

令和元年6月13日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05739

研究課題名(和文) 超分子組織化を指向した新規拡張 共役系の機能発現

研究課題名(英文) Development of Novel Functional Expanded pi-Conjugated Systems for Supramolecular Integration

研究代表者

石塚 智也 (Ishizuka, Tomoya)

筑波大学・数理解物質系・講師

研究者番号：20435522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、外縁部に特徴的な縮環構造を形成することで、電子受容性および電子供与性が向上し、さらに拡張 共役曲面により、分子間相互作用が強化されたポルフィリンが示す機能性に注目して研究を進めてきた。特に以下の3項目、(1)テトラプロモ四重縮環ポルフィリンの合成と機能化、(2)四重縮環ポルフィリンのNH互変異性反応、(3)拡張キノンとしての特性を付与した四重縮環ポルフィリン誘導体の合成、について検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、外周部に複数の縮環構造を有する拡張 共役系分子を合成し、非共有結合性相互作用によって、この 共役系分子が形成した自己集積化構造を利用して、光・電子機能性の発現を目指した研究を行ってきた。具体的には、テトラプロモ化四重縮環ポルフィリンが示す特異な二量化反応や、四重縮環ポルフィリンのNH互変異性反応が縮環の効果により有意に遅くなっている点、拡張キノンとしての特性を付与した四重縮環ポルフィリン誘導体が示す酸化還元挙動など、今後の機能性 共役色素の設計において、有用な指針を与えられられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have focused on the unique functionalities of peripherally ring-fused porphyrins, since the ring-fused porphyrins show high electron acceptability and electron donatability based on the small HOMO-LUMO gaps and also exhibit strong intermolecular interactions based on the expanded π -conjugation surfaces. In particular, the three aspects indicated below have been mainly investigated: (1) synthesis and functionalization of tetrabromo-quadruply fused porphyrin, (2) NH tautomerism of quadruply fused porphyrin, and (3) synthesis of a quinone-type quadruply fused porphyrin derivative.

研究分野：機能物質化学

キーワード：拡張 共役系 ポルフィリン 遷移金属錯体 機能性色素

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、酸化還元活性な π 共役分子の機能性が非常に注目されている。また、そのような π 共役分子が示す非共有結合性相互作用を利用した、分子のナノサイズレベルの空間配置制御は、 π 共役分子を集積化して形成された超分子の機能を制御する上で重要な要素であり、近年、これを目的とした様々な分子デザインが報告されている[1]。特に、拡張 π 共役系が π - π 相互作用により、一次元鎖状の集積体を形成した系[2]は、 π 共役分子の狭い HOMO-LUMO ギャップに基づく、分子トランジスタなどの素材として非常に注目されている。また水素結合が連続して形成された水素結合ネットワーク[3]は、 π 共役分子の酸化還元活性な性質と組み合わせることで、様々な機能性の発現が可能なることから、非常に注目されている。

特にポルフィリンやその金属錯体を拡張 π 共役分子の母骨格として利用することで、紫外・可視・近赤外領域に示す強い光吸収や、高い蛍光性を利用できることから、光電子機能材料や色素増感太陽電池の素材として、これまでに多数の研究が行われてきた[4]。また最近では、外周部に縮環構造を有するポルフィリン誘導体が示す、1000 nm 以上の近赤外領域に及ぶ長波長吸収などの特異な物性や、拡張した π 共役系に基づく、強化された π - π 相互作用による超分子組織化が注目を集めている[5]。しかし、これまでに報告されているポルフィリンの縮環反応の種類は限られており、その物性探索も途上である。

2. 研究の目的

本研究では、外縁部に特徴的な縮環構造を形成することで、電子受容性および電子供与性が向上し、さらに拡張 π 共役曲面により、分子間相互作用が強化されたポルフィリン(図1)が示す機能性に注目している。

特に以下の2点、(1)お椀型 π 共役曲面による超分子組織化と光・電子機能性の創出、および(2)水素結合によるドナー・アクセプター分子の高次集積化、に注目して研究を進める。

