

## 分子内にカルボキシキャップを有するドデカフェニルポルフィリン誘導体の合成とカルボキシ基を有する電子ドナー性分子との水素結合超分子の形成

(筑大院数物)○福田明日香・石塚智也・小谷弘明・小島隆彦

Synthesis of a dodecaphenylporphyrin derivative bearing a carboxy-cap and the formation of hydrogen-bonded supramolecules with electron donors having a carboxy group (*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*)○Asuka Fukuda, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima

Diprotonated and saddle-distorted dodecaphenylporphyrin ( $H_4DPP^{2+}$ ) can form hydrogen-bonded 1:2 supramolecules with two carboxylates and can act as an electron acceptor in photoinduced electron transfer (ET) due to positively shifted redox potentials compared with neutral  $H_2DPP$ .<sup>[1]</sup> To construct photofunctional 1:1 hydrogen-bonded supramolecules based on  $H_4DPP^{2+}$ , we have synthesized a  $H_2DPP$  derivative ( $H_37-COO^-$ ), having a substituent with a terminal carboxy group at the *o*-position of one of the *meso*-phenyl groups. The terminal carboxylate group capped one side of  $H_37-COO^-$  by forming intramolecular hydrogen bonding. Therefore,  $H_37-COO^-$  can form a 1:1 hydrogen-bonded supramolecule with an external electron-donor molecule having a carboxy group. The binding constant of  $H_37-COO^-$  with ferrocene carboxylic acid ( $FcCOOH$ ) was determined to be  $(2.9 \pm 0.2) \times 10^4 M^{-1}$  based on the UV-vis titration in  $CH_2Cl_2$ . Herein, we also report the details of intrasupramolecular photoinduced ET in the hydrogen-bonded supramolecules of  $H_37-COO^-$ .

**Keywords:** Porphyrin, Saddle distortion, Hydrogen bonding, Photoinduced electron transfer

サドル型歪みを有するドデカフェニルポルフィリン( $H_2DPP$ )のジプロトン化体( $H_4DPP^{2+}$ )は、2つの各種カルボキシラトイオンと 1:2 の水素結合超分子を形成すると共に、その酸化還元電位が正側にシフトするため、電子アクセプターとして機能することが知られている<sup>[1]</sup>。

本研究では、 $H_4DPP^{2+}$ を電子アクセプターとする新たな光機能性 1:1 超分子を開発するために、 $DPP$  の1つのメソ位フェニル基のオルト位にカルボキシ基末端を有する置換基を導入した  $DPP$  誘導体( $H_37-COO^-$ )を合成した。このカルボキシ基末端が分子内水素結合により  $H_37-COO^-$  の一方の面をキャップし、 $H_37-COO^-$  は、カルボキシ基を有する電子供与体と1:1 超分子を形成した (Figure 1)。その中で、電子ドナーとなるフェロセンカルボン酸<sup>[1]</sup> ( $FcCOOH$ )と形成した水素結合超分子では、UV-vis 滴定によって  $CH_2Cl_2$  中における会合定数が  $(2.9 \pm 0.2) \times 10^4 M^{-1}$  と決定された。また、 $FcCOOH$  と会合した際に、蛍光スペクトル測定において、安息香酸会合体と比べて蛍光強度の 23%の減少が観測された。本発表では、水素結合超分子内光誘起電子移動に関する詳細も合わせて報告する。

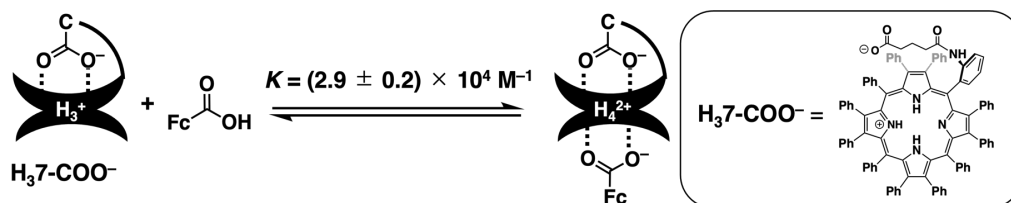


Figure 1. Association equilibrium of  $H_37-COO^-$  with  $FcCOOH$ .

[1] T. Honda *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10155.