

光機能性フッ素化クロリン誘導体を配位子とする
軽金属錯体と酸素分子の活性化

2018

岡山理科大学大学院

理学研究科

材質理学専攻

澤田 拓也

目次

緒言	1
第 1 章 フッ素化クロリン誘導体を配位子とする軽金属錯体の合成と性質	
1 はじめに	8
1.1 実験	
1.1.1 試薬	10
1.1.2 測定	11
1.1.3 合成	14
1.2 結果と考察	
1.2.1 合成	17
1.2.2 X 線構造解析	18
1.2.3 紫外可視吸収スペクトル	23
1.2.4 一重項酸素発生能	24
1.2.5 蛍光スペクトル	25
1.2.6 オレフィンのエポキシ化	27
1.2.7 まとめ	30
1.3 参考文献	31
第 2 章 糖連結フッ素化クロリン誘導体を配位子とする軽金属錯体の合成と性質	
2 はじめに	34
2.1 実験	
2.1.1 試薬	36
2.1.2 測定	37
2.1.3 合成	41
2.2 結果と考察	
2.2.1 合成	51
2.2.2 紫外可視吸収スペクトル	52
2.2.3 DMSO 中における一重項酸素発生能	55
2.2.4 蛍光スペクトル	59
2.2.5 水溶性	62
2.2.6 水中における一重項酸素発生能	64
2.2.7 光照射下における安定性	65
2.2.8 Reactive Red 23 の分解	67

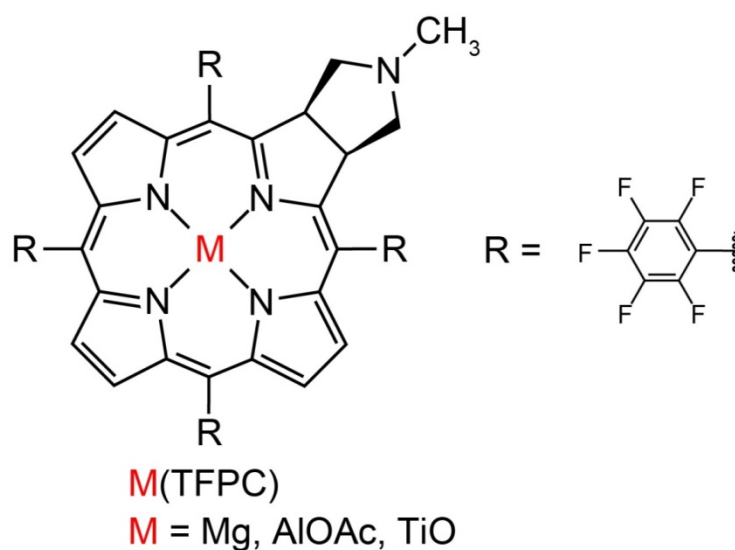
2.2.9 1,5-ナフタレンジオールの光酸素化	69
2.2.10 まとめ	72
2.3 参考文献	73
第3章 フッ素化クロリン誘導体を配位子とする鉄(III)錯体の合成と性質	
3 はじめに	76
3.1 実験	
3.1.1 試薬	78
3.1.2 測定	78
3.1.3 合成	79
3.2 結果と考察	
3.2.1 合成	80
3.2.2 X線構造解析	81
3.2.3 紫外可視吸収スペクトル	83
3.2.4 スチレンに対する還元的酸素付加反応	87
3.2.5 まとめ	91
3.3 参考文献	92
【付録】	93
X-ray Structure Reports	94
化合物一覧	135
【論文および学会発表一覧】	149
【謝辞】	151

【緒言】

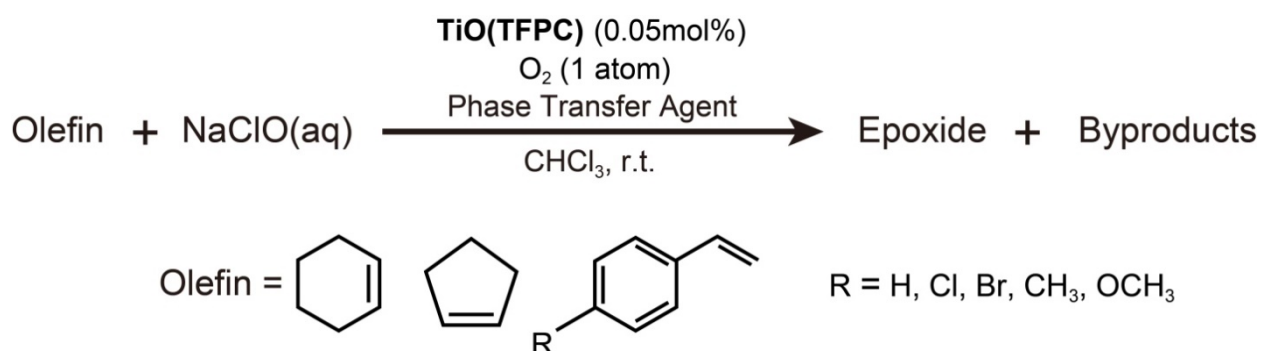
本論文は、フッ素化クロリン誘導体を配位子とする軽金属錯体を合成し、その錯体を用いた酸素分子の活性化に関してまとめたものである。本研究は、酸素分子を活性化する金属錯体を触媒に用いた酸化反応の開発を目標としている。

本論文は、以下の3章で構成される。

第1章『フッ素化クロリン誘導体を配位子とする軽金属錯体の合成と性質』では、5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (=H₂TFPC)を配位子とする軽金属(Mg, Al, Ti) 錯体を新規に合成した(Figure 1)。H₂TFPCは、光照射によって励起して一重項酸素を発生する光増感剤である。一重項酸素は酸化力が高いため、光線力学療法への応用や酸化反応への応用が研究されている。我々はこれまで、H₂TFPCを配位子とする金属錯体を合成し、その性質について報告してきた。例えばH₂TFPCを配位子とするPd、Pt、Zn錯体、[Pd(TFPC)] (= Pd(TFPC))、[Pt(TFPC)] (= Pt(TFPC))、[Zn(TFPC)] (= Zn(TFPC))が、H₂TFPCよりも高い一重項酸素発生能をもつことを報告している。また、Zn(TFPC)を触媒に用いたアミンの光酸化反応についても報告している。本研究で、私は新しくH₂TFPCを配位子とするMg、Al、Ti錯体に注目した。Mg、Al、Tiなどの金属は、地球上に豊富に存在する金属であり、いずれもクラーク数の10番以内に入っている。また、一般的に軽金属は重金属ほど毒性が高くないため、食品添加物や医薬品に用いられている。また軽金属は、軽くて強度が高いため金属材料に利用されている。また、錯体化学的な立場からMg、Al、Tiを見ると、クロロフィル(Mg錯体)やキノリン錯体(Al錯体)、光触媒(Ti酸化物)などの重要な光機能性化合物の中心に存在する金属でもある。しかし、Mg、Al、Tiを積極的に錯体へ導入する研究はクロロフィル、キノリン錯体、光触媒に関する分野に偏っている。そうした背景から本章ではH₂TFPCを配位子とするMg、Al、Ti錯体、[Mg(TFPC)] (= Mg(TFPC))、[AlOAc(TFPC)] (= AlOAc(TFPC))、[TiO(TFPC)] (= TiO(TFPC))を合成した。そして、これらの錯体の一重項酸素発生能の評価を行った。その結果を、これまでに報告しているPd(TFPC)、Pt(TFPC)、Zn(TFPC)の一重項酸素発生能と比較した。その結果、Mg(TFPC)、AlOAc(TFPC)、TiO(TFPC)はPd(TFPC)、Pt(TFPC)、Zn(TFPC)と同等の高い一重項酸素発生能をもつことが明らかになった。TiO(TFPC)を触媒として用いたオレフィンのエポキシ化を行った結果、TiO(TFPC)が次亜塩素酸イオン共存下でオレフィンを対応するエポキシドへと高収率で変換する触媒として機能することを明らかにした(Scheme 1)。

Figure 1. $M(\text{TFPC})$.

Scheme 1. Epoxidation of olefin derivatives



第 2 章『糖連結フッ素化クロリン誘導体を配位子とする軽金属錯体の合成と性質』では、 $\text{Mg}(\text{TFPC})$ 、 $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ に糖を連結した、 $[\text{M}(\text{TFPC-Sugar})]$ (= $\text{M}(\text{TFPC-Sugar})$, $M = \text{Mg, AlOH, TiO}$, Sugar = SGlc, SMan, SMal) を合成した (Figure 2)。 H_2TFPC のペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素原子は置換活性であり、他の置換基を導入することが可能である。我々は、ペンタフルオロフェニル基のパラ位に糖を連結した化合物、 $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ 、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ を合成した。これらの化合物が、高い一重項酸素発生能を有していることに加えて水溶性を示すことを報告している。 $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ 、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ は最先端の癌治療法として注目されている光線力学療法に用いる光増感剤として有用であることも報告した。本章では、水溶性軽金属錯体、 $\text{M}(\text{TFPC-Sugar})$ を合成し、合成した錯体のうち、 $\text{Mg}(\text{TFPC-SGlc})$ 、 $\text{Mg}(\text{TFPC-SMal})$ 、 $\text{AlOH}(\text{TFPC-SGlc})$ 、 $\text{AlOH}(\text{TFPC-SMal})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC-SGlc})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC-SMal})$ は特に高い水溶性を示したため、これらの錯体を触媒に用い、水中で発生した一重項酸素を利用した反応について検討を行った。まず、色素

(Reactive Red 23, Figure 3)を一重項酸素によって分解する反応を検討した。水中において一重項酸素の寿命は極めて短く、発生してもすぐに水と反応し、最終的に過酸化水素が生成する。Reactive Red 23は、過酸化水素では分解しない。実験の結果、Reactive Red 23の水溶液に、**M(TFPC)-Sugar** の存在下で光照射を行うと、発生した一重項酸素によって Reactive Red 23を分解することを明らかにした。水溶液中でも一重項酸素によって Reactive Red 23を分解できたという結果から、一重項酸素が水中で反応に利用できることが明らかになったので、有機化合物の酸化反応に一重項酸素を利用することを検討した。検討した反応は1,5-ナフタレンジオール(1,5-naphthalenediol)の光酸素化である。反応は、**M(TFPC)-Sugar**を水層に、1,5-ナフタレンジオールを有機層に溶解して行った。実験の結果、光照射下で、1,5-ナフタレンジオールが酸化され、ジグロン(juglone)が生成した(Scheme 2)。水層に溶解している **M(TFPC)-Sugar**を回収して、再度反応に用いたところ、**M(TFPC)-Sugar**の再利用が可能であることが明らかになった。本章では、**M(TFPC)-Sugar**が、酸素分子を反応活性な一重項酸素へと変換することを利用して、水中で有機化合物を酸化する反応を報告した。

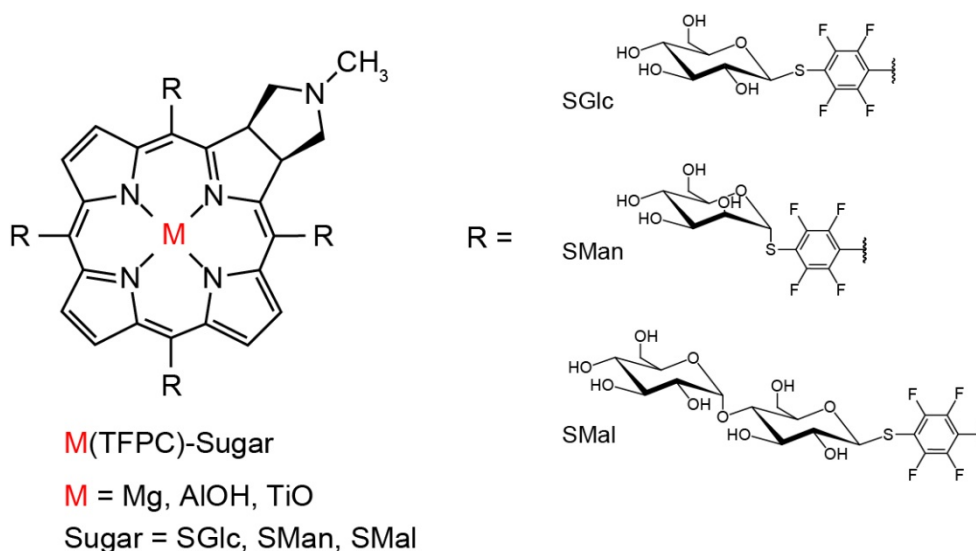


Figure 2. **M(TFPC)-Sugar**.

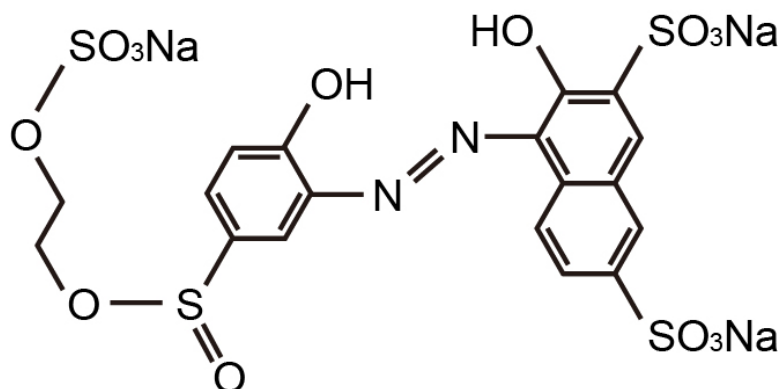
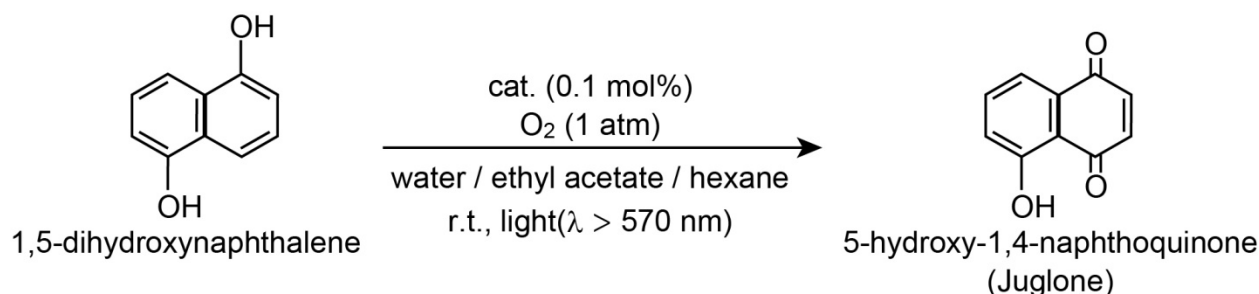


Figure 3. Reactive Red 23.

Scheme 2. Photooxygenation of 1,5-dihydroxynaphthalene



第 3 章 『フッ素化クロリン誘導体を配位子とする鉄(III)錯体の合成と性質』では、新たに H_2TFPC の骨格に Fe を挿入した錯体 $[\text{FeCl}(\text{TFPC})]$ (= $\text{FeCl}(\text{TFPC})$) を合成した (Figure 4)。Fe は軽金属ではないが、一般的に広く利用されていることや、生体内にも多く存在して酸素を活性化する働きを担っていること、毒性が低いことなどから、重金属の中では軽金属に近い位置づけであり、酸素分子の活性化を行う金属であることから、本研究の対象に加えた。 $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ は一重項酸素発生能をもっていない。しかし、我々は、 $[\text{Co}(\text{TFPC})]$ (= $\text{Co}(\text{TFPC})$) も一重項酸素発生能をもっていないけれども、トリエチルシラン共存下で酸素分子を活性化してスチレンを酸化する触媒として機能することを報告している。この結果から、本章では、 $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ を触媒に用いたスチレンの酸化反応を検討した。その結果、 $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ は MeOH 中、水素化ホウ素ナトリウム存在下で酸素分子を活性化して、スチレンをアセトフェンと 1-フェニルエタノールに変換する触媒として機能することが明らかになった (Scheme 3 上)。しかし、この条件では反応の進行にもなって触媒が分解する。これは、触媒の自己酸化反応が原因であると考えられる。そこで、 $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ をシリカゲル上に担持して触媒反応を行うことを検討した (Scheme 3 下)。触媒をシリカゲル上に担持することで、触媒同士の接触が起こりにくくなり、自己酸化反応を抑えることができるためである。また、この方法であれば、水に溶けない錯体でも水中で触媒として利用できる。シリカゲル担持 $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ を用いて水中

でスチレンの酸化を行った結果、水素化ホウ素ナトリウム存在下で、スチレンを酸化し、1-フェニルエタノールと 1-フェニル-1,2-エタンジオールを生成した。MeOH 中で行った反応と比較すると、シリカゲル担持 **FeCl(TFPC)**を用いて水系で反応を行ったほうが、5 分の 1 の触媒量ですべてのスチレンを酸化した。本章では、一重項酸素発生能をもたない **FeCl(TFPC)**を用いて、水中で酸素分子を活性化し、スチレンを酸化する反応を報告した。この際、**FeCl(TFPC)**をシリカゲル上に担持すると、反応中に起こる錯体の分解を抑えることができることも明らかになった。

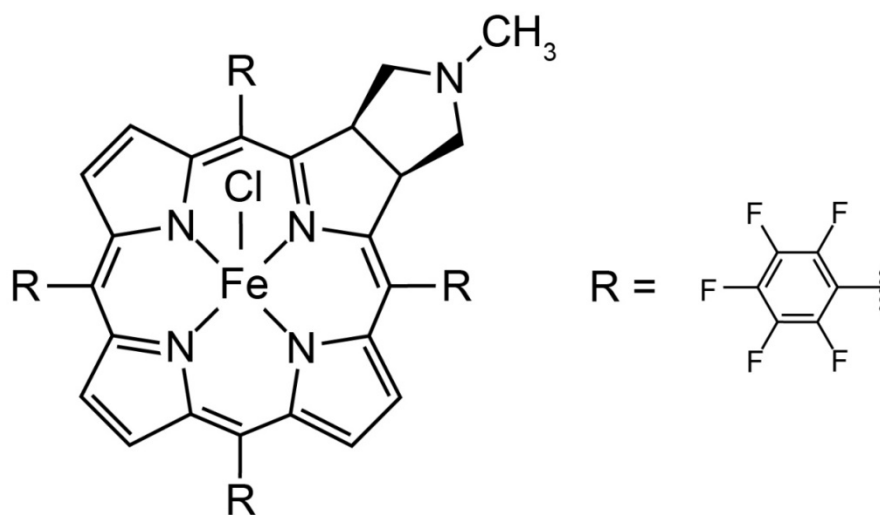
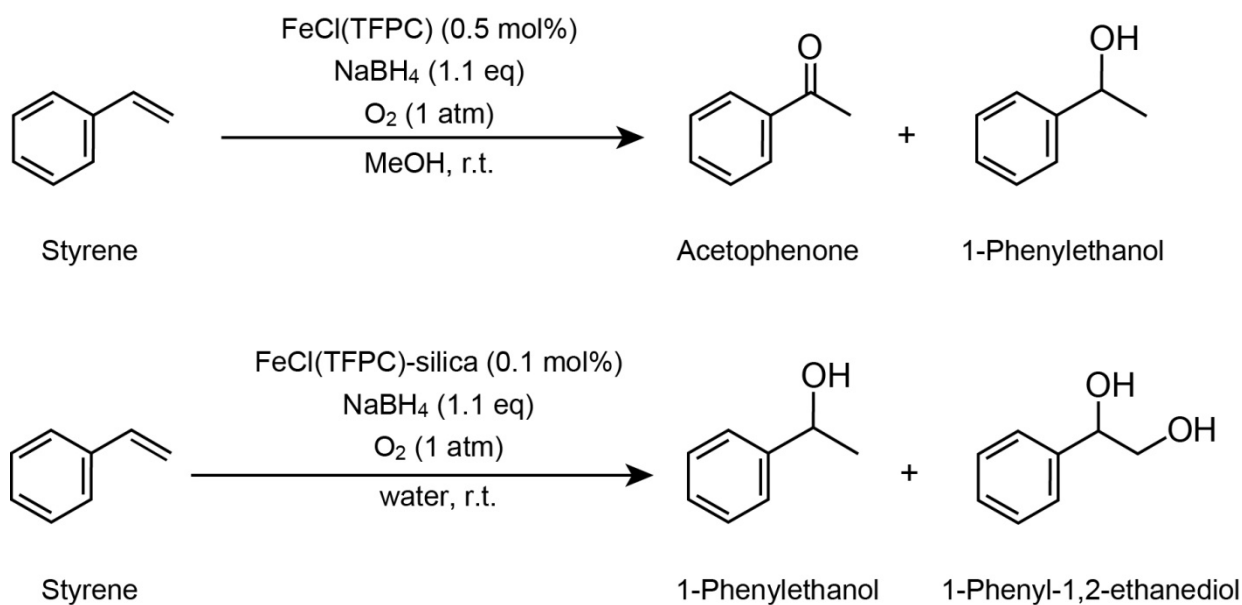


Figure 4. **FeCl(TFPC)**.

Scheme 3. Oxidation of styrene.



第 1 章

フッ素化クロリン誘導体を配位子とする 軽金属錯体の合成と性質

【はじめに】

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (= **H₂TFPC**)は、650 nm 付近の長波長の可視光の照射によって励起して一重項酸素を発生する光増感剤である(Figure 1-1)。¹⁾ 一重項酸素は酸化力が高いため、最先端の癌治療や酸化反応への応用が研究されている。**H₂TFPC** は金属を取り込んで錯体を形成する配位子として知られており、我々はこれまで、**H₂TFPC** を配位子とするいくつかの金属錯体を合成して、その性質について報告してきた。²⁾ 例えば、Pd ³⁾、Pt ³⁾、Zn ²⁾ を中心金属として取り込んだ錯体は、**H₂TFPC** よりも高い一重項酸素発生能を示す。一例として、[Zn(**TFPC**)] (= **Zn(TFPC)**) は、一重項酸素によるアミンの酸化に用いる触媒となることを報告している。⁴⁾

本章で、私は新しく **H₂TFPC** を配位子とする軽金属(Mg、Al、Ti)錯体に注目した。

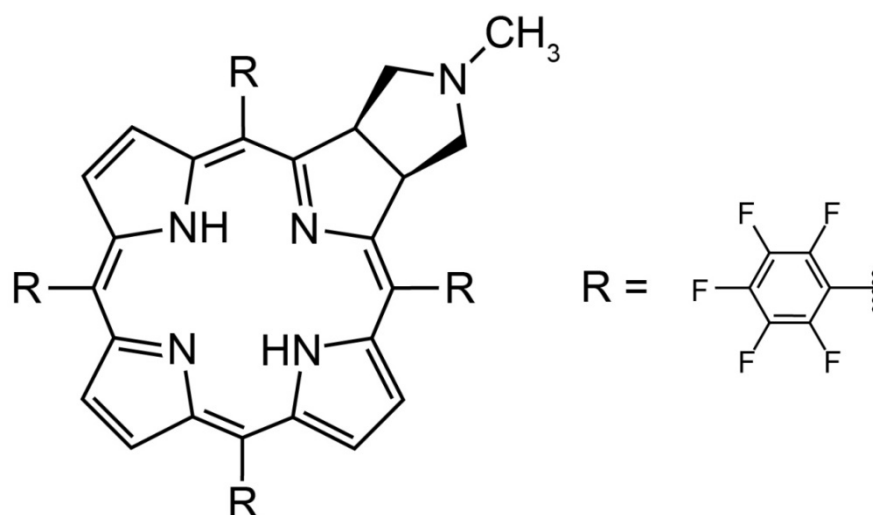


Figure 1-1 **H₂TFPC**.

Mg、Al、Ti などの金属は、地球上に豊富に存在する金属であり、いずれもクラーク数の 10 番以内に入っている。また、一般的に軽金属は重金属ほど毒性が高くないため、食品添加物や医薬品に用いられている。また軽金属は、軽くて強度が高いため金属材料に利用されている。Mg、Al、Ti は、クロロフィル(Mg 錯体)やキノリン錯体(Al 錯体)、光触媒(Ti 酸化物)などの光機能性化合物の中心に存在する金属でもある。しかし錯体化学的な観点から、Mg、Al、Ti を見ると、ほとんどの研究は、これらの光機能性化合物に関するものに偏っている。これらの理由から、**H₂TFPC** を配位子とする Mg、Al、Ti 錯体(Figure 1-2)、[Mg(**TFPC**)] (= **Mg(TFPC)**)、[AlOAc(**TFPC**)] (= **AlOAc(TFPC)**)、[TiO(**TFPC**)] (= **TiO(TFPC)**)の合成を行い、その反応性について検討を行った。本章では、**TiO(TFPC)** を触媒に用いた、オレフィン誘導体のエポキシ化について検討を行った(Scheme 1-1)。

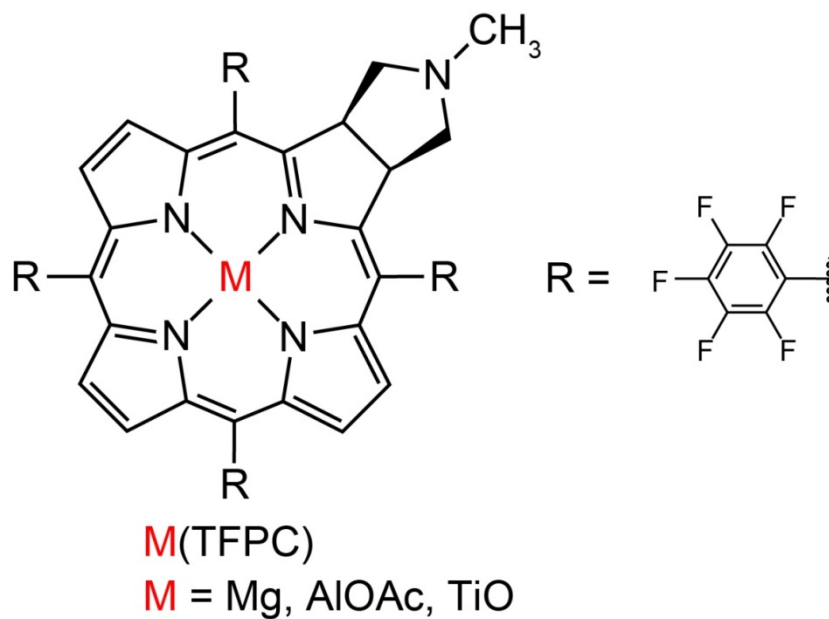
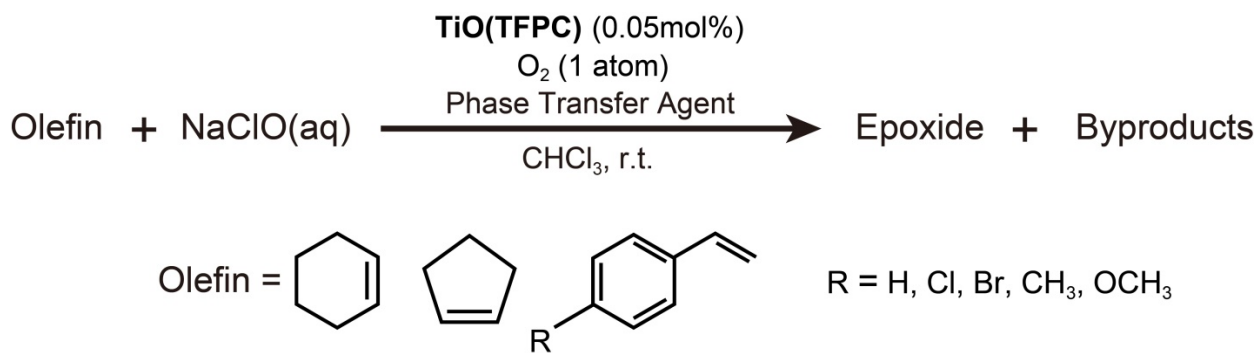


Figure 1-2 **M(TFPC)**.

Scheme 1-1. Epoxidation of olefin derivatives



【1.1 実験】**【1.1.1 試薬】**

特に記述がない溶媒に関しては、試薬 1 級(ナカライテスク製)を用いた。

・合成に用いた試薬

ベンズニトリル(C_7H_5N , 99%(GR))、塩化マグネシウム(脱水) ($MgCl_2$)、塩化アルミニウム(無水) ($AlCl_3$, 98%)、塩化チタン($TiCl_4$)、サルコシン($H_3H_7NO_2$ >98%)、パラホルムアルデヒド($(CH_2O)_n$, 95%)、酢酸ナトリウム(CH_3COONa , 98.5%)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4 , 99.0%)、はナカライテスク製を用いた。シリカゲル 60(粒形: 63 – 200 mesh)は MERCK 製を、酸化アルミニウム(活性) (90 μm)は関東化学製を用いた。

・NMR スペクトルの測定に用いた試薬

重溶媒($CDCl_3$, $(CD_3)_2O$, CD_3OD)は euriso-top 製を用いた。トリフルオロ酢酸ナトリウム(CF_3COONa , 98%)は関東化学製を用いた。

・質量分析に用いた試薬

ポリエチレングリコール(polyethylene glycol; PEG)はナカライテスク製を用いた。ゲンチジン酸(2,5-dihydroxybenzoic acid; DHB, $C_7H_6O_4$, 98%)は WAKO 製を用いた。

・一重項酸素発生能の評価に用いた試薬

1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(1,3-diphenylisobenzofuran; DPBF, 97%)、アジ化ナトリウム(NaN_3 , 99%)は Aldrich 製を用いた。

オレフィンのエポキシ化に用いた試薬

スチレン(C_8H_8 , 99%(GR))はナカライテスク製を用いた。4-メトキシスチレン($C_9H_{10}O$, 98.0%(GC))、4-メチルスチレン(C_9H_{10} , 96.0%(GC))、4-クロロスチレン(C_8H_7Cl , 98.0%(GC))、4-ブロモスチレン(C_8H_7Br , 95.0%(GC))、ベンジルセチルジメチルアンモニウムクロリド水和物($C_{25}H_{46}ClN \cdot xH_2O$, 97.0%)は東京化成工業製を用いた。次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素 5%以上)はキシダ化学製を用いた。1,4-ビストリメチルシリルベンゼン(1,4-BTMSB- d_4 , 99%)は WAKO 製を用いた。

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (= H_2TFPP)は文献を参考にして合成した。⁵⁾

【1.1.2 測定】

○¹H および ¹⁹F NMR スペクトル

¹H および ¹⁹F NMR スペクトルの測定は JEOL 製 JNM-ECS400 を用いて行った。(測定温度; 298 K, 周波数; 400MHz, 基準; ¹H NMR: CDCl₃ δ = 7.26 ppm, (CD₃)₂CO δ = 2.05 ppm, CD₃OD δ = 3.34 ppm, ¹⁹F NMR: CF₃COOH δ = -76.55 ppm)

○MALDI –TOF MS

MALDI –TOF MS は、Bruker Daltonics 製 autoflex speed TOF/TOF を用いて測定を行った。ターゲットプレートは、MTP384 target plate ground steel BC を用いた。マトリックスにはゲンチジン酸(DHB)、カチオン化剤にはトリフルオロ酢酸ナトリウムを用いた。キャリブレーションにはポリエチレングリコールを用いた。

○X 線結晶構造解析

Mg(TFPP)と **Mg(TFPC)**の結晶を溶液から取り出した後、素早く Fomblin で保護し、Micro Mesh(25 ミクロン, 0.3 mmφ, HAMPTON RESEARCH 社製)に固定した。測定は Rigaku 社製、CCD 単結晶自動 X 線構造解析装置 Saturn 724 を用いて行った。測定中は吹付低温装置を用いて、結晶を-180.0°Cに保った。構造解析は直接法(SHELIX97)⁶⁾を用いて初期構造を決定した後、Full matrix 最小二乗法と D 合成を繰り返し、原子位置を決定した。水素原子は、幾何学的計算(C-H 0.95 Å)によりその位置を決定した後、riding model(水素原子が結合している炭素原子に対して、 $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$)を用いて原子位置の最適化を行った。最終的に行った D 合成の結果から、化学的意味のあるピークは発見されなかった。すべての計算は Program package Crystal Structure 4.0.2 を用いて行った。

○紫外可視吸収スペクトル

紫外可視吸収スペクトルの測定は HITACHI 製 U-2000 型分光光度計を用いて行った。**M(TFPC)** (M = Mg, AIOAc, TiO)を DMSO に溶解し、340~700 nm のスペクトルを測定した。

○蛍光スペクトル

測定は HITACHI 製 F-2000 型 ダブルビーム分光光度計を用いて行った。**M(TFPC)** (M = Mg, AIOAc, TiO)を DMSO に溶解して測定した。励起波長には、DMSO 中におけるそれぞれの錯体のソーレー帯の吸収極大波長を用いた。

蛍光量子収率の測定は、浜松ホトニクス製の絶対 PL 量子収率測定装置を用いて測定した。

○一重項酸素発生能評価

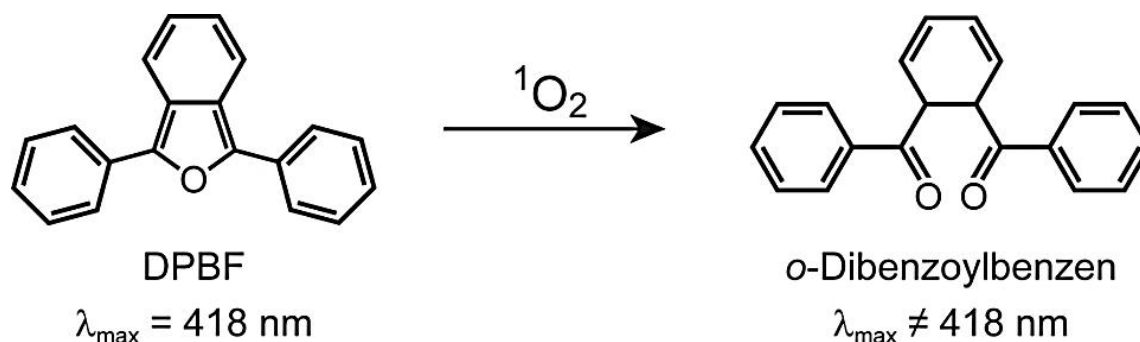
M(TFPC) (M = Mg, AlOAc, TiO)の一重項酸素発生能を評価した。吸光度の測定には、HITACHI 製 U-2000 型 ダブルビーム分光光度計を用いて行った。

試料(3 μmol)量り取り、DMSO(30 ml)に溶解した(100 μM)。溶液を 3 ml 分取し、メスフラスコ(100 ml)に入れた。DMSO を用いて全量を 100 ml とした(3.0 μM)。試料溶液(3.0 μM , 1 ml)と DMSO(11 ml)を混合した溶液でベースラインを引いた後、暗所で 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(DPBF)の DMSO 溶液(30.0 μM , 10 ml)、試料の DMSO 溶液(3.0 μM , 1 ml)、DMSO(1 ml)を混合した。この溶液に 1 分間酸素ガスを通じた後、溶液の吸光度(418 nm)を測定した。その後、酸素ガスを通じながら、紫外線をカットした光($\lambda > 570 \text{ nm}$, 7.5 kW / m²)を 1 分間照射し、再び溶液の吸光度を測定した。この操作を計 4 分まで繰り返した。DPBF が一重項酸素と反応して、*o*-ジベンゾイルベンゼンを生成すると、418 nm にあった DPBF の吸収が消失する (Scheme 1-2)。吸光度の減少率の自然対数を光の照射時間に対してプロットしたグラフの傾きの比から、相対的な一重項酸素発生量の量子収率を求めた。

DPBF を酸化する活性酸素種が一重項酸素であることを確認するため、一重項酸素のクエンチャーである NaN_3 を添加した実験も行った。試料の DMSO 溶液(3.0 μM , 1 ml)、DMSO(10 ml)、 NaN_3 の DMSO 溶液(15 mM, 1 ml)を混合した溶液でベースラインを引いた後、暗所で DPBF の DMSO 溶液(10 ml)、試料の DMSO 溶液(3.0 μM , 1 ml)、 NaN_3 の DMSO(15 mM, 1 ml)を混合し、以下、一重項酸素発生能評価と同様の方法で実験を行った。

光源は、300 W キセノンランプ MAX-303 朝日分光製を用いた。紫外光のカットは、短波長カットフィルター VIS570 nm ϕ 25 ($\lambda = 570 \text{ nm}$) 朝日分光製を用いた。

Scheme 1-2. Reaction of DPBF with singlet oxygen.

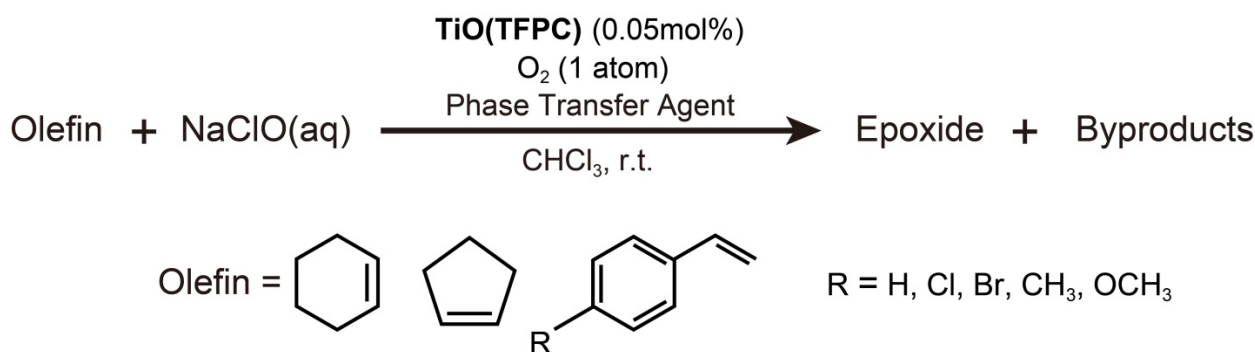


○オレフィンのエポキシ化(Scheme 1-3)

TiO(TFPC) (1.09 mg, 1.0 μmol)、ベンジルセチルジメチルアンモニウムクロリド水和物 (39.6 mg, 0.1 mmol)をサンプル管(50 ml)に入れた後、クロロホルム(4 ml)、オレフィン (*p*-CH₃O, CH₃, H, Cl, Br)styrene, cyclohexene, cyclopentane, 約 1.88 mmol)を加えた。酸素ガスで2分間バブリングした後、容器を密閉した。容器に酸素ガスで満たしたバルーンを取り付け、次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (16 ml)を注射器で加え、暗所で攪拌した。反応後の溶液にクロロホルム(2 ml)を追加した。クロロホルム相(1 ml)をピペットマンで量り取り、硫酸ナトリウムで脱水した。脱水したクロロホルム相(0.1 ml)を量り取って、NMR チューブに入れた (溶液①)。

1,4-BTMSB-d₄ (約 4 mg, 0.018 mmol)を重クロロホルム(0.7 ml)に溶解した。この溶液 0.6 ml をピペットマンで量り取り、溶液①と混合した。この溶液の ¹H NMR スペクトルを測定した。得られたスペクトルのピークの積分強度を、1,4-BTMSB-d₄ のピークの積分強度と比較することで、本反応で得られた cyclopentane oxide、cyclohexane oxide、(*p*-CH₃O, CH₃, H, Cl, Br)styrene oxide の定量を行い、収率を求めた。

Scheme 1-3 Epoxidation of olefin derivatives



定量に用いた ¹H NMR スペクトルのシグナルは以下の通り。

1,4-BTMSB-d₄ (Si-CH₃ δ = 0.26 ppm, 18H, in CDCl₃), cyclopentene (CH δ = 5.74 ppm, 2H, in CDCl₃), cyclopentane oxide (CH₂ δ = 1.97–2.04 ppm, 4H, in CDCl₃), cyclohexene (CH δ = 5.67 ppm, 2H, in CDCl₃), cyclohexane oxide (CH δ = 3.12 ppm, 2H, in CDCl₃), styrene (CH δ = 6.70–6.77 ppm, 1H, in CDCl₃), styrene oxide (CH δ = 2.79–2.82 ppm, 1H, in CDCl₃), (*p*-CH₃O)styrene (CH δ = 5.59–5.63 ppm, 1H, in CDCl₃), (*p*-CH₃O)styrene oxide (CH δ = 3.12 ppm, 1H, in CDCl₃), (*p*-CH₃)styrene (CH δ = 5.67–5.71 ppm, 1H, in CDCl₃), (*p*-CH₃)styrene oxide (CH δ = 3.13 ppm, 1H, in CDCl₃), (*p*-Cl)styrene (CH δ = 5.66–5.71 ppm, 1H, in CDCl₃), (*p*-Cl)styrene oxide (CH δ = 3.15 ppm, 1H, in CDCl₃), (*p*-Br)styrene (CH δ = 5.72 ppm, 1H, in CDCl₃), (*p*-Br)styrene oxide (CH δ = 3.15 ppm, 1H, in CDCl₃),

【1.1.3 合成】

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)magnesium(II) [Mg(TFPP)]·THF (= Mg(TFPP)·THF)

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl) porphyrin (= H₂TFPP) (1.0 g, 1.0 mmol)と塩化マグネシウム無水物(980 mg, 10 mmol)を、活性アルミナを用いて脱水し、窒素置換したベンゾニトリル(50 ml)に加えた。この溶液を窒素ガスでバブリングしながら 48 時間還流した。放冷した反応溶液を、減圧下で乾固した。得られた粗生成物を展開溶媒に溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(カラム長: 4 cm × 40 cm, シリカゲル 60N, 70 - 230 mesh, ジクロロメタン / ヘキサン = 2 / 1)によって精製した。最初に溶出する未反応の H₂TFPP を回収した後、2 番目に溶出する赤色層を回収した。この溶液を減圧下で乾固し、Mg(TFPP)を赤色の固体として得た。Yield: 813.8 mg (82 %)

¹H NMR (399.78 MHz, 298 K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.96 (8H, s, β-pyrrole H). Anal. Calcd for [Mg(TFPP)] · THF (C₄₄H₈F₂₀N₄Mg·THF): C, 53.14; H, 1.49; N, 5.16 Found: C, 53.17; H, 1.47; N, 5.39. MALDI-TOF MS (non-matrix): Calcd for C₄₄H₈N₄F₂₀Mg ([M]⁺) 996.03, Found 996.09.

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) [Mg(TFPC)]·4DMSO (= Mg(TFPC)·4DMSO)

Mg(TFPP)·THF (451.2 mg, 0.45 mmol)、サルコシン(300 mg)、パラホルムアルデヒド(300 mg)にトルエン(100 ml)を加えて 10 時間還流した。その際、2 時間ごとにサルコシンとパラホルムアルデヒドを 300 mg ずつ加えた。放冷後、反応溶液を 5 度水洗した。有機相を回収し、硫酸ナトリウム(30 g)で脱水した後、ろ過した。ろ液を減圧下で乾固し、シリカゲルクロマトグラフィー(カラム長: 4 cm × 40 cm, シリカゲル 60N 70~230 mesh トルエン / THF = 8 / 1)で展開した。2 番目に溶出する青色の層を回収し、減圧下で乾固した。これを少量の THF に溶解し、そこに、DMSO を、粉末が析出するまで加えた。析出した粉末をろ過により回収し、減圧乾燥した。Yield: 216.6 mg (45%) ¹H NMR (399.78 MHz, 298 K, (CD₃)₂CO, (CH₃)₂CO = 2.05 ppm): δ (ppm) = 8.67 (2H, d, β-pyrrole H), 8.53 (2H, s, β-pyrrole H), 8.30 (2H, d, β-pyrrole H) 5.22 (2H, brdd, β-pyrrole H), 3.20 (2H, brdd, α-pyrrolidine H), 2.57 (2H, brdd, α-pyrrolidine H), 1.82 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298 K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -135.21 (2F), -137.73 (4F), -137.98 (2F), -154.01 (2F), -154.50 (2F), -161.52 (2F), -161.70 (2F), -162.82 (4F). Anal. Calcd for [Mg(TFPC)]·4DMSO (C₄₇H₁₅F₂₀N₅Mg·4DMSO): C, 48.34; H, 2.88; N, 5.13 Found: C, 48.20; H, 2.84; N, 5.19. MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₅F₂₀N₅Mg⁺ [M-H]⁺ 1052.07, Found 1052.06

chloro-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)aluminum(III) [AlCl(TFPP)] (= **AICl(TFPP)**)

H₂TFPP(2.0 g, 2.1 mmol)、塩化アルミニウム無水物(3.1 g, 24 mmol)を活性アルミナで脱水したベンゾニトリル(50 ml)に加え、窒素雰囲気下で 17 時間還流した。還流後、吸引濾過により未反応の塩化アルミニウムを除去し、濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(カラム長: 4 cm × 40 cm, シリカゲル 60 70~230 mesh クロロホルム / メタノール / 酢酸 = 18 / 1 / 1)で展開した。2 番目に溶出する鮮やかな赤色の層を回収し、減圧下で乾固し、赤色粉末を回収した。Yield: 1.91 g (87 %) ¹H NMR (399.78 MHz, 298 K, CD₃OD, CH₃OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 9.24 (8H, s, β-pyrrole H). Anal. Calcd for [AlCl(TFPP)] (C₄₄H₈AlClF₂₀N₄): C, 51.06; H, 0.78; N, 5.41 Found: C, 51.11; H, 0.71; N, 5.66. MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for C₄₄H₈AlClF₂₀N₄⁺ [M]⁺ 1033.993, Found 1034.291. ¹H NMR (400 MHz, 298 K, (CD₃)₂CO, (CH₃)₂CO = 2.05 ppm): δ (ppm) = 9.24 (8H, s, β-pyrrole H).

acetato-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)aluminum(III) [AlOAc(TFPC)]·CHCl₃ (= **AlOAc(TFPC)**·CHCl₃)

AlCl(TFPP)(1.0 mg, 1.0 mmol)、サルコシン(150 mg, 1.7 mmol)、パラホルムアルデヒド(150 mg, 5.0 mmol)をトルエン(500 ml)に溶解し、8 時間還流した。このとき 2 時間ごとに *N*-メチルグリシン(150 mg, 0.7 mmol)、パラホルムアルデヒド(150 mg, 5.0 mmol)を少量のトルエンに溶解し、反応溶液に加えた。還流後、反応溶液を 5 回水洗し(200 ml × 5)、過剰量の *N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドを除去した。有機層を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。溶液を吸引ろ過し、濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(カラム長: 4 cm × 40 cm, シリカゲル 60 70~230 mesh クロロホルム / メタノール / 酢酸 = 30 / 1 / 1)で展開した。2 番目に溶出する青色の層を回収し、減圧下で乾固し、青色粉末を回収した。Yield: 345 mg (32 %) ¹H NMR (399.78 MHz, 298 K, (CD₃)₂CO, (CH₃)₂CO = 2.05 ppm): δ (ppm) = 8.84 (2H, d, β-pyrrole H), 8.69 (2H, s, β-pyrrole H), 8.45 (2H, d, β-pyrrole H) 5.35 (2H, brdd, β-pyrrole H), 3.20 (2H, brdd, α-pyrrolidine H), 3.00 (2H, brdd, α-pyrrolidine H), 1.98 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298 K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -136.132~-136.190 (2F), -138.705~-138.751 (2F), -138.960~-139.018 (2F), -139.145~-139.192 (2F), -153.319 (2F), -153.841 (2F), -161.571 (2F), -161.861 (2F), -163.055~-163.113 (4F). Anal. Calcd for AlOAc(TFPC)·CHCl₃ (C₅₀H₁₉AlCl₃F₂₀N₅O₂): C, 48.63; H, 1.55; N, 5.67 Found: C, 48.86; H, 1.71; N, 5.56. MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for C₄₉H₁₇AlCl₃F₂₀N₅O₂⁺ [M-H]⁺ 1114.088, Found 1114.106.

oxo-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)titanium(IV)
 [TiO(TFPP)]·1.5C₆H₅CH₃ (= **TiO(TFPP)**·1.5C₆H₅CH₃)

H₂TFPP(1.0 g, 1.0 mmol)をアルミナカラムを用いて脱水したトルエン(100 ml)に溶解した。そこに酢酸ナトリウム(234 mg, 2.9 mmol)を加えて、30 分間還流した。その後、塩化チタン(約 0.2 ml, 約 2 mmol)を加えて 28 時間還流した。放冷後、アルミナカラム(カラム長: 4 × 10 cm, トルエン → ジクロロメタン)で展開した。吸着した段階で展開溶媒をジクロロメタンに変え、溶出した鮮やかな赤色の層を回収し、減圧下で乾固した。Yield: 700 mg (66%) ¹H NMR (399.78 MHz, 298 K, (CD₃)₂CO, (CH₃)₂CO = 2.05 ppm): δ (ppm) = 9.63 (8H, s, β-pyrrole H). Anal. Calcd for TiO(TFPP)·1.5C₆H₅CH₃ (C₄₄H₈TiOF₂₀N₄·1.5C₆H₅CH₃): C, 51.06; H, 0.78; N, 5.41 Found: C, 51.11; H, 0.71; N, 5.66.

MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for C₄₄H₈TiOF₂₀N₄⁺ [M]⁺ 1035.873, Found 1035.986.

oxo-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)titanium(IV) [TiO(TFPC)]·3DMSO (= **TiO(TFPC)**·3DMSO)

TiO(TFPP)(170.1 mg, 0.16 mmol)、サルコシン(100 mg)、パラホルムアルデヒド(100 mg)にトルエン(100 ml)を加えて 2 時間還流した。放冷後、反応溶液を 2 度水洗した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した後、ろ過した。ろ液を減圧下で乾固し、シリカゲルクロマトグラフィ(カラム長: 4 cm × 40 cm, シリカゲル 60N 70~230 mesh トルエン / THF = 8 / 1)で展開した。2 番目に溶出する青色の層を回収し、減圧下で乾固した。これを少量の THF に溶解し、そこに、DMSO を、結晶が析出するまで加えた。析出した結晶をろ過により回収し、減圧乾燥した。Yield: 55.3 mg (33%) ¹H NMR (399.78 MHz, 298 K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.70 (2H, d, β-pyrrole H), 8.62 (2H, s, β-pyrrole H), 8.30 (2H, d, β-pyrrole H), 5.19 (2H, brdd, β-pyrrole H), 3.36 (2H, brdd, α-pyrrolidine H), 2.85 (2H, brdd, α-pyrrolidine H), 2.34 (3H, s, N-CH₃).

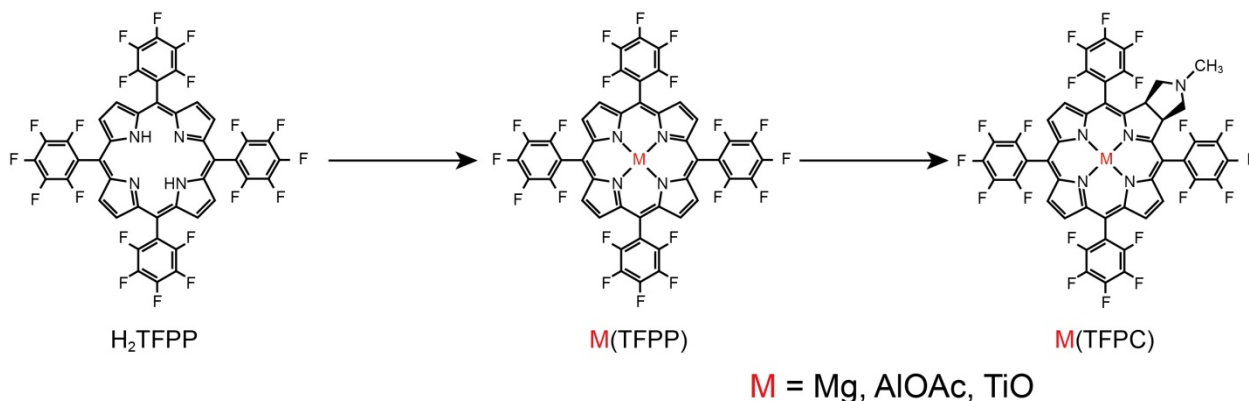
¹⁹F NMR (376 MHz, 298 K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -132.15 (2F), -133.89 (4F), -135.86 (2F), -149.09 (2F), -149.21 (2F), -158.12 (2F), -158.89 (2F), -159.22 (2F), -163.09 (2F). Anal. Calcd for TiO(TFPC)·3DMSO (C₄₇H₁₅F₂₀N₅TiO·3DMSO): C, 50.44; H, 1.62; N, 6.26 Found: C, 50.49; H, 1.64; N, 5.94. MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₅F₂₀N₅TiO⁺ [M-H]⁺ 1092.03, Found 1092.04.

