

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 15 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05090

研究課題名(和文) 多様な展開が可能な、配位結合によるポルフィリン組織化様式の提案

研究課題名(英文) Versatile coordination-based organization motif for porphyrins

研究代表者

大月 穰 (OTSUKI, Joe)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：80233188

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：少しずつ改変を加えることで多様なポルフィリン組織構造に展開することが可能な、共通の自己集合様式を示す基本的な分子構造を実験的に実証し、提案するため、私達は、(1) 亜鉛ポルフィリンのメソ位にメタ-ピリジル基を導入した分子、(2) ポルフィリンのメソ位のフェニル基のメタ位に、ピリジル基が5位で結合した分子、(3) ポルフィリンのメソ位のフェニル基のメタ位に、ピリジル基が6位で結合した分子を合成し、溶液や固体中の構造を各種分光法および単結晶X線構造解析によって決定した。そして、集合構造を形成することによって現れる光捕集機能やキラリティ等の特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポルフィリン組織体はホスト化合物、センサー、触媒、および分子スケールデバイスへの応用可能性から注目を集めている。本研究では金属イオンに対する配位結合を利用して複数のポルフィリン分子から組織構造を組み立てることができる分子デザインの指針を見出した。本研究で見出した分子デザインは、少しずつ改変を加えることで、共通の自己集合様式を保ちつつ、多様な分子組織構造に展開することが可能となっている。従って、分子構造に修正を加えることによって目的に応じたポルフィリン分子組織体を構築することが可能となった。引き続き研究によって、分子集合様式の特徴を活かしたポリマー材料や光エネルギー変換材料への展開を試みている。

研究成果の概要(英文)：To experimentally demonstrate and propose a fundamental molecular structure that exhibits a common self-assembly pattern capable of expanding into various porphyrin organization structures by introducing gradual modifications, we synthesized three types of molecules: (1) molecules with a meta-pyridyl group introduced into the meso position of a zinc porphyrin, (2) molecules with a pyridyl group bonded at the 5th position to the meta position of the phenyl group at the meso positions of a porphyrin, and (3) molecules with a pyridyl group bonded at the 6th position to the meta position of the phenyl groups at the meso position of a porphyrin. We then determined the structures in solution and in the solid state using various spectroscopic methods and single-crystal X-ray structure analysis. Finally, we elucidated the characteristics such as light-harvesting function and chirality that appear by forming the assembly structure.

研究分野：超分子化学

キーワード：ポルフィリン 自己組織化 自己集合 配位結合 人工光合成

1. 研究開始当初の背景

光合成初期過程では、クロロフィルの超分子組織体で太陽光を吸収し、高効率のエネルギー移動(光捕集)と電子移動(電荷分離)を経て、その後続く暗反応で利用するエネルギーを得ている。この美しい超分子構造、分子組織体が発現する分子レベルの機能は、化学者を魅了し続けている[1]。私達は、ピリジンを導入した亜鉛クロロフィル誘導体が固体状態で二重らせん状の超分子構造をとることを見出し[2]、また溶液中ではピリジンが亜鉛に軸配位することによって4分子が集まり、光捕集アンテナを形成することを示し、電子アクセプターであるフラブレンを導入することにより光捕集と引き続く電荷分離を量子効率100%で行う光合成初期過程を再現することに成功した[3]。しかし、天然の光捕集アンテナは数10個以上のクロロフィルからなっており、より多くの分子を組織化するアイデアを実験的に検証することが望ましいと考えた。分子デザインとしては、少しずつ改変できる基本的なモチーフとすることとした。そのようなデザインであれば、分子組織化、分子集合構造形成の結果をフィードバックしながら構造の調整ができるであろうし、目的に応じた機能の導入も可能になると考えた。

本研究と最も関連深いのは、「ポルフィリンケージ(籠)」と呼ばれるポルフィリンを錯体で組織化する超分子に関する研究で、例えば Cambridge 大の Nitschke らが精力的に進めている。少し範囲を広げると、「分子カプセル」と呼ばれる組織体等について、日本でも広島大の灰野ら、東大の塩谷らをはじめ、いくつかのグループが活発に研究している。これらの研究に対して本研究は、基本構造から少しずつ改変することで、共通の自己集合様式ながら様々な展開が可能な分子設計になっている点の特徴である。

2. 研究の目的

少しずつ改変を加えることで多様な分子組織構造に展開することが可能な、共通の自己集合様式を示す基本的な分子構造を実験的に実証し、提案することが本研究の目的である。メソ-テトラアリアルポルフィリンにおいて、アリアル基の「メタ(m-)位」方向の相互作用を活用するというのが、本研究のキーコンセプトである。金属イオンに配位することによって分子組織体を形成するように設計された、周囲にピピリジンなどの配位部位をもつポルフィリンでは、私が知る限りその全てにおいて、配位部位はポルフィリンから直線的に(フェニル基経由ならパラ位に)導入されている。メタ位に相互作用部位を配置することによって、分子間相互作用をポルフィリン環の上下に展開することができ、上下に伸長した分子集合体の形成が初めて可能となる。

3. 研究の方法

上記に述べた目的に従って3つの分子デザインを行った。第1は、図1に示すような亜鉛ポルフィリンのメソ位にメタ-ピリジル基を導入した分子で、このピリジル基がポルフィリン中心の亜鉛に配位することによって浅い角度で分子が組織化される結果、図左に示すような大きな環状の組織体が形成する可能性があると考えた。配位結合だけでは結合が弱いので、大きな環状構造を取った時に水素結合で補助できるように、アセタミド基(図右上)もしくはカルバモイル基(図右下)をピリジンのメタ位に導入した。第2は、ポルフィリンのメソ位のフェニル基のメタ位に、ピリジル基が5位で結合した分子である。図2には、例としてテルピリジンがフェニル基の2箇所のメタ位に結合した分子を示した。第3は、当初予定にはなかった分子デザインであるが、ポルフィリンのメソ位のフェニル基のメタ位に、ピリジル基が6位で結合した分子である(図3)。これらの分子を合成し、溶液中の構造を各種分光法を用いて明らかにする。また固体状態での構造を単結晶X線構造解析によって決定する。そして、集合構造を形成することによって現れる特性や機能を明らかにする。

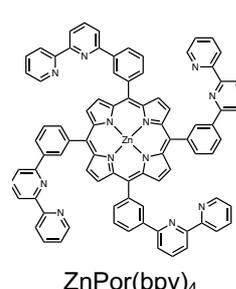
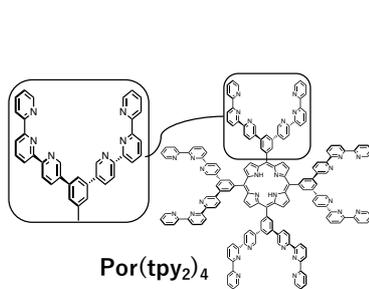
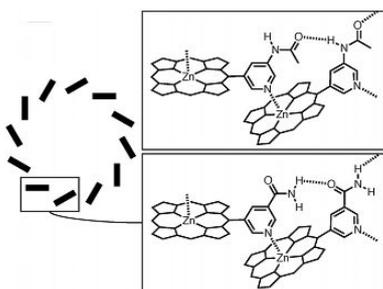


図1. メタ-ピリジルポルフィリン. 図2. メタ-(ピリジ-5-イル)ポルフィリン. 図3. メタ-(ピリジ-6-イル)ポルフィリン.

4. 研究成果

(1) エネルギー勾配付きポルフィリン光捕集アンテナ・電荷分離反応中心モデル[5]

より多くの分子を組織化するというための分子デザインのアイディアは、ピリジル基をメタ位で結合し、軸配位結合を水素結合で補完して(図4)隣り合うポルフィリン間の角度を浅くして、大環状超分子リング(ポルフィリン間の角度が 30° なら分子12個のリング)を作るといったものであった。メソ位の一箇所にメタ-ピリジル基をもつ亜鉛ポルフィリン誘導体を合成し、クロロホルム中での集合挙動を調べた。いくつかの誘導体のうち、カルバモイルピリジンをもつ誘導体はクロロホルム中ではっきりした $^1\text{H NMR}$ スペクトルを与えたので、溶液中での構造を詳細に検討することが可能であった。環電流効果によるケミカルシフトの変化、蒸気圧降下、NMRによる拡散測定などの結果から、3つの分子が三角錐形の構造に集合することが明らかになった。多くの分子が組織化されるわけではなく三量体にとどまったものの、集合体を形成することは明らかになったので、ポルフィリン環に直接フェロセンを導入したカルバモイルピリジンをもつポルフィリン誘導体も合成し、上記ポルフィリンと混合集合体を形成させた。フェロセンなしとフェロセンありの混ざったポルフィリン三量体は、光捕集アンテナと電荷分離反応中心複合体モデルとみなすことができる。フェルスターエネルギー移動速度の見積もりと、フェムト秒過渡吸収分光法の組み合わせから、光吸収から量子収率100%で電荷分離状態に至ることを明らかにした。フェロセンが直接ポルフィリン環に結合することによってポルフィリンのS1励起状態エネルギーがポルフィリンなしよりも低くなっているため、周囲のポルフィリンからフェロセン付きポルフィリンへのエネルギー移動は一方通行であり、望ましくない逆エネルギー移動は防止される。逆方向のエネルギー移動が起こらないエネルギー勾配のある光捕集アンテナという新しい概念を実証できた。またフェロセンから励起ポルフィリンへ電子移動が起こるといった電子移動の方向の点からも、これは珍しい系である。

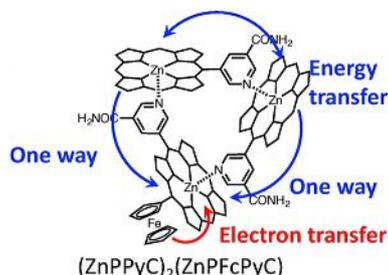


図4. フェロセン付きとフェロセンなし分子が構成するポルフィリン三量体によるエネルギー勾配を組み込んだ光捕集アンテナ・電荷分離反応中心モデル。

(2) *m*-(テルピリジ-5-イル)フェニル基をもつポルフィリンの集合挙動

$\text{ZnPor}(\text{tpy})_4$ およびその誘導体を各種合成し、集合構造を調べた(図5)。この系では、金属イオンを加えた際に明確な $^1\text{H NMR}$ スペクトルを与える系を見つけることができなかつたために、溶液中での構造を明らかにすることはできなかつた。おそらく似通ったエネルギーをもつ集合構造が複数存在し、それらの混合物となってしまうのではないかと考えている。

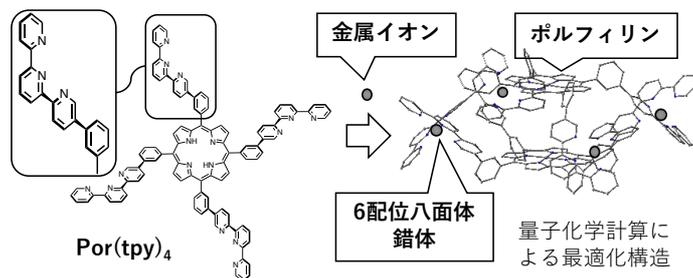


図5. *m*-(テルピリジ-5-イル)フェニル基をもつポルフィリンのデザイン。

(3) 共同的金属イオン結合により形成するポルフィリン平行二量体[4]

当初計画の通りメソフェニル基のメタ位にビピリジンあるいはテルピリジンを結合させるが、「ピリジ-5-イル」ではなく、ピリジル側の結合位置を隣に一つずらした「ピリジ-6-イル」を用いることで、明確な構造を持つポルフィリン二量体が得られることを見出した(図6)。ビピリジンを持つポルフィリン化合物について、亜鉛イオンを添加した際の集合体の形成挙動を詳細に明らかにした。集合体形成過程において、最初の亜鉛イオンがポルフィリンに結合すると、その結合中間体に対する、その後の亜鉛イオンやポルフィリンの結合は大きく阻害されるが、一旦ポルフィリン二量体が形成すると、その後の亜鉛イオンの結合は大きく促進されるという共同効果を見出した。この共同効果のために吸収スペクトルにおける吸光度は、亜鉛イオンの濃度に対して単調ではなく、S字曲線を描くように変化する。溶液中の二量体の構造は吸収スペクトル、各種 $^1\text{H NMR}$ 測定および質量分析によって、詳細に明らかにした。2つのポルフィリン環が約5

Å 離れて平行に向かい合い、ピリジン部位は四面体形に配置されている。単結晶 X 線構造解析も行い、結晶中の分子構造は、溶液中で推定した構造とほぼ同じ構造であることが示された。二量体一つずつは、2つのポルフィリンの相対的な捩れによってキラルであり、P型とM型のラセミ体となっている。

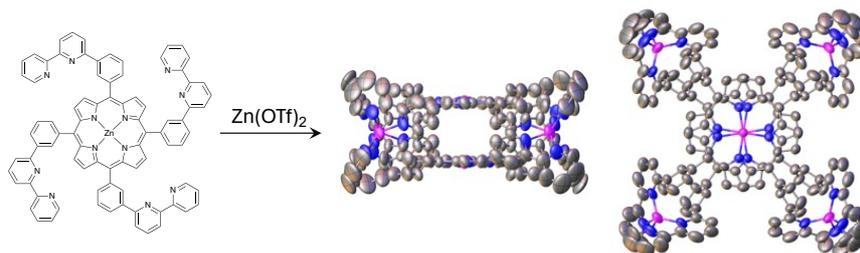


図 6. *m*-(ピピリジ-6-イル)フェニル基をもつポルフィリンから形成される二量体構造

この分子デザインは、これをもととしたデザインの変更によってさまざまな展開が可能である。そのうちの一つは 2024 年度からの科研費の研究課題として採択された。当初の研究目的である「少しずつ改変を加えることで多様な分子組織構造に展開することが可能な、共通の自己集合様式を示す基本的な分子構造を実験的に実証し、提案する」という当初の研究目的を、当初計画とは少し異なる分子デザインによってではあるが、達成することができたと自己評価している。

<引用文献>

- [1] J. Otsuki, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 6710.
- [2] Y. Shinozaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5262.
- [3] Y. Shinozaki et al., *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1165.
- [4] J. Otsuki et al., *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4053.
- [5] J. Otsuki et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Otsuki Joe, Okumura Takumi, Sugawa Kosuke, Kawano Shin ichiro, Tanaka Kentaro, Hirao Takehiro, Haino Takeharu, Lee Yu Jin, Kang Seongsoo, Kim Dongho	4. 巻 27
2. 論文標題 A Light Harvesting/Charge Separation Model with Energy Gradient Made of Assemblies of <i>meta</i> -Pyridyl Zinc Porphyrins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 4053 ~ 4063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202003327	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 該当する

1. 著者名 Otsuki Joe, Sato Ken, Sugawa Kosuke	4. 巻 -
2. 論文標題 A Cofacial Porphyrin Dimer Generated by Cooperative Zinc Ion Binding	5. 発行年 2024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.202400188	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 Soulmati Anastasia, Verykios Apostolis, Tsekouras Marios, Georgiopoulou Zoi, Vidali Veroniki, Pistolis Georgios, Davazoglou Dimitris, Coutsolelos Athanassios G., Ogawa Marina, Skandamis Panagiotis N., Argitis Panagiotis, Otsuki Joe, Vasilopoulou Maria	4. 巻 130
2. 論文標題 A zinc porphyrin-amidine as a green carbon-based electron transport material for organic-light emitting diodes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 172 (1-8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00339-024-07336-7	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9件（うち招待講演 4件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Intercomponent electronic interactions in photo/electro-active supramolecular assemblies
3. 学会等名 MIE Meeting of Quantum Science 2022 (MM-QS 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Capture Sunlight with Chemistry - Solar Cells and Beyond -
3. 学会等名 Emerging Technology & Management Trends in Environment and Sustainability- EMTES-2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Porphyrin Organization by Coordination Interactions
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) KK 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Metal ion directed organization of functional supramolecules
3. 学会等名 The 8th Quantum Science (QS) symposium, ICCMSE 2022-Computational Chemistry and Computational Physics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryusei Yokomori, Kentaro Asano, Yuichi Watanabe, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki
2. 発表標題 Synthesis and supramolecular assemblies of novel porphyrin derivatives having bipyridine or terpyridine moieties
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Coordination-Directed Assemblies of Porphyrins Bearing Coordination Sites
3. 学会等名 International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-13)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Cofacial Porphyrin Dimers Generated by Cooperative Ion Binding
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Mongolia 2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Coordination directed porphyrin assemblies - cyclic tetramers, trimers, and dimers
3. 学会等名 19th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Supramolecular organization with emphasis on energy and electron transfer therein
3. 学会等名 The 163th Birthday Commemoration of Acharya Prafulla Chandra Ray & Birth Centenary Celebration of Prof. K. K. Rohatgi-Mukherjee
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Welcom to Joe Otsuki web site
https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~otsuki/otsuki.html

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			
韓国	Yonsei University			
ギリシャ	Natl Center Sci Res Demokritos	Natl Kapodistrian Univ Athens	University of Crete	他1機関