

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410065

研究課題名(和文) ロタキサン型ポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイの構築と機能化

研究課題名(英文) Synthesis and functionalization of rotaxane-type porphyrin/phthalocyanine stacked arrays

研究代表者

山田 泰之 (Yamada, Yasuyuki)

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：10385552

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニン会合体形成反応を利用して、種々のポルフィリン錯体・フタロシアニン錯体からなるスタッキング型分子組織を構築した。さらに、これらのスタッキング会合体内部におけるコンポーネント間の電子的相互作用を電気化学測定により明らかにした。一方、4重ロタキサン型ヘテロ二量体が、テトラアニオン性ポルフィリンとの多重静電相互作用によりスタッキング会合体を形成することを見出し、この会合体形成反応により、4重ロタキサン型スタッキング会合体の電子状態がチューニングできることを示した。この結果は、超分子触媒の活性制御や分子素子の伝導度のコントロールにつながると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have arranged various metallo-porphyrins and metallo-phthalocyanines inside the stacked assemblies connected through fourfold rotaxanes. We also investigated the intermolecular electronic communication between the components inside the fourfold rotaxane stacked assemblies by electrochemical measurements. On the other hand, we found that a fourfold rotaxane heterodimer and a tetraanionic porphyrin formed a 1:1-type stacked assembly through quadruple electrostatic interaction. Moreover, it was found that the electronic state of the fourfold rotaxane heterodimer was changed significantly upon complexation with tetraanionic porphyrin. This indicates that this ionic complexation is useful to control the activity of supramolecular catalysts or the conductance of single molecular wire based on the fourfold rotaxane assembly.

研究分野：無機化学

キーワード：ポルフィリン フタロシアニン ロタキサン スタッキング

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリンやフタロシアニンは広い π 平面を持つ機能性色素であり、中心に金属イオンを取り込んで多様な構造・物性をもつ金属錯体を生成する。申請者らは、物性の異なるポルフィリン金属錯体やフタロシアニン金属錯体を、数や空間配置を精密にコントロールしながらスタッキングさせることができれば、様々な化学機能を持つデザイン性の高い分子集合体の構築につながると考えて、ポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイ構築法の開発をおこなっている。これまでに申請者らは、ジアルキルアンモニウムとクラウンエーテルとのロタキサン形成反応を利用して、4本のジアルキルアンモニウム側鎖をもつポルフィリン (1) 上に4つのクラウンエーテルユニットをもつフタロシアニン (2) を集積させた後、1のアルキル鎖末端に嵩高いストッパーを導入することにより、構造を固定化して、4重ロタキサン型ヘテロ二量体 (3) を合成した (Figure 1)。さらに、3と Cu^{2+} イオンとの錯形成により合成した二核 Cu^{2+} 錯体 (4) 中の Cu^{2+} スピン間の相互作用が、酸-塩基反応により可逆的にスイッチングできることを示した (Cf. Y. Yamada, K. Tanaka *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 709–713.)

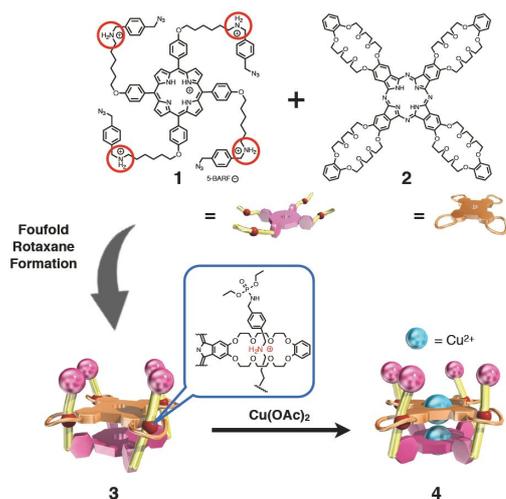


Figure 1 4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニンヘテロ二量体 3, 4の合成

2. 研究の目的

本研究では、4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニン会合体形成反応を利用して、種々のポルフィリン錯体・フタロシアニン錯体を、錯体間の電子的コミュニケーションをコントロールしながらスタッキング型

に配列化し、超分子触媒や分子素子に利用可能な機能性分子組織を構築することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、ジアルキルアンモニウムとクラウンエーテルとの間のロタキサン形成反応を利用して、ポルフィリンテンプレート (4) 上に、あらかじめプログラムした数だけのフタロシアニン金属錯体 (5) を集積化し、ディスクリートなスタッキング型ナノアレイ (6) を構築することとした (Figure 2)。6内にポルフィリン金属錯体・フタロシアニン金属錯体を配列化し、単分子デバイスや超分子触媒として利用可能な分子組織の開発に取り組むこととした。

