

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月29日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750118

研究課題名（和文） 湾曲した π 共役配位環境を有する新規機能性材料の創出研究課題名（英文） Development of Novel Functional Materials Based on Coordination Compounds Having Curved π -Conjugation Surfaces

研究代表者

石塚智也（ISHIZUKA TOMOYA）

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：22750118

研究成果の概要（和文）：本研究では、新規非平面性ポルフィリンの合成を目指して、ポルフィリン外周部にリンカーの元となる置換基を導入し、その置換基を利用した連続的な縮環構造形成を行った。その結果、縮環構造を有する四種類の新規なポルフィリン誘導体の合成を達成した。得られた縮環ポルフィリン誘導体は、拡張した π 共役系の効果により縮小したHOMO-LUMOギャップを反映して、総じて長波長シフトした吸収スペクトル、および酸化電位の負側へのシフトと還元電位の正側へのシフトを示した。

研究成果の概要（英文）：To synthesize novel non-planar porphyrin derivatives, we have conducted ring-fused reactions with peripheral substituents of porphyrin derivatives. As results, we have obtained four kinds of novel ring-fused porphyrin derivatives. The ring-fused porphyrins possessed smaller HOMO-LUMO gaps due to the extended π -conjugation of the porphyrins, and consequently, red-shifted absorption bands were observed in the UV-vis spectra and negatively shifted oxidation potentials and positively shifted reduction potentials were obtained in the electrochemical measurements.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総 計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリンやその金属錯体は、電子伝達系や生体内酵素の活性中心として強く注目されており、これまでに多数の研究が行われてきた。またポルフィリンは、紫外・可視・近赤外領域に強い光吸収を有し、高い蛍光性を示すことなどから、光電子機能材料や色素増感太陽電池に用いる素材としても興味を持たれている。一般にポル

フィリンは高い平面性を有する分子として知られているが、ポルフィリン周縁の置換基や中心金属の違いにより、非平面性ポルフィリンも形成されることが報告されている。これらの歪んだポルフィリンは、平面性ポルフィリンにはない興味深い物性を持つ分子として、これまでに精力的な研究が展開されている。

現在までに知られている非平面性ポルフィリン

は、その原子位置の違いから大きく4つに分類されている。なかでもラッフル型およびサドル型ポルフィリンは、多数の研究例が報告されている。例えば、ポルフィリンの周囲に12個のフェニル基を有するドデカフェニルポルフィリン(DPP)は、サドル型に大きく歪んだ構造を取り、その歪みに基づいて中心に配位された金属が高いルイス酸性を示すなどの特性が報告されている。一方、“お椀”型に窪んだドーム型ポルフィリンに関しては合成例も少なく、既知の例においても平面からの歪みが非常に小さいもののみで、現状では特徴的な物性の発現には成功していない。しかし、ポルフィリン以外のお椀型に歪んだ π 共役分子は、フラーレンやカーボンナノチューブなどの湾曲した π 共役炭素材料に対する興味から非常に注目されている。したがって平面からの歪みの大きなお椀型のポルフィリンの合成に成功すれば、 π 共役曲面に基づく多様な特性が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、ポルフィリン外縁部に特徴的な連続した縮環構造を構築し、これによってこれまでにない深い内包空間を持つお椀型ポルフィリンの合成を目指した。このような縮環構造を有するポルフィリン類は、いまだかつて合成されたことがなく、その電子状態や光物性は、従来のポルフィリンのそれらとは一線を画すことが期待された。特に、お椀型ポルフィリンでは、メソ位のアリール基がポルフィリン面と共平面をなしていることから、その方向に対する強い共役系の伸長が期待される。通常のポルフィリンでは、メソ位のアリール基はポルフィリン面に対してほぼ直交しているため、 π 共役系は断絶していると考えられるのに対して、お椀型ポルフィリンでは、この共役系の拡張とポルフィリン面の大きな歪みの双方の効果により、長波長に大きくシフトした光吸収帯を持つ可能性が高い。またこれらのお椀型ポルフィリンでは、縮環構造のためにがっちり固定された剛直な構造が想定され、近赤外領域における強い発光特性も期待できる。このような縮環構造を有するポルフィリン類はいまだかつて合成されたことがなく、このお椀型ポルフィリンの特性を用いて、金属イオンとの錯形成に基づくルイス酸触媒能や新規有機反応の開発から、電子的特性を利用した電子機能材料への展開と、非常に幅の広い研究を目指した。

