

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03910

研究課題名(和文) 開殻ポルフィリン化学の新展開

研究課題名(英文) Exploration of New Chemistry of Open Shell Porphyrins

研究代表者

大須賀 篤弘 (Osuka, Atsuhiko)

立命館大学・総合科学技術研究機構・客員教授

研究者番号：80127886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,000,000円

研究成果の概要(和文)：ポルフィリンを基盤とした安定オキシラジカル、アミニルラジカル、炭素ラジカルを合成・単離し、それらの多量体やジラジカル分子の合成と物性解明を行った。また、それらの分子において配位誘起スピン状態スイッチングや動的共有結合といった興味深い機能の導入に成功した。さらに、ポルフィリンのラジカル安定化能力を用いて、極めて反応性の高いカルベンやナイトレン、ナイトレニウムイオンといった化学種の単離にも挑戦した。スピン非局在化による安定化の概念を拡張し、環縮小ポルフィリンであるコロールや含窒素多環芳香族炭化水素であるテトラアザ[8]サーキュレンにおいても安定ラジカルの同定を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラジカルは優れた磁気物性、光学特性、酸化還元特性を示し、機能性分子として有望な化学種とされてきたが、その高い反応性ゆえに安定な形で単離することがしばしば困難であった。機能性色素であるポルフィリンを用いてラジカルを安定化させることで、大気中でも取り扱いが可能な種々のラジカル分子の開拓が可能になり、新たな機能性分子の設計と合成が可能になった意義は大きい。また、ポルフィリンのラジカル安定化能力を用いて、カルベンやナイトレン、ナイトレニウムイオンといった学術的に興味深い不安定化学種の単離にも挑戦することができ、この化学の重要性が増した。

研究成果の概要(英文)：Stable porphyrin-based oxyradical, aminylradical, carbon-radical, and their diradicals have been explored and their structures and magnetic properties have been revealed. Further, unique functionalities such as coordination-induced-spin-state-switching and dynamic-covalent-chemistry have been achieved based on the stable porphyrin radicals. This strategy has also been applied to the synthesis and isolation of very reactive radical species such as carbene, nitrene, and nitrenium ion. Stable radicals based on ring-contracted porphyrinoid and nitrogen-incorporated polycyclic aromatic hydrocarbon have also been explored.

研究分野：有機化学

キーワード：ラジカル ポルフィリン 動的共有結合 ジラジカル 電子スピン共鳴 配位誘起スピン状態スイッチング

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

有機ラジカルは、その開殻電子構造に由来する優れた酸化還元特性やスピンの由来する磁気特性、励起二重項からの発光などの魅力的な物性を有しており、次世代の機能性材料として期待されている。しかしながら有機ラジカルは一般に高い反応性を示し、その取り扱いが困難であるため、化合物の安定な単離・貯蔵を担保しつつ、新規な物性を開拓する必要があった。そこで我々は、ポルフィリンが優れたラジカル安定化能を有し、ポルフィリンメゾオキシラジカルやメゾアミノラジカルが空気下溶液中でも非常に安定であることを利用し、それらを基本骨格とした新規機能性開殻ポルフィリンの化学を探求することとした。

また、スピン密度の非局在化による開殻系化合物の安定化の概念を、純粋なポルフィリン骨格のみならず、環縮小・環拡張ポルフィリン類縁体や、ピロール骨格を有する縮合多環型 $\pi$ 共役系化合物にも広く展開し、それぞれに特有の機能の開拓も狙った。

### 2. 研究の目的

有機 $\pi$ ラジカルの特徴の一つとして、結合や空間を介した大きな交換相互作用を示すことが挙げられる。これまでの有機ラジカル研究を牽引してきたニトロキシドのような局在型ラジカルとは異なり、ポルフィリンラジカルが広い $\pi$ 共役系にスピンの非局在化している有機 $\pi$ ラジカルであることに注目し、これらのスピン間相互作用の精密制御を共有結合のみならず $\pi$ - $\pi$ スタッキングや金属配位といった超分子的な会合によって実現し、その特性を評価する。この点で、環拡張ポルフィリンを含むポルフィリノイドは分子デザインにより平面からねじれたメビウストポロジーを有する系まで三次元的に様々な構造を設計できるため、多様なスピン間相互作用発現のための非常によいプラットフォームである。この研究ではポルフィリンに限らず他の新規 $\pi$ 共役化合物にも概念を拡張し、分子固有の磁氣的相互作用を明らかにする。