さらに、上述のロタキサン型スタッキングアレイが側鎖にアンモニウムカチオンを持つ事を利用して、アニオン性分子との会合体形成反応によりロタキサン型アレイの更なる機能拡張を検討した。

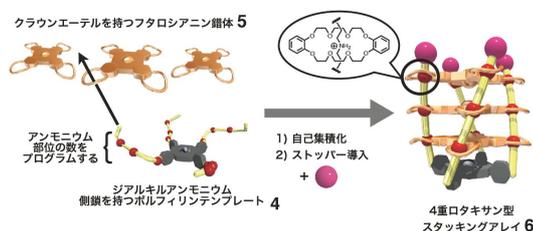


Figure 2 4重ロタキサン型スタッキングアレイ構築法の概念図

4. 研究成果

4-1. 4重ロタキサン型スタッキングヘテロ三量体の構築と物性評価

4つの側鎖にアンモニウムイオンを2つずつ持つポルフィリンテンプレート (7) 上に、4つのクラウンエーテルを持つフタロシアニン (2) 二分子を集積した後、7のアルキル鎖末端にStaudinger-Phosphite反応を利用して嵩高いストッパーを導入することにより、4重ロタキサン型ヘテロ三量体 (8) を構築した (Figure 3)。8と Cu^{2+} イオンとの錯形成により得た三核 Cu^{2+} 錯体 (9) の酸化還元特性を電気化学測定により詳細に調査した結果、9内ではコンポーネント同士が強く電子的に相互作用していることが分かった。特に、二つの Cu^{2+} フタロシアニン同士は電子的に強く相互作用しており、EPR測定から Cu^{2+} イオン間距離を見積もったところ 3.92 Åであった。また、2つのスピン間には反強磁性的な相互作用が確認された。これらの知見は、スタッキング

型会合体を単一分子素子へ展開する上で重要である。

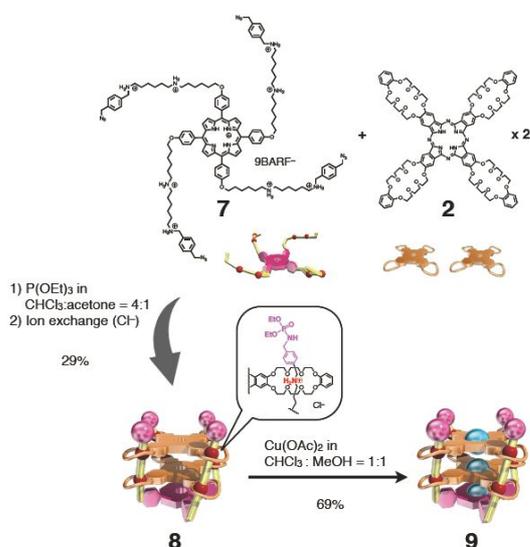


Figure 3 4重口タキサン型ポルフィリン・フタロシアニンヘテロ三量体の構築

4-2. スタッキング型ヘテロ二量体内への金属イオンプログラム配列化

以下に示す二種類の方法を用いて、4重口タキサン型ポルフィリン・フタロシアニンヘテロ二量体内に異種の金属イオンを配列化した。

第一の方法では、 Zn^{2+} -フタロシアニン **2-Zn** と、ポルフィリン **1** を溶液中で混合した後、**1** のアルキル鎖末端にストッパーを導入して構造を固定化することで、フタロシアニンのみに Zn^{2+} を導入した二量体 **10** を合成した。その後、**10** のポルフィリン部位に Cu^{2+} を導入することで、二種類の異なる金属イオンを配列化したヘテロ二量体 **11** を得た (Figure 4a)。

第二の方法では、ポルフィリン・フタロシアニンの構造・反応性の違いを利用して、配位子選択的な金属導入を行った。その結果、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} をポルフィリンユニット選択的に導入できる反応条件を、また Mn^{2+} についてはフタロシアニン選択的に導入できる条件を見出した (Figure 4b)。さらに、得られた単核錯体ともう一種類の金属イオンとの錯形成により、ヘテロ二核錯体が合成できることを示した。

