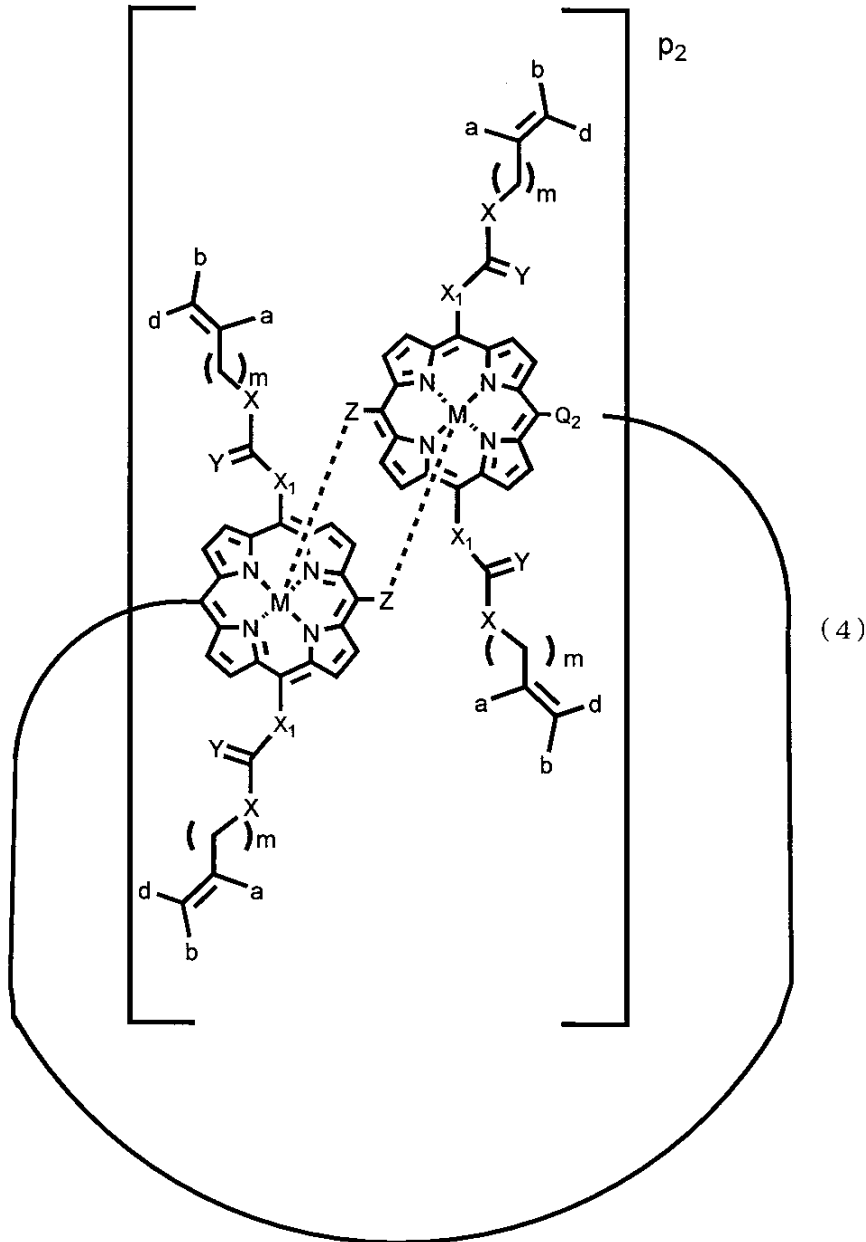
【0021】

(VI)また、上記一般式(2)で表わされる環状多量体は、次の一般式(4)で表わされる配位結合によって形成された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする環状ポルフィリン多量体(以下、「配位結合環状多量体」ともいう。)を、Grubbs触媒の存在下に、閉環メタセシス反応させることにより得られる。

【0022】

本発明は、この一般式(4)で表わされる配位結合環状多量体、およびこれを用いる一般式(2)で表わされる共有結合環状多量体の製造方法も提供する。

【化26】



【0023】

{式中、

a、b及びdは、各々独立してH、アルキル基またはアリアル基を表わし、

Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR_{101}$ （ここで、 R_{101} は、Hまたはアルキル基を表わす。）、 CH_2 または単結合を表わし、Yは、 $=O$ 、 $=S$ または $2H$ を表わし、

mは、0～4の整数を表わし、

 X_1 は、二価の連結基を表し、

Zは、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

 Q_2 は、屈曲した二価の基を表わし、 p_2 は、3以上の整数を表わす。}

【0024】

(VII) また、上記一般式(3)で表わされる配位結合直鎖型多量体及び一般式(4)で表わされる配位結合環状多量体は、次の一般式(5)で表わされる架橋部を有するビス配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン単量体から製造することができる。

10

20

30

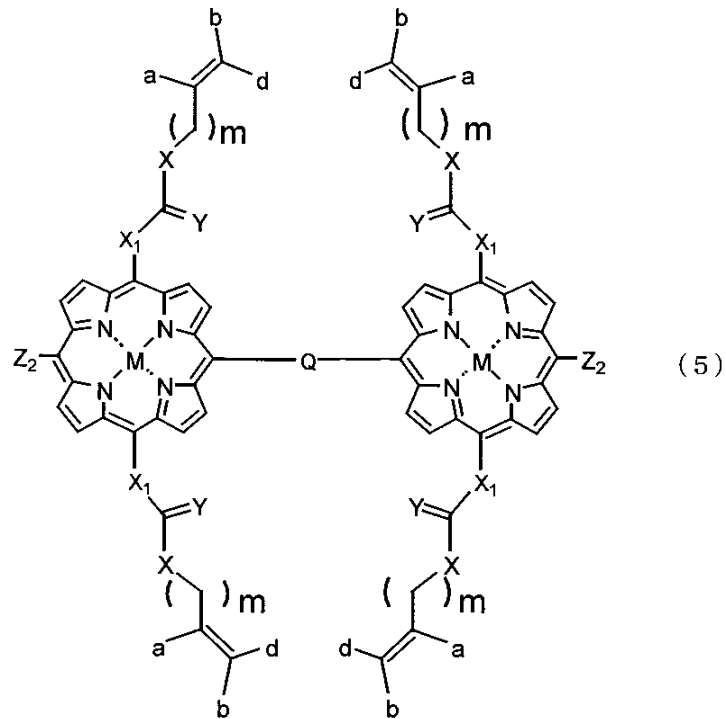
40

50

【 0 0 2 5 】

本発明は、次の一般式(5)で表わされるビス配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン単量体、並びにこれを非極性溶媒中で自己組織化することにより一般式(3)で表わされる配位結合直鎖型多量体及び一般式(4)で表わされる配位結合環状多量体の製造方法も提供する。このとき、一般式(5)において、-Q-で表わされる連結基として、単結合または直線状二価の連結基を用いた場合、一般式(3)の直鎖型多量体が得られ、-Q-で表わされる連結基として、屈曲した二価の基を用いた場合、一般式(4)の環状多量体得られる。

【 化 2 7 】



10

20

【 0 0 2 6 】

{ 式中、

- a、b及びdは、各々独立してH、アルキル基またはアール基を表わし、
- Xは、-O-、-S-、>NR₁₀₁(ここで、R₁₀₁は、Hまたはアルキル基を表わす。)
- Yは、=O、=Sまたは2Hを表わし、
- mは、0~4の整数を表わし、
- X₁は、二価の連結基を表し、
- Z₂は、H、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基、アルキル基またはアール基を表わし、
- Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、
- Qは、単結合または二価の連結基を表わす。 }

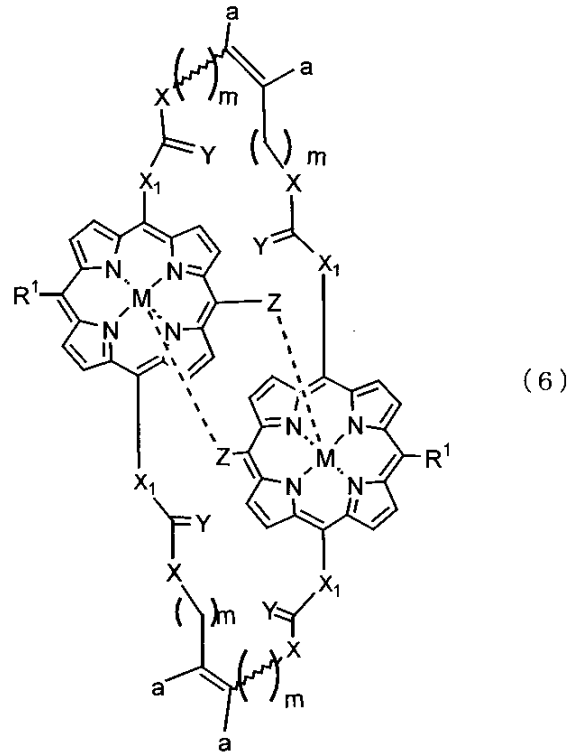
30

40

【 0 0 2 7 】

(VIII)さらに、本発明は、次の一般式(6)で表わされる共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン2量体(以下、「共有結合2量体」ともいう。)も提供する。

【化28】



10

20

【0028】

{式中、

aは、H、アルキル基またはアリール基を表わし、

Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR_{101}$ (ここで、 R_{101} は、Hまたはアルキル基を表わす。))、 CH_2 または単結合を表わし、Yは、 $=O$ 、 $=S$ または $2H$ を表わし、

mは、0~4の整数を表わし、

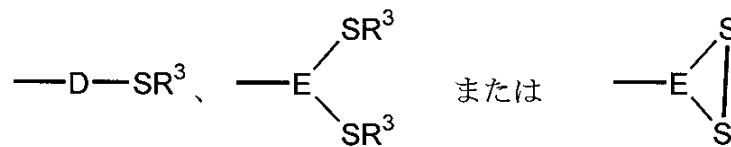
 X_1 は、二価の連結基を表し、

Zは、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

 R^1 は、H、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、

【化29】



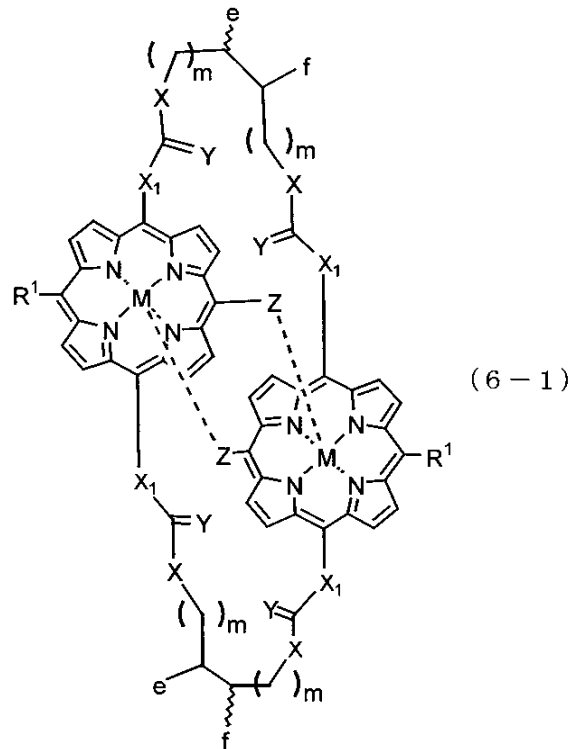
(式中、Dは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の基を表わし、Eは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む三価の基を表わし、 R^3 は、Hまたはアセチル基を表わす。)を表わす。}

40

【0029】

(IX)また、本発明は、上記一般式(6)で表わされる共有結合2量体の誘導体である次の一般式(6-1)で表わされる共有結合2量体誘導体も提供する。

【化 3 0】



10

20

【0030】

〔式中、

X、Y、m、n、Z、M及びR¹は、上記(VIII)の一般式(6)において規定した通りであり、

e及びfは、同時に、Hを表わすか若しくは水酸基を表わすか、またはeとfが互いに結合して、これらが結合するC-Cと共にエポキシ環を形成する。

【0031】

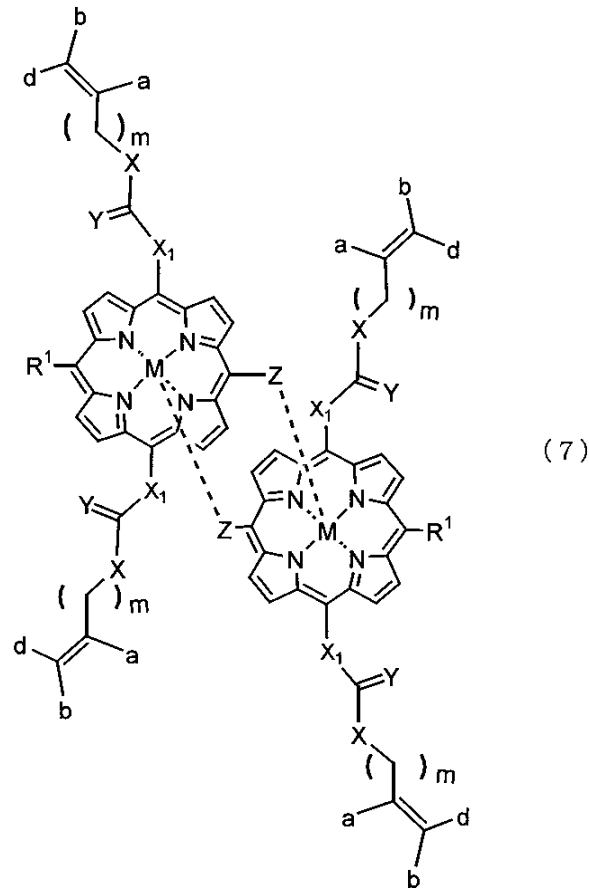
(X)上記一般式(6)で表わされる共有結合2量体は、次の一般式(7)で表わされる配位結合により形成された配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン2量体(以下、「配位結合2量体」ともいう。)を、Grubbs錯体の存在下に閉環メタセシス反応させることにより得られる。

30

【0032】

本発明は、この一般式(7)で表わされる配位結合2量体、及びこれを用いる一般式(6)の共有結合2量体の製造方法も提供する。

【化 3 1】



10

(7)

20

【 0 0 3 3】

{ 式中、

a、b及びdは、各々独立してH、アルキル基またはアリアル基を表わし、

Xは、-O-、-S-、>NR₁₀₁（ここで、R₁₀₁は、Hまたはアルキル基を表わす。）、CH₂または単結合を表わし、

Yは、=O、=Sまたは2Hを表わし、

mは、0～4の整数を表わし、

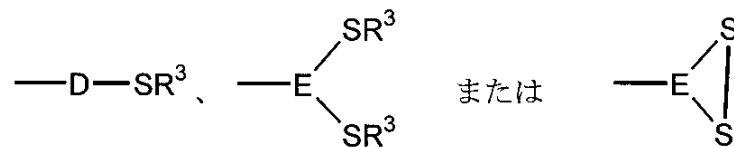
X₁は、二価の連結基を表し、

Zは、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わし、

Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、

R¹は、H、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、

【化 3 2】



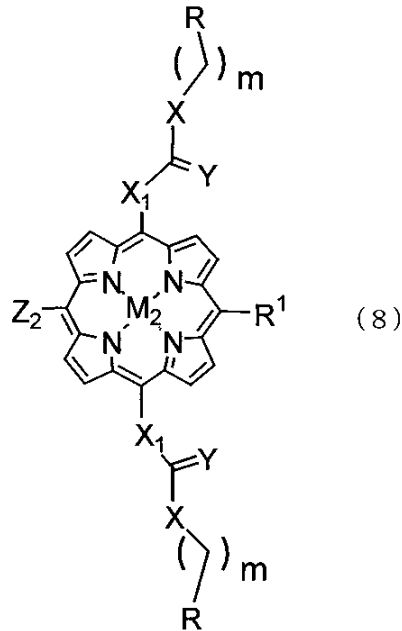
40

(式中、Dは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の基を表わし、Eは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む三価の基を表わし、R³は、Hまたはアセチル基を表わす。) を表わす。 }

【 0 0 3 4】

(XI) 本発明は、この一般式 (8) の単量体、及びこれを用いる一般式 (7) の配位結合 2 量体の製造方法も提供する。

【化 3 3】



10

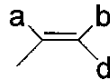
【 0 0 3 5】

{ 式中、

R は、アルキル基または

20

【化 3 4】



(式中、 a、 b 及び d は、 各々独立して H、 アルキル基またはアリアル基を表わす。)
を 表わし、

X は、 - O -、 - S -、 > N R₁₀₁ (ここで、 R₁₀₁ は、 H またはアルキル基を表わす。
)、 C H₂ または単結合を表わし、

Y は、 = O、 = S または 2 H を表わし、

30

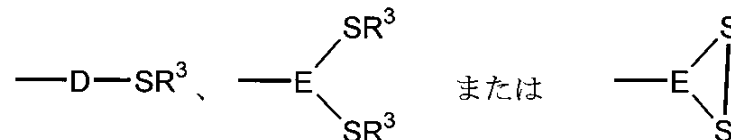
m は、 0 ~ 4 の整数を表わし、

X₁ は、 二価の連結基を表し、

Z₂ は、 H、 5 若しくは 6 員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環、 アルキル基またはアリアル基を表わし、

M₂ は、 2 H または典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わし、R¹ は、 H、 アルキル基、 アルケニル基、 アルキニル基、 アリアル基、

【化 3 5 - 1】



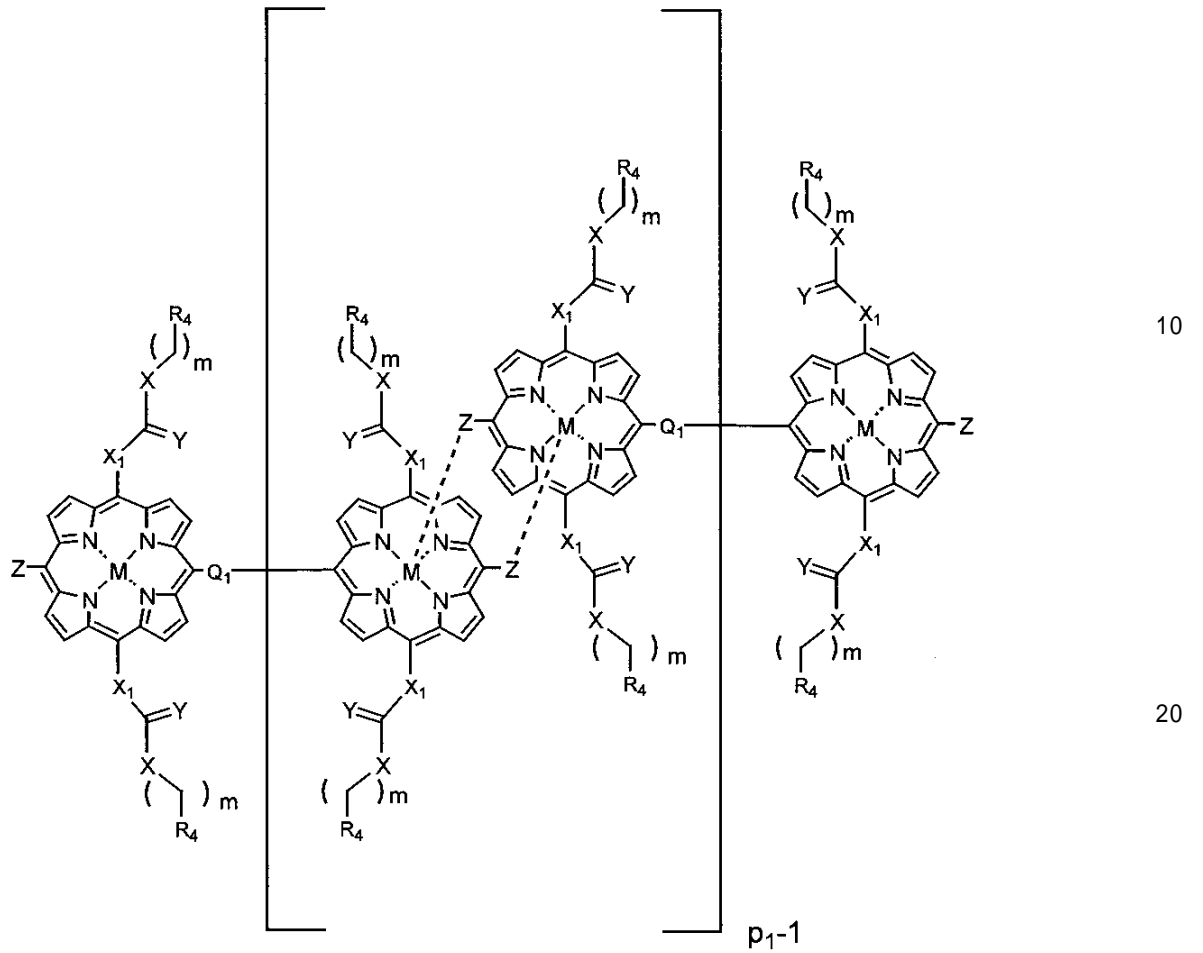
40

(式中、 D は、 アリアル基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の基を表わし、
E は、 アリアル基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む三価の基を表わし、 R³
は、 H またはアセチル基を表わす。) を表わす。 }

【 0 0 3 6】

(XII) また、 本発明は、 以下の一般式 (3 - A) で表される配位結合によって形成された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする直鎖型ポルフィリン多量体を提供する。

【化35-2】



(3-A)

【0037】

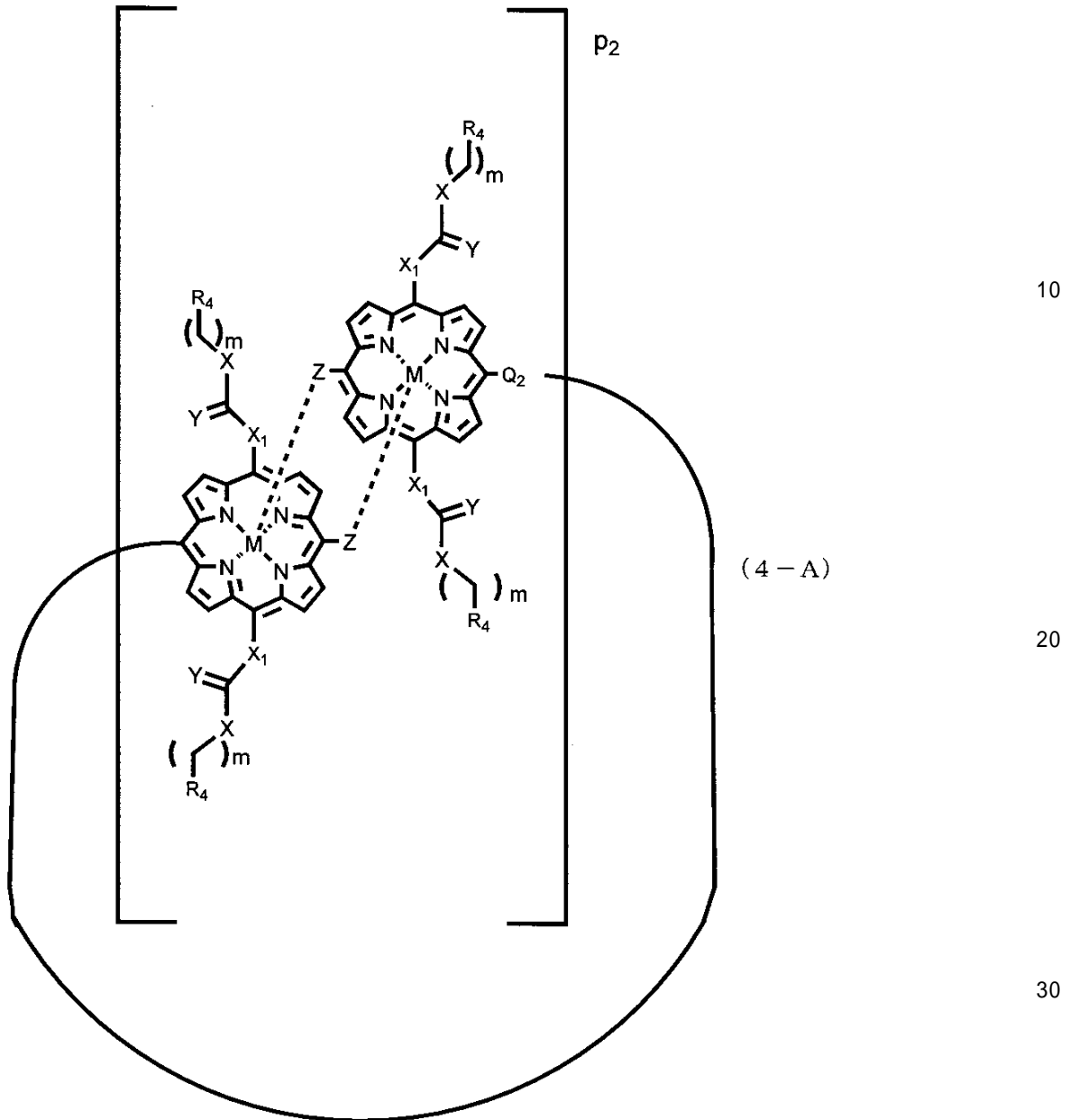
(式中、 R_4 は、水素原子またはアルキル基を表し、 X 、 Y 、 m 、 X_1 、 Z 、 M 、 Q_1 及び p_1 は、一般式(3)で規定したとおり。)

30

【0038】

(XIII)さらに、本発明は、以下の一般式(4-A)で表わされる配位結合によって形成された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とする環状ポルフィリン多量体を提供する。

【化35-3】



【0039】

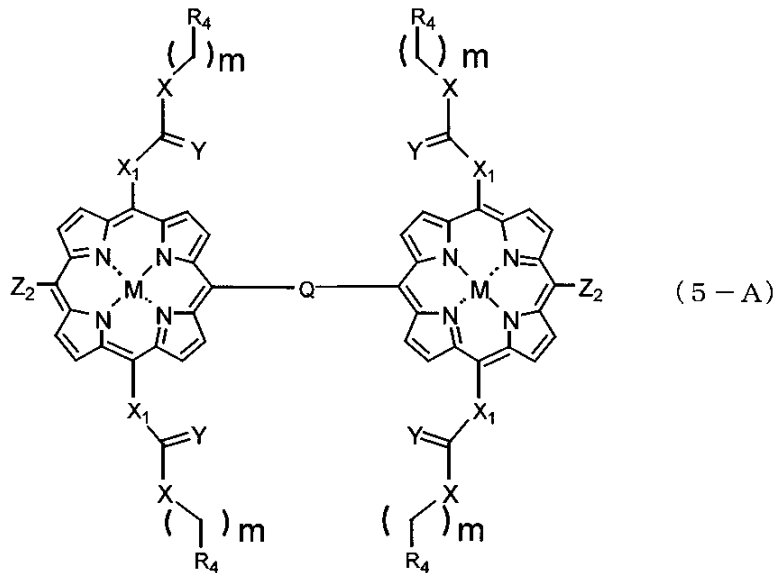
(式中、 R_4 は、水素原子またはアルキル基を表し、 X 、 Y 、 m 、 X_1 、 Z 、 M 、 Q_2 及び p_2 は、一般式(4)で規定したとおり。

