

令和 4 年 4 月 28 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05437

研究課題名(和文) 非晶性ポルフィリンの π -金属相互作用を鍵とする固体近赤外発光特性の解明研究課題名(英文) Elucidation of solid-state near-infrared emission characteristics by focusing on π -metal interaction of amorphous porphyrins

研究代表者

森末 光彦 (Morisue, Mitsuhiro)

京都工芸繊維大学・分子化学系・助教

研究者番号：40403357

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：非晶性ポルフィリンのスピコート膜が近赤外エキシマー発光する現象に関して、構造-機能相関を解明することを目的に研究を行った。効率的なポルフィリン誘導体の合成手法として、アルキンのトリメチルシリル基にシラノラートを作用させるとシロキサン結合の形成を駆動力とするSi/Cuトランスメタリ化により檜山反応型菌頭反応する新しい反応手法の開発に成功した。芳香族スペーサーを介して共役したポルフィリン二量体の会合挙動と電子構造を比較した。励起子分裂が優勢となるとエキシマー形成に伴うストークスシフトが小さくなる傾向が観察され、 π -金属相互作用が分極率と関係してエキシマー発光特性に影響していると推測している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

未踏の生命現象の解明に向けた生体深部を可視化するための1000nmを超える近赤外波長で発光する材料が脚光を浴びているが、C-H伸縮振動によるエネルギー散逸が優勢となる「エネルギーギャップ則」を克服できる材料は非常に限定的である。非晶性ポルフィリンのエキシマー形成の機構解明は、高機能な近赤外発光材料を実現するための鍵である。系統的な比較検討の結果、 π -金属相互作用が分極率に影響してエキシマー形成を支配するらしい予備的知見を得た。本検討を通じて開発した檜山反応型菌頭反応は、保護基であるトリメチルシリル基を脱保護なしに直接トランスメタリ化できる手法であり、副反応抑制の点でも実践的に有用な手法である。

研究成果の概要(英文)：This study was conducted with the aim of elucidation of the structure-function relationship of near-infrared emission properties of amorphous porphyrins. Hiyama-type Sonogashira cross-coupling methodology as an efficient synthetic method to synthesize porphyrin was successfully developed. Siloxane formation by using silanolate drives direct Si/Cu transmetalation of alkynyltrimethylsilanes. A systematic series of arylene-conjugated porphyrin dimers were synthesized, and their aggregation behaviors and electronic structures were compared. As exciton coupling becomes dominant, the Stokes shift of excimer emission becomes smaller.

研究分野：有機機能性材料

キーワード：近赤外発光 エキシマー発光 檜山反応 菌頭反応 ポルフィリン スタッキング 励起子分裂

1. 研究開始当初の背景

生体深部を非侵襲イメージングに向けて 1000 nm を超える波長域、生体の第二光学窓(NIR-II)の利用が脚光を浴びている。1000 nm よりも長波長側では生体組織の発光が全くないこと、光は長波長になる程散乱の影響を受けにくくなることから直進性が高いことから、NIR-II では従来よりも 2 - 3 桁高解像度での生体深部の観察を可能にすることされる。残念ながらこの近赤外波長域は、C-H 伸縮振動によるエネルギー散逸が起こりやすいという「エネルギーギャップ則」を克服する必要がある、NIR-II 発光材料の開発は容易ではない。これに対して、ポルフィリン亜鉛錯体に複数の分岐アルキル鎖を導入すると、結晶性骨格であるポルフィリンが非晶化し、一連の非晶性ポルフィリン「ポルフィリンガラス」が、エキシマー形成して 1000 nm 付近の固体近赤外発光を示すことを発見していた。この「エネルギーギャップ則」の例外事象の構造機能相関の解明は、未踏の生命現象を解明するための実践的な NIR-II 発光材料の開発に直結している。ポルフィリンガラスの固体近赤外発光現象は偶然発見した現象であり、構造機能相関の解明には系統的にポルフィリンガラスを合成し、これを比較検討する必要があった。エキシマー発光が Frenkel 型励起子と電荷移動状態とが混合した状態であることから分極率の寄与が考えられ、発光準位の形成に金属-相互作用を作業仮説として本研究を実施した。