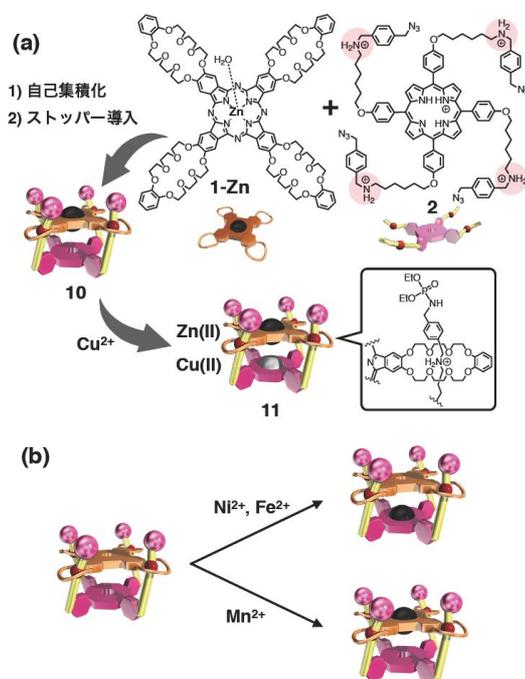


Figure 4 4重口タキサン型ヘテロ二量体内への異種金属イオンのプログラム配列化

4-3. イオン性会合体形成を利用したスタッキング分子組織の拡張

スタッキング型ヘテロ二量体が4つのアンモニウム基を持つことに着目し、4つのスルホン酸アニオンを持つポルフィリンであるTPPSとの、4重の静電相互作用による会合体を構築した (Figure 5)。 Cu^{2+} 二核錯体 **4** と Cu^{2+} -TPPS を 1:1 で混合することで、 Cu^{2+} 三核錯体 **12** を得た。単結晶 X線構造解析から、**12** 中では、 Cu^{2+} -TPPS が Cu^{2+} -フタロシアニンの真上に近接して会合していることがわかった。さらに **4** と、金属中心にモノカチオンを有する Au^{3+} -TPPS との会合体形成を利用することで、**4** 中の Cu^{2+} -フタロシアニンの酸化還元電位が大きく変化することを見出した。この方法は、フタロシアニンの触媒活性の制御につながると考えられる。

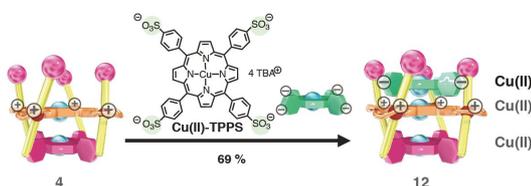


Figure 5 イオン性会合体形成反応を利用した Cu^{2+} 三核錯体 **12** の構築

以上の方法を用いて、Figure 6 に示すように、種々の金属イオンを配列化した会合体を

合成した。今後、本研究で開発した会合体を超分子触媒や、分子素子、単分子磁石など、様々な機能性分子組織の開発につなげる予定である。

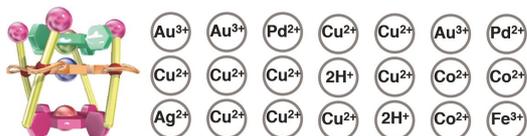


Figure 6 種々の金属イオンを配列化したヘテロ三量体の構築

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)

Yasuyuki Yamada, Nozomi Mihara, Shinya Shibano, Kunihisa Sugimoto, Kentaro Tanaka, “Triply Stacked Heterogeneous Array of Porphyrins and Phthalocyanine through Stepwise Formation of a Fourfold Rotaxane and an Ionic Complex”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11505-11508, **2013**. (査読あり)

Yasuyuki Yamada, Nozomi Mihara, Kentaro Tanaka, “Synthesis of a hetero-dinuclear metal complex in a porphyrin/phthalocyanine four-fold rotaxane”, *Dalton Trans.*, **42**, 15873-15876, **2013**. (査読あり)

Yasuyuki Yamada, Masa-aki Okada, Kentaro Tanaka, “Repetitive stepwise rotaxane formation toward programmable molecular arrays”, *Chem. Commun.*, **49**, 11053-11055, **2013**. (査読あり)

Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Metal-Induced Structural Switching of a Folded Quinone-Sandwiched Porphyrin”, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **23**, 180-185, **2013**. (査読有り)

Yasuyuki Yamada, Takayuki Kubota, Motoki Nishio, Kentaro Tanaka, “Sequential and Spatial Organization of Metal Complexes inside a Peptide Duplex”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6505-6509, **2014**. (査読有り)

Yasuyuki Yamada, Satoru Matsumoto, Kazushi Yamada, Toshio Nishino, Nozomi Mihara, Kunihisa Sugimoto, Kentaro Tanaka, “Crystal Structures of Stacked Ionic Assemblies of Tetracationic and Tetraanionic Porphyrins”, *Chem. Lett.*, **43**, 1377-1379, **2014**. (査読有り)

