

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	-J-	報告者氏名	依馬 正
------	-----	-------	------

研究課題名

大環状ポルフィリン多量体の合成とエネルギー材料の創成

<代表研究者> 機関名：岡山大学 職名：教授 氏名：依馬 正

<共同研究者> 機関名 :	職名 :	氏名 :
機関名 :	職名 :	氏名 :
機関名 :	職名 :	氏名 :
機関名 :	職名 :	氏名 :

<研究内容・成果等の要約>

環状ポルフィリン多量体（六量体と四量体）を効率よく合成し、構造と光物性を研究した。ヨードフェニルエチニル基とエチニル基を有する非対称なポルフィリン単量体 **1** を用いて鋳型合成を行ったところ、収率53%で **Z6·T6** を単離できた。また、四配位テンプレート **T4** を用いて同様の反応を行ったところ、収率14%で **Z4·T4** が得られた。DFT 計算の結果、**Z6·T6** は椅子型が最安定であった。ただし、**Z6·T6** は剛直ではなくある程度柔軟に変化できることが示された。一方、**Z6** は共役による安定化を獲得できる平面型が最安定となった。吸収・蛍光スペクトルにおける **Z6·T6** と **Z6** の差異は、軸配位子の有無と配座（共役の有無）の両方に起因する。**Z6** と **T6** の会合定数 K_{T6} を UV 滴定により決定したところ、 $K_{T6}=5.0 \times 10^{21} \text{ M}^{-1}$ と算出され、**T6** がポルフィリンに非常に強く配位していることが確認された。**Z4** と **T4** の会合定数も $K_{T4}=1.4 \times 10^{15} \text{ M}^{-1}$ となり、**Z4** と **T4** の強い配位が示された。トルエン中で **Z6·T6** と **Z6** ならびに **Z4·T4** と **Z4** についてフェムト秒過渡吸収分光異方性測定を行った。いずれの場合も、隣接するポルフィリン環への励起エネルギー・ホッピングの時定数 (τ_{EEH}) は、数ピコ秒であった。Förster タイプ (through-space) のエネルギー移動を仮定して算出された τ 値は数十ピコ秒程度であるため、本系では Dexter タイプ (through-bond) の励起エネルギー移動が起こっていると考えられる。**Z6** より **Z6·T6** (**Z4** より **Z4·T4**) の方が励起エネルギー移動の時定数が小さい。これは、テンプレート有りの方がテンプレート無しよりエネルギー移動が速いことを意味している。ポルフィリン環の配向または分子の剛直性が Dexter タイプの励起エネルギー移動速度に影響を与えていると考えられる。**Z6** に **T6** を添加すると、(花が閉じるように) 劇的に構造変化することが明らかになった。そこで、**T6** をキラルな鋳型分子に置き換えても錯形成するかどうか調査した。キラルな鋳型分子として **CT6** を設計・合成した。**Z6** に **CT6** を添加していくと、吸収スペクトルが大きく変化し、錯形成することが判明した。但し、**T6** より **CT6** の方が遙かに結合が弱い ($K_{CT6}=1.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$)。クロロホルム中で **Z6** に 10 当量の **CT6** を添加して円二色性 (CD) スペクトルを測定したところ、**Z6** の吸収領域に Cotton 効果が誘起された。**CT6** が **Z6** に配位して複数のポルフィリン環をキラルに捻っていると考えられる。単純な分裂型の Cotton 効果ではないため、複数の捻れ方・複数の配位様式（配位の有無）が混じった構造をしているかもしれない。円偏光発光 (CPL) も発現した。テンプレートのキラリティーを環状ポルフィリン六量体に伝播させることに成功したと言える。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

（口頭発表）

研究期間中は該当なし。

（ポスター発表）

Chihiro Maeda, Naoki Okada, Shoki Toyama, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Template Synthesis of Cyclic Porphyrin Arrays

18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18)

講演番号 136

2019.7.23 (札幌)

