

Pd 配位を用いたポルフィリン構造体の合成と光電子移動反応

Synthesis of Porphyrin Architecture using Pd Coordination and its Photoinduced Electron Transfer

応用化学専攻 粕谷 咲子
KASUYA Sakiko

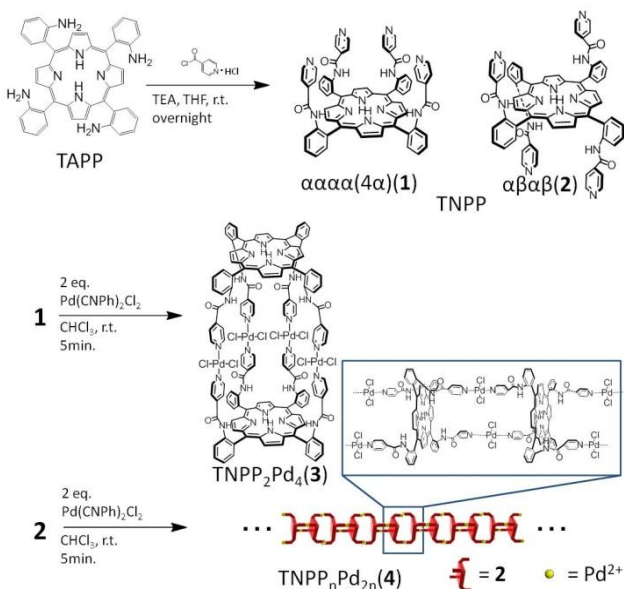
1. 緒言

金属ポルフィリン錯体は、酸素輸送、電子移動、光合成など、生命現象の根幹を支える重要な生体分子である。近年、ポルフィリンを配位結合や疎水性相互作用で連結させたポルフィリン超構造体が多数合成され、その形態と機能の相関が詳細に解析されている。しかし、ビルディングブロックとなるポルフィリン誘導体は、いずれも複雑な構造を有しているのが一般的である。^{1,2}より単純な化学構造のポルフィリン誘導体で超構造体を調製することができれば、分子設計の自由度はさらに広がると考えられる。本研究では、4つのイソニコチノイル基を有するテトラフェニルポルフィリン誘導体を合成し、金属との配位結合を利用した超構造体の形成と、その光電子移動反応の解明を目的とした。

2. 結果と考察

2.1. 5,10,15,20-Tetrakis(o-nicotinoylamino)phenyl porphyrin (TNPP)の合成

Scheme 1. Synthesis of TNPP and porphyrin architectures.



Isonicotinoyl chloride hydrochloride の THF 溶液に TAPP と TEA の THF 溶液を加え、室温で 12h 攪拌した。得られた反応物を NaHCO₃ 水溶液で中和後、CHCl₃ で抽出・洗浄し、目的物(TNPP)のアトロプ異性体混合物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 体(1, 11%)、 $\alpha\beta\alpha\beta$ 体(2, 11%)を単離した。2; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.91(s, 8H), 8.63(d, 4H), 7.95(s, 8H), 7.87(t, 8H), 7.85(s, 4H), 7.83(d, 4H), 6.63(d, 8H), -2.82(s, 2H); FAB-MS: m/z: calcd for C₆₈H₄₆N₁₂O₄: 1094.38; found: 1095.9 [M+H]⁺; UV-vis. (CHCl₃) λ_{max} : 424, 514, 550, 591, 642 nm.

また、TAPP の $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 体を予め分離し、ニコチノイル基を導入すると、1 を高収率で得ることができた。1, 2 は対称性が高いため、¹H NMR において pyrrole- β 位 H の δ (8.91 ppm)が singlet で現れた。

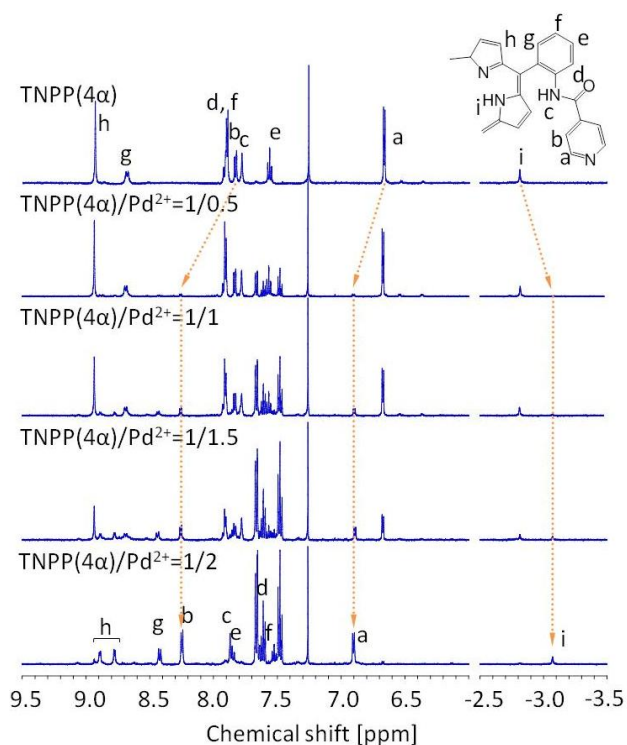


Fig.1 ¹H NMR spectral change of 1 induced by addition of Pd²⁺ in CDCl₃.