3. 研究の方法

お椀型ポルフィリンの合成に関しては、ポルフィリン外周部にリンカーの元となる置換基を導入し、連続的な結合形成により縮環構造を構築する計画を立てた。この合成法の要点は、共有結合を連続的に形成していく際に、結合方向や結合点間の位置を制御するために、予備的な湾曲性をポルフィリン環に付加することである。本研究では、この計画に基づき後述する4種類の新規縮環ポルフィリンの合成を達成し

た。さらに得られたお椀型ポルフィリンが配位した金属イオンの高いルイス酸性、および湾曲した π 共役電子系を利用して、新規な反応性・触媒活性を探索することを目指した。

4. 研究成果

(1) 四重縮環ポルフィリンの合成

ポルフィリンの外周部に導入したブロモ基を手がかりに、パラジウム触媒存在下でC-C結合を形成し、連続した縮環構造を構築した(図1)。その結果、ポルフィリンの外周に4つの5員環縮環構造を有するポルフィリン誘導体**1**を得た。ここで得られた生成物は当初、狙っていたのとは異なり、平面性の分子であったが、縮環構造の影響によりメソ位のフェニル基がポルフィリン面に対して共平面となった結果、 π 共役系がこの方向に対して大きく拡張していた。この π 共役系の拡張のために、長波長に大きくシフトした従来のポルフィリンとはまったく異なる吸収スペクトルが得られた。

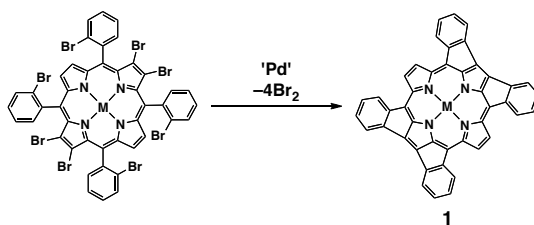


図1. 四重縮環ポルフィリンの合成。

(2) 風車型ポルフィリンの合成

ポルフィリンのメソ位フェニル基のオルト位に導入したアミノ基を、パラジウム触媒を用いた酸化反応により、ポルフィリンのベータ位に対して結合させて、4つの6員環縮環構造を持つポルフィリン誘導体を構築した(図2(a))。さらにメソ位フェニル基のオルト位にカルボキシル基を導入したポルフィリンに対しても、塩化オキサリルで処理した後に、ルイス酸を触媒に用いた縮環反応により、同様にケト基を含む6員環縮環構造を4つ持つポルフィリン誘導体を合成した(図2(b))。このときポルフィリン中心は、歪み

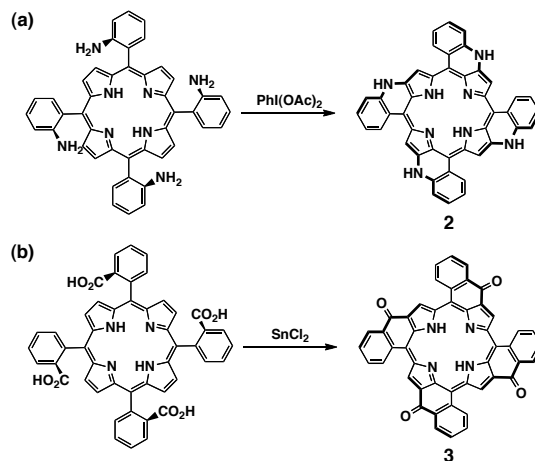


図2. 風車型ポルフィリンの合成。

は浅いながらもお椀型に曲がった構造をしていることが計算構造により示された。また計算構造では、このポルフィリンの縮環部分が羽根のように波打ち、風車のような形状をしていることが分かった。これらのポルフィリンの構造決定を MALDI-TOF-MS や ^1H NMR によって行った。また吸収スペクトルでは、縮環の効果により、短波長シフトした Soret 帯と長波長シフトした Q 帯を観察した。

(3) ヘリセノポルフィリンの合成

ポルフィリンのベータ位にヘリセン構造を有するポルフィリンの合成を行なった。この合成では、ポルフィリンのベータ位に対して、ビナフチル骨格を縮環する方法を用いた(図3)。計算構造では、得られたヘリセノポルフィリンは、ウェーブ型の歪みを呈することが示された。ヘリセノポルフィリンの構造決定を MALDI-TOF-MS や ^1H NMR によって行った。また縮環の効果により、大きく長波長シフトした吸収スペクトルが観察された。

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)

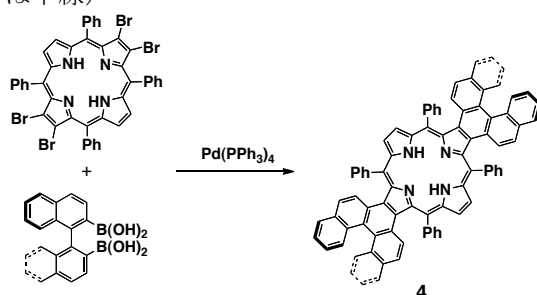


図3 ヘリセノポルフィリンの合成.

〔雑誌論文〕(計6件)

1. T. Ishizuka, K. Tobita, Y. Yano, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, T. Kojima, "Proton-Coupled Electron Shuttling in a Covalently Linked Ruthenium-Copper Heterodinuclear Complex", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18570-18573. (DOI: 10.1021/ja208141b) (査読有)
2. Y. Shiota, J. Herrera, G. Juhasz, T. Abe, S. Ohzu, T. Ishizuka, T. Kojima, K. Yoshizawa, "Theoretical Study of Oxidation of Cyclohexane Diol to Adipic Anhydride by $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ Complex (tpa = Tris(2-pyridylmethyl)amine)", *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6200-6209. (DOI: 10.1021/ic200481n) (査読有)
3. M. Sankar, T. Ishizuka, Z. Wang, T. Ma, M. Shiro, T. Kojima, "Synthesis, Structure and Physicochemical Properties of a Saddle-Distorted Porphyrin with a Peripheral

Carboxyl Group", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, *15*, 421-432. (DOI: 10.1142/S1088424611003379) (査読有)

4. T. Ishizuka, T. Sawaki, S. Miyazaki, M. Kawano, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, T. Kojima, "Mechanistic Insights into Photochromic Behaviors of a Ruthenium(II)-Pterin Complex", *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6652-6662. (DOI: 10.1002/chem.201003522) (査読有)
5. T. Ishizuka, L. E. Sinks, K. Song, S.-T. Hung, A. Nayak, K. Clays, M. J. Therien, "The Roles of Molecular Structure and Effective Optical Symmetry in Evolving Dipolar Chromophoric Building Blocks to Potent Octopolar NLO Chromophores", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2884-2886. (DOI: 10.1021/ja105004k) (査読有)
6. T. Kojima, Y. Hirai, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ikemura, T. Ogura, S. Fukuzumi, "A Low-Spin Ruthenium(IV)-Oxo Complex: Does the Spin State Have an Impact on the Reactivity?", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8449-8453. (DOI: 10.1002/anie.201002733) (査読有)

〔学会発表〕(計23件)

1. 見留広海・石塚智也・小島隆彦、「ピロロキノリンキノン(PQQ)を配位子とするルテニウム錯体の合成とその酸化還元挙動」、日本化学会第92回春季年会、2012年3月26日、横浜・慶応義塾大学
2. 落合秀美・石塚智也・小島隆彦、「ルテニウム配位により収斂されたポルフィリンπダイマーの合成とその特性」、日本化学会第92回春季年会、2012年3月26日、横浜・慶応義塾大学
3. 大図慎吾・石塚智也・平井雄一郎・福住俊一・小島隆彦、「ルテニウム(IV)-オキソ錯体を活性種として用いた水を酸素源とする有機基質の光触媒酸化反応」、日本化学会第92回春季年会、2012年3月26日、横浜・慶応義塾大学
4. 大嶽和久・石塚智也・小島隆彦、「外周部に縮環構造を有する新規ポルフィリン類縁体の合成と物性」、日本化学会第92回春季年会、2012年3月25日、横浜・慶応義塾大学
5. T. Ishizuka, K. Tobita, Y. Yano, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, T. Kojima, "Proton-Coupled Electron Shuttling in a Ruthenium-Copper Heterodinuclear Complex", 2nd. International Symposium on Creation of Functional Materials, 2012年2月10日、つくば・つくば国際会議場
6. 大図慎吾・平井雄一郎・中山和哉・坂口美幸・池村賢一郎・石塚智也・小倉尚志・

