

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 4 月 6 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750031

研究課題名 (和文) 超巨大ポルフィリンアレイの構造制御と機能化

研究課題名 (英文) Structural Control and Functionalization of Giant Porphyrin Arrays

研究代表者

荒谷 直樹 (ARATANI NAOKI)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60372562

研究成果の概要 (和文)：本研究では環状に規則正しく配列した巨大環状ポルフィリンを構築した。これらは天然の光合成アンテナモデルとなる。

鈴木一宮浦カップリング反応によってチオフェン架橋環状ポルフィリンを合成した。この結果について論文報告した。また、ピリジン架橋環状ポルフィリン多量体の合成についても報告し、その一重項励起寿命についても明らかにした。さらに、ポルフィリンの自在カップリング法として積み木のようにポルフィリン同士を直接結合する方法を開拓し、結晶構造を元に報告した。

研究成果の概要 (英文)：As an effective synthetic protocol, Pd-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction between arylbromide and boryl-porphyrin was explored, which has been used for the construction of various functional oligomeric porphyrinoids. The application of such methodologies has proven to be very powerful to create new types of porphyrin arrays, which have their own intriguing structures and properties. On the basis of this strategy, we have prepared bithiophene-porphyrin hybrid nanorings, 2,6-pyridylene-bridged β -to- β porphyrin nanorings, and a series of directly meso- β doubly linked porphyrin rings.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：構造有機化学・物理有機化学・ポルフィリン・励起エネルギー移動・機能性有機分子

1. 研究開始当初の背景

一般に、巨大分子の反応性は低分子量の有

機化合物とは異なることが多く、これを有機合成化学的手法で自在制御することが可能

になれば、高分子化学に大きなインパクトを与え、新たな領域を開拓することができる。光電子デバイス材料として非常に優れた性能を有する π 共役系ポリマーの構造制御による機能化は、これまでも様々な戦略が試みられているが、申請者が合成に成功した直線状メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体 (Chem. Eur. J. 2005, 11, 3389) や環状ポルフィリン多量体 (Chem. Eur. J. 2006, 12, 1319) のように、質量分析やNMR測定による同定に耐えられるだけの単一性・安定性を持つ巨大オリゴマーは非常に限られており、さらに可視光領域で十分に機能する材料はほとんどない。申請者は、メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体が光エネルギー伝達能力に優れフォトニックワイヤーとして機能することをすでに示しており (J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 9668)、ポルフィリン多量体を合成する力量では世界でも群を抜いている。さらなる高次化によって、化合物の持つ個々の能力を最大限に発揮できるのみならず、複合化による電子状態の変化や新たな機能の創出が期待できると考えた。

2. 研究の目的

通常では高分子と呼ばれるようなサイズ・分子量の単分散化合物を精密に分子設計して合成・単離し、さらにそれらを組織化することによって高次の機能を引き出すことを目指した。これまでには不可能とされてきたサイズの有機分子の構造・物性をダイナミックに制御でき、有機合成化学の立場から高分子化学の分野にまたがる新たな研究領域を開拓できる。

本研究では環状に規則正しく配列した超巨大環状ポルフィリンを構築する。また、得られた複合体の光物性を精査する。本研究で取り上げる巨大ポルフィリン複合体は、純粋に有機合成化学的に構築する光合成系アンテナ複合体モデルともいえる世界で初めての化合物群でありその学問的意義は大きい。一般に、巨大分子の反応性は通常の低分子量の有機化合物とは異なることが多く、これを自在制御することによるメリットは計り知れない。生体高分子の分子量に迫る巨大な有機化合物を自在に精密合成する研究は、有機合成のポテンシャルを大きく広げる非常に重要な課題であり、斬新かつチャレンジングなテーマである。巨大ポルフィリンリングの組織化とその展開は、天然のアンテナ系が環状に配列したクロロフィルをさらに秩序的に配置していることから明らかなように、強力に進められるべき重要な研究テーマである。今回の研究で得られる3次元構造体は他に類のない優れた電子的・光学的機能が期待でき、デザイン性の高い巨大分子を精密に合成・組織化するという試みは非常に独創的

である。3次元構造体は実際に配位結合や水素結合など用いて自己集合的手法で構成される例もあるが、本研究では巨大分子そのものの反応性を引き出し、構造を制御することに挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、クロモファーを環状に規則正しく配列した化合物が示す電子的な効果について、特にその励起子挙動を明らかにする。さらに、光捕集アンテナとして機能する巨大環状ポルフィリンの励起エネルギー移動についても明らかにし、その機能評価を行う。