2. 研究の目的

「エネルギーギャップ則」に反してポルフィリンガラスが NIR-II エキシマー発光を示す際の構造機能相関を解明することにより、生体深部を非侵襲イメージングに実践できる材料設計概念を確立することができる。このことは単に NIR-II 発光材料だけでなく、究極的には励起子の動的挙動の自在制御を実現することにより、従前の材料設計思想では困難であった革新的な材料創製技術に踏み出すための突破口につながっている。

3. 研究の方法

芳香族スパーサーで連結した非晶性ポルフィリン亜鉛錯体を合成し、これらの溶液中での会合挙動を吸収スペクトルにおける変化により追跡し、熱力学パラメータと励起子分裂の観察をおこなった。また発光挙動についても合わせて検討した。

4. 研究成果

① 檜山反応型菌頭反応の開発

芳香族スパーサーで連結した非晶性ポルフィリン亜鉛錯体を合成は、通常の菌頭反応の条件で行うと極性・分子量が目的化合物と非常に近い副生成物の分離が困難である。これはパラジウム触媒が臭素化ポルフィリンに酸化付加するよりも銅アセチリドの生成が速いため、銅アセチリドが二量体形成して酸化的にホモカップリングする Glaser 反応が併発するためである。この課題を解消するために、銅アセチリドの二量体形成の平衡を単量体に偏らせることを考え、ジクロロメタンを使用すると比較的反応効率が向上するケースを見出した。しかしながらこの手法は反応基質によっては良好な結果が得られたものの、基質適用範囲が電子不足のアルキン前駆体に限定される傾向があった。そこで銅アセチリドの生成速度をゆっくりにすると、Cu/Pd トランスメタル化がスムーズに進行し、相対的に Glaser 反応の速度論的優位性を減らすことができると考えた。アルキン末端のトリメチルシリル(TMS)保護基を菌頭反応系中で塩基を使用して徐々に脱シリル基化する条件を検討した。種々の条件を検討した結果、トリメチルシリレートを使用するとアルキニルシランのケイ素をアミンフリー条件下で銅アセチリドに直接トランスメタル化できることを見出した。この反応手法では、反応基質のアセチレンの TMS 保護基の脱保護する合成ステップを省略でき、効果的に Glaser 反応を抑制することによって目的化合物を良好な収率で得ることができた。

② 集積構造と電子的相互作用

合成したポルフィリン二量体の溶液中での相互作用を、いくつかの方法により検討した。電荷移動相互作用の寄与が大きいと考えられる電子受容性のユニットとしてホウ素ジピリン錯体(BODIPY)をスパーサーユニットとして導入したポルフィリン二量体で吸収・発光スペクトルの検討をおこなった。この化合物では溶媒極性が高いほど吸収が短波長シフトするネガティブソルバトクロミズムが観察された。これは溶媒和エネルギーが分子の分極構造を安定化することと関係している。興味深いことに低極性溶媒であるシクロヘキサン中では二重鎖構造を形成し、このとき吸収の変化は単量体のスペクトル変化の外挿値を示した。この結果は、分子の分極率を安定化しにくい低極性溶媒では、二重鎖形成によって分子あたりの溶媒和する面積を減少して安定化し、結果的に二重鎖全体としての分極構造が溶媒和のエネルギーに依存したことを意味すると考えられる。このことをより高次の集積構造に拡張して考えると、集積構造の分極率が分子そのものの誘電率特性から一定の影響を受けることを示唆する結果である。

