

N-11

ポルフィリン骨格を持つ超分子ポリマー形成の試み
Attempt to form supramolecular polymer with porphyrin skeleton

大月穰¹, 須川晃資¹, ○秋富称李¹
Joe Otsuki¹, Kosuke Sugawa¹, *Aguri Akitomi¹

Porphyrins exhibit optical characteristics arising from the extensive dissemination of a conjugated framework throughout the molecule, alongside the capacity to incorporate metals at the molecular core. Furthermore, numerous inquiries have been conducted pertaining to the self-assembly through the introduction of functional moieties into the lateral appendages. Considering the existence of self-assembled derivatives of porphyrins and porphyrin analogues within natural light-harvesting processes and electron transport systems, the comprehension and mastery of self-assembly phenomena within porphyrin supramolecular entities are anticipated to find application in a myriad of domains, including artificial photosynthesis, organic photovoltaics, and photocatalysis. Within the context of this investigation, we present findings regarding supramolecular nanosheets synthesized via complexation with Zn^{2+} ions, employing porphyrins featuring bipyridine side chains as ligands.

ポルフィリンは分子全体に共役構造が広がることによる光学特性、中心への金属の導入の可能性、側鎖への官能基の導入により自己組織化が可能なことなどが特徴として挙げられる。ポルフィリンの自己組織化に関しては近年多くの研究が行われている。ポルフィリンおよびポルフィリン類似体の自己組織化は自然界において光捕集プロセス、電子伝達システムなどに存在することが知られている。ポルフィリンの自己組織化システムの解明および制御は人工光合成、有機太陽光発電、光触媒など、様々な分野への応用が期待されている^[1]。当研究室ではポルフィリンのメソ位にベンゼン環を介して一つのビピリジンを導入し、ポルフィリン同士のビピリジン部位の錯形成による二量体の合成に成功している。本研究ではメソ位にベンゼン環を介して2つのビピリジンを導入することによる多量体の形成を試みた(Fig. 1)。様々な分野への応用を見据えて、多量体の自己組織化システムの解明および制御を目的とし研究を進める。

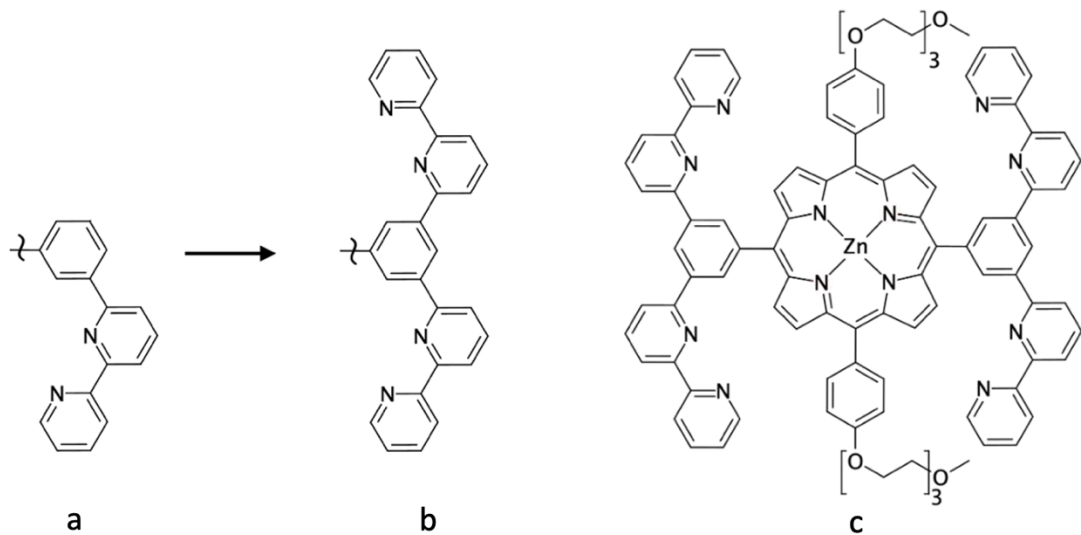


Figure 1. Side chain structure of previous research (a) and this research (b).