【1.2 結果と考察】

【1.2.1 合成】

Mg(TFPP)、**AlCl(TFPP)**、**TiO(TFPP)**は、**H₂TFPP** とそれぞれの金属塩化物を反応することで合成した(Scheme 1-3)。錯体の生成は ¹H NMR スペクトルの測定結果、MALDI-TOF MS と CHN 元素分析の結果から確認した。これらの反応は、脱水した溶媒でないと反応が進行しないため、合成を行う際は必ず脱水した溶媒を用いる必要がある。

Mg(TFPP)、**AlCl(TFPP)**、**TiO(TFPP)**をトルエン中でサルコシンとパラホルムアルデヒドと反応することで **Mg(TFPC)**、**AlCl(TFPC)**、**TiO(TFPC)**の合成に成功した(Scheme 1-4)。反応時間を長くすると、反応が **TFPC** からさらに進行して、バクテリオクロリンやイソバクテリオクロリンが生成する。そのため、反応の進行をTLCを用いて随時確認することが重要である。特に、軽金属錯体は、**H₂TFPC** や他の TFPC 錯体を合成するときよりも反応が早いいため、確認を怠るとバクテリオクロリンやイソバクテリオクロリンがすぐに生成するため、収率が低下する。錯体の生成は ¹H NMR、¹⁹F NMR スペクトルの測定結果、MALDI-TOF MS と CHN 元素分析の結果から確認した。

Scheme 1-4 Preparation Scheme of **M(TFPC)**

【1.2.2 X線構造解析】

$\text{OMg}(\text{THF})_2(\text{TFPP}) \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

$\text{Mg}(\text{THF})_2(\text{TFPP})$ の ORTEP 図を Figure1-3 に、結晶学的データおよび構造精密化のパラメータを Table1-1 に示した。

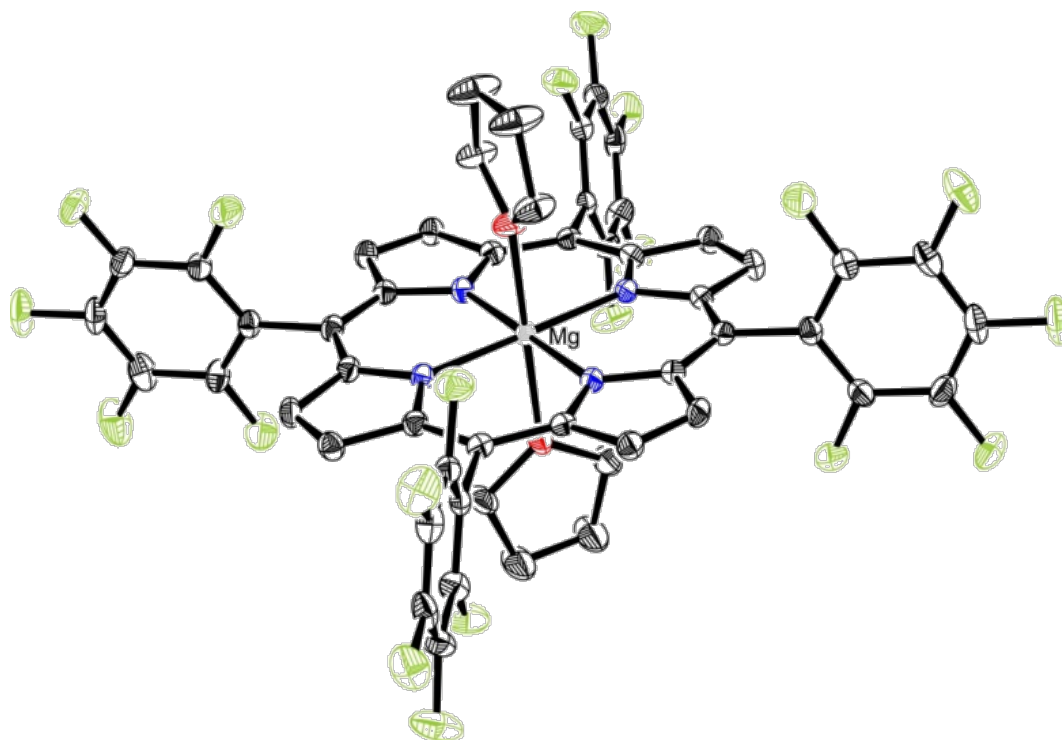


Figure 1-3 ORTEP drawing of $\text{Mg}(\text{THF})_2(\text{TFPP})$ at the 50% ellipsoid level.

H_2TFPP の骨格の中心に Mg が挿入され、軸配位子として上下から THF が 2 分子配位していた。その結果、Mg は六配位八面体をとっていた。また、Mg 原子は、ポルフィリン環の 4 つの N 原子が作る平面上に存在していた。THF の酸素原子と Mg との平均結合距離は 2.153(7) Å である。この値は、Mckee らが報告している結晶構造中における tetraphenylporphyrinato magnesium の Mg と水やメタノールの酸素原子との結合距離⁷⁾とほとんど差がない。

Table 1-1. Crystallographic data for **Mg(THF)₂(TFPP)·4C₆H₅CH₃**

compound	Mg(THF)₂(TFPP)·4C₆H₅CH₃
empirical formula	C ₈₀ H ₅₆ F ₂₀ N ₄ O ₂ Mg
formula weight	1322.72
crystal system	monoclinic
space group	C2 / c (#15)
<i>a</i> (Å)	23.940(6)
<i>b</i> (Å)	12.007(4)
<i>c</i> (Å)	23.882(6)
<i>β</i> (deg)	90.795(4)
<i>V</i> (Å ³)	6864(3)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	93
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	0.0604
<i>R</i> ; <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0793, 0.1653

OMg(EtOH)(TFPC)·EtOH·0.5H₂O

Mg(EtOH)(TFPC)の ORTEP 図を Figure1-4 に、結晶学的データおよび構造精密化のパラメータを Table1-2 に示した。

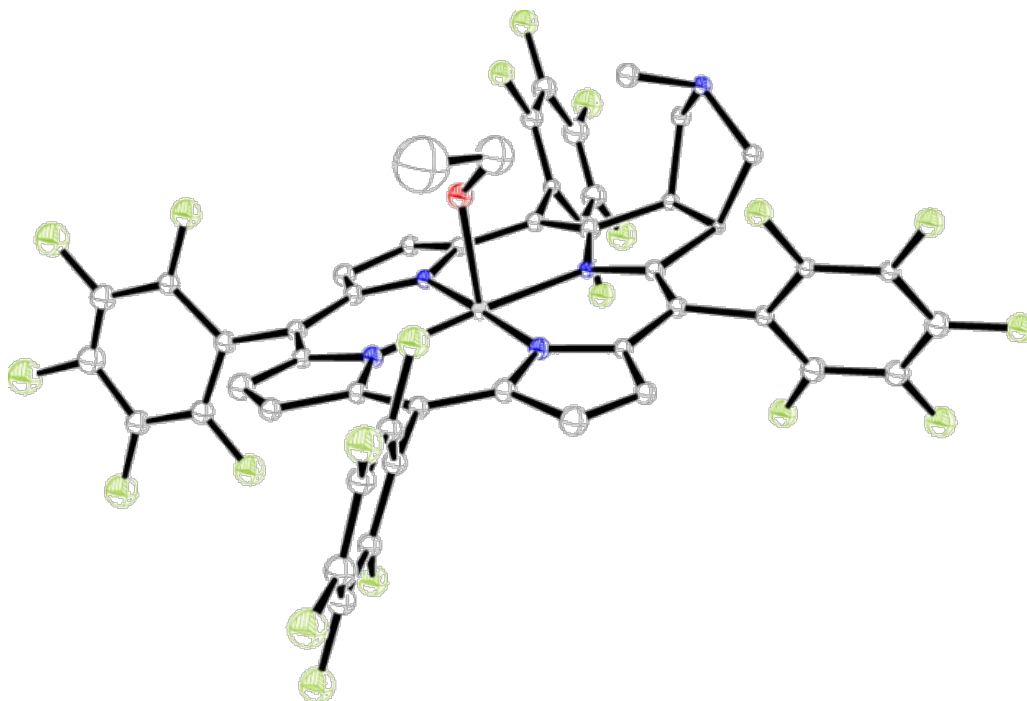


Figure 1-4 ORTEP drawing of **Mg(EtOH)(TFPC)** at the 50% ellipsoid level.

H₂TFPC の骨格の中心に Mg が挿入され、軸配位子として、EtOH が 1 分子配位していた。また、Figure1-4 に示したように、EtOH が配位している方向と逆側から、もう一分子の Mg(EtOH)(TFPC) のピロリジンの N 原子が配位していた。その結果、Mg は六配位八面体をとっていた。このとき、Mg 原子は TFPC 骨格の 4 つの N 原子が作る平面上に存在していた。Mg とエタノールの酸素原子の結合距離は 2.132(10) Å であった。軸配位子のエタノールのディスオーダーが大きいため解析精度が低くなっている。

Table 1-2. Crystallographic data for **Mg(EtOH)(TFPC)·EtOH·0.5H₂O**

compound	Mg(EtOH)(TFPC)·EtOH·0.5H ₂ O
empirical formula	C ₅₁ H ₂₈ F ₂₀ N ₅ O _{2.5} Mg
formula weight	1154.08
crystal system	triclinic
space group	<i>P</i> 1
<i>a</i> (Å)	12.888(5)
<i>b</i> (Å)	13.772(5)
<i>c</i> (Å)	16.530(9)
α (deg)	72.85(3)
β (deg)	79.10(4)
γ (deg)	65.25(3)
<i>V</i> (Å ³)	2539(2)
<i>Z</i>	1
<i>T</i> (K)	93
Flack Parameter	0.1(6)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	0.1532
<i>R</i> ; <i>wR</i> ₂ (all data)	0.1962, 0.4015

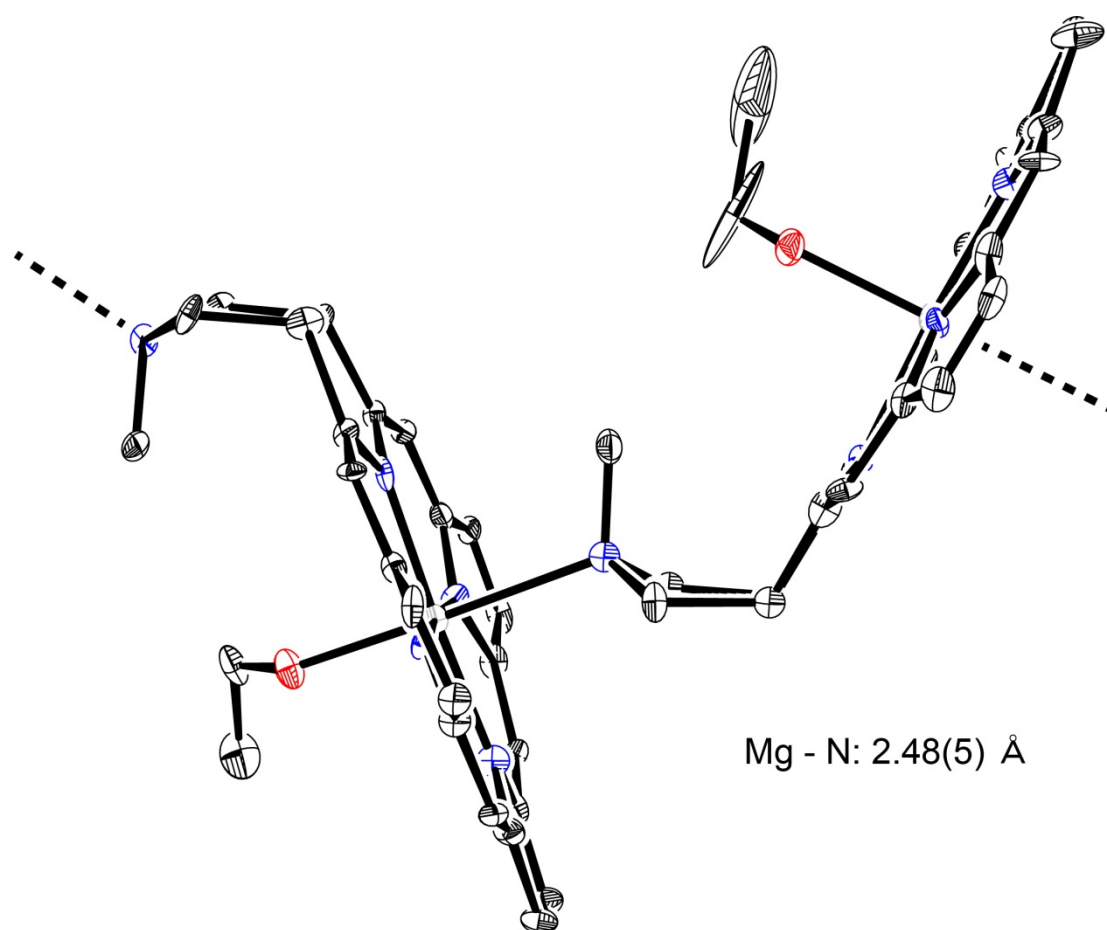


Figure 1-5. ORTEP drawing of **Mg(EtOH)(TFPC)** at the 50% ellipsoid level.

結晶中において、**Mg(EtOH)(TFPC)**はもう一分子の**Mg(EtOH)(TFPC)**のピロリジン環のN原子と結合しており、一次元のジグザグ構造を取っていた。このとき、Mg原子とピロリジン環のN原子との結合距離は2.48(5) Åであった。以前、森脇が報告した**Zn(TFPC)**でも同様のジグザグ構造をしており、そのときのZn-N間の距離は、2.214(4) Åであった。²⁾ Mg-Nの結合距離のほうがZn-N間の距離よりも約0.3 Åも長くなった原因は、Mg原子にエタノールが配位子しているためだと考えられる。**Mg(EtOH)(TFPC)**の場合には、TFPC骨格の上下からエタノールとピロリジン環のN原子がMg原子に結合しているため、Mg原子は4つのN原子が作る平面上に存在していた。一方で、**Zn(TFPC)**の場合は、軸配位子が存在しない。そのためZnは、TFPC骨格の平面から、もう一分子の**Zn(TFPC)**のピロリジン環のN原子と結合している方向に0.34 Å浮き出ている。この値がMg-N、Zn-Nの2つの結合距離の差である約0.3 Åに近いことから、結合距離の差の原因が、軸配位子の有無による金属周りの構造の違いであると考えられる。

【1.2.3 紫外可視吸収スペクトル】

Figure1-6 に、DMSO 中における $\text{Mg}(\text{TFPC})$ 、 $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ の紫外可視吸収スペクトルを示した。比較として、 H_2TFPC のスペクトルを並べて示した。

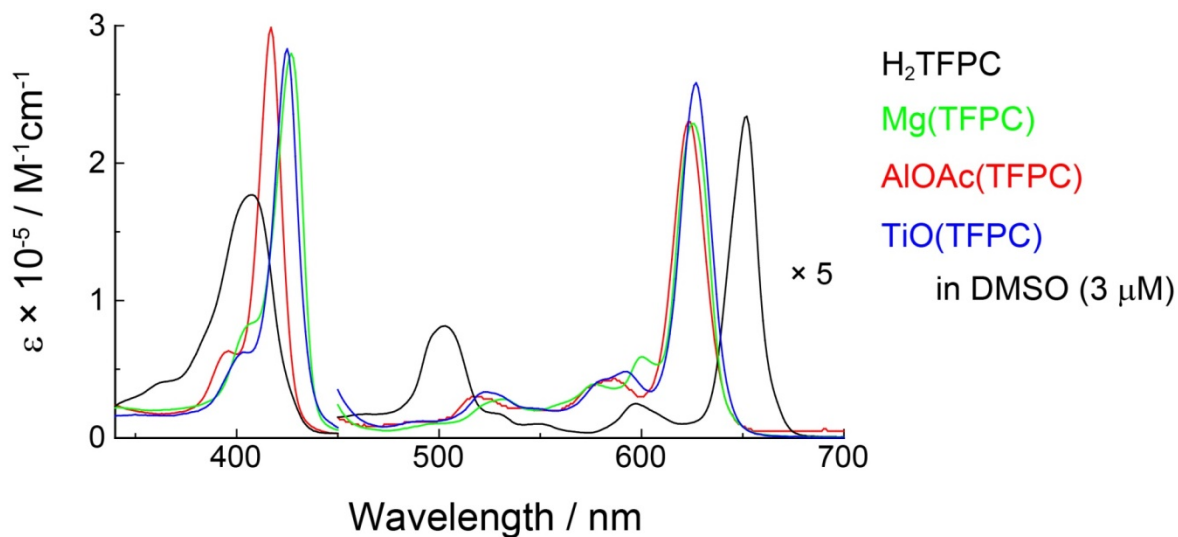


Figure 1-6. Electronic spectra of $\text{Mg}(\text{TFPC})$, $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ and $\text{TiO}(\text{TFPC})$.

H_2TFPC の骨格に軽金属が挿入されると、420 ~ 430 nm と 620 nm 付近に特徴的な吸収を示す。これらの吸収帯は、それぞれ H_2TFPC のソーレー帯(407 nm)と Q 帯(650 nm)がシフトしたものであると考えられる。

本研究における光増感反応には、570 nm よりも長波長の光源を用いた。そのため、本研究において、 $\text{Mg}(\text{TFPC})$ 、 $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ は、 H_2TFPC よりも短波長の可視光によって励起可能であると言える。

【1.2.4 一重項酸素発生能】

Mg(TFPC)、AlOAc(TFPC)、TiO(TFPC)のDMSO中における一重項酸素発生能の評価実験を行った結果、Figure1-7に示したプロットを得た。また、 H_2 TFPCの一重項酸素発生能を1としたときの相対的な一重項酸素発生能をTable1-3に示した。

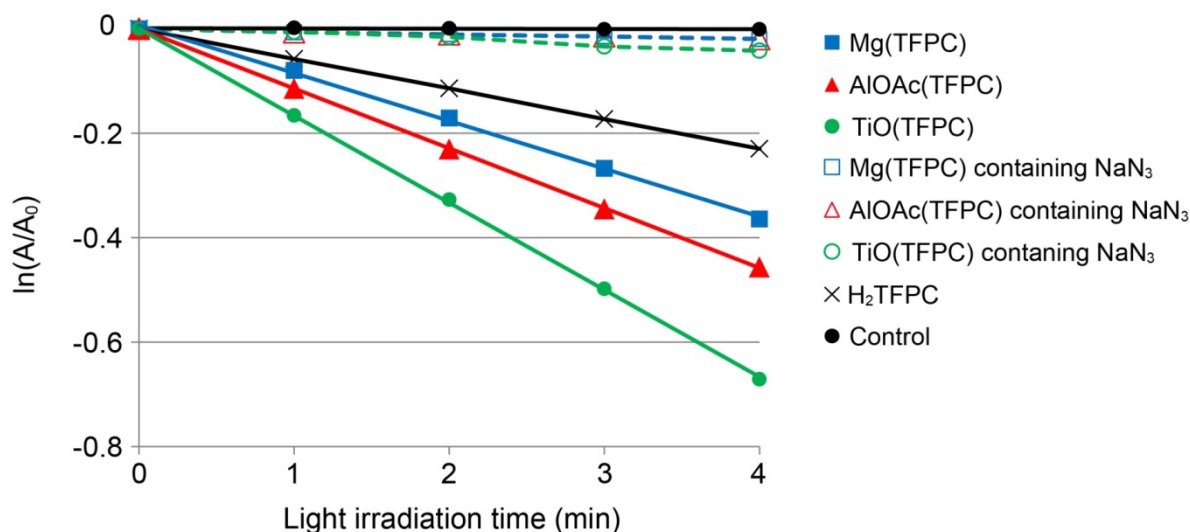


Figure 1-7 Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. Light irradiation time.

この図において、より傾きが大きいものが、より高い一重項酸素発生能をもつことを示している。

Mg(TFPC)、AlOAc(TFPC)、TiO(TFPC)は、いずれも H_2 TFPC よりも高い一重項酸素発生能をもつことが明らかになった。特に、AlOAc(TFPC)、TiO(TFPC)は、過去に我々が報告している重金属を含む錯体 Pd(TFPC)、Pt(TFPC)、Zn(TFPC)と同等の一重項酸素発生能をもつことが明らかになった。軽金属を用いて、重金属や貴金属を含む錯体と同等の一重項酸素発生能を実現したことは、グリーンケミストリーの観点からも非常に良い結果であると言える。

Table1-3. Relative magnitudes of singlet oxygen generation ability.

H_2 TFPC	Mg(TFPC)	AlOAc(TFPC)	TiO(TFPC)
1.0	1.3	2.1	2.6

Pd(TFPC)	Pt(TFPC)	Zn(TFPC)
2.7	2.1	2.8

【1.2.5 蛍光スペクトル】

Figure1-8 に、DMSO 中における **Mg(TFPC)**、**AlOAc(TFPC)**、**TiO(TFPC)** の蛍光スペクトルを示した。比較として、**H₂TFPC** のスペクトルを並べて示した。

また、MeOH 中における絶対蛍光量子収率の測定を行った結果を、Table1-4-に示した。

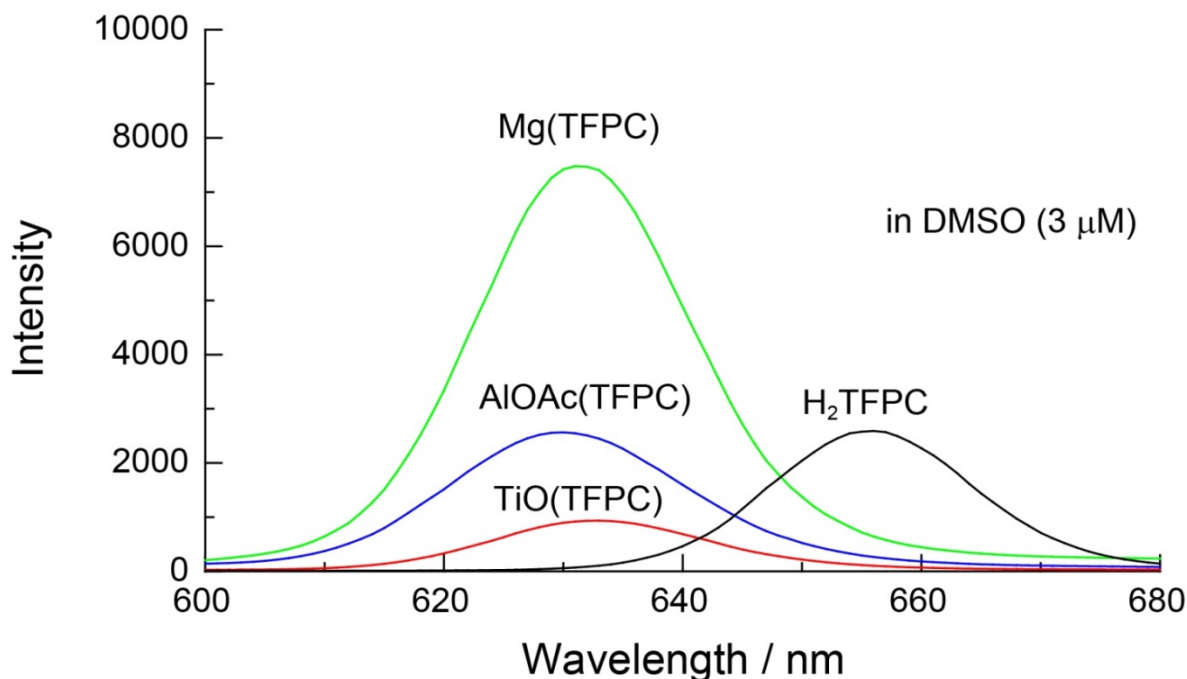


Figure 1-8 Fluorescence spectra of **Mg(TFPC)**, **AlOAc(TFPC)**, **TiO(TFPC)** and **H₂TFPC**.

Table1-4. Absolute quantum yields of fluorescence.

	H₂TFPC	Mg(TFPC)	AlOAc(TFPC)	TiO(TFPC)
絶対蛍光量子収率	0.20	0.21	0.13	0.02

Mg(TFPC)、**AlOAc(TFPC)**、**TiO(TFPC)**は、DMSO 中において蛍光を示した。その中でも **Mg(TFPC)**は、**H₂TFPC** の約 2.5 倍強い蛍光強度を示した。**Mg(TFPC)**、**AlOAc(TFPC)**、**TiO(TFPC)**の順に強い蛍光強度を示し、この順は、絶対蛍光量子収率の測定結果とも一致した。

絶対蛍光量子収率の測定により、**Mg(TFPC)**、**AlOAc(TFPC)**、**TiO(TFPC)**が、吸収した光エネルギーのうち、蛍光としてエネルギーを放出している割合が明らかになった。そこで次に、軽金属錯体の蛍光と一重項酸素発生能の関係について考察を行った。

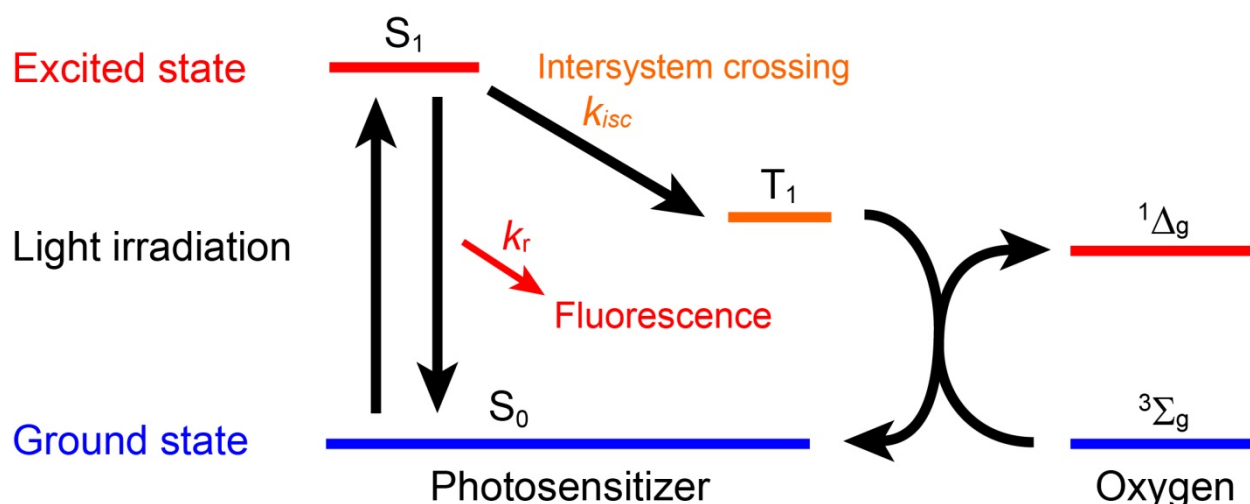


Figure 1-9 Procedure of singlet oxygen generating.

Figure 1-9 に一重項酸素が発生する過程の模式図を示した。TFPC 錯体は光照射によって、一重項基底状態から一重項励起状態へと励起する($S_0 \rightarrow S_1$)。次に、項間交差を経て、三重項励起状態になる($S_1 \rightarrow T_1$)。この状態から、エネルギーを放出して一重項基底状態に戻る($T_1 \rightarrow S_0$)。このとき、放出するエネルギーが酸素分子に受け渡されると、一重項酸素が生成する(${}^3\Sigma_g \rightarrow {}^1\Delta_g$)。この過程において、項間交差が起こる速度を k_{isc} 、蛍光を発しながら一重項基底状態に戻る速度を k_r とすると、蛍光と一重項酸素発生能は、以下の関係にあると考えられる。

① 蛍光が小さく、一重項酸素発生能が高い場合 → k_r が小さく、 k_{isc} が大きい

② 蛍光が大きく、一重項酸素発生能が低い場合 → k_r が大きく、 k_{isc} が小さい

Mg(TFPC)、**AlOAc(TFPC)**、**TiO(TFPC)** の場合には、錯体ごとの吸収極大波長やモル吸光係数、蛍光波長に大きな差がないため、上記の関係が成り立つと考えられる。そのため、例えば **H₂TFPC** との比較を行う場合には、吸収する光のエネルギーや蛍光のエネルギーが大きく異なるため、単純に比較することは出来ない。

【1.2.6 オレフィンのエポキシ化】

TiO(TFPC)を触媒として、オレフィンのエポキシ化を行った。その結果、基質であるオレフィンが酸化され、対応するエポキシドが得られた(Scheme1-5)。

触媒反応を行った結果を Table 1-5 にまとめた。

Scheme 1-5. Epoxidation of olefin derivatives

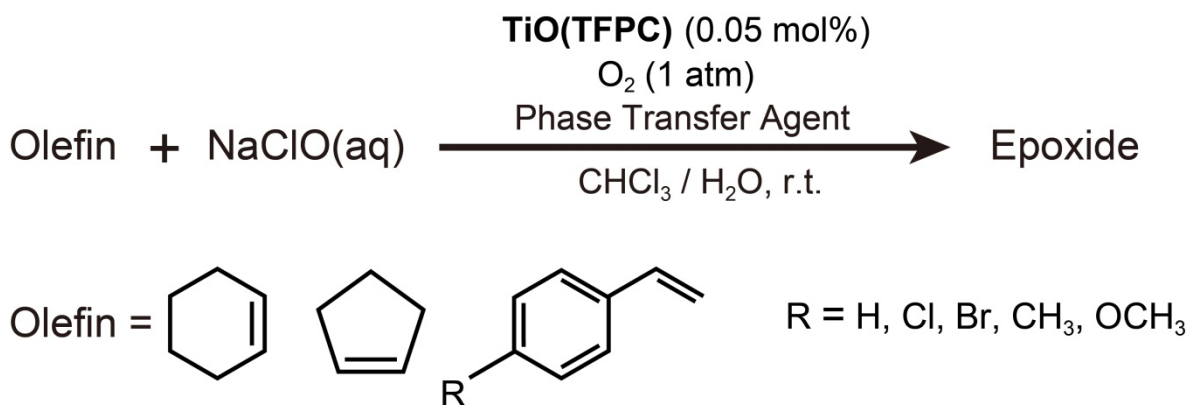


Table1-5. Epoxidation of olefin derivatives

Entry	Substrate	Time (h)	Conversion (%)	
			Epoxide	Total (Epoxide + diol)
1	4-Methoxystyrene	48	91	100
2	4-Methylstyrene	48	84	100
3	Styrene	48	72	100
4	4-Chlorostyrene	48	63	82
5	4-Bromostyrene	48	58	79
6	Cyclohexene	24	90	100
7	Cyclopentene	24	91	100

Entry1 ~ 5 でスチレンとスチレン誘導体を基質として触媒反応を行った。エポキシドの収率は、内部標準物質を用いた ¹H NMR スペクトルから決定した。

その結果、Entry1 ~ 3 では、反応時間 48 時間ですべてのオレフィンを変換することができ、Entry4, 5 でもおよそ 80%を変換した。このとき副生成物は、エポキシドが開裂して生成するジオールである。

Entry4, 5 において、Entry1 ~ 3 よりも変換率が低くなった。これは、スチレンのパラ位に電子吸引基であるハロゲンが置換基として導入されているため、反応点の電子密度が低下し、反応性が低下したためであると考えられる。

また、Entry1 ~ 3 では、いずれの場合にも変換率は 100%に達しているが、そのときのエポキシドの生成量に違いが見られた。この違いは、生成したエポキシドの安定性から説明できる。反応系内には、次亜塩素酸イオンや水酸化物イオンなどの求核剤が多く存在しているため、触媒反応によって生成したエポキシドは求核攻撃を受ける。そのとき、電子供与基がパラ位に結合していると、エポキシド上の電子密度が高くなるため、求核攻撃を受けにくくなる。その結果、より強い電子供与基であるメキシ基が置換している、4-メキシスチレンのエポキシドが、もともと安定であり、収率が高くなっているのだと考えられる。

Entry6, 7 では、シクロペンタンとシクロヘキサンを基質として用いた。その結果、どちらの場合にも反応時間 24 時間ですべての基質を変換し、エポキシドの収率は 90%であった。この場合も、副生成物はジオールとハロヒドリンであった。

Park らが報告している先行研究では、触媒として **AlCl(TFPP)**、**[GaCl(TFPP)] (= GaCl(TFPP))**、**[InCl(TFPP)] (= InCl(TFPP))**、**[TiCl(TFPP)] (= TiCl(TFPP))**を用いて反応を行っている。⁸⁾ その中で 4-メキシスチレンを基質として、触媒に **InCl(TFPP)**、**TiCl(TFPP)**を用いた場合に最も効率よく、反応時間 48 時間でエポキシドが収率 95%で得られる。

この値は、本研究において **TiO(TFPC)**を用いた結果とほとんど差がない。しかし、In や Ti はレアメタルであり、毒性金属であることも知られているため、汎用金属であり、生体親和性も高い Ti を用いて同様の反応が行えたことは、元素戦略的にも良い結果である。また、Park らの結果では、シクロペンタンとシクロヘキサンを基質とした場合は、反応を 48 時間行っても変換率 100%に達していない。このことから、**TiO(TFPC)**を用いたほうが、より多くの種類のオレフィンを効率的にエポキシドへと変換できることが明らかになった。

次に、反応のメカニズムを調べるために、Table 1-6 に示した条件でシクロヘキセンを基質として反応を行った。

Table 1-6. Epoxidation of cyclohexene

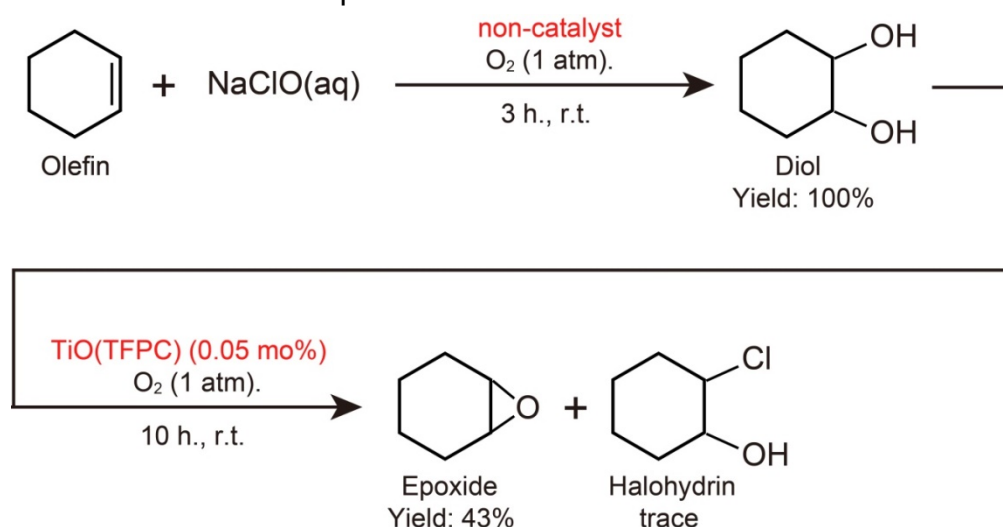
Entry	Conditions	Time (h)	Conversion (%)	
			Epoxide	Diol
8	non-catalyst	3	0	100
9	TiO(TFPC)	24	90	10

Entry 8 において、**TiO(TFPC)**なしで反応を行うと、反応時間 3 時間ですべてのシクロヘキサンがシクロヘキサンジオールへと変換された。過去の報告において、次亜塩素酸のみでもオレフィンをエポキシ化した例はある。⁸⁾ そのため、ジオールが生成する機構は、シクロヘキセ

ンが次亜塩素酸によって酸化されエポキシドになった後で、系内の水酸化物イオンによって、エポキシドが開裂していると考えられる。この反応は 3 時間で完結することから、Entry 9 のような、**TiO(TFPC)**が存在する場合に反応開始から 24 時間経過しても、エポキシドが 90%も残っている理由が説明できなかった。

この結果から、**TiO(TFPC)**は、ジオールをエポキシドへと変換しているのではないかと考えた。そこで、**TiO(TFPC)**を反応系内に加えずに 3 時間反応を行い、すべての基質をジオールへと変換した後で、**TiO(TFPC)**を反応系内に加える実験を行った。その結果、Scheme 1-6 に示したように、ジオールからエポキシドが生成する反応が確認された。このことから、**TiO(TFPC)**は、ジオールに対する脱水反応の触媒として働いていると考えられる。

Scheme 1-6. The formation of epoxide.



【1.2.7 まとめ】

フッ素化クロリン誘導体を配位子とする軽金属錯体、 $[\text{Mg}(\text{TFPC})] \cdot 4\text{DMSO}$ (= $\text{Mg}(\text{TFPC}) \cdot 4\text{DMSO}$)、 $[\text{AlOAc}(\text{TFPC})] \cdot \text{CHCl}_3$ (= $\text{AlOAc}(\text{TFPC}) \cdot \text{CHCl}_3$)、 $[\text{TiO}(\text{TFPC})] \cdot 3\text{DMSO}$ (= $\text{TiO}(\text{TFPC}) \cdot 3\text{DMSO}$)の合成に成功した。X線構造解析から $\text{Mg}(\text{THF})_2(\text{TFPP}) \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ と $\text{Mg}(\text{EtOH})(\text{TFPC}) \cdot \text{EtOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を明らかにした。 $\text{Mg}(\text{TFPC})$ 、 $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ の DMSO 中における一重項酸素発生能の評価を行った。その結果、いずれの錯体も H_2TFPC よりも高い一重項酸素発生能をもち、特に $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ は、重金属を含む錯体 $\text{Pd}(\text{TFPC})$ 、 $\text{Pt}(\text{TFPC})$ 、 $\text{Zn}(\text{TFPC})$ と同等の一重項酸素発生能をもつことが明らかになった。軽金属錯体を用いて、重金属錯体と同等の高い一重項酸素発生能を実現できたことは、グリーンケミストリーの観点からも良い結果である。

$\text{Mg}(\text{TFPC})$ 、 $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ は DMSO 中で蛍光を示した。特に $\text{Mg}(\text{TFPC})$ は H_2TFPC の約 2.5 倍強い蛍光を示した。 $\text{Mg}(\text{TFPC})$ 、 $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ の一重項酸素発生能と蛍光の間には相関関係があり、 k_{isc} が大きければ、蛍光強度が小さく、一重項酸素発生能が高いと考えられた。

$\text{TiO}(\text{TFPC})$ を触媒として用いたオレフィンのエポキシ化を行った。その結果、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ はオレフィンを触媒的に酸化して、エポキシドへと変換する触媒として機能することを明らかにした。この結果を、重金属ポルフィリン錯体を用いた先行研究の結果と比較したところ、軽金属錯体である $\text{TiO}(\text{TFPC})$ を用いると、重金属ポルフィリン錯体よりも高い効率でエポキシ化を行えることが明らかになった。

【1.3 参考文献】

- 1) A. M. G. Silva, A. C. Tome, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva and J. A. S. Cavaleiro, "1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Porphyrins with Azomethine Ylides", *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2306 – 2314.
- 2) 森脇和弘、学位論文(岡山理科大学)、“光機能性フッ素化クロリン誘導体とその金属錯体の研究”、**2014**.
- 3) M. Obata, S. Hirohara, R. Tanaka, I. Kinoshita, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Tanihara and S. Yano, "In Vitro Heavy-Atom Effect of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of Pyrrolidine-Fused Chlorin in Photodynamic Therapy", *J. Med. Chem.*, **2009**, *52*, 2747-2753.
- 4) K. Marui, K. Moriwaki, H. Akashi, A. Nomoto, M. Ueshima, S. Yano and A. Ogawa, "Green Oxidation of Benzylamines to Imines under the Atmosphere of Oxygen", *Synthesis*, **2016**, *48(1)*, 31-42.
- 5) F. R. Longo, M. G. Finarelli and J. B. Kim, "The synthesis and some physical properties of ms-tetra(pentafluorophenyl)-porphin and ms-tetra(pentachlorophenyl) porphin", *J. Heterocyclic Chem.*, **1969**, *6(6)*, 927 – 931.
- 6) G. M. Sheldrick, "A short history of SHELX", *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112.
- 7) V. McKee and G. A. Rodley, "The crystal and molecular structures of magnesium tetraphenylporphyrin complexes involving water and methanol coordination", *Inorg. Chim. Acta.*, **1988**, *151*, 233.
- 8) Y. C. Park and H. G. Na, "Catalytic Activities of Al(III)-, Ga(III)-, In(III) and Tl(III)-Porphyrin Complexes", *Main Group Metal Chemistry*, **1997**, *20*, 4.

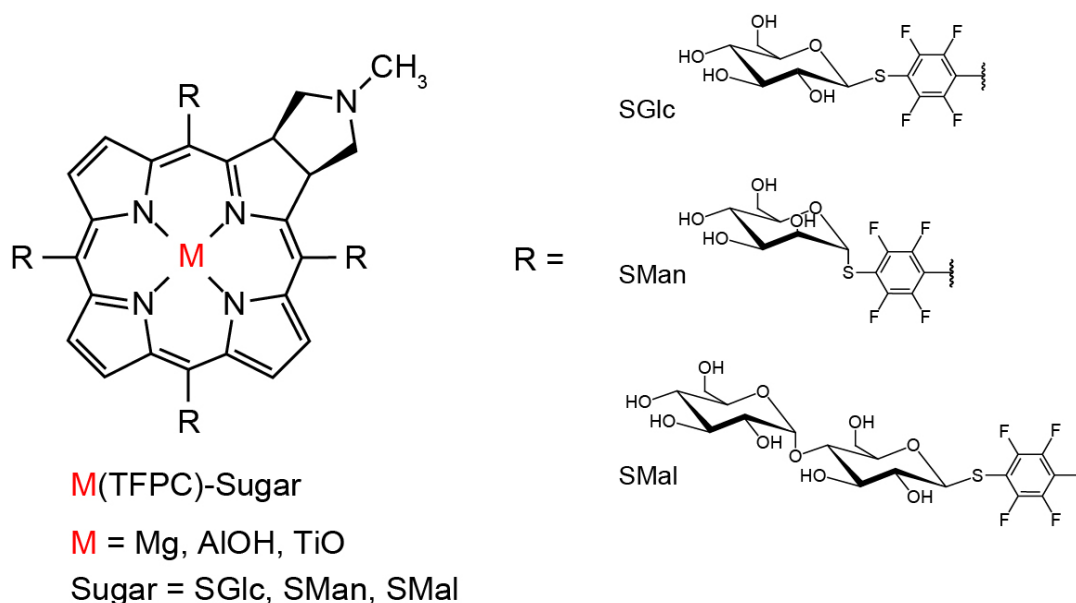
第 2 章

糖連結フッ素化クロリン誘導体を配位子とする軽金属錯体の合成と性質

【はじめに】

H_2TFPC のペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素原子は置換活性であり、他の置換基を導入することが可能である。我々は、ペンタフルオロフェニル基のパラ位に糖を連結した化合物、5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (= H_2TFPC -SGlc)、5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (= H_2TFPC -SMan)を合成した。これらの化合物は、 H_2TFPC がもつ高い一重項酸素発生能に加えて、糖を連結したことで水溶性を示す。さらに、 H_2TFPC -SGlc、 H_2TFPC -SMan の光線力学療法に用いる光増感剤としての性能を評価したところ、糖を連結したことによって、腫瘍細胞への取り込みが起りやすく、また、暗所下における細胞毒性が低減された。そのため、我々は H_2TFPC -SGlc、 H_2TFPC -SMan が光線力学療法に用いる光増感剤として有用であることを報告している。¹⁾

第1章において、 $Mg(TFPC)$ 、 $AlOAc(TFPC)$ 、 $TiO(TFPC)$ が、光照射下で酸素分子を活性化して、一重項酸素へと変換することを明らかにした。このことと、糖の連結によって水溶性を示すことに注目して、本章では、 $Mg(TFPC)$ 、 $AlOAc(TFPC)$ 、 $TiO(TFPC)$ に糖を連結した錯体、 $[Mg(TFPC$ -SGlc)] (= $Mg(TFPC)$ -SGlc)、 $[Mg(TFPC$ -SMan)] (= $Mg(TFPC)$ -SMan)、 $[Mg(TFPC$ -SMal)] (= $Mg(TFPC)$ -SMal)、 $[AlOH(TFPC$ -SGlc)] (= $AlOH(TFPC)$ -SGlc)、 $[AlOH(TFPC$ -SMan)] (= $AlOH(TFPC)$ -SMan)、 $[AlOH(TFPC$ -SMal)] (= $AlOH(TFPC)$ -SMal)、 $[TiO(TFPC$ -SGlc)] (= $TiO(TFPC)$ -SGlc)、 $[TiO(TFPC$ -SMan)] (= $TiO(TFPC)$ -SMan)、 $[TiO(TFPC$ -SMal)] (= $TiO(TFPC)$ -SMal)を合成した(Figure 2-1, 糖連結 TFPC 錯体を総称して $M(TFPC)$ -Sugar と表記する)。これらの錯体は高い水溶性を示した。特に $Mg(TFPC)$ -SGlc、 $Mg(TFPC)$ -SMal、 $AlOH(TFPC)$ -SGlc、 $AlOH(TFPC)$ -SMal、 $TiO(TFPC)$ -SGlc、 $TiO(TFPC)$ -SMal は、非常に高い水溶性を示した。

Figure 2-1. $M(TFPC)$ -Sugar.

そこで、これらの錯体を水に溶解し、そこに光照射することで発生する一重項酸素を用いた酸化反応を検討した。一重項酸素によって水中で酸化反応を行うことができれば、酸化剤は酸素分子であり、反応溶媒が水であるため、非常にクリーンな酸化反応である。先行研究の例を調べても、水中で一重項酸素を発生して酸化反応を行っている例は少ない。その理由は、一重項酸素の寿命は水中では寿命が極めて短いことや、一重項酸素を発生する代表的な化合物であるローズベンガルやポルフィリン、フタロシアニンなどが水に溶けないためと考えられる。

本研究ではまず、一重項酸素が水溶液中でも有機物の酸化反応に利用可能であることを確かめるために、水中における一重項酸素による色素(Reactive Red 23, Figure 2-2)の分解反応を行った。水中で一重項酸素が発生すると、すぐに水と反応して、最終的に過酸化水素が生成するが、Reactive Red 23 は、過酸化水素では分解しない。実験の結果、Reactive Red 23 の水溶液に、**M(TFPC)-Sugar** の存在下で光照射を行うと、発生した一重項酸素によって Reactive Red 23 が分解することが明らかになった。この結果から、水中でも一重項酸素が反応に利用できることが明らかになったので、次に、有機化合物の酸化反応に一重項酸素を利用することを検討した。検討した反応は 1,5-ナフタレンジオールの光酸素化である。反応は、**M(TFPC)-Sugar** を水層に、1,5-ナフタレンジオールを有機層に溶解して行った。実験の結果、光照射下で、1,5-ナフタレンジオールが酸化され、ジュグロンが生成した(Scheme 2-1)。水層に溶解している **M(TFPC)-Sugar** を回収して、再度反応に用いたところ、**M(TFPC)-Sugar** の再利用が可能であることが明らかになった。実験の詳細について報告する。

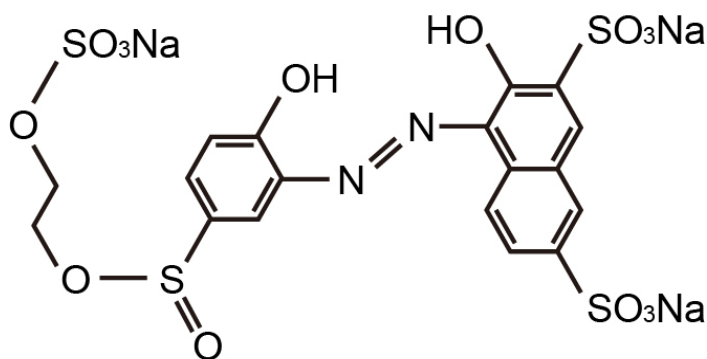
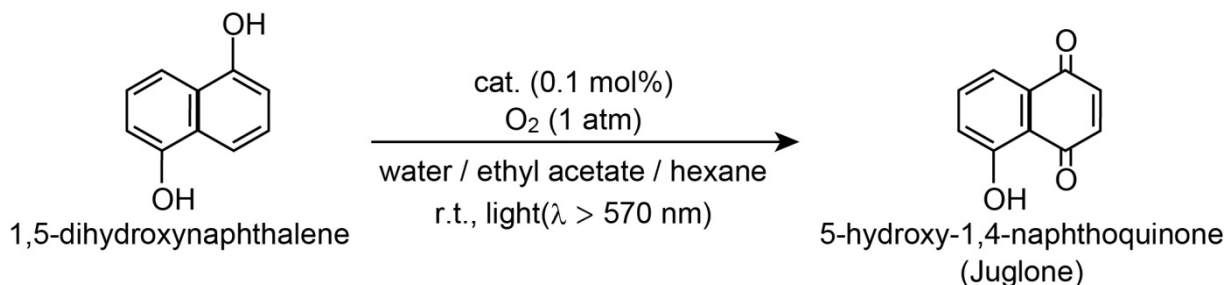


Figure 2-2. Reactive Red 23.

