

平成 31 年 4 月 27 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2018

課題番号：15K13745

研究課題名(和文) Mnクラスターの形成を促進する超分子配位システム

研究課題名(英文) Supramolecular Coordination System for the Construction of Mn Clusters

研究代表者

依馬 正 (Ema, Tadashi)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：20263626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：2つの水分子を4電子酸化して酸素分子を与える光化学系IIの酸素発生中心(Mnクラスター)は、光合成における心臓部である。本研究ではこれによく似たMnクラスターを合成するための超分子戦略として、Mnクラスターに対して3つのカルボキシレート基を真横から配位させ系統的な構造チューニングが可能な超分子配位システムを構築する。6つのピリジン部位を有するテンプレート分子を用いたクロスカップリング反応を駆使して、ポルフィリン単量体から大環状ポルフィリン六量体を収率53%で合成することに成功した。同様に、大環状ポルフィリン四量体を収率14%で合成した。種々の分光学的・光物性測定によりこれらの特徴を精査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光合成では水分子を酸化し(水から電子を取り出し)酸素分子を発生している。取り出された電子はエネルギー源として用いられており生命活動の維持に使われている。この光合成の心臓部が光化学系IIの酸素発生中心(Mnクラスター)である。このMnクラスターは、容易には合成できない構造をしている。これによく似たMnクラスターを合成するための超分子配位システムを構築するという挑戦的な研究に取り組んだ。試行錯誤の結果、鑄型分子を用いたクロスカップリング反応を駆使してポルフィリン単量体から大環状ポルフィリン六量体を合成できた。鑄型を除くと空孔内でMnクラスターを形成するための超分子配位システムになると期待される。

研究成果の概要(英文)：The naturally-occurring oxygen-evolving system in photosynthesis II (Mn cluster) oxidizes two water molecules into an oxygen molecule. In this work, we aimed at a supramolecular coordination system for the generation of Mn clusters. Using a template molecule having six pyridine moieties, we successfully synthesized a macrocyclic porphyrin hexamer by a cross-coupling reaction (53%). Likewise, a macrocyclic porphyrin tetramer was also prepared in 14% by the template synthesis. These porphyrins were characterized by a series of photo-physical measurements.

研究分野：有機合成化学

キーワード：ポルフィリン 光合成 マンガンクラスター 鑄型合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

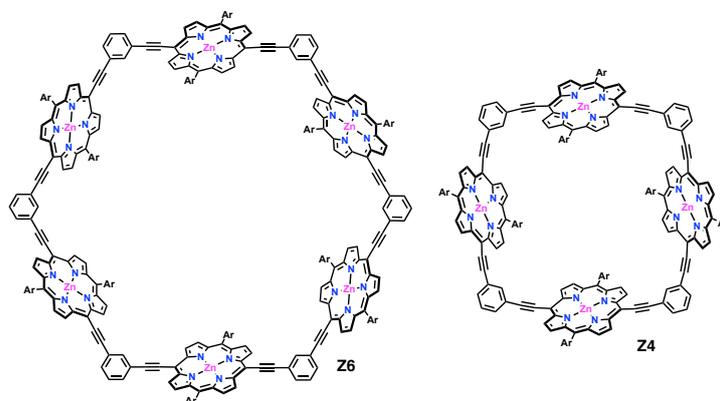
1. 研究開始当初の背景

2つの水分子を4電子酸化し酸素分子を与える光化学系 II の酸素発生中心 (Mn クラスタ) は、光合成における心臓部である。本研究では、これによく似た Mn クラスタを合成するための超分子戦略を開発する。Mn クラスタに対して3つのカルボキシラートを真横から配位させつつ系統的な構造チューニングが可能な超分子配位システムを目指す。大環状 Zn ポルフィリン六量体-ビスピリジン配位子-Mn クラスタからなる超分子を合成し X-線結晶構造解析を狙う。本研究で得た大環状ポルフィリン多量体は空孔内で Mn クラスタを形成するための超分子配位システムとして有望である。

ポルフィリンは 18π 系芳香族分子であり、優れた光学特性や金属配位能、剛直な構造のため、分子認識、触媒、光学材料などの分野で注目されている。植物の光合成系の光捕集アンテナでは、ポルフィリン骨格を持つクロロフィルが環状に配列しており、効率的な励起エネルギー移動が達成されている。その結晶構造が明らかになり、ポルフィリンを環状多量化することで光捕集アンテナを模倣する研究が行われてきた。環状ポルフィリン多量体は、骨格の多様性に加えて架橋部位や環周囲の修飾により性質が大きく異なることが期待される。しかし、環状ポルフィリン多量体は巨大分子であるため多段階合成を要し、精製も困難であることから、合成効率は良好とはいえなかった。最近、適切な鋳型 (テンプレート) 分子を用いることで環状多量体を選択的に効率良く合成する例が報告されている。