Yasuyuki Yamada, Kosuke Hiraga, Kentaro Tanaka, “Metal-induced dynamic conformational and fluorescence switch of quinone-appended Zn-porphyrin”, *J. Porphy.*

Phthalocya., **19**, 344-351, **2015**. (査読有り)

Toshio, Nishino, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Stacked Pairing of Anionic Porphyrins on a Tetracationic Macrocyclic Template”, *Chem. Lett.*, **45**, 356-358, **2016**. (査読有り)

[総説・解説](計3件)

山田泰之, 田中健太郎「 π - π スタッキング相互作用と金属錯体形成が織りなす分子機能のハーモニー」, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **62**, 12-28, **2013**. (査読あり)

Kentaro Tanaka, Yasuyuki Yamada, “Programmed arraying of metal complexes in a supramolecular system: Stacked assembly of porphyrin and phthalocyanine”, *Spring-8 Research Frontiers*, 68-69, **2013**. (査読無し)

山田 泰之「ポルフィリン・フタロシアニンスタッキング会合体のプログラム構築」, *化学と工業*, **67**, 1074-1075, **2014**. (査読有り)

[学会発表](計32件)

三原 のぞみ, 山田 泰之, 柴野慎也, 田中 健太郎「ロタキサン結合およびイオン性会合によりプログラム組織化した会合体の物性制御」, 錯体化学若手夏の学校 2013, 2013/8/10, 北海道.

山田 泰之「ロタキサン型ポルフィリン/フタロシアニンスタッキングアレイ」, 第2回エキゾチック自己組織化材料シンポジウム, 2013/9/10, 名古屋.

三原 のぞみ, 山田 泰之, 田中 健太郎「ロタキサン結合およびイオン性会合によりプログラム組織化した会合体の物性制御」, 第63回錯体化学討論会, 2013/11/2, 沖縄.

Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Heteronuclear metal complex formation in triply stacked porphyrin-phthalocyanine arrays”, The 2nd Japan-France coordination chemistry symposium, 2014/11/26, 奈良.

Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Electronic interactions of porphyrins and phthalocyanines in the triply stacked porphyrin-phthalocyanine arrays”, The 3th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2014/1/10, 福岡.

伊藤 涼平, 荻野 沙也佳, 山田 泰之, 田中 健太郎「ポルフィリンケージで多重にインターロックされたフタロシアニン」, 第94日本化学会春季年会, 2014/3/28, 名古屋.