3. 研究の方法

本研究で開発されるポルフィリンは、外周部に形成された縮環構造により、拡張した π 共役系を有している。縮環構造の構築に関しては、ポルフィリン外周部に導入した置換基を元に連続的な結合形成により行う計画である。ここでは、歪みの大きな構造を効率的に構築し、また異性体の生成を抑えるために、出発原料に様々な構造的工夫を加えている。また、得られた縮環ポルフィリンは、縮環の効果により滑らかな曲面形状をしているために、 π - π 相互作用による一次元鎖が形成される可能性が高い。これを利用して、縮環ポルフィリンと電子アクセプターとの複合超分子を作成し、光誘起電子移動系の構築を目指す計画である。

4. 研究成果

①テトラプロモ四重縮環ポルフィリンの合成と機能化 (発表論文 8)

四重縮環ポルフィリン(QFP)の縮環していないピロールの4つの β 位を、すべてブロモ化したテトラブロモ体(2)の合成を行った(図2)。得られたテトラブロモ体 2 を蒸気拡散法により再結晶することで得た単結晶を用いて、X 線構造解析を行ったところ、2 の縮環していない2つのピロールの一方が、もう一分子の亜鉛に配位し二量体(2)₂-Lを形成していた(図3)。この二量体(2)₂-Lの構造を横から見ると、一層目の QFP 分子の亜鉛には、一層目の QFP 配位子のピロール窒素3つと、溶媒由来のエタノール分子の酸素原子が配位していた。また二層目の分子の亜鉛には、一層目の QFP 配位子の残ったピロール窒素と、二層目の QFP 配位子の3つのピロール窒素が配位していた。ここでは、ポルフィリン金属錯体としては、非常に珍しい中心金属に対して、ポルフィリン配位子が η^3 配位している構造が観測された。一方、二量体(2)₂-Lの結晶を、重 DMSO 中に溶かして ¹H NMR スペクトルを測定すると、非等価なプロトンに由来

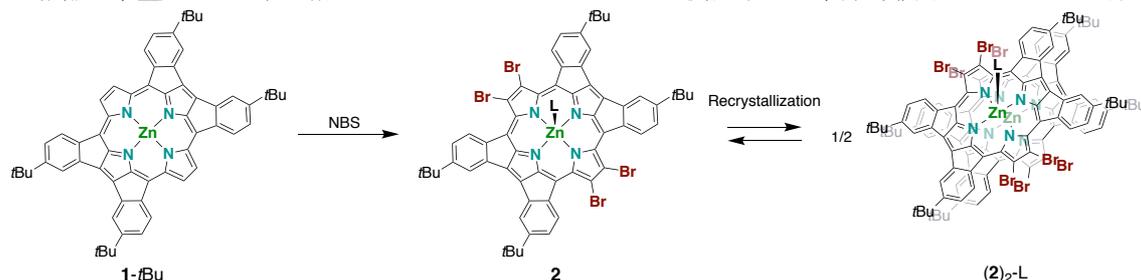


図2.四重縮環ポルフィリンの臭素化と二量化

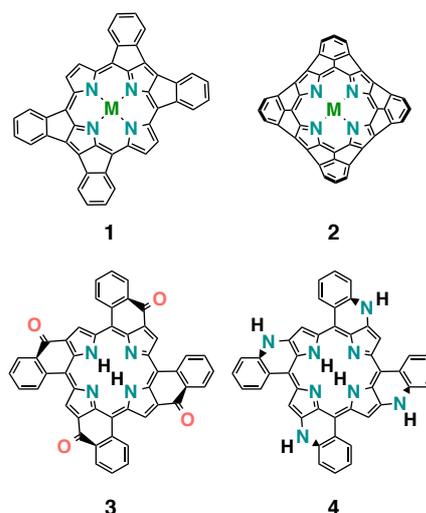


図1.酸化還元活性な性質を有する縮環ポルフィリンの構造

するシグナルが4つだけ観測され、対称性の高い構造が示唆されたことから、溶液中において、二量体(2)₂-Lは単量体である**2**となっていることが示唆された。

②四重縮環ポルフィリンのNH互変異性反応 (発表論文 10)