更に、ポルフィリンの高い光捕集能力や金属との錯形成能力と組み合わせることでスピン状態の光スイッチングや磁性金属の持つ磁気異方性を取り入れた超分子磁石といった、これまでの有機ラジカルでは成し得なかった多彩な機能実現を試みる。

学術的に重要なターゲットとして、ナイトレンやナイトレニウムカチオンなど新たな不安定化学種の安定化も検討する。これまで不安定化学種の安定化には嵩高い置換基や含窒素複素環カルベンが用いられてきたが、ポルフィリンのような機能性分子を安定化置換基として直接利用した例はなかった。ナイトレンやナイトレニウムカチオンは通常は反応性の高い反応中間体であり、単離できるほどの安定な例は非常に少ない。その安定化にポルフィリンを利用できる可能性が高い。更にポルフィリンの特徴である高い光捕集能力や酸化還元特性、金属との錯形成能力と組み合わせることで単なる安定化にとどまらず、新しい機能性材料の開発をめざす。

### 3. 研究の方法

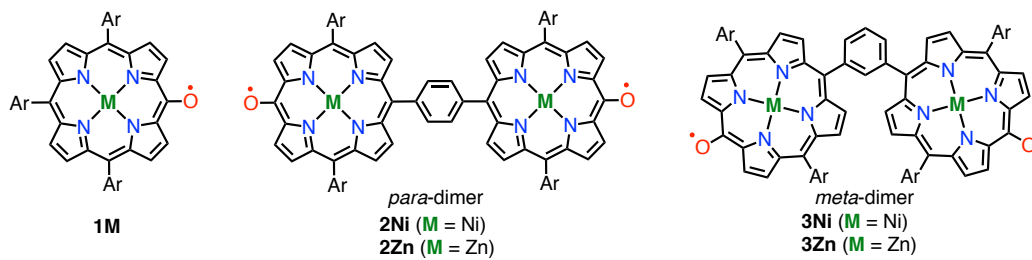
我々が蓄積してきた合成および解析技術を用いて、ポルフィリン骨格を基盤とした分子合成を実施した。具体的には、(1)ポルフィリンメゾオキシラジカル体の多量化によるポリラジカル合成、(2)アミノオリゴラジカル合成および配位誘起スピン状態スイッチングの実現、(3)ジシアノメチルラジカルポルフィリンへの修飾、を検討した。さらに、(4)ナイトレンやナイトレニウムカチオンといった学術的に興味深い不安定化学種にも挑戦した。これらと平行して、

(5)環縮小ポルフィリンであるコロールを用いた開殻種の化学、(6)含窒素縮合多環化合物であるテトラアザ[8]サーキュレンの安定ラジカルカチオンの単離、についても研究した。

#### 4. 研究成果

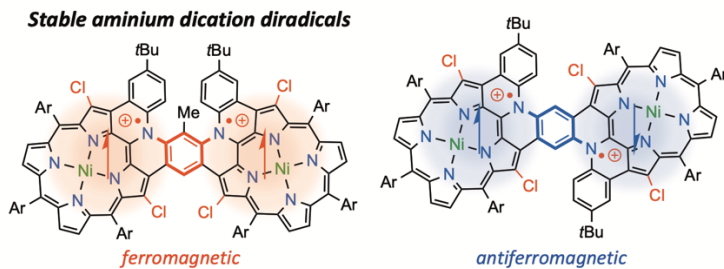
##### (1)ポルフィリンメゾオキシラジカルの多量化

パラフェニレンおよびメタフェニレンで架橋されたポルフィリンメゾオキシラジカルの二量体 **2M** および **3M** を合成し、それらの磁気物性を測定した。いずれの場合にも、フェニレンスペーサーとポルフィリンの二面角が大きく相互作用が弱まったために、モノマー**1M**の物性に近いものとなった。亜鉛錯体 **2Zn** および **3Zn** において、固体中で酸素と亜鉛が配位した一次元鎖を形成することがわかった。

