

配位結合によるポルフィリン二量体の形成と超分子ホスト機能

Formation of porphyrin dimer by coordination bonding and supramolecular host function

○宮崎茂樹¹, 佐藤賢¹, 須川晃資², 大月穰²*Shigeki Miyazaki¹, Ken Sato¹, Kosuke Sugawa², Joe Otsuki²

Abstract: Organization of porphyrins is important to take full advantage of their properties, and in particular, arranging porphyrin rings facing each other can provide a host function through molecular recognition or a catalytic function through electronic interactions. In our laboratory, we have discovered that incorporating bipyridine into porphyrins forms stable complexes. Furthermore, for it to function as a host molecule, we have designed a porphyrin that can accommodate a large guest molecule when forming a dimer. In this presentation, we will report the synthesis of the porphyrin, evaluate the self-assembly upon the addition of Ag⁺ ions and the recognition of guest molecules.

1. 緒言

ポルフィリンは特有の分光学的性質を持っており、組織化することによってエネルギー移動などの新たな性質を示す^[1]。分子間相互作用をうまく利用することでポルフィリンを用いて多様な構造を構築することが可能となり、その中でも二つのポルフィリン環を向かい合わせ (face-to-face) に並べることは、分子認識によるホスト機能や電子的相互作用を利用した触媒機能を持たせることができるため重要である。

当研究室では、ポルフィリン側鎖の配位結合を利用することで安定な face-to-face 二量体を形成することを見出した^[2]。一方本研究では、この二量体をホスト分子として機能させることを狙い、新たなポルフィリンを設計・合成し、金属イオンを加えたときの構造の評価、ならびにゲスト分子の取り込み挙動を検討した (Fig. 1. 参照)。

2. 実験方法

・ ZnPor(PhCCbpyMe)₄ の合成

合成経路を Fig. 1a に示す。3-(Trimethylsilylethynyl)benzaldehyde と 6-bromo-6'-methyl-2,2'-bipyridine から菌頭カップリングにより側鎖の配位部位となる 3-((6-Methyl-[2,2'-bipyridin]-6-yl)ethynyl)benzaldehyde を合成, Adler Longo 法で pyrrole と縮合させてポルフィリン H₂Por(PhCCbpyMe)₄ を合成した後、中心に亜鉛を挿入して ZnPor(PhCCbpyMe)₄ を合成した。

・ 錯体形成およびホスト-ゲスト形成評価

ZnPor(PhCCbpyMe)₄ に Ag(OTf) を混合溶媒 (acetonitrile : chloroform = 8 : 2) 中で加え、¹H NMR や吸収・発光スペクトルにより錯体形成の評価を行なった。また、この錯体(ホスト)に anthraquinone などの芳香族分子(ゲスト)を加え ¹H NMR や吸収・発光スペクトルによりゲスト分子の取り込み挙動を評価した。

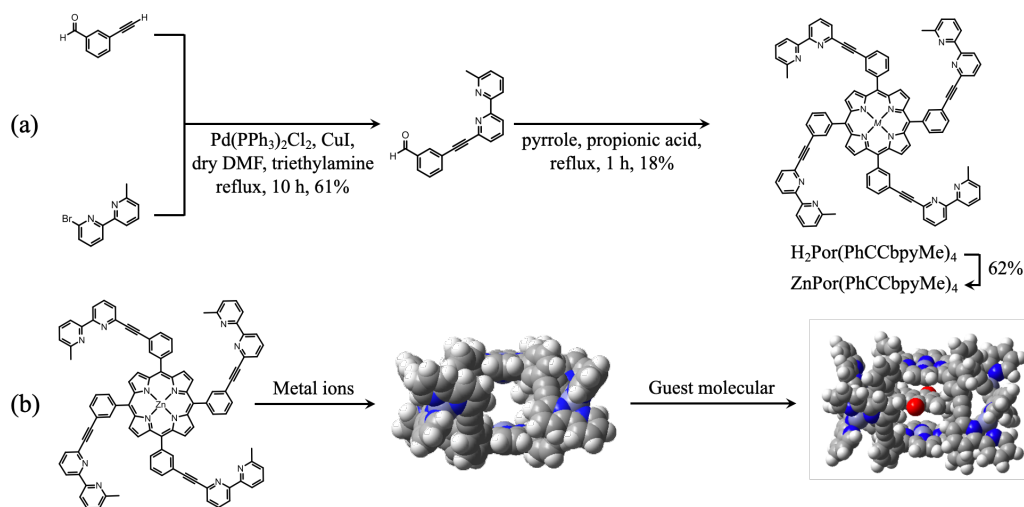


Fig. 1. (a) Synthesis of ZnPor(PhCCbpyMe)₄. (b) Complex formation.

3. 結果・考察

・錯体形成評価

$^1\text{H NMR}$ スペクトル($\text{CD}_3\text{CN}:\text{CDCl}_3=8:2$)において, $\text{Ag}(\text{OTf})$ 存在下では $\text{ZnPor}(\text{PhCCbpyMe})_4$ の β 位の共鳴が 0.5 ppm 高磁場シフトした (**Fig. 2a**). これはポルフィリン環や側鎖の芳香環, エチニル基などの環電流効果によるものと考えられ, 全ての H を帰属し錯体の構造を評価していく予定である.

