

平成21年 4月 1日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18550052
 研究課題名（和文） 金属ポルフィリンおよびその類縁体における構造と反応性の相関に関する研究
 研究課題名（英文） Study on the correlation between the molecular structure and the reactivity of metalloporphyrins and related compounds
 研究代表者
 稲毛 正彦（INAMO MASAHIKO）
 愛知教育大学・教育学部・教授
 研究者番号：20176407

研究成果の概要：

本研究ではポルフィリンの分子構造が平面構造から歪んだ場合、その反応性にどのような影響が現れるか、また、ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンではどのように反応性が異なるかを研究した。各種分光法を駆使して、電子移動反応、光化学反応、配位子置換反応などのダイナミクスを調べ、分子構造の摂動がそれぞれの反応性に及ぼす影響を明らかにし、その機構を分子構造や電子状態の観点から考察した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,300,000	0	1,300,000
2007年度	800,000	240,000	1,040,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	480,000	3,380,000

研究分野：無機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属ポルフィリン錯体、金属ポルフィセン錯体、電子移動反応、配位子置換反応、自己交換反応、光化学反応、構造の歪み

1. 研究開始当初の背景

金属ポルフィリン錯体の分子構造とその性質の相関に関する研究はさまざまな研究グループにより展開されてきている。特に、D. Holten などの著名な研究者が率いる研究グループでは主として励起状態や基底状態の電子状態と金属ポルフィリン錯体の分子構造に関する研究を行っており、ポルフィリンの平面性や異性体などの観点に立って、分

子構造と反応性の相関に着目して研究を行った例は少ない。申請者はこれまでに平面型のポルフィリン錯体の反応性を調べ、特にレーザーフォトリシスを用いて明らかにした高速反応のダイナミクスの解明は本研究の基礎となる研究であり、国際的にも高い評価を受けている。本研究で目指すポルフィリン錯体の分子構造と反応性の相関および電子移動特性の解明に関する研究は、国際的な視野からも当該分野をリードする先駆的な

研究である。

2. 研究の目的

本研究の目的は金属ポルフィリン錯体およびその類縁体の分子構造と反応性の相関を明らかにすることである。配位子としてのポルフィリンの特徴は、高度に共役した π 電子系を持つ、平面性の高い配位子であることである。このような特性により金属ポルフィリン錯体は、特徴的な電子的励起状態の反応性や電子移動特性、軸配位子の置換活性化のような他の金属錯体には見られない特異な反応性を示すものとされている。ポルフィリンの化学は、光合成タンパクやヘムタンパクなどの生体内におけるテトラピロール補欠分子族の機能との関連で注目されてきているが、生体内ではポルフィリンは巨大な膜タンパク質に埋め込まれており、周りの環境との相互作用のためにポルフィリンの平面構造は歪んでいる。このような分子の変形が生体内での機能に極めて重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。本研究の第一の目的は、このような生体内におけるポルフィリンの分子構造の歪みの意味を分子レベルで明らかにすることにある。また最近、ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンが注目を集めつつあるが、ポルフィリンと同様に高度に共役した π 電子系を持つ分子であるにもかかわらず、その反応性がポルフィリンとは大きく異なる場合もあり、その電子状態と反応性の関連に大いに興味を持たれている。そこで、本研究では、ポルフィリンの「分子構造の歪み」および「構造異性体」をキーワードとして、分子構造と反応性の相関を明らかにすることを通して、ポルフィリンの分子構造の「平面性」および「ポルフィリンが持つテトラピロール骨格」の意義を考察することを目的とする。

3. 研究の方法

まず、歪んだ構造を持つポルフィリン錯体およびポルフィセン錯体の性質や配位子置換反応など反応性の体系化のための反応機構の解明と知識の集積を全体的な目標とし、ポルフィリン錯体およびポルフィセン錯体の合成とキャラクタリゼーション、電子移動反応や配位子置換反応の機構の解明、光化学的特性の解明を柱とした研究を遂行する。

申請者は平面性の高いポルフィリンの配位したクロム錯体の配位子置換反応や光化学反応の研究を行い、その反応性を分子構造や電子状態の観点から明らかにしている。また、非平面型のオクタエチルテトラフェニル

ポルフィリン銅錯体を合成して、その電子移動特性を明らかにしつつある。これらの研究をさらに発展させ、ポルフィセン錯体の合成とキャラクタリゼーションを行った上で、非平面型のポルフィリン錯体やポルフィセン錯体の各種の反応の測定を行う。詳細な機構論的検討を通して、分子構造と電子状態、軸配位子との化学結合の関係を定量化し、配位子置換反応における反応性と分子構造の関係を定量的に評価する。ポルフィリンの平面構造を変形させる方法として、本研究ではポルフィリンの周辺部にかさ高い置換基を導入する方法を採用する。また、ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンとしては、すでに申請者らが合成したポルフィセンを用いる。