Scheme 2-1. Photooxygenation of 1,5-dihydroxynaphthalene



【2.1 実験】

【2.1.1 試薬】

特に記述がない溶媒に関しては、試薬 1 級(ナカライテスク製)を用いた。

・合成に用いた試薬

ナトリウムメトキシド(CH_3ONa , 95%)、ジエチルアミン(Et_2NH , $\geq 99.5\%$)は Aldrich 製を用いた。シリカゲル 60(粒形: 230 – 400 mesh)は MERCK 製を用いた。透析用セルロースチューブ(UC24-32-100)はエーディア製を用いた。

・NMR スペクトルの測定に用いた試薬

重溶媒(CDCl_3 , CD_3OD)は euriso-top 製を用いた。トリフルオロ酢酸ナトリウム(CF_3COONa , 98%)は関東化学製を用いた。

・質量分析に用いた試薬

ポリエチレングリコール (polyethylene glycol; PEG) はナカライテスク製を用いた。ゲンチジン酸(2,5-dihydroxybenzoic acid; DHB, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, 98%)は WAKO 製を用いた。

・DMSO 中における一重項酸素発生能の評価に用いた試薬

1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(1,3-diphenylisobenzofuran; DPBF, 97%)、アジ化ナトリウム(NaN_3 , 99%)は Aldrich 製を用いた。

・1,5-ナフタレンジオールの光酸素化に用いた試薬

1,5-ナフタレンジオール($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$, 98%)は東京化成工業製を用いた。

すでに合成されている以下の化合物は文献に従って合成した。

2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-S-acetyl- β -D-glucopyranose (= AcGlcSAc) ^{2,3)}

2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-S-acetyl- α -D-mannopyranose (= AcManSAc) ^{2,3)}

2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-S-acetyl- β -D-glucopyranose (= AcMalSAc) ^{2,3)}

9,10-Anthracenedipropanoic acid (= ADPA) ⁴⁾

【2.1.2 測定】

○¹H および ¹⁹F NMR スペクトル

¹H および ¹⁹F NMR スペクトルの測定は JEOL 製 JNM-ECS400 を用いて行った。(測定温度; 298 K, 周波数; 400MHz, 基準; ¹H NMR: CDCl₃ δ = 7.26 ppm, CD₃OD δ = 3.34 ppm, ¹⁹F NMR: CF₃COOH δ = -76.55 ppm)

○MALDI –TOF MS

MALDI –TOF MS は、Bruker Daltonics 製 autoflex speed TOF/TOF を用いて測定を行った。ターゲットプレートは、MTP384 target plate ground steel BC を用いた。マトリックスにはゲンチジン酸(DHB)、カチオン化剤にはトリフルオロ酢酸ナトリウムを用いた。キャリアレーションにはポリエチレングリコールを用いた。

○紫外可視吸収スペクトル

紫外可視吸収スペクトルの測定は HITACHI 製 U-2000 型分光光度計を用いて行った。**M(TFPC)-Sugar** を DMSO に溶解し、340~700 nm のスペクトルを測定した。

○蛍光スペクトル

測定は HITACHI 製 F-2000 型 ダブルビーム分光光度計を用いて行った。**M(TFPC)-Sugar** を DMSO に溶解して測定した。励起波長には、DMSO 中におけるそれぞれの錯体のソーレー帯の吸収極大波長を用いた。

蛍光量子収率の測定は、浜松ホトニクス製の絶対 PL 量子収率測定装置を用いて測定した。

○一重項酸素発生能評価

M(TFPC)-Sugar の一重項酸素発生能を評価した。吸光度の測定には、HITACHI 製 U-2000 型 ダブルビーム分光光度計を用いて行った。

試料の DMSO 溶液(3.0 μM, 1 ml)と DMSO(11 ml)を混合した溶液でベースラインを引いた後、暗所で 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(DPBF)の DMSO 溶液(30.0 μM, 10 ml)、試料の DMSO 溶液(3.0 μM, 1 ml)、DMSO(1 ml)を混合した。この溶液に 1 分間酸素ガスを通じた後、溶液の吸光度(418 nm)を測定した。その後、酸素ガスを通じながら、紫外線をカットした光(λ > 570 nm, 7.5 kW / m²)を 1 分間照射し、再び溶液の吸光度を測定した。この操作を計 4 分まで繰り返した。DPBF が一重項酸素と反応して、*o*-ジベンゾイルベンゼンを生成すると、418 nm にあった DPBF の吸収が消失する(Scheme 1-1)。吸光度の減少率の自然対数を光の照射時間に対してプロットしたグラフの傾きの比から、相対的な一重項酸素発生量子収率を求めた。

DPBF を酸化する活性酸素種が一重項酸素であることを確認するため、一重項酸素のクエンチャーである NaN₃ を添加した実験も行った。試料の DMSO 溶液(3.0 μM, 1 ml)、DMSO(10

ml)、 NaN_3 の DMSO 溶液(15 mM, 1 ml)を混合した溶液でベースラインを引いた後、暗所で DPBF の DMSO 溶液(10 ml)、試料の DMSO 溶液(3.0 μM , 1 ml)、 NaN_3 の DMSO(15 mM, 1 ml)を混合し、以下、一重項酸素発生能評価と同様の方法で実験を行った。

光源は、300 W キセノンランプ MAX-303 朝日分光製を用いた。紫外光のカットは、短波長カットフィルター VIS570 nm ϕ 25 ($\lambda = 570 \text{ nm}$) 朝日分光製を用いた。

○水溶性試験

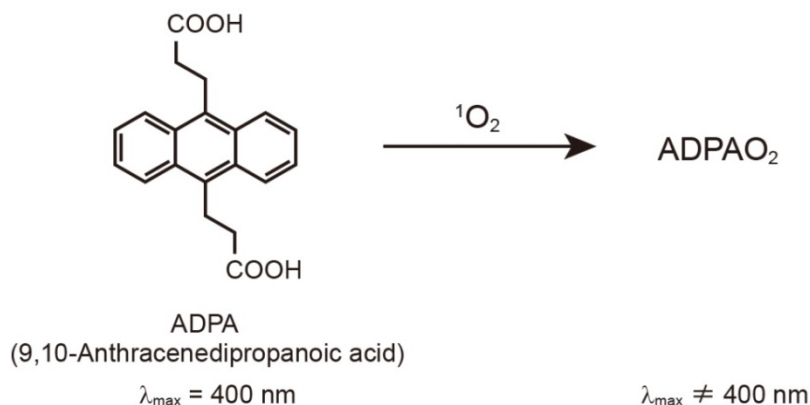
M(TFPC)-Sugar (約 3 μmol)を量り取り、サンプル管に入れた。そこに、純水 30 ml を加えて攪拌した。粉末が全て溶解したのを確認した後、この水溶液から 3 ml 分取して 100 ml 容メスフラスコに入れた。純水を用いて全量を 100 ml とした(約 3 μM)。この水溶液について紫外可視吸収スペクトルを測定した。得られた結果を用いて、ランベルト-ベールの法則からモル吸光係数を算出した。次に、粉末を純水(2 ml)に対して溶け切らなくなるまで加えた。その後、ろ過によって溶け残った粉末を取り除き、ろ液を任意の倍率に希釈した。紫外可視吸収スペクトルの測定結果とモル吸光係数から、飽和濃度を決定した。

○水中における一重項酸素発生能の評価

Mg(TFPC)-SGlc、**Mg(TFPC)-SMal**、**AlOH(TFPC)-SGlc**、**AlOH(TFPC)-SMal**、**TiO(TFPC)-SGlc**、**TiO(TFPC)-SMal** の一重項酸素発生能を評価した。吸光度の測定には、HITACHI 製 U-2000 型 ダブルビーム分光光度計を用いて行った。

試料の水溶液(pH = 9 リン酸緩衝溶液, 3.0 μM , 1 ml)と DMSO(11 ml)を混合した溶液でベースラインを引いた後、暗所で ADPA の水溶液(pH = 9 リン酸緩衝溶液, 30.0 μM , 10 ml)、試料の水溶液(pH = 9 リン酸緩衝溶液, 3.0 μM , 1 ml)、pH = 9 リン酸緩衝溶液(1 ml)を混合した。この溶液に 1 分間酸素ガスを通じた後、溶液の吸光度(400 nm)を測定した。その後、酸素ガスを通じながら、紫外線をカットした光($\lambda > 570 \text{ nm}$, 75 kW / m^2)を 1 分間照射し、再び溶液の吸光度を測定した。この操作を計 4 分まで繰り返した。ADPA が、一重項酸素と反応すると、400 nm にあった ADPA の吸収が消失する(Scheme 2-2)。吸光度の減少率の自然対数を光の照射時間に対してプロットした。

光源は、300 W キセノンランプ MAX-303 旭分光製を用いた。紫外光のカットは、短波長カットフィルター VIS570 nm ϕ 25 ($\lambda = 570 \text{ nm}$) 旭分光製を用いた。

Scheme 2-2. Reaction of ADPA with $^1\text{O}_2$ ⁵⁾

○光照射下における安定性

試料 (**Mg(TFPC)-SGlc**、**Mg(TFPC)-SMal**、**AlOH(TFPC)-SGlc**、**AlOH(TFPC)-SMal**、**TiO(TFPC)-SGlc**、**TiO(TFPC)-SMal**)の水溶液(3 μM)を石英セルに注入した。紫外可視吸収スペクトルを測定した後、酸素ガスを通じながら、紫外線をカットした光($\lambda > 570 \text{ nm}$, 75 kW / m^2)を1時間照射した。光照射15分ごとに吸収スペクトルを測定した。光の照射時間に対して、錯体のソーレー帯における吸光度の減少率をプロットした。

○Reactive Red 23の分解

試料 (**Mg(TFPC)-SGlc**、**Mg(TFPC)-SMal**、**AlOH(TFPC)-SGlc**、**AlOH(TFPC)-SMal**、**TiO(TFPC)-SGlc**、**TiO(TFPC)-SMal**)の水溶液(100 μM)を12 ml、Reactive Red 23(Figure 2-3)の水溶液(200 μM) 60 ml、純水48 mlを混合した。マイクロバブル発生装置を用いて酸素ガスを吹き込みながら、光照射($\lambda > 570 \text{ nm}$, 25 kW / m^2)を行った(Figure 2-4)。光照射は2時間行い、照射時間15分ごとに紫外可視吸収スペクトルを測定した。得られた結果から、Reactive Red 23の523 nmの吸光度の減少率を横軸に、錯体のQ帯における吸光度の減少率を縦軸にしたプロットを作成した。

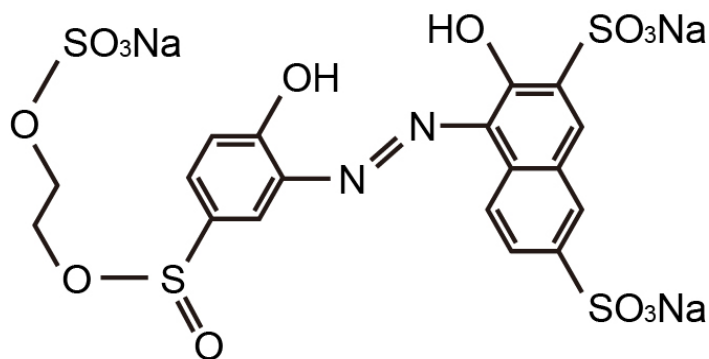


Figure 2-3. Reactive Red 23.

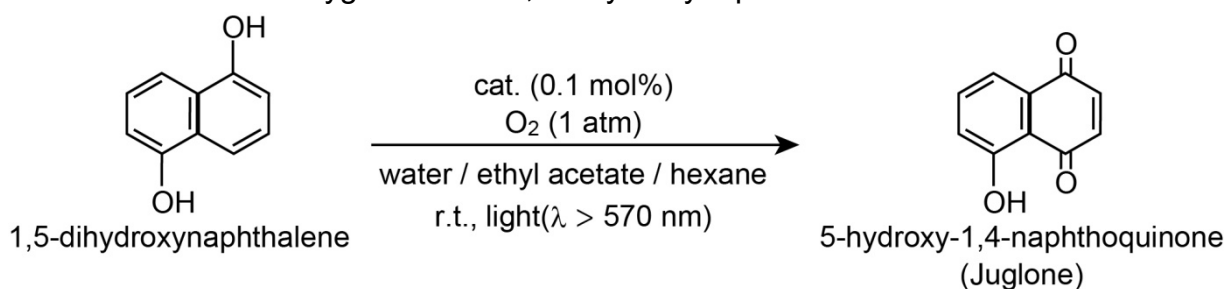


Figure 2-4. Reaction conditions.

○1,5-ナフタレンジオールの光酸素化(Scheme 2-3)

錯体 (**Mg(TFPC)-SGlc**、**Mg(TFPC)-SMal**、**AlOH(TFPC)-SGlc**、**AlOH(TFPC)-SMal**、**TiO(TFPC)-SGlc**、**TiO(TFPC)-SMal**)の水溶液(0.5 μmol / 10 ml)を酸素ガスで1分間バブリングした。そこに、酢酸エチル(10 ml)とヘキサン(5 ml)の混合溶媒に溶解した1,5-ナフタレンジオールの溶液(1.0 mmol / 15 ml)を7.5 ml加えた。バルーンを用いて酸素雰囲気下を保ちながら攪拌し、光照射($\lambda > 570 \text{ nm}$, $75 \text{ kW} / \text{m}^2$)を行った。反応後、暗所で数分間静置し、有機層を一部回収した。減圧下で乾固した後、固体を重アセトンに溶解し、 ^1H NMR スペクトルの測定を行った。1,5-ナフタレンジオールと生成物のジュグロンのシグナルの積分強度比から、変換率を計算した。 ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ d = 2.05 ppm), 1,5-ナフタレンジオール: 6.90 ppm (d, 1H). ジュグロン: 7.06 ppm (q, 1H)

Scheme 2-3. Photooxygenation of 1,5-dihydroxynaphthalene



【2.1.3 合成】

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) [Mg(TFPC-SAcGlc)] (= Mg(TFPC)-SAcGlc)

Mg(TFPC)·4DMSO (253.2 mg, 0.24 mmol)と AcGlcSAc(391.7 mg, 0.96 mmol)を DMF(30 ml)に溶解し、ジエチルアミン(1.5 ml, 14.6 mmol)を加えて1時間攪拌した。反応溶液を減圧下で乾固した。得られた組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル / ヘキサン = 2 / 1)によって展開した。最も色の濃い青色層を回収し、減圧下で乾固することで、青紫色の固体を得た。Yield: 402.1 mg, (69 %) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.49 (2H, t, β -pyrrole *H*), 8.40 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.06 (2H, dd, β -pyrrole *H*), 5.55 (2H, brs, β -pyrrole *H*), 5.39–4.90 (4H, m, Glc *H*), 4.33–3.98 (4H, m, Glc *H*), 3.84 (8H, brs, Glc *H*), 3.62 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.69 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.32-1.76 (2H, m, OAc *H*), 2.21 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -127.49 (1F, 3,5-PhF), -128.08 (1F, 3,5-PhF), -128.60 (1F, 3,5-PhF), -128.75 (1F, 3,5-PhF), -131.06 (4F, 1,5-PhF), -134.81 (2F, 2,6-PhF), -135.09 (4F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [Mg(TFPC-SAcGlc)] (C₁₀₃H₉₁N₅O₃₆F₁₆S₄Mg): C, 50.88 ; H, 3.77 ; N, 2.88 Found: C, 50.85 ; H, 3.82 ; N, 2.63 %. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₀₃H₉₁N₅O₃₆F₁₆S₄Mg ([M]⁺) 2429.39, Found 2429.43.

(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) [Mg(TFPC-SGlc)]·8H₂O (= Mg(TFPC)-SGlc·8H₂O)

Mg(TFPC)-SAcGlc(115.5 mg, 0.047 mmol)と CH₃ONa(49.2 mg, 0.91 mmol)をジクロロメタン(30 ml) / MeOH(5 ml)中で30分間攪拌した。反応後、析出した粉末を吸引ろ過により回収した。この粉末を水洗した後、ジクロロメタン / MeOH から再結晶することで、青紫色の固体を得た。Yield: 72.5 mg (86%) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.52 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.40 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.16 (2H, d, β -pyrrole *H*), 5.28 (2H, brdd, β -pyrrole *H*), 5.13 – 5.07 (4H, Glc *H*), 3.99 – 3.93 (4H, m, Glc *H*), 3.80 – 3.74 (4H, m, Glc *H*), 3.55 – 3.42 (16H, m, Glc *H*), 3.16 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.92 (2H, brdd, β -pyrrolidine *H*), 2.32 (2H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -132.46 (2F, 3,5-PhF), -132.73 (1F, 3,5-PhF), -133.02 (1F, 3,5-PhF), -133.87 (4F, 3,5-PhF), -135.74 (2F, 2,6-PhF), -138.18 (4F, 2,6-PhF), -138.73 (2F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [Mg(TFPC-SGlc)]·8H₂O (C₇₁H₇₇F₁₆N₅O₂₈S₄Mg): C, 44.81; H, 3.97; N, 3.68 Found: C, 44.81; H, 3.84; N, 3.68%. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₇₁H₆₀F₁₆N₅O₂₀S₄Mg⁺ [M+H]⁺ 1758.23, Found 1758.34.

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acethyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II)

[Mg(TFPC-SAcMan)] \cdot 4H₂O (= Mg(TFPC)-SAcMan \cdot 4H₂O)

Mg(TFPC) \cdot 4DMSO (158.7 mg, 0.15 mmol)と AcManSAc(244.5 mg, 0.60 mmol)を DMF(30 ml)に溶解し、ジエチルアミン(1.5 ml, 14.6 mmol)を加えて 1 時間攪拌した。反応溶液を減圧下で乾固した。得られた組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル (v) / ヘキサン (v) = 2 / 1)によって展開した。最も色の濃い青色層を回収し、減圧下で乾固することで、青紫色の固体を得た。Yield 143.4 mg, (40 %) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.44 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.34 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.05-8.04 (2H, d, β -pyrrole *H*), 5.82~5.41 (33H, m, β -pyrrole *H* + Man *H*), 4.73 (4H, brs, Man *H*), 4.63-4.07 (26H, m, Man *H* + α -pyrrolidine *H*), 3.63(2H, brs, α -pyrrolidine *H*), 2.83(4H, s, N-CH₃), 2.23-2.06 (96H, m, OAc *H* + ethyl acetate *H*) ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): β (ppm) = -129.53~-130.28 (5F, 3,5-PhF), -131.73~-131.80 (5F, 3,5-PhF), -134.68 (2F, 1,5-PhF), -135.03~-135.23 (5F, 2,6-PhF). Calcd for [Mg(TFPC-SAcMan)] \cdot 4H₂O (C₁₀₃H₉₉N₅O₄₀F₁₆S₄Mg): C, 49.42 ; H, 3.99 ; N, 2.80 Found: C, 49.41 ; H, 3.65 ; N, 2.69 %. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₀₃H₉₁N₅O₃₆F₁₆S₄MgNa ([M + Na]⁺) 2452.38, Found 2452.45.

(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano (N-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) [Mg(TFPC-SMan)] \cdot 8H₂O
(Mg(TFPC)-SMan \cdot 8H₂O)

Mg(TFPC)-SAcMan \cdot 4H₂O (229.4 mg, 0.094 mmol)と CH₃ONa(88.8 mg, 1.65 mmol)をジクロロメタン(30 ml) / MeOH(5 ml)中で 30 分間攪拌した。反応後、析出した粉末を吸引ろ過により回収した。この粉末を水洗した後、ジクロロメタン / MeOH から再結晶することで、青紫色の固体を得た。Yield: 136.1 mg (82%) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.53 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.40 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.18 (2H, t, β -pyrrole *H*), 5.94 – 5.90 (4H, m, Man *H*), 5.28 (2H, brdd, β -pyrrole *H*), 4.29 – 4.26 (4H, m, Man *H*), 4.21 – 4.14 (4H, m, Man *H*), 4.03 – 3.83 (18H, m, Man *H* + α -pyrrolidine *H*), 2.91 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.33 (2H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -132.89 (1F, 3,5-PhF), -133.12 (1F, 3,5-PhF), -133.40 (1F, 3,5-PhF), -133.44 (4F, 3,5-PhF), -135.08 (2F, 3,5-PhF), -137.58 (4F, 2,6-PhF) -138.05 (4F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [Mg(TFPC-SMan)] \cdot 4H₂O (C₇₁H₆₉F₁₆N₅O₂₄S₄Mg): C, 44.81; H, 3.97; N, 3.68 Found: C, 44.77; H, 3.78; N, 3.66%. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₇₁H₆₀F₁₆N₅O₂₀S₄Mg⁺ [M + H]⁺ 1758.23, Found 1758.30.

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acethyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-O-acethyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) [Mg(**TFPC-SAcMal**)] \cdot 2H₂O
(= **Mg(TFPC)-SAcMal** \cdot 2H₂O)

Mg(TFPC) \cdot 4DMSO (189.5 mg, 0.14 mmol)と AcMalSAc(386.3 mg, 0.56 mmol)を DMF(30 ml)に溶解し、ジエチルアミン(1.5 ml, 14.6 mmol)を加えて 1 時間攪拌した。反応溶液を減圧下で乾固した。得られた組成生物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル (v) / ヘキサン (v) = 2 / 1)によって展開した。最も色の濃い青色層を回収し、減圧下で乾固することで、青紫色の固体を得た。Yield 218.6 mg (44 %) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.52-8.40 (2H, m, β -pyrrole *H*), 8.17-8.10 (2H, m, β -pyrrole *H*), 3.83 (2H, dd, β -pyrrole *H*), 2.49-1.91 (104H, m, Mal H+ β -pyrrole *H* + CH₃COOC₂H₅ *H*), 5.70(4H, m, Mal *H*), 4.33-3.98 (4H, m, Mal *H*), 3.84 (8H, brs, Mal *H*), 3.62 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.69 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.32-1.76 (2H, m, OAc *H*), 2.21 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -129.77 (2F, 3,5-PhF), -130.47~-130.60 (1F, 3,5-PhF), -131.37~-131.53 (5F, 3,5-PhF), -133.74~-134.00 (1F, 1,5-PhF), -135.26~-136.00 (7F, 1,5-PhF). Anal. Calcd for [Mg(**TFPC-SAcMal**)] \cdot 2H₂O (C₁₅₁H₁₅₉N₅O₇₀F₁₆S₄Mg): C, 50.09 ; H, 4.43 ; N, 1.93 Found: C, 50.07 ; H, 4.35 ; N, 2.08 %. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₅₁H₁₅₅N₅O₆₈F₁₆S₄Mg ([M]⁺) 3581.73, Found 3581.37.

(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II)
[Mg(**TFPC-SMal**)] \cdot 8H₂O \cdot CH₂Cl₂ (= **Mg(TFPC)-SMal** \cdot 8H₂O \cdot CH₂Cl₂)

Mg(TFPC)-SAcMal(167.5 mg, 0.047 mmol)と CH₃ONa(82.5 mg, 1.5 mmol)をジクロロメタン(30 ml) / MeOH(5 ml)中で 30 分間攪拌した。反応後、析出した粉末を吸引ろ過により回収した。この粉末を純水に溶解し、透析用セルロースチューブを用いて脱塩を行った。その後、溶液を減圧下で乾固し、ジクロロメタン / MeOH から再結晶することで、青紫色の固体を得た。Yield: 96.8 mg (86%) ¹H NMR (399.78 MHz, 298 K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.52 (2H, d, J = 4.8 Hz, β -pyrrole *H*), 8.40 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.16 (2H, d, J = 4.4 Hz, β -pyrrole *H*), 5.28 (2H, brdd, β -pyrrole *H*), 5.13-5.07 (4H), 3.99-3.93 (4H), 3.80-3.74 (4H), 3.55-3.42 (16H), 3.16 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.92 (2H, brdd, β -pyrrolidine *H*), 2.32 (2H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -132.26 (1F, 3,5-PhF), -132.44 (1F, 3,5-PhF), -132.64 (1F, 3,5-PhF), -132.83 (1F, 3,5-PhF), -133.75 (4F, 3,5-PhF), -135.69 (2F, 2,6-PhF), -138.13 (4F, 2,6-PhF), -138.69 (2F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [Mg(**TFPC-SMal**)] \cdot 8H₂O \cdot CH₂Cl₂

(C₉₆H₁₄₁N₅O₆₀Cl₂F₁₆S₄Mg): C, 43.73; H, 4.47; N, 2.66 Found: C, 43.75; H, 4.24; N, 2.56%.

MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₉₅H₁₂₄F₁₆N₅O₅₂S₄Mg⁺ [M + H]⁺ 2406.44, Found 2406.51.

acetato-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III)

[AIOAc(TFPC-SAcGlc)]·2CHCl₃ (= AIOAc(TFPC)-SAcGlc·2CHCl₃)

AIOAc(TFPC)·CHCl₃ (109 mg, 0.1 mmol)、AcGlcSAc(163 mg, 0.4 mmol)を DMF (30 ml) に溶解し、ジエチルアミン(2 ml)を加え 3 時間攪拌した。溶液を減圧下で乾固し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(Silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル / ヘキサン / 酢酸 = 20 / 3 / 3)で展開した。最も濃い青色層を回収し、減圧下で乾固し、青色粉末を得た。Yield: 167 mg (67 %). ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): □ (ppm) = 8.55 (2H, s, β-pyrrole H), 8.45 (2H, s, β-pyrrole H), 8.17 (2H, brd, β-pyrrole H), 5.34-5.07 (18H, m, β-pyrrole H + GlcH), 4.25 (8H, brs, GlcH), 3.86 (4H, brs, GlcH), 2.19-1.85 (54H, m, GlcH + α-pyrrolidine H + OAc H + N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -128.23~-131.33 (8F, 3,5-PhF), -133.49 (6F, 2,6-PhF), -135.99 (2F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [AIOAc(TFPC-SAcGlc)]·2CHCl₃ (C₁₀₇H₉₆AlCl₆F₁₆N₅O₃₈S₄): C, 48.63; H, 1.55; N, 5.67 Found: C, 48.86; H, 1.71; N, 5.56. MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for C₁₁₀H₉₇AlF₁₆N₅NaO₄₀S₄⁺ [M-OAc+DHB+Na]⁺ 2609.405, Found: 2609.532.

hydroxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III)

[AIOH(TFPC-SGlc)]·15H₂O (= AIOH(TFPC)-SGlc·15H₂O)

AIOAc(TFPC)-SAcGlc·2CHCl₃ (75 mg, 0.03 mmol)、CH₃ONa(62 mg, 1.1 mmol)をジクロロメタン(30 ml)に溶解し、メタノール(2 ml)を加え、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引ろ過で回収し、得られた固体を減圧下で乾燥した。この粉末を純水(40 ml)に溶解し、透析用セルロースチューブを用いて透析した。透析後、溶液を減圧下で乾固した。少量のメタノールに溶解し、多量のジクロロメタンを加えることで再結晶した。析出した沈殿を吸引ろ過で回収した。粉末を減圧下で乾燥し、青色粉末を回収した。Yield: 42 mg (78 %). ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.77-8.74 (2H, d, β-pyrrole H), 8.62 (2H, s, β-pyrrole H), 8.39~8.38 (2H, d, β-pyrrole H), 5.34 (2H, brs, Glc H), 5.15~5.12 (4H, m, Glc H), 4.00~3.97 (6H, m, Glc H), 3.76~3.75 (4H, m, Glc H), 3.16 (2H, brs, α-pyrrolidine H) 2.93 (2H, brs, α-pyrrolidine H), 2.31 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F

第 2 章

NMR (376.17 MHz, 298 K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -132.018~-132.678 (4F, 3,5-PhF), -133.466 (4F, 3,5-PhF), -136.178~-136.480 (2F, 2,6-PhF), -138.937~-139.145 (6F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [AlOH(TFPC-SGlc)]·15H₂O (C₇₁H₉₀AlF₁₆N₅O₃₆S₄): C, 41.62; H, 4.43; N, 3.42 Found: C, 41.56; H, 3.96; N, 3.38. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₇₈H₆₅AlF₁₆N₅NaO₂₄S₄⁺ [M-OH+DHB+Na]⁺ 1937.236, Found: 1937.209.

acetato-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III)
[AlOH(TFPC-SAcMan)]·5H₂O·3CHCl₃ (= AIOAc(TFPC)-SAcMan·5H₂O·3CHCl₃)
AIOAc(TFPC)·CHCl₃ (109.2 mg, 0.1 mmol)、AcManSAc(163 mg, 0.4 mmol)をDMF(30 ml)に溶解し、ジエチルアミン(2 ml)を加え 3 時間攪拌した。溶液を減圧下で乾固し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(Silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル / ヘキサン / 酢酸 = 20 / 3 / 3)で展開した。目的の青色成分を回収し、減圧下で乾固した。固体を少量のクロロホルムに溶解してろ過した後、減圧下で乾固し、青色粉末を回収した。Yield: 116 mg (46 %). ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.91 (2H, s, β -pyrrole H), 8.81 (2H, d, β -pyrrole H), 8.54 (2H, m, β -pyrrole H), 5.97 (2H, s, Man H), 5.98 – 5.97 (8H, m, Man H), 5.33 – 5.31 (12H, m, Man H + β -pyrrole H), 4.30 – 4.01 (12H, m, ManH), 2.17 – 1.87 (54H, m, OAc H + α -pyrrolidine H + β -pyrrolidine H + N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -128.87 ~ -129.20 (2F, 3,5-PhF), -120.75 (2F, 3,5-PhF), -131.38 ~ -131.66 (4F, 3,5-PhF), -135.34 (2F, 2,6-PhF), -137.27 (2F, 2,6-PhF), -138.17 (4F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [AlOH(TFPC-SAcMan)] · 5H₂O · 3CHCl₃ (C₁₀₈H₁₀₇AlCl₉F₁₆N₅O₄₃S₄): C, 44.10; H, 3.67; N, 2.38 Found: C, 43.59; H, 3.91; N, 2.38. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₁₀H₉₇AlF₁₆N₅NaO₄₀S₄⁺ [M-OAc+DHB+Na]⁺ 2609.405, Found: 2609.483.

hydroxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III)
[AlOH(TFPC-SMan)]·12H₂O (= AIOH(TFPC)-SMan·12H₂O)
AIOAc(TFPC)-SAcMan·5H₂O·3CHCl₃ (91 mg, 0.04 mmol)、CH₃ONa(59 mg, 1.1 mmol)をジクロロメタン(30 ml)に溶解し、メタノール(2 ml)を加え、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引ろ過で回収し、得られた固体を減圧下で乾燥した。この粉末を純水(40 ml)に溶解し、透析用セルロースチューブを用いて透析した。透析後、溶液を減圧下で乾固した。少量のメタノールに溶解し、多量のジクロロメタンを加えることで再結晶した。析出した沈殿を吸引ろ

過で回収した。粉末を減圧下で乾燥し、青色粉末を回収した。Yield: 58 mg (90 %). ^1H NMR (399.78 MHz, 298 K, CD_3OD , $\text{CHD}_2\text{OD} = 3.31$ ppm): δ (ppm) = 8.75~8.73 (4H, d, β -pyrrole *H*), 8.61~8.55 (2H, m, β -pyrrole *H*) 5.94~5.89 (2H, t, β -pyrrole *H*), 5.30 (2H, brs, β -pyrrole *H*), 4.24~3.76 (24H, m, Man *H*), 3.35-3.31 (H, m, Man *H*), 3.30 (2H, d, α -pyrrolidine *H*), 2.89 (2H, brs, α -pyrrolidine *H*), 2.27 (3H, s, N- CH_3). ^{19}F NMR (376.17 MHz, 298 K, CD_3OD , $\text{CF}_3\text{COOH} = -76.55$ ppm): δ (ppm) = -132.215~-132.783 (4F, 3,5-PhF), -133.721 (4F, 3,5-PhF), -135.726 (2F, 2,6-PhF), -138.357~-138.566 (6F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for $[\text{AlOH}(\text{TFPC-SMan})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{71}\text{H}_{84}\text{AlF}_{16}\text{N}_5\text{O}_{33}\text{S}_4$): C, 42.75; H, 4.24; N, 3.51 Found: C, 42.81; H, 3.92; N, 3.48. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{65}\text{AlF}_{16}\text{N}_5\text{O}_{24}\text{S}_4^+$ $[\text{M-OH+DHB}]^+$ 1914.246, Found: 1914.215.

acetato-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acethyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-O-acethyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III)

$[\text{AlOAc}(\text{TFPC-SAcMal})] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (= $\text{AlOAc}(\text{TFPC-SAcMal}) \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

$\text{AlOAc}(\text{TFPC}) \cdot \text{CHCl}_3$ (109.2 mg, 0.1 mmol)、AcMalSAc(278 mg, 0.4 mmol)を *N,N*-ジメチルホルムアミド(30 ml)に溶解し、ジエチルアミン(2 ml)を加え3時間攪拌した。溶液を減圧下で乾固し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(Silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル / ヘキサン / 酢酸 = 20 / 3 / 3)で展開した。目的の青色成分を回収し、減圧下で乾固した。固体を少量のクロロホルムに溶解してろ過した後、減圧下で乾固し、青色粉末を回収した。Yield: 118 mg (52 %). ^1H NMR (399.78 MHz, 298K, CD_3OD , $\text{CHD}_2\text{OD} = 3.31$ ppm): δ (ppm) = 8.92 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.82 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.55 (2H, d, β -pyrrole *H*), 5.50 - 5.30 (16H, m, Mal *H* + β -pyrrole *H*), 5.09 - 5.05 (4H, m, Mal *H*), 4.62 (2H, s, Mal *H*), 4.32 - 4.00 (24H, m, Mal *H*), 2.45 - 1.95 (10H, m, α -pyrrolidine *H* + β -pyrrolidine *H* + N- CH_3). ^{19}F NMR (376.17 MHz, 298K, CD_3OD , $\text{CF}_3\text{COOH} = -76.55$ ppm): δ (ppm) = -128.31 ~ -128.66 (1F, 3,5-PhF), -129.32 ~ -129.57 (3F, 3,5-PhF), -131.01 ~ -131.29 (4F, 3,5-PhF), -135.05 ~ -135.21 (2F, 2,6-PhF), -137.28 ~ -137.31 (2F, 2,6-PhF), -138.22 (4F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for $[\text{AlOAc}(\text{TFPC-SAcMal})] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{155}\text{H}_{170}\text{AlCl}_6\text{F}_{16}\text{N}_5\text{O}_{75}\text{S}_4$): C, 46.83; H, 4.31; N, 1.76 Found: C, 46.85; H, 4.47; N, 1.56. MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for $\text{C}_{158}\text{H}_{162}\text{AlF}_{16}\text{N}_5\text{O}_{72}\text{S}_4^+$ $[\text{M+H-OAc+Na+DHB}]^+$ 3762.751, Found: 3762.756.

hydroxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III)
 $[\text{AlOH}(\text{TFPC-SMal})] \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (= $\text{AlOH}(\text{TFPC-SMal}) \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$)

AlOAc(TFPC)-SACMal·2CHCl₃·5H₂O (85 mg, 0.02 mmol)、CH₃ONa(43 mg, 0.8 mmol)をジクロロメタン(30 ml)に溶解し、メタノール(2 ml)を加え、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引ろ過で回収し、得られた固体を減圧下で乾燥した。この粉末を純水(40 ml)に溶解し、透析用セルロースチューブに入れ、純水 1L 中で 8 時間透析した。このとき 1 時間ごとに純水を交換した。溶液を減圧下で乾固した。少量のメタノールに溶解し、多量のジクロロメタンを加えることで再結晶した。析出した沈殿を吸引ろ過で回収した。粉末を減圧下で乾燥し、青色粉末を回収した。Yield: 42 mg (78 %). ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.72~8.70 (2H, d, β-pyrrole H), 8.60 (2H, s, β-pyrrole H), 8.38~8.34 (2H, d, β-pyrrole H), 5.30~5.08 (10H, m, Mal H), 4.17~3.46 (48H, m, Mal H), 3.17~3.16 (2H, s, α-pyrrolidine H), 2.86 (2H, brs, β-pyrrolidine H), 2.27 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.80~-132.54 (4F, 3,5-PhF), -133.34 (4F, 3,5-PhF), -136.25 (2F, 2,6-PhF), -138.71 (6F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [AlOH(TFPC-SMal)]·12H₂O·CH₂Cl₂ (C₉₆H₁₂₆AlCl₂F₁₆N₅O₅₃S₄): C, 42.26; H, 4.66; N, 2.57 Found: C, 42.36; H, 4.22; N, 2.51.

MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for C₁₀₂H₁₀₄AlF₁₆N₅O₄₄S₄⁺ [M-H-OH+DHB]⁺ 2561.450, Found: 2561.689.

oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acethyl-β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV)

[TiO(TFPC-SAcGlc)]·CH₂Cl₂ (= **TiO(TFPC)-SACGlc**·CH₂Cl₂)

TiO(TFPC)·3DMSO (104.17 mg, 0.095 mmol)と AcGlcSAc(155.24 mg, 0.38 mmol)を DMF(30 ml)に溶解し、ジエチルアミン(1.5 ml, 14.6 mmol)を加えて 1 時間攪拌した。反応溶液を減圧下で乾固した。得られた組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(Silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル / ヘキサン = 2 / 1)で展開した。最も濃い青色層を回収し、減圧下で乾固し、青色粉末を得た。Yield: 156.8 mg, (67 %) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.80 (2H, s, β-pyrrole H), 8.62 (2H, d, β-pyrrole H), 8.27~8.22 (2H, m, β-pyrrole H), 5.96 (4H, s, Glc H), 5.70 (4H, d, Glc H), 5.46 (12H, d, Glc H + β-pyrrole H), 4.63(4H, m, Glc H), 4.39~4.25 (8H, m, Glc H), 2.36~1.95 (54H, s, OAc H + α-pyrrolidine H + β-pyrrolidine H + N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.49~-131.68 (4F, 3,5-PhF), -132.15~-132.86 (4F, 3,5-PhF), -134.81 (2F, 2,6-PhF), -136.68 (2F, 2,6-PhF), -137.70~-137.77 (4F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [TiO(TFPC-SAcGlc)]·CH₂Cl₂ (C₁₀₄H₉₃TiCl₂F₁₆N₅O₃₇S₄): C, 48.87; H, 3.67; N, 2.74 Found: C, 48.91; H, 3.60; N, 2.76.

MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₁₀H₉₇N₅O₄₀F₁₆S₄Ti ([M-O+DHB]⁺) 2607.38, Found 2607.51.

oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-

(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV)

[TiO(TFPC-SGlc)]·9H₂O (TiO(TFPC)-SGlc·9H₂O)

TiO(TFPC)-SAcGlc·CH₂Cl₂ (156.6 mg, 0.063 mmol)と CH₃ONa(70 mg, 1.3 mmol)をジクロロメタン(30 ml) / MeOH(5 ml)中で 30 分間攪拌した。反応後、析出した粉末を吸引ろ過により回収した。この粉末を水洗した後、ジクロロメタン / MeOH から再結晶することで、TiO(TFPC)-SGlc を青紫色の固体として得た。Yield: 98.8 mg (87%) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.86–8.85 (2H, d, β-pyrrole H), 8.76–8.73 (2H, d, β-pyrrole H), 8.51–8.47 (2H, m, β-pyrrole H), 5.15–5.13 (2H, brd, β-pyrrole H), 4.10–3.92 (8H, m, Glc H), 3.76–3.72 (8H, m, Glc H), 3.67–3.60 (2H, m, Glc H), 3.51–3.41 (26H, m, Glc H), 3.14–3.13 (2H, m, α-pyrrolidine H), 2.95–2.86 (2H, m, β-pyrrolidine H), 2.34 (3H, s, N-CH₃), 2.27–2.26 (1H, d, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.64~ -132.64 (4F, 3,5-PhF), -133.14~ -133.42 (4F, 3,5-PhF), -136.38 (1F, 2,6-PhF), -137.87~ -139.192 (7F, 2,6-PhF). Anal. Calcd for [TiO(TFPC-SGlc)]·9H₂O (C₇₁H₇₇TiF₁₆N₅O₃₀S₄): C, 43.50; H, 3.96; N, 3.57 Found: C, 43.50; H, 3.74; N, 3.38.

MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₇₈H₆₅F₁₆N₅O₂₄S₄Ti⁺ [M-O+DHB]⁺ 1935.21, Found 1935.24.

oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acethyl-α-D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV)

[TiO(TFPC-SAcMan)]·CH₂Cl₂ (TiO(TFPC)-SAcMan·CH₂Cl₂)

TiO(TFPC)·3DMSO (73.2 mg, 0.067 mmol)と AcManSAc(108.6 mg, 0.27 mmol)を DMF(30 ml)に溶解し、ジエチルアミン(1.5 ml, 14.6 mmol)を加えて 1 時間攪拌した。反応溶液を減圧下で乾固した。得られた組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル / ヘキサン = 2 / 1) で展開した。最も濃い青色層を回収し、減圧下で乾固し、青色粉末を得た。Yield : 80.0 mg, (48 %) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.91 (2H, s, β-pyrrole H), 8.81 (2H, d, β-pyrrole H), 8.54 (2H, m, β-pyrrole H), 5.97 (2H, s, Man H), 5.98–5.97 (8H, m, Man H), 5.33–5.31 (12H, m, Man H + β-pyrrole H), 4.30–4.01 (12H, m, Man H), 2.17–1.87 (54H, m, OAc H + α-pyrrolidine H + β-pyrrolidine H + N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.05 ppm): δ (ppm) = -128.87~ -129.20 (2F, 3,5-PhF), -120.75 (2F, 3,5-PhF), -131.38~ -131.66 (4F, 3,5-PhF), -135.34 (2F, 2,6-PhF), -137.27 (2F, 2,6-PhF), -138.17 (4F, 2,6-PhF). Calcd for [TiO(TFPC-SAcMan)]·CH₂Cl₂ (C₁₀₄H₉₃TiCl₂F₁₆N₅O₃₇S₄): C, 48.87; H, 3.67; N, 2.74 Found: C, 48.81; H, 3.30; N, 2.70. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₁₀H₉₇N₅O₄₀F₁₆S₄Ti ([M-O-H+DHB]⁺) 2607.38, Found 2606.55.

oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV)

[TiO(TFPC-SMan)] \cdot 8H₂O \cdot CH₂Cl₂ (= TiO(TFPC)-SMan \cdot 8H₂O \cdot CH₂Cl₂)

TiO(TFPC)-SAcMan \cdot CH₂Cl₂ (117.0 mg, 0.047 mmol)と CH₃ONa(50 mg, 1.65 mmol)をジクロロメタン(30 ml) / MeOH(5 ml)中で 30 分間攪拌した。反応後、析出した粉末を吸引ろ過により回収した。この粉末を水洗した後、ジクロロメタン / MeOH から再結晶することで、TiO(TFPC)-SMan を青紫色の固体として得た。Yield: 48.0 mg (57%) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.88 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.77–8.75 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.54–8.48 (2H, m, β -pyrrole *H*), 5.97 (8H, s, Man *H*), 5.56–5.50 (4H, m, Man *H*), 5.39 (2H, m, β -pyrrole *H*), 4.62 (4H, m, Man *H*), 4.25 (4H, m, Man *H*), 4.17–4.13 (4H, m, Man *H*), 4.02–3.93 (8H, m, Man *H*), 3.84–3.76 (12H, s, Man *H*), 2.66 (2H, s, α -pyrrolidine *H*), 2.33 (2H, s, β -pyrrolidine *H*), 2.25 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -128.87~-129.20 (2F, 3,5-PhF), -120.75 (2F, 3,5-PhF), -131.38~-131.66 (4F, 3,5-PhF), -135.34 (2F, 2,6-PhF), -137.27 (2F, 2,6-PhF), -138.17 (4F, 2,6-PhF). Calcd for [TiO(TFPC-SMan)] \cdot 8H₂O \cdot CH₂Cl₂ (C₇₂H₇₇TiCl₂F₁₆N₅O₂₉S₄): C, 42.99; H, 3.81; N, 3.43 Found: C, 42.66; H, 3.48; N, 3.50. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₇₈H₆₅F₁₆N₅O₂₄S₄Ti⁺ [M-O+DHB]⁺ 1935.21, Found 1935.25.

oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acethyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-O-acethyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV)

[TiO(TFPC-SAcMal)] \cdot 2CH₂Cl₂ (= TiO(TFPC)-SAcMal \cdot 2CH₂Cl₂)

TiO(TFPC) \cdot 3DMSO (148.2 mg, 0.14 mmol)と AcMalSAc(376.4 mg, 0.54 mmol)をDMF(30 ml)に溶解し、ジエチルアミン(1.5 ml, 14.6 mmol)を加えて 1 時間攪拌した。反応溶液を減圧下で乾固した。得られた組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(silica gel 60, 210 - 400 mesh, 酢酸エチル / ヘキサン = 2 / 1) で展開した。最も濃い青色層を回収し、減圧下で乾固し、青色粉末を得た。Yield 383.7 mg (78 %) ¹H NMR (399.78 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.92 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.82 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.55 (2H, d, β -pyrrole *H*), 5.50–5.30 (16H, m, Mal *H* + β -pyrrole *H*), 5.09–5.05 (4H, m, Mal *H*), 4.62 (2H, s, Man *H*), 4.32–4.00 (24H, m, Man *H*), 2.45–1.95 (10H, m, α -pyrrolidine *H* + β -pyrrolidine *H* + N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -128.31~-128.66 (1F, 3,5-PhF), -129.32~-129.57 (3F, 3,5-PhF), -131.01~-131.29 (4F, 3,5-PhF), -135.05~-135.21 (2F, 2,6-PhF), -137.28~-137.31 (2F, 2,6-PhF), -138.22 (4F, 2,6-PhF). Calcd for [TiO(TFPC-SAcMal)] \cdot

2CH₂Cl₂ (C₁₅₃H₁₅₉TiCl₄F₁₆N₅O₆₉S₄): C, 48.44; H, 4.22; N, 1.85 Found: C, 48.63; H, 4.53; N, 1.52. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₅₈H₁₆₁F₁₆N₅O₇₂S₄TiNa⁺ [M-O+DHB+Na]⁺ 3782.71, Found 3782.853.

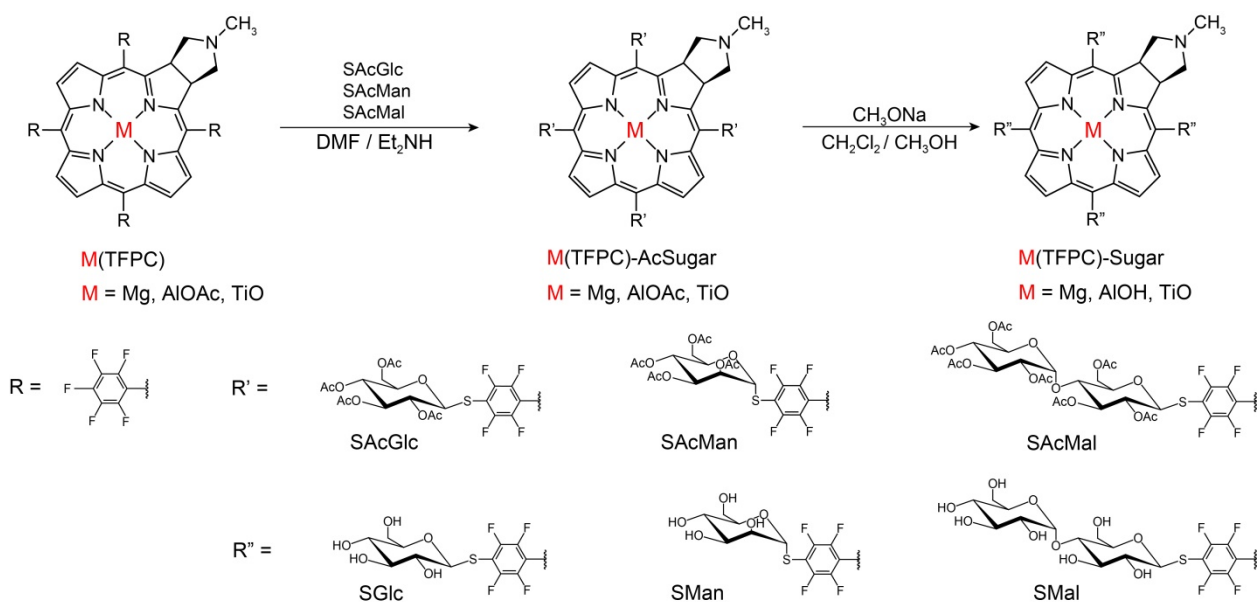
oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV) [TiO(TFPC-SMal)] \cdot 12H₂O \cdot 2CH₂Cl₂ (= TiO(TFPC)-SMal \cdot 12H₂O \cdot 2CH₂Cl₂)

TiO(TFPC)-SACMal \cdot 2CH₂Cl₂ (152.7 mg, 0.042 mmol)と CH₃ONa(36 mg, 0.67 mmol)をジクロロメタン(30 ml) / MeOH(5 ml)中で 30 分間攪拌した。反応後、析出した粉末を吸引ろ過により回収した。この粉末を純水に溶解し、透析用セルロースチューブを用いて脱塩を行った。その後、溶液を減圧下で乾固し、ジクロロメタン / MeOH から再結晶することで、TiO(TFPC)-SMal を青紫色の固体として得た。Yield: 59.3 mg (58%) ¹H NMR (399.78 MHz, CD₃OD = 3.34 ppm): δ (ppm) = 8.87–8.86 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.76–8.73 (2H, d, β -pyrrole *H*), 8.55–8.48 (2H, m, β -pyrrole *H*), 5.41 (2H, s, β -pyrrole *H*), 5.26 (4H, brd, Mal *H*), 5.15–5.03 (10H, m, Mal *H*), 4.62 (6H, bs, Mal *H*), 4.01–3.30 (24H, m, Mal *H*), 2.34 (2H, s, α -pyrrolidine *H*), 2.26 (2H, s, β -pyrrolidine *H*), 2.18–1.90 (3H, d, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376.17 MHz, CD₃OD, CF₃COOH = -76.05 ppm): δ (ppm) = -131.32~-131.72 (2F, 3,5-PhF), -132.04~-132.13 (2F, 3,5-PhF), -132.99~-133.13 (4F, 3,5-PhF), -136.09~-136.45 (2F, 2,6-PhF), -138.24 (2F, 2,6-PhF), -138.60 (1F, 2,6-PhF), -139.04~-139.11 (3F, 2,6-PhF). Calcd for [TiO(TFPC-SMal)] \cdot 12H₂O \cdot 2CH₂Cl₂ (C₉₇H₁₂₇TiCl₄F₁₆N₅O₅₃S₄): C, 41.12; H, 4.52; N, 2.47 Found: C, 41.02; H, 4.31; N, 2.33. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₀₂H₁₀₅F₁₆N₅O₄₄ S₄TiNa⁺ [M-O-H+DHB]⁺ 2606.41, Found 2605.54.

【2.2 結果と考察】

【2.2.1 合成】

Mg(TFPC)-SGlc · 8H₂O、**Mg(TFPC)-SMan** · 8H₂O、**Mg(TFPC)-SMal** · 8H₂O · CH₂Cl₂、**AlOH(TFPC)-SGlc** · 15H₂O、**AlOH(TFPC)-SMan** · 12H₂O、**AlOH(TFPC)-SMal** · 12H₂O · CH₂Cl₂、**TiO(TFPC)-SGlc** · 9H₂O、**TiO(TFPC)-SMan** · 8H₂O · CH₂Cl₂、**TiO(TFPC)-SMal** · 12H₂O · 2CH₂Cl₂ は、まずそれぞれの TFPC 錯体に、アセチル基によって保護した糖を連結し、その後、糖をアルカリ加水分解することで合成した(Scheme2-4)。マルトースを連結すると水溶性が高いため、透析セルロースチューブを用いて透析することで、過剰なナトリウムメトキシドを取り除いた。錯体の生成は ¹H NMR、¹⁹F NMR スペクトルの測定結果、MALDI-TOF MS と CHN 元素分析の結果から確認した。

Scheme 2-4. Preparation of **M(TFPC)-Sugar**

【2.2.2 紫外可視吸収スペクトル】

Figure 2-5に、DMSO中におけるMg(TFPC)-SGlc、Mg(TFPC)-SMan、Mg(TFPC)-SMalの紫外可視吸収スペクトルを示した。比較として、Mg(TFPC)のスペクトルを並べて示した。450 nmより長波長側のスペクトルは、見やすくするために値を5倍して記載している。

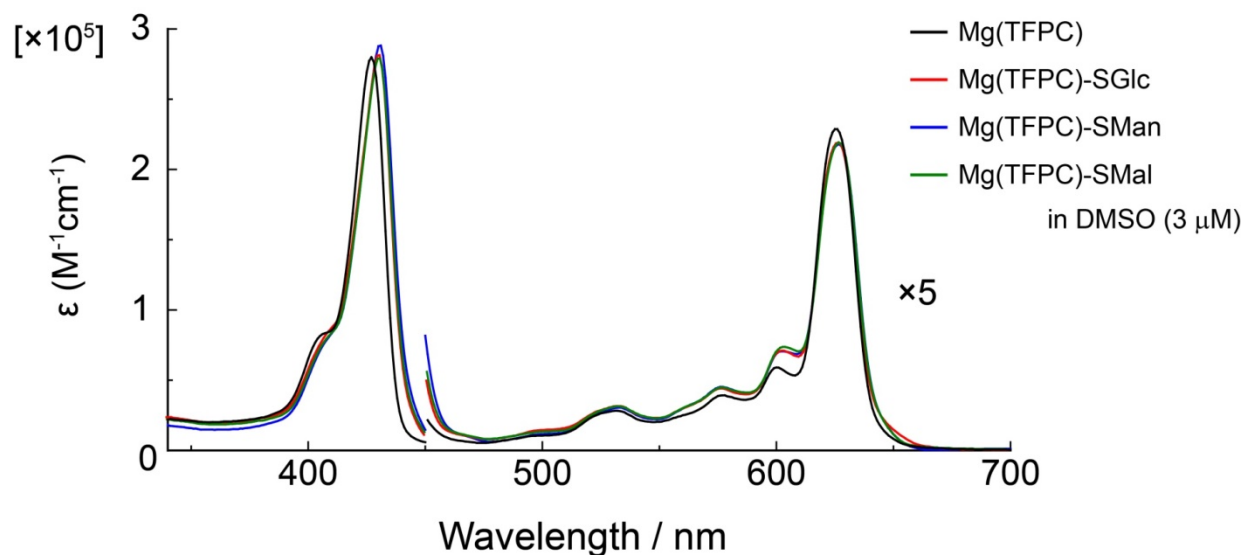


Figure 2-5. Electronic spectra of Mg(TFPC)-SGlc, Mg(TFPC)-SMan, Mg(TFPC)-SMal and Mg(TFPC).