The overall structure of the porphyrins in this study (c).

¹H NMR では、ポルフィリンと亜鉛イオンの割合が 1 mM : 0.8 mM まではシャープなピークが得られ、それより亜鉛イオンの割合を増やしていくとブロードなピークへと変化した。吸収スペクトルでは、ポルフィリンに対する亜鉛イオンの割合を 10 μ M : 8 μ M より多く添加すると等吸収点の移動が起こり、等吸収点の移動とともにソーレー帯の長波長シフトが始まった。蛍光スペクトルでは、10 μ M : 8 μ M までは蛍光強度は減少し、その後増加へと転じた。¹H NMR と UV-vis の結果から多量体の形成は、ポルフィリン単量体への亜鉛イオンの配位、亜鉛が配位したポルフィリン単量体

同士の超分子形成の2段階で進行していると考えられる (Fig. 2)。NMR における DOSY 法から、ポルフィリン単量体と亜鉛添加後では拡散係数から算出した球体半径が 11.3 Å から 14.8 Å へと増大した。また単量体溶液、ポルフィリンと亜鉛イオンの割合が 25 μM : 20 μM、25 μM : 50 μM、25 μM : 100 μM の錯体溶液を基板上で蒸発させた固体を AFM で観察した。単量体溶液および 25 μM : 20 μM 錯体溶液からは粒子状の形状像が観察されたのに対し、25 μM : 50 μM、25 μM : 100 μM の錯体溶液からは層状の形状像が観察された (Fig. 3)。25 μM : 100 μM から得られた層は厚さが 8.5 Å 程度であり、NMR における DOSY 法で算出した球体半径とおおよそ近い値を取っていた。

これらの結果から、ポルフィリンによる超分子ナノシートが形成されていることが考えられるが、ビピリジン側鎖の錯形成によるものかは不明であるため、錯形成のデータを集めることに焦点を当てて今後研究を進める予定である。

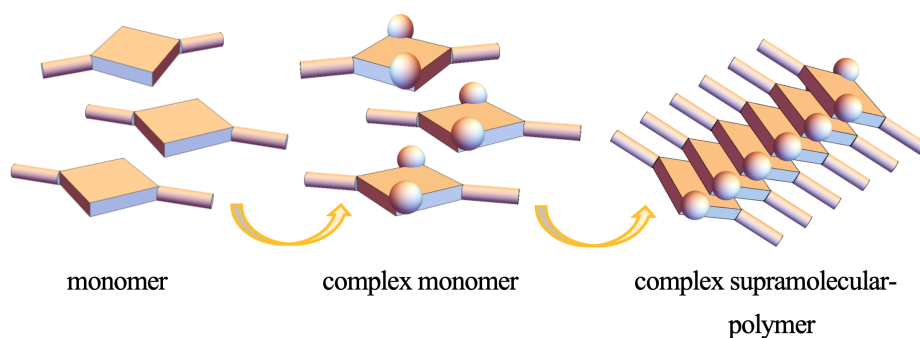


Figure 2. Schematic representation of self-assembly.

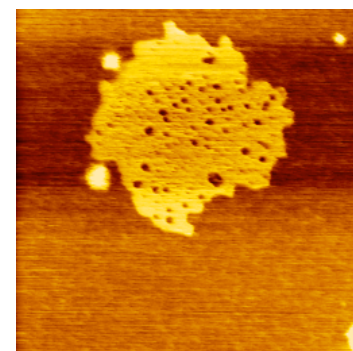


Figure 3. Nanosheet observed by AFM.

参考文献

- [1] N. Keller *et al.*, Enforcing Extended Porphyrin J-Aggregate Stacking in Covalent Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16544–16552