具体的な研究計画は次のとおりである。

(主題1) ドデカフェニルポルフィリンやオクタエチルテトラフェニルポルフィリン、テトラプロピルポルフィセンを用いて、それらにCr(III)、Cu(II)などの中心金属を導入した錯体を合成する。得られた錯体の性質を、X線構造解析や電子スペクトル、NMRなどの分光学的測定により調べ、基底状態の電子状態と錯体の分子構造の関連を解明する。

(主題2) 本主題の課題はポルフィリンによる軸配位子の置換活性化のメカニズムの解明である。その原因について申請者はポルフィリン錯体では反応機構の組み替えと特異な反応中間体の存在を提起した。この仮説を検証するためにも、ポルフィリンによる配位子の置換活性化と分子構造の関連を精査することが緊急の課題である。さまざまな軸配位子を用いて、錯体や配位子の電子状態や分子構造と反応性や反応機構の相関を調べ、その反応機構を明らかにする。

(主題3) ポルフィリン錯体およびポルフィセン錯体の蛍光スペクトルや蛍光寿命などを測定して、励起一重項状態などの励起状態の動的性質を解明するとともに、ポルフィリン錯体の分子構造と電子状態の関係を考察する。また、レーザーフォトリシスによる光化学反応の研究を行う。

ついで、これらの研究により達成される「構造の歪んだポルフィリン錯体およびポルフィセン錯体の合成、および、配位子置換反応や光化学反応の反応性を支配する化学的/物理的因子の定量化」に基づいて、研究対象を光化学反応と電子移動反応にも拡張して、研究を遂行する。

具体的には、構造の歪んだポルフィリン錯体およびポルフィセン錯体の光化学反応と電子移動反応の研究を行う。光化学反応については、Cr(III)などの錯体の光化学反応をレーザーフォトリシス法で研究して、光化学反応の反応機構や電子的励起状態の性質を明らかにする。また、電子移動反応については、

アセトニトリル中での Cu(II)イオンなどの各種の酸化剤や還元剤とポルフィリン錯体およびポルフィセン錯体の電子移動反応の速度を測定して、Marcus 理論に基づいて錯体の自己交換反応における再配列エネルギーなどを求める。そして、電子移動反応の遷移状態の構造や反応性の関係を定量化する予定である。

光化学の研究には、現有のナノ秒レーザーフォトリシス装置を用いて、光物理的および光化学的諸過程を調べて、光化学反応の機構を解明する。また、分子科学研究所所有のフェムト秒レーザーフォトリシス装置を用いて、レーザー照射直後の励起一重項状態の関与する超高速現象を観測する。一方、電子移動反応の研究では、構造活性化障壁の定量的制御を目指し、典型的な外圏型酸化剤と還元剤を用いて速度論的パラメーターの比較検討を行い、ポルフィリンの分子構造の歪みが自己交換反応における再配列エネルギーにどのような影響を与えるかを評価する。

4. 研究成果

(1) ポルフィリン錯体、ポルフィセン錯体の電子移動反応

われわれは以前に平面性の高い銅 (II) ポルフィリンの電子移動反応を研究して、ポルフィリン配位子において一電子酸化が起こること、および、自己交換反応が極めてすみやかに進行することを明らかにした。本研究では研究対象を銅 (II) 錯体以外の平面性の高いポルフィリン錯体やひずんだポルフィリン錯体、ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンを配位子とする金属錯体に広げ、銅 (II) イオンとの電子移動反応の反応性と錯体の分子構造の相関を明らかにすることを目的とした。測定した反応系は、平面性の高いポルフィリン錯体としてテトラフェニルポルフィリン錯体 ($[M(TPP)]$, $M = Ni, Cu, Zn$) とオクタエチルポルフィリン錯体 ($[M(OEP)]$, $M = Ni, Cu, Zn$)、ポルフィリン環の平面構造の歪みの観点から、オクタエチルテトラフェニルポルフィリン錯体

($[M(OETPP)]$, $M = Ni, Cu, Zn$)、ポルフィリンの構造異性体の観点から、テトラプロピルポルフィセン錯体 ($[M(TPrPc)]$, $M = Ni, Cu$) と亜鉛オクタエチルポルフィセン錯体

($[Zn(OEPc)]$) である。なお、電子移動反応における酸化剤としては、銅 (II) イオンを用い、溶媒としてアセトニトリルを用いた。

ストップトフロー分光光度計を用いて銅 (II) イオンとポルフィリン錯体 (またはポルフィセン錯体) の反応の反応速度を測定した。反応はポルフィリン錯体、および銅 (II) イオンに関してそれぞれ一次であり、二次の