【0040】

(XIV)さらに、本発明は、以下の一般式(5-A)で表される架橋部を有するビス配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン単量体を提供する。

40

【化35-4】



10

【0041】

(式中、 R_4 は、水素原子またはアルキル基を表し、 X 、 Y 、 m 、 X_1 、 Z_2 、 M 及び Q は、一般式(5)で規定したとおり。

20

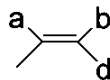
【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

まず、本発明の一般式(1)の共有結合直鎖型多量体について詳細に説明する。

一般式(1)において、 R は、アルキル基または

【化36】



(式中、 a 、 b 及び d は、各々独立して H 、アルキル基またはアリール基を表わす。) を表わす。

30

【0043】

ここで、アルキル基は、直鎖、分岐鎖または環状の1価の脂肪族基をいう(以下、他の置換基がアルキル基である場合においても同じ)。また、アリール基は、1価の芳香族炭化水素基をいい、単環であっても、2環以上の縮合環でもよい(以下、他の置換基がアリール基である場合においても同じ)。これらのアルキル基及びアリール基は、可能な場合は、置換基を有することができる(以下、アルキル基及びアリール基以外の基についても同じ)。

【0044】

a 、 b 及び d により表されるアルキル基の炭素原子数は、 a が結合する炭素原子と b 及び d が結合する炭素原子のとの間の二重結合が、閉環メタセシス反応に供され得るか否か、原料化合物の合成の容易性、生成物に期待される機能等を考慮して選択することができるが、通常、1~8であり、1~2程度が好ましい。

40

【0045】

a 、 b 及び d により表わされるアリール基の炭素原子数も、同様の観点から選択することができ、通常、6~20であり(例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ピレニル、ナフタセニル)、6~10程度が好ましい。

【0046】

一般式(1)において、 R により表わされるアルキル基は、上記 a 、 b 及び d について述べたものと同じである。

【0047】

50

一般式(1)において、Xは、-O-、-S-、>NR₁₀₁(ここで、R₁₀₁は、Hまたはアルキル基を表わす。)、CH₂または単結合を表わす。

【0048】

R₁₀₁により表わされるアルキル基の炭素原子数は特に制限はないが、1~4程度が好ましい。

【0049】

一般式(1)において、Xは、原料化合物の合成の容易性、生成物に期待される機能等を考慮すると、-O-が好ましい。

【0050】

一般式(1)において、Yは、=O、=Sまたは2Hを表わす。ここで、Yが2Hであるとは、Yが結合する炭素原子に2つの水素原子が単結合により結合した状態を意味する。

10

【0051】

Yは、原料化合物の合成の容易性、生成物に期待される機能等を考慮すると、=Oが好ましい。

【0052】

一般式(1)において、X₁は、二価の連結基を表す。X₁により表される二価の連結基には、二価の鎖状脂肪族炭化水素基{例えば、-(CH₂)_n- (nは、0~6の整数を表わす。nは、原料化合物の合成の容易性、生成物に期待される機能等を考慮すると、2が好ましい。)}や、二価の芳香族基(例えば、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン)

20

【0053】

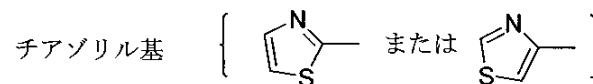
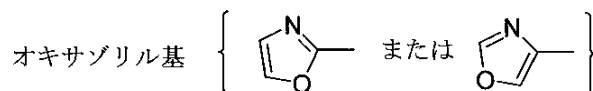
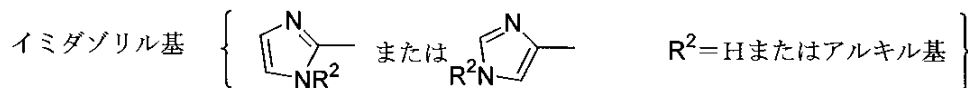
一般式(1)において、Zは、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基を表わす。ここで、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基とは、窒素原子を少なくとも1個有する5若しくは6員のヘテロ環であって、芳香族性を有するものであれば特に制限はない。窒素以外のヘテロ原子として、酸素、硫黄等を有することができる。含窒素配位性ヘテロ芳香族環基に構造異性体が存在する場合は、それらの構造異性体が含まれる。

【0054】

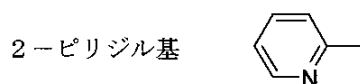
5員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基及び6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基には、次のイミダゾリル基、オキサゾリル基及びチアゾリル基、並びにピリジル基が含まれるが、これらに限定されるものではない。

30

【化37】



40



【0055】

上記イミダゾリル基において、R²で表わされるアルキル基は、原料化合物の合成の容易性、生成物に期待される機能等を考慮すると、通常、炭素原子数1~10にすることが

50

でき、1程度が好ましい。

【0056】

一般式(1)において、Zは、ポルフィリン金属錯体の中心金属との結合の強さ等を考慮すると、イミダリル基が好ましい。

【0057】

一般式(1)において、Mは、典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わす。ここで、典型金属とは、長周期表において、1A、2A、2B、3B~7B及び0族の金属をいい、具体的には、Mg、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi等を挙げることができる。遷移金属とは、3A~7A、8及び1B族の金属をいい、具体的には、Sc、Y、ランタノイド(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au等を挙げることができる。これらの金属の価数は、ポルフィリン金属錯体の中心金属となり得るものであれば特に制限はないが、通常、II価またはIII価である。

10

【0058】

Mは、上述したZとの間で配位結合を形成できる限り特に制限はないが、反応性、結合の強さ、生成物に期待される機能等の観点からは、Zn、Mg、Co及びFe等が好ましい。

【0059】

一般式(1)において、Q₁は、単結合または直線状二価の連結基を表わす。

20

【0060】

直線状二価の連結基は、生成物に期待される機能(電子あるいはエネルギーの伝導度、ポルフィリン環同士を結合する強さ、立体配置を維持する能力等)を考慮して選択することができる。

【0061】

ここで、直線状二価の連結基とは、(ア)両末端の結合手の向きが直線状または(イ)両末端の結合手の向きが互いに平行に配置される二価の連結基をいう。ここで、両末端の結合手の向きが「直線状」とは、幾何学的に完全な直線であることを必ずしも意味するものではない。また、「平行」についても同様に、幾何学的に完全な平行であることを必ずしも意味するものではない。したがって、この直線状二価の連結基により構成される多量体が環状ではなく、多量体全体としてほぼ直線的な鎖状であればかまわない。特に、この直線状二価の連結基により構成される多量体が比較的長いものである場合、この直線状二価の基の両末端の結合手の向きが幾何学的に完全な直線状や完全に互いに平行でなく、ほぼ直線的あるいはほぼ平行であれば鎖状多量体を形成することができる。以下、本明細書では、このようなほぼ直線的あるいはほぼ平行な状態を、それぞれ単に、直線状あるいは平行と表現して説明する。

30

【0062】

(ア)両末端の結合手の向きが直線状に配置される基の具体例としては、二価の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基{例えば、炭素原子数1~3のアルキル基(-CH₂-等)、-C-C-};二価の飽和または不飽和の炭化水素環基{例えば、炭素原子数3~20程度の単環または縮合環(1,3-シクロブチレン(トランス体)、1,4-フェニレン、2,7-ピレニレン等)};二価の飽和または不飽和のヘテロ環基(例えば、6員のヘテロ環であって、ヘテロ原子として、N、S、O、P等を1以上含むもの(2,5-ピリジン等);ポルフィリン又はポルフィリン金属錯体{例えば、5,15-ポルフィリンまたは5,15-ポルフィリン金属錯体(ここで、金属は、一般式(1)のMで規定したとおり。また、10-位及び20-位には、置換基が結合していてもよい。)}を挙げることができる。

40

【0063】

上記両末端の結合手の向きが直線状に配置される二価の基は、2つ以上の組み合わせて

50

用いることもできる。二価の基を2以上組み合わせる場合、同じ基同士（いわゆるビス体）でも、異なる基でもよいが、同じ基同士を組み合わせたもののほうが原料化合物の合成の容易性等の観点からは好ましい。また、二価の基を2以上組み合わせる場合、 $-O-$ や $-C(=O)-$ のような両末端の結合手の向きが直線状に配置される基が介在することができ、さらにその他の基でも、最終的に Q_1 により表わされる基の両末端の結合手の向きが直線状に配置されれば介在していてもかまわない。

【0064】

二価の基を2以上組み合わせる場合の他の例には、 $-Q_3-Q_4-Q_3-$ {ここで、 Q_3 及び Q_4 は、それぞれ独立して上記(ア)で挙げた基を含む二価の基を表す。}が含まれる。特に、上記 Q_4 として、5, 15 - ポルフィリンまたは5, 15 - ポルフィリン金属錯体等を用い、かつ上記 Q_3 として1, 4 - フェニレンまたは1, 3 - フェニレン等を用いると、この連結基を有する多量体が、他の機能性分子（例えば、キノン類、イミド類、フラレン類のような電子受容性を有する分子や、ポリペプチド、たんぱく質、オリゴ糖、DNA）との複合体を形成することができる。この複合体については、後述する。

10

【0065】

5, 15 - ポルフィリン又はポルフィリン金属錯体のポルフィリン環の10 - 位及び20 - 位に結合することができる置換基の例には、 $-X_1-C(=Y)-X-(CH_2)_m-R_4$ (X_1 、 Y 、 X 、 m 及び R_4 は、一般式(3-A)で規定した通り。)を挙げることができる。

【0066】

(イ) 両末端の結合手の向きが互いに平行に配置される基には、二価の飽和または不飽和の直鎖状炭化水素基 {例えば、炭素原子数3 ~ 5の直鎖アルキル基(n - プロピレン等)}、 $-C=C-$ (トランス体) ; 二価の芳香族炭化水素環基 {例えば、炭素原子数10 ~ 20程度の縮合環(2, 6 - ナフチレニル、1, 6 - ピレニレン等)}が含まれる。

20

【0067】

また、両末端の結合手の向きが結果として直線状または互いに平行に配置されるならば、上記(ア)として説明した両末端の結合手の向きが直線状に配置される基と(イ)として説明した両末端の結合手の向きが互いに平行に配置される基との組み合わせであってもよい。

【0068】

さらに、両末端の結合手の向きが結果として直線状または互いに平行に配置されるならば、結合手の向きが自由に変化するような基 {例えば、二価のフェロセン(フェロセニル)}と、上記(ア)または(イ)として説明した基との組み合わせであってもよい。そのような組み合わせの例としては、上述した $-Q_3-Q_4-Q_3-$ において、 Q_3 がフェロセニルであり、 Q_4 が5, 15 - ポルフィリン又はポルフィリン金属錯体である場合を挙げることができる。

30

【0069】

また、両末端の結合手の向きが結果として直線状または互いに平行に配置されるならば、後述する屈曲した二価の基と、上記(ア)または(イ)として説明した基との組み合わせであってもよい。そのような組み合わせの例としては、上述した $-Q_3-Q_4-Q_3-$ において、 Q_3 が1, 3 - フェニレンであり、 Q_4 が5, 15 - ポルフィリン又はポルフィリン金属錯体である場合を挙げることができる。

40

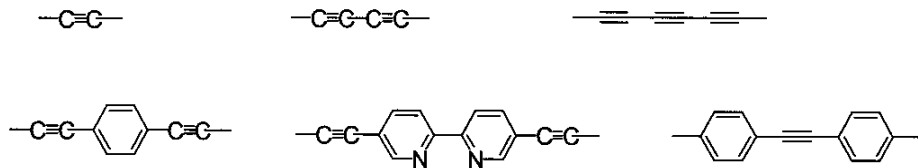
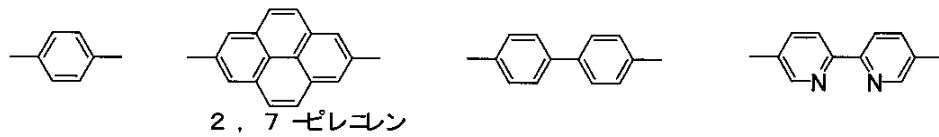
【0070】

以下に、両末端の結合手の向きが直線状(ア)または互いに平行(イ)に配置される二価の連結基の具体例を挙げるが、 Q_1 で表わされる基はこれらに限定されるものではない。

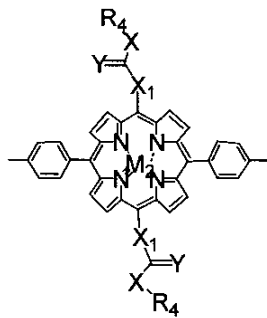
。

【化38-1】

(ア)

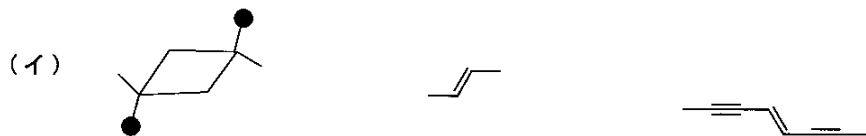


10

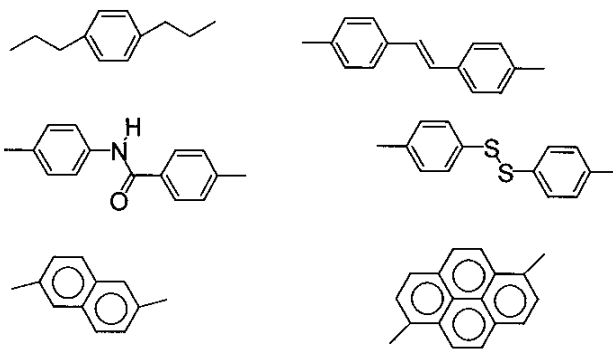


20

(X₁、Y、XおよびR₃は、一般式(3-A)において規定したとおり。
M₂は、一般式(8)において規定した通り。)



1,3-シクロブチレン(トランス体) -CH=CH(トランス体)



30

2,6-ナフチレン

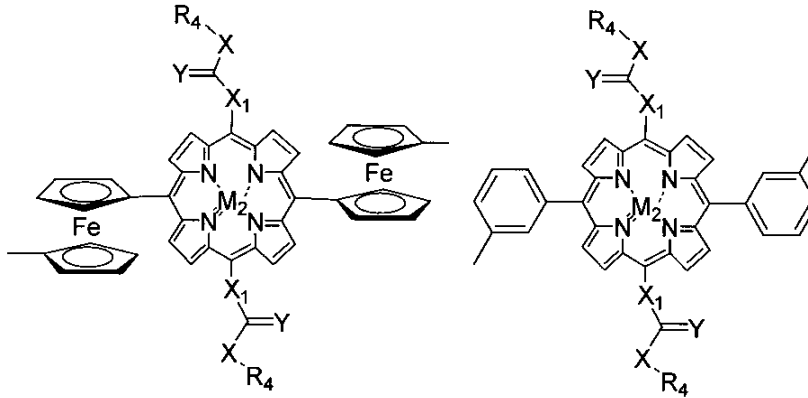
1,6-ピレニレン

40

【0071】

また、両末端の結合手の向きが結果として直線状または互いに平行に配置される二価の連結基の例を挙げるが、Q₁で表される基はこれらに限定されるものではない。

【化38-2】



(X_1 、 Y 、 X および R_4 は、一般式(3-A)において規定した通り。
 M_2 は、一般式(8)において規定した通り。)

10

【0072】

一般式(1)において、 Q_1 は、結合の強度、安定性、原料化合物の合成の容易さ等を考慮すると、単結合またはアルキニレン基{(-C≡C-) $_n$ (ここで、 n は、1~3の整数を表わす。)}が好ましい。

【0073】

一般式(1)において、 p_1 は、2以上の整数を表わす。 p_1 の値は、本発明の共有結合直鎖型多量体の用途等に応じて適宜選択することができ、特に上限値はないが、現段階では、 p_1 が100程度のもので製造することが可能である。

20

【0074】

一般式(1)において、置換基 X から出ている波線は、トランス及びシス体の両者の存在を意味する(以下、他の一般式についても同じ。)。また、一般式(1)のように一分子中にトランス及びシスの立体異性を構成する部分が2箇所以上ある場合、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体にはこれらの立体異性体を構成する部分の組み合わせにより、様々な立体異性体が考えられる。本発明において、一般式(1)の共有結合型多量体といえば、これらの考え得る全ての異性体単独及びそれらの混合物が含まれる(以下、他の一般式で表わされる化合物にていても、異性体が存在する場合は同じ。)

30

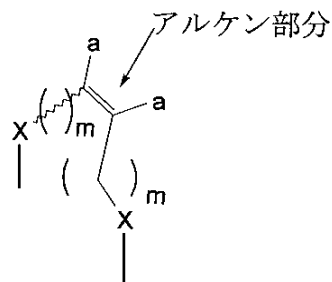
【0075】

また、一般式(1)では、同一種類の文字が複数個使用されているが、これらは互いに異なってもよいが、同一であるほうが合成の容易性等を考慮すると好ましい(以下、他の一般式についても同じ。)

【0076】

本発明の一般式(1-1)により表わされる多量体は、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体の誘導体であって、一般式(1)の繰り返し単位部分の共有結合(アルケン部分)

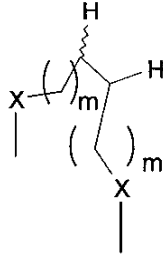
【化39】



40

が、アルカン：

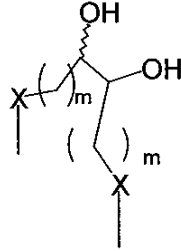
【化 4 0】



、ヒドロキシ体：

10

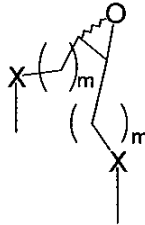
【化 4 1】



またはエポキシ体：

20

【化 4 2】



になったものである。

【 0 0 7 7】

30

次に、本発明の一般式(2)により表わされる共有結合環状多量体について詳細に説明する。

【 0 0 7 8】

本発明の一般式(2)の共有結合環状多量体は、 Q_2 で表わされる架橋基として、2つのポルフィリンが一般式(1)のような直線状ではなく、屈曲した二価の基であることを特徴とする。

【 0 0 7 9】

一般式(2)において、屈曲した二価の連結基は、一般式(1)の Q_1 を選択する場合と同様に、生成物に期待される機能(電子あるいはエネルギーの伝導度、ポルフィリン環同士を結合する強さ、立体配置を維持する能力等)を考慮して選択することができる。

40

【 0 0 8 0】

Q_2 により表わされる屈曲した二価の基とは、両末端の結合手の向きが直線状または互いに平行な位置になく、角度を有している二価の基をいう。両末端の結合手が作る角度は、 $60^\circ \sim 145^\circ$ 程度であると、環状構造を作りやすい。そのような基の具体例としては、不飽和直鎖状炭化水素{例えば、炭素数2(-C=C-(シス体)等)}；飽和若しくは不飽和の炭素環{例えば、炭素原子数3~20程度の単環または縮合環(シクロプロペニル、1,3-フェニレン、3,6-ナフチレン等)}；及び飽和または不飽和のヘテロ環(例えば、5~6員のヘテロ環であって、ヘテロ原子として、N、S、O、P等を1以上含むもの(1,3-フェニル、3,5-ピリジレン等)を挙げることができる。飽和または不飽和のヘテロ環には、ベンゼン環のような芳香族炭化水素が縮合していてもよく

50

、その縮合環から結合手が出ていてもよい。

【0081】

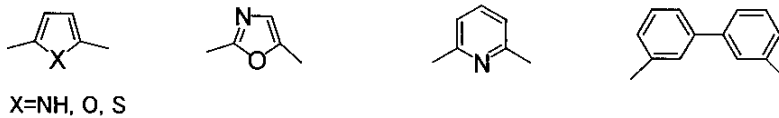
Q₂により表わされる屈曲した二価の基の別の例には、上述のQ₁（直線状二価の連結基）の例として説明した、-Q₃-Q₄-Q₃-（式中、Q₃がフェロセニルであり、Q₄が5,15-ポルフィリン又はポルフィリン金属錯体である。）が含まれる。上述したように、フェロセンは、鉄原子と上下のシクロペンタジエニル基の間が自由に回転できるので、フェロセンをQ₃として用いることにより、両末端のポルフィリンと連結基のポルフィリンとのなす角度を10°~350°程度まで制限なく回転することができる。Q₄により表される5,15-ポルフィリン又はポルフィリン金属錯体は、これがQ₂により表わされる屈曲した二価の基において用いられる場合にも、上述のQ₁（直線状二価の連結基）における5,15-ポルフィリン又はポルフィリン金属錯体と同義である。

10

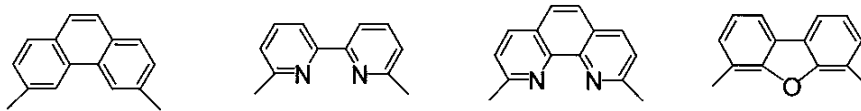
【0082】

以下に、屈曲した二価の連結基の具体例を挙げるが、Q₂で表わされる基は、これらに限定されるものではない。

【化43】



20



【0083】

一般式（2）の共有結合環状多量体において、a、X、Y、m、n、Z及びMは、一般式（1）において規定したものと同義である。

【0084】

一般式（2）において、p₂は、3以上の整数を表わす。p₂の値は、本発明の共有結合環状多量体の用途等に応じて適宜選択することができ、特に上限値はなく、20程度までのものが製造可能と考えているが、現段階では、p₂が6程度のもので製造することが可能である。

30

【0085】

本発明の一般式（2-1）により表わされる多量体は、一般式（2）の共有結合環状多量体の誘導体であって、一般式（2）の繰り返し単位部分の共有結合（アルケン部分）が、アルカン、ヒドロキシ体またはエポキシ体になったこと以外、一般式（2）の多量体と同じである（アルカン、ヒドロキシし及びエポキシ体については、一般式（1-1）で説明したものと同義）。

【0086】

次に、本発明の一般式（3）により表わされる配位結合直鎖型多量体及び一般式（4）により表わされる配位結合環状多量体について説明する。

40

【0087】

一般式（3）により表わされる配位結合直鎖型多量体は、一般式（1）の繰り返し単位部分が閉環メタセシス反応により共有結合していないものであり、各置換基は、一般式（1）において規定したものと同義である（閉環メタセシス反応については後述する。）。

【0088】

一般式（4）により表わされる配位結合環状多量体は、一般式（2）の繰り返し単位部分が閉環メタセシス反応により共有結合していないものであり、各置換基は、一般式（2）において規定したものと同義である。

【0089】

50

次に、一般式(5)で表わされる架橋部を有するビス配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン単量体について説明する。

【0090】

一般式(5)で表わされるビス配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン単量体は、上述した一般式(3)の配位結合直鎖型多量体及び一般式(4)の配位結合環状多量体の合成中間体として使用することができる。

【0091】

一般式(5)において、置換基a、b、d、X、Y、m及びnは、一般式(1)で規定したものと同義である。

【0092】

Z₂は、H、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基、アルキル基またはアリール基を表わす。Z₂により表わされる5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環基は、一般式(1)のZと同義である。Z₂により表わされるアルキル基及びアリール基の炭素数は、それぞれ、1~4及び6~10程度である。

【0093】

Qは、単結合または二価の連結基を表わし、その炭素数原子数、好ましい炭素原子数等は、一般式(1)のQ₁及び一般式(2)のQ₂について述べたものと同義である。

【0094】

一般式(3-A)により表される配位結合直鎖型多量体、一般式(4-A)により表される配位結合環状多量体及び一般式(5-A)で表される架橋部を有するビス配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン単量体は、それぞれ、一般式(3)、一般式(4)及び一般式(5)において、側鎖の末端オレフィン部分が水素原子またはアルキル基に置き換わったこと以外は、一般式(3)、一般式(4)及び一般式(5)で表されるものと同じである。

【0095】

一般式(3-A)、一般式(4-A)及び一般式(5-A)において、R₄は、水素原子またはアルキル基を表す。R₄で表されるアルキル基は、炭素数1以上であれば特に制限はない。側鎖に含まれる-(CH₂)_m-R₄により表されるアルキル基全体の炭素数としては、1~18程度までにすることができるが、合成上の観点からは-(CH₂)_m-R₄の炭素数は小さいことが好ましく、例えば、メチルまたはエチルにすることができる。

【0096】

次に、一般式(6)で表わされる共有結合2量体及び一般式(7)で表わされる配位結合2量体について説明する。

【0097】

一般式(6)で表わされる共有結合2量体及び一般式(7)で表わされる配位結合2量体は、いずれもその末端に硫黄原子含有基を有することにより、例えば金のような電極に接合する部位を提供できることを特徴とする。末端に硫黄原子含有基を有するポルフィリンについては、本出願と同一出願人による特願2000-68766等を参照することができる。

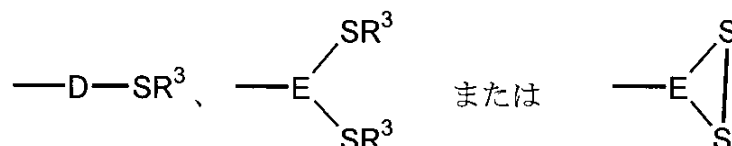
【0098】

一般式(6)において、a、X、Y、m、n、Z及びMは、上記一般式(1)で規定したものと同義である。

【0099】

R¹は、H、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、

【化44-1】



10

20

30

40

50

(式中、Dは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の基を表わし、Eは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む三価の基を表わし、 R^3 は、Hまたはアセチル基を表わす。)を表わす。

【0100】

上記Dで表わされるアリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の基とは、両末端にアリーレン基及び/またはアルキレン基を有する二価の基であって、通常、これらの両末端基の間に、1またはそれ以上のエーテル基、カルボニル基、ヘテロ原子を含む官能基(例えば、エステル基、アミド基)が介在する基をいうが、これらの基が介在していなくてもよい。これらの両末端基の間に介在する基は、一般式(6)の化合物を合成する際、ポルフィリン環と、硫黄原子含有基とを連結する際に使用することができる基である。アリーレン基及びアルキレン基の炭素原子数に特に制限はないが、通常、アルキレン基の場合は1~18に、アリーレン基の場合は6~13にすることができる。

10

【0101】

上記Eで表わされるアリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む三価の基とは、上述したDで表わされる基から水素原子を1つ除いたものをいう。