（論文発表）

該当なし（執筆中）。

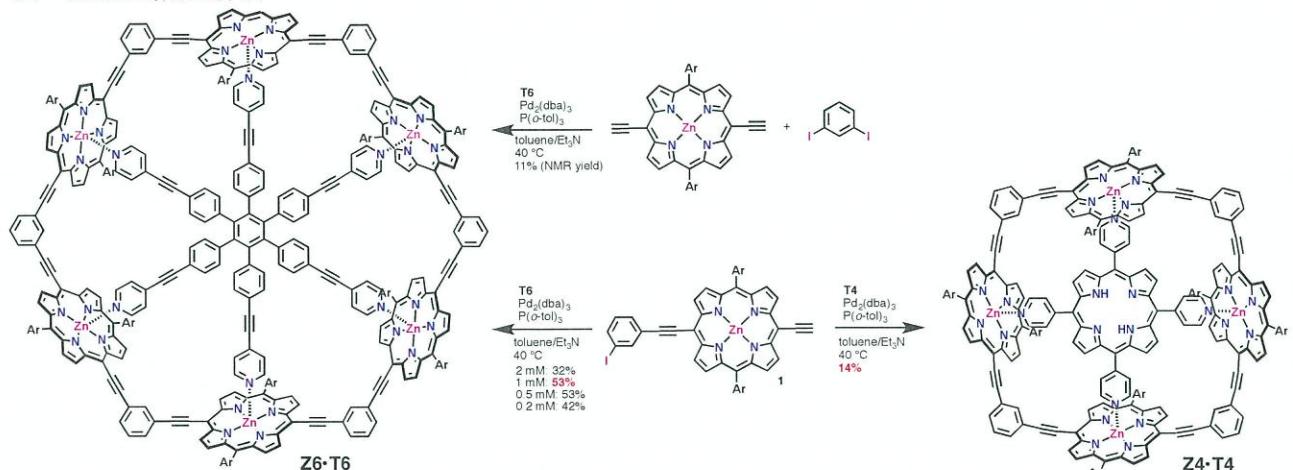
<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

植物の光合成や動物の視覚機能など、自然界には光に応答して情報・電子伝達するシステムが多く存在している。そのため、高度な光応答性機能材料の開発が期待されている。光照射により分子が励起状態になり、その高いエネルギー準位からのエネルギー移動や電子移動を活用すれば、人工光合成や高難度分子変換も可能になるかもしれない。

ポルフィリン類縁体は紫外・可視領域の光を吸収できる色素であり、自然界に広く分布している。たとえば、クロロフィルは植物の葉緑体に含まれる緑色の色素、ポルフィリンは動物の赤血球に含まれる赤い色素であり、互いによく似た環状テトラピロール誘導体である。光合成バクテリアの光捕集アンテナでは、32個のバクテリオクロロフィル分子が環状に配列されており、高効率な光捕集とエネルギー移動を担っている。これに類似したナノ構造体を有機合成の技術を駆使して構築することは、それ自体が大きな挑戦であり、高効率な合成を達成できれば、次の機能開拓の段階へ進みやすくなる。人工光合成では、種々の物質を混ぜて電子伝達系を構築でき、光照射により誘起されたエネルギー移動とそれに引き続く電子移動が起こる。

本研究では、ポルフィリンが共有結合で繋がった環状ポルフィリン多量体（六量体と四量体）を効率よく合成し、構造と光物性を研究したので、ここに報告する。

(1) 合成と構造解析



まず5,15-ジエチニルポルフィリンと1,3-ジヨードベンゼンを用いて、六配位テンプレート分子T6による鉄型合成を試みた。この際、Glaserカップリングによるブタジイン形成を抑えるため銅フリーな条件で菌頭カップリングを行った。NMR収率11%で環状六量体Z6·T6の生成を確認した。しかしこの合成法では、環状体と一緒に直鎖状多量体も生成してしまい、環状体の単離ができなかった。そこで、ヨードフェニルエチニル基とエチニル基を有する非対称なポルフィリン単量体1を用いて鉄型合成を行った。その結果、直鎖状多量体の生成が抑えられ、収率53%でZ6·T6を単離できた。原料1の濃度効果を検討したところ、1.0及び0.5 mMで最も良い結果が得られた。T6を用いて合成を行ったところ収率10%となり、テンプレート効果の有効性が確認された。

テンプレートを四配位テンプレートT4に変更して同様の反応を行った。その結果、収率14%で環状ポルフィリン四量体Z4·T4が得られた。テンプレートを用いない場合は、Z4は全く得られず、四量体の合成においてもテンプレート効果を確認した。