速度定数が溶液の水濃度に依存していることを見いだした。銅イオンの溶媒和平衡に基づいて反応速度の水濃度依存性を解析することにより、 $Cu(AN)_6^{2+}$ とポルフィリン錯体 (またはポルフィセン錯体) との電子移動反応の二次の速度定数を求めた。また、Marcus 交差関係を用いて $Cu^{2+/+}$ の自己交換反応速度定数と反応の平衡定数よりポルフィリン錯体 (またはポルフィセン錯体) とその π カチオンラジカル間の自己交換反応速度定数を見積もった。

平面性の高いポルフィリン錯体やポルフィセン錯体の自己交換反応の速度定数は、Ni (II) ポルフィセン錯体以外では $10^{10} \sim 10^{11} M^{-1} s^{-1}$ となった。これらの極めて大きい自己交換反応速度定数は、反応の活性化エネルギーが極めて小さいことを示しており、自己交換反応において内圏の再配列エネルギーが非常に小さいことが明らかとなった。これらの錯体が酸化されるときに遷移状態の構造が出発の錯体の構造とほとんど変わらないことを意味している。一方、OETPP 錯体の自己交換反応の速度定数は桁違いに小さな値であった。 $[Cu(OETPP)]^{+0}$ では自己交換反応の活性化エネルギーが約 $40 kJ mol^{-1}$ 程度大きくなっていることを意味している。このことは、内圏の再配列に大きなエネルギーが必要であることを示しており、分子構造のひずんだポルフィリン錯体では電子移動反応の過程で分子構造がかなり変化する必要があることが示唆される。

以上のように、ポルフィリン錯体の平面性における分子構造の摂動が電子移動反応の遷移状態の構造に大きな影響を与えていること、および、構造異性体であるポルフィセン錯体ではそのような影響がほとんど現れないことを明らかにした。これらの知見は生体内でエネルギー変換に非常に重要な役割を果たしているポルフィリン分子の機能を考える上で重要な情報を与えるとともに、その分子構造と反応性の関連についての貴重な示唆を与える研究成果である。

(2) ポルフィリン錯体の光化学反応

構造のひずんだポルフィリン錯体の電子的励起状態の反応性を調べるためには、レーザーフォトリシスを用いた Cr (III) 錯体の光化学反応の研究が有効である。まず、その予備的な知見を得るために Cr (III) TPP 錯体の光化学反応の研究を行った。ここで取り上げたクロムポルフィリン錯体の反応では、ナノ秒レーザーフォトリシスの実験により、光化学反応の過程で励起一重項状態から励起三重項への項間交差および軸配位子の解離反応が平行して起きている可能性が示唆された。本研究では、これまでにわれわれが明らかにしてきた Cr (III) TPP 錯体の光化学反応

の研究を引き継ぎ、フェムト秒レーザーを用いて光化学反応を研究し、光誘起反応の反応機構と錯体の構造や結合の相関を明らかにすることを目的とした。

クロム(III)テトラフェニルポルフィリン錯体はトルエン中では $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{Cl})(\text{L})]$ として溶存している ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, 1-メチルイミダゾール (1-MeIm), ピリジン (Py))。ナノ秒パルスレーザーを用いた予備的な測定の結果、 $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$ の溶液にナノ秒レーザーを照射すると、軸配位子の解離と再結合の過程が観測できることがわかった。軸配位子の光誘起解離反応の量子収率は 0.94 であり、その値が溶存酸素の影響を受けないことから、光誘起解離反応が励起一重項状態で起きていることが示唆される。そこで、フェムト秒レーザーで光励起を行い、光励起に伴う吸収スペクトルの時間変化を測定した。励起直後にポルフィリンのソーレー帯の減少と長波長領域での吸収の出現が観測された。これらの吸収の変化は、数 10 ps の間に完結する速い減衰とその後引き続き起こる遅い減衰により、ns 領域で観測される比較的寿命の長い中間体のスペクトルへと変化する。ns 領域で観測される中間体は軸位の H_2O が解離した $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{Cl})]$ である。すべての波長の吸光度変化を逐次反応に基づいて解析した。一方、1-MeIm 錯体の場合、レーザー照射後の吸光度の時間変化は 1 段階の指数関数であった。レーザー照射後に生成する励起状態は S_1 であり、今回の測定で観測された変化は S_1 から T_1 への項間交差であると考えられる。1-MeIm が強くクロム原子に結合するため、その励起状態でも軸位の配位子の光解離が起らず、6 配位の励起状態がある程度の寿命を持って生成することが示唆される。

