

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20108006

研究課題名（和文） 新規共役ポルフィリノイドの開発とその集積化による高次 π 空間の構築

研究課題名（英文）

Novel Porphyrinoids and Construction of π -Space based on their Assemblies

研究代表者

大須賀篤弘 (OSUKA ATSUHIRO)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80127886

研究成果の概要（和文）：様々な縮環ポルフィリンやポルフィリン多量体を開発し、分子形状と二光子吸収断面積の関係を明らかにした。加えて、環拡張ポルフィリン類の巨大な芳香環と芳香族性を利用した新規共役ポルフィリノイドの開発を行った。

研究成果の概要（英文）：We've developed a variety of fused porphyrinoids and porphyrin arrays and revealed their structure-TPA property relationships. In addition, novel conjugated porphyrinoids have been synthesized based on expanded porphyrin frameworks.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2009年度	22,900,000	6,870,000	29,770,000
2010年度	17,700,000	5,310,000	23,010,000
2011年度	18,900,000	5,670,000	24,570,000
2012年度	12,300,000	3,690,000	15,990,000
総計	76,800,000	23,040,000	99,840,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：ポルフィリン・2光子吸収・サブポルフィリン・ポルフィリンテープ

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリンに様々な分子修飾や π 電子共役を施し、電子共役・分子トポロジー・分子サイズなどを多彩に変換できる。単分散有機分子として群を抜く世界最大のメゾメゾ結合ポルフィリン 1024 量体の合成、電子遷移が赤外領域にまで達するポルフィリンテープの合成、環拡張ポルフィリンの合成などの成果は学術的に大きな反響を呼び、既に基礎的な学術書に取り上げられるに至っている。これら共役ポルフィリン系分子は極めて柔軟な電子系を持つため、多量体化や共役 π 電子性ユニットの導入により、より非局在化した電子状態の発現が可能であることを明らかにしてきた。これらの研究を通じて、1)

共役ポルフィリンが極めて大きな2光子吸収断面積を持つことや2) 環拡張ポルフィリンも大きな2光子吸収断面積を持ち、3) 特定の条件で自発的に分子が捻れてメビウス芳香族性を発現することを最近見いだすに至った。非線形光学応答の一つである2光子吸収特性の大きな色素は、3次元高密度記録書き込みや3次元高分解能加工や深部に至るレーザー光化学癌治療などへの広範な利用が考えられており、その新規開発は国際的に非常にホットな研究課題である。

2. 研究の目的

共役ポルフィリンアレーや環拡張ポルフィリンは共役系の拡張に伴いその2光子吸収断面積が格段に増強される特長を示す有望

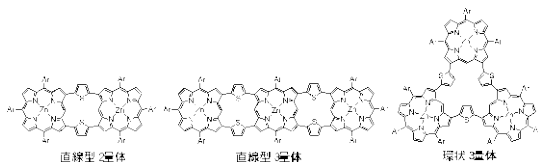
な分子群であるが、 π 電子共役や分子構造と2光子吸収断面積の関係はよく理解されていない。巨大な2光子吸収断面積を持つ共役ポルフィリノイドの合成を目指す。それらの集積化による高次 π 空間の構築や機能性材料への展開の検討も行う。

3. 研究の方法

直線型共役ポルフィリンテープ以外に様々なポルフィリン多量体を設計し、分子形状やアスペクト比と2光子吸収断面積の関係を明らかにする。また、芳香族性を持つ環拡張ポルフィリンは大きな2光子吸収断面積を示す。拡張ポルフィリン類の縮環反応や、より大型の環拡張ポルフィリンのプロトン化などにより、巨大な芳香族性と2光子吸収断面積を実現する。

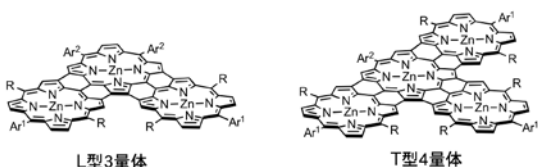
4. 研究成果

チオフェン架橋ポルフィリン多量体をカップリング反応により合成し、その2光子吸収断面積を測定したところ、直線型3量体のほうが環状3量体よりも2倍程度大きな値を示すことがわかった。