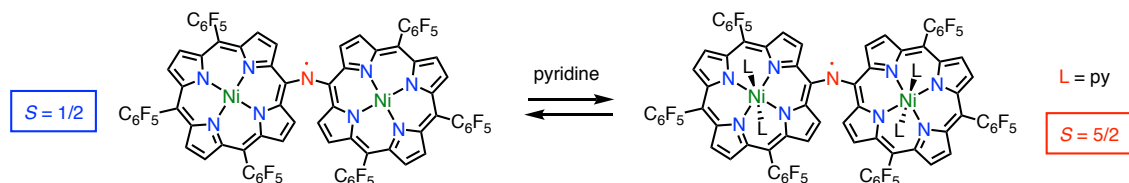


##### (2)アミノオリゴラジカルの合成および配位誘起スピン状態スイッチングの実現

ジフェニルアミン縮環ポルフィリンにおいては一電子酸化により発生したラジカルカチオン種が隣接するポルフィリンによって安定化され、非常に安定な化学種として単離可能であることがわかってきた。このジフェニルアミン縮環ポルフィリンを二量化させた化合物を設計・合成し、酸化によって生成したジラジカルジカチオン種のスピン状態について考察を行ったところ、メタフェニレン架橋型において強磁性相互作用が見られ、パラフェニレン架橋型では反強磁性相互作用が確認された。



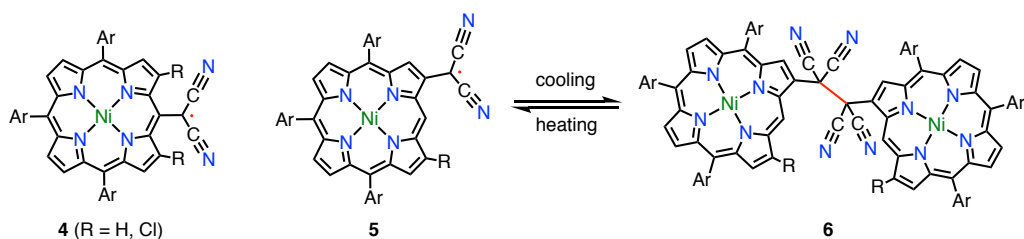
電子求引性のペンタフルオロフェニル基を有するジポルフィリルアミノラジカル種を合成し、ピリジンpyridineの添加によってニッケルの配位形式に対応した高スピン種が生成し、配位誘起スピン状態スイッチングを実現した。ポルフィリンに非局在化したπラジカルが  $S = 1$  のニッケル種と強磁性的に相互作用するため、全体として  $S = 5/2$  の高スピン種が得られた。



##### (3)ジシアノメチルラジカルのポルフィリンへの修飾

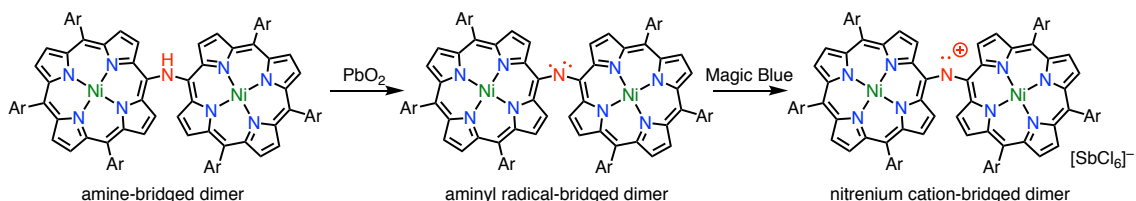
安定炭素ラジカルとして用いられるジシアノメチル基をポルフィリン周辺部に修飾することで

ラジカルのさらなる安定化を試みた。実際、メゾに修飾した化合物 **4** は安定な炭素ラジカルとして単離可能であった。一方、ベータ位に修飾した化合物 **5** は動的共有結合を示し、結晶構造中では二量化した閉殻系化合物 **6** が得られた。これらは溶液中では熱平衡状態にあることがわかった。ベータ位に二重に修飾した化合物からは、クロリン型ダイマーが得られ、中心金属に応じてダイマーの構造が変化した。