【0102】

また、 R^1 で表わされるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びアリール基の炭素原子数は、それぞれ、1~18、2~18、2~18及び6~16程度が好ましい。

【0103】

一般式(7)で表わされる配位結合2量体において、X、Y、M、Z、 R^1 、m、n及びaは、一般式(6)で規定したものと同義である。また、b及びdは、一般式(1)で規定したものと同義である。

20

【0104】

本発明の一般式(6-1)により表わされる2量体は、一般式(6)の共有結合2量体の誘導体であって、一般式(6)のポルフィリン環から伸びる置換基同士を結合する共有結合(アルケン部分)が、アルカン、ヒドロキシ体またはエポキシ体になったこと以外、一般式(6)の多量体と同じである(アルカン、ヒドロキシし及びエポキシ体については、一般式(1-1)で説明したものと同義)。

【0105】

次に、一般式(8)で表わされる配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン金属錯体単量体について説明する。

30

【0106】

一般式(8)で表わされる単量体は、一般式(7)で表わされる配位結合2量体の合成中間体として使用できるものである。

【0107】

一般式(8)において、 R^1 、X、Y、m及びnは、上記一般式(7)で規定したものと同義である。 R^1 により表わされるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基の具体例としては、上述した Q_1 や Q_2 で表わされる二価の連結基から誘導される一価の基を挙げることができる。ここで、二価の連結基から誘導される一価の基とは、二価の連結基の一方の結合手が水素原子又は置換基(例えば、トリメチルシリル)になったものをいう。

40

【0108】

Z_2 は、H、5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環、アルキル基またはアリール基を表わす。 Z_2 により表わされる5若しくは6員の含窒素配位性ヘテロ芳香族環、アルキル基及びアリール基は、それぞれ一般式(5)において規定したものと同義である。

【0109】

M_2 は、2Hまたは典型金属及び遷移金属から選択される金属のイオンを表わす。 M_2 の典型金属及び遷移金属は、一般式(1)のMと同義である。

【0110】

本発明のポルフィリン多量体は、効率のよい光エネルギー捕集及び伝達素子として働く

50

ことが予測されており、その応用として人工光合成素子、有機太陽電池への利用が考えられている。また、ポルフィリンは光駆動電子移動素子として働くことも知られており、ポルフィリン多量体は分子サイズの光・電子素子としての応用が見込まれている。以下にこれらの本発明のポルフィリン多量体の構造と機能との関係を、本発明のポルフィリン多量体の Q_1 、 Q_2 で表される二価の連結基として5, 15 - ポルフィリンを用いた場合を例として挙げて説明する。

【0111】

二価の連結基として5, 15 - ポルフィリンを用いた場合は、そのポルフィリンの M_2 により表される基を適宜選択することにより下記のような新たな機能が生じる。

【0112】

1. 連結基の M_2 として2H(無金属)を選択し、両末端のポルフィリンの中心金属としてZnやMgを選択すると連結基部位は末端よりもエネルギー順位が低くなるため、末端から連結基部位へのエネルギー移動が起こる。

【0113】

2. 連結基の M_2 としてエネルギー順位の低い三価の金属Co(III)、Mn(III)、Fe(III)、Ru(III)、Cr(III)、Au(III)などを選択し、両末端ポルフィリン環の中心金属としてZnやMgを選択すると末端から連結基部位に電子移動が起こる。

【0114】

3. 連結基の M_2 として項間交差(1重項励起状態と3重項励起状態を相互変換すること)を起こしやすいPd(II)、Ni(II)、Cu(II)、Cd(II)、Ag(II)を選択し、両末端のポルフィリン環の中心金属としてZnやMgを選択すると酸素存在下、可視光の照射によって効率よく1重項酸素を発生させることができる。

【0115】

4. 連結基の M_2 としてZn、Mg、Co、Fe、Ruなどの配位可能な金属を用いると連結基部位にも任意の配位性分子を導入することができる。

【0116】

以下、4についてさらに詳しく説明する。

【0117】

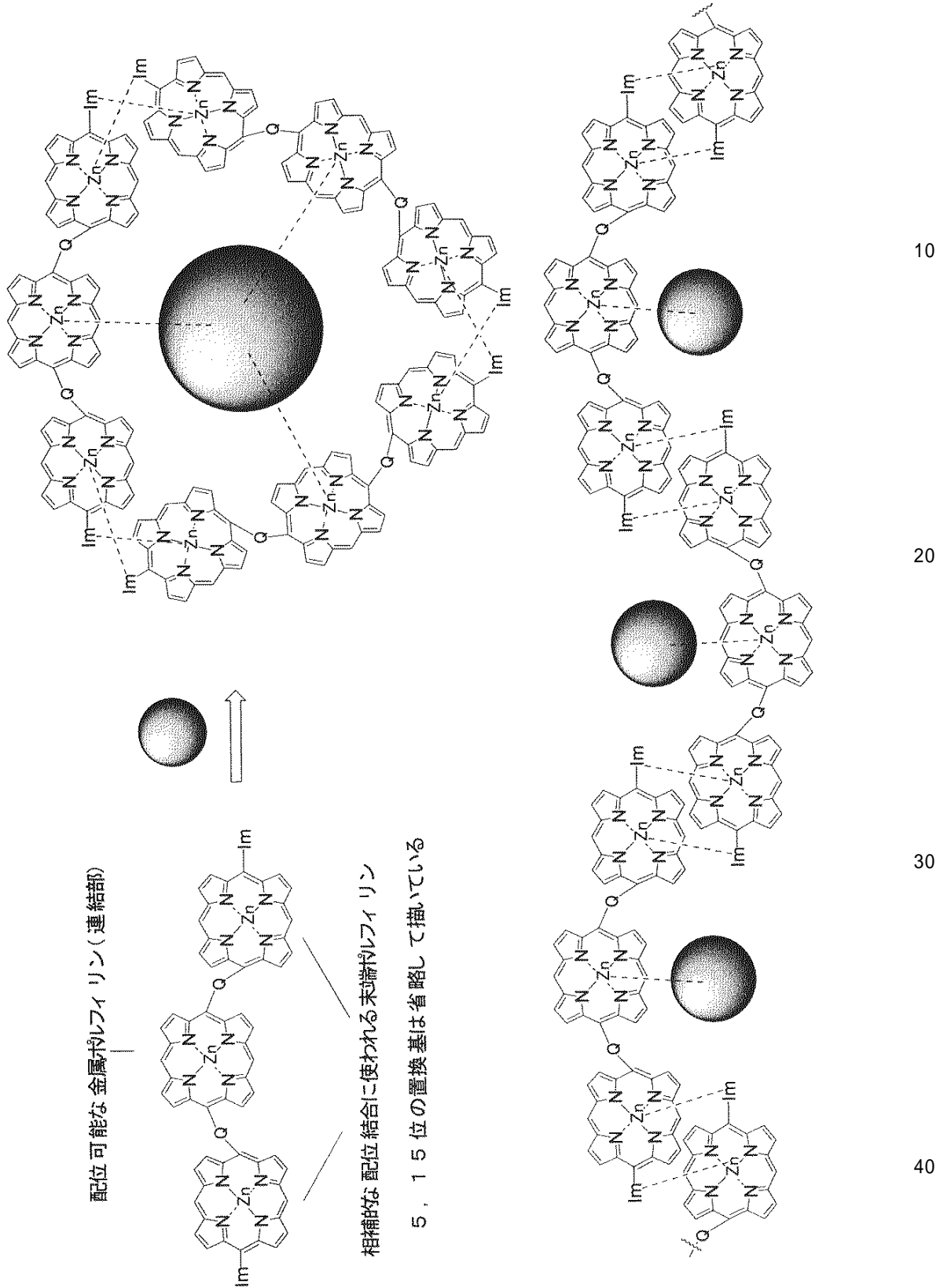
4の具体例として、例えば以下のような分子の場合両端の亜鉛ポルフィリンは相補的な配位結合によって鎖状、らせん状、または環状ポルフィリン多量体を形成するのに使われる。

10

20

30

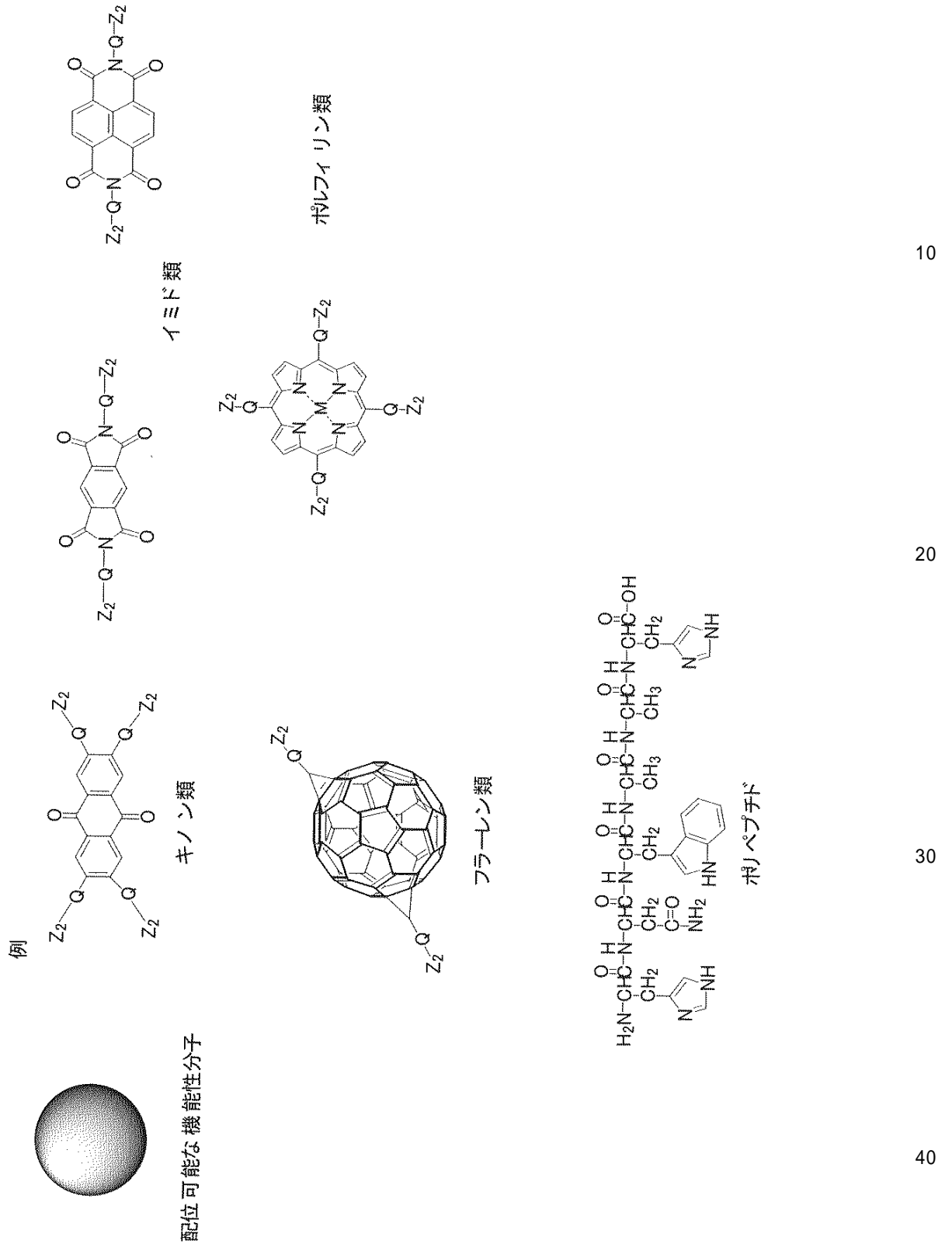
【化 4 4 - 2】



【0118】

上記の場合、連結部ポルフィリンの配位可能な部位は残されている。この部位に配位可能な様々な機能性分子を取り付けることができる。機能性分子としては以下に示したように例えば電子受容性を有するキノン類、イミド類、フラレン類などが挙げられる。また配位性の官能基を有するポリペプチド、たんぱく質、オリゴ糖などとも相互作用することができる。

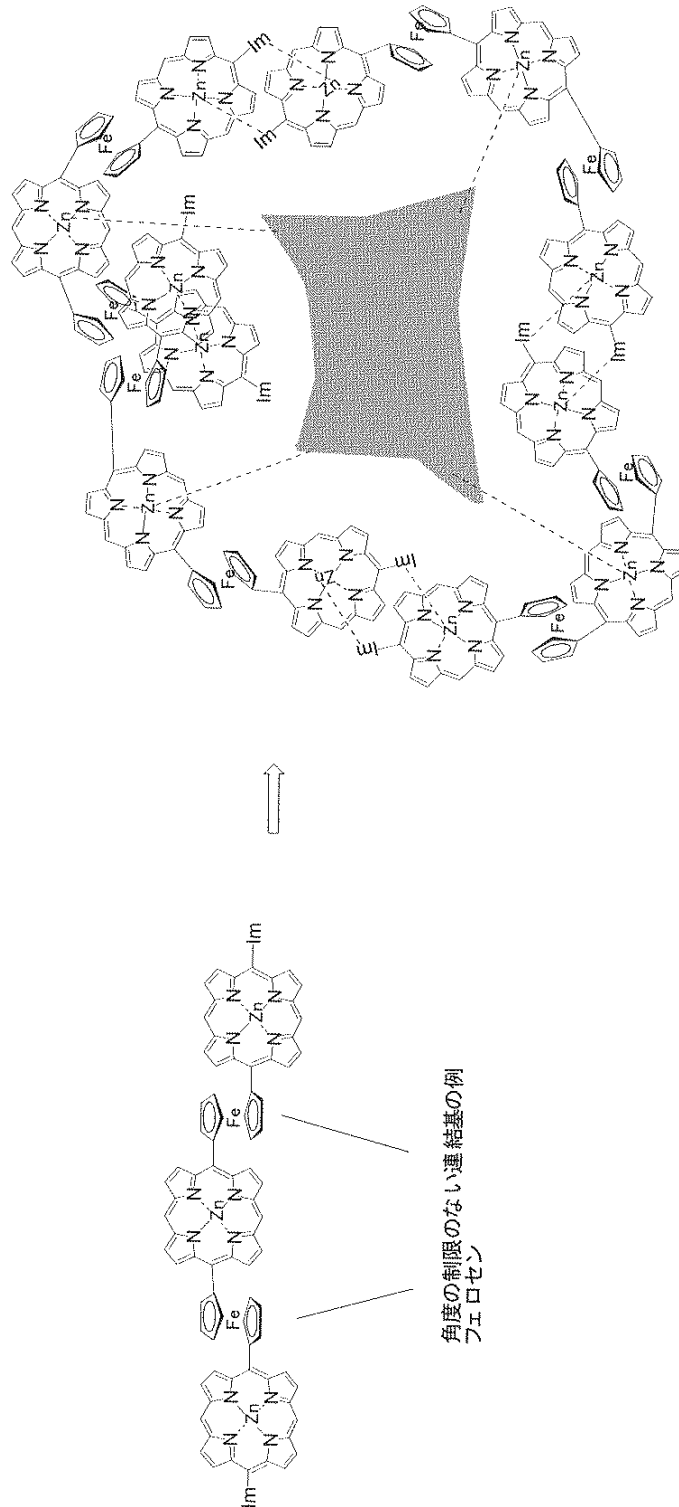
【化44-3】



【0119】

さらに2個の連結基として角度の制限のないものを用いると、以下に示したように複雑な構造をした配位可能な機能性分子に合わせてその構造を変えることができる。

【化 4 4 - 4】



10

20

30

40

【 0 1 2 0】

角度的制限のない連結基の具体例としては2価のフェロセンが挙げられる。フェロセンは鉄原子と上下のシクロペンタジエニル基の間が自由に回転できる。従ってこれを連結基の一部として用いると、両末端のポルフィリンと連結基を形成するポルフィリンとのなす角度は10度程度から350度程度まで制限なく回転できる。複雑な構造をした配位可能な機能性分子の例としては、ポリペプチド、オリゴ糖などが挙げられる。それぞれを構成する核酸、アミノ酸、糖の種類や数、順序の組み合わせによってその構造は変化するが、自由回転できるポルフィリン多量体はその構造に合わせて同時に変化し、自発的に最も安定な構造を形成することができる。

50

【0121】

次に、本発明の一般式(1)~(8)の各化合物の製造方法を、いくつかの代表的化合物を例として詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、ここで例示した以外の化合物や一般式(3-A)、(4-A)および(5-A)の各化合物についても、当業者により使用する化合物、反応温度、圧力、時間、雰囲気、溶媒、触媒等の反応条件を適切に選択することにより製造することができる。

【0122】

一般式(5)、(3)及び(1)の各化合物は、一般式(8)の配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン金属錯体単量体を合成中間体として、順次製造することができる。次のスキーム1に、一般式(8)において、R = メチル、Z₂ = 1 - メチル - 2 - イミダゾリル、R¹ = 1 - トリメチルシリルエチニル、M₂ = 2 H、X = Y = O、m = 0、n = 2であり、一般式(3)において、M = Zn、Q₁ = (エチニル)₂、a = b = d = H = である場合の合成例を示すが、本発明はこの合成例に限定されるものではない。このスキーム1において出発物質として用いる化合物A-6bの合成例は、後述のスキーム3に示す。なお、この方法によれば、一般式(1)及び(3)の各化合物は、p₁-1で表わされる重合度の異なる混合物として生成する。これらの混合物は、サイズ排除カラムクロマトグラフィー等により単一の重合度の成分を分離することができる。また、p₁-1で表わされる重合度は、中間生成物である化合物B-5の量、Grubbs錯体の量、反応時間等により調整することができる。

【0123】

ここで、Grubbs錯体とは、Grubbsらによって開発されたオレフィンメタセシス反応に活性を示すルテニウムカルベン錯体の総称である。この錯体を用いるとエステルやケトン、アミドなどさまざまな官能基を持つオレフィン化合物を反応基質として用いた場合でもオレフィン部位とのみ選択的に反応が進行する(Grubbsらの総説(T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Acc. Chem. Res. 34, 18 (2001))を参照)。

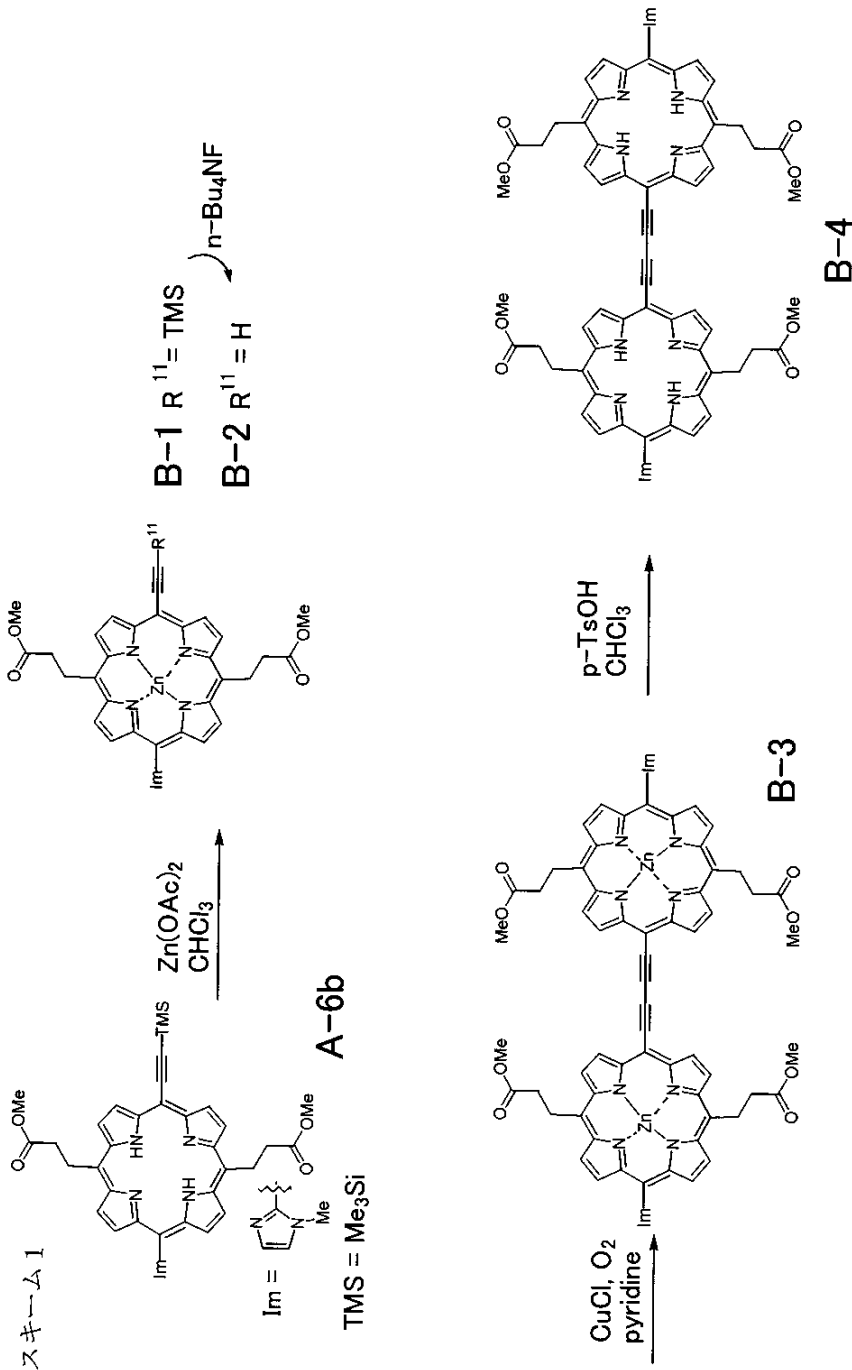
【0124】

また、スキーム1において、化合物B-6から化合物B-7へ至る反応は、閉環メタセシス反応として知られている反応であり、上記Grubbsらの文献にその詳細が記載されている。要約すると、2つのアルケニル基を持つ化合物がオレフィンメタセシス反応を起こし、環状の化合物を形成する反応である。

【0125】

なお、化合物B-6及びB-7の両末端ポルフィリンのRで表わされる基は、一般式(1)において規定した置換基Rと同義である。その代表的な例としては、-CH=CH₂を挙げることができる。

【化 4 5】



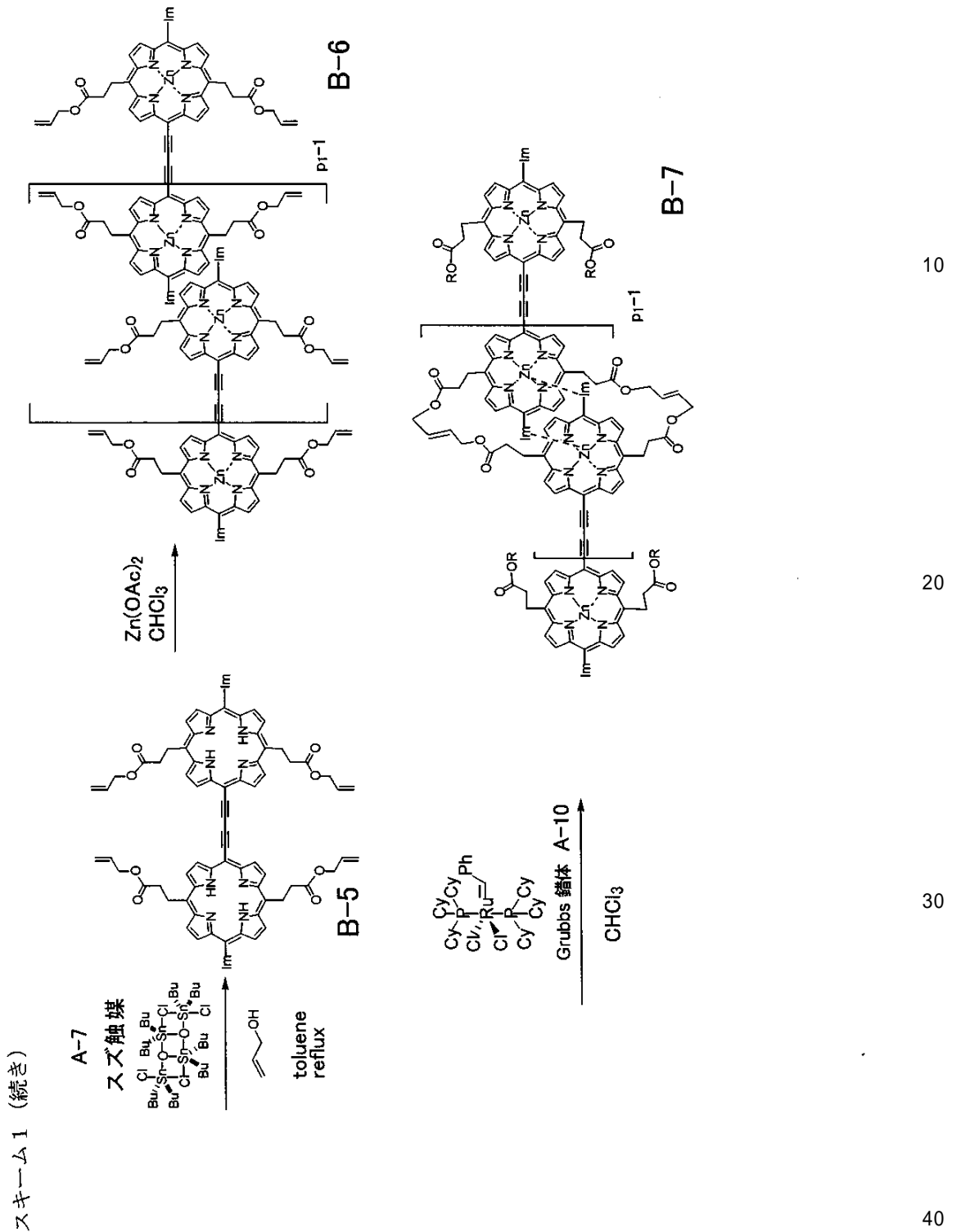
10

20

30

【 0 1 2 6 】

【化 4 6】



【 0 1 2 7】

本発明の一般式(1-1)で表わされる直鎖型ポルフィリン多量体誘導体において、アルカン体は、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体のアルケン部分を、金属触媒(例えば、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ラネーニッケルなどの不均一触媒やクロロトリストリフェニルホスフィンロジウム(Wilkinson触媒)などの均一系触媒)の存在下に水素化することによって得られる。水素化の一般的な参考文献として「実験化学講座(丸善) 第4版 26巻 251-266ページ」などが挙げられる。)