環状六量体Z6·T6と環状四量体Z4·T4の¹HNMRスペクトルを図1に示す。両者ともに環状体の対称的な構造を反映したポルフィリン1セット分のシグナルであった。それに加えて、環状多量体による遮蔽効果を受けて高磁場シフトしたテンプレートのシグナルも観察された。Z6·T6及びZ4·T4においては、テンプレート分子が強く配位していることが示唆された。テンプレートは環状多量体に対して多点配位で強く結合しているため、Z6·T6またはZ4·T4として単離されたと考えられれば矛盾がない。

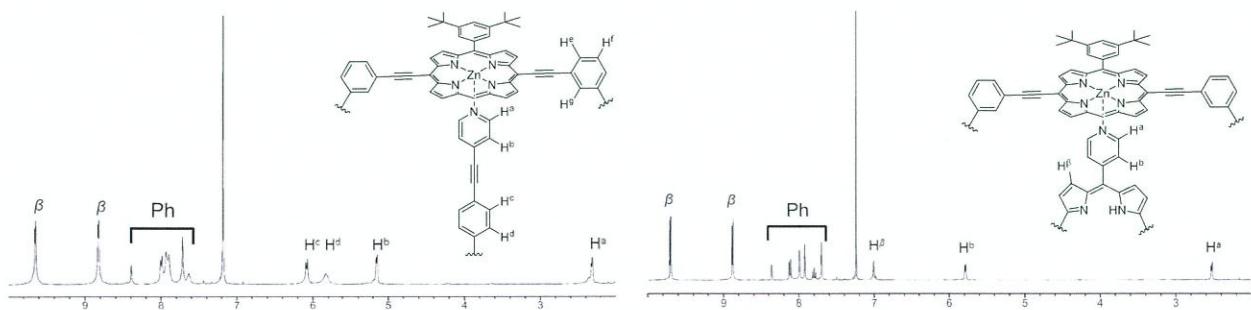


図1. Z6·T6 及び Z4·T4 のNMRスペクトル

Z6·T6 の MALDI-TOF マススペクトルを測定したところ、**Z6** に相当する 5234 と **T6** に相当する 1142 のピークが確認されたが、**Z6·T6** に相当するピークは確認されなかった。**Z4·T4** でも同様に **Z4** に相当する 3490 と **T4** に相当する 620 のピークが確認されたが、**Z4·T4** に相当するピークは確認できなかった。したがって、マススペクトルの測定条件においては環状多量体からテンプレートが脱離したと考えられる。**Z6·T6** と **Z4·T4** に塩酸を作用させて脱亜鉛することでテンプレートを脱離できた。フリーベース環状体 **H6** および **H4** に酢酸亜鉛を用いて亜鉛錯化を施しテンプレート分子を含まない **Z6** と **Z4** を得た。また、それぞれのテンプレートを再配位させることで **Z6·T6** と **Z4·T4** が再生することも確認した。各反応はほぼ定量的に進行した。

(2) 吸収スペクトルと蛍光スペクトル

クロロホルムとピリジン中で吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した(図2)。六量体では、単量体に比べてレッドシフトした。このことから隣接するポルフィリン同士の分子内での電子的相互作用が示唆された。ピリジン中ではクロロホルム中よりもさらに大きくレッドシフトした。**Z6·T6** と **Z6** が全く同じ波形を示しているため、ピリジン中では **Z6·T6** のテンプレートが外れてピリジンが配位した **Z6** と同じ構造 (**Z6·(Py)₆**) になっていることが示唆された。環状多量体になると、蛍光量子収率はわずかに減少した。これは、多量化によって巨大分子となり構造の自由度が大きくなつたため構造変化にエネルギーが使われているためと考えられる。