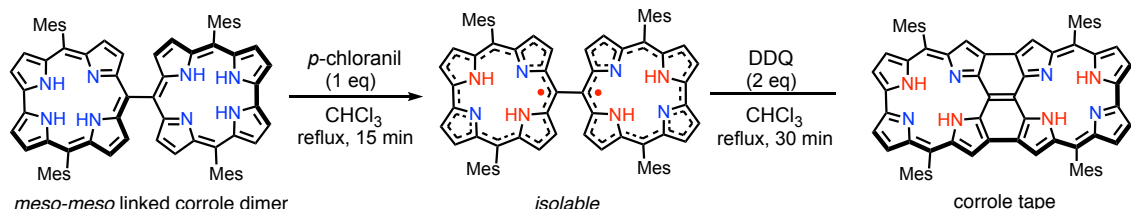
#### (4) ナイトレンやナイトレニウムカチオンの合成・単離の検討

アミン架橋したポルフィリン二量体を合成し、二酸化鉛を用いた酸化により中性のアミニルラジカルを得た。さらにマジックブルーを用いた酸化により、カルベンと等電子構造であるナイトレニウムイオン種を安定に単離することに成功した。この化学種は隣接する窒素原子による安定化を受けないナイトレニウムイオン種としては初の例であり、その構造的・電子的性質を明らかにした。同様の方法を用いてメゾアミノポルフィリンからナイトレンを発生させたが、非常に高い反応性のために二量化や周辺置換基への挿入反応が進行し、単離には至らなかった。



#### (5) コロールを用いた開殻種の化学

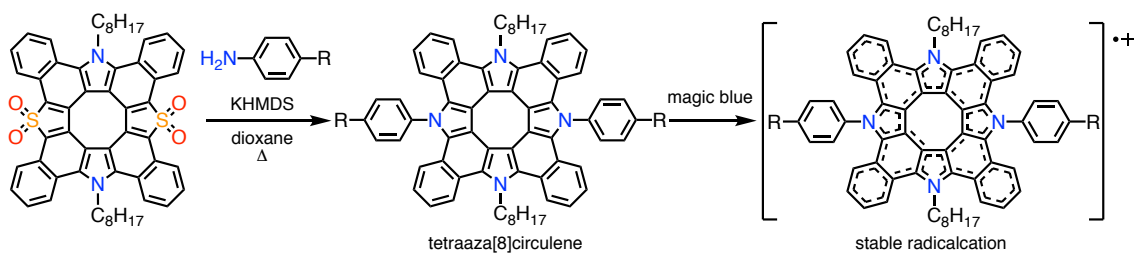
コロールは中心に NH サイトを3つ有する環縮小ポルフィリノイドである。メゾメゾ結合コロール二量体の酸化反応により、コロールが三重に縮合したコロールテープ分子が得られることがわかっていたが、今回メゾメゾ結合二量体に対してクロラニルを用いて穏やかに酸化することで、ジラジカル中間体を単離することに成功した。理論計算および磁化率測定の結果から、この化合物は一重項ジラジカルであり、2つのラジカルが分子内反強磁性的相互作用により安定化されていることがわかった。この化合物の存在は、コロールの酸化的縮環反応において、ジラジカル中間体を経由して反応が進行していることを示しており、これまでの  $\pi$  共役化合物の酸化的二量化反応の機構とは異なるメカニズムであることが明らかになった。



#### (6) テトラアザ[8]サーキュレンの安定ラジカルカチオンの単離

含窒素多環芳香族炭化水素の1つであるテトラアザ[8]サーキュレンは、可視光励起により鮮やかな青色発光を示す機能性分子であり、外周部 NH サイトの修飾によりその溶解性や光学物性を調整可能であることがわかっていた。今回、新たな合成法を開発し、外周部 N サイトがアリ

ール化された類縁体を合成することに成功した。興味深いことに、この化合物は容易に一電子酸化が進行し、安定なラジカルカチオン種を与え、ラジカルカチオンは 2000 nm に及ぶ近赤外光吸収帯を示した。