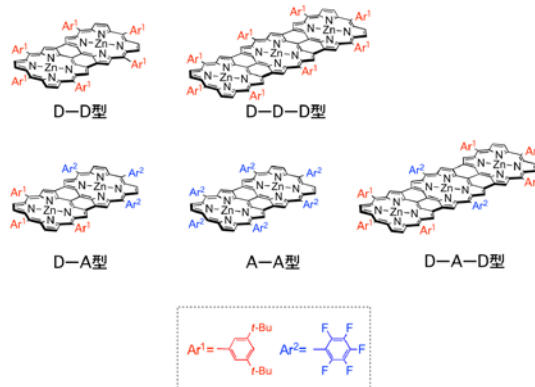


ポルフィリンテープは、 π 共役が拡張した電子系を持ち、しかも直線上分子であるため、非常に大きな2光子吸収断面積を持つと期待できる。L型、T型のポルフィリンテープを合成し、2光子吸収断面積を測定したところ、直線型3量体がL型3量体より2倍程度大きく、直線型4量体もT型4量体よりも5000GM程度大きな値を示すことが明らかになった。

以上の結果から、直線型の分子デザインが2光子吸収断面積の増加に重要であることが実証された。

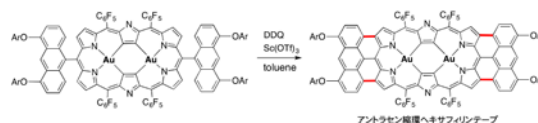


電子不足ポルフィリンを導入したハイブリッドポルフィリンテープを開発し、2光子吸収断面積を測定したところ、二量体では、D-D型、D-A型、A-A型ともに大きな違いは見られなかったものの、3量体ではD-A-D型の値が5000GM程度大きく、4重極型の電子構造がある程度非線形光学特性を高めることを実証した。

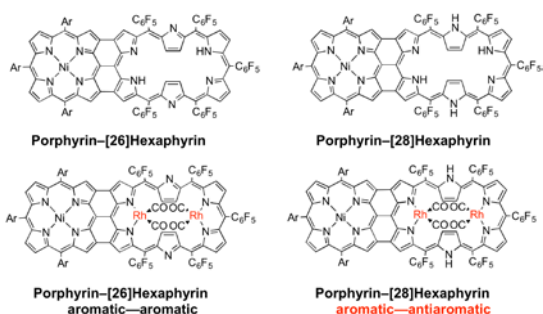


環拡張ポルフィリンの一種である[26]ヘキサフィリンはその大きな π 共役系により強い環電流を持った芳香族分子であり、大きな2光子吸収断面積を持つことが分かっている。そこで、このヘキサフィリンと三重縮環構造を組み合わせた新規縮環ポルフィリノイドを合成した。

かさ高く電子供与性の高いメシチロキシ基を置換したアントラセン置換ヘキサフィリン金二核錯体を縮環することで、アントラセン縮環ヘキサフィリンテープを合成することに成功した。その吸収スペクトルは1467nmにまで長波長シフトしており、その2光子吸収断面積は7600GMという高い値を示した。この値は縮環前の化合物の約3倍の値である。

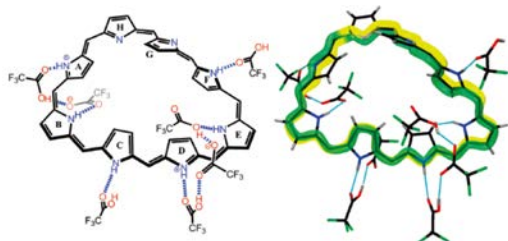


これまで、ヘキサフィリンに対してカップリング反応等で多量化をおこなうことは合成の都合上困難であったが、ポルフィリンを用いて酸縮合反応をおこないヘキサフィリン骨格を構築するという手法で、ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドを合成することに成功した。非線形光学特性については現在検討中であるが、様々な興味深い物性を見出している。例えば、ヘキサフィリンがフリーベース体の場合には、還元によって28 π 系へと変換することにより、弱い反芳香族性を示すことや、ロジウム錯化をおこなうことで、その構造がよりリジッドとなり反芳香族性が強まることが明らかとなった。



