

令和元年6月18日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05700

研究課題名(和文) 金属イオンの配位を鍵とした巨大環状 共役分子の多電子機能の創出

研究課題名(英文) Creation of Multifunctional Metallo-porphyrin Dyes with Discrete Different Oxidation States

研究代表者

石田 真敏 (Ishida, Masatoshi)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：60706951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、18電子以上の巨大な 共役電子構造と金属d電子軌道を複合化させることで誘起される特異な光・磁気特性の発現を設計原理として、環骨格を構造修飾した拡張ポルフィリン複核金属錯体の創製とその機能開拓を行った。環状 共役配位子の構成 電子数($4n+2 \sim 4n$; $n > 6$)の自在制御と多様な金属イオン種の配位に基づく設計により、強近赤外光吸収・発光する分子、ラジカルスピンと金属スピンから成るヘテロスピン磁気分子、キラルセンシング材料の開発につながる重要な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機色素の応用研究は、計算化学と合成方法論の発展により、色調等を定量的に予測して自在に設計合成が可能となっており、特に目に見えない近赤外光領域に反応する色素分子は、生体組織内での光の透過性等の観点から、特定組織の観察や光治療といった医療応用を志向した開発が注目を集めている。本研究において推進した分子群は、金属イオンを組み合わせた希少な分子骨格を利用した近赤外光応答能を有し、構造の最適化により更なる応用展開が可能である。

研究成果の概要(英文)：In this research project, a series of novel near infrared (NIR) dye molecules based on large pi-scaffold expanded porphyrin possessing with multiple metal ion coordination sites were successfully synthesized and characterized. Providing a rational design for multi-functional dyes demonstrating intense absorption and emission in the NIR region should be attractive for various material applications such as bio-imaging etc. The direct core modification strategies of the macrocyclic chromophores and subsequent bis-metalation gave rise to the distinct pi-electron number-dependent features/properties attributed from the aromaticity-dependent structures. In this way, we have conducted systematic investigation on the structure-properties relationship of the expanded porphyrin-based NIR dyes.

研究分野：物理有機化学

キーワード：芳香族性 共役 複核金属錯体 近赤外

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

新奇な共役骨格の創出を志向した合成化学は近年目覚ましく発展しており、有機ELや有機トランジスタ、有機太陽電池などをはじめとする“電子”の潜在能力を基盤とした機能性分子材料の開発が盛んに行われている。特に狭小なHOMO-LUMOギャップをもつ共役化合物群は、希少な近赤外光物性や多電子酸化還元特性を併せ持つ基盤材料プラットフォームとして注目されている。更に奇数電子から構成される開殻ラジカル化合物は、電子が持つ「電荷」と「スピン」という2つの性質を活用してスピントロニクス材料等を志向したの開発研究へとつながる重要な分子群である。特に、閉殻開殻閉殻といった多様な電子状態へと容易にスイッチングできる電子化合物の開発と物性構造相関を系統的に明らかとすることは、物質機能の根幹を担う電子共役分子およびその集合構造体の革新的設計・新機能発現に向けて重要な研究課題であると考えられる。

2. 研究の目的

以上の研究背景に従い、本研究では、天然色素ポルフィリン骨格を基盤とした拡張共役分子群を用いることで、これまで広く研究対象とされてきたポルフィリン金属単核錯体の機能を凌駕する光学材料・磁性材料・触媒の創製を目指した。骨格を拡張させることで達成される電子特性を更に際立たせた環拡張ポルフィリン群は、固有のフロンティア分子軌道が構造変化に対して非常に鋭敏に応答する。共役サーキット構造および立体形状を自在に設計・合成することで、構成電子数と芳香族性に依存した物性相関を明確に提示することが可能である。さらに、ピロール窒素ドナーで囲まれた環状分子骨格は、複数個の金属イオンを取り込むことで、多様な組み合わせによる金属イオンの特徴(電荷数、配位数、サイズ、反応性等)を協奏的に応答して、拡張ポルフィリン化合物の固有物性(特に光・酸化還元特性)を容易に変調並びに秀逸な物性発現へと展開が期待される。