以上のように、ポルフィリンの優れたラジカル安定化能力により、隣接位に発生したオキシラジカル、アミニルラジカル、ナイトレニウムカチオン、炭素ラジカルなどの様々な開殻系化合物の大気中での単離と物性解明に成功した。また、ポルフィリンの構造的特徴を生かして、配位誘起スピン状態スイッチングや動的共有結合を実現し、機能性分子としての裾野を拡張した。スピン密度の非局在化によるラジカルの安定化は、ポルフィリンに限らず、環縮小ポルフィリンや含窒素多環芳香族炭化水素にも展開され、独自の展開を見せている。今後、ナイトレンやカルベンなどの学術的に興味深い化学種的设计にポルフィリンが用いられることや、開発した機能性分子群の材料応用への展開に期待したい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計31件（うち査読付論文 31件 / うち国際共著 10件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Y. Rao, W. Zhou, L. Xu, M. Zhou, B. Yin, T. Tanaka, A. Osuka, J. Song	4. 巻 141
2. 論文標題 Singly and Doubly Neo-confused Smaragdyrins	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 18836-18844
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b10270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Yamamoto, K. Kato, D. Shimizu, T. Tanaka, A. Osuka	4. 巻 14
2. 論文標題 Phenylene bridged Porphyrin meso Oxy Radical Dimers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 4031-4034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 C. Schierl, W. Alex, L. M. Mateo, B. Ballesteros, D. Shimizu, A. Osuka, T. Torres, D. M. Guldi, G. Bottari	4. 巻 58
2. 論文標題 Quadrupolar Cyclopenta[hi]aceanthrylene based Electron Donor Acceptor Donor Conjugates: Charge Transfer versus Charge Separation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 14644-14652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201906206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 M. Umetani, J. Kim, T. Tanaka, D. Kim, A. Osuka	4. 巻 55
2. 論文標題 5,20-Diheterohexaphyrins: metal-template-free synthesis and aromaticity switching	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 10547-10550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC05580K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Bekki, S. Kang, D. Kim, A. Osuka	4. 巻 14
2. 論文標題 Acetylene and trans-Ethylene Bridged BIII-Subporphyrin Dimers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 2230-2234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900547	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 B. Adinarayana, D. Shimizu, K. Furukawa, A. Osuka	4. 巻 10
2. 論文標題 Stable Radical versus Reversible $\pi$ -Bond Formation of (Porphyrinyl)dicyanomethyl Radicals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 6007-6012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC01631G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kato and A. Osuka	4. 巻 58
2. 論文標題 meta-and para-Phenylenediamine-fused Porphyrin Dimers: Synthesis and Magnetic Interactions in Their Dication Diradicals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 8546-8590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201901939	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 L. Wu, F. Li, Y. Rao, B. Wen, L. Xu, M. Zhou, T. Tanaka, A. Osuka, J. Song	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis, Structures, and Near IR Absorption of Heterole $\pi$ -fused Earring Porphyrins	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 8124-8128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201903446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 A. Nakai, S.-i. Ishida, T. Soya, and A. Osuka	4. 巻 58
2. 論文標題 pai-Ruthenium Complexes of Hexaphyrins(1.1.1.1.1): A Triple Decker Complex Bearing Two Ruthenoarene Units	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 8197-8200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201903212	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 G. Lavarda, D. Shimizu, T. Torres, A. Osuka	4. 巻 59
2. 論文標題 meso-(2-Pyridyl)-boron(III)-subporphyrin: Perimeter Iridium(III) Coordination	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 3127-3130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201914853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 B. Adinarayana, K. Kato, D. Shimizu, T. Tanaka, K. Furukawa, A. Osuka	4. 巻 59
2. 論文標題 Cyclophane type Chlorin Dimers from Dynamic Covalent Chemistry of 2,18 Porphyrinyl Dicyanomethyl Diradicals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 4320-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201914480	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Umetani, G. Kim, T. Tanaka, D. Kim, A. Osuka	4. 巻 85
2. 論文標題 Rational Synthesis of 5,10-Diazaporphyrins via Nucleophilic Substitution Reactions of , ' - Dibromotripyrrin and Dihydrogenation to Give 5,10-Diazachlorins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 3849-3857
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b03467	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する