2. 研究の目的

本研究では、メタフェニレンを組み込んだ新規六量体 **Z6** 及び四量体 **Z4** を設計・合成した。三重結合がポルフィリンに直接結合することで、遷移双極子モーメントが大きくなり、クロロフィルに近い電子状態となる。この環状ポルフィリン多量体の合成の際にテンプレートを用いることで選択的かつ高収率な合成を目指すこととした。さらに、合成した環状多量体の光学特性も調査した。

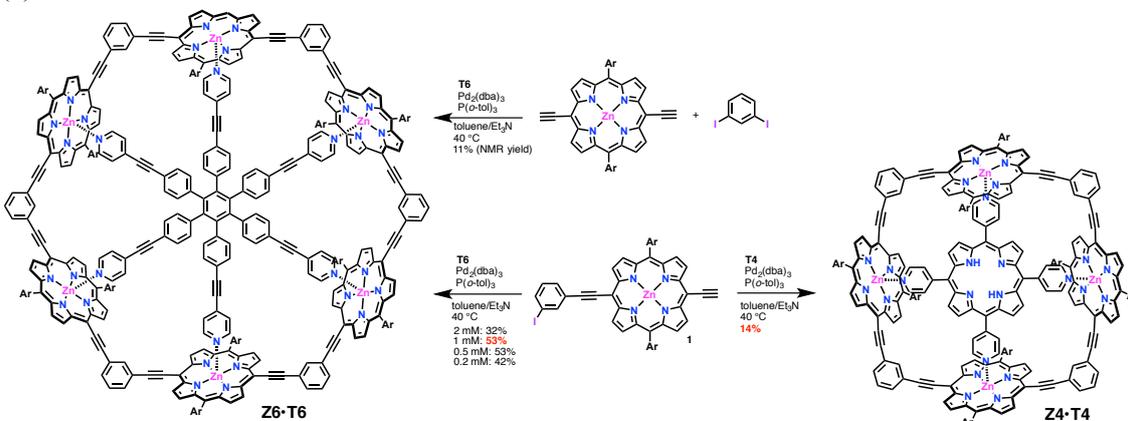


3. 研究の方法

環状多量体を合成するための原料となる単量体 **1** の合成を行った。単量体 **1** を用いて、反応濃度、溶媒、テンプレートの有無などを変更して多量体の収率を比較し、反応条件を最適化した。GPC で精製し単離した六量体及び四量体を $^1\text{H NMR}$ と質量分析により確認したところ、テンプレートが配位した **Z6·T6**、**Z4·T4** として得られた。テンプレートの有無による光学特性の違いを紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルにより調査した。DFT 計算により溶液中での構造について考察し、光学特性との相関を明らかにした。多量体とテンプレートの強い錯形成能が示唆されたため UV 滴定を行ったところ、極めて大きな結合定数が算出された。

4. 研究成果

(1) 合成と構造解析



まず 5,15-ジエチニルポルフィリンを用いて、六配位テンプレート分子 **T6** による鋳型合成を試みた。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 9% 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、環状体と同時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** を用いて鋳型合成を行った。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** に対する溶媒濃度の検討を行ったところ、1.0 及び 0.5 mM で最も良い結果が得られた。**T6** を用いずに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 $^1\text{H NMR}$ スペクトルを Figure 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。このことから、テンプレートは環状多量体が多点配位により強く結合しているため、**Z6·T6**、**Z4·T4** として単離されたと考えられる。

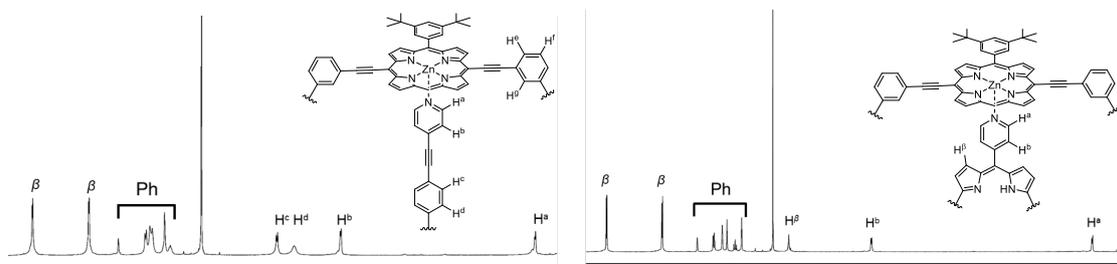


Figure 1. **Z6·T6** 及び **Z4·T4** の NMR スペクトル

環状六量体 **Z6·T6** と環状四量体 **Z4·T4** のマスマスペクトルを Figure 2 に示す。**Z6·T6** の測定を行ったところ、**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** の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、マスマ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。

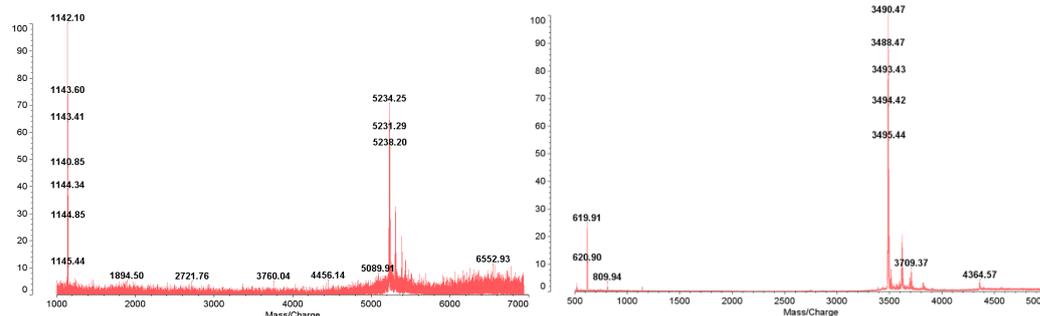


Figure 2. **Z6·T6** 及び **Z4·T4** のマスマスペクトル

得られた **Z6·T6** と **Z4·T4** のテンプレートの脱離を行った。はじめに、**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させ、フリーベース環状体 **H6** および **H4** とした。続いて、酢酸亜鉛により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

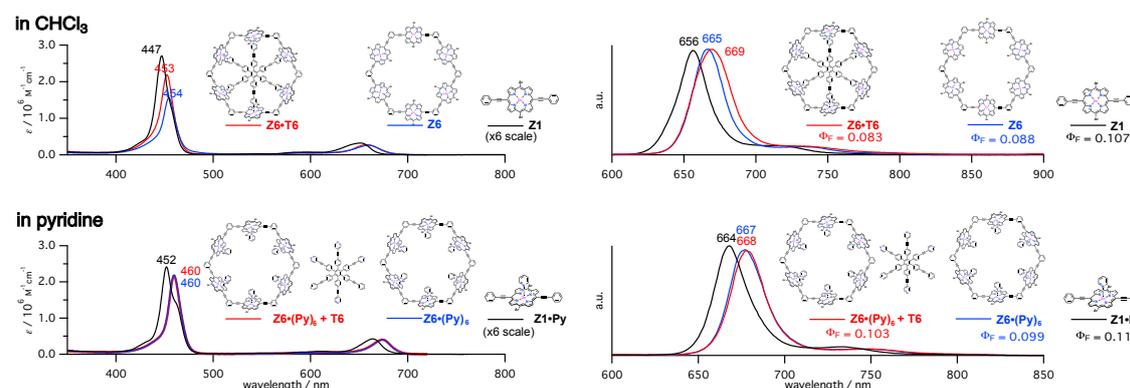


Figure 3. 環状六量体の吸収スペクトル及び蛍光スペクトル

CHCl₃ と pyridine 溶液中で吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した(Figure 3)。六量体では、単量体に比べてレッドシフトしていた。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。pyridine 中では CHCl₃ 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、pyridine 中では Z6・T6 のテンプレートが外れて pyridine 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っ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。

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、CHCl₃ 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(Figure 4)。一方 pyridine 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。CHCl₃ 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たため、テンプレートから環状体へのエネルギー移動を強く示唆している。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たが、いずれの場合も蛍光量子収率は大きく減少した。