QFPの内部NHが示す互変異性挙動(図4)を、β位にメシチル基を一つ導入したフリーベース体のQFP(**3**)を用いて検討した。温度可変¹H NMR測定を行った結果、**3**の内部NHの互変異性を明確に観測することができ、**3**のNH互変異性は、縮環構造によるポルフィリン環の菱形の歪みのために、縮環構造を持たないテトラフェニルポルフィリンのNH互変異性に比べて高い活性化障壁を示すことが明らかとなった。さらに活性化エントロピーが正に大きな値を持つことがわかり、これは基底状態で**3**が示すπ-π相互作用に基づく二量体構造が、NH互変異性の遷移状態において解離し、単量化したことに基づくと推定された。

③拡張キノンとしての特性を付与した四重縮環ポルフィリン誘導体の合成

4つの五員環縮環構造を持ち、縮環部位にまで芳香族サーキットが広がった四重縮環ポルフィリン(QFP)に拡張キノン型の特性を付加する目的で、縮環アリール部位に、2つのヒドロキシ基を導入した誘導体(**4**)を設計・合成した。ヒドロキシ基の導入は、メトキシ基を導入したQFP誘導体に対して、三臭化ホウ素を作用させ、メチル基を切断することで行った。得られたジヒドロキシQFP誘導体**4**の酸化還元特性を明らかにするために、DMF中で電気化学測定を行った(図5)。ジヒドロキシQFP誘導体は、+0.21 V vs SCEに二電子酸化過程を示した。一方、塩基としてジヒドロキシQFP誘導体**4**に対して2当量のTetrabutylammonium hydroxideを添加すると、脱プロトン化したQFP誘導体**7**が得られた。この脱プロトン化したQFP誘導体の第一酸化電位は、ジヒドロキシQFP誘導体**4**に比べて大きな低電位シフトを示し、-0.26 Vおよび-0.02 V vs SCEに、分裂した2つの1電子酸化還元過程を示した。ここでは、中間体としてセミキノンラジカル構造**6**を含む逐次的な酸化過程が生じていることが推定された。これは、ヒドロキシ基の脱プロトン化により、セミキノンラジカル構造が安定化されたことを示唆している。

参考文献

- [1] J. M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400. [2] J. Wu, *et al. Chem. Rev.* **2007**, 107, 71. [3] T. S. Balaban, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4233. [4] A. Yella, *et al. Science* **2011**, 334, 629. [5] H. Mori, *et al. J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 2500.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計18件)

1. H. Kotani, D. Hong, K. Satonaka, T. Ishizuka, T. Kojima, "Mechanistic Insight into Dioxygen Evolution from Diastereomeric μ-Peroxo Dinuclear Co(III) Complexes Based on Stoichiometric Electron-Transfer Oxidation", *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 3676-3682 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03245) (査読有) .
2. Y. Shimoyama, T. Ishizuka, H. Kotani, T. Kojima, "Catalytic Oxidative Cracking of Benzene Rings in Water", *ACS Catal.* **2019**, 9, 671-678 (DOI: 10.1021/acscatal.8b04004) (査読有) .
3. H. Kotani, S. Kaida, T. Ishizuka, K. Mieda, M. Sakaguchi, T. Ogura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Importance of the Reactant-State Potentials of Chromium(V)-Oxo Complexes to

