

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410039

研究課題名(和文) 吸収帯を可視 近赤外領域間で可逆的に安定変換できるポルフィリンシステムの構築研究

研究課題名(英文) Study of the octaethylporphyrin chromatic system with highly reversible spectral changes between visible and near-infrared regions

研究代表者

樋口 弘行 (HIGUCHI, HIROYUKI)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：00165094

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)：ポルフィリン(Por)と外部刺激の伝達調整・制御成分であるスペーサー(Spc)及び外部刺激に応答するルイス塩基(LB)の3成分を、剛直骨格で柔らかな電子を有するジアセチレン結合で連結した拡張共役系に組込んでシステム(Por-Spc-LB)化し、その外部刺激応答能について精査した。酸に対する感度・可逆的安定性・視覚変動幅などの機能性評価要素を定量化するとともに、多くのSpcやLBについてトリフルオロ酢酸(TFA)応答実験を検討した結果、本システムの電子物性機能を向上させる設計指針を見出した。高感度で高精度の可逆的センサー機能システム創出の方法論としても注目できる。

研究成果の概要(英文)：The diacetylene-group connected chromatic system of [octaethylporphyrin]-[spacer]-[Lewis base] (OEP-Spc-LB) was conclusively studied, in which a trigger-like interaction of the terminal LB with trifluoroacetic acid (TFA) dramatically affects the inherent electronic properties of OEP. The aim and goal of this research is to achieve a methodology for producing the desired electronic structures of OEP purposively, by choosing adequate pairs of Spc and LB. The spectral properties of these OEP derivatives were examined, and contemplated in view of a cooperative effect of Spc and LB on their OEP nucleus. Consequently, the structural elements for molecular design were proposed in order to improve their reversible spectral changes between neutral and acidic media in terms of sensitivity, stability, and visibility to TFA. Along the guideline of the molecular design, further investigations of the OEP derivatives composed of the higher electron mobile Spc and the more basic LB are in progress.

研究分野：合成有機化学及び構造有機化学を基本とする機能性分子創出化学

キーワード：ポルフィリン ジアセチレン 可逆的変換 電子 ルイス塩基 スペーサー スペクトル 近赤外

1. 研究開始当初の背景

(1) 光や電場に対する感受性の高い天然色素であるポルフィリン環 (**Por**) やフタロシアニン環は、光電変換材料や記録媒体等に利用されている。一方、現代文明生活を支える電子機器素子に対して次代社会は超小型化・超軽量化・超省力化を要件としており、それらを基盤で支えるより一層の高感度・高機能システムの構築を指向して活発な開発研究が活発に展開されている（引用文献①）。

(2) **Por** 誘導体, 中でも優れた機能特性を有する遷移金属錯体は、各種センサーを初めとする電子材料創出研究の主要な位置付けとなって多用されているが、酸性条件下では脱金属化反応が追隨して徐々に可逆的機能低下を引き起こし、材料に致命傷を齎す危険を常に内包している。実質的な機能低下だけに止まらず、AI や IoT に呼称されるネットワーク社会生活にあっては大惨事に繋がることも想定しておく必要がある。特に、機能性電子材料開発研究には克服課題となる。

2. 研究の目的

(1) 申請者も、**Por** 遷移金属錯体, 中でもオクタエチルポルフィリンのニッケル錯体 (**OEPNi**) を基本骨格とする独自の分子構造体を設計し、**OEPNi** の電子状態の合目的な改変・制御及び生体内での酸化還元反応に係る電子放出能力向上のための構造要素を探索して来た。そして、新たにプロトンモニター機能を賦与した **OEPNi** 誘導体を考案し、それが酸性条件においても安定に作動でき、また汎用される各種のスペクトルに高感度で連動できる材料創出を指向して研究に着手した。

(2) 分子サイズレベルでの超高精度機能を念頭に置いて、分子骨格が明確に決定でき、微弱な外部刺激に対し高感度かつ可逆的な機能変換ができる新型 **Por** 誘導体を設計し、それらの構造物性相関に関する研究に基づいて、**Por** に特有の電子物性機能を調整および制御する手法を確立することが目的である。独自のプロトン感知誘導体 (**OEPNi-Spc-LB**) について、高精度の調整制御手法の確立に止まらず、この可逆的変換システムを完成させ、光スイッチや高密度メモリーなど一