上述の合成手法に従って系統的に芳香族炭化水素系のスパーサーで連結した非晶性ポルフィ

リン亜鉛錯体を合成し、これらの電子構造と会合挙動の比較を行った。アリレンスパーサーは励起状態でのキノイド型共役の寄与が大きいほどポルフィリン環の間の電子的相互作用が大きいとされ、実際にアントラセンとベンゾジチオフェンでは Soret 帯が大きく分裂し、フェニレン、ナフチレン、ピレニレンで連結した分子では電子的相互作用は大きくなかった。一方、シクロヘキサン中における二重鎖形成の熱力学的パラメータはエンタルピー-エントロピー補償則に従って変化し、スパーサーの芳香環の表面積が大きくなるほど二重鎖構造は安定になった。このことは芳香環がポルフィリン環と π スタッキングしていることを示唆しており、このことは吸収スペクトルにおいて観察された二重鎖形成時の励起子分裂からも示唆された。 π スタッキング構造はシリコンウエハー上のキャスト膜の微小角入射 X 線散乱測定でも観察された。このように芳香環がポルフィリン環に近接してスタッキングした構造では、金属 π 相互作用の存在の可能性があると考えられるが、典型元素の亜鉛では π 電子の d 軌道への電子供与のみで d 電子の π^* 軌道への逆供与は存在しないため、少なくとも基底状態で観察できるほど強い相互作用ではないようである。興味深いことに予備的な結果では芳香族アリレンスパーサーを導入するとエキシマー発光は蛍光性となり、アリレンスパーサーを導入せずにブタジインで連結したときはエキシマー発光は三重項経路となる傾向が観察されている。現段階では推測の域を出ないが、励起状態での金属 π 相互作用による分極構造が電荷移動状態の形成を支配しており、項間交差に影響したと推察している。

③ C-H \cdots F-C 相互作用の観察

C-H \cdots F-C 相互作用は単結晶構造においてしばしば観測され、水素結合の延長上で議論されることがあるが、溶液中で親和性が確認した報告がなく、しばしば相互作用の有無がしばしば議論になってきた。テトラフェニレンスパーサーで連結したポルフィリン二量体は、ポルフィリン環上のプロトンとテトラフェニレンユニットのフッ素が対面して空間的に非常に近接配置する。実際に ^{19}F - ^1H NMR で対面するプロトンとフッ素の間でヘテロ核オーバーハウザー効果が確認され、相互作用の存在が確認された。さらに吸収スペクトルにおいてフッ素のない参照化合物と比較したところ、テトラフェニレンの導入によって吸収スペクトルがシャープになった。アセチレン結合周りの回転障壁は一般的に小さいことから、フッ素がない場合、ポルフィリン二量体は回転コンホマーの分布が広いのに対し、C-H \cdots F-C 相互作用が自由回転を抑制し、平面型のコンホマーに収束したと考えられる。