【 0 1 2 8】

また、ヒドロキシ体は、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体のアルケン部分を、四酸

化オスミウム (OsO_4) のような触媒の存在下に、例えば、N-メチルモルホリンN-オキシドや過酸化水素水のような酸化剤を用いて酸化することにより得られる。ヒドロキシ化の一般的な参考文献として「実験化学講座(丸善) 第4版 23巻 79-113ページ」などが挙げられる。

【0129】

さらに、エポキシ体は、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体のアルケン部分を、例えば、m-クロロ過安息香酸のような酸化剤を用いて酸化することによって得られる。また、ホウ酸エステルやバナジウム、モリブデンなどの金属触媒の存在下、t-ブチルヒドロペルオキシドのような酸化剤を用いて酸化することによっても得られる。ヒドロキシ化の一般的な参考文献として「実験化学講座(丸善) 第4版 23巻 237-267ページ」などが挙げられる。

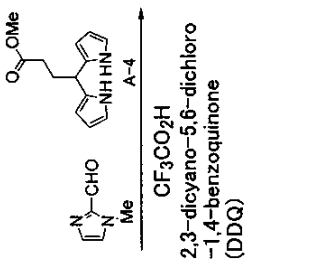
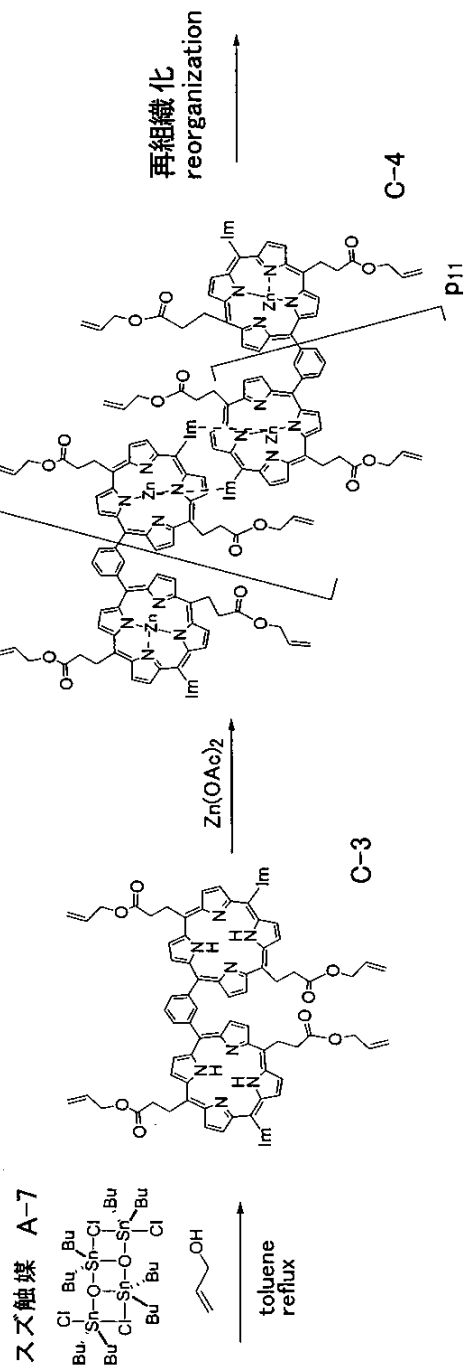
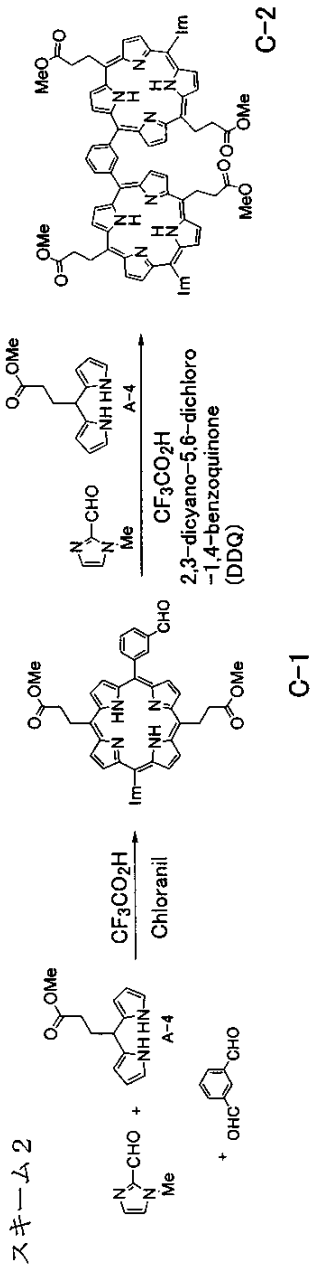
10

【0130】

一般式(4)及び(2)の両化合物も、一般式(8)の配位性ヘテロ芳香族置換ポリリン金属錯体単量体を合成中間体として、順次製造することができる。次のスキーム2に、一般式(8)において、 $R =$ メチル、 $Z_2 =$ 1-メチル-2-イミダゾリル、 $R^1 =$ 3-ホルミルフェニル、 $M_2 = 2H$ 、 $X = Y = O$ 、 $m = 0$ 、 $n = 2$ であり、一般式(4)において、 $M = Zn$ 、 $Q_2 = 1, 3$ -フェニル、 $a = b = d = H$ である場合の合成例を示すが、本発明はこの合成例に限定されるものではない。なお、この方法によれば、一般式(2)及び(4)の各化合物は、 p_2 で表わされる重合度の異なる混合物として生成する。これらの混合物は、サイズ排除カラムクロマトグラフィー等により単一の重合度の成分を分離することができる。また、 p_2 で表わされる重合度は、屈曲した二価の基に基づいた置換基同士のなす角度により調整することができる。例えばスキーム2に示した例では、置換基のなす角度は 120° であるため、環状構造は五角形または六角形をとることが可能であり、すなわち、 p_2 は、5または6となる。

20

【化 4 7】



【 0 1 3 1 】

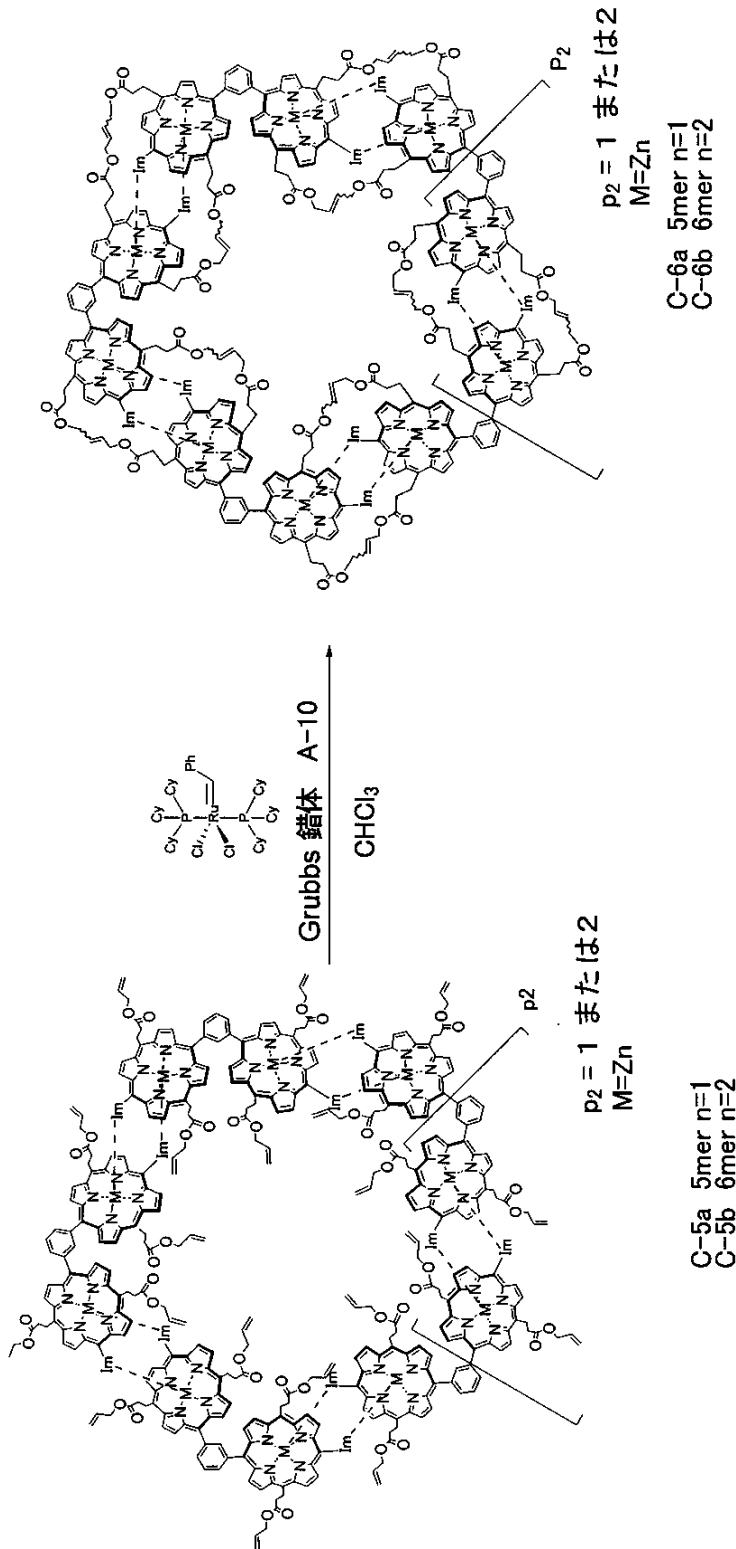
10

20

30

【化 4 8】

スキーム 2 (続き)



10

20

30

40

【 0 1 3 2】

本発明の一般式(2-1)で表わされる鎖状ポルフィリン多量体誘導体において、アルカン体は、一般式(2)の共有結合環状多量体のアルケン部分を水素化することにより得られる。水素化条件は、上記一般式(1-1)のアルカン体について述べたものと同様にすることができる。

【 0 1 3 3】

また、ヒドロキシ体は、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体のアルケン部分を、酸化

50

することにより得られる。酸化条件は、上記一般式(1-1)のヒドロキシ体について述べたものと同様にすることができる。

【0134】

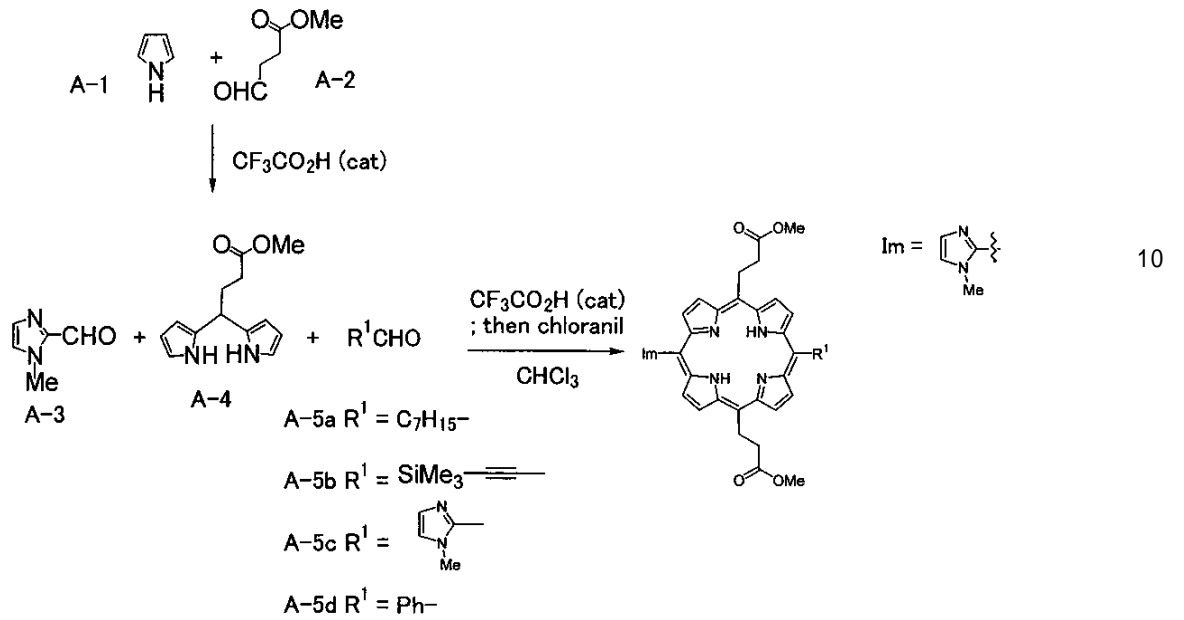
さらに、エポキシ体は、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体のアルケン部分を、酸化することにより得られる。この酸化条件も、上記一般式(1-1)のエポキシ体について述べたものと同様にすることができる。

【0135】

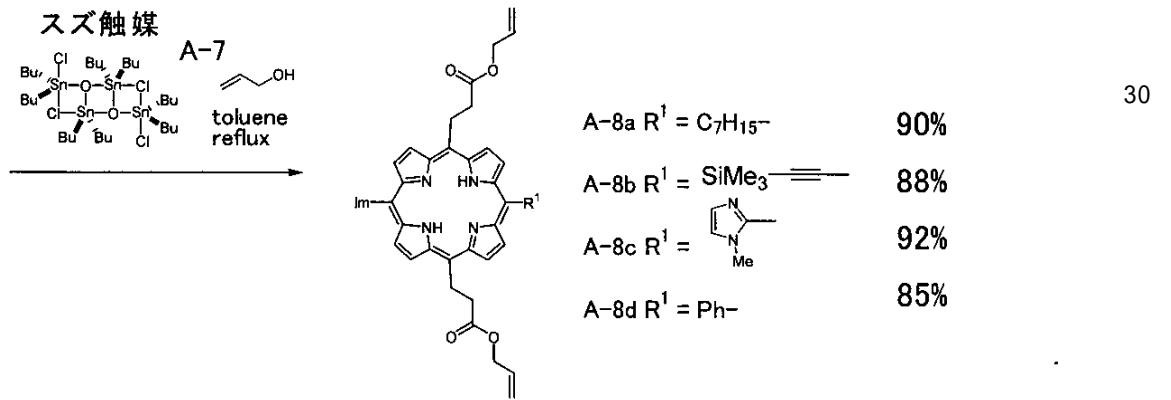
一般式(7)及び(6)の両化合物も、一般式(8)の配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン金属錯体単量体を合成中間体として、順次製造することができる。次のスキーム3に、一般式(8)において、R = メチル、Z₂ = 1-メチル-2-イミダゾリル、R¹ = C₇H₁₅、1-トリメチルシリルエチニル、1-メチル-2-イミダゾリル又はフェニル、M₂ = 2H、X = Y = O、m = 0、n = 2であり、一般式(7)において、M = Zn、a = b = d = Hである場合の合成例を示すが、本発明はこの合成例に限定されるものではない。

【化49】

スキーム3

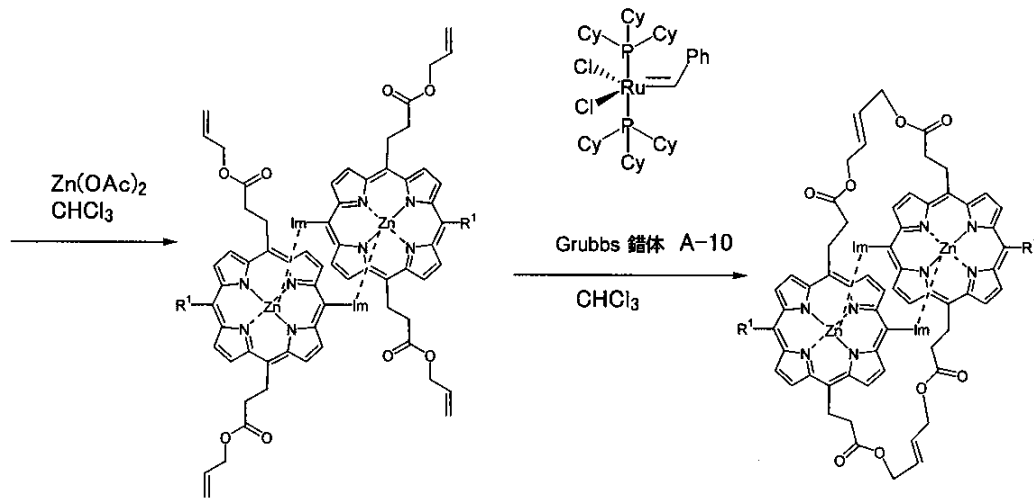


A-6a R ¹ = C ₇ H ₁₅ -	6%	20
A-6b R ¹ = SiMe ₃ -≡	3%	
A-6c R ¹ =	10%	
A-6d R ¹ = Ph-	6%	

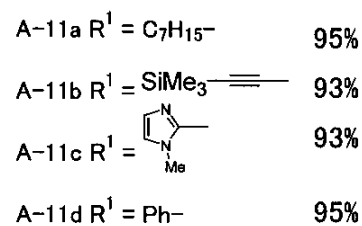
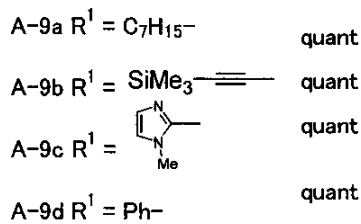


【化50】

スキーム3 (続き)



10



20

【0137】

本発明の一般式(6-1)で表わされるポルフィリン2量体誘導体において、アルカン体は、一般式(6)の共有結合2量体のアルケン部分を、水素化することにより得られる。水素化条件は、上記一般式(1-1)のアルカン体について述べたものと同様にすることができる。

【0138】

また、ヒドロキシ体は、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体のアルケン部分を、酸化することにより得られる。酸化条件は、上記一般式(1-1)のヒドロキシ体について述べたものと同様にすることができる。

30

【0139】

さらに、エポキシ体は、一般式(1)の共有結合直鎖型多量体のアルケン部分を、酸化することにより得られる。この酸化条件も、上記一般式(1-1)のエポキシ体について述べたものと同様にすることができる。

【実施例】

【0140】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

40

【0141】

<実施例1: 上記スキーム3に対応>

meso-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタン(A-4)

文献(Y. Tomohiro, A. Satake, Y. Kobuke, J. Org. Chem. 2001, 66, 8442-8446)と同様な方法を用いて、メトキシカルボニルプロパナール(11.6 g, 0.1 mol)とピロール(280 mL, 4 mol)をトリフルオロ酢酸(1.4 mL, 10 mmol)存在下、攪拌することによって合成した。シリカゲルクロマトグラフィー(hexane/EtOAc 5/1)によって精製しmeso-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタンA-4を17 g (73%)得た。

【0142】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 2.22-2.26 (m, 2H), 2.29-2.33 (m, 2H), 3.63 (s, 3H), 3

50

.99 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 6.05-6.07 (m, 2H, pyH4), 6.12-6.14 (m, 2H, pyH5), 6.58-6.62 (m, 2H, pyH2), 7.78 (br, 2H, NH); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 29.5, 31.9, 36.9, 51.6, 105.8, 108.1, 117.3, 132.4, 174.0.

【 0 1 4 3 】

Sn触媒A-7

大寺らの方法に従い合成して使用した。Junzo Otera, Nobuhisa Dan-oh, Hitosi Nozaki, J. Org. Chem. 1991, 56, 5307-5311

Grubbs触媒A-10

Fluka 09587 (Fluka (株) 製造) (Benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-dichlororuthenium) を和研薬より購入して使用した。

10

【 0 1 4 4 】

5,15-Bis(methoxycarbonylethyl)-10-(n-heptyl)-20-(1'-methyl-2'-imidazolyl) porphyrin (A-6a)

1 Lのクロロホルムにmeso-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタンA-4 1(1 g, 4.3 mmol)、1-メチル-2-ホルミルイミダゾールA-3 (240 mg, 2.2 mmol)、1-オクタナールA-5a (280 mg, 2.2 mmol)を加え、反応溶液をN₂置換後、トリフルオロ酢酸(1.2 mL, 8.6 mmol)を加えた。室温で4時間攪拌した後、2,3,5,6-テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン (chloranil, 1.6 g, 6.5 mmol)を加えた。反応液を3時間攪拌した後、飽和重曹水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧溜去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/アセトン(9 : 1))で分取することによりA-6aを収量82 mg、6%の収率で得た。

20

【 0 1 4 5 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) -2.71 (s, 2H; inner proton), 0.91 (t, J = 7 Hz, 3H; C7), 1.34-1.36 (m, 4H; C6, C5), 1.52-1.54 (m, 2H, C4), 1.78-1.80 (m, 2H, C3), 2.45-2.55 (m, 2H; C2), 3.38 (s, 3H; NCH₃), 3.45-3.52 (m, 4H; ester), 3.75 (s, 6H; COOMe), 4.98-5.00 (m, 2H; C1), 5.23-5.30 (m, 4H; ester), 7.45 (br.s, 1H; imidazole ring), 7.67 (br.s, 1H; imidazole ring), 8.74 (d, J = 4.2 Hz, 2H, Por), 9.44 (d, J = 4.2 Hz, 2H, Por), 9.51 (d, J = 4.2 Hz, 2H, Por), 9.56 (d, J = 4.2 Hz, 2H, Por); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃)

14.2 (C7), 22.8 (C6), 29.6 (C4), 30.5 (ester), 30.7 (C3), 32.0 (C5), 34.6 (NCH₃), 36.1 (C2), 39.1 (C1), 41.8 (ester), 52.0 (COOMe), 104.0 (meso), 116.9 (meso), 121.5 (meso), 122.1 (imidazole), 126-132 (br, 4 carbons (Por)), 128.5 (imidazole), 148.7 (Im N-C=N), 173.2 (C=O). Other 4 carbons (Por) could not be observed by boarding.; UV-Vis (CHCl₃) : 652 (Abs.; 0.0188), 594 (0.0260), 551 (0.0366), 516 (0.0856), 418 (1.3949) nm; Fluorescence (EX = 418 nm, CHCl₃) : 723, 620 nm; MALDI-TOF Mass C₃₉H₄₄N₆O₄ Calcd: 660.34; Found: 661.9 (M+H)⁺.

30

5,15-Bis(methoxycarbonylethyl)-10-(1'-trimethylsilylethynyl)-20-(1''-methyl-2''-imidazolyl)porphyrin (A-6b)

【 0 1 4 6 】

この化合物はA-6aと同様な手法を用いて、脱酸素したクロロホルム(3 L)にmeso-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタンA-4 (3 g, 13 mmol)、1-メチル-2-ホルミルイミダゾールA-3 (1.4 g, 13 mmol)、1-トリメチルシリル-エチニル アルデヒドA-5b (0.8 mg, 6.5 mmol)、トリフルオロ酢酸(3.7 mL, 26 mmol)、クロラニル(4.8 g, 20 mmol)を加えることによって合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/メタノール(9 : 1))で分取することによりA-6bを収量120 mg、3%の収率で得た。

40

【 0 1 4 7 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) -2.78 (s, 2H; inner proton), 0.67 (s, 9H; TMS), 3.33 (s, 3H; NCH₃), 3.43 (t, J = 7.2 Hz, 4H; ester), 3.7 (s, 6H; COOMe), 5.17-5.19 (m, 4H; ester), 7.46 (br.s, 1H; imidazole ring), 7.70 (br.s, 1H; imidazole

50

ring), 8.71 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.34 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.41 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.70 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 0.4 (TMS), 30.2 (ester), 34.6 (NCH_3), 41.7 (ester), 52.0 (COOMe), 100.1 (TMS-C C-), 102.5 (meso), 106.4 (meso), 107.1 (TMS-C C-), 118.3 (meso), 121.7 (imidazole ring), 128.2 (Por), 128.3 (imidazole ring), 128.4 (Por), 131.2 (Por), 131.9 (Por), 144-147 (br, 4 carbons (Por)), 148.4 (Im N-C=N), 173.0 (C=O); UV-Vis (CHCl_3) : 665 (Abs.; 0.0651), 608 (0.0553), 566 (0.1405), 527 (0.1086), 427 (2.3982) nm; Fluorescence (EX = 427 nm, CHCl_3) : 740, 668 nm; MALDI-TOF Mass $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_4\text{Si}$ Calcd: 658.27; Found: 659.2 (M+H)⁺.

【 0 1 4 8 】

5,15-Bis(methoxycarbonyl ethyl)-10,20-bis(1'-methyl-2'-imidazolyl)porphyrin (A-6c)

この化合物はA-6aと同様な手法を用いて、脱酸素したクロロホルム(1 L)にmeso-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタンA-4 (1 g, 4 mmol)、1-メチル-2-ホルミルイミダゾールA-3 (450 mg, 4 mmol)、トリフルオロ酢酸(1.7 mL, 12 mmol)、クロラニル(3 g, 12 mmol)を加えることによって合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/メタノール(9 : 1))で分取することによりA-6cを収量260 mg、10%の収率で得た。本化合物は2つのN-メチルイミダゾール基によるtrans、cis tautomer(1:1)混合物として存在する。NMRではイミダゾール基由来のピークは別々に観測される。

【 0 1 4 9 】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) -2.82 (s, 2Hx1/2; inner proton), -2.78 (s, 2Hx1/2; inner proton), 3.43 (s, 3H; NCH_3), 3.48 (dd, J = 7, 7 Hz, 4H; ester), 3.73 (s, 6Hx1/2; COOMe), 3.74 (s, 6Hx1/2; COOMe), 5.30-5.34 (m, 4H; ester), 7.46 (d, J = 1 Hz, 2Hx1/2; imidazole ring), 7.48 (d, J = 1 Hz, 2Hx1/2; imidazole ring), 7.66 (d, J = 1 Hz, 2Hx1/2; imidazole ring), 7.68 (d, J = 1 Hz, 2Hx1/2; imidazole ring), 8.83 (d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/2; Por), 8.84 (d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/2; Por), 9.49 (d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/2; Por), 9.50 (d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/2; Por); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 30.1 & 30.2 (ester), 34.6 & 34.7 (NCH_3), 41.7 & 41.8 (ester), 52.0 (COOMe), 106.0 (meso), 118.1 (meso), 121.7 & 121.9 (imidazole ring), 128.2 & 128.8 (imidazole ring), 131.1 & 131.4 (Por), 146.5-149.2 (br, 4 carbons (Por)), 148.1 & 148.5 (Im N-C=N), 172.9 & 173.0 (C=O); UV-Vis (CHCl_3) : 654 (Abs.; 0.028), 592 (0.0189), 547 (0.0221), 514 (0.0602), 416 (0.8753) nm; Fluorescence (EX = 416 nm, CHCl_3) : 718, 657 nm; MALDI-TOF Mass $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4$ Calcd: 642.27; Found: 643.2 (M+H)⁺.