Mg(TFPC)-SGlc、Mg(TFPC)-SMan、Mg(TFPC)-SMal は、いずれも 420、620 nm 付近に特徴的な吸収帯をもつことが明らかになった。それぞれのスペクトルを比較しても、Mg 錯体の吸収スペクトルには、糖の連結による変化や、連結する糖の種類による糖依存性は見られなかった。このことから、糖は TFPC 骨格の電子状態にほとんど影響しないことが明らかになった。

Figure2-6 に、DMSO 中における **AIOH(TFPC)-SGlc**、**AIOH(TFPC)-SMan**、**AIOH(TFPC)-SMal** の紫外可視吸収スペクトルを示した。比較として、**AIOAc(TFPC)** のスペクトルを並べて示した。450 nm より長波長側のスペクトルは、見やすくするために値を 5 倍して記載している。

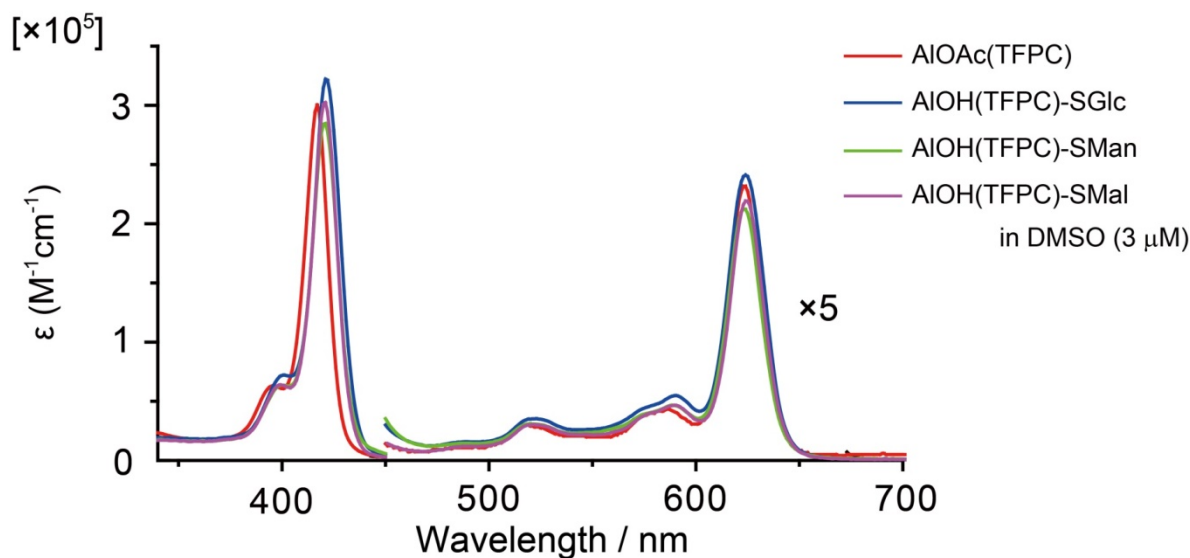


Figure2-6. Electronic spectra of **AIOH(TFPC)-SGlc**, **AIOH(TFPC)-SMan**, **AIOH(TFPC)-SMal** and **AIOAc(TFPC)**.

AIOH(TFPC)-SGlc、**AIOH(TFPC)-SMan**、**AIOH(TFPC)-SMal** は、いずれも 420、620 nm 付近に特徴的な吸収帯をもつことが明らかになった。それぞれのスペクトルを比較しても、Al 錯体の吸収スペクトルには、糖の連結による変化や、連結する糖の種類による糖依存性は見られなかった。このことから、糖は TFPC 骨格の電子状態にほとんど影響しないことが明らかになった。

Figure2-7 に、DMSO 中における **TiO(TFPC)-SGlc**、**TiO(TFPC)-SMan**、**TiO(TFPC)-SMal** の紫外可視吸収スペクトルを示した。比較として、**TiO(TFPC)**のスペクトルを並べて示した。450 nm より長波長側のスペクトルは、見やすくするために値を 5 倍して記載している。

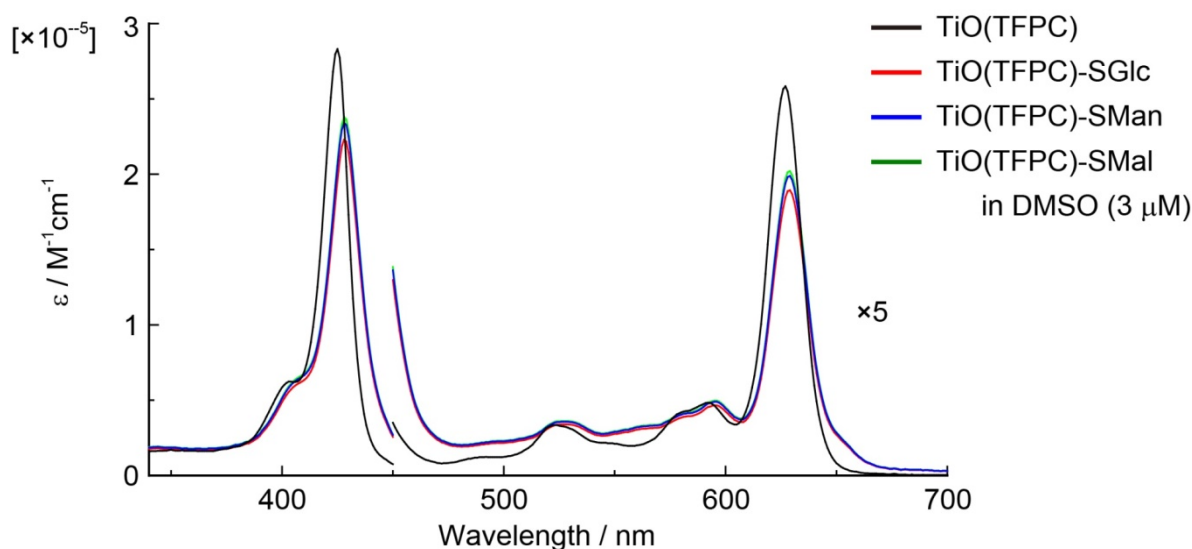


Figure 2-7 Electronic spectra of **TiO(TFPC)-SGlc**, **TiO(TFPC)-SMan**, **TiO(TFPC)-SMal** and **TiO(TFPC)**.

TiO(TFPC)-SGlc、**TiO(TFPC)-SMan**、**TiO(TFPC)-SMal** は、いずれも 420、620 nm 付近に特徴的な吸収帯をもつことが明らかになった。**TiO(TFPC)**のスペクトルと比較すると、吸収極大波長は、糖の連結前後でほとんど変化していないが、吸光係数が、糖を連結することで減少した。そして、450 ~ 550 nm の間の吸収が少し大きくなっている。このことから、糖を連結したことによって、TFPC 骨格の電子状態が少し変化していると考えられる。しかし、後述の一重項酸素発生能の評価実験の結果において、糖の連結による発生能の違いはほとんど見られない。そのため、多少電子状態が変化していても、本研究における光増感剤としての機能には影響しないと考えている。

【2.2.3 DMSO 中における一重項酸素発生能】

Mg(TFPC)-SGlc、Mg(TFPC)-SMan、Mg(TFPC)-SMal、Mg(TFPC)の DMSO 中における一重項酸素発生能の評価実験を行った結果、Figure 2-8 に示したプロットを得た。

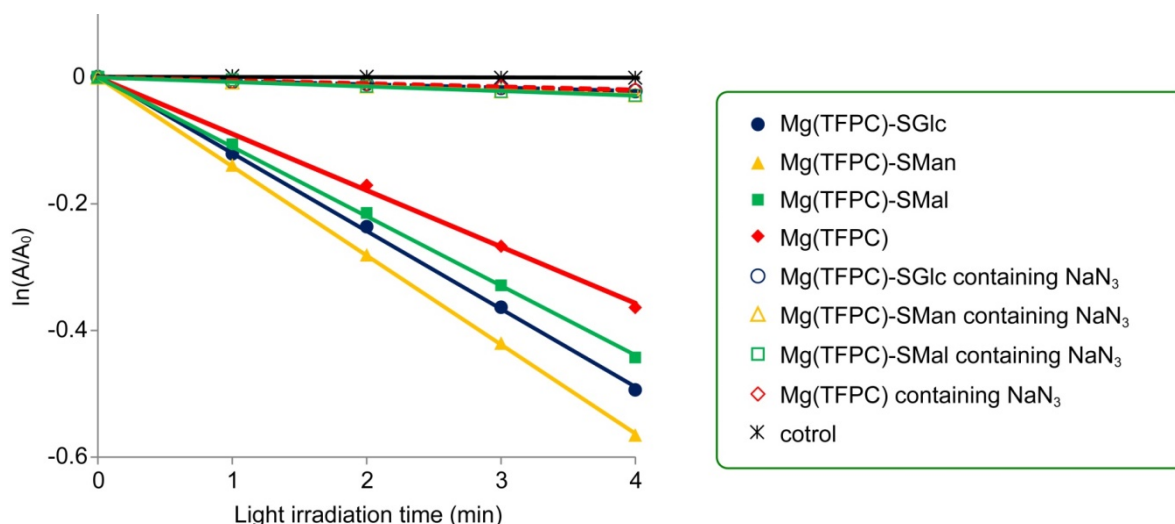


Figure 2-8 Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. Light irradiation time.

Mg(TFPC)-SGlc、Mg(TFPC)-SMan、Mg(TFPC)-SMal は DMSO 中で、一重項酸素発生能を示した。その一重項酸素発生能は、Mg(TFPC)に糖を連結したことで向上し、Mg(TFPC)-SMan は、 H_2TFPC の約2倍高い発生能を示した。糖の種類による一重項酸素発生能の糖依存性はあまり見られなかった。

また、アジ化ナトリウムの添加によって、近似線の傾きが control 実験の結果とほとんど等しくなったことから、錯体が確かに一重項酸素を発生していることを確認した。

紫外可視吸収スペクトルの測定結果から、吸収する光エネルギーにはほとんど差がないことが明らかである。そのため、糖を連結する前後の一重項酸素発生能の違いは、錯体が励起した後の過程に変化が生じていると考えられる。

AIOH(TFPC)-SGlc、**AIOH(TFPC)-SMan**、**AIOH(TFPC)-SMal**、**AIOAc(TFPC)** の DMSO 中における一重項酸素発生能の評価実験を行った結果、Figure 2-9 に示したプロットを得た。

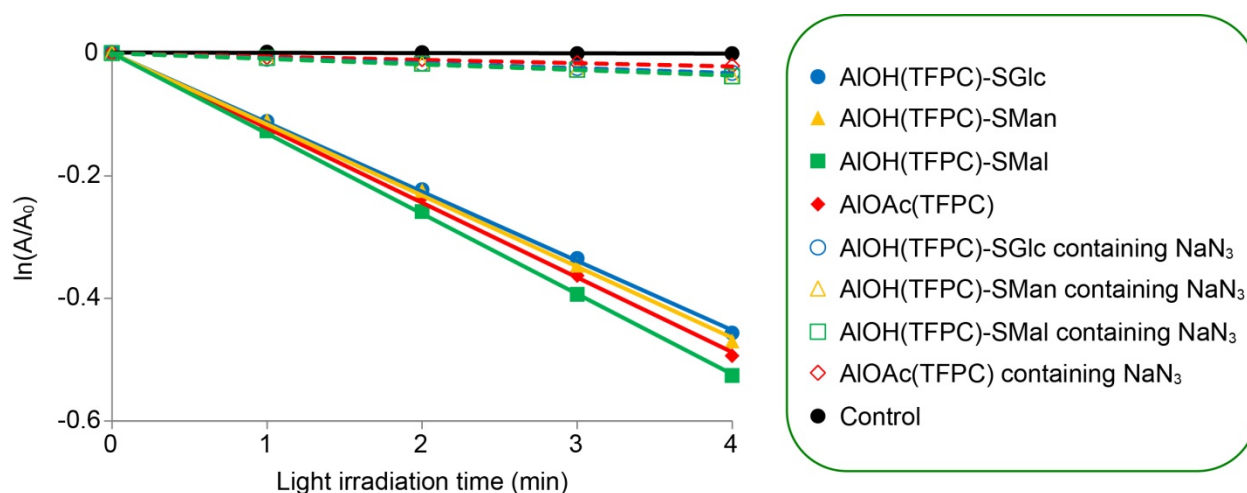


Figure 2-9 Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. Light irradiation time.

AIOH(TFPC)-SGlc、**AIOH(TFPC)-SMan**、**AIOH(TFPC)-SMal** は DMSO 中で、一重項酸素発生能を示した。その一重項酸素発生能は、 H_2TFPC の 2 倍近く高くなった。Al 錯体の場合には、糖の連結や、糖の種類による一重項酸素発生能の糖依存性はあまり見られなかった。

しかし Al 錯体の場合には、糖の連結前後で軸配位子が酢酸イオンから水酸化物イオンへと変化している。先行研究において報告している **InOAc(TFPC)** の場合には、軸配位子を塩化物イオンや臭化物イオンに置換すると、一重項酸素発生能が明らかに変化した。このことから、Al 錯体の場合にも、軸配位子の違いによる一重項酸素発生能の変化があると考えられる。本研究において、糖を連結しても **AIOAc(TFPC)** と同等の高い一重項酸素発生能を示したことが重要であると考えている。そのため、糖の連結前後の一重項酸素発生能に差がほとんど見られないことに、糖の連結と軸配位子の変化のどちらがどの程度効いているのかは本研究では議論しない。

また、アジ化ナトリウムの添加によって、近似線の傾きが control 実験の結果とほとんど等しくなったことから、錯体が確かに一重項酸素を発生していることを確認した。

TiO(TFPC)-SGlc、TiO(TFPC)-SMan、TiO(TFPC)-SMal、TiO(TFPC)の DMSO 中における一重項酸素発生能の評価実験を行った結果、Figure 2-10 に示したプロットを得た。

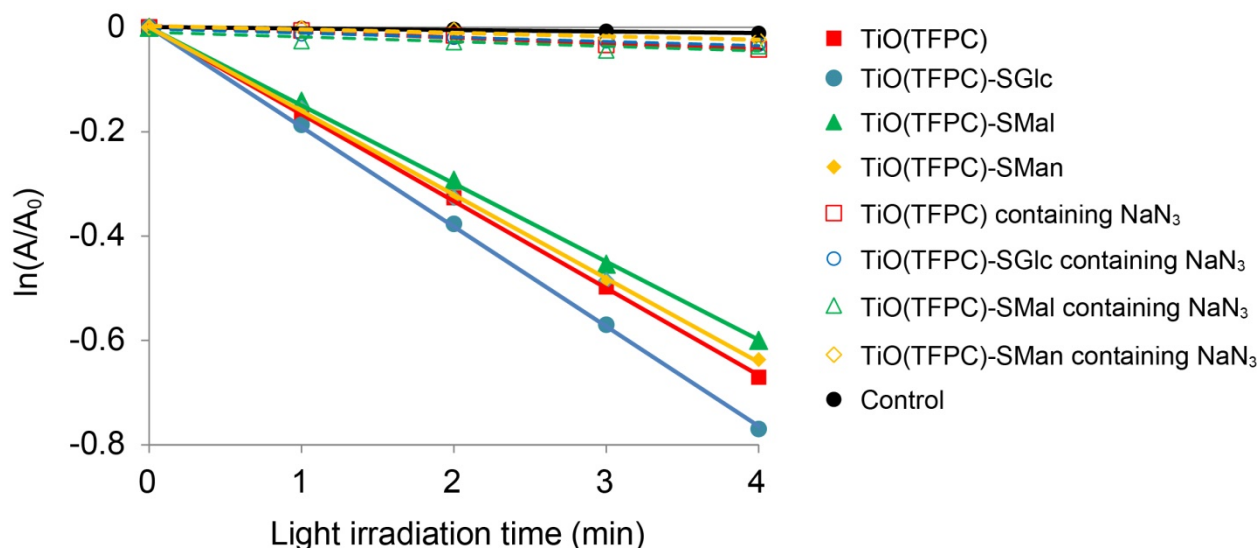


Figure 2-10 Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. Light irradiation time.

TiO(TFPC)-SGlc、TiO(TFPC)-SMan、TiO(TFPC)-SMal は DMSO 中で、高い一重項酸素発生能を示した。その一重項酸素発生能は、 H_2TFPC の 2.5 倍以上高くなった。Ti 錯体の場合には、糖の連結や、糖の種類によって一重項酸素発生能の糖依存性はあまり見られなかった。TiO(TFPC)に糖を連結すると、620 nm 付近の吸光係数が小さくなったが、このことは一重項酸素発生能にはあまり影響しないことが明らかになった。

また、アジ化ナトリウムの添加によって、近似線の傾きが control 実験の結果とほとんど等しくなったことから、錯体が確かに一重項酸素を発生していることを確認した。

Table 2-1 に、 H_2TFPC の一重項酸素発生能を 1 としたときの、糖連結軽金属 TFPC 錯体の相対的な一重項酸素発生能をまとめた。比較として、 $\text{Mg}(\text{TFPC})$ 、 $\text{AlOAc}(\text{TFPC})$ 、 $\text{TiO}(\text{TFPC})$ と先行研究において行われた、Zn、Pd、Pt 錯体のデータ⁶⁾も示した。

Table 2-1. Relative magnitudes of singlet oxygen generation ability.

H_2TFPC			
1.0			
Mg(TFPC)	Mg(TFPC)-SGlc	Mg(TFPC)-SMan	Mg(TFPC)-SMal
1.3	1.8	2.0	1.6
AlOAc(TFPC)	AlOH(TFPC)-SGlc	AlOH(TFPC)-SMan	AlOH(TFPC)-SMal
1.8	1.6	1.7	1.9
TiO(TFPC)	TiO(TFPC)-SGlc	TiO(TFPC)-SMan	TiO(TFPC)-SMal
2.6	2.8	2.6	2.5
Zn(TFPC)	Zn(TFPC)-SGlc	Zn(TFPC)-SMan	Zn(TFPC)-SMal
2.8	2.8	-----	2.7
Pd(TFPC)	Pd(TFPC)-SGlc	Pd(TFPC)-SMan	Pd(TFPC)-SMal
2.8	2.4	2.4	2.4
Pt(TFPC)	Pt(TFPC)-SGlc	Pt(TFPC)-SMan	Pt(TFPC)-SMal
2.2	2.3	2.2	2.3

Zn(TFPC)-SMan については DMSO への溶解性が低いため、実験が行われていない。

糖連結軽金属 TFPC 錯体は、重金属錯体と比較しても、十分に高い一重項酸素発生能をもつことが明らかになった。特に Ti 錯体は、これまでに我々が報告している錯体の中で最も高い一重項酸素発生能をもつ Zn 錯体と同等の一重項酸素発生能を示した。

【2.2.4 蛍光スペクトル】

Figure 2-11 に、DMSO 中における **Mg(TFPC)-SGlc**、**Mg(TFPC)-SMan**、**Mg(TFPC)-SMal** の蛍光スペクトルを示した。比較として、**Mg(TFPC)** のスペクトルを並べて示した。

また、MeOH 中における絶対蛍光量子収率の測定を行った結果を、Table 2-2 に示した。

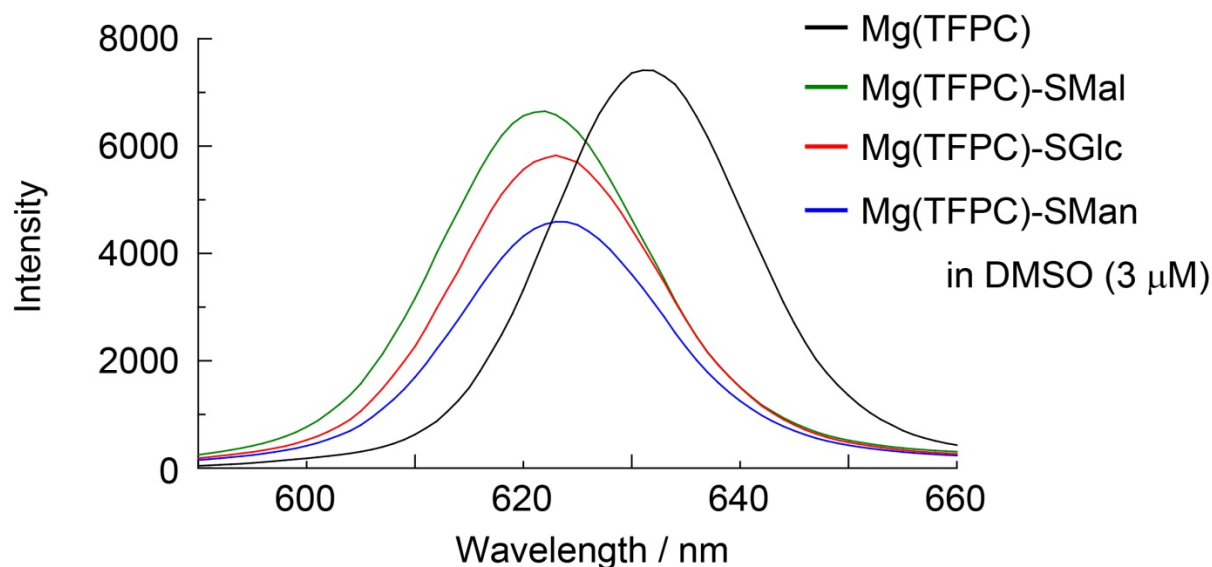


Figure 2-11 Fluorescence spectra of **Mg(TFPC)-SGlc**, **Mg(TFPC)-SMan**, **Mg(TFPC)-SMal** and **Mg(TFPC)**.

Table 2-2 Absolute quantum yields of fluorescence.

	Mg(TFPC)	Mg(TFPC)-SGlc	Mg(TFPC)-SMan	Mg(TFPC)-SMal
蛍光量子収率(ϕ)	0.20	0.20	0.19	0.21

Mg(TFPC)-SGlc、**Mg(TFPC)-SMan**、**Mg(TFPC)-SMal** は DMSO 中で強い蛍光を示した。**Mg(TFPC)** と比較すると、蛍光波長が 10 nm 程度短波長側にシフトしている。励起波長はいずれの場合にもほとんど差がないことから、糖をつないだことによる構造の変化によって励起した後のエネルギーの緩和が小さくなっていると考えられる。このことから、糖を連結したことで、一重項励起状態のエネルギー順位が **Mg(TFPC)** の場合よりも高くなっていると考えられる。また、絶対蛍光量子収率は、いずれの錯体も 20% である。これらのことを合わせて考えると、励起した後のエネルギー緩和に消費されるエネルギーは別の過程に消費されていることになる。**Mg(TFPC)** に糖を連結すると、一重項酸素発生能が向上したことから考えると、項間交差に使われるエネルギーが大きくなったと考えることができる。

また、糖連結 **Mg(TFPC)** 錯体の一重項酸素発生能と蛍光の間には、第一章で考察した関係があり、最も高い一重項酸素発生能をもつ **Mg(TFPC)-SMan** の蛍光が最も弱く、逆に最も低い一重項酸素発生能をもつ **Mg(TFPC)-SMal** の蛍光が最も強くなった。

Figure 2-12 に、DMSO 中における **AIOH(TFPC)-SGlc**、**AIOH(TFPC)-SMan**、**AIOH(TFPC)-SMal**、**AIOAc(TFPC)**の蛍光スペクトルを示した。比較として、**AIOAc(TFPC)**のスペクトルを並べて示した。

また、MeOH 中における絶対蛍光量子収率の測定を行った結果を、Table 2-3 に示した。

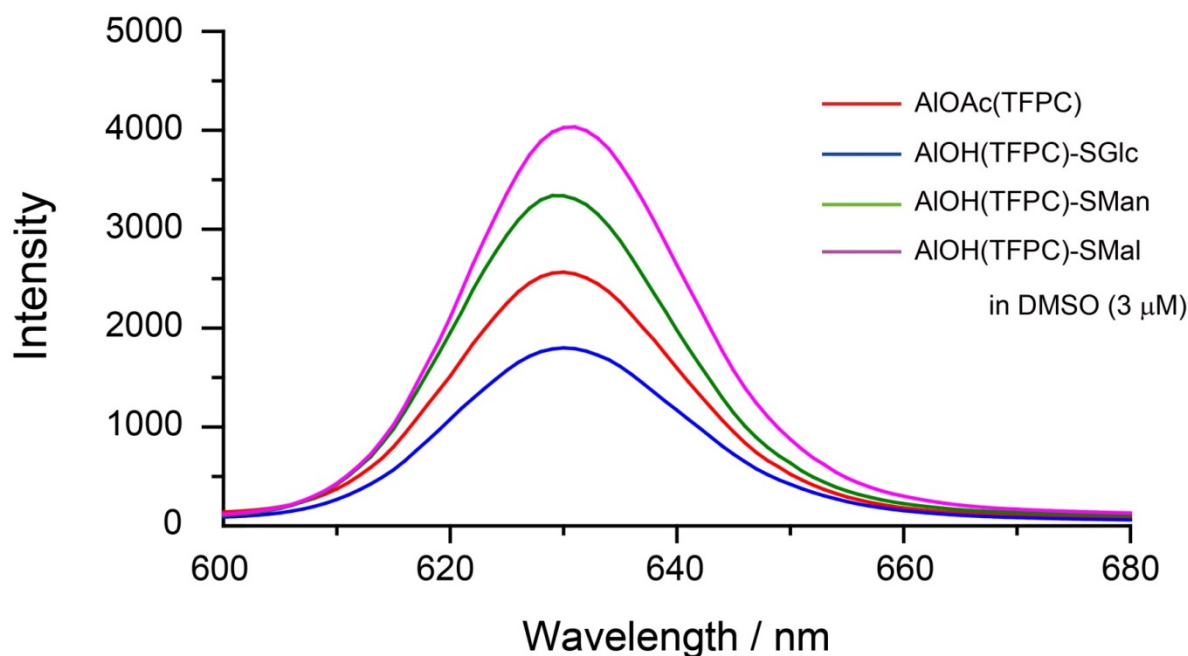


Figure 2-12 Fluorescence spectra of **AIOH(TFPC)-SGlc**, **AIOH(TFPC)-SMan**, **AIOH(TFPC)-SMal** and **AIOAc(TFPC)**.

Table 2-3 Absolute quantum yields of fluorescence.

	AIOAc(TFPC)	AIOH (TFPC) -SGlc	AIOH(TFPC) -SMan	AIOH(TFPC) -SMal
蛍光量子収率(ϕ)	0.13	0.18	0.16	0.13

Al 錯体は、それぞれに異なる強度の蛍光を示し、最も強い蛍光を示す **AIOH(TFPC)-SMal** は、最も弱い蛍光を示す **AIOH(TFPC)-SGlc** では、約 2 倍強い蛍光を示す。吸収極大波長や吸光係数は、いずれの錯体でもほとんど違いがなく、蛍光波長にもほとんど差がなかった。さらに、蛍光量子収率を測定すると、蛍光強度が高いはずの **AIOH(TFPC)-SMal** の量子収率が低く、逆に蛍光強度が低い **AIOH(TFPC)-SGlc** の量子収率が高くなった。この理由については、現在のところはっきりしていない。

また、一重項酸素発生能と蛍光の関係も、ここまでの逆になっている。

Figure 2-13 に、DMSO 中における **TiO(TFPC)-SGlc**、**TiO(TFPC)-SMan**、**TiO(TFPC)-SMal** の蛍光スペクトルを示した。比較として、**TiO(TFPC)**のスペクトルを並べて示した。

また、MeOH 中における絶対蛍光量子収率の測定を行った結果を、Table 2-4 に示した。

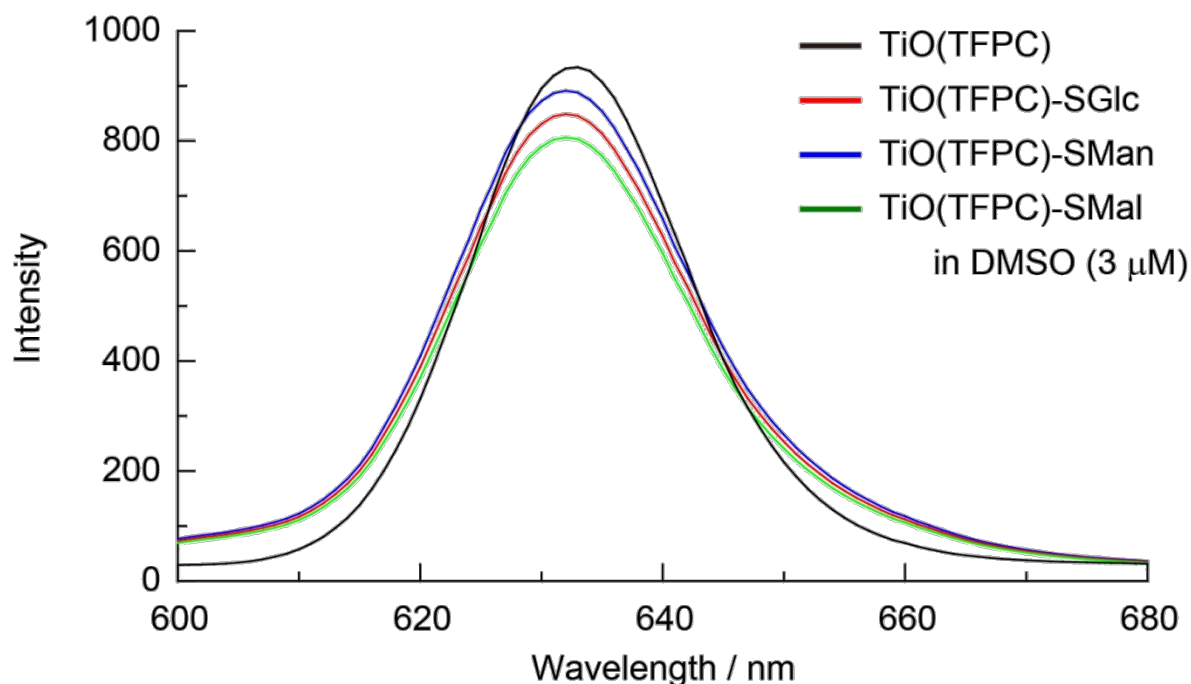


Figure 2-13 Fluorescence spectra of **TiO(TFPC)-SGlc**, **TiO(TFPC)-SMan**, **TiO(TFPC)-SMal** and **TiO(TFPC)**.

Table 2-4. Absolute quantum yields of fluorescence.

	TiO(TFPC)	TiO(TFPC)-SGlc	TiO(TFPC)-SMan	TiO(TFPC)-SMal
蛍光量子収率(ϕ)	0.02	0.03	0.01	0.04

Ti 錯体の蛍光は Mg 錯体や Al 錯体と比較すると小さく、量子収率も低い。そのため、蛍光強度や量子収率の違いはほとんどなく、誤差範囲であると考えている。

一重項酸素発生能が非常に高いことから、励起した後、すぐに項間交差が起こっており、蛍光としてエネルギーが放出されないと考えられる。

【2.2.5 水溶性】

Table 2-5 に、化合物ごとの水への溶解度を算出した値をまとめた。

Table 2-5. Water solubility of complexes.

	λ_{\max} (nm) ソーレー帯, Q 帯	ε ($M^{-1}cm^{-1}$) ソーレー帯, Q 帯	飽和濃度(μM)
Mg(TFPC)-SGIc	421, 627	252860, 43830	155
Mg(TFPC)-SMan	421, 620	-----	※10
Mg(TFPC)-SMal	423, 621	275370, 31350	highly soluble (>20000)
AlOH(TFPC)-SGIc	412, 620	318620, 38610	800
AlOH(TFPC)-SMan	413, 620	280670, 35600	100
AlOH(TFPC)-SMal	412, 620	311680, 36670	highly soluble (>20000)
TiO(TFPC)-SGIc	424, 628	155030, 22650	highly soluble (>5000)
TiO(TFPC)-SMan	424, 629	-----	※50
TiO(TFPC)-SMal	426, 630	193560, 29500	highly soluble (>20000)

※**Mg(TFPC)-SMan** と **TiO(TFPC)-SMan** は、少し水溶性が低く、吸光係数の値にばらつきが見られるため、表に示した飽和濃度は参考値である。

マルトースを連結した錯体はいずれも水溶性が非常に高く、試料の貴重さから、20000 μM 以降の濃度は試験していない。**TiO(TFPC)-SGIc** についても、5000 μM までにとどめた。

先行研究で報告されている、**H₂TFPC-SGIc** や **H₂TFPC-SMan** の水への溶解度は 10^{-2} μM 程度である。この値と比較すると、**M(TFPC)-Sugar** の水溶性は極めて高いことが明らかである。

Pd(TFPC)-SGIc、**Pt(TFPC)-SGIc**、**Zn(TFPC)-SGIc** の溶解度は決まっていないが、飽和濃度でもわずかに色が確認できる程度の水溶性であるため、**H₂TFPC-SGIc** や **H₂TFPC-SMan** と同程度である。

第2章

軽金属錯体の水溶性が高い理由は、Mg、Al、Ti は、硬い酸であるため、硬い塩基である水との親和性が高いために、軸配位子として水が付加しやすく、糖の部分だけでなく、金属原子上でも水和できるためであると考えている。

Pd(TFPC)-SGlc、**Pt(TFPC)-SGlc**、**Zn(TFPC)-SGlc** は、一重項酸素発生能が高い優れた光増感剤であるが、水溶性が低く、水溶液中での反応に利用できるほどの濃度の水溶液を調製することができなかった(Figure 2-14)。しかし、本研究で合成した、**M(TFPC)-Sugar** は、高い一重項酸素発生能と高い水溶性をあわせもつことが明らかになった(Figure 2-15)。



Figure 2-14. **Zn(TFPC)-SGlc**.



Figure 2-15. **Mg(TFPC)-SGlc**.

【2.2.6 水中における一重項酸素発生能】

ADPA を用いた水中における一重項酸素発生能の評価実験を行い、Figure 2-16 に示したプロットを得た。

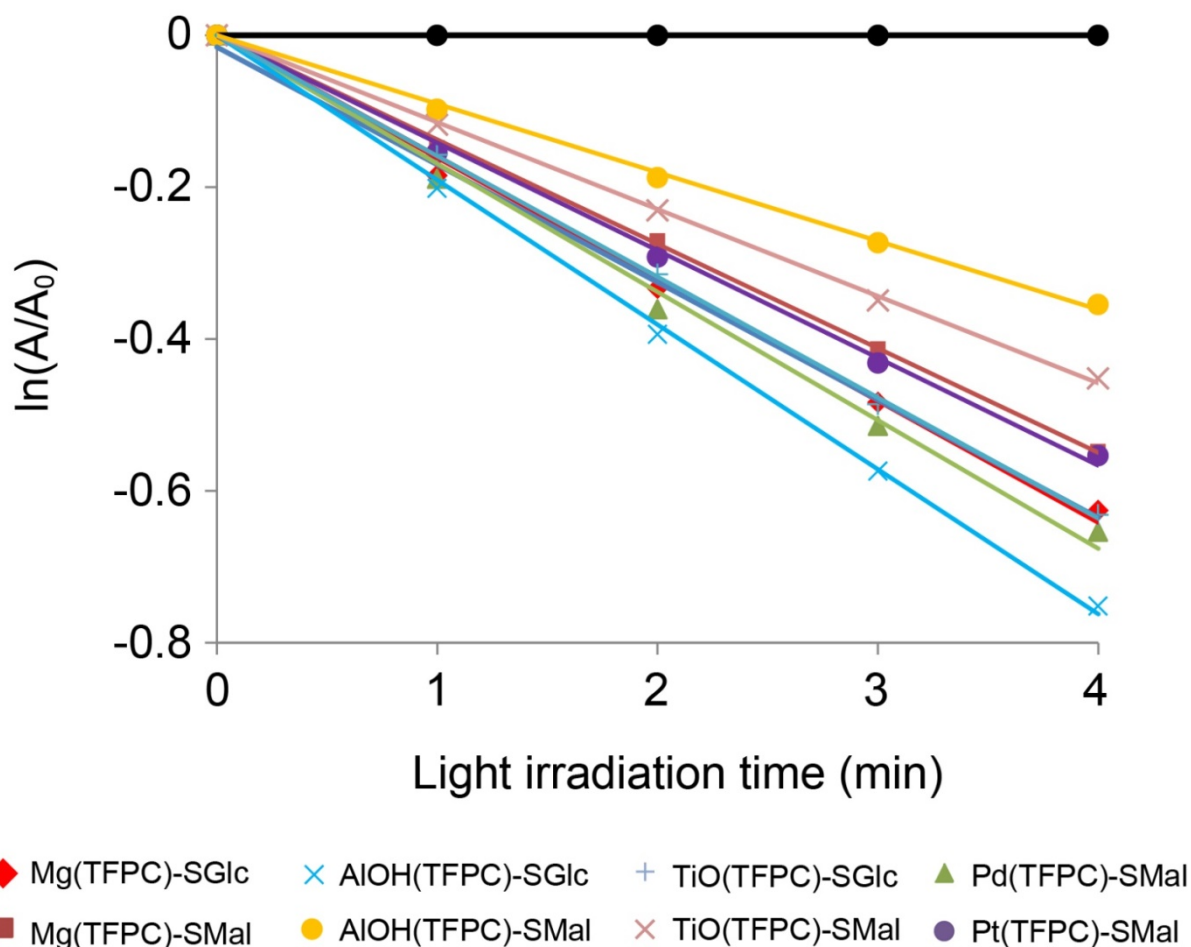


Figure 2-16. Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. Light irradiation time.

Figure 2-17 において、傾きが大きいものほど高い一重項酸素発生能をもつことを示している。水中における一重項酸素発生能は、DMSO 中における一重項酸素発生能とは全く異なる傾向を示した。例えばDMSO 中で最も高い一重項酸素発生能を示したのは **Pd(TFPC)-SMal** であったが、水中で最も高い一重項酸素発生能を示したのは、**AIOH(TFPC)-SGlc** であった。最も低い発生能を示したのは **AIOH(TFPC)-SMal** であり、**AIOH(TFPC)-SGlc** の半分程度であった。また、DMSO 中では、一重項酸素発生能に糖依存性が見られなかったが、水中では、Mg、Al、Ti いずれの場合にもグルコースを連結したほうが、マルトースを連結したよりも高い発生能を示した。

一般的に一重項酸素は、水中で極めて不安定であり、すぐに失活してしまう。失活のプロセスの中で、一重項酸素と水が反応してラジカル生成し、その後さらに反応が進むと、過酸化水素を生成することが知られている。過酸化水素は比較的寿命が長い活性酸素種であり、TFPC 骨格を酸化して分解してしまう。そのため、水中で **TFPC** 錯体の存在下で光照射を行うと、光照射に伴って錯体の分解が起こる。

そこで次に、水中で光を照射したときの錯体の安定性試験を行った。

【2.2.7 光照射下における安定性】

錯体の水溶液に対して酸素ガスを吹き込みながら光照射を行った結果を Figure 2-17 に示した。縦軸に錯体の吸光度の減少率(= 錯体の分解率)、横軸に光の照射時間をプロットした。

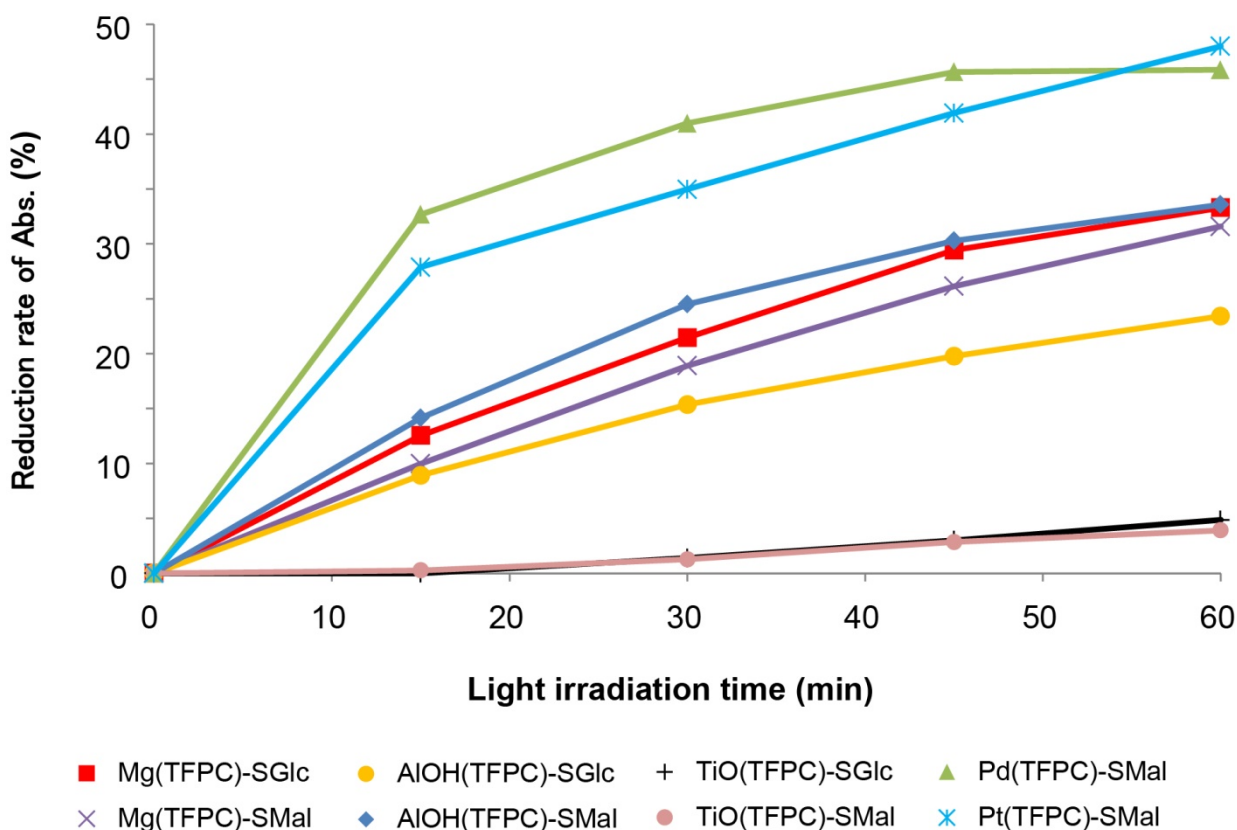
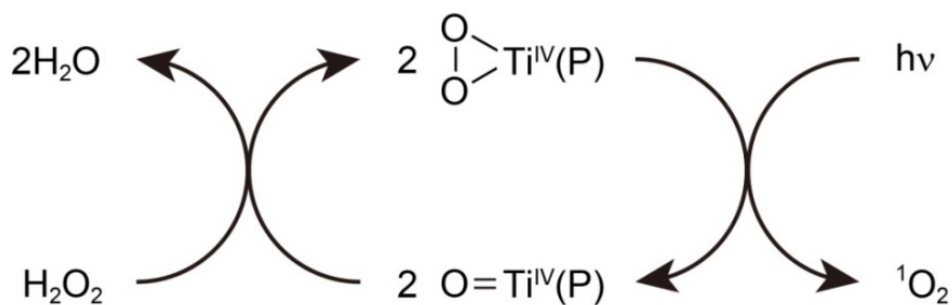


Figure 2-17. Stability test under light irradiation.

光照射によって最も分解したのは、**Pd(TFPC)-SMal**と**Pt(TFPC)-SMal**であり、光照射1時間のときの分解率は約50%であった。**Mg(TFPC)-SGlc**と**Mg(TFPC)-SMal**の分解率に差がなく、どちらも1時間で約30%分解した。**AIOH(TFPC)-SGlc**と**AIOH(TFPC)-SMal**とを比較すると、**AIOH(TFPC)-SGlc**のほうが10%程度分解が抑えられていることが明らかになった。**TiO(TFPC)-SGlc**と**TiO(TFPC)-SMal**はどちらも光照射による分解がほとんど起こらなかった。

過去に Ti ポルフィリン錯体と過酸化水素の反応が報告されている。⁷⁾ その反応では、Scheme 2-5 のように、ポルフィリン骨格の中心にある TiO と過酸化水素が反応することで、ペルオキシ Ti 錯体が生成し、そこに光照射すると一重項酸素を発生して元の TiO 錯体に戻る (Scheme 2-5)。この反応が、本実験の場合にも起こるために **TiO(TFPC)-SGIc** と **TiO(TFPC)-SMaI** が安定化しているのだと考えられる。

Scheme 2-5. Reaction of Ti – porphyrin complex with H₂O₂ ⁷⁾



【2.2.8 Reactive Red 23 の分解】

M(TFPC)-Sugar 存在下で、Reactive Red 23 の水溶液に光照射を行うと、Figure 2-18 に示したように Reactive Red 23 と M(TFPC)-Sugar の吸光度が減少する。Figure 2-19 に、光照射を 2 時間行った結果を示した。縦軸には光照射に伴う錯体の分解率、横軸に Reactive Red 23 の分解率を示した。また、各プロットは、光照射 15 分間ごとの測定結果である。

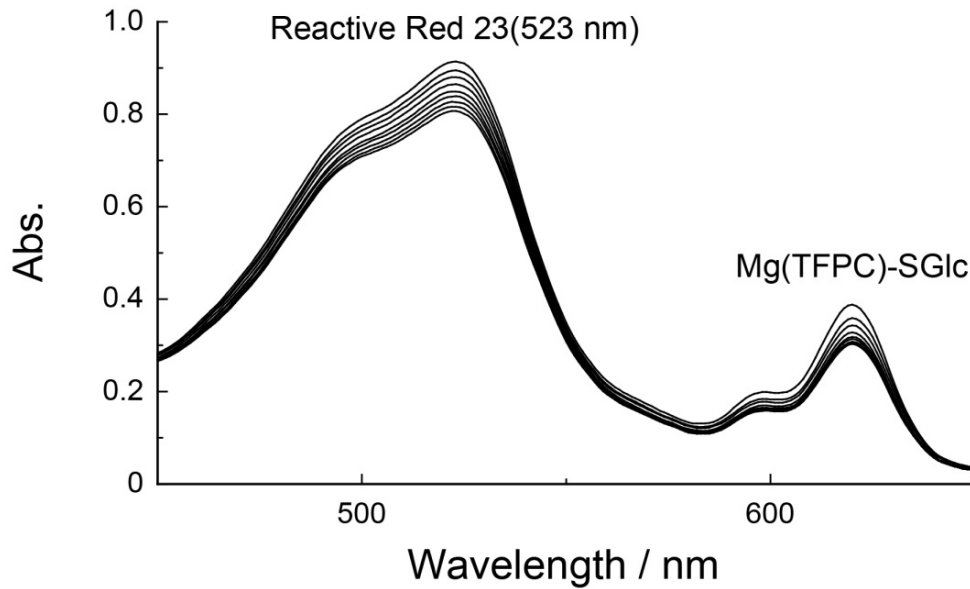


Figure 2-18. Decomposition of Reactive Red under light irradiation.

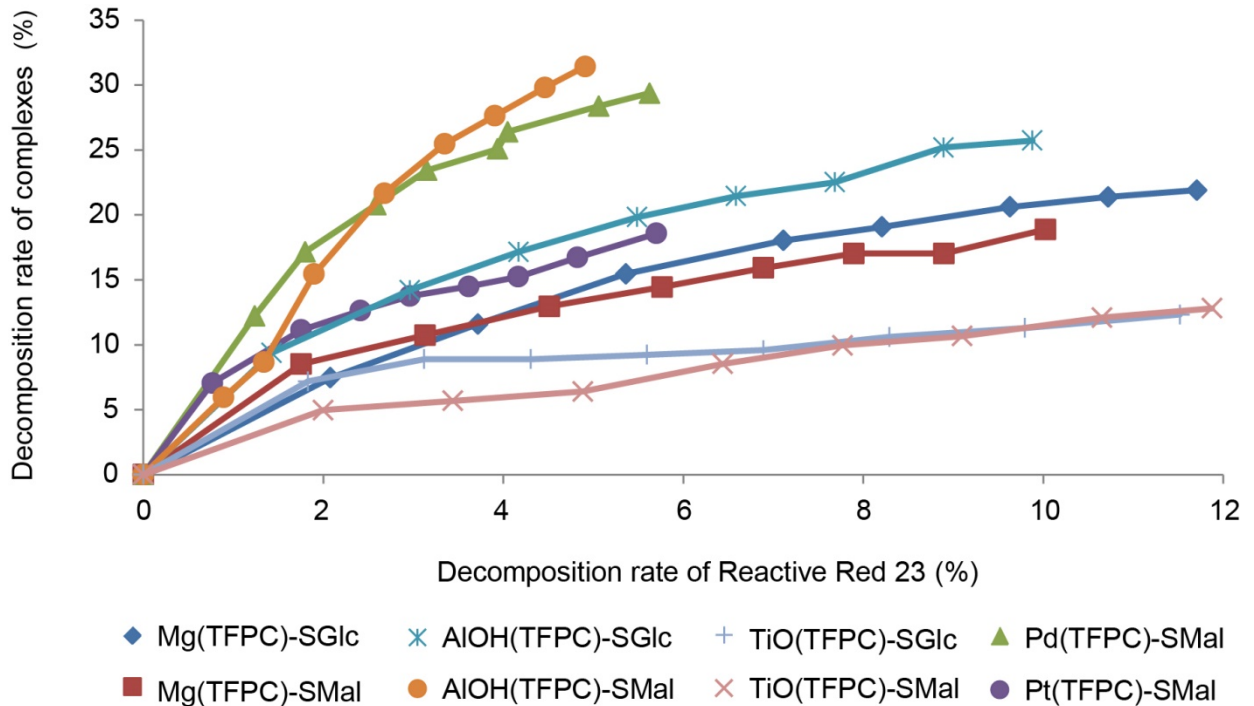


Figure 2-19. Decomposition of Reactive Red 23.