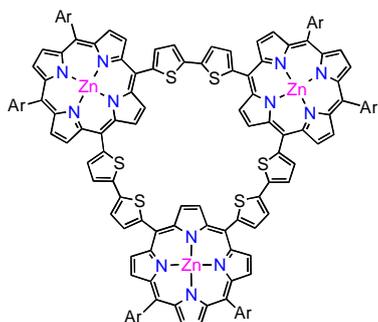
(2) これらメゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体の両末端をブロモ化したポルフィリンアレイとジホウ素ポルフィリンとのクロスカップリングによる合成ルートを探査するなど工夫する。これについては一部予備的な結果を得ていた。

(3) ポルフィリン関連化合物の合成は、同研究室の大須賀篤弘教授所有の機器を利用するなど協力を得る。

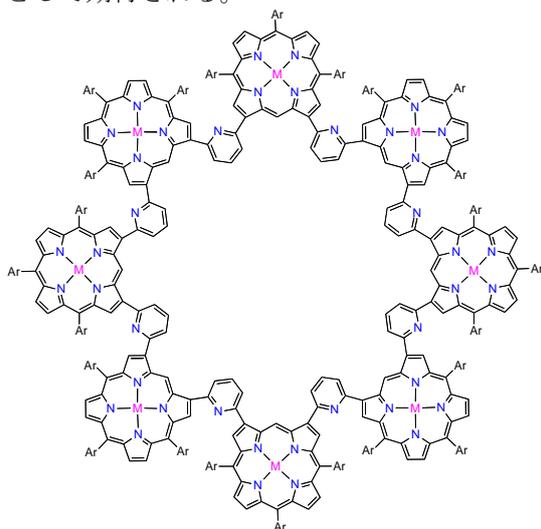
巨大ポルフィリンアレイの合成は、研究代表者とともに1, 2名の大学院生を指導しながら行う。巨大ポルフィリンアレイの超高速励起状態ダイナミクスは、長年共同研究を行っている韓国延世大学の Dongho Kim 教授の研究室の装置を使って解析する。Kim 教授はポルフィリンの化学に精通しており、有用な議論も頻繁に行うことができる

4. 研究成果

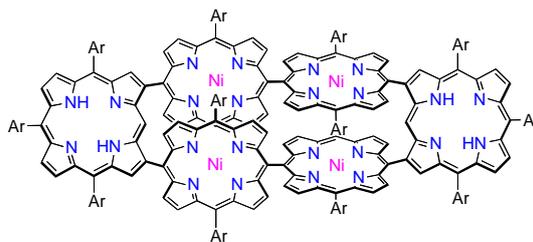
(1) ポルフィリンは特徴的な吸収スペクトルや発光特性を持つ機能性有機分子であり、また、オリゴチオフェンも同様に応用レベルで期待される機能性分子である。これら2種類の分子ユニットを結合することにより新たな機能が生まれることを期待して、5, 10位に置換基を有するポルフィリンのメゾ-ジブロモ体と、最小のオリゴチオフェンであるピチオフェンのジホウ素体とを鈴木-宮浦カップリング反応によって結合し、環状ポルフィリン3量体、4量体、5量体をそれぞれ低収率ながらワンポットで得ることに成功した。得られた多量体は $^1\text{H-NMR}$ と質量分析から化合物の同定に至っているが、3量体についてはX線結晶構造解析にも成功した。得られたポルフィリンは中性状態ではポルフィリン環とチオフェン環がほぼ直交していることから相互作用を示さない。これを利用して、多段階の酸化挙動を達成した。また、ポルフィリン環をプロトン化によって平面からゆがめることで、チオフェン環との相互作用を生み出すことに成功し、大きな吸収スペクトルの変化を達成した。



(2) イリジウム触媒を用いたポルフィリンのベータ位の直接ホウ素化を利用して、これと2,6-ジプロモピリジンとの反応から環状ポルフィリン2-8量体の合成に成功した。このような巨大なサイズの環状ポルフィリン多量体が収率良く単離されることは非常に珍しい。このうち2量体、3量体、4量体のX線結晶構造解析に成功している。得られたポルフィリン多量体は、分子サイズが巨大であるにもかかわらず、その一重項励起寿命が単量体とかわらず、光合成アンテナモデルとして期待される。