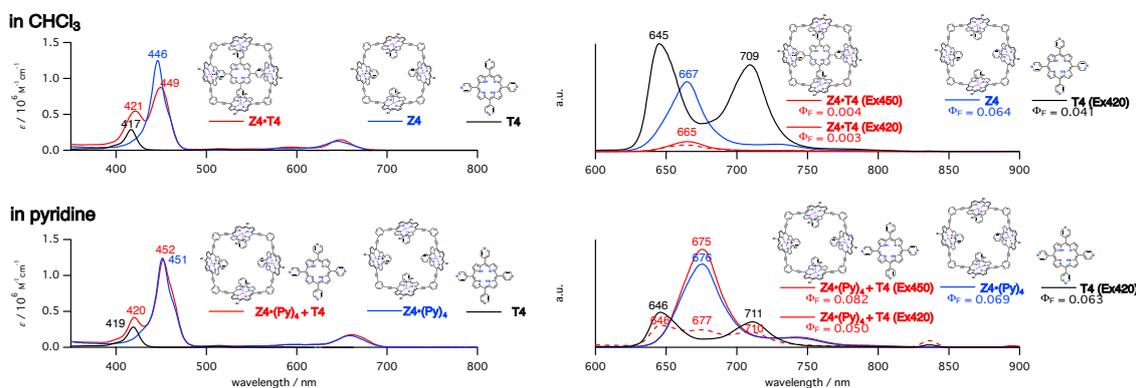


Figure 4. 環状四量体の吸収スペクトル及び蛍光スペクトル

(3) DFT 計算

DFT 計算により環状多量体の安定構造を求めた。Z6・T6 の ¹H NMR スペクトルからは、対称な六角柱型(pillar)構造が予想された。しかし計算の結果、シクロヘキサン環がとるような椅子型(chair)および船型(boat)がそれぞれ最安定、準安定構造であった(Figure 5a)。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 は剛直な構造ではなく、ある程度柔軟に変化できる構造的自由度を持っていることが示された。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(Figure 5b)。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。したがって、吸収・蛍光スペクトルにおける Z6・T6 と Z6 の差異は、軸配位子の有無だけではなく配座 (最安定構造) の違いにも起因していると考えられる。

Z4・T4 は六量体に比べて径が小さく自由度が低いいため pillar 型が最安定であった(Figure 6a)。Z4 は立体障害のため平面構造はとることができないが、pillar 型は安定構造ではなくポルフィリン平面が傾いた四種類の構造が安定であった。これらのエネルギー差は小さいため、それぞれの配座の平衡状態にあることが示唆された(Figure 6b)。