そこで、本研究では、6つのオリゴピロール骨格で形成されるヘキサフィリンを基盤骨格として、金属イオンの配位を鍵とした26電子芳香族分子の近赤外光物性の構造相関の解明、25電子非芳香族開殻ラジカル錯体分子の磁気特性の制御、28電子非芳香族分子の捻じれに誘起されるキラル光物性の機能発現を目指した。

3. 研究の方法

ヘキサフィリン基盤化合物の骨格設計において、特異な部位で結合連結した“N混乱型”ピロール環を効果的に拡張誘導体に配置・導入することで、窒素ドナー部位を環内に配置させ、水素結合ネットワークにより安定化された平面共役骨格内に複数の金属イオンの取り込みが極めて容易になる。そこで本研究では、DFT理論計算を駆使した基盤構造の軌道間相互作用と電子遷移の評価を行うことで光物性予測や基底電子構造の解析を実施し、得られた化合物群の各種分光測定によって光物性を、電気化学測定によって酸化還元能について、電子数と構造との物性相関について検討した。

4. 研究成果

(1) 26 電子芳香族環状共役金属錯体の合成の光学特性

本研究計画において、着目している二重N混乱ジオキソヘキサフィリン(1)は、固有の巨大26共役構造に基づいて、可視光領域に鋭く高強度の吸収帯と1000 nm以上の短波赤外光領域に分裂した幅広い吸収帯の二つの特徴を示す(図1)。また光励起によって、明確な短波赤外蛍光を示す興味深い色素分子である。

まず更なる効率的な近赤外吸収発光分子の設計開発を志向した遷移双極子モーメントを増強させるための環周辺化学修飾を実施した。その一つの設計指針として、分子長軸側のメゾメチン炭素位置に共役エチニル置換基を導入した誘導体(2)の合成について検討を行った。メゾ位にトリイソプロピルシリル(TIPS)保護エチニル置換基を導入すると、x軸異方的な遷移双極子モーメントの増大が誘起され、低エネルギー側のQ帯(S_0-S_1)の振動子強度の増大に寄与することが

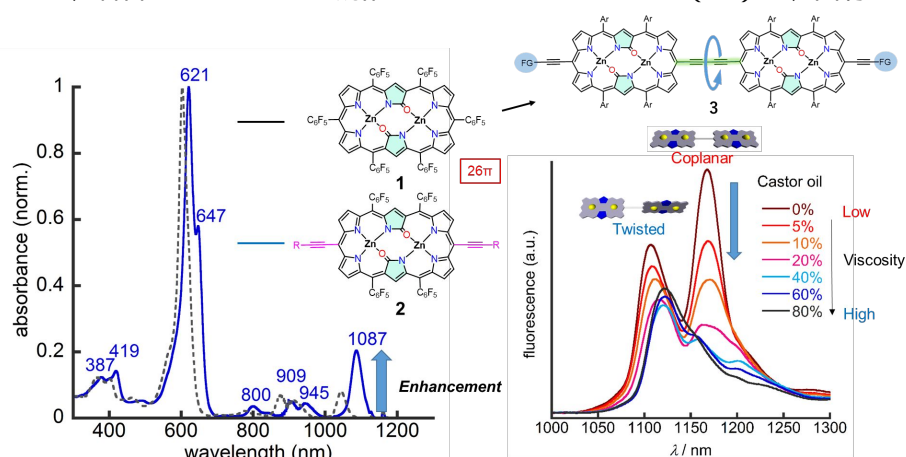


図1. 亜鉛錯体の吸収スペクトルの比較(左: CH_2Cl_2) およびヒマシ油の添加によるヘキサフィリン二量体3の発光スペクトル変化(右図)