層の省エネルギー型生活支援素子開発研究に発展させることである。

3. 研究の方法

(1) **OEPNi-Spc-LB** のトリフルオロ酢酸 (TFA) 添加実験において、**LB** へのプロトン化により導入される電荷刺激が伝達されて誘起する **OEPNi** の物性変化を ¹H NMR 及び電子吸収スペクトルによって解析する。そのスペクトル変化を、TFA の添加量と対応させて応答感度を評価する。また、高濃度 TFA 溶液中では **OEPNi** からの脱 **Ni** が競争して可逆性が低下するので、可逆性を保証できる TFA 濃度限界を定義して定量化する。

(2) 電子吸収スペクトルにおいて新たに誘起する長波長領域の吸収帯は、観測者への視覚情報である。この感度向上を図るため、強度の増大とともに、吸収帯を近赤外領域にまで長波長シフト化させる構造要素を探索する。そのために、塩基性が高い窒素原子を含む **LB** 成分や複数個の窒素原子を含む **LB** 成分から成る誘導体を構築する。更に、スーパー **Spc** として、ジヘキシルピチオフェン (**DHBTh**) に加え伝達効率を可変し易い 1,4-フェニレン (**Phen**) やアントラセン (**Anth**) など、化学修飾し易いものにする。研究期間内に、**LB** 3種合計 12個の **OEPNi-Spc-LB** 誘導体について、TFA 添加実験から観察される吸収帯誘起機構の一般性を可視化するとともにシステムとして最適なプロトコルモデルを提案する。

4. 研究成果

(1) 申請者が既に報告している **OEPNi** 誘導体に着目し（引用文献②）、それが酸性条件においても可逆的に安定に作動できるように、また汎用される各種のスペクトルに高感度で連動できる構造要素を種々の観点から探索し、酸応答能の評価方法を確立するとともに、酸に対する高感度・高精度の分子構造体としてシステム化することに成功した。

OEPNi-Spc-LB

(2) 一連の **OEPNi** 誘導体を、酸感知部 **LB** と酸による刺激を感知した情報を **OEPNi** に能率的に制御伝達する成分である **Spc** をジアセチレン結合で連結したシステム構造に

一般化した。このシステムは、最初に LB 部が TFA のような強酸性プロトンを受容することでスペクトル変化が始まり、LB 部のプロトン化が完了して (+) の電荷が導入された後に、過剰 TFA の OEPNi 部への直接作用に移る。次いで徐々に脱金属化反応を誘起するという二段階過程の酸感応機構で進行するという仕組みである。この二段階過程の酸感応機構に基づくスペクトル変化が観測されることになるが、TFA をトリエチルアミンのような塩基により元のスペクトルを再現できるだけでなく、特定のスペクトルを可逆的に構築したり、スペクトル観測から環境内の酸濃度を精確に決定できるシステムである。

(3) 第二段階の OEPNi 部へのプロトン化による相互作用が脱金属化反応を引き起こし可逆性の低下に繋がるので、如何にして脱金属化反応を抑えるか、可逆性を保証する範囲を拡げる課題の解決にも取り組んだ(引用文献③)。これらシステム中の Spc や LB の種々の構造成分の探索及び組み合わせについて、構造有機化学的観点から検討を行い、プロトンセンシング機能として求められる要件である高感度検知能、また安定な可逆性を確保するための構造要素を探索した。

また、本システムにおける Spc 成分の探索に当り、酸感知をより大きなスペクトル変化に連動させて視覚化するために、OEPNi 環の電子構造物性相関を解明した。その際、

OEPNi-Spc-OEPNi

を新たに設計して合成し、両端 OEPNi 環の間に働く π 電子相互作用を効率よく誘起させる構造要件を理論的かつ実験的に実証した。多くの Spc 成分について検討し、得た知見を表題システムに適用するという着実な方法論で研究展開を行った。

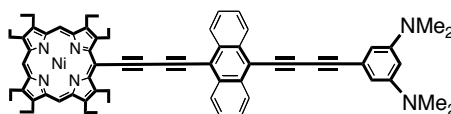
(4) その結果、OEPNi-Spc-PAR における OEPNi の安定性を保証しながら、プロトンセンシング機能向上のための構造要素について、以下に示す多くの設計指針を導いた。