Figure 2-19において、より Reactive Red 23 を分解して、錯体の分解が起こらないものが、最も効率よく Reactive Red 23 を分解したことになる。つまり、**TiO(TFPC)-SGlc** と **TiO(TFPC)-SMal** が最も効率よく Reactive Red 23 を分解したことになる。**TiO(TFPC)-SGlc** と **TiO(TFPC)-SMal** は、水中における一重項酸素発生能はそれほど高くなかったが、光照射下で非常に安定だったため、Reactive Red 23 を効率よく分解できたのだと考えられる。

Mg(TFPC)-SGlc と **Mg(TFPC)-SMal** は、一重項酸素発生能と安定性にほとんど差がないが、Reactive Red 23 の分解は **Mg(TFPC)-SGlc** のほうが 2% 多く進行した。しかし、この差は、有意な差でなく誤差の範囲内だと考えている。**AIOH(TFPC)-SGlc** と **AIOH(TFPC)-SMal** の場合は、**AIOH(TFPC)-SGlc** のほうが一重項酸素発生能も安定性も高いため、より効率的に Reactive Red 23 を分解した。**Pd(TFPC)-SMal** と **Pd(TFPC)-SMal** は同程度の Reactive Red 23 を分解したが、錯体の分解率に大きな差が出た。錯体のみの場合には、どちらの安定性も大きな差はなかったが、Reactive Red 23 の存在下では、**Pt(TFPC)-SMal** のほうが安定であった。

Mg(TFPC)-SGlc と **Mg(TFPC)-SMal** というように、同じ金属種で比較する場合には、一重項酸素発生能と安定性から、Reactive Red 23 の分解効率がある程度説明できる。しかし、例えば、**Pd(TFPC)-SMal** と **Pd(TFPC)-SMal** 自身の分解率の差や、**Mg(TFPC)-SGlc** と **AIOH(TFPC)-SGlc** の安定性や Reactive Red 23 の分解効率の差は、説明できない。反応系が、均一系で錯体と Reactive Red 23 が同じ溶液中に存在していることから、錯体と Reactive Red 23 の間に相互作用があり、その大きさが金属ごとに違うのではないかと考えている。

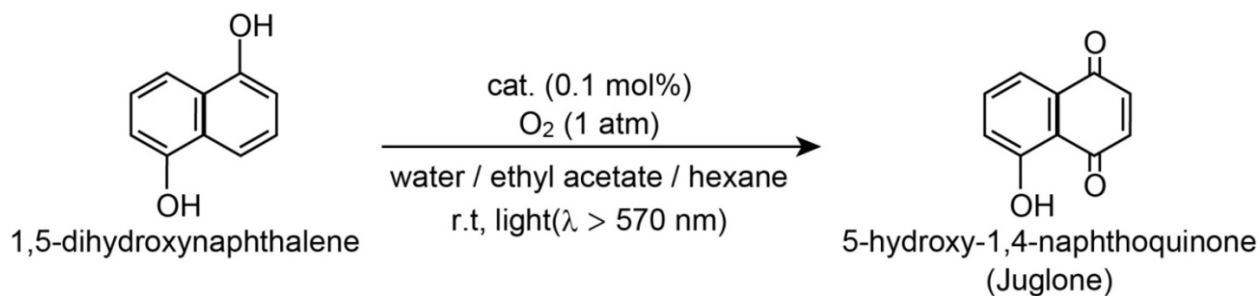
この実験の結果から、水溶液中で一重項酸素を用いた酸化反応を行うときには、単純に一重項酸素発生能が高い錯体が酸化反応の効率も高いというわけではなく、錯体自身の安定性や、基質と錯体の相互作用の有無や大きさを考慮する必要があることが明らかになった。

Reactive Red 23 は色素分子であり、過酸化水素では分解できない非常に安定な化合物である。そのため、Reactive Red 23 を水中で一重項酸素によって分解できたことから、**M(TFPC)-Sugar** は、水系で用いる光増感剤として期待できる。

【2.2.9 1,5-ナフトレンジオールの光酸素化】

水-酢酸エチル二相系で **M(TFPC)-Sugar** を触媒として用いた 1,5-ナフトレンジオールの光酸素化を行った。この反応では、生成物として、5-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン (ジュグロン) が生成した (Scheme 2-6)。反応系にヘキサンを加えたのは、錯体が有機層に抽出されるのを防ぐためである。

Scheme 2-6. Photooxygenation of 1,5-dihydroxynaphthalene



まず、反応時間 1 時間のときの結果を Table 2-6 に示した。

Table 2-6. Photooxygenation of 1,5-dihydroxynaphthalene

Catalyst	Time (h)	Yield (%)	TON
Mg(TFPC)-SGlc	1	39	390
AlOH(TFPC)-SGlc	1	28	280
TiO(TFPC)-SGlc	1	19	190
Mg(TFPC)-SMal	1	23	230
AlOH(TFPC)-SMal	1	24	240
TiO(TFPC)-SMal	1	22	220
Pd(TFPC)-SMal	1	19	190
Pt(TFPC)-SMal	1	21	210
Mg(TFPC)-SGlc+NaN₃	1	1	10

反応時間 1 時間のとき、**Mg(TFPC)-SGlc** を触媒として用いた場合に最も多くの 1,5-ナフトレンジオールをジュグロンへと変換した。そのときのジュグロンの収率は 39%であり、TON は 390 であった。

2 番目にジグロンの収率が高くなったのは **AIOH(TFPC)-SGlc** を用いた場合で、収率は 28%だった。

1,5-ナフタレンジオールの光酸素化は水-酢酸エチル二相系で行っているため、1,5-ナフタレンジオールと錯体の相互作用はほとんど無視できると考えられる。そのため、用いる錯体ごとのジグロンの収率は、一重項酸素発生能と光照射下における安定性で説明できると考えた。しかし、反応時間が 1 時間の場合には、**AIOH(TFPC)-SGlc** を触媒に用いた場合よりも、**Mg(TFPC)-SGlc** を用いた場合のほうがジグロンの収率が高くなった。**AIOH(TFPC)-SGlc** は、水中において **Mg(TFPC)-SGlc** よりも高い一重項酸素発生能をもち、光照射下で安定である。この結果から、1,5-ナフタレンジオールの光酸素化反応の効率、触媒の一重項酸素発生能と光照射下における安定性だけでは、説明できないと考えられる。また、一重項酸素発生能と安定性にほとんど差がない **Mg(TFPC)-SGlc** と **Mg(TFPC)-SMal** とを比較しても、収率に明らかな差が存在した。

その他の錯体を用いた場合のジグロンの収率はいずれの場合も 20%前後であった。

また、系内にアジ化ナトリウムを加えると、反応はほとんど進行しないため、反応は一重項酸素が発生することで進行していることを確認した。

反応時間 1 時間では、ジグロンの収率が高くなく、錯体ごとのジグロンの収率にも有意な差がなく、錯体ごとの反応性が議論できないため、次に反応時間を 3 時間に延ばして実験を行った。その結果を Table 2-7 に示した。

Table 2-7. Photooxygenation of 1,5-dihydroxynaphthalene

Catalyst	Time (h)	Yield (%)	TON
Mg(TFPC)-SGlc	3	60	600
AIOH(TFPC)-SGlc	3	77	770
TiO(TFPC)-SGlc	3	48	480
Mg(TFPC)-SMal	3	53	530
AIOH(TFPC)-SMal	3	58	580
TiO(TFPC)-SMal	3	43	430
Pd(TFPC)-SMal	3	33	330
Pt(TFPC)-SMal	3	34	340

反応時間 3 時間の場合には、**AIOH(TFPC)-SGIc** を触媒に用いると最も高い収率でジグロンを得た。そのとき、ジグロンの収率は 77% であり、TON は 770 であった。**AIOH(TFPC)-SMal** の場合は 58% であった。**AIOH(TFPC)-SGIc** を用いた場合のほうが収率が高くなったのは、**AIOH(TFPC)-SGIc** のほうが一重項酸素発生能が高く、光照射下で安定であるためと考えられる。

また、反応時間が 1 時間のときは **AIOH(TFPC)-SGIc** よりも **Mg(TFPC)-SGIc** を用いたほうが収率が高いが、反応時間 3 時間では逆転している。これも、**AIOH(TFPC)-SGIc** のほうが安定なため、反応時間が長いときには **Mg(TFPC)-SGIc** よりも **AIOH(TFPC)-SGIc** を用いたほうが収率が高くなったと考えられる。

TiO(TFPC)-SGIc と **TiO(TFPC)-SMal** の結果を比較すると、収率にそれほど大きな差はなかった。Ti 錯体の場合には一重項酸素発生能も安定性にもほとんど差がないためだと考えられる。他の金属種と比較すると、光照射下で安定であり、同等の一重項酸素発生能をもつ Ti 錯体用いたほうが、ジグロンの収率が他の金属種よりも高くなると考えられる。しかし、実際には Mg 錯体や Al 錯体のほうがジグロンの収率が高い。安定性の項目でも触れたように Ti 錯体は、光照射によって生成した過酸化水素と反応すると考えられる。この反応に Ti 錯体が消費されるために、ジグロンの生成が起こりにくいのではないかと考えている。

Pd(TFPC)-SMal と **Pt(TFPC)-SMal** は、ジグロンの収率はどちらも 30% 程度であった。これは、**Pd(TFPC)-SMal** と **Pt(TFPC)-SMal** が光照射下での安定性が低いため、錯体の分解が速く、一重項酸素の発生が起こりにくくなっているためと考えられる。

なお、反応時間 3 時間以降では、不純物のピークが ^1H NMR スペクトルにおいて観測されるため、3 時間以降は反応を行っていない。

次に、反応時間 3 時間のときに最もジグロンの収率が高くなった、**AIOH(TFPC)-SGIc** を用いて、触媒の再利用が可能であることを確かめた。その結果を Table 2-8 に示した。

Table 2-8. Catalyst recycling.

Number of times	Catalyst	Time (h)	Yield (%)	TON
1	AIOH(TFPC)-SGIc	3	79	790
2	AIOH(TFPC)-SGIc	3	74	740
3	AIOH(TFPC)-SGIc	3	61	610

実験の結果、反応を繰り返すと徐々にジユグロンの収率が低下する。これは、反応時間が延びるために、徐々に触媒の分解が進行することや、有機相側に錯体の水溶液が少し分散してしまい回収が不十分になっているためと考えている。

しかし、変換した 1,5-ナフタレンジオールを合算して TON に換算すると、2000 以上になる。これらの結果から、糖連結金属 TFPC は、水系で有機化合物を酸化する触媒として期待できる。また、Pd や Pt を含む錯体よりも軽金属錯体のほうが水系で酸素を活性化する光増感剤としての機能が優れていることが明らかになった。このことが本研究の大きな成果である。

【2.2.10 まとめ】

糖連結フッ素化クロリン誘導体を配位子とする軽金属錯体(**M(TFPC)-Sugar**, M = Mg, AlOH, TiO)の合成に成功した。**M(TFPC)-Sugar** は DMSO 中で高い一重項酸素発生能を示した。その発生能は、Zn や Pd、Pt などの重金属を含む錯体と同等であったことから、**M(TFPC)-Sugar** は酸素分子を一重項酸素へと活性化する触媒として期待できると考えられる。

M(TFPC)-Sugar は高い水溶性を示した。その水溶性は、これまでに我々が合成してきた、**H₂TFPC-SGlc** や、**H₂TFPC-SGlc** を配位子とする金属錯体と比較すると数百倍から数千倍であることが明らかになった。

M(TFPC)-Sugar の水中における一重項酸素発生能の評価を行った。その結果、水中における錯体ごとの一重項酸素発生能の大小関係は、DMSO 中における一重項酸素発生能の場合とは異なっていた。また、**M(TFPC)-Sugar** の水中における光安定性を試験した。その結果、**M(TFPC)-Sugar** は **Pd(TFPC)-SMal** や **Pt(TFPC)-SMal** よりも光照射下で安定であり、特に **TiO(TFPC)-SGlc** と **TiO(TFPC)-SMal** はほとんど分解しなかった。

M(TFPC)-Sugar を用いて、Reactive Red 23 の一重項酸素による分解と、1,5-ナフタレンジオールの光酸素化を行った。その結果 Reactive Red 23 は、**M(TFPC)-Sugar** 存在下で、光照射を行うと、一重項酸素によって分解することが明らかになった。化合物ごとの Reactive Red 23 の分解効率を比較すると、**TiO(TFPC)-SGlc** と **TiO(TFPC)-SMal** が最も効率よく Reactive Red 23 を分解した。Reactive Red 23 の分解効率は、錯体の一重項酸素発生能と安定性だけでは説明できず、錯体と Reactive Red 23 の相互作用が関係していると考えられる。

1,5-ナフタレンジオールの光酸素化を行った結果、**AlOH(TFPC)-SGlc** を用いて反応を行った場合に最も多くの 1,5-ナフタレンジオールをジユグロンへと変換した。1,5-ナフタレンジオールの光酸素化の錯体ごとの効率は、一重項酸素発生能と安定性からある程度説明がつくと考えている。しかし、それだけでは説明できない結果があるため、実際には、より複雑な反応が起こっていると考えている。

しかし、**AIOH(TFPC)-SGlc** を用いて、繰り返し 1,5-ナフタレンジオール の光酸素化を行うことができ、そのときの TON が 2000 以上であったことから、**M(TFPC)-Sugar** は水系で有機化合物を酸化する反応に利用する光増感剤として期待できる。

第二章では、水溶性の **M(TFPC)-Sugar** を用いて、水系で酸化反応を行い、その結果を議論した。**M(TFPC)-Sugar** を用いた水系における反応は非常に複雑であり、錯体自体の分解や基質との相互作用を考える必要があり、一重項酸素が高いことが反応への活性が高いことにはならないことを明らかにした。

【2.3 参考文献】

- 1) K. Moriwaki, T. Sawada, M. Akiyama, A. Ikeda, J. Kikuchi, T. Matsumura, S. Yano, H. Kataoka, M. Inoue and H. Akashi, "Synthesis and photophysical properties of S-mannosylated chlorins and its effect on photocytotoxicity in HeLa cells", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **2018**, in press.
- 2) C. S. Hudson and J. K. Dale, "THE ISOMERIC PENTACETATES OF MANNOSE", *J. Am. Chem. Soc.*, **1915**, 37 (5), 1280 – 1282.
- 3) J. Defaye, H. Driguez, E. Ohleyer, C. Orgeret and C. Viet, "Stereoselective syntheses of 1,2-*trans*-related 1-thioglycoses", *Carbohydrate Research*, **1984**, 130 (15), 317 – 321.
- 4) K. Matsuo, H. Nakagawa, Y. Adachi, E. Kameda, K. Aizawa, H. Tsumoto, T. Suzuki, N. Miyata, "Photoinduced Upregulation of Calcitonin Gene-Related Peptide in A549 Cells through HNO Release from a Hydrophilic Photocontrollable HNO Donor", *Chem. Pharm. Bull.*, **2012**, 60, 8, 1055-1062.
- 5) E. Gandin, Y. Lion, A. V. Vorst, "QUANTUM YIELD OF SINGLET OXYGEN PRODUCTION BY XANTHEME DERIVATIVES", *Photochemistry and Photobiology*, **1983**, 37, 3, 271-278
- 6) 森脇和弘、学位論文(岡山理科大学)、「光機能性フッ素化クロリン誘導体とその金属錯体の研究」、**2014**.
- 7) A. L. Sobolewski and W. Domcke, "Photoinduced water splitting with oxotitanium porphyrin: a computational study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 12807 – 12817.

第 3 章

フッ素化クロリン誘導体を配位子とする 鉄(III)錯体の合成と性質

【はじめに】

第1章、第2章で述べたように、 H_2TFPC を配位子とするいくつかの金属錯体は一重項酸素発生能を示す。しかし、中心金属として、例えば、Co、Ni、Cu(II)、Ag(II)などを用いた錯体は一重項酸素発生能を示さない。¹⁾ これは、これらの金属錯体が光によって励起した後、金属イオンとの相互作用による無輻射失活を起こし、基底状態へと遷移するためと考えられている。²⁾ そのため、これらのTFPC錯体は酸素分子を一重項酸素へと変換する光増感剤としての応用ができない。しかし、これらの金属種を含むポルフィリン錯体を用いた酸化触媒の応用的研究は数多く報告されている。例えば、Coポルフィリン錯体を用いたオレフィンへの還元的酸素付加反応がある。³⁾ この反応では、酸素分子を酸化剤として用いて、オレフィンを対応するケトンやペルオキシドへと変換する。以前我々は、この反応を参考に[Co(TFPC)] (= Co(TFPC))を用いたスチレンの還元的酸素付加反応を行った。¹⁾ 先行研究ではCoポルフィリン錯体の溶解性が乏しく、ジクロロメタン中で反応が行われていたが、Co(TFPC)を用いた場合、より環境負荷の低いメタノールやアセトニトリル中で反応を行えた。また、[Co(TFPC-SMal)] (= Co(TFPC)-SMal)を合成することで、pHを12に調製することが必要であるが、水系で同様の反応が行えた。

本章では、Co(TFPC)の触媒反応を参考にし、新しく H_2TFPC を配位子とするFe錯体[FeCl(TFPC)] (= FeCl(TFPC))を合成した(Figure 3-1)。そして、FeCl(TFPC)を用いたスチレンの酸化反応を検討した(Scheme 3-1)。

本研究のタイトルにあるように、本研究は軽金属を研究対象として扱ってきた。Feは軽金属ではないが、一般的に広く利用されていることや、生体内にも多く存在して酸素を活性化していること、毒性が低いことを考えると、他の重金属の中では軽金属に近い位置づけであると考えて本研究内に加える対象とした。

これまで、環境負荷の低い酸化反応の実現を目指し、水溶性の錯体を合成し、触媒を水溶液中で用いることを前提に研究を行ってきた。しかし、糖を連結して水溶性にするアプローチでは、どうしても錯体の収率が低下する。また、均一系内で触媒反応を行うと、錯体の自己酸化反応によって触媒活性の低下を引き起こす。そこで、本研究ではFeCl(TFPC)をシリカゲルに担持して水中に懸濁させて触媒反応に用いる不均一な触媒反応を検討した(Figure 3-1)。シリカゲルに担持することで、水溶性でなくても水中で反応が行え、また、錯体同士の接触が減ることで自己酸化反応が抑えられる。⁴⁾ また、この方法であれば、合成のステップも少なく済むため、原料である H_2TFPP から考えても、2ステップでの非常に高収率での合成が行える。

さらに、Uozumiらの報告によると、水と混ざらない基質を水中に懸濁させて触媒反応を行うと、基質が自ら系内の疎水性物質に近づくことで、部分的に濃縮が起こり、活性な反応場が形成される。⁵⁾

これらの考えや研究結果を背景として本章の研究を行った。

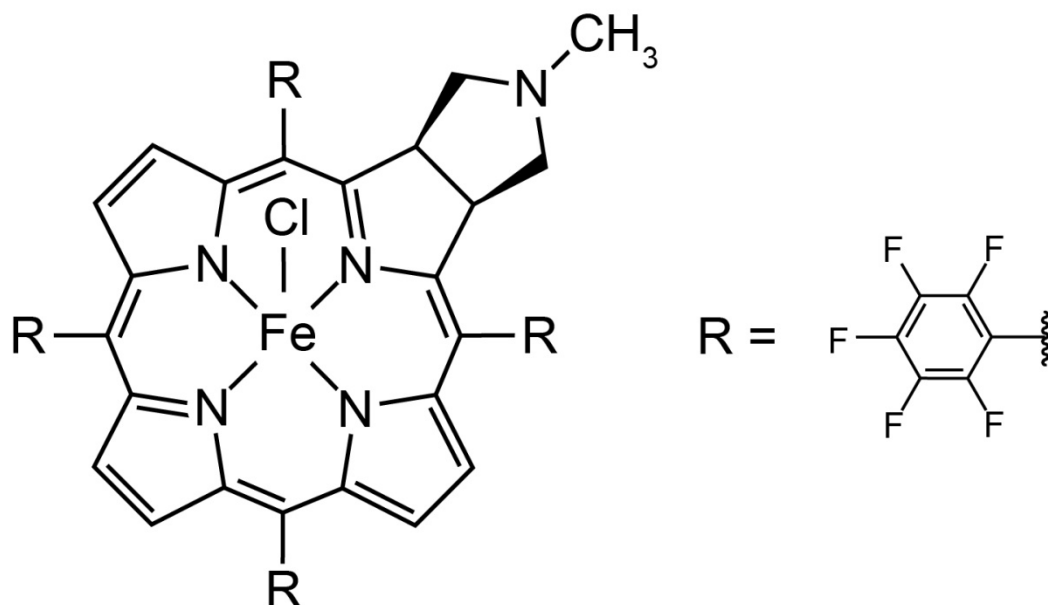
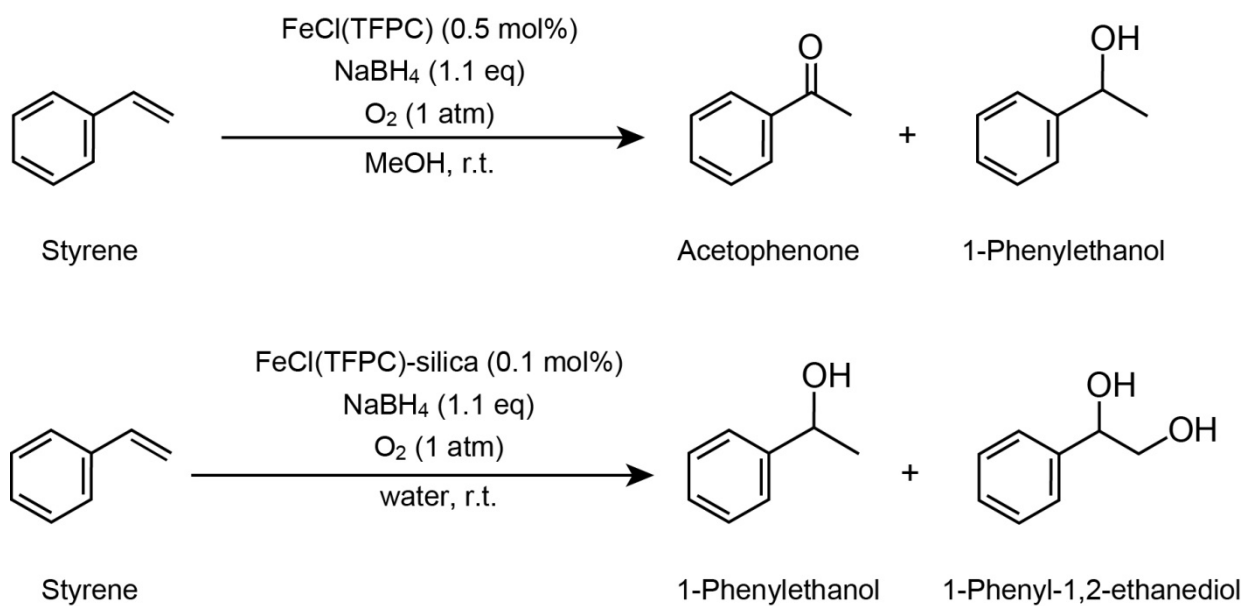


Figure 3-1. **FeCl(TFPC)**

Scheme 3-1. Oxidation of styrene



【3.1 実験】

【3.1.1 試薬】

特に記述がない溶媒に関しては、試薬 1 級(ナカライテスク製)を用いた。

・合成に使用した試薬

塩化第一鉄(四水和物) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ >99%)は Aldrich 製を用いた。シリカゲル 60(粒形: 230 - 400 mesh)は MERCK 製を用いた。

・質量分析に使用した試薬

ポリエチレングリコール (polyethylene glycol; PEG)はナカライテスク製を用いた。ゲンチジン酸(2,5-dihydroxybenzoic acid; DHB, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, 98%)は東京化成工業製を用いた。

・触媒反応に使用した試薬

スチレン(C_8H_8 , 99%(GR))はナカライテスク製を用いた。触媒の担持に用いたシリカゲル 60(粒形: 63 - 200 mesh)は MERCK 製を用いた。NMR 測定用の重溶媒(CDCl_3)は euriso-top 製を用いた。水素化ホウ素ナトリウムは、市販品を用いた。

【3.1.2 測定】

OX 線結晶構造解析

FeCl(TFPC)の結晶を溶液から取り出した後、素早く Fomblin で保護し、Micro Mesh(25 ミクロン, 0.3 mm ϕ , HAMPTON RESEARCH 社製)に固定した。測定は Rigaku 社製、CCD 単結晶自動 X 線構造解析装置 Saturn 724 を用いて行った。測定中は吹付低温装置を用いて、結晶を -180.0 $^{\circ}\text{C}$ に保った。吸収補正は ABSCOR を用いて行った。構造解析は直接法 (SHELIX97)を用いて初期構造を決定した後、Full matrix 最小二乗法と D 合成を繰り返し、原子位置を決定した。水素原子は、幾何学的計算(C-H 0.95 Å)によりその位置を決定した後、riding model(水素原子が結合している炭素原子に対して、 $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$)を用いて原子位置の最適化を行った。最終的に行った D 合成の結果から、化学的意味のあるピークは発見されなかった。すべての計算は Program package Crystal Structure 4.0.2 を用いて行った。

OMALDI –TOF MS

MALDI –TOF MS は、Bruker Daltonics 製 autoflex speed TOF/TOF を用いて測定を行った。ターゲットプレートは、MTP384 target plate ground steel BC を用いた。マトリックスにはゲンチジン酸(DHB)、カチオン化剤にはトリフルオロ酢酸ナトリウムを用いた。キャリブレーションにはポリエチレングリコールを用いた。

○紫外可視吸収スペクトル

紫外可視吸収スペクトルの測定は HITACHI 製 U-2000 型分光光度計を用いて行った。**FeCl(TFPC)**をいくつかの溶媒に溶解し、340~700 nm のスペクトルを測定した。

○触媒活性

・MeOH 中におけるスチレンの還元的酸素付加反応

20 ml 容サンプル管に、スチレン(1 mmol)と触媒量の **FeCl(TFPC)**を入れ、そこに MeOH(5 ml)を加えた。1 分間、酸素ガスを通じた後、水素化ホウ素ナトリウムの MeOH 溶液(1 mmol/2.5 ml)を約 0.5 ml 加えた。バルーンを用いて酸素雰囲気下を保ち、1 時間ごとに、水素化ホウ素ナトリウムの溶液を 0.5 ml ずつ加えて攪拌した。

反応開始から、1 時間、5 時間後の ¹H NMR スペクトルを測定し、ケミカルシフトと積分強度比から、生成物の種類と収率を算出した。

・シリカゲル担持 **FeCl(TFPC)**の作製

シリカゲル担持 **FeCl(TFPC)**は、文献に書かれた担持方法を参考にして作成した。⁶⁾

FeCl(TFPC) (6 μmol)をジエチルエーテル(30 ml)に溶解した(200 μM)。この溶液をフラスコに入れ、そこにクロマトグラフィー用のシリカゲル(シリカゲル 60 63 – 200 mesh)を 1 g 加え、懸濁した。ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下で乾固した。得られた粉末を純水で洗浄し、減圧下で乾燥した(6 μmol / 1 g silica gel)。

・シリカゲル担持 **FeCl(TFPC)**を用いた不均一系における触媒反応

20 ml 容サンプル管に、**FeCl(TFPC)**担持シリカゲル(6 μmol / 1 g)100 mg を入れ、純水 5 ml を加えた。そこにスチレン(1 mmol)を加えた。1 分間、酸素ガスを通じた後、スチレンの還元剤として働く水素化ホウ素ナトリウムの水溶液(1 mmol/2.5 ml)を約 0.5 ml 加えた。バルーンを用いて酸素雰囲気下を保ちながら、1 時間ごとに水素化ホウ素ナトリウムの溶液を 0.5 ml ずつ加えて 5 時間攪拌した。

反応開始から 5 時間後、シリカゲルをろ過によって取り除き、反応溶液に重クロロホルム(1 ml)を加えた。激しく攪拌して、有機物を抽出した後、クロロホルム層を取り、硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過により取り除き、¹H NMR スペクトルを測定した。スペクトルのケミカルシフトと積分強度比から、生成物の種類と収率を算出した。

【3.1.3 合成】

chloro-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-c hlorinato)iron(III) [**FeCl(TFPC)**] (= **FeCl(TFPC)**)

H₂TFPC (507.0 mg, 0.49 mmol)と **FeCl₂·4H₂O**(517.5 mg, 2.6 mmol)に酢酸(30 ml)と酢

酸ナトリウムを加え、1時間還流した。放冷後、反応溶液にクロロホルム(50 ml)を加えて、3度水洗した。有機相を回収、硫酸ナトリウムで脱水し、ろ過した。ろ液を減圧乾固し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル 60 230 ~ 400 mesh クロロホルム / メタノール / 酢酸 = 18 / 1 / 1)で展開した。最も濃い緑色の層を回収し、減圧下で乾固、黒緑色粉末を得た。この粉末を少量のアセトンに溶解し、そこに純水を加えて析出した粉末をろ過によって回収し、減圧乾燥した。Yield: 523.9 mg (95%) Anal. Calcd for $[\text{FeCl}(\text{TFPC})]$ ($\text{C}_{47}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{F}_{20}\text{FeCl}$): C, 50.45; H, 1.17; N, 6.26 Found: C, 50.48; H, 1.78; N, 6.81%. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{F}_{20}\text{Fe}$ ($[\text{M} - \text{Cl} - \text{H}]^+$) 1084.03, Found 1083.98.

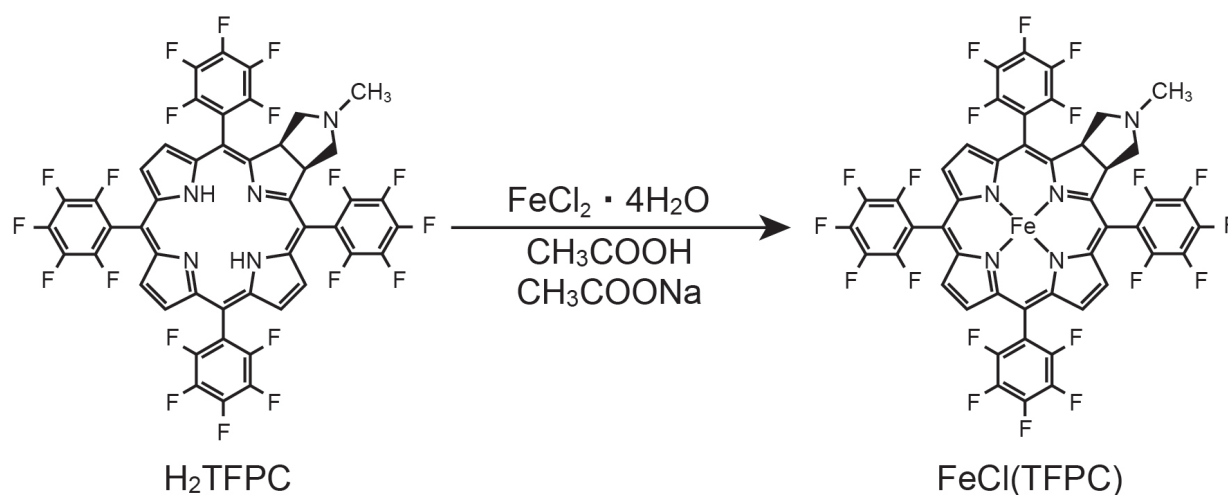
【3.2 結果と考察】

【3.2.1 合成】

$[\text{FeCl}(\text{TFPC})]$ は、 H_2TFPC と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を酢酸ナトリウム共存下、酢酸中で1時間還流することで合成した(Scheme 3-2)。カラムクロマトグラフィーで精製を行う際、多くの層に分離する。いずれの層の成分に対してMALDI-TOF質量分析を行っても、主成分である $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ と同様のピークが得られる。このことと、後述のソルバトクロミズムの結果から、カラムクロマトグラフィーの展開中に溶媒分子と配位子交換反応が生じていると考えている。そのため、回収の際に他の層が混入した場合、再度カラムクロマトグラフィーよりも、再結晶法による生成の方が効率が良い。

しかし、 $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ は、一般的な有機溶媒に対する溶解性が非常に高い。他の金属TFPC錯体と違い、ヘキサンやジエチルエーテルにもよく溶ける。そのため、再結晶にはアセトン / 水を用いた。

Scheme 3-2. Preparation of $\text{FeCl}(\text{TFPC})$



また、合成に使った塩化鉄は二価であるが、反応後、鉄は酸化され三価になっている。この反応は空気中で行っているため、空気中の酸素によって酸化していると考えられる。

【3.2.2 X線構造解析】

$\text{FeCl}(\text{TFPC}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$

$\text{FeCl}(\text{TFPC})$ の ORTEP 図を Figure 3-2 に、結晶学的データおよび構造精密化のパラメータを Table 3-1 に示した。

$\text{FeCl}(\text{TFPC})$ をクロロホルムに溶解し、貧溶媒にヘキサンを用いた、気液拡散法で約2週間静置すると、 $\text{FeCl}(\text{TFPC}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ の緑色立方体型結晶が得られた。前述の通り、 $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ は有機溶媒に対する溶解性が極めて高い。しかし、ヘキサンへの溶解性は、他の溶媒への溶解性と比較すると、わずかに低いため、この方法で結晶化が可能である。

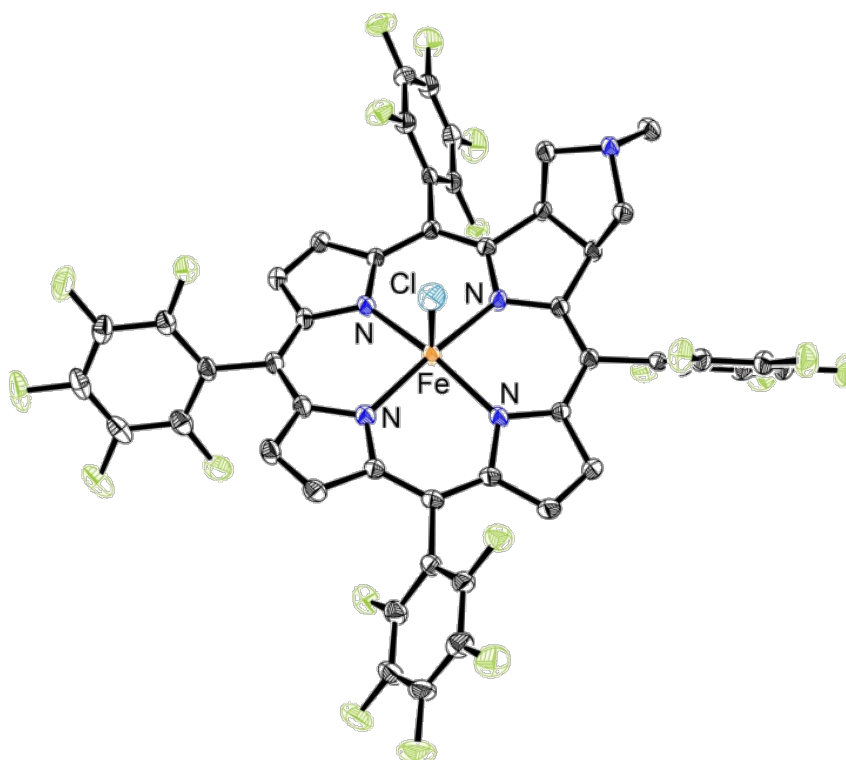


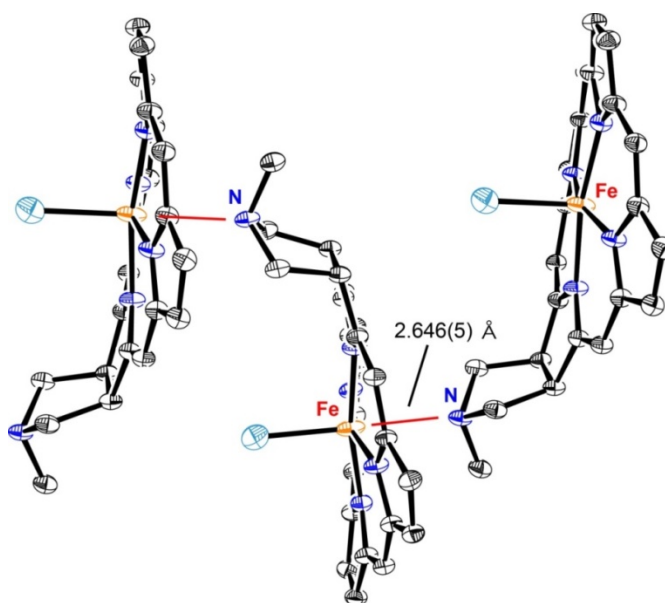
Figure 3-2. ORTEP drawing of $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ at the 50% ellipsoid level.

Table 3-1. Crystallographic data for **FeCl(TFPC)·C₆H₁₄**

compound	FeCl(TFPC)·C₆H₁₄
empirical formula	C ₅₃ H ₂₉ F ₂₀ N ₅ FeCl
formula weight	1207.11
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pnma</i> (#62)
<i>a</i> (Å)	10.387(3)
<i>b</i> (Å)	16.066(5)
<i>c</i> (Å)	27.634(8)
<i>V</i> (Å ³)	4611(3)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	93
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	0.0705
<i>R</i> ; <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0718, 0.1716

Fe 原子は **H₂TFPC** の骨格の中心に挿入されており、軸配位子として、塩化物イオンが配位していた。クロリン環の 4 つの窒素原子が作る平面から、塩化物イオンが配位している方向へ約 0.45 Å 突き出していた。ポルフィリン環を平面とみなすと、Fe 原子は、ほとんど平面上に存在することになる。これは、**FeCl(TFPC)** のクロリン環が大きく歪んでいるためである。

また、塩化物イオンが配位しているのと逆側から、もう一分子の **FeCl(TFPC)** のピロリジン環の N 原子が配位していた。そのため、結晶構造中で、**FeCl(TFPC)** は、クロリン環が積層したような一次元のジグザグ構造をとっていた(Figure 3-3)。

Figure 3-3. Crystal Structure of **FeCl(TFPC)**.

【3.2.3 紫外可視吸収スペクトル】

FeCl(TFPC)をいくつかの溶媒に溶解したときの吸収スペクトルを Figure 3-4 示した。その結果 **FeCl(TFPC)**の紫外可視吸収スペクトルは溶媒依存性を示すこと明らかになった。特に、THF に溶解した場合に大きくスペクトルが変化する。そのとき、溶液の色も THF 中では Figure 3-5 のように鮮やかな青色を、そのほかの溶媒では Figure 3-6 のような緑色を呈する。

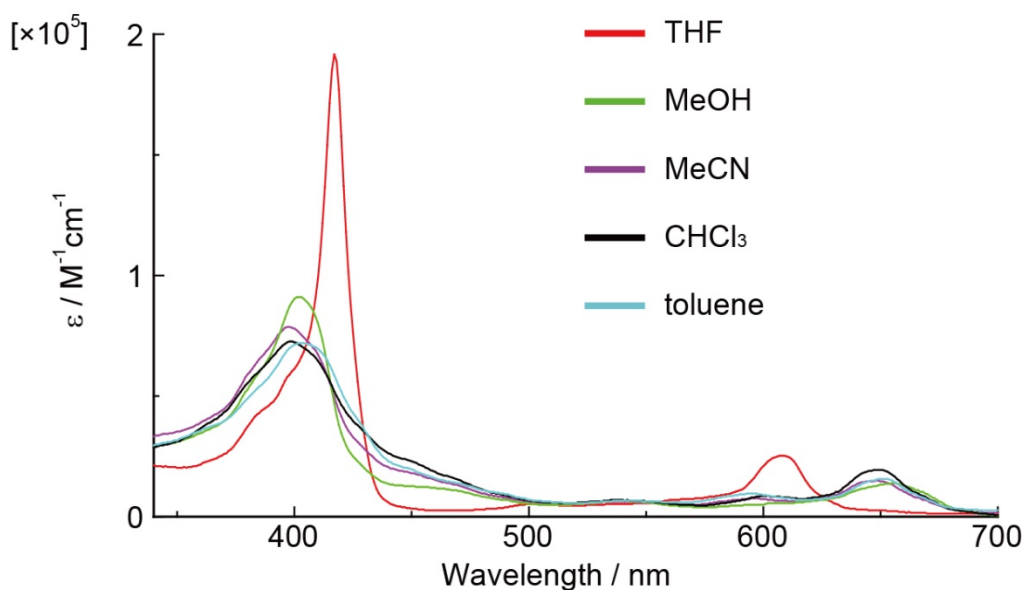


Figure 3-4. Solvent dependence of electronic spectra.



Figure 3-5. **FeCl(TFPC)** in THF



Figure 3-6. **FeCl(TFPC)** in CHCl_3

また、**FeCl(TFPC)**の THF 溶液を乾固して得られる固体は、Figure 3-7 のような緑色である。このことから、THF 中では、**FeCl(TFPC)**に対して THF が配位しており、乾固した後の固体状態では、THF が解離していると考えられる。



Figure 3-7. A green solid obtained by evaporation of THF solvent

次に、**FeCl(TFPC)**の THF 溶液のスペクトル(Figure 3-8)と、THF / クロロホルムの混合溶媒中におけるスペクトル(Figure 3-9)を比較した。

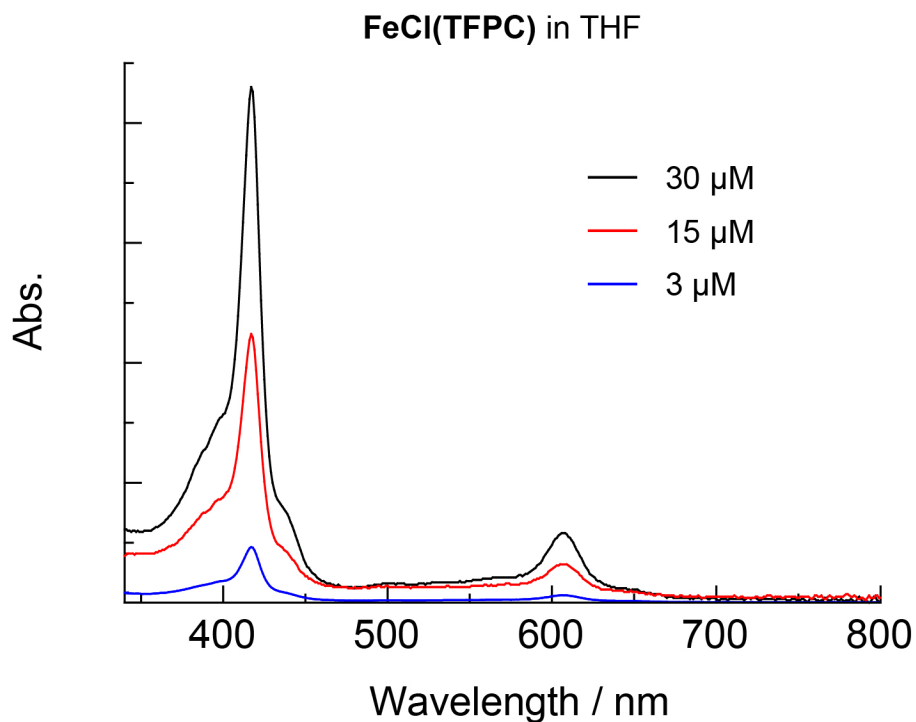


Figure 3-8. Electronic spectra of **FeCl(TFPC)** in THF.

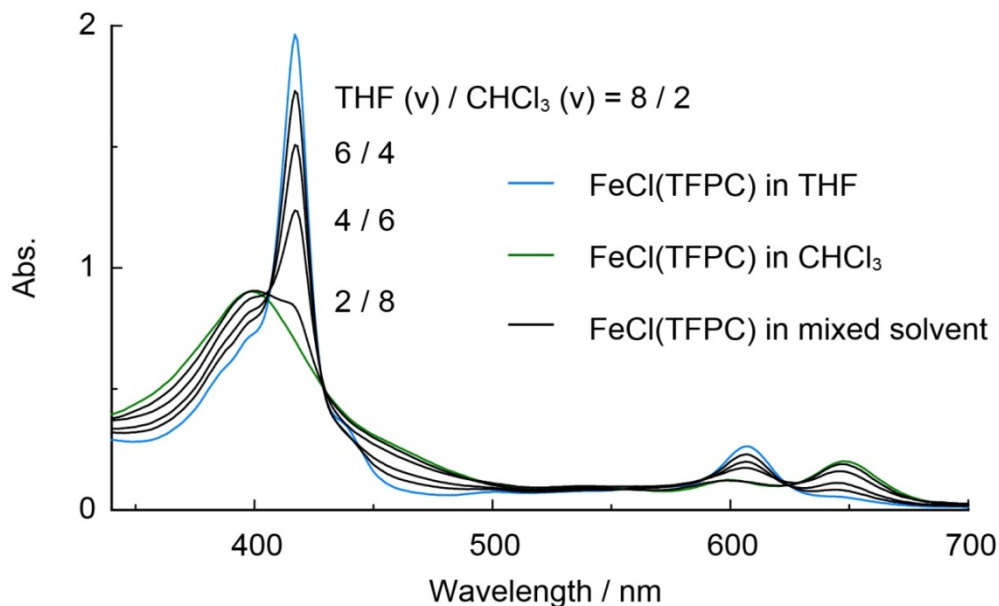


Figure 3-9. Electronic spectra of **FeCl(TFPC)** in mixed solvents.

THF 溶液中において、**FeCl(TFPC)**の濃度と吸光度の関係がランベルト-ベールの法則に従ったことから、THF 溶液中における、**FeCl(TFPC)**の吸収スペクトルには濃度依存性がないことが明らかになった。また、THF / クロロホルムの混合溶媒中におけるスペクトルにおいて、溶媒中のクロロホルムの割合が増加するにつれて **FeCl(TFPC)**のクロロホルム中におけるスペクトル(Figure 3-4)に近くなった。これらの結果から、THF 溶液中において**FeCl(TFPC)**にTHFが配位しており、そのことがソルバトクロミズムの原因であることが明らかになった。スペクトルが変化する際、溶媒に溶かしてからスペクトルの変化が完結するまでに 30 分程度かかることから、THF の配位速度が遅いことがわかる。

次に、**FeCl(TFPC)**のクロロホルム溶液に、酸素ガスを通じたところ、Figure 3-10 のように変化する。

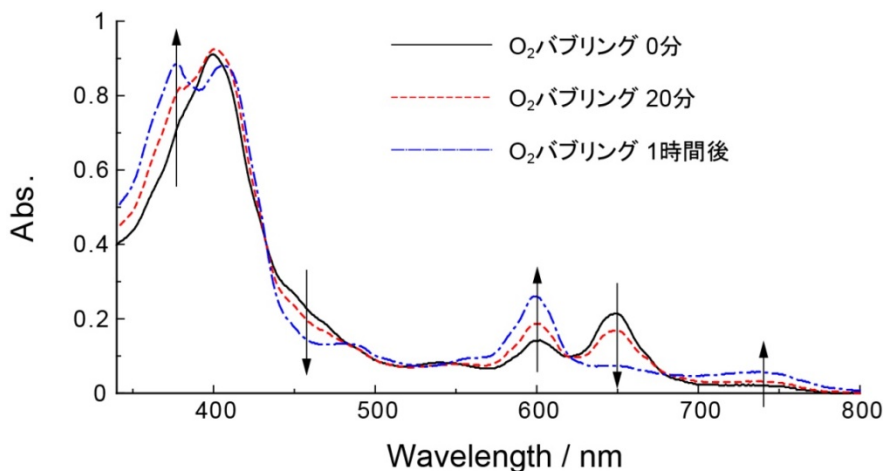


Figure 3-10. Electronic spectra of **FeCl(TFPC)** in CHCl_3 .

このスペクトルの変化について、過去に報告されている $\text{FeCl}(\text{TFPP})$ ⁷⁾ と、 $\text{FeCl}(\text{TFPP})$ が酸素によって架橋した錯体 $[(\text{TFPP})\text{Fe}]_2\text{O}$ ⁷⁾ のスペクトル (Figure 3-11) との比較を行った。

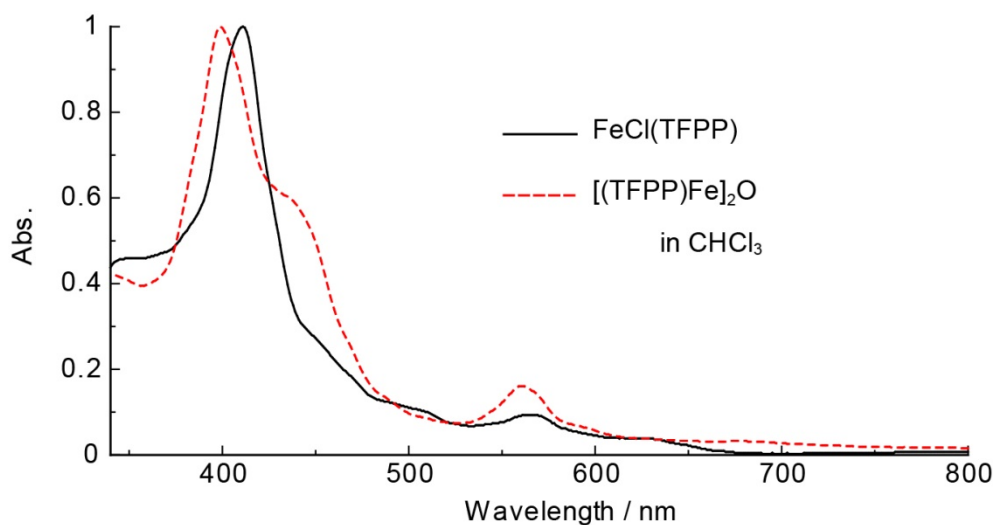


Figure 3-11. Electronic spectra of $\text{FeCl}(\text{TFPP})$ and $[(\text{TFPP})\text{Fe}]_2\text{O}$.

その結果、ソーレー帯の吸収極大波長がブルーシフトすることや、700 nm ~ 750 nm の長波長側に吸収をもつことなど、酸素ガスでバブリングする前後のスペクトルの違いが、 $\text{FeCl}(\text{TFPP})$ と、 $[(\text{TFPP})\text{Fe}]_2\text{O}$ のスペクトルの違いに似ている。このことから、 $\text{FeCl}(\text{TFPP})$ と酸素が反応して、 $[(\text{TFPP})\text{Fe}]_2\text{O}$ が生成したと考えられる。

また、THF 中で酸素ガスを通じても、Figure 3-12 のように、スペクトルが変化しなかった。このことから、THF 溶液中では THF が軸配位子として結合しており、そのため酸素による架橋を形成しないと考えられる。

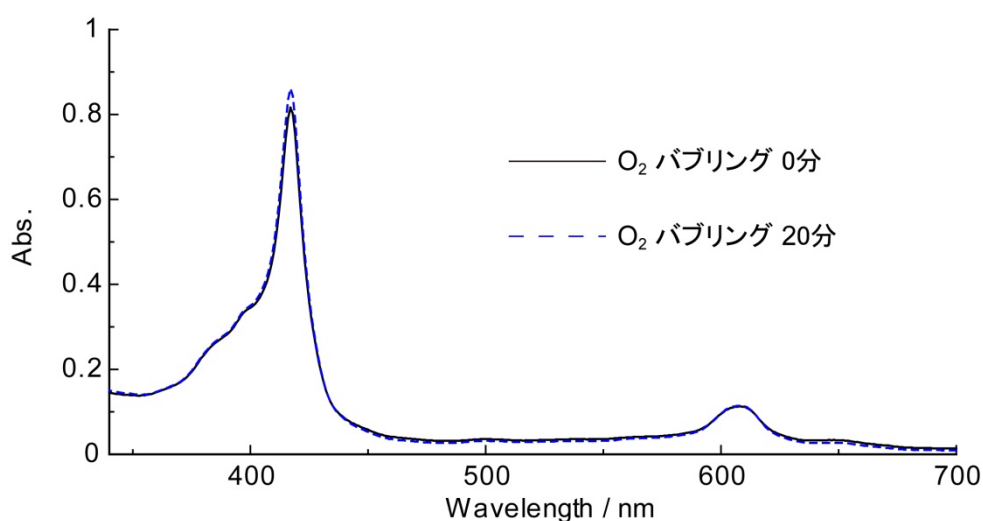


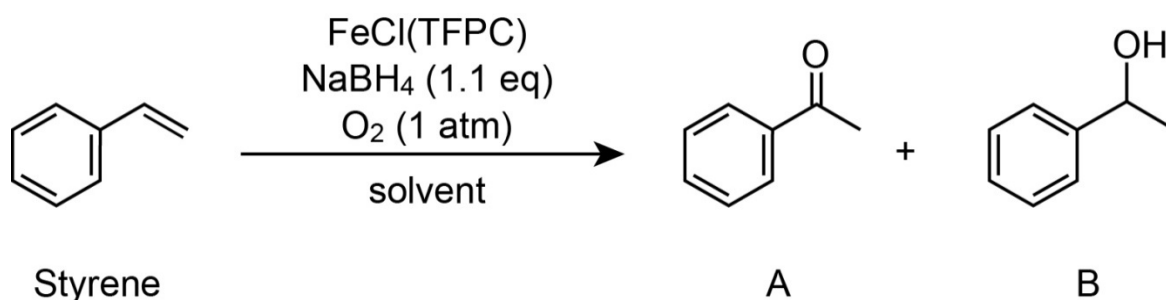
Figure 3-12. Electronic spectra of $\text{FeCl}(\text{TFPP})$ in THF.

