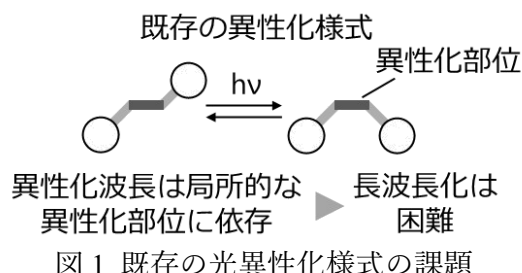


拡張ポルフィリノイドの配座変化を用いた 近赤外光異性化分子の提案

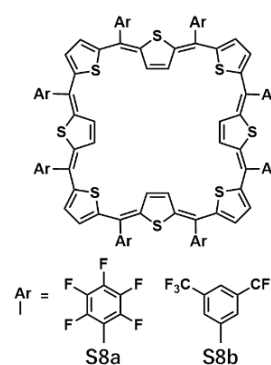
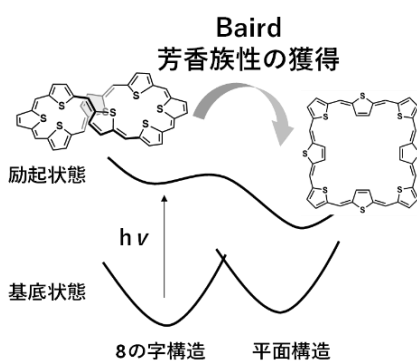
大阪大学大学院理学研究科化学専攻 博士後期課程 1 年 (助成時)
 同上 博士後期課程 2 年 (現在)
 大山 央登

【研究背景・目的】

近赤外光(NIR)は 750 nm を超える波長域を指し、この光を使用する光異性化分子は、光薬理学への応用が期待されている。光薬理学とは薬に光スイッチ構造を導入し、体外から光を照射することで薬剤活性を時空間的に制御することを目的とする分野で、副作用の低減が期待されている。しかし近赤外光で光異性化する分子の報告例は数例しかなく^[1-3]、そのうえ正反応は近赤外領域でも逆反応には可視光や熱異性化を使用していた。その原因として、既存の光異性化分子の異性化様式では明確な異性化部位が存在することが挙げられる(図 1)。さらに、今後さらなる長波長化や近赤外領域での逆反応などを目指す際にも既存の異性化様式では難しいことが考えられる。そこで本研究では明確な異性化部位をもたない新しい異性化様式として拡張ポルフィリノイドの配座変化の応用を検討した。



拡張ポルフィリノイドは五員環を 5 つ以上もつ大環状化合物であり、一般に構造の柔軟性が高く^[4]、室温で複数の安定配座が存在するものもある。五員環 4 個からなる化合物では 650 nm 付近に吸収帯をもつ一方、五員環 6 個からなる拡張ポルフィリンは 750 nm に吸収帯をもつことが報告されている。よって 6 個よりもさらに多数の五員環を連結させた拡張ポルフィリノイドは、より長波長



域の近赤外光を吸収することが期待できる。また、光異性化の駆動力としては Baird 芳香族性が有用であると考えた。Baird 則は励起状態の芳香族性を記述するもので、基底状態の芳香族性が励起状態では反転することが知られている^[5]。本研究では硫黄置換オクタフィリン^[6]に注目し、調査を行った。硫黄置換オクタフィリンは 40 π 共役系であるため、基底状態で 8 の字構造をとっている分子が励起状態では Baird 芳香族性を獲得するために平面構造(正方形構造)に配座変化することが期待できる(図 2、3)。

【結果】

・硫黄置換オクタフィリンの配座探索・DFT 計算

対象の硫黄置換オクタフィリン(図 3・S8a)について ORCA6.0 に実装された GOAT^[7]というプログラムを用い、配座探索計算を行った。分子サイズが大きく計算は完全には収束しなかったが本質的に構造の異なる 9 つの構造が得られた。各構造に対し、DFT 計算を行い、基底状態・最低励起状態(S₁)における構造・ギブズエネルギーを算出した(図 4)。その結果、結晶構造として得られている正方形構造や、これまで非平面の構造として考えられていた 8 の字構造のほかに複数の構造が発見された。さらに、基底状態における最安定構造は今回新たに発見された長方形構造であった。最低励起状態においては最安定構造が正方形構造であったものの、予想に反して 8 の字構造も同程度に安定であることが示唆された。したがって、当初期待していた異性化経路は非平面構造である 8 の字構造から励起状態で Baird 芳香族性を獲得することによる正方形構造への平面化はエネルギー的に不利であるものの、一方で、今回新たに発見した長方形構造から正方形構造・8 の字構造への構造変化は起

きる可能性が示唆された。

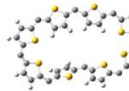
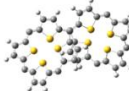
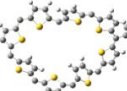
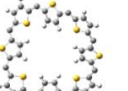
conf 1を基準とした相対ギブズエネルギー (kcal/mol) Ar = C ₆ F ₅ T = 298.15 K				
	conf 1	conf 2	conf 3	conf 4
基底状態の構造				
	(長方形)	(8の字)		(正方形)
基底状態	0	0.58	1.55	2.01
最低励起状態(S ₁)	0	-1.82	4.19	-1.86

図 4 配座探索により得られた構造と相対ギブズエネルギー

・硫黄置換オクタフィリンの物性調査

S8a^[6]と S8b の低温 NMR の結果を比較した。S8a では室温から温度を下げることで直ちにピークのブロード化が観測でき、207 K まで低温にすることで新たに複雑なピークが出現していた。一方で、今回新たに合成した S8b では室温から低温にしてもすぐにはブロード化せず、193 K まで低温にしても複雑なピークは出現しなかった。このことは S8b が低温環境でも NMR の時間スケールよりも早く構造変化が起きていることを示している。この結果の原因として、アリアル置換基のオルト位の立体障害の大きさが考えられ、拡張ポルフィリノイドの熱的な構造変化を抑制するにはオルト位に大きな置換基を有する分子設計が有効であることを示唆している。

また、配座探索により得られた 9 つの構造は双極子モーメントに違いが見られた。そのため、溶媒の極性によって各構造が受ける溶媒和の大きさも変化し、存在比率が変化することが予想される。それを実験的に観測するため S8a について吸収スペクトルの溶媒依存性を調査した。溶媒の極性に依存した明瞭な変化は見られなかったものの、高極性溶媒である DMSO 中では HOMO-LUMO 遷移に由来する吸収帯の強度に変化が見られた。加えて、トルエン中で温度を変えて測定したところ、波形に変化が見られた。これらのことから溶媒の極性や温度により、配座の存在比率が変化することが示唆された。

以上から硫黄置換オクタフィリンは複数の安定配座をもち、励起状態や外部環境に応じてその比率が変化する系であることが明らかとなった。当日は上記に示した硫黄置換オクタフィリンの調査に加え、ポルフィリン-シクロオクタテトラエン(COT)環状化合物についても発表する。

[1] H. Guo et al., *Chem. Commun.* **2019**, 55, 13430. [2] S. Hecht et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 11857. [3] J. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 3318-3322. [4] B. Szyszko et al., *Chem. Rev.* **2017**, 117, 2839. [5] N. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4941. [6] G. Anand et al., *Org. Lett.* **2023**, 25, 6628. [7] B. de Souza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202500393.