山田 泰之, 西尾 基樹, 久保田 貴之, 田中 健太郎「ペプチド二重鎖中に

- プログラム組織化したポルフィリンアレイ」, 第 94 日本化学会春季年会, 2014/3/30, 名古屋.
- 山田 泰之, 中村 友梨香, 三原 のぞみ, 田中 健太郎「4 重ロタキサン型ポルフィリン/フタロシアニンスタッキングアレイ内での金属イオンヘテロ組織化と架橋型金属錯体の合成」, 第 94 日本化学会春季年会, 2014/3/30, 名古屋.
- 山田 泰之「ポルフィリン・フタロシアニンスタッキング型アレイのプログラム構築」, 第 94 日本化学会春季年会, 2014/3/30, 名古屋.
- 西尾 基貴, 山田 泰之, 田中 健太郎, “Programmed Array of Metallo-Porphyrins in a Peptide Duplex”, The 3th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2013/11/2, 沖縄.
- 三原 のぞみ, 山田 泰之, 田中 健太郎「ロタキサン結合およびイオン性会合によりプログラム組織化した会合体の物性制御」, 第 63 回錯体化学討論会, 2014/7/11, 京都.
- 三原 のぞみ, 山田 泰之, 田中 健太郎「ポルフィリン/フタロシアニン超分子会合体による異核種三核錯体の合成と会合体 内電子的相互作用の評価」, 第 64 回錯体化学討論会, 2014/9/19, 東京.
- 西尾 基貴, 山田 泰之, 久保田 貴之, 田中 健太郎「ペプチド二重鎖中にプログラム組織化したポルフィリンアレイによる金属イオン配列化」, 第 64 回錯体化学討論会, 2014/9/19, 東京.
- 山田 泰之「スタッキング型分子アレイのプログラム構築」, 第 8 回超分子若手懇談会, 2014/10/10, 加賀.
- Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Electronic Communication in Supramolecular Three-tiered Assembly of Metallo-Phthalocyanine and Metallo-Porphyrin”, IRTG Munster-Nagoya ABSCHLUSSSYMPOSIUM, 2014/11/28, Münster, Germany.
- Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Electronic Communication among Heterogeneously Stacked Metallo-Phthalocyanine and Metallo-Porphyrins”, 18th IRTG Joint Symposium, 2014/11/29, Münster, Germany.
- Yasuyuki Yamada, “Programmable construction of stacked arrays of porphyrins and phthalocyanines”, Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures 2014, 2014/12/11, Tianjin, China.
- Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Electronic Communication among Heterogeneously Stacked Metallo-Phthalocyanine and Metallo-Porphyrin”, IGER Annual meeting 2014, 2014/12/18, 名古屋.
- 西尾 基貴, 山田 泰之, 田中 健太郎「ペプチド 2 重鎖内でのポルフィリン積層化と金属イオンプログラム組織化」, 第 5 回統合物質シンポジウム, 2014/12/19, 名古屋.
- 三原 のぞみ, 山田 泰之, 井川 和宣, 友岡 克彦, 田中 健太郎「4 重ロタキサン型分子組織を用いた酸素架橋鉄ポルフィリン-鉄フタロシアニン二核錯体の合成」, 第 95 日本化学会春季年会, 2015/3/27, 千葉.
- 21 伊藤 涼平, 山田 泰之, 荻野 沙也佳, 田中 健太郎, 「多重カテナンポルフィリン-フタロシアニン分子組織の構造・物性スイッチング」, 第 63 回錯体化学討論会, 2013/11/2, 沖縄.
- 22 山田 泰之「外部刺激応答型ポルフィリン・フタロシアニンアレイ」, 分子研究会, 2015/3/15, 岡崎.
- 23 西尾 基貴, 山田 泰之, 田中 健太郎「ペプチド二重鎖内に積層したポルフィリン組織への静電的インターカレーションによる金属イオンの一次元配列化」, 第 95 回日本化学会春季年会, 2015/3/28, 千葉.
- 24 Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kazunobu Igawa, Ken Kashiwagi, Katsuhiko Tomooka, Kentaro Tanaka, “A μ -Oxo-Bridged Dinuclear Iron(III) Complex in a Fourfold Rotaxane Composed of a Porphyrin and a Phthalocyanine”, 錯体化学会 第 65 回討論会, 2015/9/21, 奈良.
- 25 Yasuyuki Yamada, Yu Ishihara, Kentaro Tanaka, “Redox Bistability of Porphyrin in a Supramolecular Stacked Assembly of a Porphyrin and a Phthalocyanine”, 錯体化学会 第 65 回討論会, 2015/9/21, 奈良.
- 26 山田 泰之「ロタキサンで連結されたポルフィリン・フタロシアニンスタッキング分子～構造から機能へ～」, 錯体化学若手の会北陸支部勉強会, 2015/11/21, 金沢.
- 27 Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Programmable arrangement of a metallo-phthalocyanine and a metallo-porphyrins inside triply-stacked arrays”, Pacificchem 2015, 2015/12/18, Honolulu, USA.
- 28 Yasuyuki Yamada, Yu Ishihara, Kentaro Tanaka, “Redox bistability of a porphyrin in a supramolecular assembly of a porphyrin and a phthlaocyanine joined with fourfold rotaxane”, Pacificchem 2015, 2015/12/18, Honolulu, USA.
- 29 Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kazunobu Igawa, Katsuhiko Tomooka,

Kentaro Tanaka, "Synthesis of N- or O-Bridged Dinuclear Iron Complex of the Fourfold Rotaxane Porphyrin/Phthalocyanine Heterodimer", The 5th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis "Chemical Science for Future Societies", 2016/1/29, 名古屋.

- 30 山田 泰之, 石原 悠, 渡辺 訓行, 田中 健太郎「4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニンスタッキング会合体の酸化還元双安定性」, 日本化学会第96春季年会, 2016/3/25, 京都.
- 31 三原 のぞみ, 山田 泰之, 井川 和宣, 友岡 克彦, 田中 健太郎「NやOにより架橋されたポルフィリン/フタロシアニンヘテロ鉄2核錯体の合成と反応性」, 日本化学会第96春季年会, 2016/3/27, 京都.
- 32 西尾 基貴, 山田 泰之, 田中 健太郎「二本のペプチド鎖で架橋されたAu(III)ポルフィリン face-to-face 二量体をホストとしたインターカレーション型分子組織構築」, 日本化学会第96春季年会, 2016/3/27, 京都.

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

なし

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://supra.chem.nagoya-u.ac.jp/TanakaLab/Top.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 泰之 (YAMADA YASUYUKI)

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: 10385552

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし