

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410033

研究課題名(和文) 超分子組織化を指向した外周部縮環による新規拡張 共役系の創製

研究課題名(英文) Formation of Novel Expanded pi.-Conjugated Systems toward Supramolecular Integration

研究代表者

石塚 智也 (Ishizuka, Tomoya)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20435522

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)：本研究では、外周部に縮環構造を有する複数のポルフィリン誘導体の合成を行い、その酸化還元挙動などを検討した。ケト基で連結した4つの縮環構造を有するポルフィリン誘導体では、キノン型とヒドロキノン型の間で可逆な酸化還元過程が見られた。また外周部に四つの五員環縮環構造を有するポルフィリン誘導体の亜鉛錯体(Zn(II)-QFP)のお椀型の歪みを利用して、フラレーン類との会合挙動を検討したところ、溶液中でも高い会合定数で会合することが示された。さらにQFPのコバルト(II)錯体では、軸配位子をTHFからピリジンに交換した際に、ポルフィリンとコバルト中心の間で分子内電子移動が進行することが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, several porphyrin derivatives having ring-fused structures at the periphery have been synthesized and their redox behavior has been investigated. A porphyrin derivative having four keto-bridged fused rings exhibited reversible redox behavior between its quinone and hydroquinone forms.

A zinc(II) complex of a quadruply fused porphyrin (QFP), which had a four five-membered fused rings, displayed association with fullerenes even in solution with use of its bowl-shaped distortion and the association constants were determined.

A cobalt(II)-QFP complex performed intramolecular electron transfer from the cobalt center to the porphyrin ligand, which was induced by exchange of the axial ligands from THF to pyridine.

研究分野：有機化学、錯体化学

キーワード：超分子 ポルフィリン 共役系 酸化還元 フラレーン コバルト錯体

## 1. 研究開始当初の背景

非共有結合性相互作用を利用したナノサイズレベルの空間配置制御は、分子機能を自在に制御する上で最も重要な要素であり、近年、これを目的とした様々な分子デザインが報告されている (J. M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400.)。ナノ構造体のなかでも、拡張 $\pi$ 共役系芳香族化合物の $\pi$ - $\pi$ スタックなどを利用した一次元鎖構造は、狭い HOMO-LUMO ギャップに基づく分子導線や、分子トランジスタなどの素材として非常に注目されている (K. Müllen, *et al. Chem. Rev.* **2007**, 107, 718.)。特に、ポルフィリンやその金属錯体は、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興味を持たれ、これまでに多数の研究が行われてきた (“*The Porphyrin Handbook*”, Ed. by K. M. Kadish, *et al.*, 2000.)。

また最近、有機薄膜太陽電池や熱線吸収材料に対する興味から、近赤外領域に電子遷移吸収・発光を有する材料が盛んに研究されている (N. Kobayashi, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19642.)。このような観点より、本研究の開始前から、ポルフィリン外周に縮環構造を構築することにより、得られた拡張 $\pi$ 共役系が示す、1000 nm 以上の近赤外領域に及ぶ長波長吸収などの特異な物性や、 $\pi$ 共役系を拡張した結果、強化された $\pi$ - $\pi$ 相互作用などによる超分子組織化が注目を集めていた (Anderson, H. L., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 30)。

しかし、本研究の開始前に報告されていたポルフィリンの縮環反応の種類は限られており、その物性探索も途上だった。

## 2. 研究の目的

本研究では、代表的な合成ポルフィリンであるメソアリアル型ポルフィリンのアリアル基とポルフィリン中心の共平面化を、連続的な縮環反応によって達成することを目指した。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することにより、拡張した $\pi$ 共役系を有するポルフィリンの特徴的な物性の発現を期待した。このような縮環構造を有するポルフィリン類は、これまでに合成されたことがなく、その電子状態は非常に興味深い。特に通常のポルフィリンでは、メソ位のアリアル基はポルフィリン面に対してほぼ直交しているため、 $\pi$ 共役系は断絶していると考えられるのに対して、縮環ポルフィリンでは、メソ位のアリアル基がポルフィリン面と共平面になることから、その方向に対する強い $\pi$ 共役系の伸長が期待される。これらの新たに合成した縮環構造を有する拡張 $\pi$ 共役系分子を用いて、新規な光電子機能性の発現を計画した。

縮環ポルフィリンでは、 $\pi$ 共役系の拡張の効果により、大きく長波長シフトした光吸収帯を近赤外領域に持つ可能性が高い。また縮

環構造のためにながらりと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。

さらに拡張した $\pi$ 共役系のために、縮環前に比べ、第一還元電位の大幅な高電位シフト、および第一酸化電位の大幅な低電位シフトが予想された。これを利用して本研究では、酸化還元活性な Co や Fe を導入した金属錯体の特異な酸化還元挙動に関して、詳細に明らかにすることを目指した。

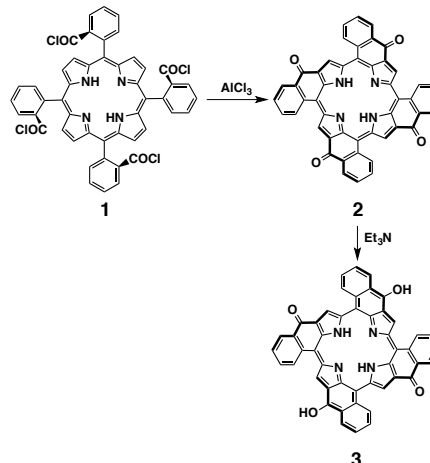
## 3. 研究の方法

縮環ポルフィリンの合成に関して、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、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。本研究では、この計画に基づき後述する2種類の新規縮環ポルフィリンの合成を達成した。さらに得られた縮環ポルフィリンの酸化還元特性を電気化学測定により検討した。また湾曲した $\pi$ 共役電子系によるフラーレン類との会合挙動を吸収スペクトル測定、および  $^1\text{H}$  NMR 測定により明らかにした。

## 4. 研究成果

①  $\pi$  拡張キノン型分子の合成

新規 $\pi$ 拡張キノン型分子として、テトラフェニルポルフィリンの外周部に、ケト基で連結した4つの縮環構造を有するポルフィリン誘導体を合成した (図1)。合成には、原料として4つのメソ位フェニル基のオルト位にカルボキシ基を有するポルフィリンを用い、カルボキシ基を酸クロリドに変換した後、ルイス酸として  $\text{AlCl}_3$  を用いた分子内フリーデルクラフツ反応によって行った。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、C4 対称性に基づく5本のシグナルが現れ、 $\beta$ -ピロールのプロトンは、シングレットとして  $\delta$  8.57 ppm に観測された。このケト基で縮環されたキノン型ポルフィリン **2** をトリエチルアミンで処理すると、還元されてヒドロキノン型のポルフィリン **3** に変換されることが分かった。ヒドロキノン型のポルフィリンの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、分子の対称性が低下したことを反映して、10本のシグナルが観測された。

図1.  $\pi$ 拡張キノン型ポルフィリンの合成。

## ②Zn<sup>II</sup>-QFP 錯体とフラレンとの相互作用

本研究では、外周部に四つの五員環縮環構造を有するポルフィリン誘導体(QFP)と、フラレン類との溶液中での会合挙動を明らかにした。QFPの溶解度を向上させるために、縮環ベンゼン環のパラ位にメチル基を導入した。軸配位にピリジン環を有するZn<sup>II</sup>-QFP (**4-py**)は、単結晶構造解析の結果、お椀型に歪んだ構造を持つことが明らかとなった。ポルフィリン中心の48原子の最小自乗面からの平均距離は0.238 Åだった。また中心の歪鉛は、お椀の頂点方向にあり、最小自乗面との距離は1.342 Åだった。

このZn<sup>II</sup>-QFP錯体と、フラレンC<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>を混合し、単結晶を作成したところ、結晶中で**4-py** : fullerene = 2 : 1の錯体を形成することが示された(図2)。この2 : 1錯体の結晶構造において、軸配位により誘起された**4-py**の凹面と、フラレンの凸面が、よく一致していた。

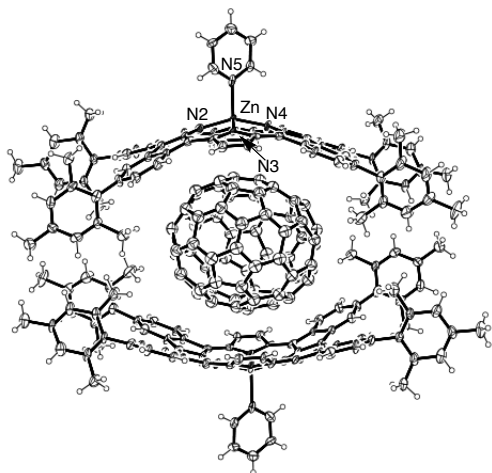


図2. 四重縮環ポルフィリンとC70の会合体の結晶構造。

さらに紫外可視吸収スペクトルを用いた滴定実験およびJobプロットから、*o*-ジクロロベンゼン溶液中においても、**4-py**は、C<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>と2:1錯体を形成することが示された。吸収スペクトルの変化から求めた、**4-py**とC<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>との2:1錯体の*o*-ジクロロベンゼン溶液中での全生成定数は、 $(1.3 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ 、および $(2.9 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ であり、テトラフェニルポルフィリンなどの平面性ポルフィリンの単量体に比べ、溶液中で強い相互作用を示した。