【3.2.4 スチレンに対する還元的酸素付加反応】

①均一系で行った触媒反応

FeCl(TFPC)を触媒として、MeOH 中においてスチレンの還元的酸素付加反応を行うと、生成物として、アセトフェノン(A)と 1-フェニルエタノール(B)を得た。(Scheme 3-3)

Scheme 3-3. Oxidation of styrene



1-フェニルエタノールは触媒反応によって生成したアセトフェノンが、系内の水素化ホウ素ナトリウムによって還元されることで生成する。そのため、この反応の TON は、アセトフェノンと 1-フェニルエタノールの収率の合計値から算出した。

まず、触媒量 0.5 mol%における触媒活性の評価を行った。(Table 3-2)

Table 3-2. Oxidation of styrene

Entry	Solvent	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)			TON
				A	B	Total	
1	MeOH	r.t.	1	35	7	42	84
2	MeOH	r.t.	5	33	67	100	200
3	MeOH	-20	1	34	6	40	80
4	MeOH	-20	5	36	64	100	200

MeOH 中、室温、反応時間5時間の条件において、すべてのスチレンを変換した(Entry 2)。反応温度を-20°Cまで下げても、変換率に違いが見られなかった。このことから、アセトフェノンの生成と還元反応は速く、系内の水素化ホウ素ナトリウムが消費されるまで反応が進行していると考えられる。

そこで次に、触媒量を 0.25 mol%に下げた反応を行った(Table 3-3)。

Table 3-3. Oxidation of styrene

Entry	Solvent	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)			TON
				A	B	Total	
5	MeOH	r.t.	1	40	10	50	200
6	MeOH	r.t.	5	18	76	94	376

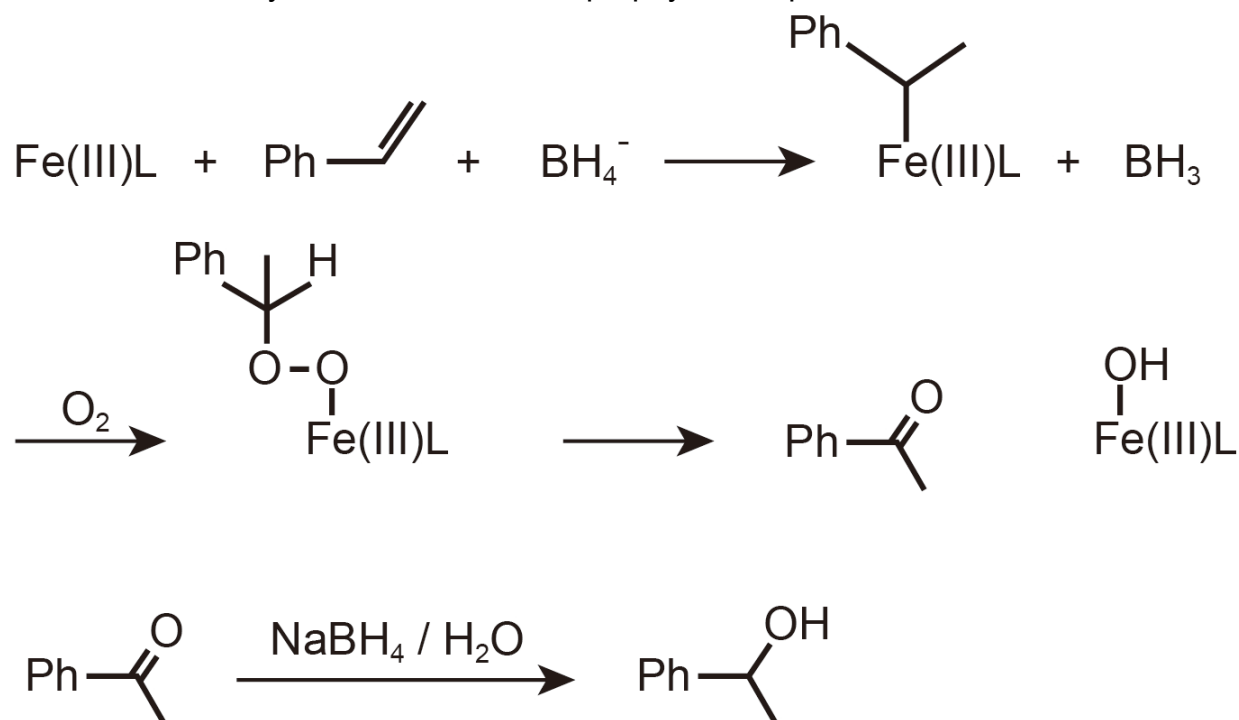
触媒量を少なくして反応を行った場合、反応時間 5 時間でも、すべてのスチレンを変換することはできなかった。これは、反応後、触媒が分解しているためである。反応後、反応溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定しても、**FeCl(TFPC)**のスペクトルは確認できなかった。

生成物と変換率に注目すると、反応時間 1 時間のときには、触媒量 0.5 mol%のときとほとんど差が見られなかった。しかし、反応時間 5 時間において、触媒量 0.5 mol%のときよりも多くの 1-フェニルエタノールが生成した。このことから、触媒量が少ない場合には、より多くの水素化ホウ素ナトリウムが系内に存在しており、アセトフェノンが還元を受けやすいと考えられる。つまり、スチレンの酸化反応とは別に、水素化ホウ素ナトリウムを消費する反応が起こっていると考えられる。

この反応を行う上で参考にした Kano らの実験⁸⁾では、触媒量 0.5 mol%の鉄ポルフィリン錯体を用いて、スチレンを 100 %、1-フェニルエタノールへと変換している(TON = 200)。この結果を見ると、本実験の Entry 6 において、Kano らの結果よりも高い触媒活性を示したことになる。そのため、**FeCl(TFPC)**は酸素分子を活性化してスチレンをアセトフェノンへと酸化する良い触媒であると考えている。

この反応の正確な反応機構については、本論文では言及しないが、Kano らが報告している反応機構(Scheme 3-4)に従っていると考えている。まず、スチレンが水素化ホウ素ナトリウムによって還元され、その後、鉄に配位して Fe – C 結合が形成する。その後、酸素分子が Fe – C 間に挿入されてペルオキシ錯体が生成する。その後、O – O 結合が切れて、アセトフェンが生成する。最終的に、アセトフェンが還元されて 1-フェニルエタノールが生成する。

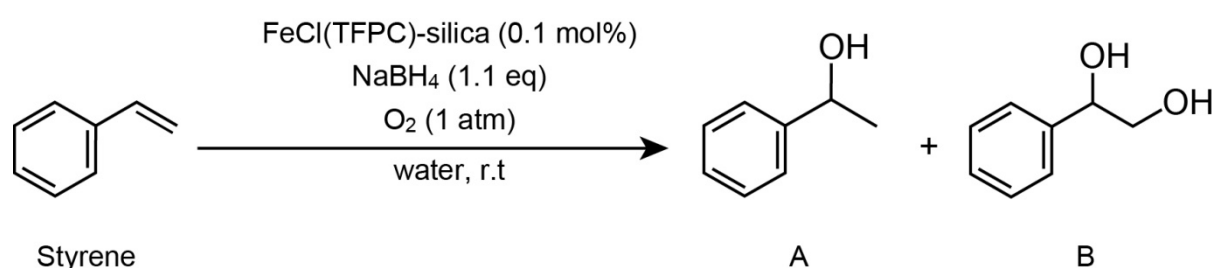
Scheme 3-4. Catalytic reaction with Fe – porphyrin complex ⁸⁾



②シリカゲル担持 **FeCl(TFPC)**を用いた不均一系での触媒反応

シリカゲル担持 **FeCl(TFPC)**を触媒として、水中でスチレンの酸化反応を行うと、生成物として、1-フェニルエタノール(A)と 1-フェニル-1,2-エタンジオール(B)を得た。(Scheme 3-5)

この反応でも、1-フェニルエタノールは、アセトフェノンが還元されて生成すると考えられる。一方で、1-フェニル-1,2-エタンジオールの生成メカニズムは現在分かっていない。一般的に、1-フェニル-1,2-エタンジオールは、スチレンから誘導されるエポキシドであるスチレンオキシドが加水分解による開裂が起こることで生成する。そのため、この触媒反応において、1-フェニル-1,2-エタンジオールの生成は、スチレンオキシドの生成を経由していると考えられる。

Scheme 3-5. Oxidation of styrene with **FeCl(TFPC)-silica**

触媒反応を行った結果を Table 3-4 に示した。

Table 3-4. Oxidation of styrene with **FeCl(TFPC)-silica**

Entry	Solvent	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)			TON
				A	B	Total	
1	H_2O	r.t.	5	90	10	100	1000

シリカゲルに触媒を担持することで、均一系で反応を行った場合よりも、約 5 分の 1 の触媒量で、すべてのスチレンを変換することができた。これは、触媒をシリカゲルに担持したことによって、触媒分子同士の衝突が避けられ、自己酸化反応が起こりにくくなったためと考えられる。実際に、触媒反応後に、シリカゲルをろ過によって回収し、 MeOH を用いて触媒の脱着を行い、紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、わずかに **FeCl(TFPC)** のスペクトルが確認できた。

シリカゲルに触媒を担持することで、水に溶けない **FeCl(TFPC)** を用いても、水系で酸素分子を活性化してスチレンの酸化反応を行うことができた。また、Kano らの行った先行研究の結果と比較しても、5 倍高い TON を実現できた。

【3.2.5 まとめ】

H₂TFPC を配位子とする Fe(III)錯体、**FeCl(TFPC)**の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析の結果から、**FeCl(TFPC)**の構造を明らかにした。**FeCl(TFPC)**は、溶液中でソルバトクロミズムを示し、特に THF に溶解すると、最も大きなスペクトルの変化を示した。

FeCl(TFPC)は MeOH 中で、スチレンをアセトフェノンへと変換する触媒として機能することを明らかにした。過去に報告されている鉄ポルフィリン錯体を用いた系と比較しても、**FeCl(TFPC)**を用いた方が、より多くのスチレンを変換することができた。このことは、今後、スチレン以外のオレフィンに対して、酸化反応を行うための導入として、非常に意義のある研究結果であると言える。

また、シリカゲルに担持した **FeCl(TFPC)**を触媒として用いた、水系におけるスチレンの酸化反応を行った結果、均一系で行った場合よりも、さらに多くのスチレンを変換することができた。この反応は、水系で行うことができることや、均一系で行う場合よりも少ない触媒量で反応を行えることから、環境負荷の低い酸化反応として期待できる。

【3.3 参考文献】

- 1) 森脇和弘、学位論文(岡山理科大学)、“光機能性フッ素化クロリン誘導体とその金属錯体の研究”、2014.
- 2) 五十嵐淑郎、超高感度試薬としてのポルフィリン、*分析化学総説*、**1997**, Vol.46, No.1, pp. 1-23
- 3) K. Sugamoto, Y. Matsushita and T. Matsui, “Direct hydroperoxygenation of conjugated olefins catalyzed by cobalt(II) porphyrin”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1998**, 1, 3989 – 3998.
- 4) J. Cai, J. Huang, P. Zhao, Y. Ye, H. Yu, L. Ji, “Silica-metalloporphyrins hybrid materials: preparation and catalysis to hydroxylate cyclohexane with molecular oxygen”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, 50, 430-436
- 5) Y. Uozumi, “Asymmetric allylic substitution of cycloalkenyl esters in water with an amphiphilic resin-supported chiral palladium complex”, *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 79(9), 1481-1489.
- 6) A. V. Lobanov, N. A. Rubtsova, Y. A. Vedeeva, G. G. Komissarov, “Photocatalytic Activity of Chlorophyll in Hydrogen Peroxide Generation in Water”, *Doklady Chemistry*, **2008**, 421, 2, 190-193
- 7) J. H. Helms, Leonard. W., t. Haar, W. E. Hatfield, D. L. Harris, K. Jayaraj, G. E. Toney, A. Gold, D. Mewborn and J. R. Pemberton, “Effect of Meso Substituents on Exchange-Coupling Interaction in μ -Oxo Iron(III)”, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2334-2337.
- 8) K. Kano, H. Takagi, M. Takeuchi, S. Hashimoto, Z. Yoshida, “Porphinatoiron-Catalyzed Oxygenation of Styrene in Aqueous Solution”, *CHEMISTRY LETTERS*, **1991**, 519-522

付録

付録

【付録】

X-ray Structure Reports

以下のルールに従って X-ray Structure Reports をまとめた

Figure SN*-1.....ORTEP drawing

Table SN*-1.....Atomic coordinations and B_{iso}/B_{eq} (and occupancy)

Table SN*-2.....Anisotropic displacement parameters

Table SN*-3.....Bond length (Å)

Table SN*-4.....Bond angles (deg.)

*N = 章番号

第 1 章

Figure S1-1a, Table S1-1a, 2a, 3a, 4a, 5a

ditetrahydrofran-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)
magnesium(II)·4C₆H₅CH₃ (**Mg(THF)₂(TFPP)**)

Figure S1-1b, Table S1-1b, 2b, 3b, 4b, 5b

ethanol-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)
o)chlorinato) magnesium(II)·0.5H₂O (**Mg(EtOH)(TFPC)**)

第 3 章

Figure S3-1a, Table S3-1a, 2a, 3a, 4a, 5a

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato) iron(I)·C₆H₈ (**FeCl(TFPC)**)

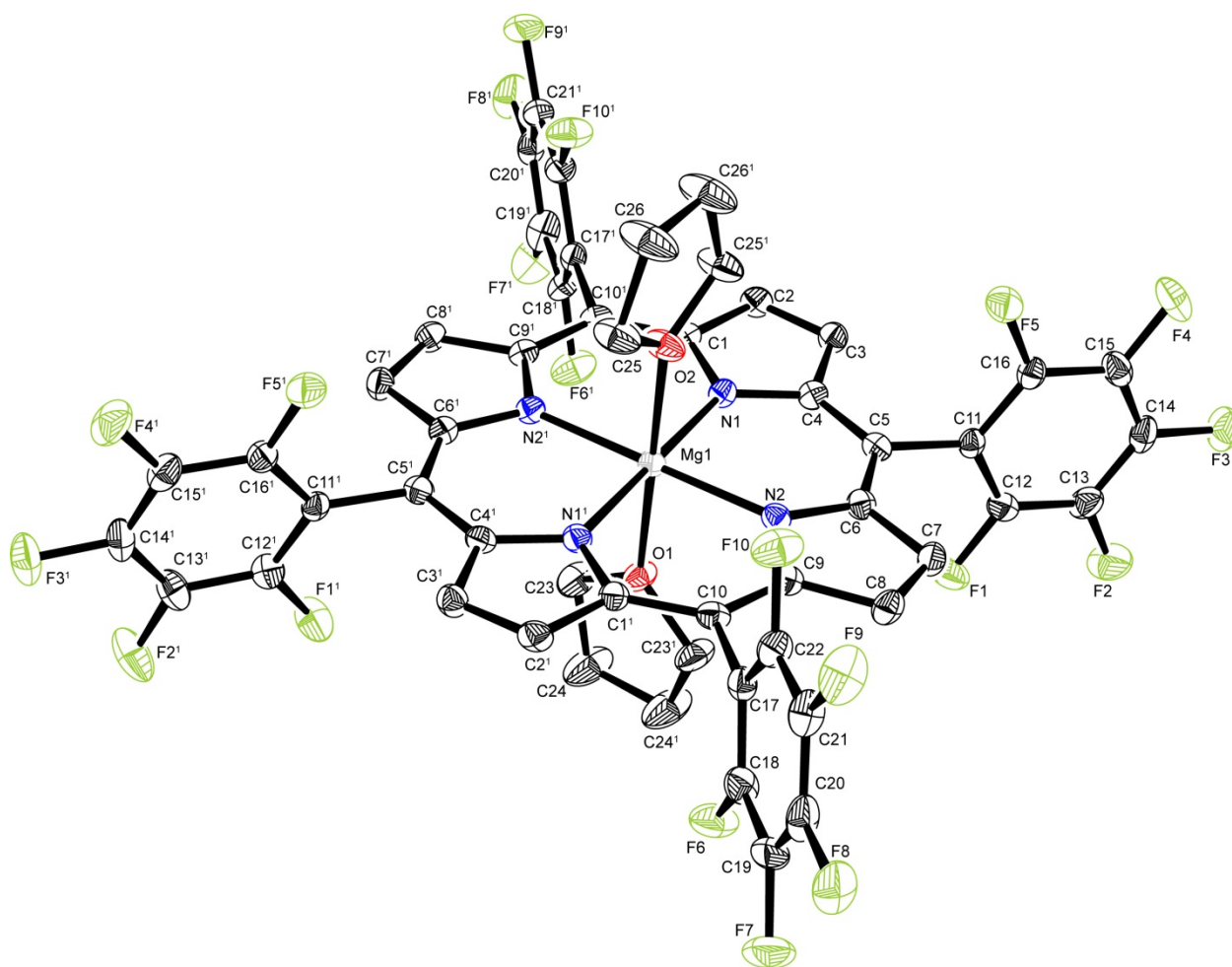


Figure S1-1a. ORTEP drawing of $\text{Mg}(\text{THF})_2(\text{TFPP}) \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S1-1a. Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq} and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
Mg1	0.50000	0.78220(10)	0.25000	1.32(2)	1/2
F1	0.31356(7)	0.96020(13)	0.13573(7)	2.43(3)	1
F2	0.21883(7)	0.94193(15)	0.07326(8)	3.13(4)	1
F3	0.18221(7)	0.73845(17)	0.03915(7)	3.12(4)	1
F4	0.24171(7)	0.55246(16)	0.06734(9)	3.61(4)	1
F5	0.33725(7)	0.57025(14)	0.12678(8)	2.79(3)	1
F6	0.39420(7)	0.98834(14)	0.42437(7)	2.79(3)	1
F7	0.33494(8)	0.99970(15)	0.51903(7)	3.15(4)	1
F8	0.29059(7)	0.81027(18)	0.56357(7)	3.31(4)	1
F9	0.30996(8)	0.61078(17)	0.51487(8)	3.69(4)	1
F10	0.37227(7)	0.59782(14)	0.42142(7)	2.89(3)	1
O1	0.50000	0.9615(2)	0.25000	2.04(5)	1/2
O2	0.50000	0.6030(2)	0.25000	1.93(5)	1/2
N1	0.48320(9)	0.78299(18)	0.16457(9)	1.39(4)	1
N2	0.41501(9)	0.78148(18)	0.26548(9)	1.42(4)	1
C1	0.52201(11)	0.7830(2)	0.12283(11)	1.47(4)	1
C2	0.49378(11)	0.7761(2)	0.06893(11)	1.80(5)	1
C3	0.43829(11)	0.7724(2)	0.07916(11)	1.72(5)	1
C4	0.43208(11)	0.7764(2)	0.13917(11)	1.51(4)	1
C5	0.38082(11)	0.7750(2)	0.16771(11)	1.45(4)	1
C6	0.37305(10)	0.7794(2)	0.22617(11)	1.46(4)	1
C7	0.31974(11)	0.7832(2)	0.25369(11)	1.66(5)	1
C8	0.33031(11)	0.7880(2)	0.30931(11)	1.69(5)	1
C9	0.39027(11)	0.7862(2)	0.31669(11)	1.42(4)	1
C10	0.41970(11)	0.7869(2)	0.36824(11)	1.51(4)	1
C11	0.32884(10)	0.7657(2)	0.13232(10)	1.40(4)	1
C12	0.29726(11)	0.8588(2)	0.11774(11)	1.65(5)	1
C13	0.24889(11)	0.8508(3)	0.08594(11)	2.07(5)	1
C14	0.23051(11)	0.7481(3)	0.06845(11)	2.14(5)	1
C15	0.26037(12)	0.6531(3)	0.08261(12)	2.22(5)	1
C16	0.30906(11)	0.6640(2)	0.11364(12)	1.84(5)	1
C17	0.38491(10)	0.7927(2)	0.41968(11)	1.55(5)	1
C18	0.37411(11)	0.8932(2)	0.44592(11)	1.82(5)	1
C19	0.34305(12)	0.9010(3)	0.49406(11)	2.12(5)	1

Table S1-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C20	0.32094(11)	0.8052(3)	0.51647(11)	2.29(5)	1
C21	0.33063(12)	0.7034(3)	0.49207(12)	2.42(5)	1
C22	0.36251(12)	0.6982(2)	0.44417(11)	1.99(5)	1
C23	0.54902(12)	1.0281(2)	0.24772(15)	2.56(6)	1
C24	0.53046(13)	1.1472(3)	0.24631(19)	3.64(7)	1
C25	0.50066(14)	0.5356(2)	0.29940(12)	2.55(6)	1
C26	0.50369(19)	0.4173(3)	0.28052(13)	3.90(8)	1
C27	0.16602(12)	0.8621(3)	0.23561(14)	2.66(6)	1
C28	0.17779(12)	0.8141(3)	0.28807(13)	2.54(6)	1
C29	0.18429(12)	0.7012(3)	0.29380(13)	2.44(5)	1
C30	0.17947(12)	0.6309(3)	0.24769(13)	2.62(6)	1
C31	0.16626(12)	0.6764(3)	0.19610(14)	2.76(6)	1
C32	0.15954(12)	0.7912(3)	0.19031(13)	2.81(6)	1
C33	0.16186(15)	0.9864(3)	0.22842(18)	4.13(8)	1
C34	0.51885(14)	1.2058(3)	0.41406(13)	3.01(6)	1
C35	0.56072(14)	1.2859(3)	0.41196(13)	3.27(7)	1
C36	0.54872(15)	1.3978(3)	0.42215(14)	3.47(7)	1
C37	0.49526(15)	1.4312(3)	0.43290(13)	3.15(6)	1
C38	0.45292(14)	1.3533(3)	0.43339(12)	2.73(6)	1
C39	0.46446(14)	1.2420(3)	0.42446(13)	2.71(6)	1
C40	0.53167(18)	1.0838(3)	0.40801(18)	4.71(9)	1

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3} \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Table S1-2a. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Mg1	0.0156(6)	0.0180(6)	0.0164(6)	0.00000	0.0019(5)	0.00000
F1	0.0374(10)	0.0204(9)	0.0343(10)	0.0001(7)	-0.0038(7)	0.0033(7)
F2	0.0332(10)	0.0419(11)	0.0437(11)	0.0130(8)	-0.0050(8)	0.0142(9)
F3	0.0208(9)	0.0648(13)	0.0329(10)	0.0012(8)	-0.0071(7)	-0.0060(9)
F4	0.0319(10)	0.0406(12)	0.0644(13)	-0.0042(8)	-0.0089(9)	-0.0248(10)
F5	0.0283(9)	0.0224(9)	0.0549(12)	0.0050(7)	-0.0080(8)	-0.0087(8)
F6	0.0510(11)	0.0214(9)	0.0338(10)	0.0026(8)	0.0114(8)	-0.0006(7)
F7	0.0494(11)	0.0421(11)	0.0282(10)	0.0190(9)	0.0038(8)	-0.0119(8)
F8	0.0305(10)	0.0748(15)	0.0208(9)	0.0001(9)	0.0103(7)	-0.0050(9)
F9	0.0537(12)	0.0518(13)	0.0349(10)	-0.0250(10)	0.0143(9)	0.0058(9)
F10	0.0495(11)	0.0244(9)	0.0362(10)	-0.0111(8)	0.0110(8)	-0.0034(8)
O1	0.0175(14)	0.0172(14)	0.0429(17)	0.00000	0.0032(12)	0.00000
O2	0.0386(16)	0.0185(14)	0.0163(13)	0.00000	0.0024(12)	0.00000
N1	0.0159(11)	0.0189(12)	0.0181(11)	0.0013(9)	0.0025(9)	0.0011(9)
N2	0.0176(11)	0.0197(12)	0.0166(11)	-0.0017(9)	0.0015(9)	-0.0003(9)
C1	0.0199(14)	0.0181(13)	0.0177(13)	0.0009(10)	0.0024(11)	0.0023(10)
C2	0.0252(15)	0.0287(15)	0.0145(13)	-0.0022(11)	0.0036(11)	0.0008(11)
C3	0.0213(15)	0.0264(15)	0.0176(13)	-0.0002(11)	-0.0023(11)	-0.0003(11)
C4	0.0196(14)	0.0186(14)	0.0192(13)	-0.0002(10)	-0.0001(11)	0.0016(11)
C5	0.0164(13)	0.0168(13)	0.0220(14)	0.0006(10)	0.0005(11)	0.0010(10)
C6	0.0187(14)	0.0168(13)	0.0202(14)	-0.0029(10)	0.0009(11)	0.0002(10)
C7	0.0173(13)	0.0246(15)	0.0213(14)	-0.0010(11)	0.0008(11)	-0.0008(11)
C8	0.0169(14)	0.0258(15)	0.0216(14)	-0.0014(11)	0.0063(11)	0.0004(11)
C9	0.0189(13)	0.0176(13)	0.0174(13)	-0.0013(10)	0.0011(10)	-0.0004(10)
C10	0.0211(14)	0.0169(13)	0.0197(13)	-0.0022(10)	0.0049(11)	-0.0015(10)
C11	0.0172(13)	0.0233(14)	0.0127(13)	-0.0000(10)	0.0019(10)	0.0012(10)
C12	0.0219(14)	0.0246(15)	0.0162(13)	-0.0015(11)	0.0007(11)	0.0006(11)
C13	0.0210(15)	0.0359(17)	0.0220(14)	0.0075(12)	0.0029(12)	0.0061(12)
C14	0.0159(14)	0.049(2)	0.0162(14)	0.0007(12)	0.0002(11)	-0.0035(12)
C15	0.0231(15)	0.0318(17)	0.0296(16)	-0.0030(12)	-0.0012(12)	-0.0110(13)
C16	0.0215(14)	0.0232(15)	0.0253(14)	0.0032(11)	0.0008(11)	-0.0020(11)
C17	0.0153(13)	0.0270(15)	0.0166(13)	0.0000(11)	0.0006(10)	-0.0017(11)
C18	0.0245(15)	0.0256(15)	0.0191(14)	0.0028(11)	0.0020(11)	-0.0011(11)

Table S1-2a. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C19	0.0266(15)	0.0332(17)	0.0207(14)	0.0088(12)	0.0006(12)	-0.0068(12)
C20	0.0199(15)	0.052(2)	0.0153(14)	0.0033(13)	0.0025(11)	-0.0041(13)
C21	0.0255(16)	0.0411(19)	0.0256(15)	-0.0137(13)	0.0039(12)	0.0036(13)
C22	0.0269(15)	0.0290(16)	0.0199(14)	-0.0041(12)	0.0021(11)	-0.0070(12)
C23	0.0219(15)	0.0181(15)	0.057(2)	-0.0019(11)	0.0048(14)	-0.0014(14)
C24	0.0253(16)	0.0184(16)	0.095(3)	-0.0002(13)	0.0048(17)	0.0002(17)
C25	0.056(2)	0.0183(15)	0.0224(15)	0.0000(13)	-0.0004(14)	0.0039(12)
C26	0.100(3)	0.0200(17)	0.0286(18)	0.0013(18)	0.0017(18)	0.0005(14)
C27	0.0242(16)	0.0356(18)	0.0416(19)	0.0001(13)	0.0079(14)	0.0082(14)
C28	0.0259(16)	0.0384(18)	0.0325(17)	-0.0023(13)	0.0052(13)	-0.0037(14)
C29	0.0234(15)	0.0373(18)	0.0322(16)	-0.0020(13)	0.0043(12)	0.0056(14)
C30	0.0226(15)	0.0342(18)	0.0430(19)	-0.0029(12)	0.0054(14)	-0.0010(14)
C31	0.0227(16)	0.045(2)	0.0369(18)	-0.0074(14)	0.0066(13)	-0.0064(15)
C32	0.0216(16)	0.055(2)	0.0299(17)	-0.0018(14)	0.0060(13)	0.0120(15)
C33	0.046(2)	0.038(2)	0.073(3)	-0.0004(16)	0.0062(19)	0.0112(19)
C34	0.043(2)	0.045(2)	0.0263(16)	0.0062(15)	-0.0061(14)	0.0010(14)
C35	0.0325(18)	0.065(3)	0.0261(17)	0.0004(16)	-0.0083(14)	0.0084(16)
C36	0.045(2)	0.055(2)	0.0317(18)	-0.0216(18)	-0.0106(15)	0.0115(16)
C37	0.053(2)	0.039(2)	0.0278(17)	-0.0075(16)	-0.0088(15)	0.0035(14)
C38	0.0389(18)	0.0416(19)	0.0231(16)	-0.0006(14)	-0.0007(13)	0.0037(13)
C39	0.0365(19)	0.0381(19)	0.0283(17)	-0.0074(14)	-0.0061(14)	0.0031(13)
C40	0.069(3)	0.050(2)	0.060(3)	0.020(2)	-0.011(2)	-0.006(2)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S1-3a. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Mg1	O1	2.153(3)	Mg1	O2	2.152(3)
Mg1	N1	2.074(2)	Mg1	N1 ¹	2.074(2)
Mg1	N2	2.073(2)	Mg1	N2 ¹	2.073(2)
F1	C12	1.347(3)	F2	C13	1.342(3)
F3	C14	1.348(3)	F4	C15	1.337(4)
F5	C16	1.347(3)	F6	C18	1.344(3)
F7	C19	1.342(3)	F8	C20	1.349(3)
F9	C21	1.336(4)	F10	C22	1.343(3)
O1	C23	1.422(3)	O1	C23 ¹	1.422(3)
O2	C25	1.431(3)	O2	C25 ¹	1.431(3)
N1	C1	1.372(3)	N1	C4	1.361(3)
N2	C6	1.366(3)	N2	C9	1.367(3)
C1	C2	1.448(4)	C1	C10 ¹	1.410(4)
C2	C3	1.355(4)	C3	C4	1.444(4)
C4	C5	1.412(4)	C5	C6	1.412(4)
C5	C11	1.499(4)	C6	C7	1.444(4)
C7	C8	1.350(4)	C8	C9	1.444(4)
C9	C10	1.410(4)	C10	C17	1.495(4)
C11	C12	1.391(4)	C11	C16	1.382(4)
C12	C13	1.379(4)	C13	C14	1.373(4)
C14	C15	1.386(4)	C15	C16	1.379(4)
C17	C18	1.386(4)	C17	C22	1.388(4)
C18	C19	1.381(4)	C19	C20	1.377(4)
C20	C21	1.376(5)	C21	C22	1.385(4)
C23	C24	1.497(4)	C24	C24 ¹	1.471(4)
C25	C26	1.493(4)	C26	C26 ¹	1.466(4)
C27	C28	1.404(5)	C27	C32	1.384(5)
C27	C33	1.506(5)	C28	C29	1.371(5)
C29	C30	1.391(4)	C30	C31	1.381(5)
C31	C32	1.394(5)	C34	C35	1.390(5)
C34	C39	1.398(5)	C34	C40	1.505(5)
C35	C36	1.397(5)	C36	C37	1.369(5)
C37	C38	1.380(5)	C38	C39	1.382(5)

付録

Symmetry Operators:

(1) $-X+1, Y, -Z+1/2$

Table S1-4a. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O1	Mg1	O2	180.000(3)	O1	Mg1	N1	89.74(7)
O1	Mg1	N1 ¹	89.74(7)	O1	Mg1	N2	90.24(7)
O1	Mg1	N2 ¹	90.24(7)	O2	Mg1	N1	90.26(7)
O2	Mg1	N1 ¹	90.26(7)	O2	Mg1	N2	89.76(7)
O2	Mg1	N2 ¹	89.76(7)	N1	Mg1	N1 ¹	179.48(11)
N1	Mg1	N2	89.89(8)	N1	Mg1	N2 ¹	90.11(8)
N1 ¹	Mg1	N2	90.11(8)	N1 ¹	Mg1	N2 ¹	89.89(8)
N2	Mg1	N2 ¹	179.52(11)	Mg1	O1	C23	124.24(14)
Mg1	O1	C23 ¹	124.24(14)	C23	O1	C23 ¹	111.5(2)
Mg1	O2	C25	124.46(14)	Mg1	O2	C25 ¹	124.46(14)
C25	O2	C25 ¹	111.1(2)	Mg1	N1	C1	126.20(17)
Mg1	N1	C4	126.81(18)	C1	N1	C4	106.9(2)
Mg1	N2	C6	126.29(17)	Mg1	N2	C9	126.71(17)
C6	N2	C9	107.0(2)	N1	C1	C2	109.5(2)
N1	C1	C10 ¹	124.7(2)	C2	C1	C10 ¹	125.8(2)
C1	C2	C3	106.8(2)	C2	C3	C4	107.0(2)
N1	C4	C3	109.9(2)	N1	C4	C5	124.6(2)
C3	C4	C5	125.5(2)	C4	C5	C6	127.2(2)
C4	C5	C11	116.7(2)	C6	C5	C11	116.1(2)
N2	C6	C5	125.1(2)	N2	C6	C7	109.4(2)
C5	C6	C7	125.5(2)	C6	C7	C8	107.1(2)
C7	C8	C9	107.0(2)	N2	C9	C8	109.5(2)
N2	C9	C10	124.3(2)	C8	C9	C10	126.2(2)
C1 ¹	C10	C9	127.8(2)	C1 ¹	C10	C17	116.0(2)
C9	C10	C17	116.1(2)	C5	C11	C12	121.7(2)
C5	C11	C16	121.7(2)	C12	C11	C16	116.5(2)
F1	C12	C11	119.5(2)	F1	C12	C13	118.4(2)
C11	C12	C13	122.1(3)	F2	C13	C12	120.8(3)
F2	C13	C14	119.7(2)	C12	C13	C14	119.5(3)
F3	C14	C13	120.3(3)	F3	C14	C15	119.4(3)
C13	C14	C15	120.2(3)	F4	C15	C14	120.5(3)
F4	C15	C16	120.6(3)	C14	C15	C16	118.8(3)
F5	C16	C11	119.7(2)	F5	C16	C15	117.6(2)
C11	C16	C15	122.7(3)	C10	C17	C18	121.4(2)

Table S1-4a. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C10	C17	C22	122.1(2)	C18	C17	C22	116.5(2)
F6	C18	C17	119.8(2)	F6	C18	C19	117.5(2)
C17	C18	C19	122.8(3)	F7	C19	C18	120.8(3)
F7	C19	C20	120.4(2)	C18	C19	C20	118.8(3)
F8	C20	C19	120.1(3)	F8	C20	C21	119.3(3)
C19	C20	C21	120.6(3)	F9	C21	C20	120.1(3)
F9	C21	C22	120.7(3)	C20	C21	C22	119.2(3)
F10	C22	C17	119.5(2)	F10	C22	C21	118.4(3)
C17	C22	C21	122.1(3)	O1	C23	C24	107.1(2)
C23	C24	C24 ¹	107.0(3)	O2	C25	C26	106.8(2)
C25	C26	C26 ¹	107.1(3)	C28	C27	C32	117.7(3)
C28	C27	C33	121.4(3)	C32	C27	C33	121.0(3)
C27	C28	C29	121.1(3)	C28	C29	C30	120.9(3)
C29	C30	C31	118.8(3)	C30	C31	C32	120.3(3)
C27	C32	C31	121.3(3)	C35	C34	C39	117.8(3)
C35	C34	C40	121.4(3)	C39	C34	C40	120.7(3)
C34	C35	C36	120.6(3)	C35	C36	C37	120.7(3)
C36	C37	C38	119.4(3)	C37	C38	C39	120.4(3)
C34	C39	C38	121.1(3)				

Symmetry Operators:

(1) $-X+1, Y, -Z+1/2$

Table S1-5a. Fragment Analysis

fragment: 1

Mg(1)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)
F(10)	O(1)	O(2)	N(1)	N(2)
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)
C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)
C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)
C(21)	C(22)	C(23)	C(24)	C(25)
C(26)				

fragment: 2

C(27)	C(28)	C(29)	C(30)	C(31)
C(32)	C(33)			

fragment: 3

C(34)	C(35)	C(36)	C(37)	C(38)
C(39)	C(40)			

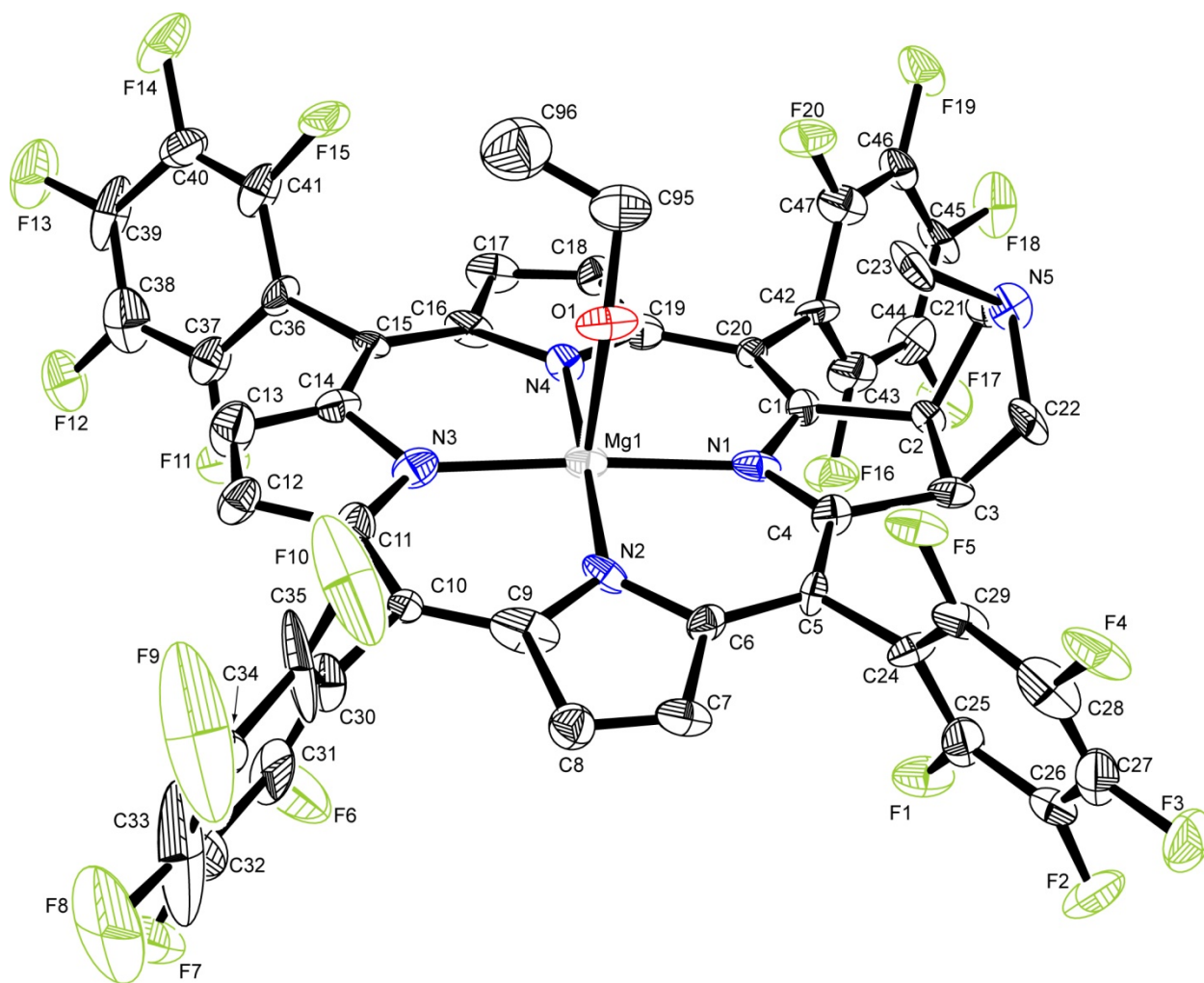


Figure S1-1b. ORTEP drawing of $\text{Mg}(\text{EtOH})(\text{TFPC}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S1-1b. Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq}

atom	x	y	z	Beq
Mg1	0.2917(3)	0.9414(3)	0.2129(2)	1.78(5)
Mg2	0.7635(3)	0.8481(3)	0.5033(2)	1.72(5)
F1	0.4198(5)	0.5848(5)	0.4970(4)	2.96(12)
F2	0.4324(7)	0.3873(6)	0.5930(4)	4.05(16)
F3	0.3145(7)	0.2830(6)	0.5561(5)	4.35(17)
F4	0.1830(5)	0.3786(5)	0.4217(5)	3.54(14)
F5	0.1650(5)	0.5816(5)	0.3268(4)	2.81(11)
F6	0.7144(8)	0.7607(12)	0.0657(6)	7.8(3)
F7	0.8852(9)	0.6325(14)	-0.0294(7)	11.6(6)
F8	0.8349(14)	0.5236(8)	-0.1187(9)	11.4(6)
F9	0.6148(17)	0.5594(15)	-0.1317(10)	13.4(7)
F10	0.4464(11)	0.6847(12)	-0.0369(7)	8.8(4)
F11	0.4993(6)	1.2280(5)	0.0360(4)	3.07(12)
F12	0.5139(6)	1.4127(6)	-0.0704(5)	3.81(14)
F13	0.3234(8)	1.5751(6)	-0.1442(5)	4.84(18)
F14	0.1203(7)	1.5476(6)	-0.1096(5)	4.35(16)
F15	0.1072(5)	1.3609(5)	-0.0067(4)	2.78(12)
F16	0.2232(6)	1.0704(6)	0.5081(4)	3.23(13)
F17	0.1054(7)	1.1817(7)	0.6296(5)	4.25(15)
F18	-0.1230(7)	1.3122(6)	0.6158(4)	3.72(14)
F19	-0.2243(6)	1.3424(5)	0.4746(5)	3.49(14)
F20	-0.1052(5)	1.2286(5)	0.3565(4)	3.00(12)
F21	0.7577(5)	1.1587(5)	0.2075(4)	2.96(12)
F22	0.6734(7)	1.3380(5)	0.0848(5)	3.84(14)
F23	0.4424(6)	1.4690(5)	0.0971(4)	3.41(14)
F24	0.3064(5)	1.4181(5)	0.2364(4)	3.05(13)
F25	0.3960(5)	1.2330(5)	0.3596(4)	2.60(11)
F26	0.9363(6)	1.0228(6)	0.6738(5)	3.28(13)
F27	0.9329(7)	1.1419(7)	0.7795(5)	4.44(16)
F28	0.7323(9)	1.2606(8)	0.8550(5)	5.28(19)
F29	0.5323(7)	1.2532(6)	0.8261(5)	4.48(17)
F30	0.5346(6)	1.1286(6)	0.7269(5)	3.58(14)
F31	1.1569(7)	0.5692(7)	0.6561(5)	4.27(15)
F32	1.2981(7)	0.3881(10)	0.7556(6)	6.9(3)

Table S1-1b. Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq} (continued)

atom	x	y	z	Beq
F33	1.2175(10)	0.2312(7)	0.8574(7)	6.9(3)
F34	0.9991(10)	0.2581(6)	0.8541(6)	6.2(3)
F35	0.8611(7)	0.4358(7)	0.7465(5)	4.38(16)
F36	0.9517(5)	0.6670(5)	0.2212(5)	3.31(13)
F37	0.9844(8)	0.5278(7)	0.1249(5)	4.67(17)
F38	0.8525(8)	0.4049(6)	0.1580(5)	4.63(18)
F39	0.6923(6)	0.4192(5)	0.2911(5)	3.73(15)
F40	0.6547(5)	0.5636(5)	0.3869(4)	2.59(11)
O1	0.1437(6)	0.9597(6)	0.1605(5)	2.63(14)
O2	0.6044(7)	0.8355(7)	0.5554(5)	2.92(14)
O3	0.1469(14)	0.8355(10)	0.0614(12)	9.2(5)
O4	0.587(2)	0.6452(12)	0.602(4)	44(5)
O5	0.9307(19)	0.9138(11)	0.9164(14)	12.3(7)
N1	0.2184(7)	0.8970(6)	0.3371(6)	1.91(14)
N2	0.3685(7)	0.7763(7)	0.2089(5)	1.77(14)
N3	0.3740(8)	0.9801(7)	0.0930(6)	2.23(15)
N4	0.2241(7)	1.1043(6)	0.2176(5)	1.68(13)
N5	-0.0540(7)	0.8646(7)	0.4387(5)	1.86(14)
N6	0.7154(6)	0.8818(6)	0.3789(5)	1.46(13)
N7	0.6949(6)	1.0133(7)	0.5006(6)	1.94(14)
N8	0.8225(7)	0.8115(6)	0.6220(5)	1.99(14)
N9	0.8399(6)	0.6813(7)	0.5051(5)	1.63(13)
N10	0.4616(6)	0.9165(6)	0.2787(5)	1.68(14)
C1	0.1489(8)	0.9724(8)	0.3831(6)	1.59(15)
C2	0.0975(7)	0.9130(7)	0.4665(6)	1.18(14)
C3	0.1487(8)	0.7938(8)	0.4638(7)	2.23(18)
C4	0.2219(8)	0.7954(8)	0.3756(6)	1.68(15)
C5	0.2916(8)	0.6967(8)	0.3507(6)	1.53(15)
C6	0.3623(8)	0.6895(8)	0.2746(6)	1.72(15)
C7	0.4446(8)	0.5871(8)	0.2537(8)	2.47(19)
C8	0.5001(9)	0.6104(11)	0.1805(7)	2.8(2)
C9	0.4477(10)	0.7297(8)	0.1509(9)	3.1(2)
C10	0.4810(8)	0.7924(8)	0.0720(6)	1.64(15)
C11	0.4440(9)	0.9096(9)	0.0436(6)	2.25(18)

Table S1-1b. Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq} (continued)

atom	x	y	z	Beq
C12	0.4746(10)	0.9697(8)	-0.0370(6)	2.28(18)
C13	0.4247(11)	1.0754(10)	-0.0354(7)	3.2(2)
C14	0.3603(8)	1.0873(8)	0.0432(6)	1.83(16)
C15	0.2984(7)	1.1810(7)	0.0781(6)	1.41(14)
C16	0.2419(8)	1.1917(7)	0.1569(7)	2.05(17)
C17	0.1858(9)	1.2899(8)	0.1895(8)	2.37(19)
C18	0.1388(9)	1.2624(8)	0.2678(7)	2.03(17)
C19	0.1630(8)	1.1466(9)	0.2862(6)	1.96(16)
C20	0.1283(8)	1.0835(7)	0.3634(6)	1.36(14)
C21	-0.0348(8)	0.9504(8)	0.4691(6)	2.02(17)
C22	0.0408(9)	0.7651(8)	0.4674(7)	2.30(18)
C23	-0.0486(9)	0.8946(11)	0.3468(7)	2.8(2)
C24	0.2906(9)	0.5931(8)	0.4068(6)	1.90(16)
C25	0.3554(10)	0.5362(8)	0.4755(7)	2.7(2)
C26	0.3653(9)	0.4336(10)	0.5280(8)	3.1(2)
C27	0.3058(11)	0.3823(9)	0.5081(8)	3.3(2)
C28	0.2441(11)	0.4285(11)	0.4392(9)	3.4(2)
C29	0.2310(9)	0.5357(8)	0.3922(8)	2.7(2)
C30	0.5723(10)	0.7242(9)	0.0165(7)	2.38(19)
C31	0.6845(14)	0.7121(12)	0.0164(7)	4.4(3)
C32	0.7740(16)	0.6449(15)	-0.0296(11)	7.2(6)
C33	0.759(3)	0.5865(17)	-0.0708(14)	10.5(11)
C34	0.643(3)	0.6050(16)	-0.0809(14)	8.5(7)
C35	0.5494(17)	0.6761(15)	-0.0344(9)	5.9(5)
C36	0.3026(9)	1.2886(8)	0.0204(6)	2.09(17)
C37	0.4072(10)	1.3042(9)	0.0015(7)	2.46(18)
C38	0.4153(13)	1.3986(11)	-0.0541(9)	4.0(3)
C39	0.3181(15)	1.4827(11)	-0.0912(8)	4.1(3)
C40	0.2128(10)	1.4675(10)	-0.0692(7)	2.9(2)
C41	0.2115(11)	1.3721(8)	-0.0195(7)	2.7(2)
C42	0.0633(8)	1.1448(7)	0.4294(7)	1.82(16)
C43	0.1113(10)	1.1368(8)	0.4965(8)	2.8(2)
C44	0.0539(11)	1.1909(10)	0.5609(7)	2.8(2)

Table S1-1b. Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq} (continued)

atom	x	y	z	Beq
C45	-0.0602(9)	1.2586(8)	0.5565(8)	2.5(2)
C46	-0.1147(9)	1.2759(8)	0.4816(7)	2.12(17)
C47	-0.0541(9)	1.2184(9)	0.4227(8)	2.62(19)
C48	0.7265(9)	0.8020(7)	0.3400(7)	2.06(17)
C49	0.6710(8)	0.8566(8)	0.2546(6)	1.76(16)
C50	0.6216(7)	0.9774(7)	0.2503(5)	1.01(13)
C51	0.6548(8)	0.9843(8)	0.3350(7)	1.91(17)
C52	0.6289(9)	1.0827(9)	0.3564(7)	2.21(18)
C53	0.6516(8)	1.0974(7)	0.4299(6)	1.56(15)
C54	0.6230(8)	1.2035(8)	0.4505(7)	1.98(17)
C55	0.6503(10)	1.1814(9)	0.5274(8)	2.9(2)
C56	0.6968(9)	1.0610(9)	0.5610(7)	2.39(18)
C57	0.7389(8)	1.0018(6)	0.6415(6)	1.33(14)
C58	0.7957(8)	0.8879(9)	0.6715(6)	2.20(18)
C59	0.8397(9)	0.8320(8)	0.7543(7)	2.20(18)
C60	0.8876(13)	0.7244(10)	0.7515(7)	3.4(3)
C61	0.8848(9)	0.7105(8)	0.6704(6)	2.09(17)
C62	0.9262(9)	0.6150(7)	0.6430(5)	1.73(16)
C63	0.9063(8)	0.6009(8)	0.5648(8)	2.22(18)
C64	0.9645(9)	0.4927(9)	0.5308(8)	3.4(3)
C65	0.9235(10)	0.5204(8)	0.4571(8)	2.6(2)
C66	0.8463(8)	0.6362(7)	0.4420(7)	1.83(16)
C67	0.7859(9)	0.6927(8)	0.3636(6)	1.98(17)
C68	0.5658(8)	0.8322(7)	0.2494(8)	2.16(18)
C69	0.4903(7)	1.0185(7)	0.2479(6)	1.37(15)
C70	0.4480(11)	0.8876(10)	0.3741(8)	2.9(2)
C71	0.5819(8)	1.1881(8)	0.2864(7)	1.83(16)
C72	0.6486(9)	1.2182(9)	0.2183(8)	2.9(2)
C73	0.6030(11)	1.3115(10)	0.1523(6)	3.1(2)
C74	0.4893(11)	1.3783(9)	0.1597(9)	3.4(2)
C75	0.4173(9)	1.3523(8)	0.2313(7)	2.02(17)
C76	0.4642(9)	1.2586(7)	0.2926(8)	2.9(2)
C77	0.7357(10)	1.0738(8)	0.6989(6)	2.08(17)
C78	0.8375(10)	1.0756(9)	0.7127(6)	2.26(18)

Table S1-1b. Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq} (continued)