$[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$ の場合に観測された二段階の減衰には軸配位子の解離が含まれるものと考えられるが、軸配位子の解離の量子収率が 1 に近いこと、速い減衰の過程の寿命が 10 ps であることなどの理由により、速い過程が励起状態 (S_1) における軸配位子の解離反応であり、遅い過程が 5 配位錯体 $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{Cl})]$ の励起状態 (S_1 または T_1) の基底状態への減衰であると考えられる。今回、ピコ秒の時間領域での過渡吸収スペクトルの時間変化を測定したが、今後、より広い時間範囲での測定、および、レーザー照射直後の時間領域でのより高い分解能での測定により、ふたつの光化学的過程のダイナミクスを詳細に調べて、励起状態の関与する諸過程の全体像を明らかにすることが求められている。

今回の研究成果は、主に平面性の高いポルフィリン錯体の励起状態のダイナミクスに関するものである。現在、分子構造が平面構造から歪んだポルフィリンについても

同様の光化学反応の研究を遂行しており、その励起状態の性質を今回の結果と比較することにより、励起状態のダイナミクスにおける平面構造の歪みの効果を検証する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1) Electron transfer reaction of porphyrin and porphycene complexes of Cu(II) and Zn(II) in acetonitrile, Kaori Aoki, Toshimitsu Goshima, Yohei Kozuka, Yukiko Kawamori, Noboru Ono, Yoshio Hisaeda, Hideo D. Takagi and Masahiko Inamo, *Dalton Trans.* **2009**, 119-125. 査読有り
- 2) Kinetic Evidence for High Reactivity of 3-Nitrophenylboronic Acid Compared to Its Conjugate Boronate Ion in Reactions with Ethylene and Propylene Glycols, Chiaki Miyamoto, Kazunori Suzuki, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, and Koji Ishihara, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1417-1419. 査読有り
- 3) Optimization of conditions for the determination of boron by a ruthenium(II) complex having diol moiety: A mechanistic study, Eiko Nakano, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, and Koji Ishihara, *Talanta* **2008**, *74*, 533-538. 査読有り
- 4) Femtosecond Time-Resolved Photoabsorption Studies on the Excitation Dynamics of Chromium(III) Porphyrin Complexes in Solution, Masahiko Inamo, Chie Okabe, Takakazu Nakabayashi, Nobuyuki Nishi, Mikio Hoshino, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445*, 167-172. 査読有り
- 5) Kinetic studies on the reversible ring opening-closure reaction of the triazine ligand and structural properties of palladium(II) complexes, Meishan Zhang, Masahiko Inamo, Masaaki Kojima and Kiyohiko Nakajima, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3040-3046. 査読有り
- 6) Which Is Reactive in Alkaline Solution, Boronate Ion or Boronic Acid? Kinetic Evidence for Reactive Trigonal Boronic Acid in an Alkaline Solution, Satoshi Iwatsuki, Shihoko Nakajima, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, and Koji Ishihara, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 354-356. 査読有り
- 7) Kinetic Study of Thermal Z to E Isomerization Reactions of Azobenzene and

- 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzene in Ionic Liquids, 1-R-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (R = butyl, pentyl, and hexyl), K. Baba, H. Ono, E. Itoh, S. Itoh, K. Noda, T. Usui, K. Ishihara, M. Inamo, H. D. Takagi, and T. Asano, *Chem. Euro. J.* **2006**, *12*, 5328-5333. 査読有り
- 8) Redox Reactions of [VO(salen)]⁺⁰ Couple in Acetonitrile: Volume Analyses in Relation to Large Chiral Recognitions Observed for Electron Self-Exchange Reactions of [VO(Schiff-Base)]⁺⁰, Yasuhide Sasajima, Motoharu Shimizu, Norie Kuroyanagi, Nobuyuki Kishikawa, Kyoko Noda, Sumitaka Itoh, Hideo D. Takagi, and Masahiko Inamo, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 346-354. 査読有り

〔学会発表〕（計 4 件）

- 1) 稲毛正彦、ひずんだ構造を持つポルフィリン錯体の配位子置換反応、第 58 回錯体化学討論会、2008 年 9 月 20 日、金沢大学
- 2) 稲毛正彦、クロムポルフィリン錯体の光化学反応、第 57 回錯体化学討論会、2007 年 9 月、名古屋工業大学
- 3) 稲毛正彦、ポルフィリンおよびポルフィセン錯体の電子移動反応と構造の相関、第 57 回錯体化学討論会、2007 年 9 月、名古屋工業大学
- 4) 稲毛正彦、ポルフィリンおよびポルフィセン錯体の電子移動反応、第 56 回錯体化学討論会、2006 年 9 月、広島大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

稲毛 正彦 (INAMO MASAHIKO)
愛知教育大学・教育学部・教授
研究者番号：20176407

(2)研究分担者

(3)連携研究者

高木 秀夫 (TAKAGI D. HIDEO)
名古屋大学・物質科学国際研究センター・
准教授
研究者番号：70242807