- プロトン受容部窒素原子上の孤立電子対が拡張共役系に参入すると酸への感度は低下するが、共役酸としての安定性は向上するので、酸への感度低下を相補

できる安定型 LB 塩基を選択する。

- 大きな pK_a 値をもつ共役酸 LB-H⁺ を導入し、しかも OEPNi 環内の窒素の塩基性よりも高いほど有効である。
- 共役種 LB-H⁺ は、OEPNi にまで及ぶ共役系に参入して安定化するよりある限られた芳香族環状共役系環内で安定化するものを選択する。
- Spc 成分として、OEPNi や LB の両成分との π 電子共役が可能であり、それ自身が分子骨格及び共役平面性の高い構造であること。
- Spc 成分として、できるだけ π 電子可動性の高い芳香環成分を選択する。
- Spc 成分として、位置異性体が存在する場合、分子全体の π 電子拡張共役系に参入する際に共鳴エネルギー損失が小さくなるように設計する。
- 可能な限り、大きな塩基性の LB 成分と π 電子可動性の高い Spc 成分との組み合わせを選択する。
- 分子システム全体の共役平面性が高い構造体を構築することが望ましい。
- 分子システム全体における π 電子共役の拡張系が必ずしも有利とは限らない。

(5) これらの構造指針に基づき設計合成されて来た OEPNi-Spc-LB 誘導体の中で、TFA に対する高感度で最も顕著なスペクトル変化を発現しつつ最も安定な可逆系分子として、次の構造体を導き出すことができた。



OEPNi-^{9,10}Anth-BisDMAB

本研究からの成果は単なる機能性材料開発の手法としてだけでなく、これをプロトコルモデルとして一層の機能向上の探索に資するとともに、OEPNi 環だけでなくベンゾポルフィリン環やフタロシアニン環へも適用でき、天然系色素の特性を活かした高効率電子材料創出に発展可能である。さらに、新規かつ新奇な構造物性や電子物性の発見にも繋がるのが期待できる。

<引用文献>

- ① “ファイバー -スーパーバイオミメティックスー ~近未来の新技术創成~”, 本宮達也監修, *NTS*, 2006 (東京); “超分子サイエンス & テクノロジー”, 国武豊喜監修, *NTS*, 2009 (東京). 他多数の専門書.
- ② *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 5585.
- ③ J. W. Buchler, In “*The Porphyrins*”, D. Dolphin, ed. *Academic Press*: New York, NY, 1978, pp 389-483.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① T. Itoh, T. Toyota, H. Higuchi, M. M. Matsushita, K. Suzuki, T. Sugawara, Cycle of Charge Carrier States with Formation and Extinction of a Floating Gate in an Ambipolar Tetracyanoquater-thienoquinoid-Based Field-Effect Transistor, *Chem. Phys. Lett.*, **2017**, 671, 71-77.
DOI: [org/10.1016/j.cplett.2017.01.018](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.018)
- ② J. Yoshino, T. Sekikawa, N. Hatta, N. Hayashi, H. Higuchi, Photoinduced Solid-State Coloring Behavior of Boronium Complexes, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 5489-5492.
DOI: [org/10.1016/j.tetlet.2016.10.094](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.10.094)
- ③ N. Hayashi, N. Okamoto, N. Sasaki, M. Ito, J. Yoshino, H. Higuchi, A DFT investigation of anti- and syn-fused isomers of difuropyridines, difuropyradines, and their dithieno analogues, *Heterocycles* **2016**, 93, 250-258.
DOI: [10.3987/COM-15-S\(T\)36](https://doi.org/10.3987/COM-15-S(T)36)
- ④ H. Kempe, J. Yamamoto, M. Ishida, N. Takahashi, J. Yoshino, N. Hayashi, H. Higuchi, Cooperative effect of spacer and Lewis base on highly reversible spectral changes of the octaethylporphyrin chromatic system in sensitivity, stability, and visibility, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, 89, 1233-1244.
DOI: [10.1246/bcsj.20160176](https://doi.org/10.1246/bcsj.20160176)
- ⑤ N. Hayashi, Y. Saito, X. Zhou, J. Yoshino, H. Higuchi, T. Mutai, A comparative study of the electronic spectra, fluorescence quantum yields, voltammograms and theoretical calculations of phenanthrene-type benzodifurans, *Tetrahedron*, **2016**, 72, 4159-4168.
DOI: [org/10.1016/j.tet.2016.05.019](https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.05.019)
- ⑥ H. Kempe, J. Yoshino, N. Hayashi, H. Higuchi, A reversibly transformable chromatic system of the (octaethylporphyrin)-(dihexylbithiophene)-(Lewis base) triads. An evaluation of stereo-electronically controlled effects of dihexylbithiophene and Lewis base on its sensitivity and stability to trifluoroacetic acid, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 1322-1333.
DOI: [org/10.1016/j.tet.2014.12.025](https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.12.025)
- ⑦ H. Kempe, N. Kuroda, J. Yoshino, N. Hayashi, H. Higuchi, Enormously Extended π -Electronic Conjugation System of Dimeric Octaethylporphyrin Transmitted with Anthracene, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 5164-5169.
DOI: [org/10.1016/j.tetlet.2014.07.045](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.07.045)