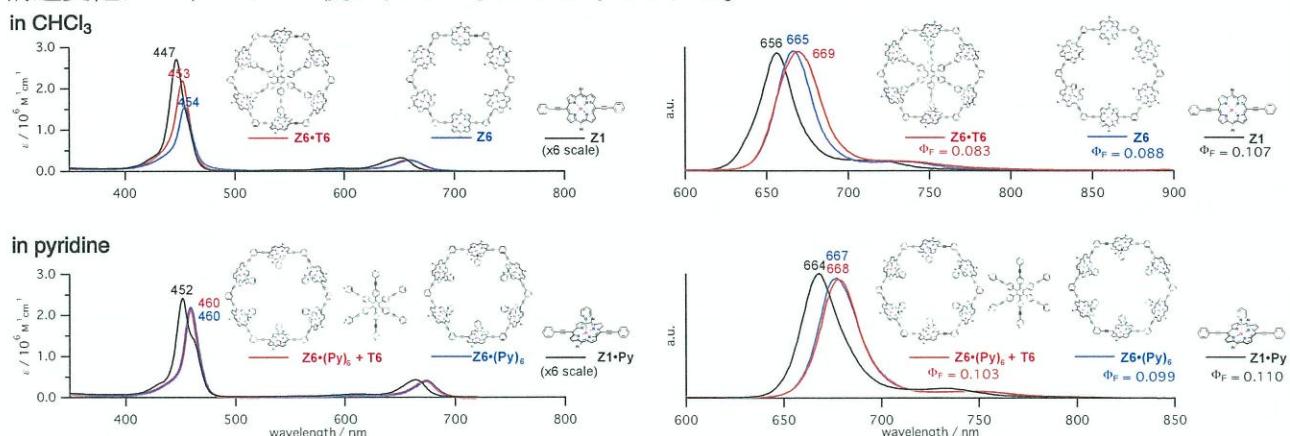


図2. 環状六量体の吸収スペクトル及び蛍光スペクトル

DFT 計算の結果、**Z6·T6** は chair 型、boat 型がそれぞれ最安定、準安定構造であった。pillar 型は、chair 型と比較すると 11 kcal/mol も不安定であり寄与が小さい。ただし、**Z6·T6** は剛直ではなく、ある程度柔軟に変化できる構造自由度を持っていることが示された。一方、**Z6** は pillar 型と chair 型が不安定であり、共役による安定化を獲得できる平面型 (planar) が最安定となった。準安定構造の chair 型より 7 kcal/mol 安定であるため寄与が大きい。以上の計算結果に基づいて、吸収・蛍光スペクトルにおける **Z6·T6** と **Z6** の差異は、軸配位子の有無と配座 (共役の有無) の両方に起因していると考えられる。