2.2. ポルフィリン二量体 TNPP₂Pd₄ (**3**) の合成及び光電子移動反応

1 の CHCl₃ 溶液(500 μM)に 2 倍量の Pd(CNPh)₂Cl₂ を加え ESI-MS 及び ¹H NMR 測定を行った。ESI-MS スペクトルには Pd²⁺を含む二量体の形成を示すピークが現れ、NMR スペクトルには、ピリジン環由来 H の低磁場シフト、ポルフィリン環 inner-H の高磁場シフトが見られたことから、4 つのニコチノイル基が Pd²⁺と結合した二量体 **3** の形成が明らかとなった (Fig. 1)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 8.93(d, 4H), 8.78(d, 4H), 8.43(d, 4H), 8.24(d, 4H), 7.87(s, 4H), 7.85(d, 4H), 7.62(s, 2H), 7.53(t, 4H), 6.90(s, 8H), -3.09(s, 2H); ESI-MS: m/z: calcd for C₁₃₆H₉₂N₂₄O₈Pd₄: 1378.62; found: 1379.17 [M-4Cl]²⁺; UV-vis. (CHCl₃) λ_{max}: 426, 516, 550, 588, 642 nm.

3(500 μM)の UV-vis. スペクトルの λ_{max} は **1** に比べ 2 nm 赤方シフトした。100 倍希釈してもその λ_{max} が変わらなかったことから、5 μM でも二量体構造は保持されていると考えられる。一方、**3** の蛍光スペクトル強度は **1** の 45% に減少した。2 つのポルフィリン間距離が長く (16 Å)、相互作用が弱いため、完全には消光しないと考えられる。

3 の CHCl₃ 溶液に電子受容体として Phenylbenzoquinone(PBQ)または Benzoquinone(BQ)を加え、蛍光発光強度及び励起三重項寿命の Stern-Volmer plot から、Stern-Volmer 定数(K_{SV})、電子移動速度定数(k_{ET})を算出した(Table 1)。二量体形成により k_{ET} は最大 14% まで減少した。**3** では電子受容体がポルフィリン面の片側のみからしか接近できないため、電子移動が抑制されると考えられる。

Table 1. Stern-Volmer constants of **1** and **3**.

| Quencher | S ₁ →S ₀ | | | | |
|----------|---|--|---|--|---|
| | TNPP | | TNPP ₂ Pd ₄ | | |
| | K _{SV} [10 ³ M ⁻¹] | k _{ET} [10 ¹⁰ s ⁻¹ M ⁻¹] | K _{SV} [10 ³ M ⁻¹] | k _{ET} [10 ¹⁰ s ⁻¹ M ⁻¹] | k _{ET,TNPP2Pd4} /k _{ET,TNPP} |
| PBQ | 0.29 | 3.1 | 0.12 | 1.3 | 0.42 |
| BQ | 0.31 | 3.3 | 0.085 | 0.91 | 0.28 |

| Quencher | T ₁ →T ₀ | | | | |
|----------|---|---|---|---|---|
| | TNPP | | TNPP ₂ Pd ₄ | | |
| | K _{SV} [10 ³ M ⁻¹] | k _{ET} [10 ⁶ s ⁻¹ M ⁻¹] | K _{SV} [10 ³ M ⁻¹] | k _{ET} [10 ⁶ s ⁻¹ M ⁻¹] | k _{ET,TNPP2Pd4} /k _{ET,TNPP} |
| PBQ | 3.6 | 26 | 0.90 | 4.3 | 0.17 |
| BQ | 7.4 | 53 | 1.6 | 7.6 | 0.14 |

2.3. ポルフィリン多量体 TNPP_nPd_{2n} (**4**) の合成

2 の CHCl₃ 溶液(20 μM)に 2 倍量の Pd(CNPh)₂Cl₂ を加え、AFM、TEM 観察を行った。直径約 2 nm の繊維状構造体の形成が見られ(Fig. 2)、計算値(1.7 nm)とよく一致した。

錯形成後の UV-vis. スペクトルは **3** と同様であったが、蛍光スペクトルは **2** の 10% まで減少した。これは、ポルフィリン環が連結した構造であるためと考えられる。

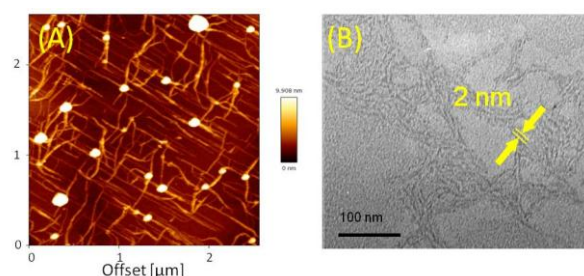


Fig. 2 (A) AFM and (B) TEM images of TNPP_nPd_{2n} (**4**).

3. 結論

4 つのニコチノイル基を有するポルフィリン誘導体 TNPP(**1**, **2**)を合成した。まず、**1** と Pd²⁺との配位結合を利用して、ポルフィリン二量体 **3** を合成した。2 つのポルフィリン間距離が長く (16 Å)、相互作用が弱いため、蛍光スペクトルは完全には消光しない。PBQ や BQ との k_{ET} は二量体形成により最大 14% まで減少した。立体障害により電子移動が抑制されているためと考えられる。次に、**2** と Pd²⁺との配位結合を利用して、ポルフィリン多量体 **4** を合成した。TEM、AFM 観察から直径約 2 nm の繊維状構造体の形成が確認され、計算値とよく一致を示した。ポルフィリン環の連結した構造により、その蛍光スペクトルは **2** の 10% まで減少した。

参考文献

- [1] M. Fathalla *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9966
 [2] A. Ikeda, *et al.*, *Chem. Lett.*, **2001**, 1138

学会発表

第 62 回錯体化学討論会 (2012.9、富山)