1. 著者名 K. Kato, A. Osuka	4. 巻 49
2. 論文標題 Helically Twisted Benzene-1,3,5-triamine-fused Porphyrin Dimers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 517-520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Ooi, B. Adinarayana, D. Shimizu, T. Tanaka, A. Osuka	4. 巻 59
2. 論文標題 Stable meso-meso Linked 2NH-Corrole Radical Dimers as a Key Intermediate to Corrole Tape	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 9423-9427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202002976	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Ooi, D. Shimizu, K. Furukawa, T. Tanaka, and A. Osuka	4. 巻 57
2. 論文標題 Stable Face to Face Singlet Diradicaloids: Triply Linked Corrole Dimer Gallium(III) Complexes with Two $\mu$ Hydroxo Bridges	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 14916-14920
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201810200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kato, K. Furukawa, and A. Osuka	4. 巻 57
2. 論文標題 A Stable Trimethylenemethane Triplet Diradical Based on a Trimeric Porphyrin Fused $\pi$ -System	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 9491-9494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201804644	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. Shimizu, K. Fujimoto, and A. Osuka	4. 巻 57
2. 論文標題 Stable Diporphyrinyl-Aminyl Radical and Nitrenium Ion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 9434-9438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201805385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Fujimoto, D. Shimizu, and A. Osuka	4. 巻 25
2. 論文標題 Porphyrin-Stabilized Nitrenium Dication	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 521-525
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805491	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 B. Adinarayana, D. Shimizu, and A. Osuka	4. 巻 25
2. 論文標題 Stable (BIII-Subporphyrin-5-yl)dicyanomethyl Radicals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 1706-1710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Fujimoto, D. Shimizu, T. Mori, Y. Li, M. Zhou, J. Song, and A. Osuka	4. 巻 25
2. 論文標題 Selective Formation of Helical Tetrapyrin-fused Porphyrins by Oxidation of -to- Linked meso-Aminoporphyrin Dimers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 1711-1715
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 D. Shimizu, Y. Ide, T. Ikeue, and A. Osuka	4. 巻 58
2. 論文標題 Aminyl Radical Bridged Ni(II)-Porphyrin Dimer: Coordination-Induced Spin-State Switching between Doublet and Sextet States	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 5023-5027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201900792	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Ooi, T. Tanaka, T. Ikeue, K. Yamasumi, K. Ueta, D. Shimizu, M. Ishida, H. Furuta, and A. Osuka	4. 巻 14
2. 論文標題 Bis-copper(II) Complex of Triply-linked Corrole Dimer and Its Dication	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 1771-1776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801467	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Nakai, T. Yoneda, S.-i. Ishida, K. Kato, and A. Osuka	4. 巻 14
2. 論文標題 Aromatic and Antiaromatic Cyclophane-type Hexaphyrin Dimers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 256-260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801751	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kato, A. Osuka	4. 巻 49
2. 論文標題 Helically Twisted Benzene-1,3,5-triamine-fused Porphyrin Dimers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 517-520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Nakai, T. Tanaka, A. Osuka	4. 巻 25
2. 論文標題 Oxidation-Induced Detachment of Ruthenoarene Unit and Oxygen Insertion in Bis-Pd(II) Hexaphyrin pai-Ruthenium Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 2753-2763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25122753	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsuo, T. Tanaka, A. Osuka	4. 巻 49
2. 論文標題 Diazadimethano[8]circulene: Synthesis, Structure, Properties, and Isolation of Stable Radical Cation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Lett	6. 最初と最後の頁 959-962
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200336	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsuo, T. Tanaka, A. Osuka	4. 巻 26
2. 論文標題 Highly Stable Radical Cations of N,N-Diarylated Tetrabenzotetraaza[8]circulene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 8144-8152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202001934	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kato, A. Osuka	4. 巻 26
2. 論文標題 Propeller-shaped Semi-fused Porphyrin Trimers: Molecular-symmetry- dependent Chiroptical Response	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 10217-10221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 L. Liu, Z. Hu, F. Zhang, Y. Liu, L. Xu, M. Zhou, T. Tanaka, A. Osuka, J. Song	4. 巻 11
2. 論文標題 Benzene- and pyridine-incorporated octaphyrins with different coordination modes toward two PdII centers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nat. Commun.	6. 最初と最後の頁 6206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-20072-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 A. Nakai, T. Yoneda, T. Tanaka, A. Osuka	4. 巻 57
2. 論文標題 Pd(II) insertion-triggered meso-carbon extrusion of N-fused pentaphyrin to form N-fused sapphyrin Pd(II) complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 3034-3037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC00518A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Wang, P. Liu, F. Zhang, L. Xu, M. Zhou, A. Nakai, K. Kato, K. Furukawa, T. Tanaka, A. Osuka, J. Song	4. 巻 60
2. 論文標題 A Robust Porphyrin-Stabilized Triplet Carbon Diradical	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 7002-7006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202015356	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計51件(うち招待講演 11件/うち国際学会 26件)