(3) さらにβ位ホウ素化ポルフィリンとメゾ位ブロモ化ポルフィリンとのカップリング反応によって直接結合型ポルフィリン多量体の合成にも成功している。最大のもので7量体であるが、これもX線結晶構造解析によってその分子構造を明確にしている。これは、これまで得られた共有結合ポルフィリン多量体の結晶構造としては最大のものである。得られたポルフィリン多量体の光物性はおもに吸収スペクトルから解析している。特に直線状のポルフィリン4量体とL字型ポルフィリン4量体とは構成成分が全く同じであるにもかかわらず全く異なる吸収スペクトルを与えた。現在は励起一重項エネルギー移動速度を詳細に測定している。



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18件)

- ① Jianxin Song, Naoki Aratani, Pyosang Kim, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Porphyrin “LEGO Block” Strategy To Construct Directly meso-β Doubly Linked Porphyrin Rings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有、49 巻、2010、印刷中
- ② Kenta Osawa, Jianxin Song, Ko Furukawa, Hiroshi Shinokubo, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Bithiophene - Porphyrin Hybrid Nanorings, *Chem. Asian J.* 査読有、5 巻、2010、764-767.
- ③ Jianxin Song, Pyosang Kim, Naoki Aratani, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Strategic Synthesis of 2,6-Pyridylene-Bridged β-to-β Porphyrin Nanorings through Cross-Coupling, *Chem. Eur. J.* 査読有、16 巻、2010、3009-3012.
- ④ Harapriya Rath, Sumito Tokuji, Naoki Aratani, Ko Furukawa, Jong Min Lim, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有、49 巻、2010、1489-1491.
- ⑤ Thea M. Wilson, Takaaki Hori, Min-Chul Yoon, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, Michael R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* 査読有、132 巻、2010、1383-1388.
- ⑥ Sumito Tokuji, Taiga Yurino, Naoki Aratani, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Palladium-Catalyzed Dimerization of meso-Bromoporphyrins: Highly Regioselective meso - β Coupling through Unprecedented Remote C-H Bond Cleavage, *Chem. Eur. J.* 査読有、15 巻、2009、12208-12211.
- ⑦ Min-Chul Yoon, Sung Cho, Pyosang Kim, Takaaki Hori, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, Structural Dependence on Excitation Energy

- Migration Processes in Artificial Light Harvesting Cyclic Zinc(II) Porphyrin Arrays, *J. Phys. Chem. B* 査読有、113 巻、2009, 15074-15082.
- ⑧ Chihiro Maeda, Taisuke Kamada, Naoki Aratani, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Atsuhiko Osuka, Selective Formation of a Single Atropisomer of meso - meso-Linked Zn^{II} Diporphyrin through Supramolecular Self-Assembly, *Chem. Eur. J.* 査読有、15 巻、2009, 9681-9684.
- ⑨ Toshiaki Ikeda, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Synthesis of Extremely π -Extended Porphyrin Tapes from Hybrid meso-meso Linked Porphyrin Arrays: An Approach Towards the Conjugation Length, *Chem. Asian J.* 査読有、4 巻、2009, 1248-1256.
- ⑩ Sung Cho, Min-Chul Yoon, Jong Min Lim, Pyosang Kim, Naoki Aratani, Yasuyuki Nakamura, Toshiaki Ikeda, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, Structural Factors Determining Photophysical Properties of Directly Linked Zinc(II) Porphyrin Dimers: Linking Position, Dihedral Angle, and Linkage Length, *J. Phys. Chem. B* 査読有、113 巻、2009, 10619-10627.
- ⑪ Toshiaki Ikeda, Naoki Aratani, Shanmugam Easwaramoorthi, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, Meso- β Doubly Linked Zn(II) Porphyrin Trimers: Distinct anti-versus-syn Effects on Their Photophysical Properties, *Org. Lett.* 査読有、11 巻、2009, 3080-3083.
- ⑫ Jinping Chen, Naoki Aratani, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Post-Modification of meso - meso-Linked Porphyrin Arrays by Iridium and Rhodium Catalyses for Tuning of Energy Gap, *Chem. Asian J.* 査読有、4 巻、2009, 1126-1133.
- ⑬ Harapriya Rath, Naoki Aratani, Jong Min Lim, Jae Seok Lee, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Bis-rhodium hexaphyrins: metalation of [28]hexaphyrin and a smooth Hückel aromatic - antiaromatic interconversion, *Chem. Commun.* 査読有、2009, 3762- 3764.
- ⑭ Jaesung Yang, Hyejin Yoo, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, Determination of the Superradiance Coherence Length of Directly Linked Linear Porphyrin Arrays at the Single-Molecule Level, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有、48 巻、2009, 4323 - 4327.
- ⑮ Kenta Osawa, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Facile synthesis and photophysical properties of 1,2-phenylene-bridged porphyrin dimers, *Tetrahedron Lett.* 査読有、50 巻 2009, 3333-3337.
- ⑯ Satoru Hiroto, Naoki Aratani, Naoki Shibata, Yoshiki Higuchi, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Zwitterionic Corroles: Regioselective Nucleophilic Pyridination of a Doubly Linked Biscorrole, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有、48 巻、2009, 2388 -2390.
- ⑰ Hyejin Yoo, Jaesung Yang, Yasuyuki Nakamura, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, Fluorescence Dynamics of Directly Meso-Meso Linked Porphyrin Rings Probed by Single Molecule Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 査読有、131 巻、2009, 1488-1494.
- ⑱ Yasuyuki Nakamura, Naoki Aratani, Ko Furukawa, Atsuhiko Osuka, Synthesis and characterizations of free base and Cu(II) complex of a porphyrin sheet, *Tetrahedron*, 査読有、64 巻、2008, 11433-11439.