[学会発表] (計 43 件)

- 吉野惇郎, 八田直也, 林直人, 樋口弘行, 2,2'-ビピリジン配位子を有する四配位カチオン性ホウ素錯体の光応答着色挙動に及ぼすホウ素上の置換基および対アニオンの効果, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16~19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市).
- 山本健介, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, 縮環およびアリール置換により π 共役系が拡張されたフェナジン誘導体の構造と性質, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16~19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市).
- 建部秀斗, 黒田夏希, 石田美樹, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセンスペーサーを有するジアセチレン架橋ポルフィリン二量体の合成と架橋位置の違いによる π 共役系拡張およびポルフィリン間同士の相互作用に関する構造物性相関, 第 10 回有機 π 電子系シンポジウム, 2016 年 12 月 16~17 日, あうる京都 (京都府京都市).
- 建部秀斗, 黒田夏希, 石田美樹, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセンをスペーサーとするポルフィリン二

- 量体における π 電子共役効果及び渡環効果に関する構造物性相関, 平成 28 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2016 年 11 月 25 日, 福井工業大学 (福井県福井市) .
5. 神野良誠, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, ホルミル基を活用して π 共役系を拡張した三対称型トリアリールボランの合成と性質, 平成 28 年度有機合成化学北陸セミナー, 2016 年 10 月 7~8 日, 石川県青少年総合研修センター (石川県金沢市) .
 6. 牧野裕希, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, ヘテロアリールエチニル基を有するペンタセン誘導体の合成と性質, 第 46 回複素環化学討論会, 2016 年 9 月 26~28 日, 金沢歌劇座 (石川県金沢市) .
 7. 神野良誠, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, ホルミル基を活用して構造を拡大した拡張 π 共役系トリアリールボランの合成と性質, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月 1~3 日, 広島国際会議場 (広島県広島市) .
 8. 林直人, 岡本直樹, 吉野惇郎, 樋口弘行, 2,2'- (アントラジフラン-5,11-ジイリデン)ジマロノニトリルの多形結晶における凝集誘起発光, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月 1~3 日, 広島国際会議場 (広島県広島市) .
 9. 吉野惇郎, 小西翔太, 堀江実季, 林直人, 樋口弘行, トリアゾール環を含有する拡張 π 共役系トリアリールボランの合成と性質, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24~27 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市) .
 10. 神野良誠, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, 構造拡大部位としてホルミル基を有するトリアリールボランの合成と性質, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24~27 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市) .
 11. 高橋信智, 建部秀斗, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセン環を 2 個組み込んだ拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体の合成と性質, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24~27 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市) .
 12. 建部秀斗, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセン環ないしは p-フェニレン環をスペーサーとする酸応答型拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体の構造物性相関, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24~27 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市) .
 13. Kempe, H., Yamamoto, J., Ishida, M., Yoshino, J., Havashi, N., Higuchi, H., A proton-mediated chromatic system of octaethylporphyrin derivatives with highly sensitive, stable, and dramatic behaviors in their spectral changes, PACIFICHEM2015, 2015 年 12 月 15~20 日, ハワイコンベンションセンター (USA, ハワイ州オアフ) .
 14. 高橋信智, 建部秀斗, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセンを 2 つ含む拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体の合成研究, 平成 27 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2015 年 11 月 27 日, 金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市) .
 15. 岡本直樹, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, ジフロアントラキノジメタンの多形結晶における凝集誘起発光, 平成 27 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2015 年 11 月 27 日, 金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市) .
 16. 建部秀斗, 高橋信智, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, ジアセチレン架橋ポルフィリン誘導体の電子構造物性に及ぼすスペーサー部の影響, 第 9 回有機 π 電子系シンポジウム, 2015 年 11 月 20~21 日, レイクサイド入鹿, (愛知県犬山市) .
 17. 八田直也, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, 二置換ビピリジンを配位子として有する四配位カチオン性ホウ素錯体の性質と固体フォトクロミック挙動に及ぼす置換基効果, 平成 27 年度有機合成化学北陸セミナー, 2015 年 10 月 2~3 日, 富山観光ホテル (富山県富山市) .
 18. 建部秀斗, 高橋信智, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセンおよびパラフェニレンをスペーサーとする酸応答性ジアセチレン架橋拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体の合成と性質, 平成 27 年度有機合成化学北陸セミナー, 2015 年 10 月 2~3 日, 富山観光ホテル (富山県富山市) .
 19. Hatta, N., Sekikawa, T., Yoshino, J., Havashi, N., Higuchi, H., Synthesis, Structures, and Solid-State Photochromic Behavior of