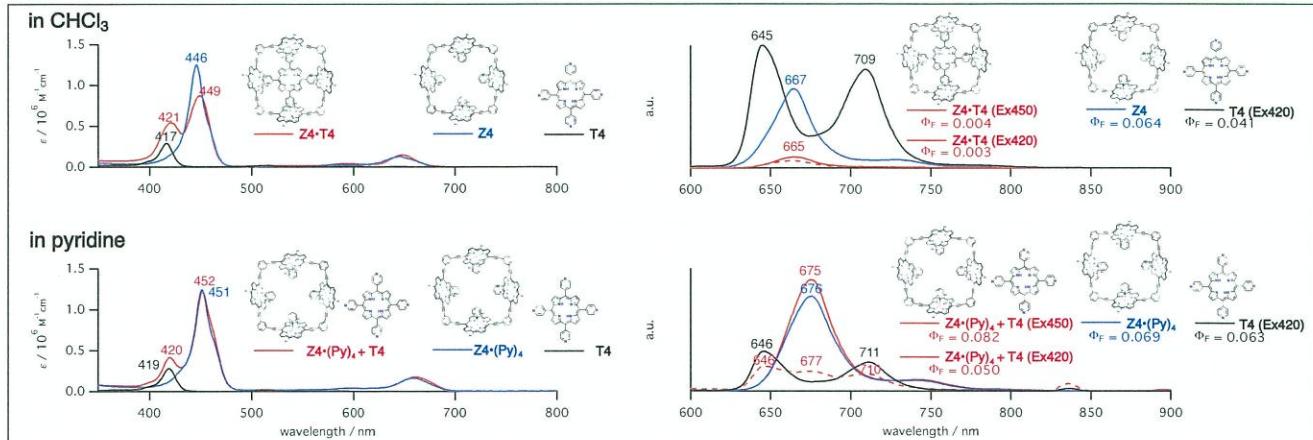


図3. 環状四量体の吸収スペクトル及び蛍光スペクトル

四量体は、テンプレートとしてポルフィリンが配位するため、クロロホルム中での **Z4·T4** は **Z4** (449 nm) と **T4** (421 nm) 由来の二つの Soret 吸収帯を持ち、**Z4** 由来の吸収帯 (449 nm) は **Z4** 単体と比較して減衰した (図3)。一方、ピリジン中では、**Z4·T4** と **Z4** はほぼ同じ波形を示し、**T4** の脱離が示唆された。四量体の蛍光測定には、励起波長に **Z4** の吸収極大である 450 nm と **T4** の吸収極大である 420 nm を用いた。クロロホルム中、**Z4·T4** はどちらの励起波長でも **Z4** 由来の蛍光 (665 nm) のみ観測され、**T4** 由来の蛍光 (645, 709 nm) は観測されなかった。**T4** を選択的に励起できる 420 nm の励起波長でも **Z4** からの発光のみ確認され、テンプレートから環状体へのエネルギー移動を示唆している。**Z4** を選択的に励起できる 450 nm の励起波長でも **Z4** からの蛍光が確認されいずれも蛍光量子収率は大きく減少した。

(3) 会合定数

Z6 と **T6** の会合定数 K_{T6} を UV 滴定により決定した。クロロホルム中 **Z6** に **T6** を加えていくことで直接 K_{T6} を算出しようとしたが、会合定数が大きすぎるため滴定曲線が直線に近い形になり求めることができなかつた。そこで、**Z6** とピリジンの会合定数 ($K_1 = 1.1 \times 10^{21} \text{ M}^{-6}$) と **Z6·T6** とピリジンの会合定数 ($K_2 = 0.22 \text{ M}^{-5}$) から間接的に求めることとした。その結果、 $K_{T6} = 5.0 \times 10^{21} \text{ M}^{-1}$ と算出され、テンプレート **T6** がポルフィリンに非常に強く配位していることが確認された。**Z4** と **T4** の会合定数も六量体と同様に、**Z4** とピリジンの会合定数 ($K_3 = 1.0 \times 10^{14} \text{ M}^{-4}$) と **Z4·T4** と pyridine の会合定数 ($K_4 = 0.072 \text{ M}^{-3}$) から求めたところ、 $K_{T4} = 1.4 \times 10^{15} \text{ M}^{-1}$ となり、**Z4** と **T4** の強い配位が示された。

(4) 励起エネルギー移動

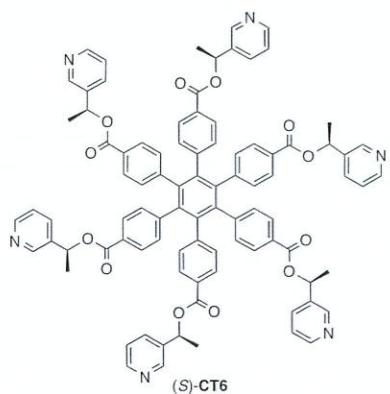
トルエン中、**Z6·T6** と **Z6** ならびに **Z4·T4** と **Z4** のフェムト秒過渡吸収分光異方性測定を行った (Dongho Kim 教授 (韓国・延世大学)との共同研究)。結果を表1にまとめる。いずれの場合も、隣接するポルフィリン環への励起エネルギー・ホッピングの時定数 (τ_{EEH}) は、数ピコ秒であった。これはいくつかの環状ポルフィリン化合物に対して報告されている値に近かつた。Förster タイプ (through-space) のエネルギー移動を仮定して算出された τ 値は数十ピコ秒程度であるため、本系では Dexter タイプ (through-bond) の励起エネルギー移動が起こっていると考えられる。興味深いことに、**Z6** より **Z6·T6** (**Z4** より **Z4·T4**) の方が励起エネルギー・ホッピングの時定数が小さい。これは、テンプレート有りの方がテンプレート無しよりエネルギー移動が速いことを意味している。励起エネルギーがテンプレート分子の (数個の) 共有結合を介して隣のポルフィリンへ移動しているとは考えにくいので、ポルフィリンの配向または分子の剛直性が Dexter タイプ (through-bond) の励起エネルギー移動速度に影響を与えていると考えられる。

表1. 励起エネルギー移動

porphyrin	$\tau_{\text{depolarization}} (\text{ps})$	$\tau_{\text{EEH}} (\text{ps})$
Z6·T6	0.8	2.4
Z6	1.1	3.3
Z4·T4	0.7	2.8
Z4	1.3	5.2