まず更なる効率的な近赤外吸収発光分子の設計開発を志向した遷移双極子モーメントを増強させるための環周辺化学修飾を実施した。その一つの設計指針として、分子長軸側のメゾメチン炭素位置に共役エチニル置換基を導入した誘導体(2)の合成について検討を行った。メゾ位にトリイソプロピルシリル(TIPS)保護エチニル置換基を導入すると、x軸異方的な遷移双極子モーメントの増大が誘起され、低エネルギー側のQ帯(S_0-S_1)の振動子強度の増大に寄与することが

TDDFT 計算により推測された。実際に合成した錯体 2 の短波赤外領域における吸収強度が増大することが示され、蛍光量子収率も増大することが観測された (図 1 左)。

以上の構造特徴を利用して分子長軸方向に対して異方的に 共役系が伸長した、新規 meso-ブタジイン架橋ジオキソヘキサフィリン二量体 (3) を合成した。この二量体分子は、金属錯形成を介して剛直な長方形型 共役構造が安定化されることで、溶液中においてダンベル状に連結された分子形状をとる。興味深いことに、媒質粘度に鋭敏に応答してブタジイン結合周りの回転が誘起され、この発色団のコンフォメーション変化によって、1000 nm を超える短波赤外光発光スペクトルの強度比変化 (共平面 vs 捻じれ構造) が観測された (図 1 右)。今後、水溶性を付与することで、細胞内粘度イメージングを志向した分子ローターとして機能することが期待される。

(2)25 非芳香族ラジカル環状 共役金属錯体の合成と磁気特性

上記のヘキサフィリン骨格の一部の meso メチン炭素を欠落させた類縁体 (4) は、環内にて原子価非対称な配位場を提供する 26 共役二核銅錯体である。化合物の 4 のパラジウム置換錯体では、-2 価および -3 価の原子価配位場において、二価金属イオンの配位により、化学的に安定な ラジカル種が生成する事を見出し、本研究計画では、固有の d^9 銅イオンの金属スピンを組み合わせた、金属マルチラジカルシステムの構築を試みた。その結果、銅イオンとの反応においても、 Cu^{II}/Cu^{III} の混合原子価錯体ではなく、 $Cu^{II}/Cu^{II} +$ ラジカル種が生成することが各種分光法より明らかとなった。特に SPring-8 の放射光施設における X 線吸収分光 (XANES・EXAFS) および X 線光電子分光 (XPS) の解析を通じて、銅中心の酸化数は +2 であり、SQUID および ESR 磁気測定により、配位子上の非局在化したスピンと d^9 銅中心のスピン間の反強磁性相互作用により、基底二重項電子構造をとることが明らかとなった。配位子側に ラジカルスピンの非局在化することで、SOMO 軌道を介した低エネルギー近赤外光吸収する色素として機能することが示唆された。