- Tetracoordinate Cationic Boron Complexes Bearing a Bipyridine Moiety, ICCOSS XXII, Japan, 2015年7月12～17日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市) .
20. Okamoto, N., Havashi, N., Yoshino, J., Higuchi, H., Amorphous Solids Consisting of 2,4,6-Tris(4-biphenyl)phenoxy and its Dimers, ICCOSS XXII, Japan, 2015年7月12～17日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市) .
21. Havashi, N., Yoshino, J., Higuchi, H., Aggregation-Induced Emission (AIE) Behavior of Difuroanthraquinones and their TCNQ Analogues, ICCOSS XXII, Japan, 2015年7月12～17日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市) .
22. 山本純也, 建部秀斗, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセン環をスペーサーとするポルフィリン-ルイス塩基連結体の合成及びプロトン応答特性, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26～29日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋市) .
23. 建部秀斗, 山本純也, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセン環をスペーサーとする酸応答性拡張パイ電子系ポルフィリン誘導体の合成と性質, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26～29日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋市) .
24. 建部秀斗, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, ルイス塩基を連結したジアセチレン架橋ポルフィリン誘導体の TFA 感受性と安定性に及ぼす立体電子的効果, 第8回有機 π 電子系シンポジウム, 2014年11月21～22日, ホテル龍登園 (佐賀県佐賀市) .
25. 小西翔太, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アジ基を活用してパイ共役系を拡張したトリアリールボランの合成と性質, 第8回有機 π 電子系シンポジウム, 2014年11月21～22日, ホテル龍登園 (佐賀県佐賀市) .
26. 山本純也, 建部秀斗, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アントラセンをスペーサーとする酸応答性拡張 π 電子共役系ポルフィリン誘導体の合成研究, 平成26年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2014年11月21日, 富山大学五福キャンパス (富山県富山市) .
27. 小西翔太, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アジ基を活用してパイ共役系を

張したトリアリールボランの合成, 平成26年度有機合成化学北陸セミナー, 2014年10月3～4日, 海のホテル (福井県坂井市) .

28. 岡本直樹, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, ヘテロ環を導入したアントラジフラン-5,11-ジオン類の合成と性質, 第23回有機結晶シンポジウム, 2014年9月15～17日, 東邦大学習志野キャンパス (千葉県習志野市) .
29. 吉野惇郎, 関川天空, 八田直也, 林直人, 樋口弘行, 四配位カチオン性ホウ素錯体の合成と固体フォトクロミック挙動, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7～9日, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市) .

他14件.

[図書] (計1件)

- ① 川瀬毅・谷敬太・樋口弘行共著
“一大学院を目指す人のための一有機化学問題集”, 三共出版 (東京),
2015年3月, 320ページ.
ISBN-13: 978-4782707081

[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: 無

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 弘行 (HIGUCHI, Hiroyuki)
富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・
教授
研究者番号: 00165094

(2) 研究分担者

林 直人 (HAYASHI, Naoto)
富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・
准教授
研究者番号: 90281104

吉野 惇郎 (YOSHINO, Junro)

富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・
助教
研究者番号: 70553353

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

無し