## ③Co-QFP 錯体の酸化還元挙動

外周部に4つの五員環縮環構造を有するQFPのコバルト(II)錯体の合成を行った。単結晶構造解析の結果、Co<sup>II</sup>-QFP錯体(**5**)は、THFが二分子軸配位した六配位錯体であることが示された。またTHF中における電気化学測定の結果、7本の可逆な酸化還元波を示した。酸化剤として[Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>を用いた滴定実験において、ESRで反応を追跡したところ、Co<sup>II</sup>種に特有のシグナルが一等量の酸化剤の添加で消失し、二等量の酸化剤の添加では、 $g = 1.996$ に有機ラジカルに特有のシグナルが観測された。したがって、Co<sup>II</sup>-QFP錯体**5**の電

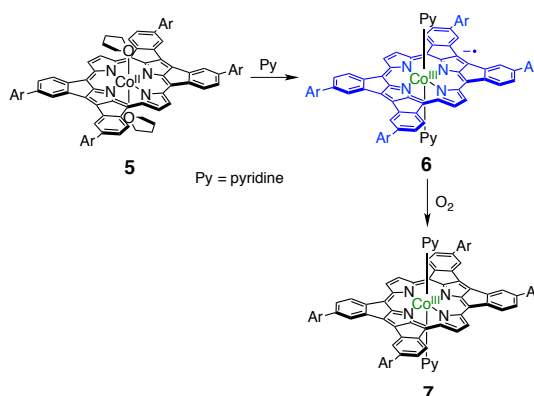


図3. Co-QFP錯体における軸配位子交換で誘起された分子内電子移動反応。

気化学測定において、+0.12, +0.54 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>に観測された酸化還元波は、それぞれCo<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>およびQFP配位子の一電子酸化過程に帰属できた。

またCo<sup>II</sup>-QFP錯体**5**のTHF溶液にピリジンを添加した際には、電気化学測定において、Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>の波が測定範囲から消失した。ESRスペクトルにおいてもCo<sup>II</sup>種に特有のシグナルが消失し、新たに有機ラジカルに特有のシグナルが $g = 2.0034$ に出現した。このことはCo<sup>II</sup>中心からQFP配位子への分子内電子移動が進行したことを示唆している(図3)。さらに分子内電子移動の結果生じたCo<sup>III</sup>(QFP<sup>•+</sup>)錯体**6**を空気と反応させるとCo<sup>III</sup>(QFP<sup>2+</sup>)錯体**7**が生じた。

## 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)

[雑誌論文] (計21件)

1. T. Ishizuka, A. Watanabe, H. Kotani, D. Hong, K. Satonaka, T. Wada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kato, S. Fukuzumi, T. Kojima, "Homogeneous Photocatalytic Water Oxidation with a Dinuclear Co<sup>III</sup>-Pyridylmethylamine Complex", *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1154-1164. (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02336) (査読有)
2. H. Kotani, T. Sugiyama, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, M. Shiro, T. Kojima, "Redox Non-Innocent Behavior of Tris(2-Pyridylmethyl)amine Bound to a Lewis Acidic Rh(III) Ion Induced by C-H Deprotonation", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11222-11225. (DOI: 10.1021/jacs.5b06237) (査読有)
3. H. Kotani, T. Yagi, T. Ishizuka, T. Kojima, "Enhancement of 4-Electron O<sub>2</sub> Reduction by a Cu(II)-Pyridylamine Complex with a Protonated Pyridine in the Second Coordination Sphere in Water", *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13385-13388. (DOI: 10.1039/c5cc03012a) (査読有)
4. Y. Saegusa, T. Ishizuka, K. Komamura, S.