更に、ポルフィリン-ヘキサフィリン-ポルフィリン 3 量体の合成にも成功しており、その縮環体は非常に長波長シフトした近赤外吸収を示すことから、新たな光学材料への展開が期待できる。

メビウス芳香族性を示す環拡張ポルフィリン類も大きな 2 光子吸収断面積を示すことがわかっている。36 π オクタフィリンをプロトン化することによってプロトン化体を得られ、その構造は X 線結晶構造解析からメビウス型を有することがわかった。この化合物は強いメビウス芳香族性のために 5100GM もの大きな 2 光子吸収断面積を示した。この値はプロトン化前に比べて約 6 倍の大きさである。



他にも、ボウル型構造を有する曲面 π 共役系分子サブポルフィリンの化学も精力的に展開し、多様な新規ポルフィリノイドを開発した。サブポルフィリン-フラレン複合体の電荷輸送特性や、メビウス芳香族分子の詳細な光物性測定などの共同研究も活発に行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 161 件)

1. A Möbius Antiaromatic Complex as a Kinetically Controlled Product in Phosphorus Insertion to a [32]Heptaphyrin, Higashino, T.; Lee, B. S.; Lim, J. M.; Kim, D.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, 2012, 51, 13105-13108. DOI: 10.1002/anie.201208147
2. Effective meso Fabrications of

Subporphyrins, Kitano, M.; Hayashi, S.; Tanaka, T.; Yorimitsu, H.; Aratani, N.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2012, 51, 5593-5597. DOI: 10.1002/anie.201201853

3. Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes, Naoda, K.; Mori, H.; Aratani, N.; Lee, B. S.; Kim, D.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2012, 51, 9856-9859. DOI: 10.1002/anie.201204446
4. Planar Subporphyrin Borene Cations, Tsurumaki, E.; Hayashi, S.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 査読有, 133, 11956-11959. DOI: 10.1021/ja2056566
5. Synthesis and Properties of Boron(III)-Coordinated Subbacteriochlorins, Hayashi, S.; Tsurumaki, E.; Inokuma, Y.; Kim, P.; Sung, Y. M.; Kim, D.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2011, 133, 4254-4256. DOI: 10.1021/ja200669a
6. Palladium-Catalyzed β -Selective Direct Arylation of Porphyrins, Kawamata, Y.; Tokuji, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 2011, 50, 8867-8870. DOI: 10.1002/anie.201102318
7. Neutral Radical and Singlet Biradical Forms of Meso-Free, -Keto, and -Diketo Hexaphyrins(1.1.1.1.1): Effects on Aromaticity and Photophysical Properties, Ishida, M.; Shin, J.-Y.; Lim, J. M.; Lee, B. S.; Yoon, M.-C.; Koide, T.; Sessler, J.; Osuka, A.; Kim, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2011, 133, 15533-15544. DOI: 10.1021/ja204626t
8. Porphyrin-hexaphyrin hybrid tapes, Tanaka, T.; Aratani, N.; Lim, J. M.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A., *Chem. Sci.*, 査読有, 2011, 2, 1414-1418. DOI:10.1039/C1SC00228G
9. A Porphyrin Nanobarrel That Encapsulates C60, Song, J.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2010, 132, 16356-16357. DOI: 10.1021/ja107814s
10. A Stable Organic Radical Delocalized on Highly Twisted π System Formed Upon Palladium Metalation of A Möbius Aromatic Hexaphyrin, Rath, H.; Tokuji, S.; Aratani, N.; Furukawa,