【 0 1 5 0 】

5,15-Bis(methoxycarbonyl ethyl)-10-(phenyl)-20-(1'-methyl-2'-imidazolyl) porphyrin (A-6d)

この化合物はA-6aと同様な手法を用いて、脱酸素したクロロホルム(1 L)にmeso-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタンA-4 (1 g, 4 mmol)、1-メチル-2-ホルミルイミダゾールA-3 (220 mg, 2 mmol)、ベンズアルデヒドA-6d (0.2 mL, 2 mmol)、トリフルオロ酢酸(0.9 mL, 6 mmol)、クロラニル(1.5 g, 6 mmol)を加えることによって合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/アセトン(9 : 1))で分取することによりA-6dを収量73 mg、6%の収率で得た。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) -2.73 (s, 2H; inner proton), 3.40 (s, 3H; NCH_3), 3.50 (t, J = 8 Hz, 4H; ester), 3.75 (s, 6H; COOMe), 5.32 (t, J = 8 Hz, 4H), 7.48 (s, 1H; imidazole ring), 7.68 (s, 1H; imidazole ring), 7.74-7.82 (m, 3H; Ph), 8.10 (d, J = 7 Hz, 1H; Ph), 8.22 (d, J = 7 Hz, 1H; Ph), 8.81 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 8.89 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.43 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.49 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 30.4 (ester), 34.6 (NCH_3), 41.8 (ester), 52.0

(COOMe), 104.8 (meso), 117.5 (meso), 121.3 (meso), 121.5 (imidazole ring), 126.6 (Ph), 126.73 (Ph), 127.4 (Por), 128.0 (imidazole ring), 128.5 (C; Ph), 128.9 (Por), 131.1 (Por), 132.7 (Por), 134.4 (Ph), 142.3 (Ph), 144.2-149.5 (br, 4 carbons (Por)), 148.7 (Im N-C=N), 173.1 (C=O); UV-Vis (CHCl₃): 647 (Abs.; 0.0224), 590 (0.0384), 548 (0.0415), 515 (0.1159), 417 (1.9670) nm; Fluorescence (EX = 417 nm, CHCl₃): 717, 652 nm; MALDI-TOF Mass C₃₈H₃₄N₆O₄ Calcd: 638.26; Found: 639.8 (M+H)⁺.

【 0 1 5 1 】

5,15-(allyloxycarbonylethyl)-10-(n-heptyl)-20-(1'-methyl-2'-imidazolyl)porphyrin (A-8a)

ポルフィリンA-6a (100 mg, 0.15 mmol)、アリルアルコール(0.2 mL, 3 mmol)のトルエン溶液(3 mL)をN₂置換した後、スズ触媒A-7 (1 mg, 2 μmol)を入れ4時間120 で還流した。反応完結をMALDI-TOF Massにより確認し、反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧溜去し粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/メタノール(10 : 1))で分取することによりA-8aを収量90 mg、90%の収率で得た。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃)

-2.81 (s, 2H; inner proton), 0.91 (t, J = 7 Hz, 3H; C7), 1.34-1.35 (m, 4H; C6, C5), 1.45-1.57 (m, 2H; C4), 1.78 (t.t, J = 7, 7 Hz, 2H; C3), 2.49 (t.t, J = 7, 7 Hz, 2H; C2), 3.34 (s, 3H; NCH₃), 3.50 (t, J = 8 Hz, 4H; ester), 4.68 (d, J = 6 Hz, 4H; O-CH₂-C=C), 4.93 (t, J = 7 Hz, 2H; C1), 5.21 (d, J = 11 Hz, 2H; -C=C H₂), 5.26 (t, J = 8 Hz, 4H; ester), 5.32 (d, J = 18 Hz, 2H; -C=CH₂), 5.92 (dd t, J = 6, 11, 18 Hz, 2H; -CH=C), 7.45 (s, 1H; imidazole ring), 7.68 (s, 1H; imidazole ring), 8.73 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.41 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.47 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.51 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 14.2 (C7), 22.8 (C6), 29.4 (C4), 30.4 (C3), 30.7 (ester), 32.0 (C5), 34.6 (NCH₃), 36.0 (C2), 39.1 (C1), 41.9 (ester), 65.6 (O-C-C=C), 103.8 (meso), 116.9 (meso), 118.6 (O-C-C=C), 121.6 (meso), 122.1 (imidazole ring), 126.3-129.5 (br, 4 carbons (Por)), 128.3 (imidazole ring), 132.2 (O-C-C=C), 148.7 (Im N-C=N), 172.4 (C=O) Other 4 carbons (Por) could not observed by boarding;

UV-Vis (CHCl₃): 647 (Abs.; 0.0024), 589 (0.0035), 553 (0.0051), 517 (0.0100), 417 (0.1438) nm; Fluorescence (EX = 417 nm, CHCl₃): 722, 655 nm; MALDI-TOF Mass C₄₃H₄₈N₆O₄ Calcd: 712.37; Found: 713.6 (M+H)⁺.

【 0 1 5 2 】

5,15-(allyloxycarbonylethyl)-10-(1'-trimethylsilyl-ethynyl)-20-(1'-methyl-2'-imidazolyl)porphyrin (A-8b)

この化合物は2aと同様な手法を用いて、トルエン(10 mL)溶液中にポルフィリンA-6b (70 mg, 0.1 mmol)、アリルアルコール(0.1 mL, 2 mmol)、スズ触媒A-7(1 mg, 2 μmol)を加えることによって合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/メタノール(9 : 1))で分取することによりA-8bを収量62 mg、88%の収率で得た。

【 0 1 5 3 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) -2.67 (s, 2H; inner proton), 0.66 (s, 9H; TMS), 3.35 (s, 3H; NCH₃), 3.48 (t, J = 7 Hz, 4H; ester), 4.67 (d, J = 6 Hz, 4H; O-CH₂-C=C), 5.19 (d, J = 11 Hz, 2H; -C=CH₂), 5.24 (t, J = 8 Hz, 2H; ester), 5.30 (d, J = 19 Hz, 2H; -C=CH₂), 5.89 (ddt, J = 6, 11, 19 Hz, 2H; -CH=C), 7.45 (s, 1H; imidazole ring), 7.68 (s, 1H; imidazole ring), 8.74 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.39 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.44 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.71 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 0.44 (TMS), 30.2 (ester), 34.5 (NCH₃), 41.8 (ester), 65.6 (O-C-C=C), 100.1 (TMS-C C-), 102.5 (meso), 106.7 (meso), 107.1 (TMS-C C-), 118.3 (meso), 118.6 (O-C-C=C), 121.6 (imidazole ring)

, 128.3 (Por), 128.4 (imidazole ring), 128.5 (Por), 131.3 (Por), 131.8 (Por), 132.1 (O-C-C=C), 144.5-148.2 (4 carbons (Por)), 148.5 (Im N-C=N), 172.3 (C=O); UV-Vis (CHCl₃) : 665 (Abs.; 0.0633), 607 (0.0452), 565 (0.1344), 527 (0.1030), 427 (2.3423) nm; Fluorescence (EX = 427 nm, CHCl₃) : 740, 668 nm; MALDI-TOF Mass C₄₁H₄₂N₆O₄Si Calcd: 710.30; Found: 711.0 (M+H)⁺.

【 0 1 5 4 】

5,15-(allyloxycarbonylethyl)-10,20-bis(1'-methyl-2'-imidazolyl)porphyrin (A-8c)

この化合物はA-8aと同様な手法を用いて、トルエン(10 mL)溶液中にポルフィリンA-6c (100 mg, 0.2 μmol)、アリルアルコール(0.2 mL, 3 mmol)、スズ触媒A-7(1 mg, 2 μmol)を加えることによって合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/メタノール(9 : 1))で分取することによりA-8cを収量99 mg、92%の収率で得た。本化合物は2つのN-メチルイミダゾール基によるtrans、cis tautomer(1:1)混合物として存在する。NMRではイミダゾール基由来のピークは別々に観測される。

【 0 1 5 5 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) -2.76 (s, 2Hx1/2; inner proton), -2.75 (s, 2Hx1/2; inner proton), 3.37 (s, 6Hx1/2; NCH₃), 3.46 (s, 6Hx1/2; NCH₃), 3.55-3.60 (m, 4H; ester), 4.70-4.72 (m, 4H; O-CH₂-C=C), 5.21-5.24 (m, 2H; -C=CH₂), 5.31-5.40 (m, 4H; ester), 5.90-5.98 (m, 4H; -CH=C), 7.49 (d, J = 1 Hz, 2Hx1/2; imidazole ring), 7.50 (d, J = 1 Hz, 2Hx1/2; imidazole ring), 7.69 (d, J = 2 Hz, 2Hx1/2; imidazole ring), 7.71 (d, J = 1 Hz, 2Hx1/2; imidazole ring), 8.87 (d, J = 5 Hz, 4Hx1/2; Por), 8.88 (d, J = 5 Hz, 4Hx1/2; Por), 9.54 (d, J = 5 Hz, 4Hx1/2; Por), 9.55 (d, J = 5 Hz, 4Hx1/2; Por); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 30.2 (ester), 34.6 & 34.7 (NCH₃), 41.9 (ester), 65.6 (O-C-C=C), 106.4 & 106.5 (meso), 118.0 & 118.1 (meso), 118.6, (O-C-C=C) 121.66 & 121.71 (imidazole ring), 128.5 & 128.6 (imidazole ring), 128.8 (Por), 131.5 (Por) 132.1 (O-C-C=C), 145.5-149.0 (br, 4 carbons (Por)), 148.4 & 148.5 (Im N-C=N), 172.2 (C=O); UV-Vis (CHCl₃) : 653 (Abs. 0.0181), 591 (0.0153), 548 (0.0170), 514 (0.0376), 417 (0.04710) nm; Fluorescence (EX = 417 nm, CHCl₃) : 717, 657 nm; MALDI-TOF Mass C₄₀H₃₈N₈O₄ Calcd: 694.30; Found: 695.7 (M+H)⁺.

【 0 1 5 6 】

5,15-(allyloxycarbonylethyl)-10-(phenyl)-20-(1'-methyl-2'-imidazolyl)porphyrin (A-8d)

この化合物はA-8aと同様な手法を用いて、トルエン(10 mL)溶液中にポルフィリンA-6d (60 mg, 94 μmol)、アリルアルコール(0.1 mL, 2 mmol)、スズ触媒A-7(1 mg, 2 μmol)を加えることによって合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/メタノール(9 : 1))で分取することによりA-8dを収量55 mg、85%の収率で得た。

【 0 1 5 7 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) -2.73 (s, 2H; inner proton), 3.39 (s, 3H; NCH₃), 3.53 (t, J = 8 Hz, 4H; ester), 4.69 (d, J = 6 Hz, 4H; O-CH₂-C=C), 5.19 (d, J = 10 Hz, 2H; -C=CH₂), 5.30 (t, J = 8 Hz, 4H; ester), 5.32 (d, J = 16 Hz, 2H; -C=CH₂), 5.90 (ddt, J = 6, 10, 16 Hz, 4H; -CH=C), 7.47 (s, 1H; imidazole ring), 7.68 (s, 1H; imidazole ring), 7.73-7.82 (m, 3H; Ph), 8.11 (d, J = 7 Hz, 1H; Ph), 8.21 (d, J = 7 Hz, 1H; Ph), 8.81 (d, J = 4.8 Hz, 2H; Por), 8.89 (d, J = 4.8 Hz, 2H; Por), 9.44 (d, J = 4.8 Hz, 2H; Por), 9.50 (d, J = 4.8 Hz, 2H; Por); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 30.4 (ester), 34.6 (NCH₃), 41.9 (ester), 65.6 (O-C-C=C), 104.8 (meso), 117.4 (meso), 118.5 (O-C-C=C), 121.2 (meso), 121.5 (imidazole ring), 126.6 (Ph), 126.7 (Ph), 127.5 (Por), 128.0 (imidazole ring), 128.5 (C; Ph), 128.9 (Por), 131.1 (Por), 132.1 (O-C-C=C), 132.7 (Por), 134.3 (

Ph), 142.2 (Ph), 144.4-149.2 (4 carbons (Por)), 148.6 (Im N-C=N), 172.2 (C=O); UV-Vis (CHCl₃) : 647 (Abs. 0.0230), 590 (0.0392), 549 (0.0424), 515 (0.1201), 417 (2.0850) nm; Fluorescence (EX = 417 nm, CHCl₃) : 718, 652 nm; MALDI-TOF Mass C₄₂H₃₈N₆O₄ Calcd: 690.30; Found: 691.2 (M+H)⁺.

【 0 1 5 8 】

5,15-(allyloxycarbonylethyl)-10-(n-heptyl)-20-(1'-methyl-2'-imidazolyl) porphyrinatozinc (A-9a)

ポルフィリンA-8a (80 mg, 0.12 mmol)のクロロホルム(15 mL)溶液中に、酢酸亜鉛の飽和メタノール(5 mL)溶液を加えた。室温で1時間攪拌後、反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧溜去することでA-9a

10

【 0 1 5 9 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 0.98 (t, J = 7 Hz, 3H; C7), 1.43-1.48 (m, 4H; C6, C5), 1.64 (s, 3H; NCH₃), 1.67 (t.t, J = 7, 7 Hz, 2H; C4), 1.97 (d, J = 1.8 Hz, 1H; imidazole ring), 2.00 (t.t, J = 7, 7 Hz, 2H; C3), 2.75 (t.t, J = 7, 7 Hz, 2H; C2), 3.64-3.75 (m, 2H; ester), 3.80-3.86 (m, 2H; ester), 4.85 (ddd, J = 6, 12.6, 24.6 Hz, 4H; O-CH₂-C=C), 5.25 (t, J = 7 Hz, 2H; C1), 5.32 (dd, J = 1.8, 0.2 Hz, 2H; -C=CH₂) 5.40 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 4), 5.40-5.50 (m, 4H; ester), 5.46 (s, 1H; imidazole ring), 6.07 (ddt, J = 6, 10.8, 16.8 Hz, 4H; -CH=C), 8.87 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 3), 9.66 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por), 9.73 (d, J = 4, 2 Hz, 2H; Por); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 14.3 (C7), 22.9 (C6), 29.7 (C4), 30.9 (ester), 32.2 (C3), 32.7 (NCH₃), 36.3 (C1), 39.8 (C2), 42.7 (ester), 65.5 (O-C-C=C), 95.8 (meso), 116.8 (meso), 117.8 (O-C-C=C), 118.4 (imidazole ring), 121.6 (meso), 122.8 (imidazole ring), 127.2 (Por 4), 128.3 (Por 1), 128.9 (Por 3), 129.5 (Por 2), 132.6 (O-C-C=C), 146.1 (Im N-C=N), 148.6 (C), 149.2 (C), 149.5 (C), 150.1 (C), 172.9 (C=O); UV-Vis (CHCl₃) : 616 (Abs. 0.0044), 568 (0.0104), 434 (0.1165), 416 (0.1052) nm; Fluorescence (EX = 434 nm, CHCl₃) : 673, 620, (EX = 416 nm, CHCl₃) : 673, 619 nm; MALDI-TOF Mass C₄₃H₄₆N₆O₄Zn Calcd: 774.29; Found: 775.4 (M+H)⁺.

20

【 0 1 6 0 】

5,15-(allyloxycarbonylethyl)-10-(1'-trimethylsilylethynyl)-20-(1''-methyl-2''-imidazolyl)porphyrinatozinc (A-9b)

この化合物はA-9aと同様な手法を用いて、ポルフィリンA-8b (50 mg, 70 μmol)のクロロホルム(12 mL)溶液中に酢酸亜鉛の飽和メタノール(3 mL)溶液を加えることによって合成した。有機層を減圧溜去することでA-9bを収量54 mgで得た。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃)

0.74 (s, 9H; TMS), 1.66 (s, 3H; NCH₃), 2.02 (d, J = 2 Hz, 1H; imidazole ring), 3.70 (ddd, J = 7.2, 10.2, 17 Hz, 2H; ester), 3.81 (ddd, J = 6, 10.2, 17 Hz, 2H; ester), 4.80 (dd, J = 6, 12.6 Hz, 2H; O-CH₂-C=C), 4.86 (dd, J = 6, 12.6 Hz, 2H; O-CH₂-C=C), 5.31 (d, J = 10.8 Hz, 2H; -C=CH₂), 5.44 (d, J = 2 Hz, 1H; imidazole ring), 5.45 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 4), 5.48 (d, J = 16.2 Hz, 2H; -C=C H₂), 6.06 (ddt, J = 6, 10.8, 16.2 Hz, 2H; -CH=C), 8.86 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 3), 9.65 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 1), 9.92 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 2); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 0.7 (TMS), 30.9 (ester), 32.7 (NCH₃), 42.7 (ester), 65.6 (O-C-C=C), 98.7 (meso), 99.9 (TMS-C C-), 100.4 (TMS-C C-), 109.2 (meso), 118.2 (O-C-C=C), 118.4 (imidazole ring), 118.5 (meso), 121.9 (imidazole ring), 127.9 (Por 4), 128.8 (Por 1), 129.3 (Por 3), 131.9 (Por 2), 132.5 (O-C-C=C), 145.5 (Im N-C=N), 147.8 (C), 150.0 (C), 150.5 (C), 152.0 (C), 172.7 (C=O); UV-Vis (CHCl₃) : 637 (Abs.; 0.1747), 579 (0.0830), 445 (1.2834), 426 (0.7554) nm; Fluorescence (EX = 426 nm, CHCl₃) : 698, 640 nm; MALDI-TOF Mass C₄₁H₄₀N₆O₄SiZn Calcd: 772.22; Found: 773.6 (M+H)⁺.

30

40

50

【 0 1 6 1 】

5,15-(allyloxycarbonylethyl)-10-(N-methyl-imidazolyl)-20-(N-methyl-imidazolyl) porphyrinatozinc (A-9c)

この化合物はA-9aと同様な手法を用いて、ポルフィリンA-8c (80 mg, 0.11 mmol)のクロロホルム(15 mL)溶液中に酢酸亜鉛の飽和メタノール(5 mL)溶液を加えることによって合成した。有機層を減圧溜去することでA-9cを収量87 mgで得た。

【 0 1 6 2 】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 1.64 (s, 3H; NCH_3 (coordination)), 2.21 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H; imidazole ring (coordination)), 3.27 (s, 3H; NCH_3 (Free)), 3.68-3.76 (m, 2H; ester), 3.80-3.90 (m, 2H; ester), 4.78-4.90 (m, 4H; $\text{O-CH}_2\text{-C=C}$), 5.31 (dd, $J = 1.2, 10.2$ Hz, 2H; -C=CH_2), 5.47 (dd, $J = 1.2, 16.8$ Hz, 2H; -C=CH_2), 5.50 (br, 1H; Im ring), 5.52 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H; Por 4), 5.45-5.55 (m, 4H; ester), 6.03-6.10 (m, 2H; -CH=C), 7.52 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H; imidazole ring (free)), 7.80 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H; imidazole ring (free)), 8.96 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H; Por 3), 8.97 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H; Por 1), 9.67 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H; Por 2); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 30.9 (ester), 32.6 (NCH_3 (free)), 34.5 (NCH_3 (coordination)), 42.7 (ester), 65.5 (O-C-C=C), 98.2 (br, meso), 98.3 (meso), 117.8 (meso), 118.4 (imidazole ring (coordination)), 118.5 (-C=CH_2), 121.2 (imidazole ring (free)), 122.2 (imidazole ring (coordination)), 128.1 (imidazole ring (free)), 128.9 (Por 4), 129.6 (Por 2,3), 131.4 (Por 1), 132.5 (O-C-C=C), 145.2 (Im N-C=N), 147.9 (C), 150.0 (C), 150.1 (C), 150.2 (C), 150.9 (C), 172.9 (C=O); UV-Vis (CHCl_3): 618 (Abs.; 0.0327), 564 (0.0527), 435 (0.5798), 412 (0.4772) nm; Fluorescence (EX = 412 nm, CHCl_3): 679, 624 nm; MALDI-TOF Mass $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$ Calcd: 756.22; Found: 756.9 (M+H)⁺.

【 0 1 6 3 】

5,15-(allyloxycarbonylethyl)-10-(phenyl)-20-(1'-methyl-2'-imidazolyl) porphyrinatozinc (A-9d)

この化合物はA-9aと同様な手法を用いて、ポルフィリンA-8d (30 mg, 43 μmol)のクロロホルム(9 mL)溶液中に酢酸亜鉛の飽和メタノール(2 mL)溶液を加えることによって合成した。有機層を減圧溜去することでA-9dを収量33 mgで得た。

【 0 1 6 4 】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 1.67 (s, 3H; NCH_3), 2.13 (d, $J = 2$ Hz, 1H; imidazole ring), 3.71 (ddd, $J = 6.6, 10.8, 16.8$ Hz, 2H; ester), 3.85 (ddd, $J = 6.6, 10.8, 16.8$ Hz, 2H; ester), 4.84 (ddt, $J = 1.2, 6, 12$ Hz, 2H; $\text{O-CH}_2\text{-C=C}$), 4.87 (ddt, $J = 1.2, 6, 12$ Hz, 2H; $\text{O-CH}_2\text{-C=C}$), 5.31 (dd, $J = 1.8, 10.2$ Hz, 2H; -C=CH_2), 5.46 (dd, $J = 1.8, 16.2$ Hz, 2H; -C=CH_2), 5.47 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H; 4), 5.46-5.51 (m, 4H; ester), 5.53 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H; imidazole ring), 6.06 (ddt, $J = 6, 10.2, 16.2$ Hz, 2H; -CH=C), 7.77 (dd, $J = 6.6, 8.4$ Hz, 1H; Ph), 7.87 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H; Ph), 7.94 (dd, $J = 7.8, 8.4$ Hz, 1H; Ph), 8.13 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; Ph), 8.67 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H; Ph), 8.94 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H; Por 3), 9.06 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H; Por 1), 9.61 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H; Por 2); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 30.9 (ester), 32.7 (NCH_3), 42.7 (ester), 65.6 (O-C-C=C), 96.4 (meso), 117.5 (meso), 118.0 (O-C-C=C), 118.4 (imidazole ring), 121.5 (imidazole ring), 122.0 (meso), 126.3 (Ph), 126.5 (Ph), 127.4 (Ph), 127.6 (Por 4), 128.1 (Por 3), 128.9 (Por 1), 132.5 (O-C-C=C), 132.7 (Por 2), 134.7 (Ph), 134.8 (Ph), 143.9 (C), 146.0 (Im N-C=N), 148.3 (C), 149.5 (C), 149.6 (C), 150.7 (C), 172.8 (C=O); UV-Vis (CHCl_3): 616 (Abs.; 0.0107), 565 (0.0198), 435 (0.1510), 413 (0.1400) nm; Fluorescence (EX = 413 nm, CHCl_3): 674, 619 nm; MALDI-TOF Mass $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$ Calcd: 752.21; Found: 753.4 (M+H)⁺.

【 0 1 6 5 】

Metathesis C7 (A-11a)

ポルフィリンA-9a (80 mg, 0.1 mmol)のクロロホルム(15 mL)溶液を、N₂置換後、ルテニウムカルベン錯体 (Grubbs 錯体A-10) (1 mg, 10 μmol)を加えた。室温で3時間攪拌後、反応完結をMADLI-TOF Massで確認した。反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧溜去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液：クロロホルム/アセトン(9 : 1))で分取することによりA-11aを収量73 mg、95%の収率で得た。

【 0 1 6 6 】

得られた化合物の紫外可視吸収スペクトルを図1に示す。従来の配位結合のみで形成された二量体はメタノールを含むクロロホルム溶媒やピリジンなどの高い極性を有する溶媒中では単量体に解離していた。それに対して、共有結合で固定化した二量体はこれらの溶媒でも二量体構造を保っており、飛躍的に安定性が向上したことがわかる。

10

【 0 1 6 7 】

(注釈) A-11aは2つのオレフィン部位を持つため、オレフィン部位についてtrans/trans, trans/cis, cis/cisの3種類の異性体の可能性が考えられるが、¹H NMRからは2種類の異性体(異性体比4/1)として観測された。これらはクロマトグラフィーなどでは分離することができず、2種類の混合物か、3種類の混合物なのかは不明である。NMRではシグナルが1対4に分離している部分を便宜上trans, cisとして帰属した。また16員環以上に及ぶ大環状化合物においてはエネルギー的にtrans体が安定なので、主生成体をtransとした。紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルはこれらの混合物を用いて測定したが、2枚のポ

20

【 0 1 6 8 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 0.99 (trans & cis; t, J = 7.2 Hz, 6H; C7), 1.43-1.48 (trans & cis; m, 8H; C6, C5), 1.64 (trans & cis; s, 6H; NCH₃), 1.65-1.69 (trans & cis; m, 4H; C4), 1.94 (trans & cis; br, 2H; CH (imidazole ring)), 1.97-2.03 (trans & cis; m, 4H; C3), 2.70-2.77 (trans & cis; m, 4H; C2), 3.60-3.74 (trans; m, 4Hx4/5; ester), 3.80-3.92 (trans; m, 4Hx4/5; ester), 3.79-3.85 (cis; m, 4Hx1/5; ester), 4.05-4.14 (cis; m, 4Hx1/5; ester), 5.00 (trans; d, J = 10.2 Hz, 2Hx4/5; O-CH₂-C=C), 5.06 (trans; d, J = 10.2 Hz, 2Hx4/5; O-CH₂-C=C), 5.10 (cis; dd, J = 6.0, 12 Hz, 2Hx1/5; O-CH₂-C=C), 5.20 (cis; dd, J = 6.0, 12 Hz, 2Hx1/5; O-CH₂-C=C), 5.22-5.29 (trans & cis; m, 4H; C1), 5.33 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 4), 5.39 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 4), 5.43 (trans & cis; s, 2H; CH (imidazole ring)), 5.42-5.50 (trans & cis; m, 4H; ester), 6.40 (cis; t, J = 6.0 Hz, 4Hx1/5; -CH=C), 6.45-6.47 (trans; m, J = <1.2 Hz, 4Hx4/5; -CH=C), 8.89 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 3), 8.91 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 3), 9.63 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 1), 9.67 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 1), 9.75 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 2), 9.75 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 2); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 14.3 (C7), 22.9 (C6), 29.6 (C4), 30.9 (C3), 31.4 (ester), 32.2 (C5), 32.7 (NCH₃), 36.3 (C1), 39.8 (C2), 43.2 (ester), 58.9 (O-C-C=C; cis), 63.4 (O-C-C=C; trans), 96.0 (C), 116.7 (C; trans), 116.8 (C; cis), 117.86 & 117.90 (imidazole), 121.61 & 121.65 (imidazole), 122.7 (C; cis), 122.8 (C; trans), 127.32 & 127.37 (Por 4), 128.2 (Por 1), 128.6 (Por 3; trans), 128.7 (Por 3; cis), 129.6 (Por 2), 129.8 (O-C-C=C; cis), 130.8 (O-C-C=C; trans), 145.9 (C; trans), 146.0 (C; cis), 148.3 (C; cis), 148.4 (C; trans), 148.9 (C; cis), 149.0 (C; trans), 149.60 (C; trans), 149.63 (C; cis), 149.9 (C; cis), 150.0 (C; trans), 172.5 (C=O; trans), 172.9 (C=O; cis); UV-Vis (CHCl₃) : 617 (Abs.; 0.0799), 570 (0.2089), 435 (2.2464), 416 (2.0287), (pyridine) : 617 (0.0301), 570 (0.712), 436 (0.8064), 417 (0.7124), (MeOH/CHCl₃ = 100/1) : 615 (0.0045), 566 (0.0100), 431 (0.1135), 416 (0.1009) nm; Fluorescence

30

40

50

(EX = 435 nm, CHCl₃) : 674, 620, (EX = 416 nm, CHCl₃) : 673, 620 nm; MALDI-TOF Mass C₈₂H₈₄N₁₂O₈Zn₂ Calcd: 1492.51; Found: 1493.3 (M+H)⁺.