- Shimizu, H. Kotani, N. Kobayashi, T. Kojima, "Ring-Fused Porphyrins: Extension of  $\pi$ -Conjugation Significantly Affects the Aromaticity and Optical Properties of the Porphyrin  $\pi$ -Systems and Lewis Acidity of the Central Metal Ions", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15001-15011. (DOI: 10.1039/c5cp01420d) (査読有)
5. T. Ishizuka, S. Fukuzumi, T. Kojima, "Molecular Assemblies Based on Strong Axial Coordination in Metal Complexes of Saddle-Distorted Dodecaphenylporphyrins", *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19*, 32-44. (DOI: 10.1142/S1088424615500273) (査読有)
  6. Y. Saegusa, T. Ishizuka, T. Kojima, S. Mori, M. Kawano, T. Kojima, "Supramolecular Interaction of Fullerenes with a Curved  $\pi$ -Surface of a Monomeric Quadruply Ring-Fused Porphyrin", *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 5302-5306. (DOI: 10.1002/chem.201500389) (査読有)
  7. Y. Shiota, S. Takahashi, S. Ohzu, T. Ishizuka, T. Kojima, K. Yoshizawa, "Mechanistic Study of Methanol Oxidation by Ru<sup>IV</sup>-oxo Complexes", *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19*, 417-426. (DOI: 10.1142/S1088424615500285) (査読有)
  8. H. Mitome, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Controlling the Redox Properties of a Pyrroloquinoline-quinone (PQQ) Derivative in a Ruthenium(II) Coordination Sphere", *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3151-3158. (DOI: 10.1039/c4dt03358b) (査読有)
  9. H. Kotani, S. Kaida, T. Ishizuka, M. Sakaguchi, T. Ogura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Formation and Characterization of a Reactive Chromium(V)-Oxo Complex: A Mechanistic Insight into Hydrogen-Atom Transfer Reactions", *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 945-955. (DOI: 10.1039/c4sc02285h) (査読有)
  10. S. Ohzu, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Tetranuclear Ruthenium(II) Complex with a Dinucleating Ligand Forming Multi-Mixed-Valence States", *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12677-12679. (DOI: 10.1021/ic502422u) (査読有)
  11. M. Ishida, K. Nakahara, R. Sakashita, T. Ishizuka, M. Watanabe, H. Uno, A. Osuka, H. Furuta, "N-Confused Phlorin: A Stable Dihydroporphyrin Isomer Containing a Confused Pyrrole Ring", *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 909-918. (DOI: 10.1142/S1088424614500692) (査読有)
  12. S. Ohzu, T. Ishizuka, H. Kotani, T. Kojima, "Reactivity of a Ru(III)-Hydroxo Complex in Substrate Oxidations in Water", *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15018-15021. (DOI: 10.1039/c4cc07488b) (査読有)
  13. 石塚智也、「水素が出し入れ可能な化合物バッテリー」、*化学* **2014**, *69*, 63-64. (査読なし)
  14. T. Kojima, R. Kobayashi, T. Ishizuka, S. Yamakawa, H. Kotani, T. Nakanishi, K. Ohkubo, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, "Binding of Scandium Ions to Metalloporphyrin-Flavin Complexes for Long-Lived Charge Separation", *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 15518-15532. (DOI: 10.1002/chem.201403960) (査読有)
  15. T. Ishizuka, S. Ohzu, T. Kojima, "Oxidation of Organic Substrates with Ru<sup>IV</sup>=O Complexes Formed via Proton-Coupled Electron Transfer", *Synlett* **2014**, *25*, 1667-1679. (DOI: 10.1055/s-0033-1341018) (査読有)
  16. T. Ishizuka, S. Ohzu, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Hydrogen Atom Abstraction Reactions Independent of C-H Bond Dissociation Energies of Organic Substrates in Water: Significance of Oxidant-Substrate Adduct Formation", *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1429-1436. (DOI: 10.1039/c3sc53002g) (査読有)
  17. T. Ishizuka, M. Sankar, T. Kojima, "Control of the Spatial Arrangements of Supramolecular Networks Based on Saddle-Distorted Porphyrins by Intermolecular Hydrogen Bonding", *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16073-16079. (DOI: 10.1039/c3dt51467f) (査読有)
  18. A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, M. Takeuchi, "A Directly-Linked Ferrocene-Naphthalene-diimide Conjugate: Precise Control of Stacking Structures of  $\pi$ -Systems by Redox Stimuli", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9167-9171. (DOI: 10.1002/anie.201302587) (査読有)
  19. T. Ishizuka, Y. Saegusa, Y. Shiota, K. Ohtake, K. Yoshizawa, T. Kojima, "Multiply-Fused Porphyrins—Effects of Extended  $\pi$ -Conjugation on the Optical and Electrochemical Properties", *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5939-5941. (DOI: 10.1039/C3CC42831A) (査読有)
  20. M. Makino, T. Ishizuka, S. Ohzu, H. Jiang, H. Kotani, T. Kojima, "Synthesis and Characterization of an Azido-Bridged Dinuclear Ruthenium(II)-Polypyridylamine Complex Forming a Mixed-Valence State", *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5507-5514. (DOI: 10.1021/ic400412f) (査読有)
  21. T. Sawaki, T. Ishizuka, M. Kawano, Y.

Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Complete Photochromic Structural Change of Ruthenium(II)-Diimine Complexes Based on Control of the Excited States by Metallation”, *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 8978-8990. (DOI: 10.1002/chem.201300437) (査読有)

[学会発表] (計 17 件)

1. 三枝優太、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「五員環縮環構造を有するポルフィリン誘導体のプロトン化挙動」、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、京都府京田辺市・同志社大学
2. 駒村圭勇、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「四重縮環ポルフィリン-鉄(II)錯体の合成」、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日、京都府京田辺市・同志社大学
3. T. Ishizuka, Y. Saegusa, T. Kojima, S. Mori, M. Kawano, T. Kojima, “Supramolecular interaction of fullerenes with a curved  $\pi$ -surface of a monomeric quadruply ring-fused porphyrin”, *Pacificchem 2015*, 2015/12/18, Honolulu, Hawaii Convention center (USA).
4. T. Ishizuka, K. Komamura, Y. Saegusa, T. Kojima, “Metal complexes of a quadruply fused porphyrin: Structure, redox properties, and Lewis acidity of the central metal ion”, *Pacificchem 2015*, 2015/12/17, Honolulu, Hawaii Convention center (USA).
5. 三枝優太、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「五員環縮環構造を持つポルフィリン誘導体の構造と反応性」、第 26 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 24 日、愛媛県松山市・愛媛大学
6. 駒村圭勇、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「四重縮環ポルフィリン金属錯体の合成と反応性」、錯体化学会第 65 回討論会、2015 年 9 月 21 日、奈良県奈良市・奈良女子大学
7. 駒村圭勇、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「四重縮環ポルフィリン-コバルト錯体の構造と酸化還元挙動」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、千葉県船橋市・日本大学
8. 板垣 怜、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「 $\pi$  拡張キノン型ポルフィリンの酸化還元特性」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、千葉県船橋市・日本大学
9. 三枝優太、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「四重縮環ポルフィリンの構造と物性」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、千葉県船橋市・日本大学
10. T. Ishizuka, Y. Saegusa, T. Kojima, “A Series of Ring-Fused Porphyrins”, *CURO- $\pi$* , 2014/10/19, Uji, Kyoto, Kyoto Univ.
11. 駒村圭勇、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「四重縮環ポルフィリン金属錯体の合成と反応性」、錯体化学会第 64 回討論会、2015 年 9 月 18 日、東京都文京区・中央大学
12. 板垣 怜、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「 $\pi$  拡張キノン型ポルフィリンの光学特性および酸化還元特性」、第 25 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 8 日、宮城県仙台市・東北大学
13. 三枝優太、石塚智也、駒村圭勇、小谷弘明、小島隆彦、「四重縮環ポルフィリン誘導体とフラレーンとの会合挙動」、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 8 日、宮城県仙台市・東北大学
14. T. Ishizuka, Y. Saegusa, T. Kojima, “A Series of Ring-Fused Porphyrins”, *ICPP-8*, 2014/06/25, Istanbul Lütfi Kırdar Convention and Exhibition Center, Istanbul (Turkey).
15. Y. Saegusa, T. Ishizuka, T. Kojima, “T Remarkable Substituent Effects on the Electronic Structures of Quadruply Fused Porphyrins”, *ICPP-8*, 2014/06/25, Istanbul Lütfi Kırdar Convention and Exhibition Center, Istanbul (Turkey).
16. 三枝優太、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「四重縮環ポルフィリンの電子状態に対する置換基効果」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 29 日、愛知県名古屋市・名古屋大学
17. 板垣 怜、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦、「ケト連結縮環構造形成による  $\pi$  拡張キノン型ポルフィリンの合成」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 29 日、愛知県名古屋市・名古屋大学

[図書] (計 0 件)

[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

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/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・講師

研究者番号：20435522

(2) 連携研究者

小島 隆彦 (KOJIMA, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012