C79	0.8357(10)	1.1380(10)	0.7640(8)	2.9(2)
C80	0.7361(13)	1.1978(9)	0.8034(8)	3.9(3)
C81	0.6333(10)	1.1928(10)	0.7915(8)	3.1(2)
C82	0.6382(10)	1.1276(8)	0.7389(7)	2.33(18)
C83	1.0048(9)	0.5122(8)	0.6951(6)	2.09(18)
C84	1.1154(10)	0.4950(10)	0.7019(7)	3.0(2)
C85	1.1917(11)	0.3987(11)	0.7522(9)	4.0(3)
C86	1.1462(14)	0.3216(10)	0.8045(9)	4.4(3)
C87	1.0419(14)	0.3324(9)	0.8031(7)	3.6(3)
C88	0.9688(11)	0.4227(8)	0.7504(6)	2.6(2)
C89	0.8035(8)	0.6182(7)	0.3092(7)	1.98(17)
C90	0.8815(10)	0.6074(8)	0.2424(6)	2.34(19)
C91	0.9042(11)	0.5350(9)	0.1905(7)	3.1(2)
C92	0.8398(12)	0.4727(11)	0.2066(10)	3.9(3)
C93	0.7577(10)	0.4813(9)	0.2728(9)	3.3(3)
C94	0.7396(10)	0.5545(8)	0.3235(8)	2.8(2)
C95	0.0348(10)	1.0497(10)	0.1509(8)	3.2(2)
C96	0.0290(15)	1.1239(14)	0.0684(11)	5.2(3)
C97	0.4947(19)	0.9153(17)	0.572(3)	15.2(17)
C98	0.509(4)	0.871(7)	0.686(4)	37(5)
C99	0.1857(13)	0.7212(12)	0.1001(10)	4.3(3)
C100	0.1795(17)	0.6576(14)	0.0418(14)	7.0(5)
C101	0.6400(13)	0.5567(11)	0.6193(13)	5.6(4)
C102	0.584(2)	0.488(2)	0.6797(15)	9.2(7)

$$B_{eq} = \frac{8}{3} \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Table S1-2b. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Mg1	0.0198(16)	0.0169(15)	0.0302(17)	-0.0036(12)	-0.0047(13)	-0.0080(12)
Mg2	0.0159(15)	0.0134(14)	0.0310(17)	-0.0027(12)	-0.0022(12)	-0.0024(12)
F1	0.033(3)	0.022(3)	0.058(4)	-0.004(3)	-0.013(3)	-0.015(3)
F2	0.066(5)	0.029(4)	0.033(4)	0.005(3)	-0.014(3)	0.003(3)
F3	0.064(5)	0.026(4)	0.055(5)	-0.015(3)	0.012(4)	0.005(3)
F4	0.020(3)	0.030(3)	0.090(5)	-0.007(3)	0.011(3)	-0.034(4)
F5	0.021(3)	0.029(3)	0.052(4)	0.002(3)	-0.006(3)	-0.018(3)
F6	0.037(5)	0.175(12)	0.068(6)	-0.008(6)	0.004(4)	-0.058(7)
F7	0.047(6)	0.201(15)	0.060(6)	0.049(7)	0.001(5)	0.008(8)
F8	0.186(14)	0.048(6)	0.149(12)	-0.030(7)	0.122(11)	-0.061(7)
F9	0.28(2)	0.229(17)	0.139(11)	-0.226(17)	0.140(13)	-0.148(13)
F10	0.120(9)	0.209(14)	0.098(8)	-0.135(10)	0.067(7)	-0.113(9)
F11	0.038(4)	0.034(4)	0.043(4)	-0.011(3)	-0.011(3)	-0.007(3)
F12	0.051(4)	0.053(4)	0.052(4)	-0.035(4)	0.013(3)	-0.015(3)
F13	0.091(6)	0.039(4)	0.050(5)	-0.036(4)	0.005(4)	0.006(3)
F14	0.084(6)	0.028(4)	0.039(4)	-0.016(4)	-0.014(4)	0.011(3)
F15	0.033(3)	0.016(3)	0.044(4)	-0.002(2)	-0.013(3)	0.005(3)
F16	0.032(3)	0.049(4)	0.038(4)	-0.005(3)	-0.013(3)	-0.015(3)
F17	0.052(5)	0.065(5)	0.050(4)	-0.021(4)	-0.005(4)	-0.022(4)
F18	0.072(5)	0.041(4)	0.041(4)	-0.033(4)	0.019(3)	-0.026(3)
F19	0.030(4)	0.023(3)	0.068(5)	-0.005(3)	0.020(3)	-0.016(3)
F20	0.032(3)	0.025(3)	0.047(4)	0.005(3)	-0.008(3)	-0.014(3)
F21	0.031(3)	0.026(3)	0.046(4)	-0.007(3)	0.002(3)	-0.005(3)
F22	0.059(5)	0.027(4)	0.052(4)	-0.020(3)	-0.002(3)	0.004(3)
F23	0.068(5)	0.010(3)	0.049(4)	-0.009(3)	-0.036(4)	0.006(3)
F24	0.029(3)	0.015(3)	0.054(4)	0.018(3)	-0.018(3)	-0.015(3)
F25	0.024(3)	0.033(3)	0.031(3)	-0.005(3)	0.011(2)	-0.008(3)
F26	0.034(4)	0.036(4)	0.057(4)	-0.013(3)	0.002(3)	-0.019(3)
F27	0.064(5)	0.069(5)	0.056(5)	-0.036(4)	-0.016(4)	-0.022(4)
F28	0.108(7)	0.085(6)	0.044(4)	-0.065(6)	0.006(4)	-0.033(4)
F29	0.075(6)	0.038(4)	0.061(5)	-0.025(4)	0.016(4)	-0.026(4)
F30	0.029(3)	0.049(4)	0.064(5)	-0.013(3)	0.012(3)	-0.034(4)
F31	0.046(4)	0.065(5)	0.042(4)	-0.020(4)	0.004(3)	-0.008(4)
F32	0.039(5)	0.130(9)	0.062(6)	0.009(5)	-0.019(4)	-0.032(6)

Table S1-2b. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
F33	0.101(7)	0.048(5)	0.081(7)	0.016(5)	-0.061(6)	-0.005(5)
F34	0.154(10)	0.035(4)	0.059(5)	-0.047(5)	-0.058(6)	0.019(4)
F35	0.067(5)	0.056(5)	0.054(5)	-0.042(4)	-0.015(4)	0.004(4)
F36	0.027(3)	0.026(3)	0.067(5)	0.001(3)	-0.002(3)	-0.021(3)
F37	0.074(6)	0.045(4)	0.051(5)	-0.014(4)	0.008(4)	-0.024(4)
F38	0.081(6)	0.038(4)	0.061(5)	-0.005(4)	-0.023(4)	-0.032(4)
F39	0.044(4)	0.022(3)	0.084(5)	-0.009(3)	-0.028(4)	-0.015(3)
F40	0.027(3)	0.035(3)	0.034(3)	-0.008(3)	-0.003(3)	-0.009(3)
O1	0.028(4)	0.021(4)	0.051(5)	-0.003(3)	-0.020(3)	-0.008(3)
O2	0.036(4)	0.041(5)	0.039(4)	-0.025(4)	-0.000(3)	-0.004(4)
O3	0.123(12)	0.047(7)	0.204(17)	-0.004(7)	-0.081(12)	-0.065(9)
O4	0.16(2)	0.014(8)	1.25(14)	-0.019(11)	0.27(5)	-0.01(2)
O5	0.20(2)	0.043(8)	0.20(2)	0.023(10)	-0.130(17)	-0.028(10)
N1	0.015(4)	0.019(4)	0.042(5)	-0.006(3)	-0.010(3)	-0.008(4)
N2	0.015(4)	0.022(4)	0.034(5)	-0.006(3)	0.004(3)	-0.019(4)
N3	0.032(5)	0.018(4)	0.032(5)	-0.006(4)	-0.006(4)	-0.004(3)
N4	0.023(4)	0.009(4)	0.032(4)	-0.006(3)	0.004(3)	-0.009(3)
N5	0.031(5)	0.018(4)	0.033(5)	-0.017(4)	0.001(4)	-0.015(3)
N6	0.018(4)	0.010(4)	0.023(4)	-0.003(3)	-0.004(3)	-0.000(3)
N7	0.013(4)	0.022(4)	0.039(5)	-0.004(3)	-0.005(3)	-0.008(4)
N8	0.030(5)	0.004(3)	0.033(5)	0.002(3)	0.000(4)	-0.006(3)
N9	0.017(4)	0.024(4)	0.024(4)	-0.009(3)	-0.004(3)	-0.006(3)
N10	0.012(4)	0.005(3)	0.038(5)	-0.000(3)	-0.009(3)	0.007(3)
C1	0.020(5)	0.018(5)	0.025(5)	-0.012(4)	-0.002(4)	-0.003(4)
C2	0.016(4)	0.010(4)	0.023(4)	-0.006(3)	0.003(3)	-0.012(3)
C3	0.020(5)	0.018(5)	0.035(6)	0.004(4)	-0.002(4)	-0.007(4)
C4	0.027(5)	0.014(4)	0.029(5)	-0.013(4)	-0.003(4)	-0.006(4)
C5	0.030(5)	0.018(5)	0.013(4)	-0.015(4)	0.002(4)	-0.002(3)
C6	0.023(5)	0.016(4)	0.027(5)	-0.011(4)	-0.006(4)	0.001(4)
C7	0.019(5)	0.015(5)	0.061(7)	-0.008(4)	-0.007(5)	-0.006(5)
C8	0.025(5)	0.065(8)	0.043(6)	-0.019(5)	0.012(5)	-0.056(6)
C9	0.033(6)	0.011(5)	0.079(9)	-0.003(4)	-0.005(6)	-0.027(5)
C10	0.018(5)	0.018(5)	0.019(4)	-0.002(4)	0.001(4)	-0.004(4)
C11	0.035(6)	0.029(5)	0.021(5)	-0.012(5)	0.003(4)	-0.010(4)

Table S1-2b. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C12	0.043(6)	0.018(5)	0.023(5)	-0.010(5)	-0.004(4)	-0.003(4)
C13	0.052(8)	0.039(7)	0.029(6)	-0.018(6)	-0.000(5)	-0.006(5)
C14	0.022(5)	0.017(5)	0.032(5)	-0.007(4)	-0.010(4)	-0.003(4)
C15	0.013(4)	0.011(4)	0.024(5)	0.002(3)	-0.000(3)	-0.008(3)
C16	0.022(5)	0.009(4)	0.046(6)	0.001(4)	0.003(4)	-0.018(4)
C17	0.029(6)	0.014(5)	0.055(7)	-0.010(4)	-0.010(5)	-0.013(5)
C18	0.027(5)	0.023(5)	0.032(5)	-0.018(4)	-0.006(4)	0.002(4)
C19	0.022(5)	0.027(5)	0.030(5)	-0.010(4)	-0.008(4)	-0.009(4)
C20	0.016(4)	0.012(4)	0.021(4)	-0.005(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
C21	0.021(5)	0.018(5)	0.030(5)	-0.002(4)	0.002(4)	-0.008(4)
C22	0.018(5)	0.020(5)	0.053(7)	-0.016(4)	0.011(4)	-0.011(5)
C23	0.018(5)	0.060(8)	0.034(6)	-0.018(5)	0.012(4)	-0.023(5)
C24	0.028(5)	0.016(5)	0.027(5)	-0.005(4)	-0.015(4)	-0.000(4)
C25	0.038(6)	0.016(5)	0.041(6)	-0.008(5)	0.011(5)	-0.007(4)
C26	0.018(5)	0.036(6)	0.047(7)	-0.002(5)	0.004(5)	-0.003(5)
C27	0.046(7)	0.021(5)	0.043(7)	-0.009(5)	0.019(6)	-0.010(5)
C28	0.034(6)	0.045(7)	0.068(9)	-0.021(6)	0.010(6)	-0.036(7)
C29	0.016(5)	0.011(5)	0.075(8)	-0.008(4)	-0.004(5)	-0.006(5)
C30	0.044(7)	0.029(6)	0.026(5)	-0.020(5)	0.008(5)	-0.016(4)
C31	0.077(10)	0.060(9)	0.010(5)	-0.008(8)	0.008(6)	-0.013(5)
C32	0.068(12)	0.066(11)	0.060(10)	0.023(9)	0.028(9)	0.002(9)
C33	0.26(4)	0.075(13)	0.095(15)	-0.13(2)	0.12(2)	-0.066(12)
C34	0.20(3)	0.072(13)	0.104(15)	-0.115(17)	0.069(16)	-0.062(11)
C35	0.123(15)	0.092(12)	0.050(8)	-0.086(12)	0.070(9)	-0.057(9)
C36	0.034(6)	0.012(4)	0.027(5)	-0.008(4)	-0.003(4)	0.004(4)
C37	0.045(7)	0.022(5)	0.029(5)	-0.016(5)	-0.003(5)	-0.004(4)
C38	0.067(9)	0.040(7)	0.049(8)	-0.028(7)	0.018(7)	-0.021(6)
C39	0.104(12)	0.030(6)	0.035(7)	-0.051(8)	0.004(7)	0.005(5)
C40	0.038(6)	0.033(6)	0.028(6)	-0.001(5)	-0.010(5)	-0.005(4)
C41	0.058(8)	0.015(5)	0.029(6)	-0.017(5)	-0.004(5)	-0.001(4)
C42	0.018(5)	0.012(4)	0.036(5)	-0.002(4)	-0.013(4)	-0.001(4)
C43	0.037(6)	0.011(5)	0.057(7)	-0.009(4)	-0.008(5)	-0.003(5)
C44	0.051(7)	0.039(6)	0.025(5)	-0.020(6)	-0.009(5)	-0.014(5)
C45	0.022(5)	0.018(5)	0.054(7)	-0.005(4)	0.021(5)	-0.025(5)

Table S1-2b. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C46	0.024(5)	0.021(5)	0.034(6)	-0.006(4)	0.010(4)	-0.016(4)
C47	0.028(6)	0.020(5)	0.053(7)	-0.009(4)	-0.005(5)	-0.011(5)
C48	0.028(5)	0.007(4)	0.043(6)	-0.008(4)	0.003(4)	-0.008(4)
C49	0.016(5)	0.023(5)	0.024(5)	-0.001(4)	-0.016(4)	0.001(4)
C50	0.017(4)	0.011(4)	0.008(4)	-0.001(3)	-0.008(3)	-0.001(3)
C51	0.009(4)	0.018(5)	0.039(6)	0.000(4)	0.012(4)	-0.013(4)
C52	0.023(5)	0.023(5)	0.042(6)	-0.010(4)	0.006(4)	-0.017(4)
C53	0.020(5)	0.016(4)	0.017(4)	-0.001(4)	0.001(3)	-0.007(3)
C54	0.026(5)	0.013(4)	0.039(6)	-0.010(4)	0.004(4)	-0.009(4)
C55	0.029(6)	0.021(5)	0.070(9)	-0.015(5)	0.006(5)	-0.023(5)
C56	0.024(5)	0.026(5)	0.033(6)	-0.002(4)	0.000(4)	-0.008(4)
C57	0.025(5)	0.000(4)	0.020(4)	0.002(3)	-0.012(4)	0.002(3)
C58	0.019(5)	0.032(6)	0.027(5)	-0.012(4)	0.003(4)	0.001(4)
C59	0.029(5)	0.012(4)	0.044(6)	-0.010(4)	0.010(5)	-0.013(4)
C60	0.086(10)	0.034(6)	0.017(5)	-0.039(7)	0.013(6)	-0.003(4)
C61	0.034(6)	0.017(5)	0.026(5)	-0.009(4)	0.004(4)	-0.008(4)
C62	0.037(6)	0.006(4)	0.011(4)	0.002(4)	0.001(4)	-0.002(3)
C63	0.011(4)	0.017(5)	0.056(7)	-0.003(4)	0.004(4)	-0.017(5)
C64	0.018(5)	0.025(6)	0.059(8)	-0.007(4)	-0.016(5)	0.037(5)
C65	0.039(6)	0.017(5)	0.051(7)	-0.016(5)	-0.000(5)	-0.016(5)
C66	0.017(5)	0.010(4)	0.038(6)	-0.008(4)	-0.003(4)	0.004(4)
C67	0.025(5)	0.014(4)	0.023(5)	-0.002(4)	0.004(4)	-0.000(4)
C68	0.014(5)	0.008(4)	0.058(7)	-0.000(4)	-0.012(4)	-0.005(4)
C69	0.006(4)	0.004(4)	0.038(5)	0.003(3)	-0.010(4)	-0.002(3)
C70	0.038(6)	0.038(6)	0.040(6)	-0.021(5)	-0.010(5)	-0.003(5)
C71	0.016(5)	0.019(5)	0.044(6)	-0.014(4)	0.012(4)	-0.018(4)
C72	0.020(5)	0.030(6)	0.063(8)	-0.010(5)	-0.002(5)	-0.016(5)
C73	0.061(8)	0.033(6)	0.015(5)	-0.020(6)	-0.010(5)	0.011(4)
C74	0.045(7)	0.015(5)	0.056(8)	-0.006(5)	-0.027(6)	0.014(5)
C75	0.039(6)	0.012(4)	0.033(5)	-0.015(4)	-0.015(4)	0.001(4)
C76	0.028(6)	0.000(4)	0.076(9)	0.015(4)	-0.039(6)	-0.006(5)
C77	0.042(6)	0.016(5)	0.021(5)	-0.016(4)	0.007(4)	-0.004(4)
C78	0.042(6)	0.028(5)	0.012(4)	-0.013(5)	-0.001(4)	-0.001(4)
C79	0.031(6)	0.037(6)	0.048(7)	-0.018(5)	-0.005(5)	-0.008(5)

Table S1-2b. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C80	0.077(10)	0.019(5)	0.050(7)	0.003(6)	-0.035(7)	-0.019(5)
C81	0.039(7)	0.036(6)	0.054(7)	-0.022(6)	0.015(5)	-0.025(6)
C82	0.039(6)	0.018(5)	0.029(5)	-0.016(4)	0.013(4)	-0.004(4)
C83	0.024(5)	0.018(5)	0.029(5)	0.009(4)	-0.011(4)	-0.015(4)
C84	0.036(6)	0.042(7)	0.022(5)	-0.001(5)	0.004(4)	-0.013(5)
C85	0.034(7)	0.045(8)	0.047(7)	0.018(6)	-0.035(6)	-0.004(6)
C86	0.081(10)	0.018(6)	0.063(9)	0.002(6)	-0.057(8)	-0.002(6)
C87	0.101(11)	0.020(5)	0.020(5)	-0.026(6)	-0.022(6)	0.006(4)
C88	0.060(8)	0.017(5)	0.021(5)	-0.016(5)	-0.000(5)	-0.003(4)
C89	0.022(5)	0.008(4)	0.035(6)	0.007(4)	-0.014(4)	-0.004(4)
C90	0.053(7)	0.010(4)	0.026(5)	-0.004(4)	-0.020(5)	-0.007(4)
C91	0.052(7)	0.021(5)	0.019(5)	0.011(5)	0.005(5)	-0.011(4)
C92	0.048(8)	0.037(7)	0.071(9)	-0.014(6)	-0.010(7)	-0.026(6)
C93	0.039(7)	0.022(5)	0.061(8)	-0.007(5)	-0.047(6)	0.014(5)
C94	0.029(6)	0.013(5)	0.061(8)	0.001(4)	-0.014(5)	-0.009(5)
C95	0.036(6)	0.042(7)	0.049(7)	-0.013(5)	-0.015(5)	-0.016(6)
C96	0.065(10)	0.061(10)	0.074(11)	-0.025(8)	-0.016(8)	-0.013(8)
C97	0.068(14)	0.054(12)	0.43(6)	-0.052(11)	0.11(2)	-0.07(2)
C98	0.36(6)	1.10(18)	0.45(8)	-0.59(10)	0.34(6)	-0.67(11)
C99	0.057(9)	0.049(8)	0.067(9)	-0.014(7)	-0.014(7)	-0.030(7)
C100	0.089(13)	0.050(10)	0.154(19)	-0.012(9)	-0.049(13)	-0.061(12)
C101	0.042(8)	0.030(7)	0.106(13)	-0.003(6)	0.005(8)	0.009(8)
C102	0.18(3)	0.108(17)	0.109(18)	-0.115(19)	-0.034(17)	0.011(14)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S1-3b. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Mg1	O1	2.132(10)	Mg1	N1	2.120(9)
Mg1	N2	2.081(9)	Mg1	N3	2.095(9)
Mg1	N4	2.060(9)	Mg1	N10	2.479(10)
Mg2	O2	2.125(9)	Mg2	N5 ¹	2.466(10)
Mg2	N6	2.123(9)	Mg2	N7	2.058(9)
Mg2	N8	2.083(10)	Mg2	N9	2.079(9)
F1	C25	1.408(18)	F2	C26	1.340(15)
F3	C27	1.334(14)	F4	C28	1.35(2)
F5	C29	1.337(14)	F6	C31	1.39(2)
F7	C32	1.37(3)	F8	C33	1.32(3)
F9	C34	1.36(4)	F10	C35	1.29(3)
F11	C37	1.302(12)	F12	C38	1.33(2)
F13	C39	1.336(16)	F14	C40	1.361(13)
F15	C41	1.385(17)	F16	C43	1.361(12)
F17	C44	1.370(17)	F18	C45	1.336(14)
F19	C46	1.327(11)	F20	C47	1.324(16)
F21	C72	1.307(11)	F22	C73	1.361(14)
F23	C74	1.356(12)	F24	C75	1.336(11)
F25	C76	1.336(13)	F26	C78	1.324(12)
F27	C79	1.351(18)	F28	C80	1.37(2)
F29	C81	1.344(13)	F30	C82	1.379(16)
F31	C84	1.325(17)	F32	C85	1.329(18)
F33	C86	1.365(15)	F34	C87	1.359(18)
F35	C88	1.333(18)	F36	C90	1.396(16)
F37	C91	1.344(14)	F38	C92	1.34(2)
F39	C93	1.375(17)	F40	C94	1.357(13)
O1	C95	1.429(12)	O2	C97	1.42(2)
O3	C99	1.416(18)	O4	C101	1.098(19)
N1	C1	1.374(13)	N1	C4	1.341(13)
N2	C6	1.378(12)	N2	C9	1.348(15)
N3	C11	1.371(14)	N3	C14	1.418(13)
N4	C16	1.392(13)	N4	C19	1.383(13)
N5	C21	1.533(17)	N5	C22	1.424(11)
N5	C23	1.449(14)	N6	C48	1.375(16)

Table S1-3b. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
N6	C51	1.348(10)	N7	C53	1.387(11)
N7	C56	1.355(17)	N8	C58	1.412(16)
N8	C61	1.367(11)	N9	C63	1.347(12)
N9	C66	1.337(16)	N10	C68	1.472(11)
N10	C69	1.521(13)	N10	C70	1.504(14)
C1	C2	1.566(12)	C1	C20	1.385(14)
C2	C3	1.503(14)	C2	C21	1.558(14)
C3	C4	1.580(14)	C3	C22	1.582(18)
C4	C5	1.410(13)	C5	C6	1.410(13)
C5	C24	1.458(13)	C6	C7	1.460(14)
C7	C8	1.309(15)	C8	C9	1.455(16)
C9	C10	1.437(15)	C10	C11	1.431(14)
C10	C30	1.511(14)	C11	C12	1.428(14)
C12	C13	1.329(17)	C13	C14	1.417(15)
C14	C15	1.428(14)	C15	C16	1.383(14)
C15	C36	1.525(13)	C16	C17	1.452(16)
C17	C18	1.339(15)	C18	C19	1.438(16)
C19	C20	1.429(13)	C20	C42	1.486(14)
C24	C25	1.374(15)	C24	C29	1.402(19)
C25	C26	1.390(16)	C26	C27	1.37(2)
C27	C28	1.35(2)	C28	C29	1.406(17)
C30	C31	1.38(2)	C30	C35	1.35(3)
C31	C32	1.40(2)	C32	C33	1.28(4)
C33	C34	1.44(5)	C34	C35	1.45(3)
C36	C37	1.416(19)	C36	C41	1.360(14)
C37	C38	1.386(18)	C38	C39	1.393(19)
C39	C40	1.42(2)	C40	C41	1.333(16)
C42	C43	1.325(19)	C42	C47	1.429(13)
C43	C44	1.394(17)	C44	C45	1.375(15)
C45	C46	1.449(18)	C46	C47	1.354(16)
C48	C49	1.542(15)	C48	C67	1.344(12)
C49	C50	1.497(13)	C49	C68	1.550(17)
C50	C51	1.579(16)	C50	C69	1.548(12)
C51	C52	1.389(17)	C52	C53	1.391(17)

Table S1-3b. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C52	C71	1.534(13)	C53	C54	1.477(16)
C54	C55	1.298(18)	C55	C56	1.473(15)
C56	C57	1.412(13)	C57	C58	1.400(12)
C57	C77	1.545(17)	C58	C59	1.447(15)
C59	C60	1.358(16)	C60	C61	1.418(18)
C61	C62	1.376(15)	C62	C63	1.445(17)
C62	C83	1.477(11)	C63	C64	1.581(17)
C64	C65	1.307(19)	C65	C66	1.458(12)
C66	C67	1.472(14)	C67	C89	1.478(17)
C71	C72	1.354(15)	C71	C76	1.422(13)
C72	C73	1.404(14)	C73	C74	1.371(16)
C74	C75	1.415(17)	C75	C76	1.365(13)
C77	C78	1.384(19)	C77	C82	1.327(14)
C78	C79	1.37(2)	C79	C80	1.365(17)
C80	C81	1.41(2)	C81	C82	1.40(2)
C83	C84	1.364(18)	C83	C88	1.492(16)
C84	C85	1.408(15)	C85	C86	1.42(2)
C86	C87	1.29(3)	C87	C88	1.374(15)
C89	C90	1.343(14)	C89	C94	1.383(19)
C90	C91	1.407(18)	C91	C92	1.37(2)
C92	C93	1.365(19)	C93	C94	1.41(2)
C95	C96	1.44(2)	C97	C98	1.82(7)
C99	C100	1.51(3)	C101	C102	1.47(3)

Symmetry Operators:

(1) X+1,Y,Z

Table S1-4b. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O1	Mg1	N1	90.2(4)	O1	Mg1	N2	90.6(4)
O1	Mg1	N3	92.9(4)	O1	Mg1	N4	92.3(4)
O1	Mg1	N10	177.9(3)	N1	Mg1	N2	90.1(3)
N1	Mg1	N3	176.5(4)	N1	Mg1	N4	90.8(3)
N1	Mg1	N10	87.8(3)	N2	Mg1	N3	88.5(3)
N2	Mg1	N4	176.9(4)	N2	Mg1	N10	88.9(3)
N3	Mg1	N4	90.5(4)	N3	Mg1	N10	89.0(4)
N4	Mg1	N10	88.3(4)	O2	Mg2	N5 ¹	178.3(4)
O2	Mg2	N6	90.2(4)	O2	Mg2	N7	90.8(4)
O2	Mg2	N8	93.5(4)	O2	Mg2	N9	91.7(4)
N5 ¹	Mg2	N6	88.1(3)	N5 ¹	Mg2	N7	89.1(3)
N5 ¹	Mg2	N8	88.1(4)	N5 ¹	Mg2	N9	88.5(3)
N6	Mg2	N7	91.4(3)	N6	Mg2	N8	176.0(3)
N6	Mg2	N9	89.2(3)	N7	Mg2	N8	90.1(4)
N7	Mg2	N9	177.5(4)	N8	Mg2	N9	89.2(3)
Mg1	O1	C95	129.8(9)	Mg2	O2	C97	132.4(12)
Mg1	N1	C1	123.3(6)	Mg1	N1	C4	124.3(7)
C1	N1	C4	111.9(8)	Mg1	N2	C6	125.0(7)
Mg1	N2	C9	128.9(7)	C6	N2	C9	105.2(8)
Mg1	N3	C11	127.9(7)	Mg1	N3	C14	126.2(7)
C11	N3	C14	105.6(8)	Mg1	N4	C16	127.1(7)
Mg1	N4	C19	126.5(6)	C16	N4	C19	106.0(9)
Mg2 ²	N5	C21	110.7(5)	Mg2 ²	N5	C22	110.9(7)
Mg2 ²	N5	C23	112.6(8)	C21	N5	C22	103.6(9)
C21	N5	C23	108.7(9)	C22	N5	C23	109.9(8)
Mg2	N6	C48	124.0(6)	Mg2	N6	C51	122.7(8)
C48	N6	C51	112.6(9)	Mg2	N7	C53	124.6(8)
Mg2	N7	C56	127.6(6)	C53	N7	C56	107.3(9)
Mg2	N8	C58	125.2(5)	Mg2	N8	C61	128.1(8)
C58	N8	C61	106.5(9)	Mg2	N9	C63	126.0(9)
Mg2	N9	C66	126.4(6)	C63	N9	C66	107.0(9)
Mg1	N10	C68	111.0(8)	Mg1	N10	C69	111.4(5)
Mg1	N10	C70	113.1(7)	C68	N10	C69	102.0(7)
C68	N10	C70	109.6(7)	C69	N10	C70	109.1(10)

Table S1-4b. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N1	C1	C2	109.6(8)	N1	C1	C20	127.2(8)
C2	C1	C20	123.2(8)	C1	C2	C3	104.7(7)
C1	C2	C21	113.1(7)	C3	C2	C21	106.5(9)
C2	C3	C4	102.8(8)	C2	C3	C22	103.9(7)
C4	C3	C22	113.9(10)	N1	C4	C3	111.0(8)
N1	C4	C5	127.4(9)	C3	C4	C5	121.0(8)
C4	C5	C6	125.2(9)	C4	C5	C24	118.4(8)
C6	C5	C24	116.4(8)	N2	C6	C5	126.6(8)
N2	C6	C7	108.4(8)	C5	C6	C7	125.0(9)
C6	C7	C8	109.1(9)	C7	C8	C9	105.0(10)
N2	C9	C8	112.1(10)	N2	C9	C10	123.2(9)
C8	C9	C10	124.6(10)	C9	C10	C11	127.7(9)
C9	C10	C30	114.7(8)	C11	C10	C30	117.4(8)
N3	C11	C10	123.1(8)	N3	C11	C12	110.5(9)
C10	C11	C12	126.3(9)	C11	C12	C13	106.3(9)
C12	C13	C14	110.3(10)	N3	C14	C13	107.2(9)
N3	C14	C15	120.4(8)	C13	C14	C15	132.1(10)
C14	C15	C16	132.2(8)	C14	C15	C36	114.2(8)
C16	C15	C36	113.5(9)	N4	C16	C15	122.6(9)
N4	C16	C17	108.4(9)	C15	C16	C17	128.9(9)
C16	C17	C18	108.3(9)	C17	C18	C19	107.0(10)
N4	C19	C18	110.2(8)	N4	C19	C20	124.3(10)
C18	C19	C20	125.5(9)	C1	C20	C19	127.1(9)
C1	C20	C42	117.1(8)	C19	C20	C42	115.8(9)
N5	C21	C2	105.8(7)	N5	C22	C3	108.8(9)
C5	C24	C25	123.9(12)	C5	C24	C29	123.6(10)
C25	C24	C29	112.3(10)	F1	C25	C24	118.0(10)
F1	C25	C26	114.7(11)	C24	C25	C26	127.3(14)
F2	C26	C25	120.9(14)	F2	C26	C27	122.5(11)
C25	C26	C27	116.6(12)	F3	C27	C26	118.4(12)
F3	C27	C28	120.5(15)	C26	C27	C28	121.0(12)
F4	C28	C27	120.4(12)	F4	C28	C29	119.6(12)
C27	C28	C29	119.4(16)	F5	C29	C24	118.6(9)
F5	C29	C28	118.2(13)	C24	C29	C28	123.0(12)

Table S1-4b. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C10	C30	C31	118.7(13)	C10	C30	C35	123.1(13)
C31	C30	C35	118.2(13)	F6	C31	C30	121.6(11)
F6	C31	C32	116.7(17)	C30	C31	C32	121.6(18)
F7	C32	C31	122(2)	F7	C32	C33	115(2)
C31	C32	C33	123(2)	F8	C33	C32	129(3)
F8	C33	C34	112(3)	C32	C33	C34	118(2)
F9	C34	C33	124(2)	F9	C34	C35	117(3)
C33	C34	C35	119(3)	F10	C35	C30	120.9(15)
F10	C35	C34	119(2)	C30	C35	C34	120(2)
C15	C36	C37	120.2(8)	C15	C36	C41	124.0(11)
C37	C36	C41	115.7(10)	F11	C37	C36	119.9(9)
F11	C37	C38	118.4(13)	C36	C37	C38	121.7(10)
F12	C38	C37	121.0(11)	F12	C38	C39	119.0(13)
C37	C38	C39	120.0(16)	F13	C39	C38	121.1(17)
F13	C39	C40	121.3(12)	C38	C39	C40	117.6(13)
F14	C40	C39	116.7(10)	F14	C40	C41	122.9(13)
C39	C40	C41	119.8(10)	F15	C41	C36	119.0(10)
F15	C41	C40	116.0(10)	C36	C41	C40	125.0(14)
C20	C42	C43	122.2(8)	C20	C42	C47	121.7(11)
C43	C42	C47	116.1(10)	F16	C43	C42	120.8(10)
F16	C43	C44	114.7(12)	C42	C43	C44	124.5(10)
F17	C44	C43	123.5(10)	F17	C44	C45	116.8(11)
C43	C44	C45	119.7(12)	F18	C45	C44	124.1(12)
F18	C45	C46	118.0(8)	C44	C45	C46	117.9(11)
F19	C46	C45	119.4(9)	F19	C46	C47	121.6(11)
C45	C46	C47	118.8(9)	F20	C47	C42	117.9(10)
F20	C47	C46	119.3(9)	C42	C47	C46	122.8(12)
N6	C48	C49	109.8(7)	N6	C48	C67	128.4(11)
C49	C48	C67	121.5(11)	C48	C49	C50	104.5(9)
C48	C49	C68	115.0(8)	C50	C49	C68	103.7(7)
C49	C50	C51	104.0(7)	C49	C50	C69	107.3(9)
C51	C50	C69	111.9(7)	N6	C51	C50	109.1(9)
N6	C51	C52	127.0(11)	C50	C51	C52	123.8(8)
C51	C52	C53	128.1(9)	C51	C52	C71	116.0(10)

Table S1-4b. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C53	C52	C71	115.4(10)	N7	C53	C52	124.9(10)
N7	C53	C54	108.1(9)	C52	C53	C54	126.7(8)
C53	C54	C55	107.4(9)	C54	C55	C56	108.6(12)
N7	C56	C55	108.6(10)	N7	C56	C57	124.2(9)
C55	C56	C57	127.2(12)	C56	C57	C58	128.4(10)
C56	C57	C77	114.9(8)	C58	C57	C77	116.1(9)
N8	C58	C57	123.6(9)	N8	C58	C59	110.4(8)
C57	C58	C59	126.0(11)	C58	C59	C60	103.1(11)
C59	C60	C61	112.2(9)	N8	C61	C60	107.5(9)
N8	C61	C62	123.3(10)	C60	C61	C62	129.0(8)
C61	C62	C63	127.8(8)	C61	C62	C83	119.3(10)
C63	C62	C83	112.9(9)	N9	C63	C62	125.3(10)
N9	C63	C64	107.9(11)	C62	C63	C64	126.7(8)
C63	C64	C65	104.7(8)	C64	C65	C66	107.8(11)
N9	C66	C65	112.6(9)	N9	C66	C67	126.3(8)
C65	C66	C67	121.2(11)	C48	C67	C66	124.2(11)
C48	C67	C89	122.3(10)	C66	C67	C89	113.3(8)
N10	C68	C49	108.9(10)	N10	C69	C50	106.3(6)
C52	C71	C72	122.5(8)	C52	C71	C76	119.6(9)
C72	C71	C76	117.9(8)	F21	C72	C71	122.1(9)
F21	C72	C73	115.9(10)	C71	C72	C73	121.9(9)
F22	C73	C72	119.7(10)	F22	C73	C74	121.1(9)
C72	C73	C74	119.0(11)	F23	C74	C73	120.6(11)
F23	C74	C75	118.4(9)	C73	C74	C75	120.9(9)
F24	C75	C74	119.6(8)	F24	C75	C76	122.2(9)
C74	C75	C76	118.1(9)	F25	C76	C71	119.8(8)
F25	C76	C75	118.2(9)	C71	C76	C75	122.0(10)
C57	C77	C78	119.0(9)	C57	C77	C82	120.7(12)
C78	C77	C82	120.1(12)	F26	C78	C77	121.7(11)
F26	C78	C79	118.8(12)	C77	C78	C79	119.4(10)
F27	C79	C78	121.4(10)	F27	C79	C80	116.8(14)
C78	C79	C80	121.8(14)	F28	C80	C79	122.8(16)
F28	C80	C81	118.6(12)	C79	C80	C81	118.7(15)

Table S1-4b. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
F29	C81	C80	121.2(14)	F29	C81	C82	120.6(13)
C80	C81	C82	118.2(11)	F30	C82	C77	122.2(12)
F30	C82	C81	115.9(9)	C77	C82	C81	121.7(13)
C62	C83	C84	122.4(10)	C62	C83	C88	123.6(10)
C84	C83	C88	113.9(9)	F31	C84	C83	119.3(9)
F31	C84	C85	117.0(12)	C83	C84	C85	123.6(13)
F32	C85	C84	120.0(13)	F32	C85	C86	122.5(11)
C84	C85	C86	117.1(13)	F33	C86	C85	117.7(15)
F33	C86	C87	119.2(13)	C85	C86	C87	123.1(11)
F34	C87	C86	122.5(11)	F34	C87	C88	117.4(15)
C86	C87	C88	120.2(13)	F35	C88	C83	116.3(8)
F35	C88	C87	121.8(12)	C83	C88	C87	121.9(14)
C67	C89	C90	123.1(12)	C67	C89	C94	122.0(10)
C90	C89	C94	114.9(12)	F36	C90	C89	120.6(11)
F36	C90	C91	114.0(10)	C89	C90	C91	125.3(13)
F37	C91	C90	122.1(13)	F37	C91	C92	119.6(13)
C90	C91	C92	118.3(11)	F38	C92	C91	122.2(12)
F38	C92	C93	118.5(15)	C91	C92	C93	119.2(15)
F39	C93	C92	120.6(14)	F39	C93	C94	119.4(11)
C92	C93	C94	120.0(14)	F40	C94	C89	119.5(12)
F40	C94	C93	118.3(12)	C89	C94	C93	122.3(11)
O1	C95	C96	112.0(11)	O2	C97	C98	92(2)
O3	C99	C100	111.2(15)	O4	C101	C102	116(2)

Symmetry Operators:

(1) X+1,Y,Z

(2) X-1,Y,Z

Table S1-5b. Fragment Analysis

fragment: 1 CHAIN fragment

Mg(1)	Mg(2)	F(1)	F(2)	F(3)
F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)
F(9)	F(10)	F(11)	F(12)	F(13)
F(14)	F(15)	F(16)	F(17)	F(18)
F(19)	F(20)	F(21)	F(22)	F(23)
F(24)	F(25)	F(26)	F(27)	F(28)
F(29)	F(30)	F(31)	F(32)	F(33)
F(34)	F(35)	F(36)	F(37)	F(38)
F(39)	F(40)	O(1)	O(2)	N(1)
N(2)	N(3)	N(4)	N(5)	N(6)
N(7)	N(8)	N(9)	N(10)	C(1)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)
C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)
C(17)	C(18)	C(19)	C(20)	C(21)
C(22)	C(23)	C(24)	C(25)	C(26)
C(27)	C(28)	C(29)	C(30)	C(31)
C(32)	C(33)	C(34)	C(35)	C(36)

Table 4. Fragment Analysis (continued)

C(37)	C(38)	C(39)	C(40)	C(41)
C(42)	C(43)	C(44)	C(45)	C(46)
C(47)	C(48)	C(49)	C(50)	C(51)
C(52)	C(53)	C(54)	C(55)	C(56)
C(57)	C(58)	C(59)	C(60)	C(61)
C(62)	C(63)	C(64)	C(65)	C(66)
C(67)	C(68)	C(69)	C(70)	C(71)
C(72)	C(73)	C(74)	C(75)	C(76)
C(77)	C(78)	C(79)	C(80)	C(81)
C(82)	C(83)	C(84)	C(85)	C(86)
C(87)	C(88)	C(89)	C(90)	C(91)
C(92)	C(93)	C(94)	C(95)	C(96)
C(97)	C(98)			

付録

fragment: 2

O(3) C(99) C(100)

fragment: 3

O(4) C(101) C(102)

fragment: 4

O(5)

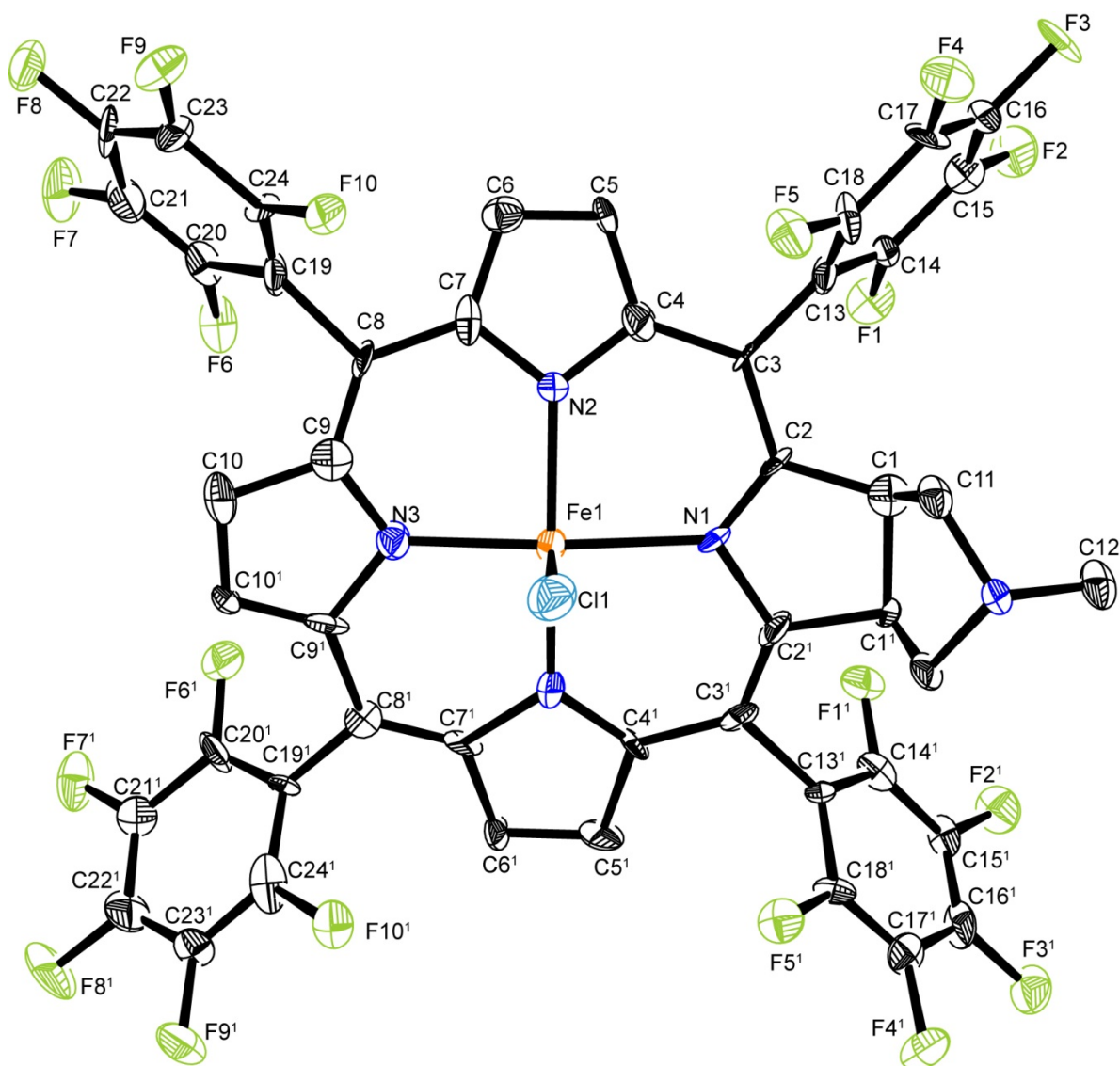


Figure S3-1a. ORTEP drawing of **FeCl(TFPC)·C₆H₈**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S3-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
Fe1	0.66663(9)	0.2500	0.14934(2)	2.11(2)	1/2
Cl1	0.4487(2)	0.2500	0.14382(5)	2.93(3)	1/2
F1	0.8765(2)	0.41491(13)	0.30713(8)	2.40(4)	1
F2	0.8908(3)	0.5340(2)	0.37540(8)	3.29(5)	1
F3	0.7009(3)	0.6501(2)	0.38303(8)	3.39(6)	1
F4	0.4988(3)	0.6470(2)	0.32067(9)	3.14(5)	1
F5	0.4861(3)	0.53047(13)	0.25101(8)	2.45(4)	1
F6	0.9276(3)	0.3952(2)	-0.00271(8)	2.69(5)	1
F7	0.9621(3)	0.5038(2)	-0.07527(8)	3.40(6)	1
F8	0.7930(3)	0.6311(2)	-0.08856(9)	3.98(6)	1
F9	0.5920(3)	0.6510(2)	-0.02689(9)	3.38(5)	1
F10	0.5527(2)	0.5412(2)	0.04475(8)	2.37(4)	1
N1	0.6694(4)	0.2500	0.2255(2)	1.75(7)	1/2
N2	0.6959(3)	0.3764(2)	0.15054(10)	1.78(6)	1
N3	0.6993(4)	0.2500	0.0765(2)	1.76(7)	1/2
N4	0.4208(4)	0.2500	0.3443(2)	1.74(7)	1/2
C1	0.6171(4)	0.2978(2)	0.30459(12)	1.59(6)	1
C2	0.6569(4)	0.3200(2)	0.25362(12)	1.59(6)	1
C3	0.6774(4)	0.4009(2)	0.23852(12)	1.59(6)	1
C4	0.7015(4)	0.4269(2)	0.19025(12)	1.53(6)	1
C5	0.7349(4)	0.5105(3)	0.17586(13)	1.80(6)	1
C6	0.7471(4)	0.5104(3)	0.12740(13)	1.85(6)	1
C7	0.7217(4)	0.4273(3)	0.11078(12)	1.69(6)	1
C8	0.7167(4)	0.4010(3)	0.06263(12)	1.74(6)	1
C9	0.6974(4)	0.3185(3)	0.04662(12)	1.79(6)	1
C10	0.6843(4)	0.2921(3)	-0.00259(13)	2.00(7)	1
C11	0.4758(4)	0.3218(3)	0.31689(13)	1.86(6)	1
C12	0.4737(6)	0.2500	0.3939(2)	2.17(9)	1/2
C13	0.6801(4)	0.4677(2)	0.27668(12)	1.58(6)	1
C14	0.7822(4)	0.4716(3)	0.30960(12)	1.82(6)	1
C15	0.7902(4)	0.5324(3)	0.34472(13)	2.15(7)	1
C16	0.6956(4)	0.5913(3)	0.34830(12)	2.17(7)	1
C17	0.5924(4)	0.5898(3)	0.31671(13)	2.11(7)	1
C18	0.5870(4)	0.5288(3)	0.28153(13)	1.83(6)	1

Table S3-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C19	0.7385(4)	0.4643(3)	0.02400(12)	1.84(6)	1
C20	0.8422(4)	0.4572(3)	-0.00813(13)	2.21(7)	1
C21	0.8602(4)	0.5128(3)	-0.04533(13)	2.50(7)	1
C22	0.7767(5)	0.5777(3)	-0.05164(13)	2.67(8)	1
C23	0.6744(4)	0.5879(3)	-0.0207(2)	2.38(7)	1
C24	0.6568(4)	0.5312(3)	0.01672(12)	1.88(6)	1
C25	0.3874(11)	0.7500	0.2204(4)	5.0(2)	1/2
C26	0.5306(11)	0.7500	0.2061(3)	5.5(2)	1/2
C27	0.5511(10)	0.7500	0.1517(3)	5.5(2)	1/2
C28	0.6910(9)	0.7500	0.1360(3)	4.3(2)	1/2
C29	0.7064(11)	0.7500	0.0815(3)	5.2(2)	1/2
C30	0.8442(12)	0.7500	0.0639(4)	5.8(2)	1/2

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3} \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Table S3-2a. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Fe1	0.0500(6)	0.0163(4)	0.0138(4)	0.0000	0.0053(4)	0.0000
Cl1	0.0431(9)	0.0301(8)	0.0382(8)	0.0000	0.0046(7)	0.0000
F1	0.0285(12)	0.0282(12)	0.0345(12)	0.0028(10)	-0.0032(10)	0.0059(10)
F2	0.049(2)	0.044(2)	0.0313(13)	-0.0101(13)	-0.0178(11)	0.0004(11)
F3	0.071(2)	0.0295(13)	0.0287(13)	-0.0079(12)	-0.0029(12)	-0.0141(10)
F4	0.049(2)	0.0271(12)	0.044(2)	0.0116(11)	0.0038(12)	-0.0100(11)
F5	0.0324(12)	0.0294(12)	0.0314(12)	0.0063(10)	-0.0096(10)	-0.0055(10)
F6	0.0325(12)	0.041(2)	0.0288(12)	0.0034(11)	0.0027(10)	-0.0034(10)
F7	0.040(2)	0.065(2)	0.0242(12)	-0.0158(13)	0.0103(10)	-0.0015(12)
F8	0.072(2)	0.050(2)	0.0287(13)	-0.019(2)	-0.0005(13)	0.0204(12)
F9	0.057(2)	0.0317(13)	0.040(2)	0.0072(12)	-0.0074(12)	0.0135(11)
F10	0.0328(12)	0.0306(12)	0.0266(11)	0.0010(10)	0.0009(9)	0.0040(9)
N1	0.037(3)	0.014(2)	0.015(2)	0.0000	0.001(2)	0.0000
N2	0.034(2)	0.019(2)	0.015(2)	0.0008(13)	0.0040(12)	0.0003(11)
N3	0.028(3)	0.021(3)	0.018(2)	0.0000	0.001(2)	0.0000
N4	0.034(3)	0.018(2)	0.014(2)	0.0000	0.003(2)	0.0000
C1	0.029(2)	0.016(2)	0.015(2)	0.002(2)	-0.000(2)	-0.0001(13)
C2	0.025(2)	0.019(2)	0.016(2)	0.000(2)	0.001(2)	-0.001(2)
C3	0.027(2)	0.016(2)	0.017(2)	0.002(2)	0.001(2)	0.0000(13)
C4	0.026(2)	0.015(2)	0.017(2)	0.000(2)	0.001(2)	0.0016(13)
C5	0.028(2)	0.016(2)	0.024(2)	-0.000(2)	0.002(2)	0.001(2)
C6	0.027(2)	0.021(2)	0.022(2)	-0.001(2)	0.001(2)	0.005(2)
C7	0.026(2)	0.019(2)	0.019(2)	-0.000(2)	0.002(2)	0.004(2)
C8	0.027(2)	0.022(2)	0.017(2)	-0.001(2)	0.002(2)	0.003(2)
C9	0.032(2)	0.020(2)	0.017(2)	-0.001(2)	0.002(2)	0.002(2)
C10	0.031(2)	0.028(2)	0.017(2)	-0.001(2)	-0.002(2)	0.003(2)
C11	0.033(2)	0.019(2)	0.018(2)	-0.000(2)	0.003(2)	0.001(2)
C12	0.033(3)	0.030(3)	0.019(3)	0.0000	0.004(3)	0.0000
C13	0.029(2)	0.017(2)	0.013(2)	-0.002(2)	0.002(2)	0.0018(13)
C14	0.030(2)	0.019(2)	0.020(2)	-0.003(2)	0.002(2)	0.004(2)
C15	0.034(2)	0.027(2)	0.020(2)	-0.010(2)	-0.004(2)	0.004(2)
C16	0.043(3)	0.021(2)	0.019(2)	-0.008(2)	-0.000(2)	-0.005(2)
C17	0.034(2)	0.021(2)	0.026(2)	0.002(2)	0.004(2)	-0.001(2)
C18	0.026(2)	0.022(2)	0.021(2)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.001(2)

Table S3-2a. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C19	0.034(2)	0.023(2)	0.013(2)	-0.002(2)	-0.002(2)	0.001(2)
C20	0.031(2)	0.033(2)	0.019(2)	-0.004(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
C21	0.032(2)	0.045(3)	0.018(2)	-0.012(2)	0.002(2)	-0.001(2)
C22	0.047(3)	0.036(3)	0.019(2)	-0.015(2)	0.000(2)	0.006(2)
C23	0.037(3)	0.027(2)	0.026(2)	-0.002(2)	-0.009(2)	0.006(2)
C24	0.029(2)	0.024(2)	0.019(2)	-0.004(2)	-0.001(2)	0.001(2)
C25	0.077(7)	0.044(5)	0.069(7)	0.0000	-0.013(6)	0.0000
C26	0.116(9)	0.036(4)	0.057(5)	0.0000	0.001(5)	0.0000
C27	0.093(8)	0.059(6)	0.056(5)	0.0000	-0.015(5)	0.0000
C28	0.087(7)	0.026(4)	0.053(5)	0.0000	-0.004(5)	0.0000
C29	0.100(8)	0.055(5)	0.045(5)	0.0000	-0.007(5)	0.0000
C30	0.100(8)	0.055(6)	0.063(6)	0.0000	0.010(6)	0.0000

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

付録

Table S3-3a. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Fe1	C11	2.269(2)	Fe1	N1	2.104(4)
Fe1	N2	2.054(3)	Fe1	N2 ¹	2.054(3)
Fe1	N3	2.042(5)	F1	C14	1.339(5)
F2	C15	1.346(5)	F3	C16	1.348(5)
F4	C17	1.343(5)	F5	C18	1.346(5)
F6	C20	1.343(5)	F7	C21	1.351(5)
F8	C22	1.343(5)	F9	C23	1.337(5)
F10	C24	1.340(5)	N1	C2	1.373(4)
N1	C2 ¹	1.373(4)	N2	C4	1.365(5)
N2	C7	1.395(5)	N3	C9	1.375(5)
N3	C9 ¹	1.375(5)	N4	C11	1.494(5)
N4	C11 ¹	1.494(5)	N4	C12	1.475(7)
C1	C1 ¹	1.537(5)	C1	C2	1.510(5)
C1	C11	1.555(6)	C2	C3	1.382(5)
C3	C4	1.420(5)	C3	C13	1.505(5)
C4	C5	1.444(5)	C5	C6	1.345(5)
C6	C7	1.437(5)	C7	C8	1.397(5)
C8	C9	1.412(5)	C8	C19	1.492(5)
C9	C10	1.431(5)	C10	C10 ¹	1.352(6)
C13	C14	1.398(5)	C13	C18	1.384(5)
C14	C15	1.380(6)	C15	C16	1.367(6)
C16	C17	1.383(6)	C17	C18	1.381(5)
C19	C20	1.400(6)	C19	C24	1.385(6)
C20	C21	1.374(6)	C21	C22	1.368(7)
C22	C23	1.375(6)	C23	C24	1.389(6)
C25	C26	1.539(16)	C26	C27	1.518(12)
C27	C28	1.516(14)	C28	C29	1.515(12)
C29	C30	1.512(17)			