吸収スペクトル($\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHCl}_3=8:2$)において, $\text{ZnPor}(\text{PhCCbpyMe})_4$ に $\text{Ag}(\text{OTf})$ を徐々に加えていくと配位結合部位であるピピリジンの吸収帯付近の 320 nm に等吸収点が現れ, ポルフィリンの吸収帯である Soret 帯が 3 nm 短波長シフトした (**Fig. 2c**). 412 nm における吸光度の変化が S 字曲線となっており, これはアロステリックな錯形成であることを示している. しかしながら, $\text{Ag}(\text{OTf})$ を過剰に加えないと錯体形成が完了していないため, 結合は弱いと考えられる.

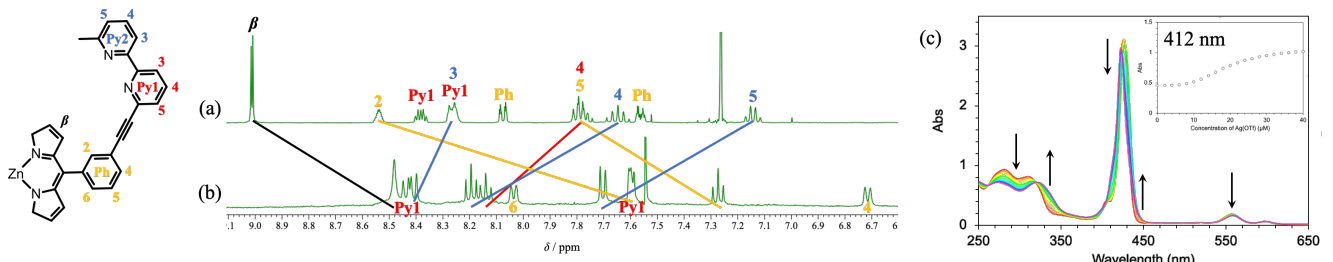


Fig. 2. $^1\text{H NMR}$ spectra. (a) $\text{ZnPor}(\text{PhCCbpyMe})_4$ (1 mM) in CDCl_3 . (b) $\text{ZnPor}(\text{PhCCbpyMe})_4$ (1 mM) with $\text{Ag}(\text{OTf})$ (3 mM) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3=8/2$. UV-vis absorption spectra. (c) $\text{ZnPor}(\text{PhCCbpyMe})_4$ (10 μM) upon addition of $\text{Ag}(\text{OTf})$ (0 - 40 μM) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3=8/2$ at 298 K.

・ホスト-ゲスト形成評価

吸収スペクトル($\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHCl}_3=8:2$)において, ポルフィリン二量体(ホスト)に対し anthraquinone(ゲスト)を徐々に加えていくとポルフィリンの吸収帯である Soret 帯と Q 帯の吸光度の大幅な減少が見られた. また, 発光スペクトル($\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHCl}_3=8:2$)において, ポルフィリンの発光(590~700 nm 付近)は消光したのに対し, 350~550 nm に新たな発光が見られた. 今後, この現象を調査していく予定である.

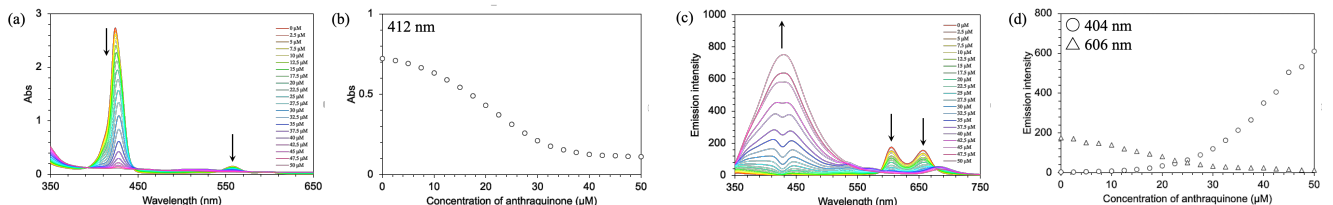


Fig. 3. UV-vis absorption and emission spectra upon titration of $\text{ZnPor}(\text{PhCCbpyMe})_4$ (10 μM) and $\text{Ag}(\text{OTf})$ (40 μM) with anthraquinone (0 - 50 μM) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3=8/2$. (a) Absorption spectral changes. (b) Absorbance changes at 412 nm. (c) Fluorescence spectral changes ($\lambda_{\text{ex}}=320$ nm). (d) Fluorescence intensity changes at 404 (circle) and 606 (triangles) nm.

4. 結言

ポルフィリン側鎖の配位結合を利用した二量体をホスト分子として機能させることを狙い, 新規のポルフィリン合成や $\text{Ag}(\text{OTf})$ を加えたときの錯体の構造評価, ならびにゲスト分子の取り込み挙動を検討した. その結果, $^1\text{H NMR}$ の β 位の共鳴の高磁場シフト, 吸収スペクトルの Soret 帯の短波長シフトより, face-to-face 二量体が形成していることが確かめられ, また, ゲスト分子として anthraquinone を加えたときの蛍光スペクトルでは, 350~500 nm 付近に特徴的な発光が見られた. 今後はポルフィリン二量体による anthraquinone の取り込み挙動の調査を行い, さらに, 他のゲスト分子の取り込み挙動も調査していく予定である.

5. 参考文献

- [1] J. Otsuki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1165-1176.
 [2] 佐藤賢, 卒論, 日大理工, 2023. 3.