- 福住俊一・小島隆彦、「ルテニウム-ピリジルアミン錯体を用いた水を酸素源とする炭化水素酸化反応」、第44回酸化反応討論会、2011年11月5日、大阪・大阪大学
7. ムニアッパン サンカー・石塚智也・羽曾部 卓・大久保 敬・福住俊一・小島隆彦、「水素結合性サドル型ジプロトン化ポルフィリンにより形成された超分子構造内への電子ドナー分子の包接と光誘起電子移動」、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月22日、つくば・つくば国際会議場
 8. 大嶽和久・石塚智也・小島隆彦、「四重縮環ポルフィリンの合成」、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月21日、つくば・つくば国際会議場
 9. 大図慎吾・石塚智也・小島隆彦、「電解酸化及び光酸化によって生成するルテニウム(IV)-オキソ錯体を活性種とする触媒的基質酸化反応」、第61回錯体化学討論会、2011年9月18日、岡山・岡山理科大学
 10. 沢木拓也・石塚智也・塩田淑仁・吉澤一成・小島隆彦、「ルテニウム(II)-ポリピリジル錯体を用いた光構造スイッチング機能の制御」、第61回錯体化学討論会、2011年9月17日、岡山・岡山理科大学
 11. 石塚智也・飛田賢吾・矢野雄一・塩田淑仁・吉澤一成・福住俊一・小島隆彦、「ルテニウム-銅ヘテロ二核錯体におけるプロトン共役電子シャトリング」、第61回錯体化学討論会、2011年9月17日、岡山・岡山理科大学
 12. 姜 華・石塚智也・小島隆彦、「五座ポリピリジル配位子を有するルテニウム-ニトリド錯体の合成と反応性」、第91回日本化学会春季年会、2011年3月28日、横浜・神奈川大学
 13. 沢木拓也・石塚智也・小島隆彦、「ルテニウム(II)-ピリジルアミン錯体のフォトクロミック挙動に対するプロトン付加の影響」、第91回日本化学会春季年会、2011年3月28日、横浜・神奈川大学
 14. 飛田賢吾・石塚智也・小島隆彦、「銅(II)-2,2'-ビピリジン錯体部位を有するルテニウム(II)-ピリジルアミン錯体における分子内プロトン共役電子移動」、第91回日本化学会春季年会、2011年3月28日、横浜・神奈川大学
 15. Sankar Muniappan・石塚智也・河野正規・羽曾部卓・大久保敬・福住俊一・小島隆彦、「電子ドナーを包接した水素結合性サドル型ポルフィリンジカチオン超分子の合成、構造および光電子機能」、第91回日本化学会春季年会、2011年3月27日、横浜・神奈川大学
 16. 大嶽和久・石塚智也・小島隆彦、「四重縮環ポルフィリンの合成」、第91回日本化学会春季年会、2011年3月26日、横浜・神奈川大学
 17. 野口直人・石塚智也・藤澤清史・小島隆彦、「 α -ケト酸が配位した鉄(II)錯体の構造と反応性」、第91回日本化学会春季年会、2011年3月26日、横浜・神奈川大学
 18. Tomoya Ishizuka, "Design and Supramolecular Assembly of Conjugated Multinuclear Schiff-base Complexes", 14th G-COE International Workshop of Kyushu University、2010年11月19日、福岡・九州大学
 19. 沢木拓也・宮崎総司・石塚智也・河野正規・小島隆彦、「プテリン誘導体を有するルテニウム(II)-ピリジルアミン錯体のフォトクロミック挙動の解明」、第60回錯体化学討論会、2010年9月29日、大阪・大阪国際会議場
 20. 大図慎吾・石塚智也・小島隆彦、「高原子価ルテニウム(IV)-オキソ錯体の合成と触媒酸化」、第60回錯体化学討論会、2010年9月27日、大阪・大阪国際会議場
 21. 大嶽和久・石塚智也・小島隆彦、「お椀型ポルフィリンの合成」、日本化学会第4回関東支部大会、2010年8月30日、つくば・筑波大学
 22. 大図慎吾・石塚智也・小島隆彦、「ルテニウム(IV)-オキソ錯体の合成とその反応性」、日本化学会第4回関東支部大会、2010年8月30日、つくば・筑波大学
 23. 沢木拓也・石塚智也・小島隆彦、「複素環架橋ルテニウム(II)二核錯体におけるMLCT 励起状態の安定化」、日本化学会第4回関東支部大会、2010年8月30日、つくば・筑波大学
- 〔図書〕(計1件)
1. 石塚智也、小島隆彦、シーエムシー出版、「ルテニウム(II)-ポリピリジルアミン錯体の配位構造変化を伴うフォトクロミック挙動」(『フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料』)、2011年、151-158頁
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Home.html>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
石塚 智也 (ISHIZUKA TOMOYA)
筑波大学・数理物質系・助教
研究者番号：20435522