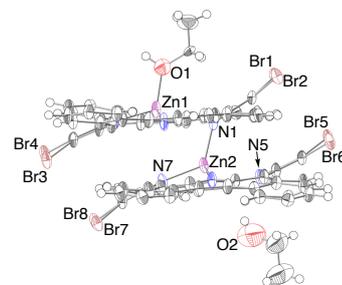


図3.二量体(2)₂-EtOHの結晶構造

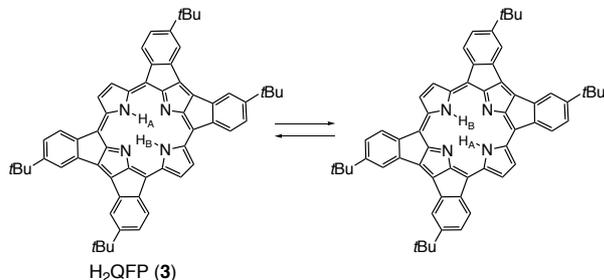


図4.酸化還元活性な性質を有する縮環ポルフィリンの構造

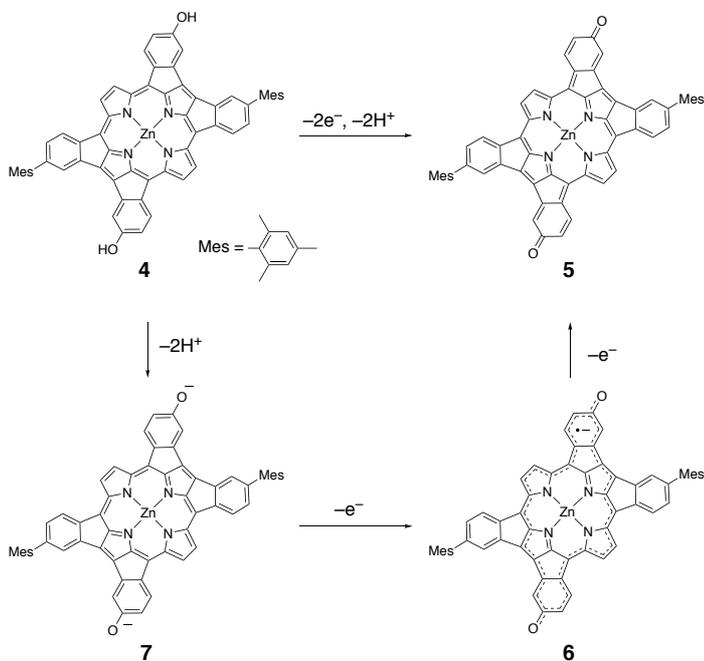


図5.ジヒドロキシ四重縮環ポルフィリンの酸化還元挙動

- Determine the Reactivity in Hydrogen-Atom Transfer Reactions”, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13929-13936 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02453) (査読有) .
4. D. Hong, Y. Tsukakoshi, H. Kotani, T. Ishizuka, K. Ohkubo, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, T. Kojima, “Mechanistic Insights into Homogeneous Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Evolution Catalyzed by High-Spin Ni(II) Complexes with S₂N₂-Type Tetradentate Ligands”, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7180-7190 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00881) (査読有) .
 5. Y. Shimoyama, T. Ishizuka, H. Kotani, T. Kojima, “Ruthenium(II) Complexes Having a Pincer-Type Ligand with Two *N*-Heterocyclic Carbene Moieties”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 611-615 (DOI: 10.1002/zaac.201800104) (査読有) .
 6. T. Ishizuka, S. Okawa, H. Ochiai, M. Hashimoto, K. Ohkubo, H. Kotani, M. Sadakane, S. Fukuzumi, T. Kojima, “A Supramolecular Photocatalyst Composed of a Polyoxometalate and a Photosensitizing Water-Soluble Porphyrin Diacid for Oxidation of Organic Substrates in Water”, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1975-1980 (DOI: 10.1039/C8GC00295A) (査読有) .
 7. T. Kojima, F. Ogishima, T. Nishibu, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Okajima, S. Nozawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Ohtsu, M. Kawano, T. Shiga, Hi. Oshio, “Intermediate-Spin Iron(III) Complexes Having a Redox-Noninnocent Macrocyclic Tetraamido Ligand”, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9683-9695 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00037) (査読有) .
 8. Y. Saegusa, T. Ishizuka, T. Kojima, “Substituent Effects at the β -Positions of the Nonfused Pyrroles in a Quadruply Fused Porphyrin on the Structure and Optical and Electrochemical Properties”, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1106-1115 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02551) (査読有) .
 9. W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Formation and Isolation of a Four-Electron Reduced Porphyrin Derivative via Further Reduction of a Stable 20 π Isophlorin”, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1973-1977 (DOI: 10.1002/anie.201711058) (査読有) .