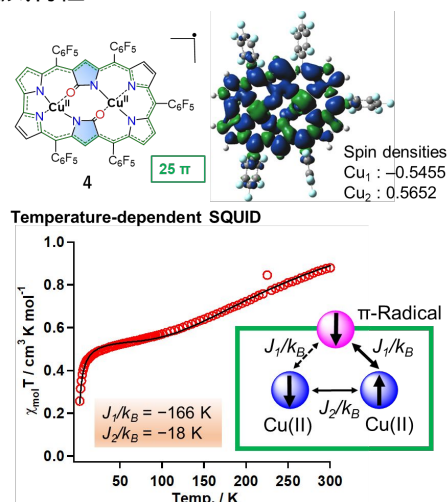


図 2 . 銅二核錯体 4 の構造と開殻電子構造および磁気特性

(3)28 非芳香族環状 共役金属錯体の合成とヘリカルキラリティ検出

さらに基盤分子であるジオキソヘキサフィリン 1 の内環配位環境の対称制御により、新たに混乱ピロール環のカルボニル基がシス型に配置された 28 電子系ジオキソヘキサフィリン誘導体 (5) の合成・構造同定を達成した。この環状分子 5 は、骨格固有の非平面性により、ジクロロメタン中では明確な反芳香族性を示さず、極性溶媒においてメウストポロジー構造へ誘起され、芳香族性に由来して光学特性が大きく変調することを見出した。さらに二核金属錯化により、サドル状に捻じれた構造を有する 26 電子芳香族錯体分子 (6) へ変換されることを明らかとした。このような非対称配位場に注目すると、位置選択的な異核金属錯体 (例: 銅 + 亜鉛) へ誘導可能であり、ESR 分光測定により得られる超微細分裂パラメータを解析し、 d^9 銅イオンの配位場の歪みの度合いについて解析することに成功した。また歪んだ配位場における亜鉛 (II) 中心は、ルイス酸性が高くなり、キラリアミン分子の近赤外 CD 検出できることが明らかとなった。今後、これらヘテロ金属錯体の選択合成による触媒反応への展開が期待される。

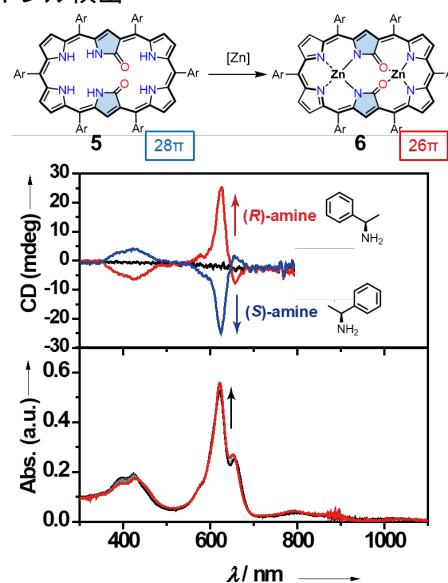


図 3 亜鉛錯体 6 によるキラリアミン結合を介した CD 応答

本研究成果を総括すると、拡張ポルフィリン系色素群の 電子構造に金属イオンの配位させることで、既存にない低エネルギー光吸収および発光特性をもたらす分子群を創製したと言える。拡張ポルフィリン類の二量化や環骨格の縮小反応、さらに分子対称性を崩した骨格を活用することで、特異な近赤外光学特性・低電位酸化還元能・捻じれキラリティ等の 共役構造由来の物性が発現することを明らかとした。

その他、本研究に関連した巨大 共役金属錯体の合成化学を深化させることで、ヘリカル BODIPY 二量体の特異なプロトン応答発光特性や、拡張カリックス[6]フィリンの有機パラジウム二核錯体を用いた光増感一重項酸素発生等の近赤外色素を基盤とした応用へと展開すること

にも成功した。異なる電子数の構造を有する巨大環状 共役配位子と複数の金属イオンとの無限の組み合わせによって、多機能性分子材料への展開を志向した本研究の設計戦略が、幅広い分子システムへの応用も可能とし、エネルギーやデバイス、医療応用分野に資する色素材料の創製を今後も推進する。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 24 件、査読有)