この研究に関連して、非常に弱い相互作用を理論化学と併せて評価する手法について取り組んだ。分散力補正した密度汎関数法(DFT)計算による最適化構造に基づいた電子密度とそのスカラー場をマッピングする Quantum Theory of Atoms-in-Molecules(QTAIM)解析により得られる Bond Path を辿ることによって、結合性の相互作用の解析を実験観察と併せて評価した。この結果、溶液中で非常に弱い相互作用でも、DFT 計算に基づいた QTAIM 解析でその相互作用の特徴づけができることがわかった。ただし現在のところ、この理論的手法は特に溶液中の超分子相互作用を評価する手法としては一般化しておらず、実施例が非常に少ないためその適用範囲について慎重に扱う必要がある。とくに実験的に動的構造である場合でも、理論計算では静的モデルとして相互作用を評価することから、これらの評価手法を組み合わせる相互作用を評価する場合には、相互作用を客観的に捉える上で重要になることに注意を要する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morisue Mitsuhiro, Kawanishi Miho, Ueno Ikuya, Nakamura Takashi, Nabeshima Tatsuya, Imamura Kouki, Nozaki Koichi	4. 巻 125
2. 論文標題 Evidence of C-F···H-C Attractive Interaction: Enforced Coplanarity of a Tetrafluorophenylene-Ethynylene-Linked Porphyrin Dimer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 9286 ~ 9295
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c04504	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Morisue Mitsuhiro, Ohno Nanase, Saito Genki, Kawanishi Miho	4. 巻 87
2. 論文標題 Trimethylsilylate-Promoted Activation of Alkynyl Trimethylsilanes: Hiyama-Type Sonogashira Cross-Coupling for the Synthesis of Arylene-Ethynylene-Linked Porphyrin Arrays	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3123 ~ 3134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c02879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Morisue Mitsuhiro, Kawanishi Miho, Kusakawa Takahiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Preferential solvation of <i>meso</i> -methyl BODIPYs with pyridine <i>via</i> pseudo-hydrogen-bonds	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 3478 ~ 3485
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP05281K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mitsuhiro Morisue,* Genki Saito, Daiki Sasada, Tomokazu Umeiyama, Hiroshi Imahori, Koji Mitamura, Hiroyasu Masunaga, Taiki Hoshino, Shinich Sakurai, Sono Sasaki	4. 巻 36
2. 論文標題 Glassy Porphyrin/C60 Composites: Morphological Engineering of C60 Fullerene with Liquefied Porphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13583-13590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c0247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuhiko Morisue,* Miho Kawanishi, Takahiro Kusakawa	4. 巻 5
2. 論文標題 Charge-Transfer-Adaptable Double-Strand Formation of Porphyrin-BODIPY-Porphyrin Triad	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 538-544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202100025R1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morisue Mitsuhiko, Kusakawa Takahiro, Watase Seiji	4. 巻 -
2. 論文標題 Dipyrrin Complexes of Borasiloxane Silanols with Adaptive Hydrogen-Bonded Conformations in the Crystal and in Solution States	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morisue Mitsuhiko, Kawanishi Miho, Nakano Shinya	4. 巻 57
2. 論文標題 An elaborate route of exclusive sonogashira polycondensation to alternating BODIPY?porphyrin ethynylene conjugated polymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2457 ~ 2465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29493	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 森末光彦, 河西美歩, 齊藤元気, 中野慎也, 上野郁也
2. 発表標題 非晶性アリレン共役ポルフィリンアレーの自己組織化と稠密組織構造の特異物性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森末光彦, 河西美歩, 齊藤元気, 中野慎也, 上野郁也, 星野佑紀
2. 発表標題 非晶性ポルフィリン金属錯体を基盤とする積層 電子系のモルフォロジー制御と特異機能
3. 学会等名 第39回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森末光彦
2. 発表標題 多彩な超分子化学アプローチによるポルフィリン積層構造の自在構築
3. 学会等名 第13回超分子若手懇談会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森末光彦
2. 発表標題 ポルフィリンガラス：非晶化により覚醒するポルフィリン金属錯体の潜在機能
3. 学会等名 第60回錯体化学若手の会 近畿支部勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森末光彦
2. 発表標題 Unprecedented Behaviors of Amphipathic Porphyrins in Preferential Solvation and Molecular Assembly
3. 学会等名 5th International Symposium on Advances in Sustainable Polymers (ASP-19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森末光彦、上野郁也
2. 発表標題 疎溶媒効果が支配するポルフィリンの選択的溶媒和と分子集合挙動
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河西美歩、中野慎也、上野郁也、森末光彦
2. 発表標題 非晶性全共役ポルフィリンポリマーの稠密集積に基づく高屈折率材料の創製
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森末光彦、上野郁也
2. 発表標題 精密分子設計に基づくポルフィリン超分子J会合体の構築
3. 学会等名 2019光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森末光彦、上野郁也
2. 発表標題 ポルフィリンの選択的溶媒和とこれに基づく巨大J会合体の構築
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河西美歩、上野郁也、森末光彦
2. 発表標題 高屈折率を示すポルフィリン共役高分子の合成
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会[神戸]
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河西美歩、上野郁也、森末光彦
2. 発表標題 非線形光学応答材料を指向したポルフィリン含有高屈折率高分子の合成
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村岡邦彦、森末光彦
2. 発表標題 非晶性ポルフィリンとの複合化に基づくフラレーンの形態制御
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森末光彦、上野郁也
2. 発表標題 疎溶媒効果と四極子相互作用の協働によるポルフィリンの選択的溶媒和および巨大J会合体の構築
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------