1. 発表者名 Akito Nakai, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Metalation-induced formation of novel fused porphyrinoid dimers from tetrabromo-[36]octaphyrin via transannular bond formation
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 Koki Kise, Shota Ooi, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
2 . 発表標題 Synthesis of Novel Peripherally Fused Corannulenes via Quintuple Amination Reactions and Their Structural and Electronic Perturbations
3 . 学会等名 日本化学会第101春季年会
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 Akito Nakai, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
2 . 発表標題 Metalation-induced formation of novel fused porphyrinoid dimers from tetrabromo-[36]octaphyrin via transannular bond formation
3 . 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Koki Kise, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
2 . 発表標題 Aza-crown-ether-incorporated subporphyrins with unique affinities to metal ions
3 . 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Atsuhiko Osuka
2 . 発表標題 Stable Porphyrin Radicals
3 . 学会等名 ISNA18 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Osuka Atsuhiko
2. 発表標題 Stable Porphyrin Radicals
3. 学会等名 Jean-Pierre Sauvage 75th (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Osuka Atsuhiko
2. 発表標題 Fusion Chemistry of Porphyrinoids
3. 学会等名 ACPP-1 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Stable Porphyrin Radicals
3. 学会等名 18th ACC (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大須賀篤弘
2. 発表標題 超ポルフィリンの化学
3. 学会等名 有機合成新春講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Osuka Atsuhiko
2. 発表標題 Stable Porphyrin Radicals
3. 学会等名 The Israel-Japan Conference 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenichi Kato, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 meta- and para-Phenylenediamine-fused Porphyrin Dimers: Synthesis and Magnetic Interactions in Their Dication Diradicals
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masataka Umetani, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Synthesis of 5,10-diazaporphyrins via nucleophilic substitution reactions
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koki Kise, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Synthesis and properties of fused subporphyrins with -nitrogen atoms
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Kento Ueta, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 meso-Oxoisocorroles: An Antiaromatic Porphyrinoid
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akito Nakai, Shin-ichiro Ishida, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Syntheses and Properties of Novel Sandwich Complexes Using Gold(III) Hexaphyrin as a Ligand
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Matsuo, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Novel Hetero[8]circulenes
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Bellamkonda Adinarayana, Daiki Shimizu, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Stable (BIII-Subporphyrin-5-yl)dicyanomethyl Radicals
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅谷将隆・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 求核置換反応を用いた5,10-ジアザポルフィリンの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤研一・大須賀篤弘
2. 発表標題 ジアリールアミン縮環ポルフィリン二量体の合成と物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黄瀬光稀・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾ位とベータ位の修飾に基づくドナー・アクセプター型サブポルフィリンの合成と物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸次洋佑・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾ位に電子供与性の置換基を持つサブポルフィリン
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾悠佑・黄瀬光稀・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 酸化的縮環反応によるヘテロ[8]サーキュレンの合成とN上修飾
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kento Ueta・Takayuki Tanaka・Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 meso-Oxoisocorrole Metal Complexes and their Antiaromaticity
3. 学会等名 錯体化学会第69討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中井彬人・石田真一郎・大須賀篤弘
2. 発表標題 ヘキサフィリンpailルテニウム錯体の合成と物性
3. 学会等名 錯体化学会第69討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水藤泰介・井澤主水・清水大貴・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 8の字型オクタフィリンGe二核錯体の合成とそのキラリティ
3. 学会等名 錯体化学会第69討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黄瀬光稀・大須賀篤弘
2. 発表標題 イミン形成反応を利用したb位pai拡張サブポルフィリンの合成と物性