- 1) Supramolecular Dimeric Structures of Pyrazole-containing Meso-Oxo Carbaphlorin Analogues; M. Ishida, H. Fujimoto, T. Morimoto, S. Mori, M. Toganoh, S. Shimizu and H. Furuta; *Supramol. Chem.* **2017**, *29*, 8-16. DOI: 10.1080/10610278.2016.1158408
- 2) Near-Infrared Phosphorescent Iridium(III) Benzonorrole Complexes Possessing Pyridine-based Axial Ligands; Y. K. Maurya, T. Ishikawa, Y. Kawabe, M. Ishida, M. Toganoh, S. Mori, Y. Yasutake, S. Fukatsu and H. Furuta; *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 6223-6230. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00853
- 3) Boron Difluoride Complexes of Expanded N-Confused Calix[n]phyrins That Demonstrate Unique Luminescent and Lasing Properties; M. Ishida, T. Omagari, R. Hirosawa, K. Jono, Y. M. Sung, Y. Yasutake, H. Uno, M. Toganoh, H. Nakanotani, S. Fukatsu, D. Kim, H. Furuta; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12045-12049. DOI:10.1002/anie.201606246 (highlighted by Synfacts)
- 4) Tetrathiafulvalene- (TTF-) Derived Oligopyrrolic Macrocycles; A. Jana, M. Ishida, J. S. Park, S. Bähring, J. O. Jeppesen, and J. L. Sessler, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2641-2710. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00375 (Front Cover art)
- 5) Zirconium-based Metal-Organic Frameworks with N-Confused Porphyrins: Synthesis, Structures, and Optical Properties; Y. Yang, R. Sakashita, K. Yamasumi, M. Ishida, T. Yamada, and H. Furuta, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1230-1232. doi.org/10.1246/cl.170461 (Special Issue for Coordination Asymmetry)
- 6) Organometallic Group 11 (Cu^{III}, Ag^{III}, Au^{III}) Complexes of a trans-Doubly N-Confused Porphyrin: An “Expanded Imidazole” Structural Motif; J. Yan, Y. Yang, M. Ishida, S. Mori, B. Zhang, Y. Feng, H. Furuta; *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11375-11384. DOI: 10.1002/chem.201701958
- 7) Tautomerism-induced Cis-Trans Isomerization of Pyridylethenyl N-Confused Porphyrin; R. Sakashita, Y. Oka, H. Akimaru, P. E. Kesavan, M. Ishida, M. Toganoh, T. Ishizuka, S. Mori, H. Furuta; *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8686-8696. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01770
- 8) Stereoretentive Ligand Exchange Reactions of N-Fused Porphyrin Ruthenium(II) Complexes; H. Matsuo, M. Toganoh, M. Ishida, S. Mori, H. Furuta, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13842-13851. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01972 (Selected as Editors Choice, Front Cover Art)
- 9) Bis-Copper(II)/ -Radical Multi-Heterospin System with Non-innocent Doubly N-Confused Dioxohexaphyrin(1.1.1.1.1.0) Ligand; K. Yamasumi, K. Nishimura, Y. Hisamune, Y. Nagae, T. Uchiyama, K. Kamitani, T. Hirai, M. Nishibori, S. Mori, S. Karasawa, T. Kato, K. Furukawa, M. Ishida, H. Furuta, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 15322-15326. doi.org/10.1002/chem.201704321
- 10) Doubly N-Confused [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1): Isomerization, Bis-Metal Coordination, and Topological Chirality; K. Mitsuno, T. Yoshino, I. Gupta, S. Mori, S. Karasawa, M. Ishida, H. Furuta; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14252-14256. doi.org/10.1002/anie.201708253
- 11) Singly and Doubly N-Confused Calix[4]phyrin Organoplatinum(II) Complexes as Near IR Triplet Sensitizers; P. Pushpanandan, Y.M. Maurya, T. Omagari, R. Hirosawa, M. Ishida, S. Mori, Y. Yasutake, S. Fukatsu, J. Mack, T. Nyokong, H. Furuta; *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12572-12580. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02047
- 12) N-Confused Porphyrin Metal Complexes with an Axial Pyridine Directly Tethered from an Inner Carbon: A Bioinspired Ligand as Versatile Platform for Catalysis; T. Miyazaki, T. Yamamoto, S. Mashita, Y. Deguchi, K. Fukuyama, M. Ishida, S. Mori, H. Furuta; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 203-207. doi.org/10.1002/ejic.201701494
- 13) Switch-ON Near IR Fluorescent Dye Upon Protonation: Helically Twisted Bis(Boron Difluoride) Complex of -Extended Corrorin; Y. Hisamune, T. Kim, K. Nishimura, M. Ishida, M. Toganoh, S. Mori, D. Kim, H. Furuta; *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4628-4634. doi.org/10.1002/chem.201705516
- 14) Two Discrete RuCp^{*}-Binding Modes of N-Confused Porphyrins: Peripheral -Complex and Sitting Atop Ruthenocenophane Complex via Skeletal Transformation; T. Yamamoto, K. Mitsuno, S. Mori, S. Itoyama, Y. Shiota, K. Yoshizawa, M. Ishida, H. Furuta; *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6742-6746. doi.org/10.1002/chem.201801237