 10. Y. Saegusa, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “NH Tautomerism of a Quadruply-Fused Porphyrin: Rigid Fused Structure Delays the Proton Transfer”, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 316-327 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10945) (査読有) .
 11. R. Sakashita, Y. Oka, H. Akimaru, P. E. Kesavan, M. Ishida, M. Toganoh, T. Ishizuka, S. Mori, H. Furuta, “Tautomerism-Induced Cis-Trans Isomerization of Pyridylethenyl *N*-Confused Porphyrin”, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8686-8696 (DOI: 10.1021/acs.joc.7b01770) (査読有) .
 12. W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Formation of Supramolecular Hetero-Triads by Controlling the Hydrogen Bonding of Conjugate Bases with a Diprotonated Porphyrin Based on Electrostatic Interaction”, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6359-6362 (DOI: 10.1039/C7CC03635C) (査読有) .
 13. D. Hong, Y. Tsukakoshi, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Kojima, “Visible-Light-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction by a Ni(II) Complex Bearing a Bioinspired Tetradentate Ligand for Selective CO Production”, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6538-6541 (DOI: 10.1021/jacs.7b01956) (査読有) .
 14. W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, K. Ohkubo, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, T. Kojima,* “Thermodynamics and Photodynamics of a Monoprotonated Porphyrin Directly Stabilized by Hydrogen Bonding with Polar Protic Solvents”, *Chem.–Eur. J.* **2017**, *23*, 4669-4679 (DOI: 10.1002/chem.201606012) (査読有) .
 15. Y. Saegusa, T. Ishizuka*, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Acid-Base Properties of a Freebase Form of a Quadruply-Ring-Fused Porphyrin—Stepwise Protonation Induced by Rigid Ring-Fused Structure”, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 322-330 (DOI: 10.1021/acs.joc.6b02419) (査読有) .
 16. Y. Shimoyama, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura, T. Okajima, S. Nozawa, T. Kojima, “A Ruthenium(III)-Oxyl Complex Bearing Strong Radical Character”, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14041-14045 (DOI: 10.1002/anie.201607861) (査読有) .
 17. T. Ishizuka, H. Kotani, T. Kojima, “Characteristics and Reactivity of Ruthenium-Oxo Complexes”, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16727-16750 (DOI: 10.1039/C6DT03024F) (査読有) .
 18. H. Mitome, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Mechanistic Insights into C-H Oxidations by Ruthenium(III)-Pterin Complexes: Impact of Basicity of the Pterin Ligand and Electron Acceptability of the Metal Center on the Transition States”, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9508-9520 (DOI: 10.1021/jacs.6b03785) (査読有) .