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾悠佑・黄瀬光稀・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 ピロールとチオフェンから成る環状混成体の酸化的縮環反応
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayuki Tanaka, Fengkun Chen, Yusuke Matsuo, Koki Kise, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Aza[8]circulenes: novel fluorescent hetero-PAHs
3. 学会等名 ISNA-18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Porphyrinoid Fusion Chemistry
3. 学会等名 Conference on new advances in the chemistry of porphyrinoids (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Stable Porphyrin Radicals
3. 学会等名 ICPP10 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Tanaka, Kento Ueta, Shota Ooi, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 u-Oxo-Bridged Dimers of Metalloporphyrins
3. 学会等名 ICPP10 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norihiro Fukui, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 1,2-Phenylene-Inserted porphyrin Arch-Tape Dimers
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daiki Shimizu, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 A Benzene-1,3,5-triaminyl Radical Fused with Zn(II)-Porphyrins; Remarkable Stability and High Spin Quartet Ground State
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenichi Kato, Ko Fukuzawa, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Stable Trimethylenemethane Diradical Embedded in Porphyrin-Based Fused p-Framework
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masataka Umetani, Takayuki Tanaka, AtsuhikoOsuka
2. 発表標題 Synthesis of Novel Heteroporphyrinoids Using Dibromotripyrrin as a Precursor
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kento Ueta, Masaya Fukuda, Gakhyun Kim, Soji Shimizu, Takayuki Tanaka, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 meso-Aryl Corrole Silicon( )Complexes
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koki Kise, AtsuhikoOsuka
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Diarylamine-Fused Subporphyrins
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Yamamoto, Daiki Shimizu, Ko Furukawa, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Phenylene-Bridged Porphyrin meso-Oxy Radical Oligomers
3. 学会等名 ICPP10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大須賀篤弘
2. 発表標題 Fusion Chemistry of Porphyrinoids
3. 学会等名 有機合成化学協会中国四国支部パネル討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takanori Soya, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Quadruply Twisted Huckel Aromatic Molecules
3. 学会等名 CUR0-Pi
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水大貴・大須賀篤弘
2. 発表標題 ポルフィリンによって安定化されたアミニルラジカルの合成と物性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大井翔太・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾ-メゾ結合コロール二量体の酸化反応機構
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅谷将隆・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 ジプロモトリピリンを前駆体に用いた新しいヘテロポルフィリノイド合成
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤研一・古川貢・大須賀篤弘
2. 発表標題 ポルフィリンを基盤とした縮環電子系によるトリメチレンメタン三重項ジラジカル的大幅な安定化とその物性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 植田賢人・田中隆行・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾ-ニトロコロールの合成と物性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 黄瀬光稀・吉田康太・小谷亮太・清水大貴・大須賀篤弘
2. 発表標題 二か所および三か所のメゾ位が無置換のサブポルフィリンの合成と物性解明
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中井彬人・井澤主水・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾ-メゾ直結ヘキサフィリン二量体の合成
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 戸次洋佑・清水大貴・藤本圭佑・大須賀篤弘
2. 発表標題 メゾリチオ化を鍵とした新規メゾ位修飾サブポルフィリンの合成と物性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 Stable Porphyrin Radicals
3. 学会等名 10th Singapore International Chemistry Conference (SICC10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daiki Shimizu, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 A Benzene-1,3,5-TriaminyI Radical Fused with Zn(II)-Porphyrins: Remarkable Stability and High Spin Quartet Ground State
3. 学会等名 10th Singapore International Chemistry Conference (SICC10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenichi Kato, Ko Furukawa, Atsuhiko Osuka
2. 発表標題 A Stable Trimethylenemethane Triplet Diradical Based on a Trimeric Porphyrin Fused -System
3. 学会等名 10th Singapore International Chemistry Conference (SICC10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田中 隆行 (Tanaka Takayuki) (20705446)	京都大学・理学研究科・助教  (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------