(5) キラルテンプレート CT6 の合成と Z6・CT6 のキロプティカル特性

環状ポルフィリン六量体 Z6 に鋳型分子 T6 を添加すると、(花が閉じるように) 劇的に構造変化することが明らかになった。そこで、T6 を他の鋳型分子、例えば、キラルな鋳型分子に置き換えるも錯形成するかどうか調査することにした。うまく行けば、鋳型分子を変えるだけで超分子的に構造バリエーションを獲得できる。キラルな鋳型分子として CT6 を設計・合成した。CT6 (対角線上の N-N 間距離: 21~23 Å) は T6 (対角線上の N-N 間距離: 25 Å) より少し小さいがほぼ同じサイズと見なせる。Z6 に CT6 を添加していくと、吸収スペクトルが大きく変化し、錯形成することが判明した。



Z6 に CT6 を添加して円二色性 (CD) スペクトルを測定し、会合定数を決定したことから、 $K_{CT6} = 1.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ であったことから、充分な結合力が示された。クロロホルム中で Z6 に 10 当量の CT6 を添加して円二色性 (CD) スペクトルを測定し

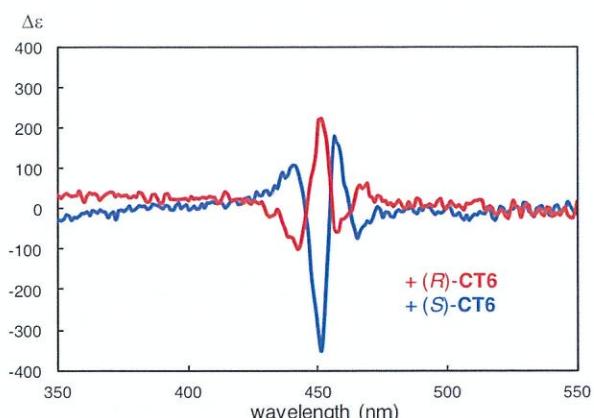


図4. CD スペクトル

たところ、Z6 の吸収領域に Cotton 効果が誘起され、Z6・(R)-CT6 と Z6・(S)-CT6 はほぼミラー・イメージのスペクトルを与えた (図4)。CT6 が Z6 に配位することにより複数のポルフィリン環をキラルに捻っていると考えられる。単純な分裂型の Cotton 効果ではないため、複数の捻れ方・複数の配位様式 (配位の有無) が混じった構造をしているかもしれない。さらに、円偏光発光 (CPL) スペクトルを測定したところ、670~680 nm 付近にピークが見られ、Z6・(R)-CT6 と Z6・(S)-CT6 はほぼミラー・イメージのスペクトルを与えた (図5)。以上のように、CD スペクトルにおいても CPL スペクトルにおいてもシグナルが誘起されたため、基底状態でも励起状態でも、テンプレートのキラリティーが環状ポルフィリン六量体に伝播したと言える。

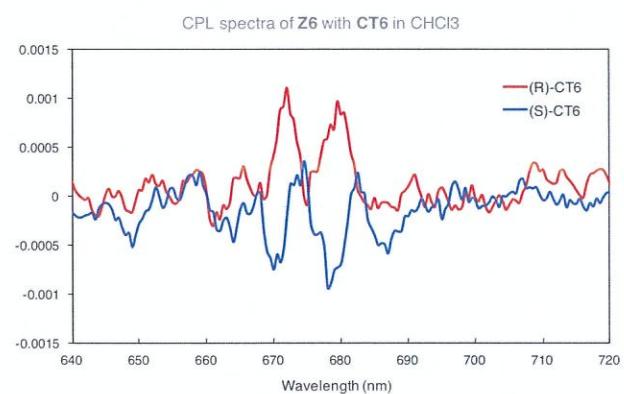


図5. CPL スペクトル

(6) まとめ

鋳型合成によりポルフィリン環状六量体 Z6・T6 と環状四量体 Z4・T4 を良好な收率で得た。DFT 計算により、Z6 (平面) と Z6・T6 (chair 型六角柱) の配座が大きく異なることが分かった。フェムト秒過渡吸収分光異方性測定の結果、鋳型分子有りの場合の方が鋳型分子無しの場合よりポルフィリン間の励起エネルギー・ホッピングが速かった。鋳型 T6 をキラルな鋳型 CT6 で置き換えた Z6・CT6 を調製することに成功し、Z6・CT6 はポルフィリン環に由来する CD と CPL を示した。このことから、協同的な多重配位結合を介して鋳型分子のキラリティーが環状ポルフィリン六量体へ伝播していることが実証された。新しい光応答性超分子材料への展開が期待される。