Symmetry Operators:

(1) X,-Y+1/2,Z

Table S3-4a. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
Cl1	Fe1	N1	94.64(13)	Cl1	Fe1	N2	98.56(9)
Cl1	Fe1	N2 ¹	98.56(9)	Cl1	Fe1	N3	95.71(13)
N1	Fe1	N2	88.96(8)	N1	Fe1	N2 ¹	88.96(8)
N1	Fe1	N3	169.65(17)	N2	Fe1	N2 ¹	162.86(14)
N2	Fe1	N3	89.50(8)	N2 ¹	Fe1	N3	89.50(8)
Fe1	N1	C2	124.4(2)	Fe1	N1	C2 ¹	124.4(2)
C2	N1	C2 ¹	109.9(4)	Fe1	N2	C4	127.3(3)
Fe1	N2	C7	126.5(3)	C4	N2	C7	106.1(3)
Fe1	N3	C9	126.1(2)	Fe1	N3	C9 ¹	126.1(2)
C9	N3	C9 ¹	106.3(4)	C11	N4	C11 ¹	101.1(3)
C11	N4	C12	109.2(3)	C11 ¹	N4	C12	109.2(3)
C1 ¹	C1	C2	103.6(3)	C1 ¹	C1	C11	104.4(3)
C2	C1	C11	113.8(3)	N1	C2	C1	111.2(3)
N1	C2	C3	125.8(4)	C1	C2	C3	123.0(3)
C2	C3	C4	125.9(4)	C2	C3	C13	117.5(3)
C4	C3	C13	116.4(3)	N2	C4	C3	125.0(3)
N2	C4	C5	110.0(3)	C3	C4	C5	125.1(3)
C4	C5	C6	107.2(4)	C5	C6	C7	107.6(4)
N2	C7	C6	109.1(3)	N2	C7	C8	124.5(4)
C6	C7	C8	126.3(4)	C7	C8	C9	126.0(4)
C7	C8	C19	118.0(3)	C9	C8	C19	116.0(3)
N3	C9	C8	124.1(4)	N3	C9	C10	109.5(4)
C8	C9	C10	126.1(4)	C9	C10	C10 ¹	107.2(4)
N4	C11	C1	106.3(3)	C3	C13	C14	120.1(3)
C3	C13	C18	124.1(4)	C14	C13	C18	115.8(4)
F1	C14	C13	119.4(3)	F1	C14	C15	118.3(4)
C13	C14	C15	122.3(4)	F2	C15	C14	120.2(4)
F2	C15	C16	119.9(4)	C14	C15	C16	119.9(4)
F3	C16	C15	120.5(4)	F3	C16	C17	119.6(4)
C15	C16	C17	120.0(4)	F4	C17	C16	119.9(4)
F4	C17	C18	120.9(4)	C16	C17	C18	119.2(4)
F5	C18	C13	119.8(3)	F5	C18	C17	117.3(4)
C13	C18	C17	122.9(4)	C8	C19	C20	121.0(4)
C8	C19	C24	122.7(4)	C20	C19	C24	116.3(4)

付録

Table S3-4a. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
F6	C20	C19	119.8(4)	F6	C20	C21	118.4(4)
C19	C20	C21	121.8(4)	F7	C21	C20	119.7(4)
F7	C21	C22	120.0(4)	C20	C21	C22	120.3(4)
F8	C22	C21	120.2(4)	F8	C22	C23	119.7(4)
C21	C22	C23	120.1(4)	F9	C23	C22	120.3(4)
F9	C23	C24	120.6(4)	C22	C23	C24	119.1(4)
F10	C24	C19	120.2(3)	F10	C24	C23	117.2(4)
C19	C24	C23	122.5(4)	C25	C26	C27	112.9(9)
C26	C27	C28	114.7(8)	C27	C28	C29	112.7(8)
C28	C29	C30	114.8(9)				

Symmetry Operators:

(1) $X, -Y+1/2, Z$

Table S3-5a. Fragment Analysis

fragment: 1

Fe(1)	Cl(1)	F(1)	F(2)	F(3)
F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)
F(9)	F(10)	N(1)	N(2)	N(3)
N(4)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)
C(20)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)

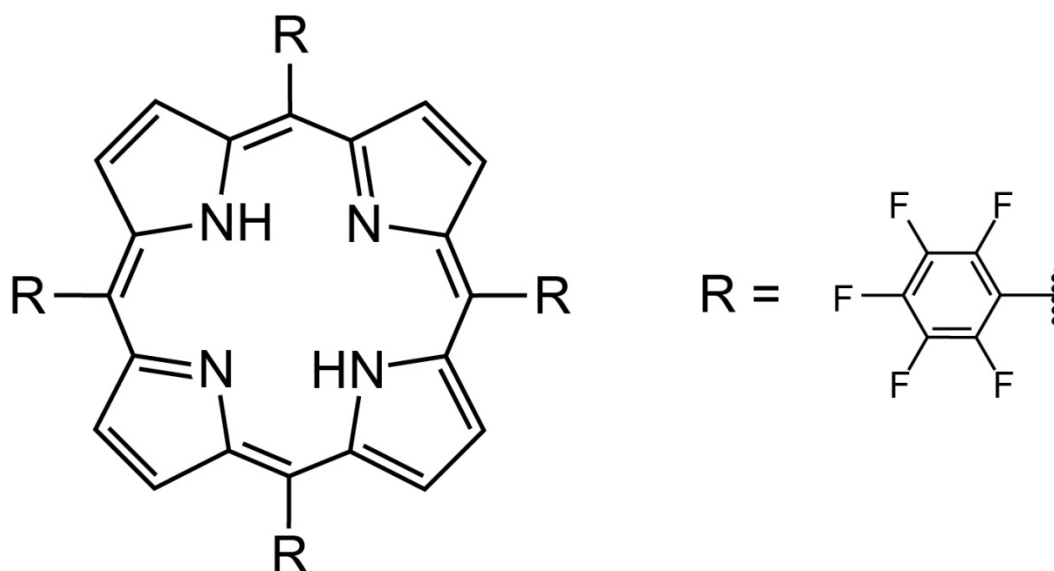
fragment: 2

C(25)	C(26)	C(27)	C(28)	C(29)
C(30)				

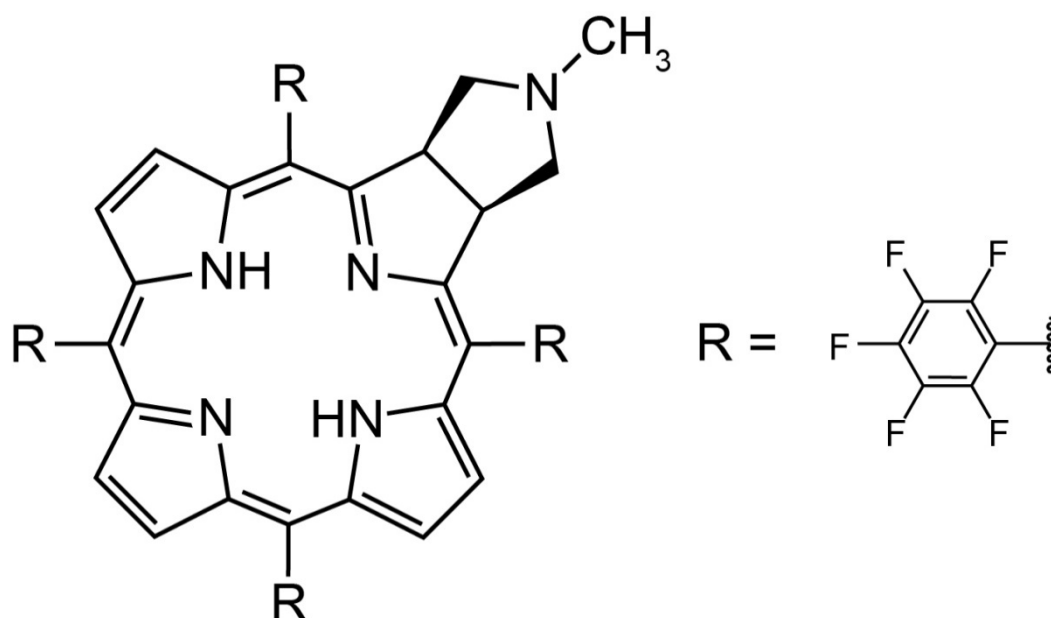
化合物一覧

第 1 章

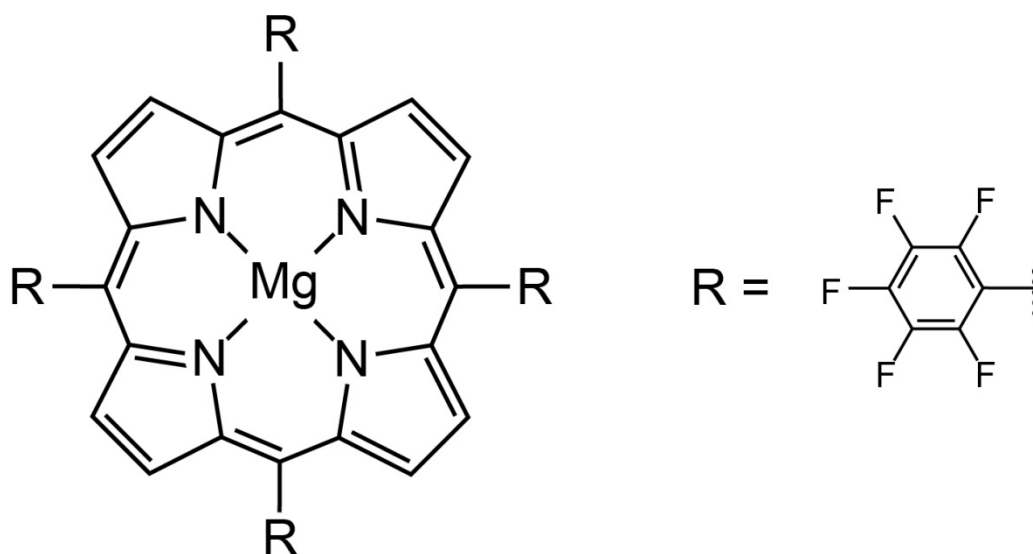
5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (**H₂TFPP**)



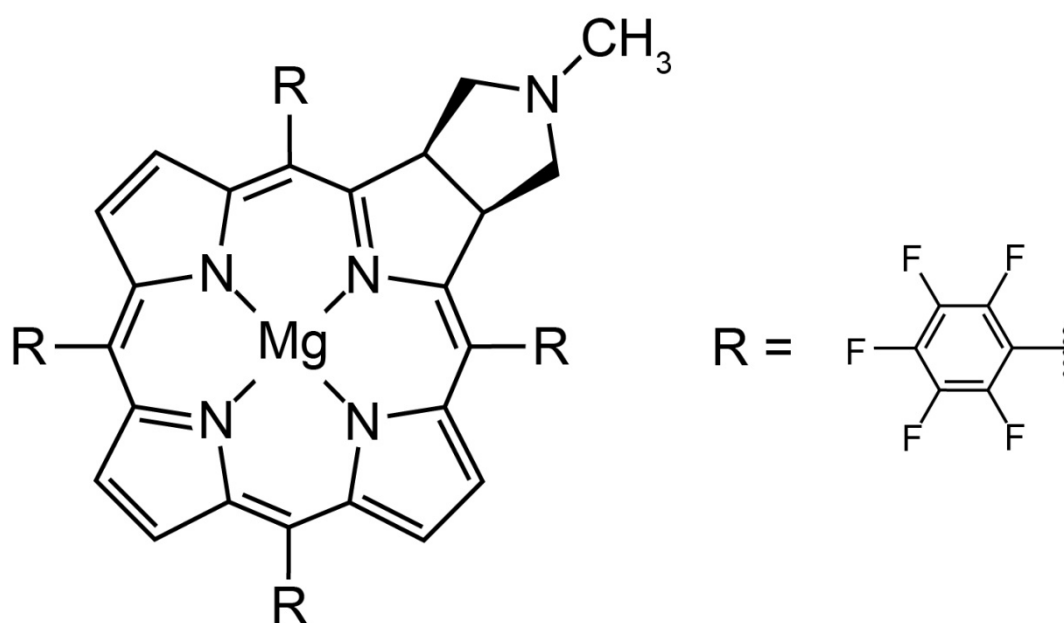
5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (**H₂TFPC**)



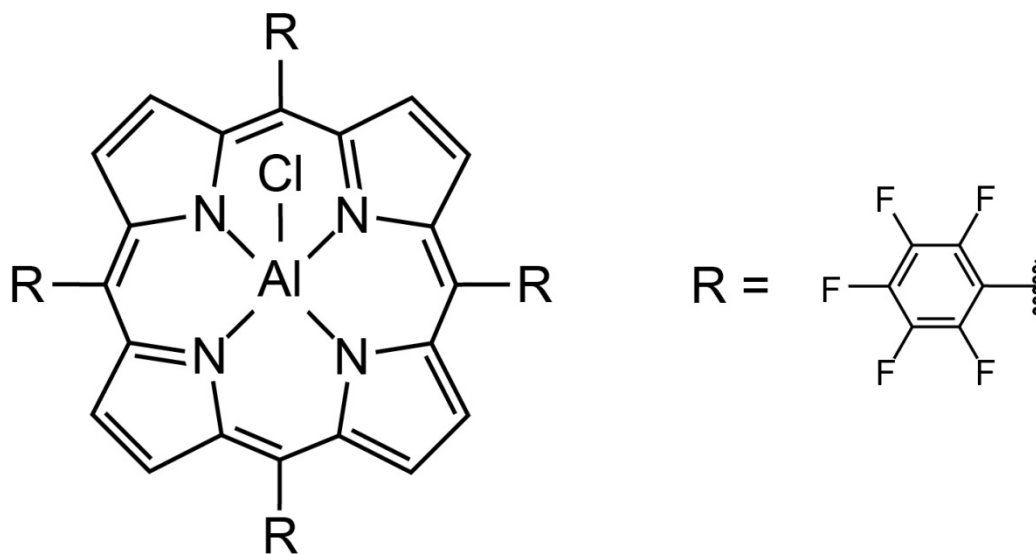
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)magnesium(II) (**Mg(TFPP)**)



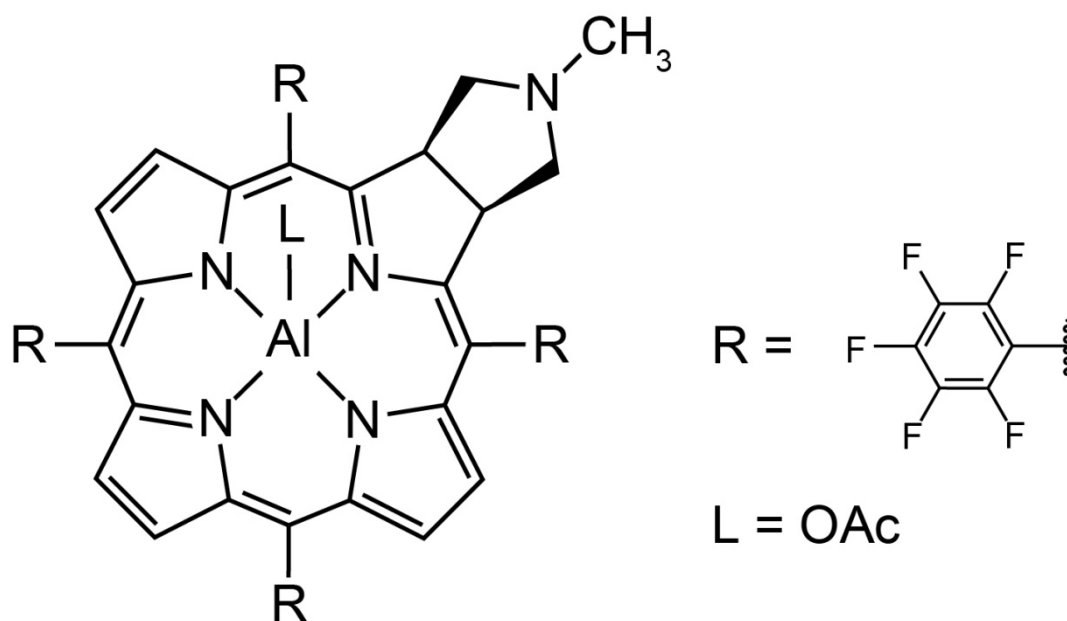
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) (**Mg(TFPC)**)



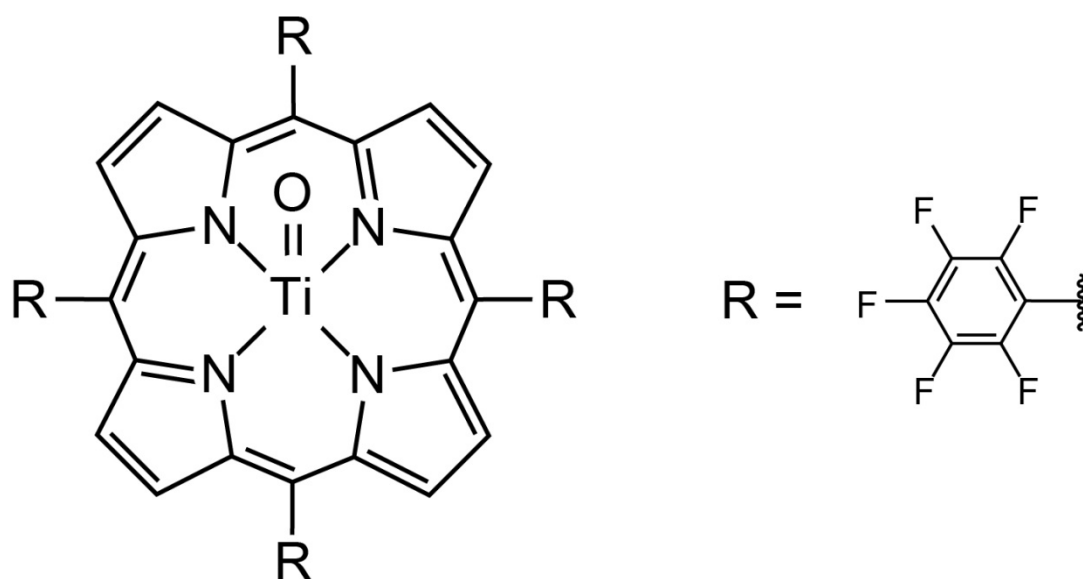
chloro-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)aluminum(III) (**AlCl(TFPP)**)



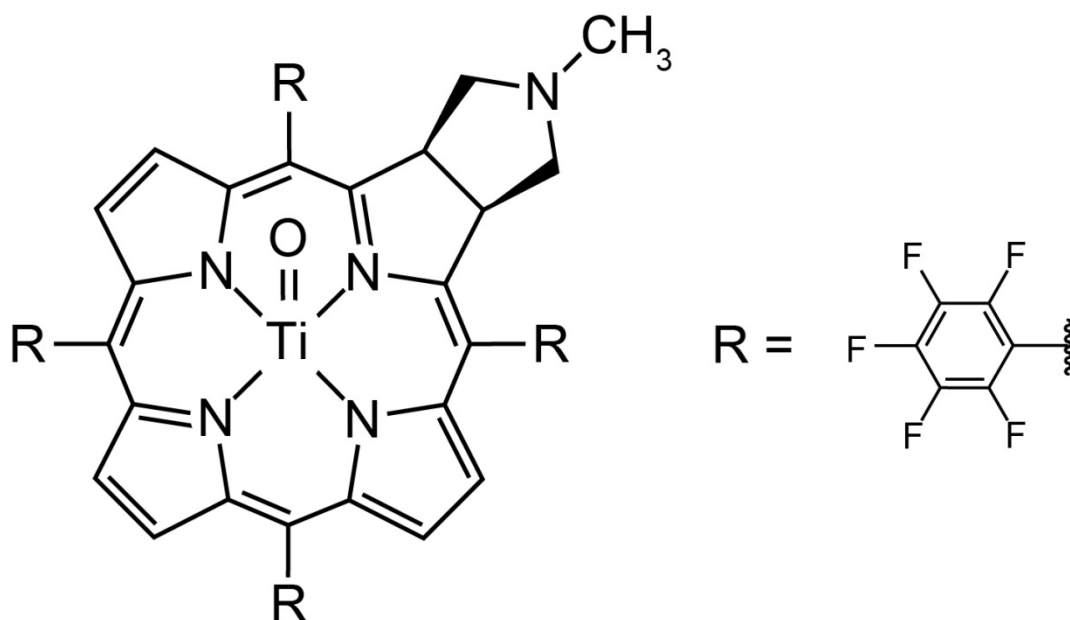
acetato-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III) (**AlOAc(TFPC)**)



oxo-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)titanium(IV) (**TiO(TFPP)**)

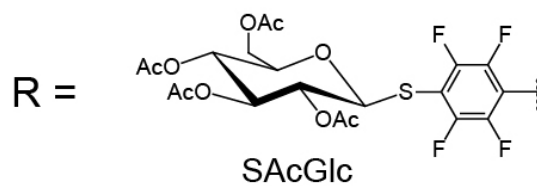
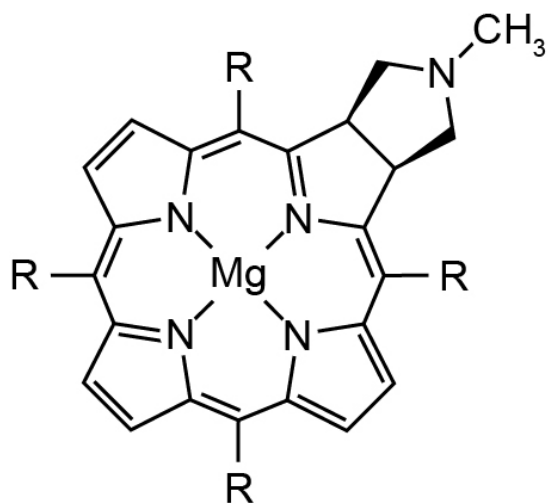


oxo-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV) (**TiO(TFPC)**)

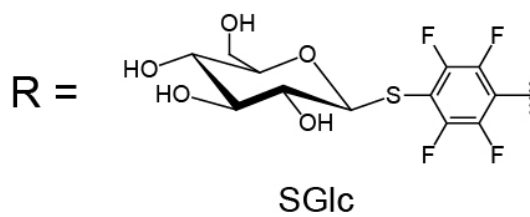
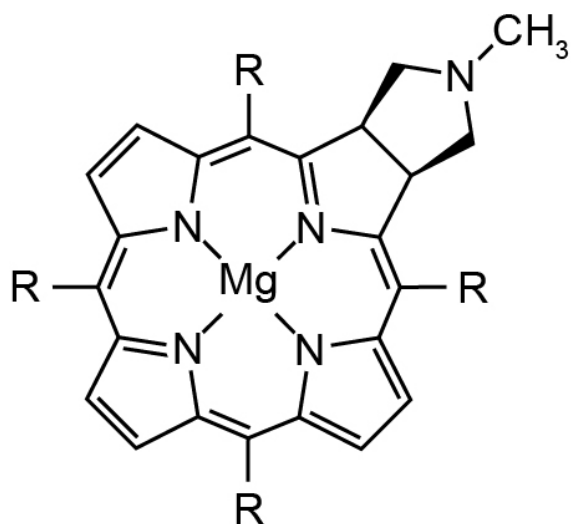


第 2 章

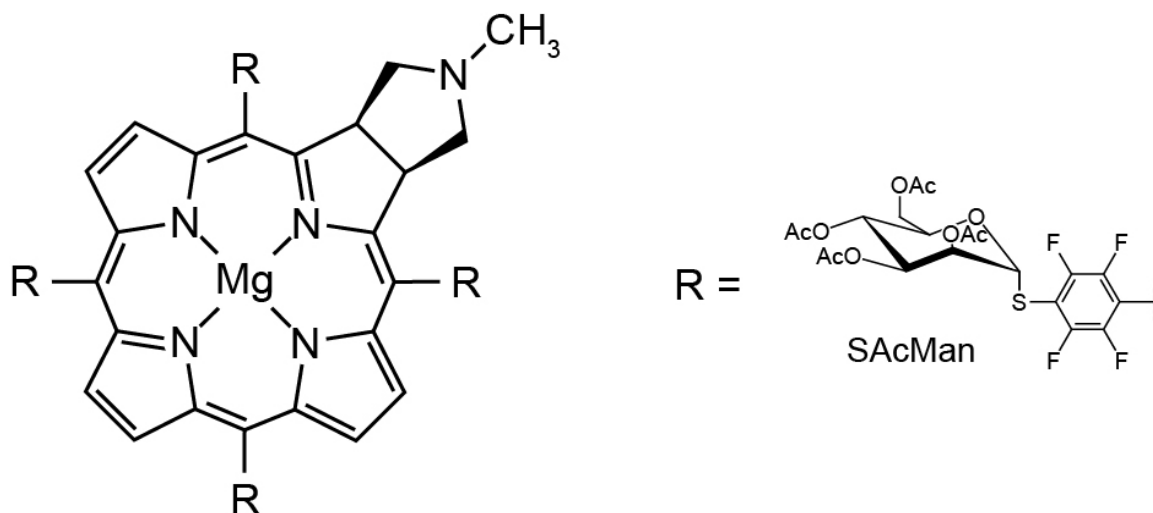
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II)
(Mg(TFPC)-SAcGlc)



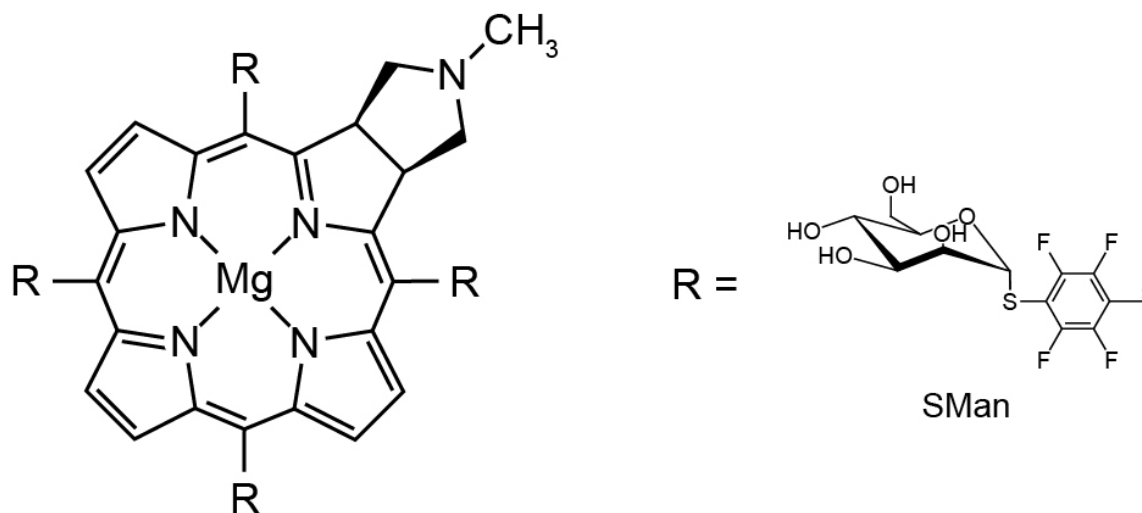
(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) **(Mg(TFPC)-SGlc)**



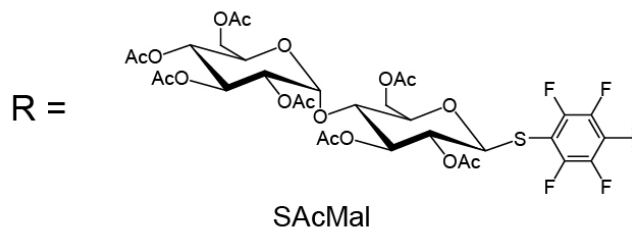
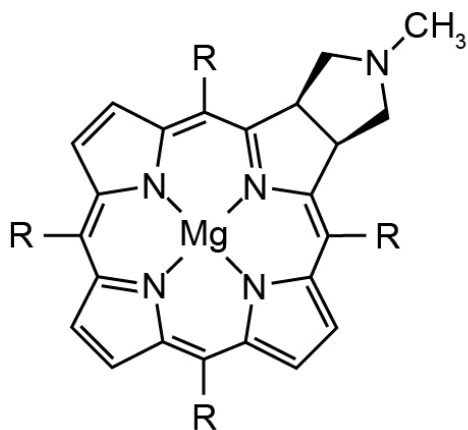
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II)
(Mg(TFPC)-SAcMan)



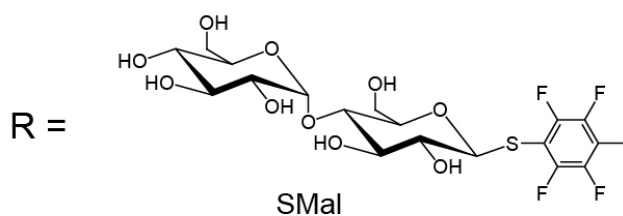
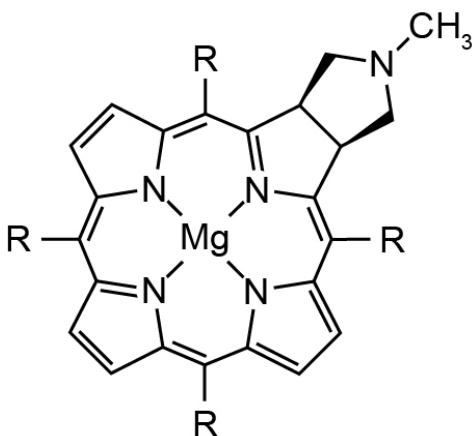
(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) **(Mg(TFPC)-SMan)**



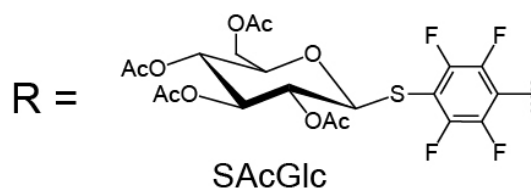
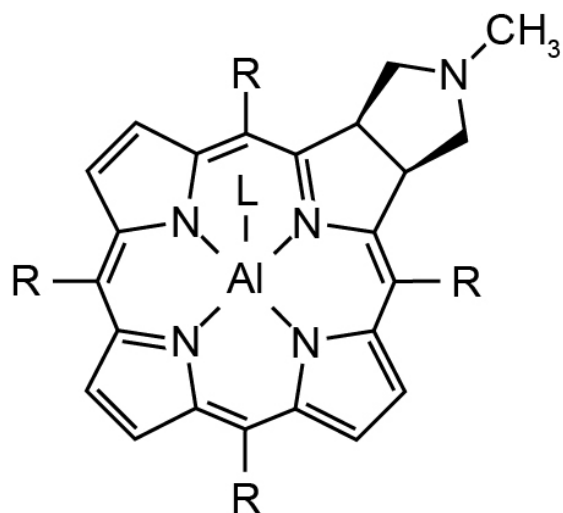
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) (**Mg(TFPC)-S₂AcMal**)



(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)magnesium(II) (**Mg(TFPC)-S₂Mal**)

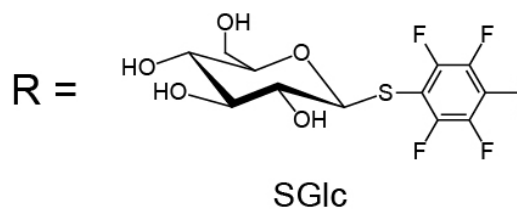
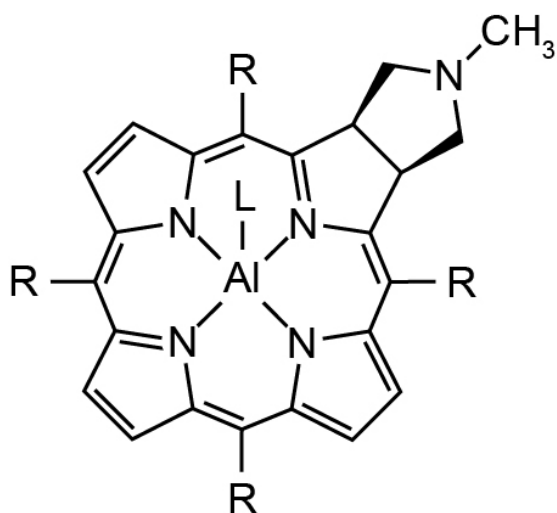


acetato-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III)
(AIOAc(TFPC)-SACGlc)



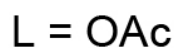
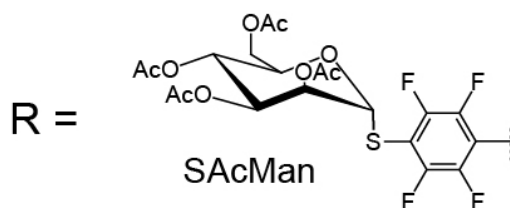
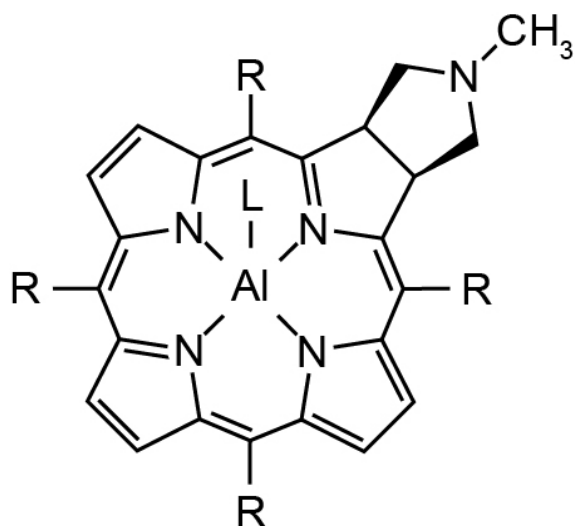
L = OAc

hydroxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III) (AIOH(TFPC)-SGlc)

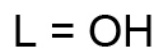
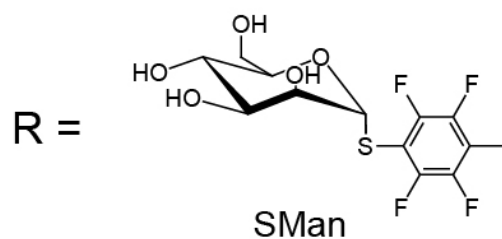
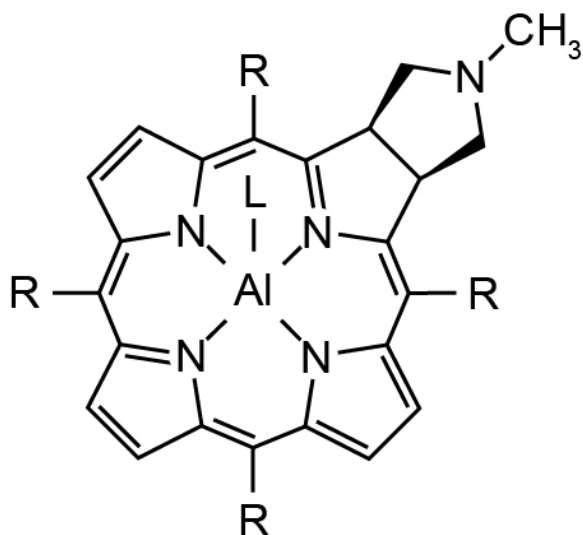


L = OH

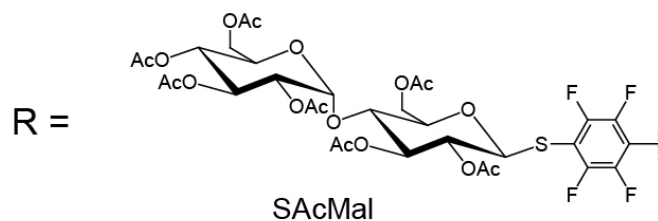
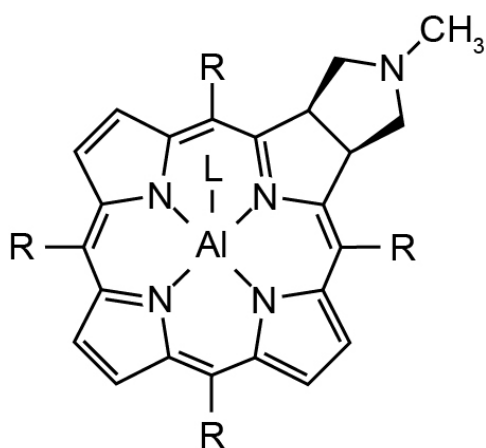
acetato-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III)
(AIOAc(TFPC)-SAcMan)



hydroxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III) **(AIOH(TFPC)-SMan)**

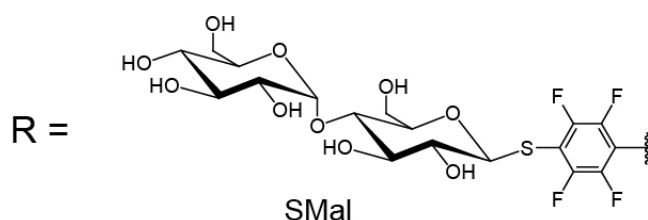
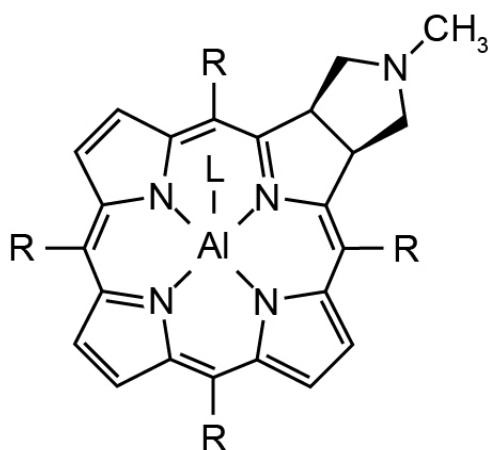


acetato-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III) (**AIOAc(TFPC)-SACMal**)



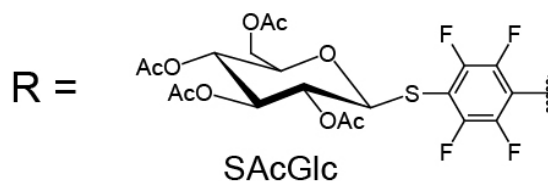
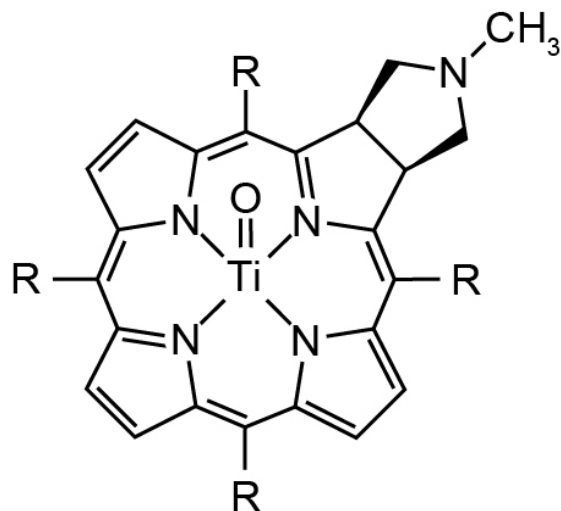
L = OAc

hydroxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)aluminum(III) (**AIOH(TFPC)-SMal**)

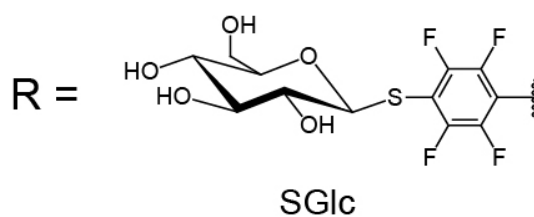
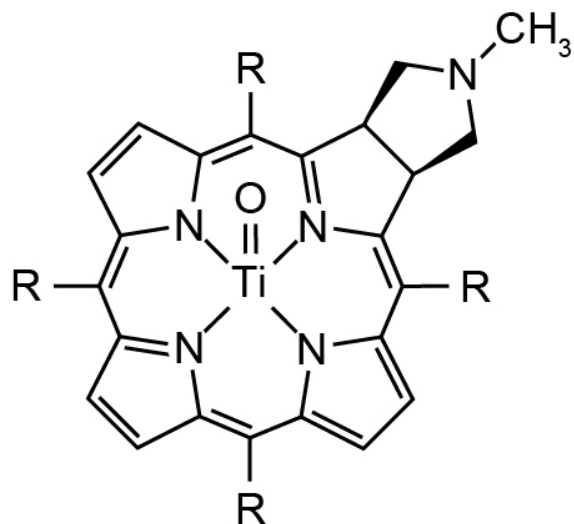


L = OH

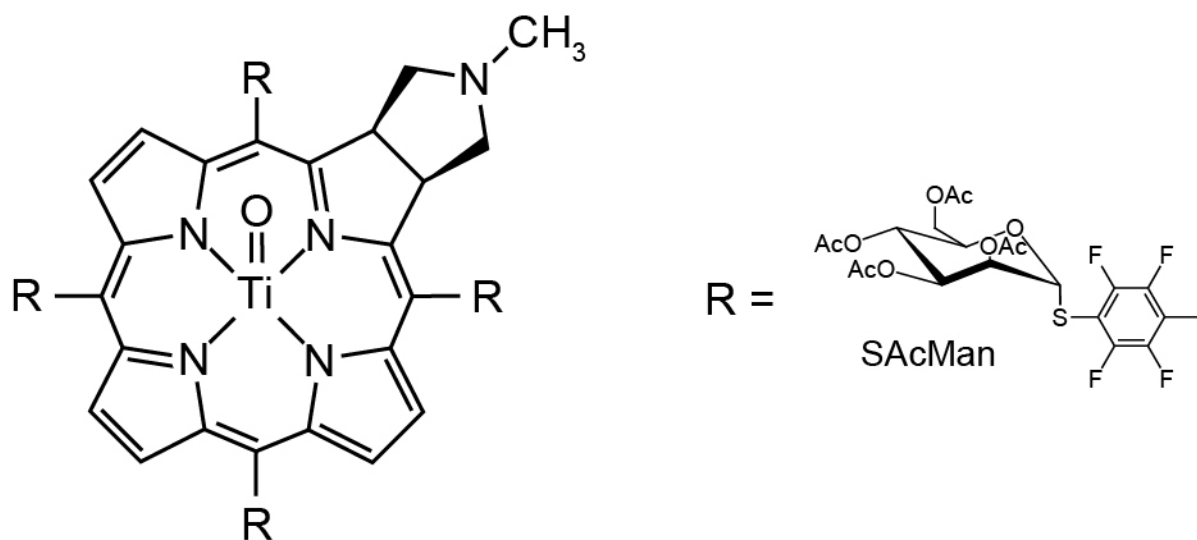
oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV)
(**TiO(TFPC)-SACGlc**)



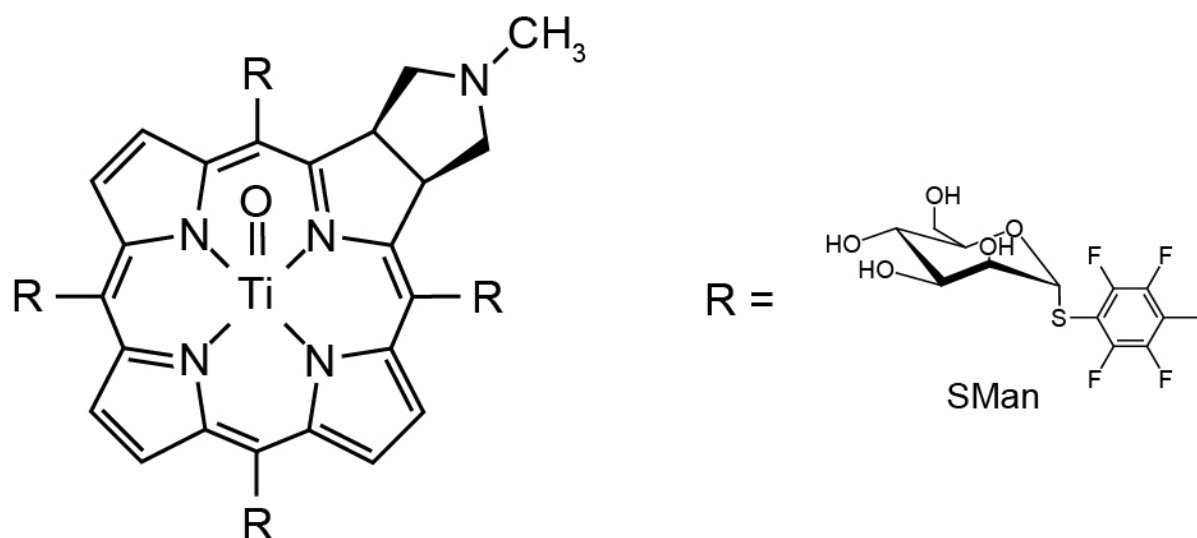
oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV) (**TiO(TFPC)-SGlc**)



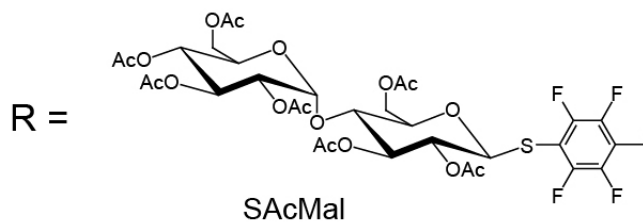
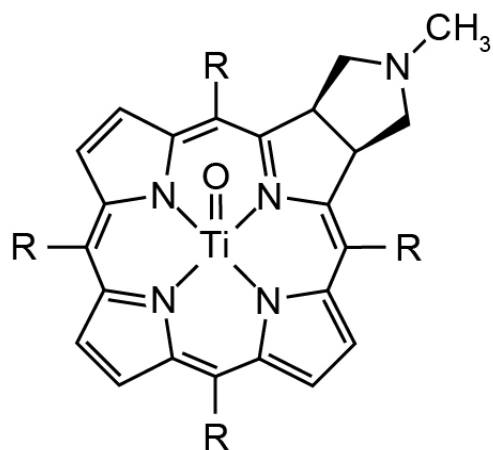
oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV)
(**TiO(TFPC)-SACMan**)



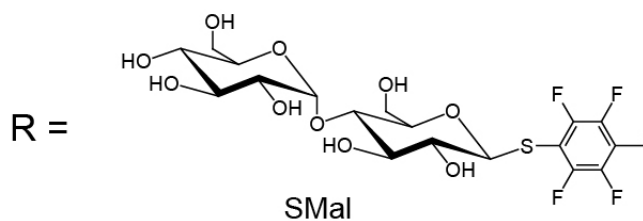
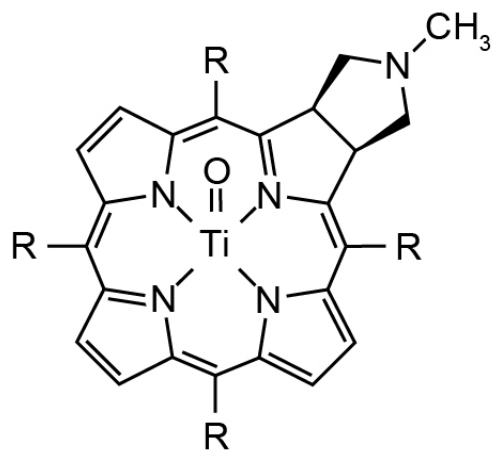
oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV) (**TiO(TFPC)-SMan**)



oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV) (**TiO(TFPC)-SACMal**)



oxo-(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)titanium(IV) (**TiO(TFPC)-SMal**)



【論文および学会発表一覧】

学術論文 (博士論文に関連するもの)

- ① T. Sawada and H. Akashi, "Synthesis and crystal structure of bis-tetrahydrofuranate- $\{(5,10,15,20\text{-}(\text{tetrakis}(\text{pentafluorophenyl})\text{porphyrinato})\text{magnesium(II)}\}$ ", *X-ray Structure Analysis Online*, **2018**, 掲載確定. (査読あり)

- ② K. Moriwaki, T. Sawada, M. Akiyama, A. Ikeda, J. Kikuchi, T. Matsumura, S. Yano, H. Kataoka, M. Inoue and H. Akashi. "Synthesis and photophysical properties of S-mannosylated chlorins and its effect on photocytotoxicity in HeLa cells", *The Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **2018**, 91(2), 230-236. (査読あり)

学会発表 口頭(共同研究者による発表は含まない)

- ① 口頭発表(日本語) 澤田拓也・森脇和弘・矢野重信・赤司治夫, "フッ素化クロリン誘導体を配位子とする鉄(III)錯体の合成と性質", *錯体化学会第65回討論会*, 奈良女子大学 (奈良), 1Ab-06, 2015年9月21 – 23日.

- ② 口頭発表(日本語) 澤田拓也・森脇和弘・矢野重信・赤司治夫, "フッ素クロリン誘導体を配位子とするマグネシウム錯体の合成と性質", *錯体化学会第64回討論会*, 中央大学 (東京), 2Ab-02, 2014年9月18 – 20日.

学会発表 ポスター(共同研究者による発表は含まない)

- ① ポスター発表(ポスター賞受賞, 英語) T. Sawada, A. Ogawa, T. Matsumura, S. Yano and H. Akashi, "Photooxygenation with magnesium complexes of sugar-conjugated fluorochlorin derivatives", *The 24th International SPACC Symposium*, Auckland (New Zealand), P-31, November 22– 25, **2017**.

- ② ポスター発表(日本語) 澤田拓也・村田昌弥・矢野重信・赤司治夫, "糖鎖連結フッ素化クロリン誘導体を配位子とするマグネシウム錯体を用いた光酸素化", *錯体化学会第67回討論会*, 北海道大学 (北海道), 1PA-013, 2017年9月16 – 18日.

③ ポスター発表(日本語) 澤田拓也・矢野重信・赤司治夫, “フッ素化クロリン誘導体を配位子とするチタン(IV)錯体の合成と性質”, *錯体化学会第 66 回討論会*, 福岡大学 (福岡), 2PA-100, 2016 年 9 月 10 – 12 日.

④ ポスター発表(英語) T. Sawada, K. Moriwaki, S. Yano and H. Akashi, “Synthesis and photophysical properties of magnesium complexes with sugar-conjugated fluorochlorin derivatives”, *XIXth International Winter School on Coordination Chemistry*, Karpacz (Poland), P15, December 1 – 5th, **2014**.

受賞歴

2017 年 11 月 24 日 ポスター賞受賞

T. Sawada, A. Ogawa, T. Matsumura, S. Yano and H. Akashi, “Photooxygenation with magnesium complexes of sugar-conjugated fluorochlorin derivatives”, *The 24th International SPACC Symposium*, Auckland (New Zealand), P-31, November 22– 25, **2017**.

謝辞

【謝辞】

本研究を進めるにあたり、懇切丁寧な御指導を承りました、岡山理科大学自然科学研究所 赤司治夫 教授に深く感謝いたします。

また、本論文の作成にあたり、貴重なご助言と有意義な議論をいただきました、岡山理科大学理学部化学科 満身稔 教授、岡山理科大学理学部化学科 山田真路 准教授、岡山理科大学工学部バイオ・応用化学科 折田明浩 教授、岡山大学理学部化学科 鈴木孝義 教授に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、有益な議論をしていただいた、奈良女子大学 矢野重信 名誉教授に、深く感謝いたします。

最後に、岡山理科大学理学部化学科 錯体構造機能研究室の皆様にも多大な御援助と励ましをいただきましたことを心より感謝いたします。