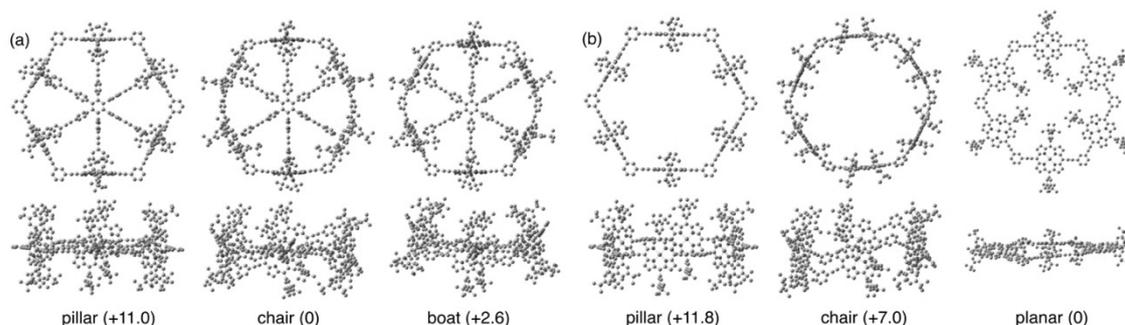


Figure 5. (a) Z6・T6 の計算構造 (b) Z6 の計算構造

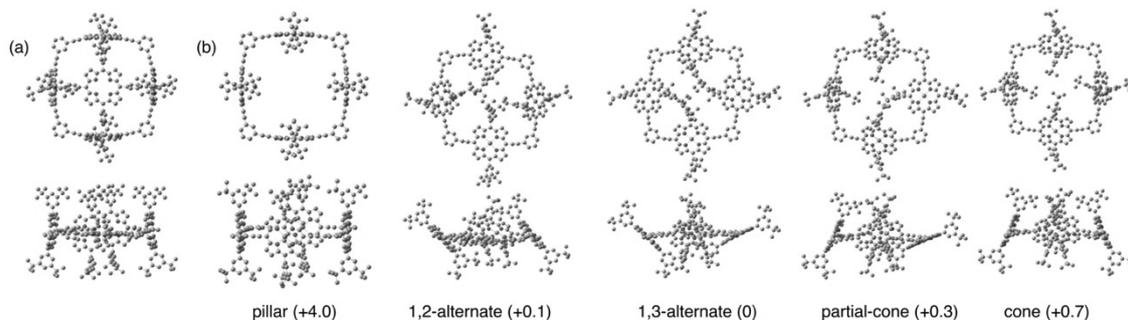
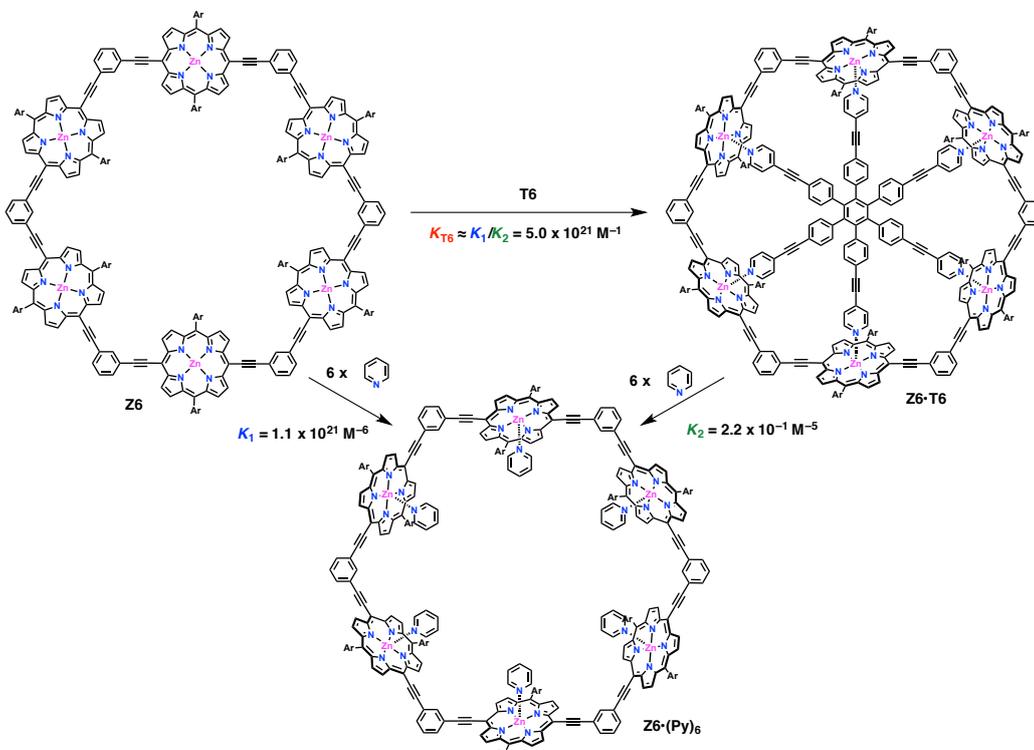


Figure 6. (a) $Z_4 \cdot T_4$ の計算構造 (b) Z_4 の計算構造

(4) 会合定数

Z_6 と T_6 の会合定数 K_{T_6} を UV 滴定により決定した。まず $CHCl_3$ 中 Z_6 に T_6 を加えていくことで直接 K_{T_6} 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った。そこで、 Z_6 と pyridine の会合定数($K_1 = 1.1 \times 10^{21} M^{-6}$)と $Z_6 \cdot T_6$ と pyridine の会合定数($K_2 = 0.22 M^{-5}$)から間接的に求めることとした。その結果、 $K_{T_6} = 5.0 \times 10^{21} M^{-1}$ と算出され、テンプレート T_6 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。

Z_4 と T_4 の会合定数も六量体と同様に、 Z_4 と pyridine の会合定数($K_3 = 1.0 \times 10^{14} M^{-4}$)と $Z_4 \cdot T_4$ と pyridine の会合定数($K_4 = 0.072 M^{-3}$)から求めたところ、 $K_{T_4} = 1.4 \times 10^{15} M^{-1}$ となり、 Z_4 と T_4 の強い配位が示された。



5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

- (1) 前田千尋, 外山翔貴, 高石和人, 依馬 正, 大環状ポルフィリン多量体の鋳型合成とその性質、第12回バイオ関連化学シンポジウム、2018.9.9 (大阪)
- (2) 前田千尋, 外山翔貴, 高石和人, 依馬 正, 菌頭カップリングによる環状ポルフィリン六量体のテンプレート合成、第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、2018.6.2 (野田)
- (3) 前田千尋, 外山翔貴, 高石和人, 依馬 正, 環状ポルフィリン六量体のテンプレート合成、日本化学会第98春季年会、2018.3.22 (船橋)

6. 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名：前田千尋

ローマ字氏名：Chihiro MAEDA

研究協力者氏名：高石和人

ローマ字氏名：Kazuto TAKAISHI