【 0 1 6 9 】

Metathesis 1'-trimethylsilyl-ethynyl (A-11b)

この化合物はA-11aと同様な手法を用いて、ポルフィリンA-9b (40 mg, 52 μmol)のクロロホルム(5 mL)溶液に、ルテニウムカルベン錯体(Grubbs 錯体A-10) (2 mg, 5 μmol)を加えることで合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/アセトン(9 : 1))で分取することによりA-11bを収量36 mg、93%の収率で得た。

【 0 1 7 0 】

(注釈) A-11bは2つのオレフィン部位を持つため、オレフィン部位についてtrans/trans, trans/cis, cis/cisの3種類の異性体の可能性が考えられるが、¹H NMRからは2種類の異性体(異性体比4/1)として観測された。これらはクロマトグラフィーなどでは分離することができず、2種類の混合物か、3種類の混合物なのかは不明である。NMRではシグナルが1対4に分離している部分を便宜上trans, cisとして帰属した。また16員環以上に及ぶ大環状化合物においてはエネルギー的にtrans体が安定なので、主生成体をtransとした。紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルはこれらの混合物を用いて測定したが、2枚のポルフィリンの配置に差がないため、これらの電子物性は混合物間でほとんど差がないと考えられる。

【 0 1 7 1 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 0.74 (trans & cis; s, 18H; TMS), 1.68 (trans & cis; s, 6H; NCH₃), 2.00 (trans & cis; br, 2H; CH (imidazole ring)), 3.60-3.73 (trans; m, 4Hx4/5; ester), 3.80-3.89 (trans; m, 4Hx4/5; ester), 3.75-3.82 (cis; m, 4Hx1/5; ester), 4.02-4.10 (cis; m, 4Hx1/5; ester), 5.00 (trans; d, J = 10.2 Hz, 4Hx4/5; O-CH₂-C=C), 5.07 (trans; d, J = 10.2 Hz, 4Hx4/5; O-CH₂-C=C), 5.10 (cis; dd, J = 6.0, 12 Hz, 4Hx1/5; O-CH₂-C=C), 5.20 (cis; dd, J = 6.0, 12 Hz, 4Hx1/5; O-CH₂-C=C), 5.37 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 4), 5.42 (trans & cis; s, 2H; imidazole ring), 5.44 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 4), 5.40-5.41 (trans & cis; m, 8H; ester), 6.40 (cis; br.t, J = 6.0 Hz, 4Hx1/5; -CH=C), 6.45-6.47 (trans; dd, J = <2.0 Hz, 4Hx4/5; -CH=C), 8.89 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 3), 8.90 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 3), 9.62 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 1), 9.65 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 1), 9.928 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 2), 9.933 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 2); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 0.7 (TMS), 29.8 (TMS-C-C-), 31.4 (ester), 32.8 (NCH₃), 43.2 (ester), 59.0 (O-C-C=C; cis), 63.4 (O-C-C=C; trans), 98.8 (C), 99.8 (C; cis), 99.9 (C; trans), 100.6 (C), 109.0 (C), 118.2 (imidazole), 121.9 (imidazole), 127.8 (Por 4), 128.5 (Por 3; cis), 128.6 (Por 3; trans), 129.0 (Por 2), 129.8 (O-C-C=C; cis), 130.8 (O-C-C=C; trans), 132.0 (Por 1), 145.4 (C), 147.5 (C; cis), 147.6 (C; trans), 149.8 (C; trans), 149.9 (C; cis), 150.3 (C; cis), 150.4 (C; trans), 152.1 (C; trans), 152.3 (C; cis), 172.3 (C=O; trans), 172.8 (C=O; cis); UV-Vis (CHCl₃) : 637 (Abs.; 0.0253), 579 (0.0153), 445 (0.1505), 425 (0.0930) nm; Fluorescence (EX = 425 nm, CHCl₃) : 698, 640 nm; MALDI-TOF Mass C₇₈H₇₂N₁₂O₈Si₂Zn₂ Calcd: 1488.37; Found: 1489.1 (M+H)⁺.

【 0 1 7 2 】

Metathesis N-methyl-imidazolyl (A-11c)

この化合物はA-11aと同様な手法を用いて、ポルフィリンA-9c (60 mg, 80 μmol)のクロロホルム(10 mL)溶液に、ルテニウムカルベン錯体(Grubbs 錯体A-10) (3 mg, 8 μmol)を加えることで合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/アセトン(9 : 1))で分取することによりA-11cを収量36 mg、93%の収率で得た。

【 0 1 7 3 】

(注釈) A-11cは2つのオレフィン部位を持つため、オレフィン部位についてtrans/trans, trans/cis, cis/cisの3種類の異性体の可能性が考えられるが、¹H NMRからは2種類の異性体(異性体比4/1)として観測された。これらはクロマトグラフィーなどでは分離することができず、2種類の混合物か、3種類の混合物なのかは不明である。NMRではシグナルが1対4に分離している部分を便宜上trans, cisとして帰属した。また16員環以上に及ぶ大環状化合物においてはエネルギー的にtrans体が安定なので、主生成体をtransとした。紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルはこれらの混合物を用いて測定したが、2枚のポルフィリンの配置に差がないため、これらの電子物性は混合物間でほとんど差がないと考えられる。

10

【 0 1 7 4 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.64 and 1.65 (s, 6H; NCH₃ (coordination)), 2.18-2.20 (m, 2H; imidazole ring (coordination)), 3.28 (s, 6H; NCH₃ (free)), 3.65-3.77 (m, 4Hx4/5; ester), 3.82-3.94 (m; 4Hx4/5; ester), 3.80-3.90 (m; 4Hx1/5; ester), 4.02-4.15 (m; 4Hx1/5; ester), 4.95-5.02 (m; 4Hx4/5; -CH=C), 5.04-5.08 (m; 4Hx4/5; -CH=C), 5.05-5.12 (m; 4Hx1/5; -CH=C), 5.18-5.22 (m; 4Hx1/5; -CH=C), 5.43 (d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 4), 5.50 (d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 4), 5.48-5.55 (m, 8H; ester), 5.518 (br, 2H; imidazole ring (coordination)), 6.39-6.42 (m, 4Hx1/5; -CH=C), 6.47-6.49 (m, 4Hx4/5; -CH=C), 7.53 (s, 2H; imidazole ring (free)), 7.84 (s, 2H; imidazole ring (free)), 8.95-9.01 (m, 8H; Por 2, 3), 9.61-9.69 (m, 4H; Por 1); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 31.4 (ester), 32.7 (NCH₃ (coordination)), 34.6 (NCH₃ (free)), 43.3 (ester), 58.9 (O-C-C=C; cis), 63.4 (O-C-C=C; trans), 98.8 (C), 99.5 (C), 117.7 (C), 118.5 (imidazole ring (coordination)), 121.2 (imidazole ring (free)), 122.3 (imidazole ring (coordination)), 128.0 (C), 128.6 (imidazole ring (free)), 128.7 (Por 1), 129.6 (Por 3), 129.8 (Por 2), 130.8 (O-C-C=C; cis), 131.5 (O-C-C=C; trans), 145.1 (C), 147.6 (C), 147.7 (C), 150.0 (C), 150.2 (C), 150.8 (C), 172.3 (C=O; trans), 172.7 (C=O; cis); UV-Vis (CHCl₃) : 620 (ABS.; 0.0145), 564 (0.0210), 435 (0.1775), 412 (0.01553) nm; Fluorescence (EX = 412 nm, CHCl₃) : 681, 624 nm; MALDI-TOF Mass C₇₆H₆₄N₁₆O₈Zn₂ Calcd: 1456.37; Found: 1457.8 (M+H)⁺.

20

30

【 0 1 7 5 】

Metathesis Ph (A-11d)

この化合物はA-11aと同様な手法を用いて、ポルフィリンA-9d (30 mg, 40 μmol)のクロロホルム(15 mL)溶液に、ルテニウムカルベン錯体(Grubbs 錯体A-10) (2 mg, 5 μmol)を加えることで合成した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: クロロホルム/アセトン(9 : 1))で分取することによりA-11dを収量28 mg、95%の収率で得た。

【 0 1 7 6 】

(注釈) A-11cは2つのオレフィン部位を持つため、オレフィン部位についてtrans/trans, trans/cis, cis/cisの3種類の異性体の可能性が考えられるが、¹H NMRからは2種類の異性体(異性体比4/1)として観測された。これらはクロマトグラフィーなどでは分離することができず、2種類の混合物か、3種類の混合物なのかは不明である。NMRではシグナルが1対4に分離している部分を便宜上trans, cisとして帰属した。また16員環以上に及ぶ大環状化合物においてはエネルギー的にtrans体が安定なので、主生成体をtransとした。紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルはこれらの混合物を用いて測定したが、2枚のポルフィリンの配置に差がないため、これらの電子物性は混合物間でほとんど差がないと考えられる。

40

【 0 1 7 7 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.68 (trans & cis; s, 6H; NCH₃), 2.10 (trans & cis; br, 2H; CH (imidazole ring)), 3.65-3.78 (trans; m, 4Hx4/5; ester), 3.80-3.95

50

(trans; m, 4Hx4/5; ester), 3.87-3.90 (cis; m, 4Hx1/5; ester), 4.05-4.15 (cis; m, 4Hx1/5; ester), 5.00 (trans; d, J = 10.2 Hz, 4Hx4/5; O-CH₂-C=C), 5.06 (trans; d, J = 10.2 Hz, 4Hx4/5; O-CH₂-C=C), 5.10 (cis; dd, J = 6.0, 12 Hz, 4Hx1/5; O-CH₂-C=C), 5.19 (cis; dd, J = 6.0, 12 Hz, 4Hx1/5; O-CH₂-C=C), 5.39 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 4), 5.47 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 4), 5.48 (trans & cis; br, CH (imidazole ring)), 5.42-5.58 (trans & cis; m, 8H; ester), 6.40 (cis; t, J = 6.0 Hz, 4Hx1/5; -CH=C), 6.47 (trans; br.s, 4Hx4/5; -CH=C), 7.77 (trans & cis; br.t, J = 7.8 Hz, 2H; Ph), 7.87 (trans & cis; br.t, J = 8.4 Hz, 2H; Ph), 7.95 (trans & cis; br.t, J = 7.8 Hz, 2H; Ph), 8.01-8.15 (trans & cis; br, 2H; Ph), 8.65-8.74 (trans & cis; br, 2H; Ph), 8.97 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 3), 8.99 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 3), 9.07 (trans & cis; d, J = 4.2 Hz, 4H; Por 1), 9.58 (trans; d, J = 4.2 Hz, 4Hx4/5; Por 2), 9.61 (cis; d, J = 4.2 Hz, 4Hx1/5; Por 2); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 31.4 (ester), 32.7 (NCH₃), 43.2 (ester), 58.9 (O-C-C=C; cis), 63.4 (O-C-C=C; trans), 117.3 (C), 118.0 (imidazole), 121.5 (imidazole), 126.2 (Ph), 126.6 (Ph), 127.4 (Ph), 127.5 (Por 4), 128.0 (Por 2), 128.7 (O-C-C=C; trans), 128.8 (O-C-C=C; cis), 129.8 (Por 3), 132.8 (Por 1), 134.6 (Ph), 134.7 (Ph), 143.8 (C), 148.0 (C), 148.1 (C), 149.5 (C), 149.6 (C), 150.6 (C), 172.4 (C=O; trans), 172.9 (C=O; cis); UV-Vis (CHCl₃) : 617 (Abs.; 0.079), 565 (0.0124), 436 (0.0739), 413 (0.0722), nm; Fluorescence (EX = 413 nm, CHCl₃) : 676, 620 nm; MALDI-TOF Mass C₈₀H₆₄N₁₂O₈Zn₂ Calcd: 1448.36; Found: 1449.47 (M+H)⁺.

【 0 1 7 8 】

< 実施例 2 : 上記スキーム 1 に対応 >

5,15-(methoxycarbonylethyl)-10-(1'-trimethylsilylethynyl)-20-(1''-methyl-2''-imidazolyl)porphyrinatozinc (B-1)

ポルフィリンA-6b (120 mg, 0.18 mmol)のクロロホルム(15 mL)溶液中に、酢酸亜鉛の飽和メタノール(5 mL)溶液を加えた。室温で1時間攪拌後、反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧溜去することで、B-1を収量130 mgで得た。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 0.74 (s, 9H; TMS), 1.65 (s, 3H; NCH₃), 1.98 (br.s, 1H; imidazole ring), 3.64-3.81 (m, 4H; ester), 3.89 (s, 6H; COOMe), 5.42-5.53 (m, 7H; ester & imidazole ring & Por 4), 8.86 (d, J = 5 Hz, 2H; Por 3), 9.66 (d, J = 5 Hz, 2H; Por 1), 9.93 (d, J = 5 Hz, 2H; Por 2); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 0.7 (TMS), 31.0 (ester), 32.7 (NCH₃), 42.5 (ester), 52.1 (COOMe), 98.7 (meso), 99.8 (TMS-C C-), 100.4 (TMS-C C-), 109.2 (meso), 118.4 (imidazole ring), 118.5 (meso), 121.9 (imidazole ring), 127.9 (Por 4), 128.8 (Por 1), 129.3 (Por 3), 131.9 (Por 2), 145.5 (Im N-C=N), 147.7 (Por), 150.0 (Por), 150.5 (Por), 152.0 (Por), 172.6 (C=O).

【 0 1 7 9 】

5,15-Bis(methoxycarbonylethyl)-10-(ethynyl)-20-(1'-methyl-2'-imidazolyl) porphyrinatozinc (B-2)

ポルフィリンB-1 (130 mg, 0.18 mmol)のクロロホルム(15 mL)溶液中に、テトラブチルアンモニウムフルオリド(0.6 mL)の1 M THF溶液を加えた。室温で30分間攪拌後、反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧溜去することで、B-2を収量117 mgで得た。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.66 (s, 3H; NCH₃), 2.0 (d, J = 1.2 Hz, 1H; imidazole ring), 3.61-3.82 (m, 4H; ester), 3.90 (s, 6H; COOMe), 5.42-5.45 (m, 4H; ester), 5.45 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 4), 5.55 (d, J = 1.2 Hz, 1H; imidazole ring), 8.87 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 3), 9.67 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 1), 9.95 (d, J = 4.2 Hz, 2H; Por 2); UV (CHCl₃) : 632 (Abs. 0.0125), 576 (0.0087), 440 (0.1280), 422 (0.0874) nm; Fluorescence (EX = 440 nm, CHCl₃) : 694, 634, (EX = 422 nm, CHCl₃) : 691, 635 nm; MALDI-TOF Mas

s C₃₄H₂₈N₆O₄Zn Calcd: 648.15; Found: 649.12 (M+H)⁺.

【 0 1 8 0 】

1,4-Bis[10{5',15'-Bis(methoxycarbonyl ethyl)-20'-(1''-methyl-2''-imidazolyl)porphyrinyl}]ethan-1,3-diyne (B-4)

ポルフィリンB-2 (117 mg, 0.18 mmol)のピリジン(20 mL)溶液中に、塩化銅第一(89 mg)を加えた。反応溶液に室温で1時間酸素をバブリングしながら攪拌後、水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和EDTA水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧溜去した。得られた粗生成物(ポルフィリンビス体B-3)のクロロホルム(10 mL)溶液にp-トルエンスルホン酸一水和物を過剰量加えて1時間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧溜去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/メタノール(9:1))で分取することにより、B-4を収量84 mg(40%)で得た。MALDI-TOF Mass C₆₈H₅₈N₁₂O₈ Calcd: 1170.45; Found: 1171.33 (M+H)⁺.

10

【 0 1 8 1 】

1,4-Bis[10{5',15'-Bis(allyloxycarbonyl ethyl)-20'-(1''-methyl-2''-imidazolyl)porphyrinyl}]ethan-1,3-diyne (B-5)

ポルフィリンB-4 (80 mg, 68 μmol)と、アリルアルコール(93 μL, 1.4 mmol)のトルエン溶液(1 mL)をN₂置換した後、スズ触媒A-7 (1 mg, 2 μmol)を入れ4時間120 °Cで還流した。反応完結をMALDI-TOF Massにより確認し、反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧溜去し粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/メタノール(10:1))で分取することにより、純粋なB-5を収量64 mg(80%)で得た。

20

【 0 1 8 2 】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) -2.82 (s, 4H; inner proton), 3.34 (br.s, 6H; NCH₃), 3.42-3.48 (m, 8H; ester), 4.68-4.71 (m, 8H; O-CH₂-C=C), 4.94-5.08 (m, 8H; ester), 5.23 (br.d, J = 7.2 Hz, 4H; -C=CH₂), 5.34 (br.d, J = 16.2 Hz, 4H; -C=CH₂), 5.90-5.98 (m, 4H; -CH=C), 7.52 (br, 2H; imidazole ring), 7.77 (br, 2H; imidazole ring), 8.72 (br, 4H; Por), 9.31 (br, 8H;), 9.89 (br, 4H; Por); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 30.5 (ester), 34.6 (NCH₃), 41.8 (ester), 65.6 (O-C-C=C), 118.6 (O-C-C=C), 121.6 (imidazole ring), 128.5 (Por), 128.9 (imidazole ring), 131.4 (Por), 132.1 (O-C-C=C), 144.5-148.2 (br, 4 carbons (Por)), 148.3 (Im N-C=N), 172.2 (C=O); UV (CHCl₃): 709 (Abs.; 0.0537), 608 (0.0500), 474 (0.1542), 445 (0.2224), 433 (0.2186), 415 (0.2085) nm; Fluorescence (EX = 474 nm, CHCl₃): 789, 715 nm; MALDI-TOF Mass C₇₆H₆₆N₁₂O₈ Calcd: 1274.51; Found: 1275.01 (M+H)⁺.

30

【 0 1 8 3 】

Zn form of B-5 (B-6)

ポルフィリンB-5 (64 mg, 50 μmol)のクロロホルム(3 mL)溶液中に、酢酸亜鉛の飽和メタノール(1 mL)溶液を加えた。室温で1時間攪拌後、反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧溜去することで、B-6を収量70 mg等量で得た。UV (CHCl₃): 731 (Abs.; 0.0161), 669 (0.0063), 582 (0.0036), 501 (0.0296), 462 (0.0188), 429 (0.0171) nm; Fluorescence (EX = 501 nm, CHCl₃): 817, 740 nm; MALDI-TOF Mass C₇₆H₆₂N₁₂O₈Zn₂ Calcd: 1398.34; Found: 1399.21 (M+H)⁺.

40

【 0 1 8 4 】

B-7

亜鉛ポルフィリンB-6 (70 mg, 50 μmol)のクロロホルム(2 mL)溶液を、N₂置換後、ルテニウムカルベン錯体(1 mg, 10 μmol)を加えた。室温で3時間攪拌後、反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧溜去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/メタ

50

ノール(9 : 1))で分取することにより、固定化されたB-7を収量54 mgで得た。得られたB-7をサイズ排除カラムクロマトグラフィー(JAIGEL-2.5HA)によって分析した結果、図2に示すクロマトグラムが得られた。ポリスチレン標準物質との比較の結果、分子量20000付近に分布極大を持つ多量体が生成していることがわかった。また、B-7のMALDI-TOF 質量分析による結果を図3に示す。本化合物は質量分析測定中にビスアセチレン部位の炭素炭素結合切断反応が起こるためにポルフィリン単位の倍数に当たる分子量にピークが観測され、そのピークは分子量6000以上にも及ぶ。分子量6742付近のピークは、ポルフィリン10量体に相当する。これに対して、固定化する前のB-6では2000以上のフラグメントピークは、まったく観測されなかったことから、明らかに固定化によって安定性が増大したことがわかる。また、B-7のピリジン中の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、組織体構造が保たれていることがわかった。

10

【0185】

図4、5及び6はそれぞれ、固定化後の多量体B-7のクロロホルム中における紫外可視吸収スペクトル(UV-vis スペクトル)、固定化後の多量体B-7のピリジン中における紫外可視吸収スペクトル、固定化前のB-6のピリジン中における紫外可視吸収スペクトル(UV-vis スペクトル)である。固定化していない亜鉛ポルフィリンB-6はピリジン中では完全に単量体に解離しており、図6中の453nmの大きな吸収ピークはこの単量体に特徴的なピークである。これに対して、固定化した多量体B-7ではピリジン中においてもこのピークは小さくなく(図5)、クロロホルム中でのスペクトル(図4)と類似していることがわかる。このことは、固定化された多量体が極性溶媒下でも多量体構造を保ったまま存在することを示しており、極性環境下における機能評価に耐えうる試料を提供することが可能になった。

20

【0186】

GPC (CHCl₃, flow rate: 1.25 mL/h, detected 459.82 nm) 9.936 min; UV (CHCl₃) : 731 (Abs.; 0.0163), 581 (0.0081), 500 (0.0364), 460 (0.0328), 427 (0.0368); (pyridine) : 727 (0.0078), 665 (0.0066), 579 (0.0055), 492 (0.0212), 456 (0.0280), 433 (0.0272) nm; Fluorescence (EX = 501 nm, CHCl₃) : 817, 740 nm; MALDI-TOF Mass Calcd.: 1346 (monomer), 2692 (dimer), 4038 (trimer), 5384 (tetramer), 6730 (pentamer); Found: 1346, 2692, 4039, 5388, 6742.

30

【0187】

<実施例3 : 上記スキーム2に対応>

H2-Pre-gable C-1

5-(N-methylimidazol-2-yl)-10, 15-bis(methoxycarbonylethyl)-20-(3-formylphenyl) - porphyrin

2 L 四つ口フラスコに0.9g (8.18 mmol)のN-メチルイミダゾール - 2 - カルボアルデヒド、メソ-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタン A-4 4.0 g(17.23 mmol), イソフタルアルデヒド 1.15 g(8.61 mmol)、クロロホルム1.7 L を加えた。窒素を5分間バブリングした後、トリフルオロ酢酸 5.97 mL (77.5 mmol) をゆっくり加えた。遮光下で5時間攪拌した後、11.78 mL (77.5 mmol) のトリエチルアミン、4.76 g (19.38 mmol)のp-クロロニルを加えて一晩攪拌した。反応溶液を濃縮したのち、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル、展開溶媒 クロロホルム / アセトン 1/2)で精製した。クロロホルム / ヘキサンで再結晶して紫色の粉末 C-1 140mg (2.4 %)を得た。

40

【0188】

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) 10.34, 10.33 (each s, 2H, CHO, split due to atropisomers), 9.51, 9.47, 8.83 and 8.80 (each d, J = 4.86 and 5.40, 8H), 8.72, 8.63 (each s, 1H, phenyl-H₂), 8.49, 8.39 (each d, J = 7.2 Hz, 1H, phenyl-H₆), 8.37 (d, J = 7.2 Hz, 1H, phenyl-H₃), 7.97 (m, 1H, phenyl-H₅), 7.69 (s, 1H, imidazole-H₄), 7.50 (s, 1H, imidazole-H₅), 5.34 (t, J = 8.4 Hz, 4H, -CH₂), 3.75 (each s, 6 H, COOMe), 3.51 (t, J = 8.4 Hz, 4H, -CH₂), 3.43, 3.42 (each s, 3H, N-Me), -2.74 (s, 2H, inner-NH). MALDI MS (dithranol): m/z = 667.64 (calcd. 666.26), UV-vis (

50

CHCl₃; λ_{\max} , nm (relative intensity): 418.0 (1.00), 515.0(0.063), 549.5(0.023), 592.0(0.020), 648.5(0.010). Fluorescence, λ_{ex} = 418.0 nm, (CHCl₃, λ_{\max} , nm (relative intensity)): 652.8(1.00), 718.4(0.41).

【 0 1 8 9 】

H2-COOMeGable C-2

100 mL ナス型フラスコにpre-gableポルフィリンC-1 30 mg (45 μmol), メソ-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタン 52.2 mg (2.3×10^{-4} mol)、クロロホルム 23 mL を加え5分間窒素バブリングした。TFA 27.7 μL (3.6×10^{-4} mol)を加え、遮光下で11時間攪拌した後、クロロホルム0.5 mLに溶解したN-メチルイミダゾール-2-カルボアルデヒドを加え、さらに6時間攪拌した。2,3-dicyano-5,6-dichlorobenzoquinone 40.8 mg (8.0×10^{-5} mol)を加えて一晩攪拌し、反応溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で1回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水、乾燥後、クロロホルムに溶解してセライト濾過した。GPCクロマトグラフィ (Column: TOSOH G2500HHR, Eluent: Chloroform/Methanol = 10/1) で精製し、目的化合物C-2 53 mg(22 %)を得た。

【 0 1 9 0 】

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) 9.62 and 9.39 (each m, 4H \times 2, pyrrole-H), 9.46 (br, 4H, pyrrole-H), 9.21, 9.03 and 8.88 (each s, 1H, phenyl-H₂), 8.78 (br, 4H, pyrrole-H), 8.69, 8.57 (d, J = 7.2 Hz 1H, phenyl-H₄₍₆₎), 8.19(m, 1H, phenyl-H₅), 7.69(m, 2H, imidazole-H₄), 7.49 and 7.47(each s, 2H, imidazole-H₅), 5.33(m, 8H, -CH₂), 3.747(s, 12H, COOMe), 3.50(m, 8H, -CH₂), 3.40 and 3.33(each s, 6 H, N-methyl), -2.72(s, 4H, inner-NH). MALDI MS (dithranol): m/z = 1200.29 (calcd. 1199.48). UV-vis (CHCl₃; λ_{\max} , nm (relative intensity)): 413.5(1.000), 429.0(0.940), 515.5(0.096), 550.0(0.035), 590.5(0.026), 649.0(0.018). Fluorescence, λ_{ex} = 413.0 nm, (CHCl₃, λ_{\max} , nm (relative intensity)): 653.5 (1.00), 717.6(0.48).