- 15) Ground-State Copper(III) Stabilized by N-Confused/N-Linked Corroles: Synthesis, Characterization, and Redox Reactivity; Y. K. Maurya, K. Noda, K. Yamasumi, S. Mori, T. Uchiyama, K. Kamitani, T. Hirai, K. Ninomiya, M. Nishibori, Y. Hori, Y. Shiota, K. Yoshizawa, M. Ishida, H. Furuta; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6883-6892. DOI: 10.1021/jacs.8b01876
- 16) Functionalised tetrathiafulvalene- (TTF-) macrocycles: recent trends in applied supramolecular chemistry; A. Jana, S. Bähring, M. Ishida, S. Goeb, D. Canevet, M. Sallé, J. O. Jeppesen, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5617-5645. DOI:10.1039/C8CS00035B (Front Cover Art)
- 17) Doubly N-Confused Calix[6]phyrin Bis-Organopalladium Complexes: Photostable Triplet Sensitizers for Singlet Oxygen Generation, P. Pushpanandan, D. H. Won, S. Mori, Y. Yasutake, S. Fukatsu, M. Ishida, H. Furuta, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1729-1736 doi.org/10.1002/asia.201801671

〔学会発表〕(計 86 件)

- 1) M. Ishida, K. Ogasahara, H. Furuta, Doubly N-Confused [26]Hexaphyrin Bis-metal Complexes with Group 10 Metal Elements as Near-IR Dyes, 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing, China, 2016, July
- 2) 石田真敏、混乱” BODIPY ナノリングの合成と光物性、構造有機化学若手研究者 研究会、北海道大学、2016 年 7 月
- 3) M. Ishida, T. Omagari, R. Hirosawa, K. Jono, H. Furuta, “Confused” BODIPY Nanorings: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties, Korea-Japan Joint Forum International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOME2016), Fukuoka, 2016, September
- 4) M. Ishida, Coordination Chemistry of “N-Confused” Expanded Porphyrinoids Toward Near-IR Optical Materials, RSC Inorganic Symposium, Fukuoka, 2016, September
- 5) M. Ishida, K. Shimomura, Y. Nakamura, H. Furuta, Pyrrole Ring Heterotaxy in a Doubly N-Confused Dioxohexaphyrin Toward π -Twisted Aromatic Bis-Metal Complexes, 17 th International Symposium on Novel Aromatics (ISNA17), Stony Brook University, USA, 2017, July
- 6) 石田真敏、下村恵人、古田弘幸、Pyrrole Ring Heterotaxy in a Doubly N-Confused Dioxohexaphyrin Toward π -Twisted Aromatic Bis-Metal Complexes、第 67 回錯体化学討論会、北海道大学、2017 年 9 月
- 7) M. Ishida, Y. Wang, H. Furuta, Blackened Hexaphyrins by N-Confusion Modification and Hetero-Metallation, 5th-International Symposium on Molecular System Science Center (CMS), Fukuoka, 2017, December
- 8) 石田真敏、異種ポルフィリノイドを基盤とした巨大 共役型金属錯体の創製と機能、九州錯体化学懇談会第 255 回例会、九州大学、2018 年 6 月
- 9) M. Ishida, Ground-State Organocopper(III) N/Neo-Confused Corrole Complexes: Synthesis, Characterization, Redox Reactivity, The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), Sendai, 2018, July
- 10) 石田真敏、N-混乱修飾法による機能性巨大 共役系色素の創製、日本化学会第 99 春季年会、甲南大学、2019 年 3 月

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~furutalab/member_prof/ishida.html

6 . 研究組織

- (1)研究分担者
- (2)研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。