[学会発表] (計 10 件)

- ① Naoki Aratani, Development of large photofunctional π -conjugated systems, International Symposium on Chemical Conversion of Light Energy, 近畿大学 (大阪), 2010 年 3 月 29 日
- ② Naoki Aratani, Development of large photofunctional π -conjugated systems, International Symposium on Chemical Conversion of Light Energy, 近畿大学 (大阪), 2010 年 3 月 28 日
- ③ 荒谷直樹、構造の明確な巨大ポルフィリンアレイの構築、(若い世代の特別講演) 日本化学会第 90 春季年会、近畿大学 (大阪)、2010 年 3 月 26-29 日
- ④ Naoki Aratani, Electronically Interactive Giant Porphyrin Arrays, Kyushu University Global COE Program The 10th International Workshop "Science for Future Molecular Systems" 招待講演, Kyushu University (福岡), 2010 年 2 月 19 日
- ⑤ Naoki Aratani, Electronically Interactive Giant Porphyrin Arrays, JSPS Asian CORE Program China - Japan Joint Symposium 招待講演, Sapporo, 2009 年 8 月

2-5 日

⑥ Naoki Aratani, Ryotaro Aso, Atsuhiko Osuka, Synthesis of Large Oligoacenequinones, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Luxembourg, 2009 年 7 月 19-24 日

⑦ 麻生亮太郎・荒谷直樹・大須賀篤弘、ノナセンキノンの合成・物性とその反応性(1)、第 8 9 日本化学会春季年会、日大理工学部船橋キャンパス 2009 年 3 月 27-30 日

⑧ 荒谷直樹・麻生亮太郎・大須賀篤弘、ノナセンキノンの合成・物性とその反応性(2)、第 8 9 日本化学会春季年会、日大理工学部船橋キャンパス 2009 年 3 月 27-30 日

⑨ 荒谷直樹、巨大分子の有機合成、第五回有機元素化学シンポジウム(招待講演)、京都大学大学宇治キャンパス木質ホール、2009 年 2 月 19 日-20 日

⑩ 荒谷直樹、構造の明確な巨大分子を創る、グローバル C O E 有機若手ワークショップ(招待講演)、京都大学大学院理学研究科 2 号館 120 号室、2008 年 9 月 11-12 日

⑪ Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Synthesis of phenylene-linked porphyrin arrays by Pd-catalyzed coupling reaction, International Symposium on Porphyrins and Phthalocyanines, Moscow, Russia, July 6-11, 2008

[図書] (計 1 件)

① 荒谷直樹・大須賀篤弘、北川進監修、CMC 出版、配位空間の化学・第 IV 編第 3 章・自己識別会合、2009、320-327.

[その他]

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/shuyu/j/aratan.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒谷 直樹 (ARATANI NAOKI)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60372562