【 0 1 9 1 】

H2-AllylGable C-3

H2-COOMeGable porphyrin C-2 21.2 mg (17.7 μmol) をトルエン/アリルアルコール 1 : 1 混合液12 mLに溶解し、Sn触媒A-7 (大寺らの方法に従い合成して使用した。Junzo Otera, Nobuhisa Dan-oh, Hitosi Nozaki, J. Org. Chem. 1991, 56, 5307-5311) 9mg (17.7 μmol) を加えて12時間還流した。有機層を水で洗浄後、シリカゲルクロマトグラフィ (展開液クロロホルム/メタノール = 10/1) で精製し、紫色の固体C-3 18.3mg (79%) を得た。

【 0 1 9 2 】

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) 9.64 and 9.50(br. s, 4H, pyrrole-H), 9.40(m, 4H, pyrrole-H), 9.18, 9.03 and 8.92 (each s, 1H, phenyl-H₂, split due to atropisomerization), 8.81(br. s, pyrrole-H), 8.68(br, 1H, phenyl-H₄₍₆₎), 8.58(d, J = 7.2 Hz, 1H, phenyl-H₄₍₆₎), 8.18(m, 1H, phenyl-H₅), 7.68(br. s, 2H, imidazole-H₄), 7.49 and 7.47(each s, 2H, imidazole-H₅), 5.90(m, 4H, -CH=C), 5.37(m, 4H, -CH₂), 5.30(d, J = 13.8 Hz, H_{trans} in ethylene), 5.19(d, J = 10.8 Hz, H_{cis} in ethylene), 4.69(s, 8H, OCH₂), 3.55(m, 8H, -CH₂), 3.42 and 3.37(each s, 6H, N-methyl), -2.67(s, 4H, inner-NH). MALDI MS (dithranol): m/z = 1304.51 [M+1]⁺, (calcd. 1303.47)

UV-vis (CHCl₃; λ_{\max} , nm (relative intensity)): 414.5(1.000), 428.5(0.885), 516.0(0.103), 551.0(0.045), 591.0(0.034), 649.0(0.021). Fluorescence, λ_{ex} = 414.0 nm, (CHCl₃, λ_{\max} , nm (relative intensity)): 654 (1.00), 718.8(0.36)

【 0 1 9 3 】

Zn-AllylGable C-4

H2-AllylGable porphyrin C-3 22.7 mg (1.74×10^{-5} mol) をクロロホルム8mLに溶解した。ここにメタノール1mLに溶解した酢酸亜鉛二水和物 38 mg (1.74×10^{-4} mol) を

加え、室温で12時間攪拌した。有機層を水で洗浄、乾燥して目的の亜鉛錯体C-4 24.5 mgを定量的に得た。

【 0 1 9 4 】

MALDI MS (dithranol): $m/z = 1431.75 [M+1]^+$, (cald. 1430.21)
 UV-vis (CHCl_3 ; λ_{max} , nm (relative intensity)): 411.0(1.000), 447.0(0.913), 567.0(0.138), 618.0(0.072). Fluorescence, $\lambda_{\text{ex}} = 411.0$ nm, (CHCl_3 , λ_{max} , nm (relative intensity)): 622.5(1.00), 669.0(0.29)

【 0 1 9 5 】

Zn-Allylgable C-5 (再組織化)

Zn-Allylgable porphyrin C-4 24.5 mg (1.74×10^{-5} mol) をクロロホルム45 mL / メタノール 45 mL混合溶媒に溶解し、5分間攪拌した。その後エバポレーターでゆっくりと溶媒を留去することによって環状のZn-Allylgable porphyrin C-5a, C-5b を主に含む混合物24.5 mgを得た。再組織化前のC-4と再組織化後のC-5を主に含む混合物のGPC分析の結果を図7に示す。

【 0 1 9 6 】

Cyclic-Zngable C-6a, C-6b

20 mLフラスコにZn-Allylgable C-5 7.4 mg ($5.18 \mu\text{mol}$)、10 mLのクロロホルム、Grubbs' s触媒A-10 (Fluka 09587 Benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-dichlororutheniumを購入して使用した。) 4.3mg (5.1 mmol)を加え、窒素雰囲気下で12時間攪拌した後、反応溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム・メタノール=10/1)、GPCクロマトグラフィー (Column: TOSOH G3000HHR, Eluent: Chloroform/Methanol = 10/1) で精製し、リング状ポルフィリン5量体C-6a、6量体C-6bをそれぞれ精製した。

【 0 1 9 7 】

精製前のC-6a, C-6bを主に含む混合物と精製後の単離されたC-6a、C-6bのそれぞれのGPCクロマトグラフィー分析の結果を図8に示す。

【 0 1 9 8 】

図9及び10は、それぞれ、環状5量体C-6a及び6量体C-6bのクロロホルム中とピリジン中の紫外可視吸収スペクトルである。固定化された環状5量体C-6a、6量体C-6bはピリジンのような極性溶媒中でも安定に環状構造を保っていることがわかる。

【 0 1 9 9 】

図11及び12は、それぞれ、固定化された環状多量体C-6a, C-6bの質量分析スペクトルである。配位結合によって形成された環状多量体は、質量分析装置中で解離が起こり多量体の分子量に相当する信号を与えることはなかった。これに対し、固定化された環状多量体C-6a, C-6bではポルフィリン10量体(分子量6870.5)や12量体(分子量8245.5)がはっきりと観測され、飛躍的な安定性の向上が見られた。

【 0 2 0 0 】

5-mer C-6a

1.0 mg (14 %)

MALDI MS (dithranol): $m/z = 6871.66$ (cald. 6870.54).

UV-vis (CHCl_3 ; λ_{max} , nm (relative intensity)): 410.5(1.000), 445.5(1.017), 567.5(0.144), 618.5(0.072), (pyridine, λ_{max} , nm (relative intensity)): 411.5(1.000), 446.0(1.033), 568.5(0.141), 619.0(0.076). Fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 410.0$ nm, CHCl_3 , λ_{max} , nm (relative intensity)): 622.0(1.00), 673.8(0.44)

6-mer C-6b

0.7 mg (9.8 %)

MALDI MS (dithranol): $m/z = 8245.51$ (cald. 8244.65).

UV-vis (CHCl_3 ; λ_{max} , nm (relative intensity)): 410.5(1.000), 447.0(0.973), 567.5(0.1473), 618.5(0.077), (pyridine, λ_{max} , nm (relative intensity)): 412.0(1.000), 447.5(1.029), 568.5(0.141), 619.0(0.079). Fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 411.0$ nm, CHCl_3 , λ_{max} , nm (relative intensity)): 622.0(1.00), 673.8(0.44)

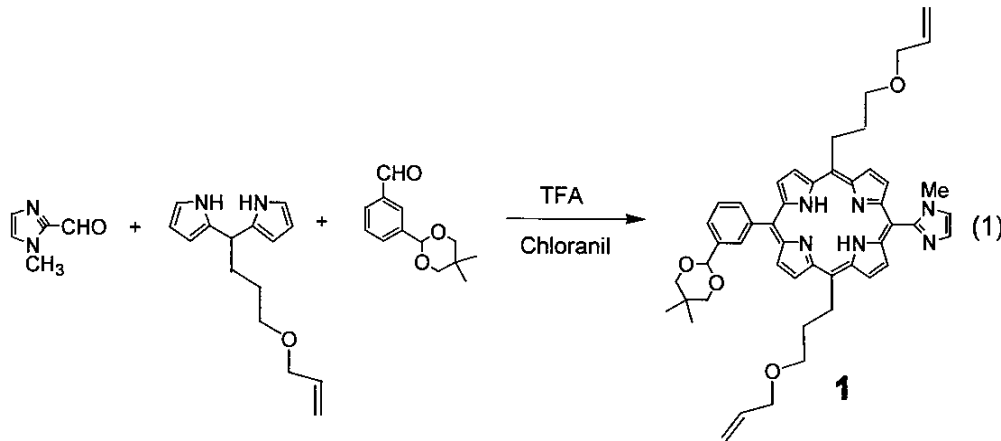
3, max, nm (relative intensity)): 622.0(1.00), 665(shoulder)(0.34). ($\epsilon_{\text{ex}} = 41$
2.0 nm, pyridine, max, nm (relative intensity)): 623(1.00), 673.2(0.35)

【0201】

<実施例4：二価の連結基としてポルフィリン金属錯体とフェニレンの組み合わせを用いた例>

1. 原料ポルフィリン1の合成

【化51】



10

【0202】

1000 mL 三口フラスコに ジピロメタン (2.36 g, 9.66 mmol), イミダゾールアルデヒド (532 mg, 4.83 mmol), 保護したベンズアルデヒド (1.38 g, 6.28 mmol), クロロホルム (1 L)を入れて脱気窒素置換を行った。ここにトリフルオロ酢酸 (以下TFA: 1.12 mL, 0.0145 mol)を加え室温で四時間撹拌した。Chloranil (3.7 g, 0.015 mol)を加え、一晩室温にて撹拌した。トリエタノールアミン (以下TEA: 2.36 mL, 0.0169 mol)にて反応液を中和し、溶媒を濃縮した。この濃縮液をセライトカラム (4.5×10 cm)に通し、不溶成分を除いた。さらにシリカゲルカラム (1, 2回目 4.5×20 cm、3回目 3.3×20cm; C HCl₃ 20%Acetone/CHCl₃)にて黒いタール状成分を除き20%Acetone/CHCl₃により溶出する二番目の赤色フラクションを濃縮乾固し真空乾燥し、紫色固体を得た。TLC, MALDI-MS, ¹H NMRスペクトルより目的物が得られたことを確認した。収量379.4 mg (10%, 0.49 mmol)

20

【0203】

¹H NMR (270MHz, CDCl₃): 9.509, 9.455, 8.861, 8.732 (d, 2H; d, 2H; d, 2H; d, 2H, -pyrrole), 8.304 (d, 1H, PhH-2), 8.158 (dd, 1H, PhH-6), 7.997 (d, 1H, PhH-4), 7.777 (q, 1H, PhH-5), 7.676 (d, 1H, ImH-4), 7.448 (d, 1H, ImH-5), 5.999~6.143 (m, 2H, -CH=CH₂), 5.677 (d, 1H, acetalCH), 5.408, 5.253 (dq, 2H; dq, 2H, -CH=CH₂), 5.078 (t, 4H, H-), 4.061 (m, 4H, -O-CH₂-CH=), 3.794 (dq, 4H, acetalCH₂), 3.644 (t, 4H, H-), 3.398 (d, 3H, ImN-CH₃), 2.775 (m, 4H, H-), 1.353 (d, 4H, acetalCH₃), 0.810 (d, 4H, acetalCH₃), -2.790 (s, 2H, NH). 質量分析(MALDI-TOF) [M+H]⁺に対する実測値776.19, 計算値 776.41

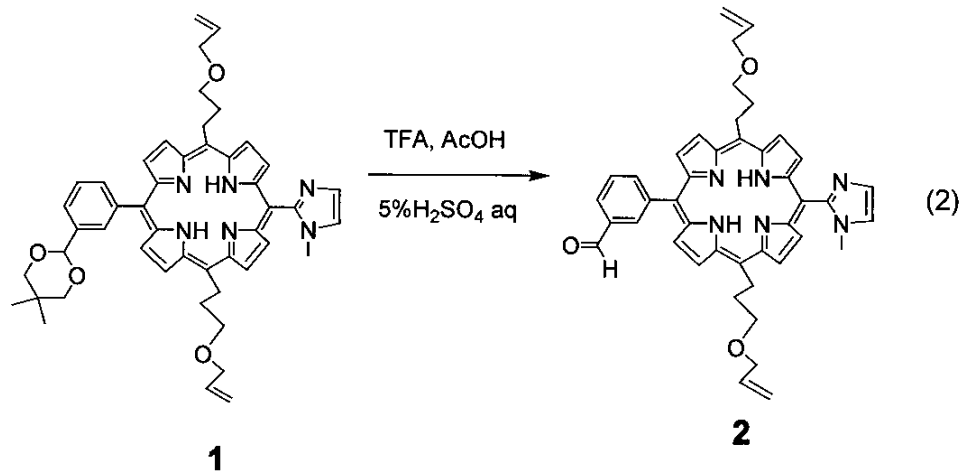
30

【0204】

2. 原料ポルフィリン1の脱保護

40

【化52】



10

【0205】

ポルフィリン 1 (146 mg, 0.188 mmol), TFA(5 mL), 酢酸(10 mL) と 5% H₂SO₄水溶液(2.5 mL) を100mL フラスコにいれ, 70~80 で30分撹拌した. NaHCO₃水溶液にて中和し, 得られたポルフィリンをCHCl₃ で抽出した. CHCl₃ 層を水で三回洗浄し, シリカゲルのショートカラムに通した(10-20% acetone / CHCl₃). 紫色バンドを回収し, 溶媒を留去して紫色個体を得た. NMRの結果より目的物が得られたことを確認した. 収量: 117mg (90%, 0.170 mmol).

20

【0206】

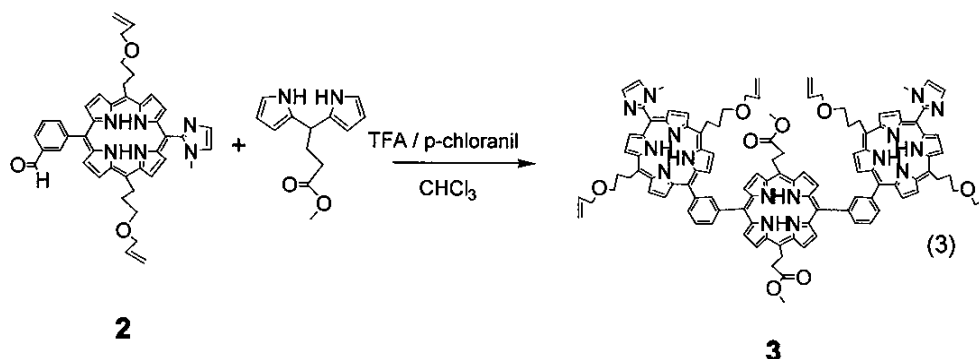
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): 10.3 (d, 1H, CHO), 9.54, 9.49, 8.80, 8.74 (d, 2H; d, 2H; d, 2H; d, 2H, -pyrrole), 8.67 (d, 1H, Ph H-2), 8.42 (dd, 1H, Ph H-6), 8.34 (m, 1H, Ph H-4), 7.90~7.95 (m, 1H, Ph H-5), 7.69 (s, 1H, Im H-4), 7.47 (s, 1H, Im H-5), 6.04~6.10 (m, 2H, -CH=), 5.41, 5.25 (d, 2H; d, 2H, =CH₂), 5.09 (t, 4H, H-), 4.07 (m, 4H, -OCH₂-), 3.64 (t, 4H, H-), 3.39 (d, 3H, NMe), 2.78 (t, 4H, H-), -2.68 (s, 2H, NH). 質量分析(MALDI-TOF) [M+H]⁺に対する実測値690.31, 計算値 690.33.

30

【0207】

3. Saddle porphyrin 3 の合成

【化53】



40

【0208】

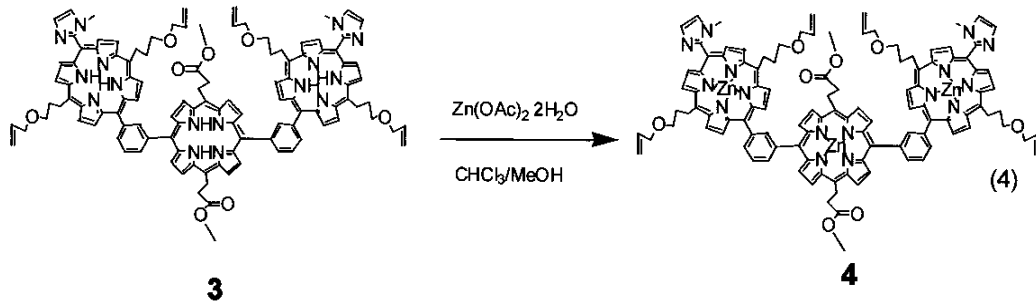
50mLフラスコにポルフィリン 2 (79 mg, 0.114 mmol), ジピロメタン (40 mg, 0.172 mmol), クロロホルム(23 mL)を入れ, 系内を窒素にて置換した. ここにTFA(44 μl, 0.57 mmol)を滴下し遮光, 窒素下にて22時間撹拌した. TEA(83 μl, 0.593 mmol)、クロラニル(85 mg, 0.342 mmol)を加え5時間撹拌した. 反応後の粗生成物はシリカゲルカラムにて精製した(3回). 溶出液を濃縮し, ヘキサンにて再沈を行った. 収量: 20 mg (20%). 質量分析(MALDI-TOF) [M+H]⁺に対する実測値1802.81, 計算値 1802.84.

【0209】

50

4. Saddle porphyrin 3 への Zn^{2+} の導入

【化 5 4】



10

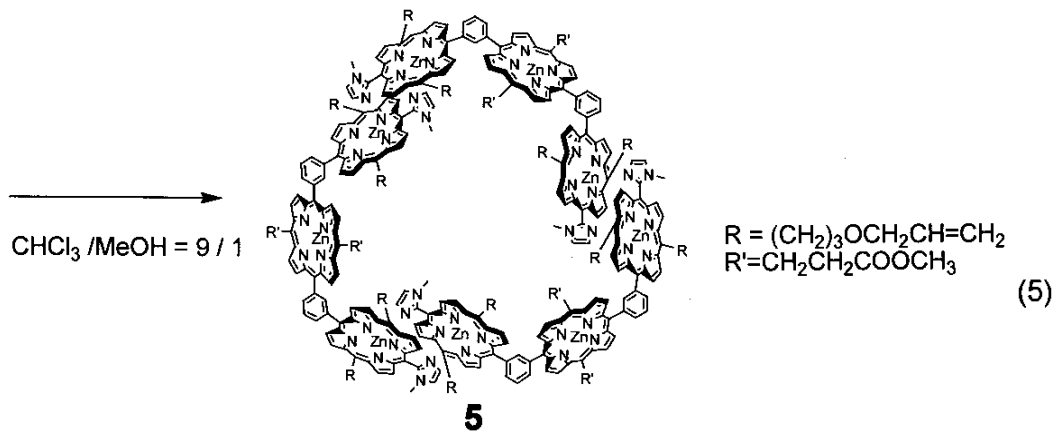
【0 2 1 0】

20 mLナス型フラスコに酢酸亜鉛(60 mg, 0.277 mmol)とメタノール(1 mL)を入れ,ここにポルフィリン 3 (10 mg, 5.54 μ mol)のクロロホルム溶液(8 mL)を加えた.室温で3時間攪拌を行った後,クロロホルム溶液を水にて洗浄をした.生じた不溶固体をろ過して不溶固体を分け取り,クロロホルム層に不溶固体をピリジンで溶かして加え,濃縮,真空乾固した.10.5 mg (95%).質量分析(MALDI-TOF) $[M+H]^+$ に対する実測値1991.58,計算値 1988.58.

【0 2 1 1】

5. 再組織化

【化 5 5】



20

30

【0 2 1 2】

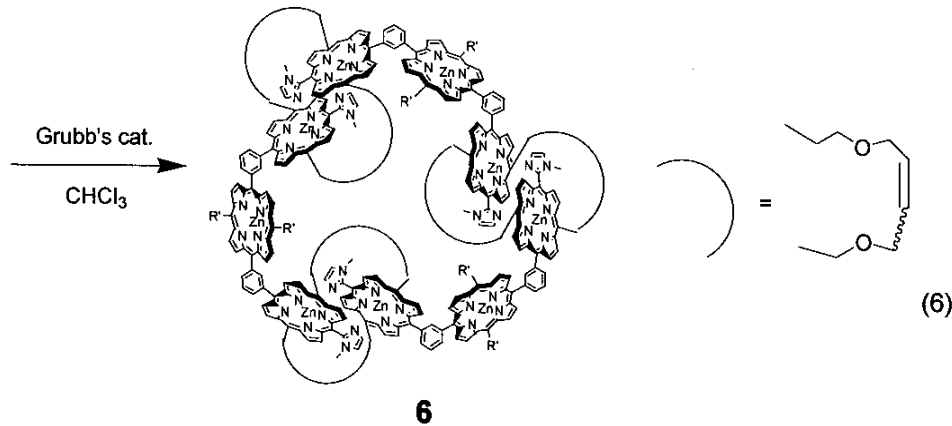
300 mLナス型フラスコにポルフィリン10.5 mg, クロロホルム250 mL、メタノール 30 mL を入れ2日放置した(クロロホルム/メタノール = 9/1, ポルフィリン0.02 mM).放置後,ヘキサンにて再沈殿を行った.得られたサンプルのGPC分析をした結果,非常に収束したピークを得えた(図 1 3 参照).またNMR測定結果から,同じリングサイズを持つSymmetricとAsymmetricの2つの異性体の混合物であることが分かった(図 1 4 参照).

【0 2 1 3】

6. リング 5 のメタセシス反応

40

【化56】



10

【0214】

20 mLナスフラスコにポルフィリン5 (1 mg, 5.01×10^{-4} mmol) とクロロホルム(2.5 mL)を入れ,系内を窒素にて置換した.ここにGrubb's触媒(約0.2 mg)をいれ,攪拌を2時間攪拌した.飛行時間型紙質量分析装置により反応が完全に進行したことを確認した.攪拌後,水にて洗浄して有機層を濃縮,真空乾固した.GPC,吸収スペクトルにより構造体が保持されている事を確認した(図15参照)、質量分析(MALDI-TOF) $[M+H]^+$ に対する実測値5796.34,計算値 5797.55.

20

【0215】

再組織化後に得たポルフィリン5の分析用GPC(JAIGEL-3HAカラム/クロロホルム)による分析結果を図13に示す.再組織化の前後でシャープなピークは変わらない.わずかにあった高分子量成分は再組織化後無くなった.

【0216】

再組織化後に得たポルフィリン5の600MHz NMR(重クロロホルム).同じリングサイズの2種類の異性体の混合物(図14参照)であると仮定するとすべてのピークは帰属できた.

【0217】

メタセシス反応による構造を共有結合で固定化したマクロリング6の質量分析(MALDI-TOF)結果を図15に示す.この図から化合物6がSaddle porphyrin 4の3分子組織化したリング状構造の単一分子であること,マクロリング5のリング構造がメタセシス後も維持されていることが分かる.

30

【0218】

メタセシス反応前後のGPC(JAIGEL-3HAカラム/クロロホルム)分析結果から(図16参照)メタセシス前後で組織化構造は保持されていることが分かり,メタセシス前もマクロリング構造であると推定できる.

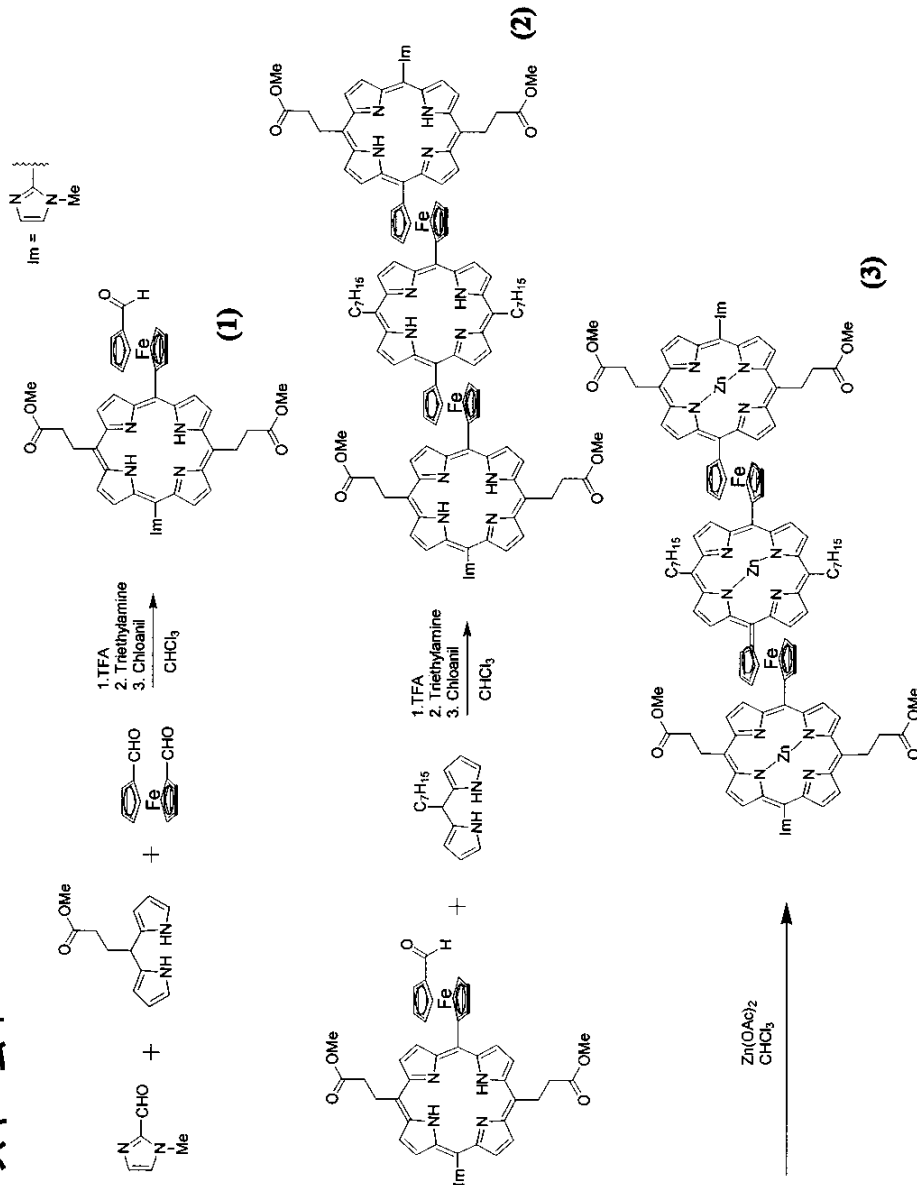
【0219】

<実施例5:以下のスキーム4に従い,二価の連結基としてポルフィリン金属錯体とフェロセンの組み合わせを用いた例>

40

【化57】

スキーム4



10

20

30

【0220】

1,1'-フェロセンジアルデヒド

G. G. A. Balavoineらの報文に従い合成し使用した。 G. G. A. Balavoine; G. Doisneau; T. Fillebeen-Khan. J. organomet. Chem. 1991, 412, 381-382

meso-(n-ヘプチル)ジピロメタン

文献(Y. Tomohiro, A. Satake, Y. Kobuke, J. Org. Chem. 2001, 66, 8442-8446)に従い合成し使用した。