[学会発表] (計 25 件)

1. 田中翔悟、石塚智也、内田さやか、小谷弘明、小島隆彦、「嵩高い置換基を有するポルフィリンの $\alpha\alpha\alpha$ -アトロプ異性体に形成された疎水性空間における分子の蒸気吸着」、日本化学会第 99 春季年会、2019 年。
2. 鈴木 航、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦、「サドル型ポルフィリン多電子還元体による酸素還元反応」、日本化学会第 99 春季年会、2019 年。
3. 鈴木 航、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦、「サドル型ポルフィリンを触媒とした触媒的酸素還元反応」、第 29 回基礎有機化学討論会、2018 年。
4. 田中翔悟、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「周辺部にかさ高い置換基を有するポルフィリン誘導体を用いたアトロプ異性体の選択的生成」、第 29 回基礎有機化学討論会、2018 年。

5. T. Ishizuka, Y. Saegusa, K. Komamura, T. Kojima, "Strong Lewis Acidity of the Metal Center in a Quadrupty Fused Porphyrin Ligand", 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018.
6. T. Ishizuka, Y. Saegusa, T. Kojima, "Substitution and Unique Dimerization of Brominated Zinc(II) Quadrupty Fused Porphyrinato", 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2018.
7. B. K. M. Ogawa, T. Ishizuka, H. Kotani, H. Kajii, H. Tabe, Y. Yamada, T. Kojima, "Preparation of Hydrogen-Bonded Supramolecular Assemblies of Non-Planar Metalloporphyrins and Their Application to Gas Sorption", 日本化学会第 98 春季年会、2018 年.
8. 鈴木 航、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦、「ドデカフェニルポルフィリン多電子還元体の生成とその反応性」、日本化学会第 98 春季年会、2018 年.
9. 田中翔悟、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「周辺部にかさ高い置換基を有するポルフィリン誘導体の合成とアトロプ異性体の選択的生成」、日本化学会第 98 春季年会、2018 年.
10. T. Ishizuka, Y. Saegusa, T. Kojima, "Synthesis and Chemical Characteristics of the Freebase Forms of Quadrupty Fused Porphyrins", International Congress on Pure and Applied Chemistry, 2018.
11. 石塚智也、「四重縮環ポルフィリンの合成と性質」、『分子技術』シンポジウム、2018 年.
12. 三枝優太、石塚智也、奥野将成、石橋孝章、小島隆彦、「"Push-Pull" 型四重縮環ポルフィリン誘導体の合成と非線型光学特性」、第 27 回基礎有機化学討論会、2017 年.
13. 鈴木航、小谷弘明、石塚智也、塩田淑仁、吉澤一成、小島隆彦、「サドル型ドデカフェニルイソフロリンの生成とその変換反応」、第 27 回基礎有機化学討論会、2017 年.
14. T. Ishizuka, Y. Saegusa, K. Komamura, T. Kojima, "Molecular Recognition Using Dome-Like Distortion of Zinc(II) Quadrupty-Fused Porphyrinato", 6th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2017.
15. Y. Saegusa, T. Ishizuka, T. Kojima, "Substituent Effects on Structures and Properties of Zinc(II) Quadrupty-Fused Porphyrinatos", 6th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2017.
16. W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Selective Formation of Hydrogen-Bonded Supramolecular Hetero-Triads Based on Diprotonated Saddle-Distorted Porphyrin", 17th International Symposium on Novel Aromatic, 2017.
17. 大川峻平、石塚智也、落合秀美、小谷弘明、定金正洋、大久保敬、福住俊一、小島隆彦、「水溶性非平面型ポルフィリンを光触媒とする有機基質の光酸化反応」、日本化学会第 97 春季年会、2017 年.
18. W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, K. Ohkubo, Y. Shiota, K. Yoshiza, S. Fukuzumi, T. Kojima, "Thermodynamics and Photodynamics of a Monoprotonated Porphyrin Directly Stabilized by Hydrogen Bonding", 日本化学会第 97 春季年会、2017 年.
19. 三枝優太、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「拡張キノン型四重縮環ポルフィリン誘導体の合成と酸化還元特性」、日本化学会第 97 春季年会、2017 年.
20. T. Ishizuka, K. Komamura, Y. Saegusa, T. Kojima, "Iron Complexes of a Quadrupty Fused Porphyrin: Synthesis, Structure and Redox Properties", Asian International Symposium on Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry, 2017.
21. 大川峻平、石塚智也、落合秀美、小谷弘明、定金正洋、大久保敬、福住俊一、小島隆彦、「ジプロトン化水溶性非平面型ポルフィリンの光触媒反応への応用」、第 49 回酸化反応討論会、2016 年.
22. 鈴木 航、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦、「ジプロトン化ドデカフェニルポルフィリンと共役塩基との水素結合型超分子の熱力学安定性制御とそのヘテロ型超分子形成」、第 27 回基礎有機化学討論会、2016 年.
23. 三枝優太、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「四重縮環ポルフィリン誘導体の合成」、第 27 回基礎有機化学討論会、2016 年.
24. Y. Saegusa, T. Ishizuka, T. Kojima, S. Mori, M. Kawano, T. Kojima, "Supramolecular Assembly between a Monomeric Quadrupty Ring-Fused Porphyrin and Fullerenes", 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2016.
25. W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kojima, "Selective Formation of Monoprotonated Dodecaphenyl Porphyrin via Hydrogen-Bonding Stabilization: The Photodynamics of Intermolecular Electron Transfer", 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2016.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：酸化触媒、ハロゲン化芳香族化合物の酸化分解方法
 発明者：小島隆彦、下山祥弘、石塚智也、小谷弘明
 権利者：同上

種類：特許
番号：特願 2018-035192
出願年：2018
国内外の別：国内

○取得状況（計 1 件）

名称：有害芳香族化合物の分解方法
発明者：小島隆彦、下山祥弘、石塚智也、小谷弘明
権利者：同上
種類：特許
番号：特開 2018-138082
取得年：2018
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8 桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：小島隆彦
ローマ字氏名：KOJIMA, Takahiko

※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。