- K.; Lim, J. M.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2010, 49, 1489–1491. DOI: 10.1002/anie.200906017
11. A Stable Non-Kekul Singlet Biradicaloid from meso-Free 5,10,20,25-Tetrakis(Pentafluorophenyl)-Substituted [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1), Koide, T.; Furukawa, K.; Shinokubo, H.; Shin, J.-Y.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2010, 132, 7246–7247. DOI: 10.1021/ja101040s
 12. Moebius Antiaromatic Bisphosphorus Complexes of [30]Hexaphyrins, Higashino, T.; Lim, J. M.; Miura, T.; Saito, S.; Shin, J.-Y.; Kim, D.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2010, 49, 4950–4954. DOI: 10.1002/anie.201001765
 13. Metal Complexes of Chiral Moebius Aromatic [28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1): Enantiomeric Separation, Absolute Stereochemistry, and Asymmetric Synthesis, Tanaka, T.; Sugita, T.; Tokuji, S.; Saito, S.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2010, 6619–6621. DOI: 10.1002/anie.201002282
 14. Fully π -Conjugated Helices from Oxidative Cleavage of meso-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins, Saito, S.; Furukawa, K.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2010, 132, 2128–2129. DOI: 10.1021/ja909929s
 15. T-shaped Three-Coordinate Copper(II) Heptaphyrin Complexes, Saito, S.; Furukawa, K.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 査読有, 48, 8086–8089. DOI: 10.1002/anie.200902901
 16. 2,5-Thionylene-Bridged Triangular and Linear Porphyrin Trimers, Song, J.; Jang, S. Y.; Yamaguchi, S.; Sankar, J.; Hiroto, S.; Aratani, N.; Shin, J.-Y.; Easwaramoorthi, S.; Kim, K. S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2008, 47, 6004–6007. DOI: 10.1002/anie.200802026
 17. Protonation-Triggered Conformational Changes to Moebius Aromatic [32]Heptaphyrins(1.1.1.1.1.1.1), Saito, S.; Shin, J.-Y.; Lim, J. M.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2008, 47, 9657–9660. DOI: 10.1002/anie.200804457
 18. Two-Dimensionally Extended Porphyrin Tapes: Synthesis and Shape-Dependent Two-Photon Absorption Properties, Nakamura, Y.; Jang, S. Y.; Tanaka, T.; Aratani, N.; Lim, J. M.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A., *Chem. Eur. J.*, 査読有, 2008, 14, 8279–8289. DOI: 10.1002/chem.200800776
- [学会発表] (計 268 件)
1. Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka “Catalytic Selective Direct Arylation of Porphyrin Periphery” 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines 韓国 済州島 2012年7月1–6日
 2. 米田友貴・斎藤尚平・依光英樹・大須賀篤弘「パラジウム(II)錯化によるヘプタフィリンの N-混乱ポルフィリン骨格を有する錯体への転位反応」第22回基礎有機化学討論会 つくば国際会議場 2011年9月21–23日
 3. Atsuhiko Osuka “Möbius Aromaticity in Expanded Porphyrins” Pacificchem 2010 Honolulu, Hawaii 2010年12月15–20日
 4. Atsuhiko Osuka “Porphyrinoids with Large Two-Photon Absorption Cross-Section” International Symposium on Supramolecular Chemistry Kangwon, Korea 2010年10月6日
 5. Atsuhiko Osuka “Exploration of Novel Porphyrinoids with Large Two-Photon Absorption Cross Sections” Organic Materials Chemistry and Molecular Design and Synthesis Meeting Wasignton, USA 2010年9月21日
 6. 大須賀篤弘「新しいポルフィリノイドの化学をめざして」第21回基礎有機化学討論会 名古屋大学 2010年9月9–11日
 7. Atsuhiko Osuka “Synthesis of Novel Subporphyrins and Related Molecules” Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6) New Mexico, USA 2010年7月4–9日

[その他]
ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/shuyu>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大須賀 篤弘 (OSUKA ATSUHIRO)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：80127886