

N-12

## テルピリジンの配位結合を利用した face-to-face ポルフィリン二量体の試み 二量体における配位結合部位の構造の影響

### Attempt of face-to-face porphyrin dimer using terpyridine coordination bonds

### Influence of the structure of the coordination binding site in porphyrin dimer

○阿部智哉<sup>1</sup>, 須川晃資<sup>2</sup>, 大月穰<sup>2</sup>\*Abe Tomoya<sup>1</sup>, Kosuke Sugawa<sup>2</sup>, Joe Otsuki<sup>2</sup>

Porphyrins can be organized to exhibit new functions that cannot be realized with monomers. In particular, face-to-face porphyrin dimers, in which two rings face each other, can be used as catalysts or host molecules due to the interaction between porphyrins. In our laboratory, we have reported that porphyrins with bipyridine side chains form stable dimers by the addition of metal ions. However, it is not clear whether coordination sites other than bipyridine can also form similar complexes. In this presentation, we report on the synthesis of porphyrins with terpyridine side chains and their behavior upon the addition of metal ions.

ポルフィリンは分子全体に広がるπ共役, 分光学的特性, 中心金属による酸化還元特性などを持っているが, 組織化することでモノマーのみでは実現できないさらに新たな機能を持たせることができる。また置換基の異なる様々な誘導体を合成することができ, 超分子相互作用を利用したポルフィリン多量体の設計も可能である。その中で, 側鎖に配位結合部位を有するポルフィリンに金属イオンを添加して, 2つの環が正面で向かい合った(face-to-face)ポルフィリン二量体を形成する例はいくつか報告されている<sup>[1],[2]</sup>。このような二量体では, ポルフィリン環どうしに特有の電子的相互作用が認められる場合, あるいはポルフィリンの間の空間に分子認識能が認められる場合があり, それぞれ触媒やホスト分子などとして応用が検討されている。

当研究室でも配位結合部位としてビピリジンを導入したポルフィリンに亜鉛イオンを添加すると face-to-face ポルフィリン二量体が形成することを見出した(投稿中, Figure(a))。この二量体はアロステリックな錯体形成, 配位結合部位に生じるキラリティーなど興味深い特徴を有しており, 中心金属を変更した触媒への応用やビピリジンの位置を変更したホスト分子への応用が検討されている。ただし, ビピリジン以外を採用したポルフィリンは検討されておらず, 配位結合部位の構造の影響は明らかになっていない。また架橋に用いられる金属イオンも配位数が4を取るものに限定されている。

そこで本研究では, 配位結合部位の構造の影響を明らかにするために, 側鎖にテルピリジンを導入した  $\text{ZnPor}(\text{tpy})_4$  を設計した。テルピリジンはビピリジンに比べて配位原子数が多いため, 二量体が形成されればその錯体はより強固なものになると予想される。また対応する金属イオンの配位数も変化するため, 新たな金属イオンも検討することができる。 $\text{ZnPor}(\text{tpy})_4$  と亜鉛イオンをからなる face-to-face ポルフィリン二量体の量子化学計算(B3LYP/3-21G\*)による最適化構造では, テルピリジンが浅い角度で錯形成することが確認できている。本発表では  $\text{ZnPor}(\text{tpy})_4$  の合成および金属イオンを添加した際の挙動について報告する。

参考文献

[1] D. Zhang *et al.*: “The rigidity of self-assembled cofacial porphyrins influences selectivity and kinetics of oxygen reduction electrocatalysis”, *Dalton Trans.*, 2022, 51, 18373-18377

[2] M. Li *et al.*: “Coordination-driven tetragonal prismatic cage and the investigation on host-guest complexation”, *Inorg Chem.*, 2023, 62, 4393-4398

1 : 日大理工・学部・応化 2 : 日大理工・教員・応化

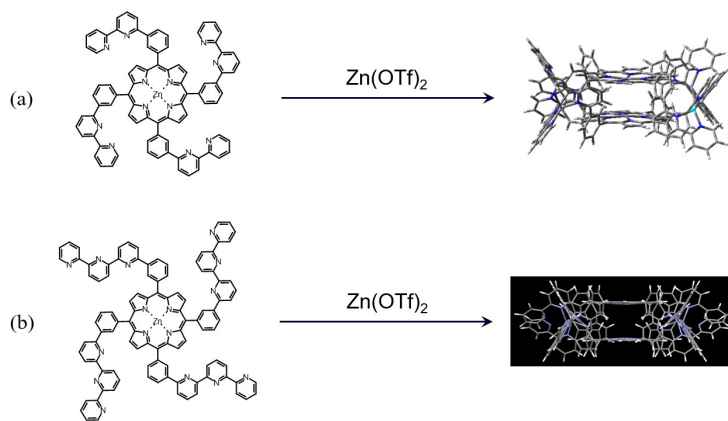


Figure 1. Face-to-face porphyrin dimers from (a) porphyrins with bipyridine coordination sites and (b) porphyrins with terpyridine coordination sites.