【0221】

5-(1'-formylferrocenyl)-15-(1-methylimidazol-2-yl)-10,20-bis(2-methoxycarbonyl ethyl) porphyrin (1)

1Lのクロロホルムにmeso-(メトキシカルボニルエチル)ジピロメタン(930 mg, 4.0 mmol)、1-メチル-2-ホルミルイミダゾール(220 mg, 2.0 mmol)、1,1'-フェロセンジアルデヒド(726 mg, 3.0 mmol)を加え、反応溶液を窒素置換後、トリフルオロ酢酸(0.60mL, 8.0 mmol)を加え室温で3.5時間攪拌。 トリエチルアミン(1.11 mL, 8.0 mmol)を加えた後、2,3,5,6-テトラクロロ-1,4,-ベンゾキノン(1.48 g, 6.0 mmol)を加えて5時間室温で攪拌した。

反応溶液をロータリーエバポレーターにて300mLまで濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/アセトン(10:1))二回、アルミナカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム)にて分取することにより、収量78mg、5.0%の

40

50

収率で得た。

【 0 2 2 2 】

¹H-NMR (CDCl₃, 600MHz): 9.92(2H, s, pyrrole- H), 9.91(1H, s, CHO), 9.41(d, 4H, J = 4.76 Hz, pyrrole- H), 8.78(s, 2H, pyrrole- H), 7.67 (d, 1H, J =1.47 Hz, imidazole-H₄), 7.45(d, 1H, J =1.47 Hz, imidazole-H₅), 5.55, 4.95, 4.83, and 4.42(t, 2H, J =1.22 Hz, Cp), 5.25(t, 4H, J =8.42 Hz, -CH₂), 3.77(s, 6H, -OCH₃), 3.49(t, 4H, J =8.24 Hz, -CH₂), 3.38(s, 6H, N-CH₃), -2.40(s, 2H, inner-NH). ¹³C-NMR (CDCl₃, 150MHz): 193.7(C, CHO), 173.0(C, C=O), 137-153(br. CH, pyrrole-), 148.2(C, imidazole-C₂), 123-133(br. CH, pyrrole-), 128.6(CH, imidazole-C₄), 121.6(CH, imidazole-C₅), 117.6, 116.2, 105.0(C, meso), 91.7, 79.8(C, Cp), 78.4, 76.7, 71.6, 70.4(CH, Cp), 51.9(CH₃, -OCH₃), 41.6(CH₂), 34.5(CH₃, N-CH₃), 30.5(CH₂). MS (MALDI-TOF, dithranol): Found m/z 775.29 [M+H]⁺, calculated for C₄₃H₃₈FeN₆O₅ 774.23. UV-vis (_{abs}, CHCl₃): 424, 521, 576, 670.5 nm

10

【 0 2 2 3 】

5,15-bis[1'-[15''-(1-methylimidazol-2-yl)-10'',20''-bis(2-metoxycarbonylethyl)porphyrin-5''-yl]ferrocenyl]-10,20-bis(n-heptyl)porphyrin (2)

500 mLのクロロホルムにmeso-(n-ヘプチル)ジピロメタン(110 mg,0.45 mmol)、ポルフィリン(2) (350 mg,0.45 mmol)、を加え、反応溶液を窒素置換後、トリフルオロ酢酸(0.17 mL,2.3 mmol)を加え室温で3時間攪拌。反応溶液をロータリーエバポレーターにて100 mLまで1時間かけて濃縮したのち、1時間室温で攪拌後、トリエチルアミン(0.32 mL,2.3 mmol)を加えた。2,3,5,6-テトラクロロ-1,4,-ベンゾキノ(388 mg, 1.6 mmol)を加えて30分室温で攪拌した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/アセトン(1:1))、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム/アセトン(5:1))2回にて分取することにより、収量205mg、45%の収率で得た。

20

【 0 2 2 4 】

¹H-NMR (CDCl₃, 600MHz): 9.90, 9.69, 9.17, 8.69, 8.43(s, 4H, 4H, 4H, 8H, 4H, respectively, pyrrole- H), 7.72 (s, 2H, imidazole-H₄), 7.45(s, 2H, imidazole-H₅), 5.55(s, 8H, Cp), 4.83 and 4.81(s, partially overlapped each other, 4H, Cp), 4.71(s, 8H, -CH₂), 3.74(br, 4H, alkyl- -CH₂), 3.65(s, 12H, -OCH₃), 3.33(s, 6H, N-CH₃), 3.09(s, 8H, -CH₂), 1.78(s, 4H, alkyl- -CH₂), 1.13-1.33(m, 16H, alkyl), 0.86(t, 6H, J =4.76 Hz, alkyl-CH₃), -2.38, -2.66(s, 2H, 4H, respectively, inner-NH). ¹³C-NMR (CDCl₃, 150MHz): 172.9(C, C=O), 148.5(C, imidazole-C₂), 138-153(br. CH, pyrrole-), 128.5(CH, imidazole-C₄), 124-134(br. CH, pyrrole-), 121.5(CH, imidazole-C₅), 119.3, 118.3, 117.1, 114.5, 104.2(C, meso), 91.6, 91.3(C, Cp), 79.6, 78.8, 71.8(CH, Cp), 51.7(CH₃, -OCH₃), 41.2, 37.8, (CH₂), 34.8(CH₃, N-CH₃), 34.3, 31.9, 30.1, 30.0, 29.1, 22.6(CH₂), 14.1(CH₃). MS (MALDI-TOF, dithranol): Found m/z 1995.78 [M+H]⁺, calculated for C₁₁₈H₁₁₄Fe₂N₁₆O₈ 1994.77. UV-vis (_{abs}, CHCl₃): 421, 613.5, 701.5nm

30

【 0 2 2 5 】

5,15-bis[1'-[15''-(1-methylimidazol-2-yl)-10'',20''-bis(2-metoxycarbonylethyl)porphyrinatozinc(II)-5''-yl]ferrocenyl]-10,20-bis(n-heptyl)porphyrinatozinc(II) (3).

40

ポルフィリン(2) (110 mg, 55 μmol)のクロロホルム(275 mL)溶液に酢酸亜鉛の飽和メタノール溶液(20 mL)を加えて室温で15分攪拌後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、クロロホルムにて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム)にて分取することにより、収量106mg、95%の収率で得た。MS (MALDI-TOF, dithranol): Found m/z 2181.51 [M+H]⁺, calculated for C₁₁₈H₁₀₈Fe₂N₁₆O₈Zn₃ 2180.51. UV-vis (_{abs}, CHCl₃): 420, 440.5, 538, 652.5nm

【 0 2 2 6 】

50

[発明の効果]

以上述べたように、本発明の一般式(1)や(2)で表わされるポルフィリン多量体は、配位結合に加えて共有結合によって固定化されているので、極性溶媒下にあっても多量体構造を維持することができる。これにより、極性環境下におけるポルフィリン多量体の機能評価に耐え得る試料を提供することが可能になった。

【0227】

また、本発明のポルフィリン多量体製造方法は、比較的少ない合成段階でポルフィリン多量体を伸張することができるので経済的である。しかも、本発明のポルフィリン多量体製造方法によれば、従来は困難であったポルフィリン単位が数百にも及ぶ多量体の合成も可能であると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0228】

【図1】図1は、化合物A-11aの紫外可視吸収スペクトル。図中、実線：クロロホルム中、太線：メタノール/クロロホルム(100/1)、点線：ピリジン中。

【図2】図2は、化合物B-7のGPCクロマトグラフィー(カラム 日本分析工業製 JAIGEL-2.5HA、溶出液：クロロホルム、流速：1.2 mL/min)。図中、ブロードなピーク(最大ピーク9.6分)が化合物B-7の結果。保持時間8.6分(分子量44000)、9.6分(分子量21000)、11.2分(分子量7000)、12.0分(分子量3790)、12.6分(分子量2090)、13.5分(分子量920)に見られる鋭いピークはポリスチレン標準物質を同条件にて分析したものを重ね合わせて表示した。

【図3】図3は、化合物B-7のMALDI-TOF 質量分析スペクトル(マトリックス：dithranol)。図中、分子量ピーク 1346、2698、4039、5388、6742は測定条件下で、ポリアセチレンの炭素 炭素3重結合が切断されたフラグメントピークに相当する。それぞれポルフィリン単位は2、4、6、8、10個。

【図4】図4は、多量体B-7の紫外可視吸収スペクトル(溶媒：クロロホルム中)。

【図5】図5は、多量体B-7の紫外可視吸収スペクトル(溶媒：ピリジン中)。

【図6】図6は、亜鉛ポルフィリンB-6の紫外可視吸収スペクトル(溶媒：ピリジン中)。

【図7】図7は、多量体C-5の再組織化前と再組織化後のGPCクロマトグラフィー(カラム 日本分析工業製 JAIGEL-3HA、溶出液：クロロホルム、流速：1.2 mL/min)。

【0229】

図中、太線は再組織化前のサンプル。実線は再組織化後のサンプル。再組織化後、クロマトグラフィーの線幅が細くなっている。

【図8】図8は、メタセシス反応後、単離精製された多量体C-6aとC-6bのGPCクロマトグラフィー(カラム：日本分析工業製 JAIGEL-3HA、溶出液：クロロホルム、流速 1.2 mL/min)。図中、太線：C-6a(6mer)、実線：C-6b(5mer)、点線：単離精製前のサンプル。

【図9】図9は、化合物C-6aの紫外可視吸収スペクトル。図中、太線：クロロホルム中、実線：ピリジン中。

【図10】図10は、化合物C-6bの紫外可視吸収スペクトル。図中、太線：クロロホルム中、実線：ピリジン中。

【図11】図11は、化合物C-6aのMALDI-TOF 質量分析スペクトル(マトリックス：dithranol)。

【図12】図12は、化合物C-6bのMALDI-TOF 質量分析スペクトル(マトリックス：dithranol)。

【図13】図13は、再組織化後に得たポルフィリン5の分析用GPC(JAIGEL-3HAカラム/クロロホルム)。

【図14】図14は、再組織化後に得たポルフィリン5の600MHz NMR(重クロロホルム)。

【図15】図15は、メタセシス反応による構造を共有結合で固定化したマクロリング6

10

20

30

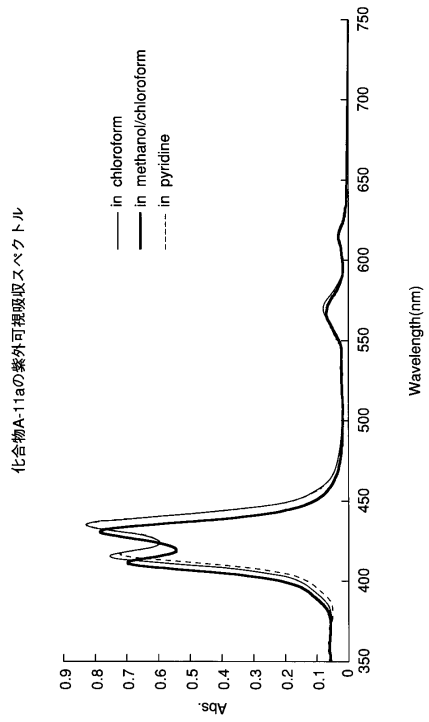
40

50

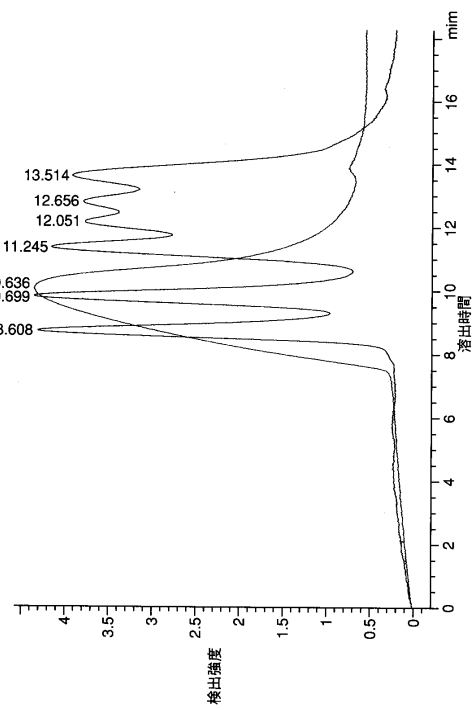
の質量分析 (MALDI-TOF)。

【図16】図16は、メタセシス反応前後のGPC (JAIGEL-3HAカラム/クロロホルム)。

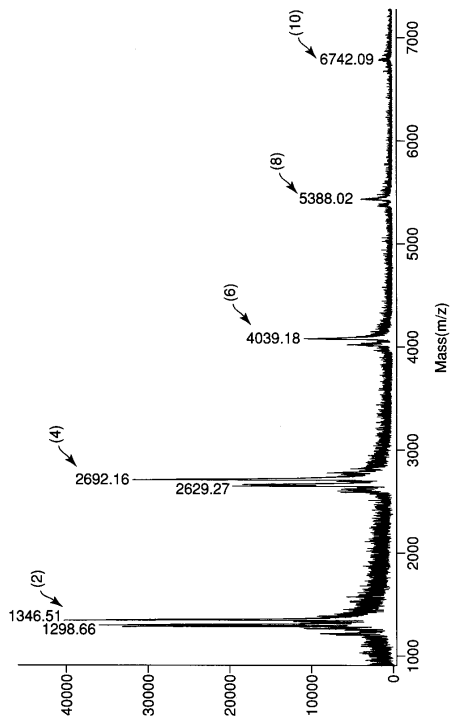
【図1】



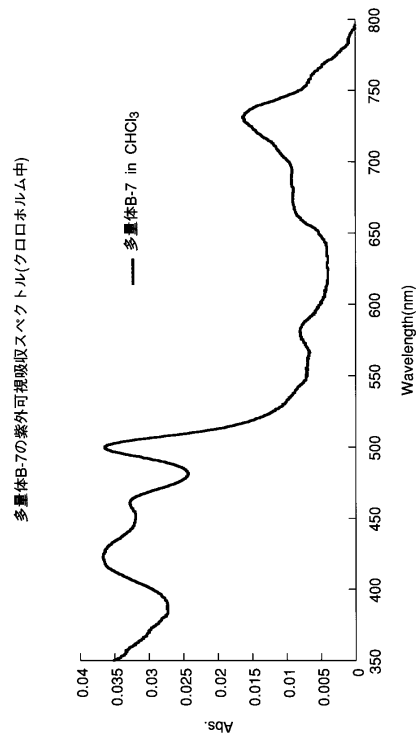
【図2】



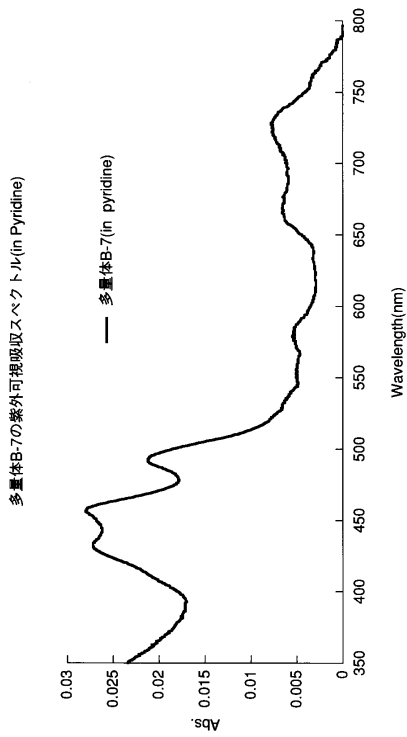
【 図 3 】



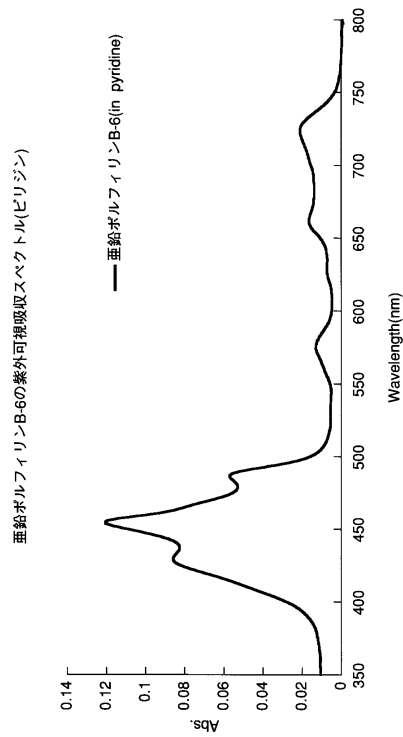
【 図 4 】



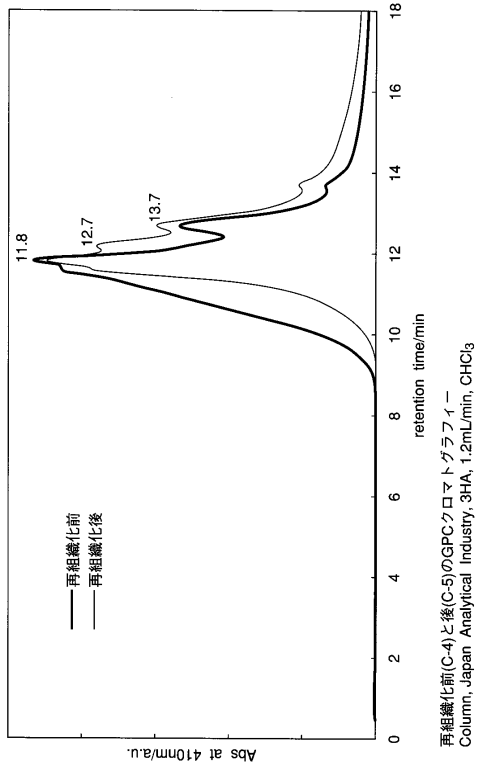
【 図 5 】



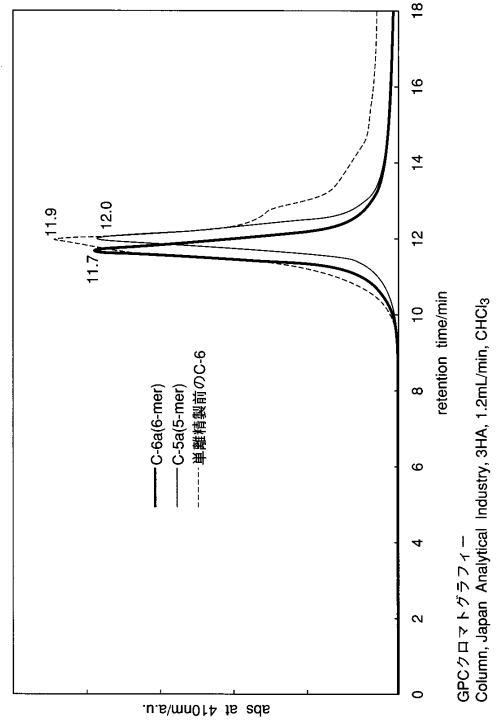
【 図 6 】



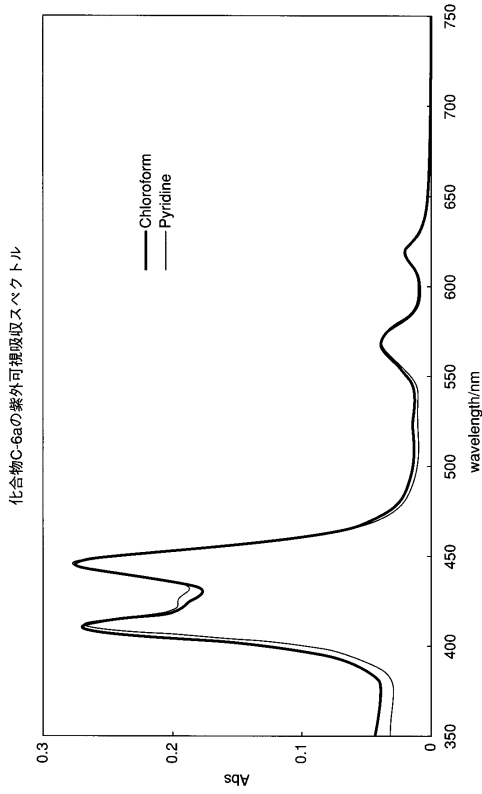
【 図 7 】



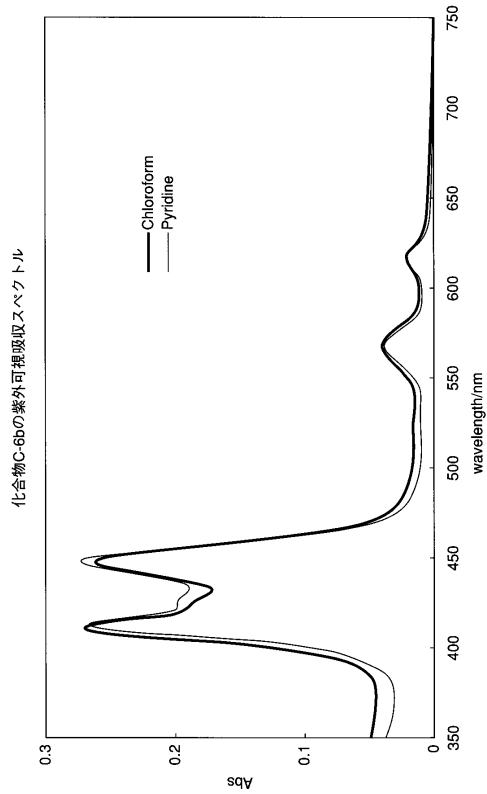
【 図 8 】



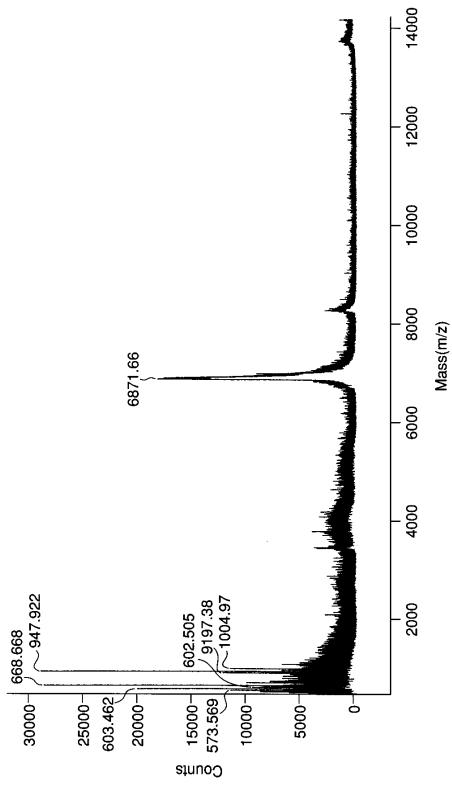
【 図 9 】



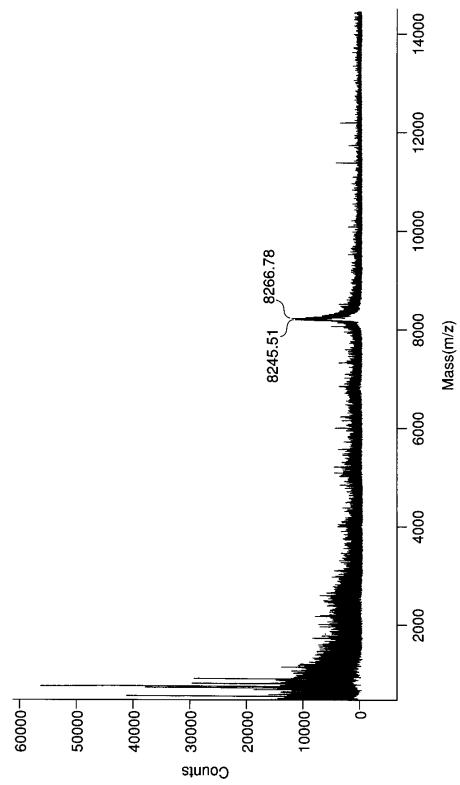
【 図 10 】



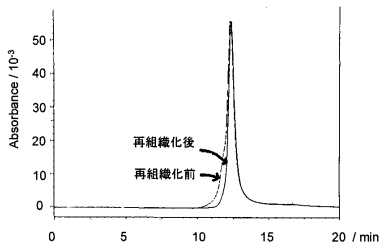
【 図 1 1 】



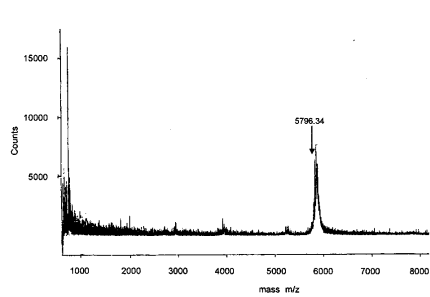
【 図 1 2 】



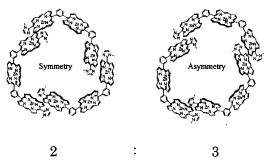
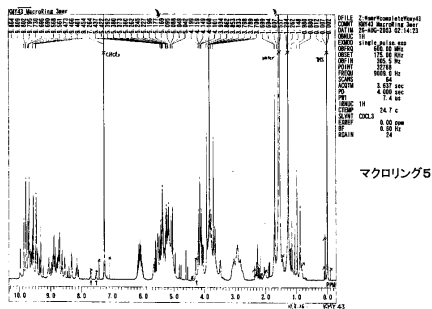
【 図 1 3 】



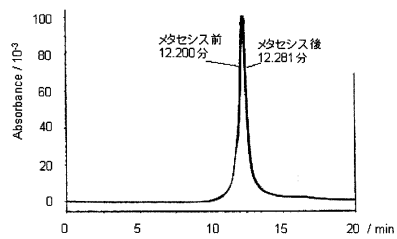
【 図 1 5 】



【 図 1 4 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (72)発明者 小夫家 芳明
奈良県生駒市高山町8916-5 大学宿舎D-107
- (72)発明者 佐竹 彰治
奈良県生駒市高山町8916-5 大学宿舎A-504

審査官 富永 保

- (56)参考文献 特開2001-081091(JP,A)
特開2001-213883(JP,A)
特開2001-253883(JP,A)
国際公開第00/043395(WO,A1)
特開平04-341330(JP,A)
特開2000-285976(JP,A)
特開2004-168690(JP,A)
Angewandte Chemie, International Edition (2000), 39(22), 4070-4073
Chemistry Letters (1999), (11), 1193-1194
New Journal of Chemistry (2000), 24(11), 897-902
Journal of Organic Chemistry (2001), 66(15), 4973-4988
Science (2001), 293(5527), 79-82
Journal of the American Chemical Society (2002), 124(1), 22-23
Journal of the American Chemical Society (2003), 125(9), 2372-2373

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)