

## 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：基盤研究(A)

研究期間：2010～2012

課題番号：22245006

研究課題名（和文） メビウス芳香族性の研究-分子開拓と機能化

研究課題名（英文） Development and functionalization of Möbius aromaticity

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）：メビウス芳香族性分子の化学のさらなる深化を目指して、1) メビウス反芳香族性分子の合成、2) 新たなメビウス芳香族分子の合成法の開拓、3) メビウス芳香族分子の化学修飾、をおこなった。環拡張ポルフィリン類の典型元素錯体、金属錯体、安定な反芳香族性分子についても新たな合成法を見出した。

研究成果の概要（英文）：In order to reveal fundamental insights about Möbius aromatic molecules, we've achieved 1) the syntheses of Möbius antiaromatic molecules 2) developments of new synthetic methods, and 3) peripheral functionalizations of Möbius molecules. In addition, we have developed typical element complexes, novel metal complexes, and stable antiaromatic molecules with intriguing physical properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2011年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2012年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
総計	35,200,000	10,560,000	45,760,000

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・環拡張ポルフィリン・メビウス芳香族性・メビウス反芳香族性

### 1. 研究開始当初の背景

芳香族性は、有機化学における根元的な課題であり、近年、捻れたトポロジーを持つメビウス芳香族分子の登場により、その研究はより活性化されつつある。我々は、幸運にも世界初のメビウス芳香族分子を合成することに成功したが、これが契機となって、多くの有力な理論化学者がトポロジーと芳香族性の関係についての研究を開始し、関連の論文が続々と報告されるようになっていく。また、様々な手法や構造モチーフを用いて、メビウス芳香族分子の合成が検討されている。しかし依然として、明確な芳香族性を有するメビウス芳香族性分子の合成は我々の報告例を

除いて達成されていないため、その合成法の更なる開拓や、メビウス反芳香族性の実証、メビウス分子の不斉合成等は重要な課題である。

### 2. 研究の目的

メビウス芳香族性の研究は、芳香族性とトポロジーの関係に迫る重要なテーマである。環拡張ポルフィリンはメビウス芳香族分子の生成に絶好の前駆体であり、いろいろな化学的刺激により、ほとんど自発的に分子の環状共役系を捻ってメビウス芳香族性を示す。これら環拡張ポルフィリノイドの更なる開拓によって、メビウス反芳香族性分子や不斉合

成などの可能性を探り、その芳香族性とトポロジーの関係について新たな知見を得る。

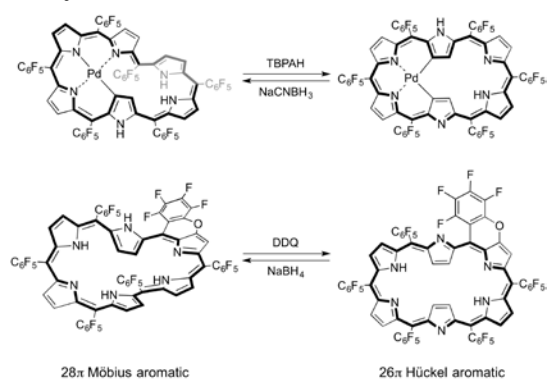
### 3. 研究の方法

鍵化合物としてメビウス反芳香族分子の合成を行う。即ち、メビウストポロジーを持ち、且つ $\pi$ 電子数が $4n+2$ の分子を合成して、その反芳香族性を確認する。これにより、メビウストポロジーでも $4n+2$ と $4n$ で芳香族性が反転することを実証できる。さらに、メビウス分子の更なる機能化を目指し、新たなメビウス芳香族分子の合成法の探求と、得られたメビウス分子の位置選択的な修飾法を開拓する。

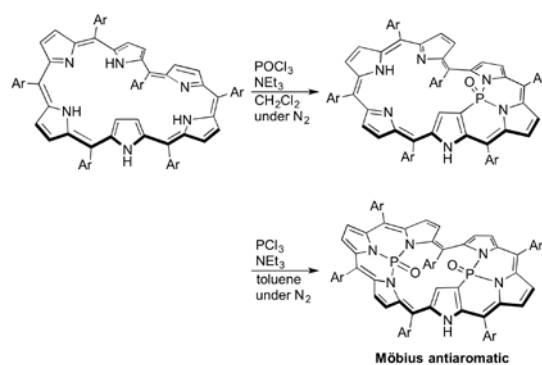
### 4. 研究成果

#### (1) メビウス反芳香族性分子の実現

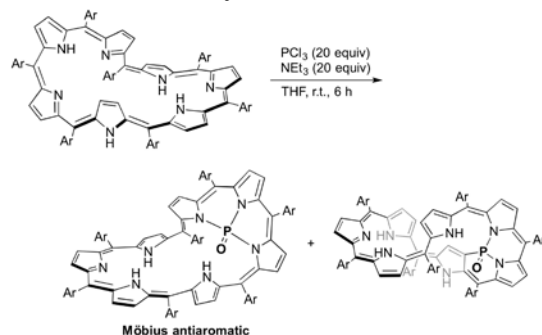
[28]ヘキサフィリンパラジウム単核錯体を酸化すると、メビウス反芳香族性とはならず、トポロジー変化を伴って、平面ヒュッケル芳香族分子が生成することがわかった。これは、分子ねじれと反芳香族性へと二重に不安定化するよりも、エネルギー的により安定な平面ヒュッケル芳香族分子になる駆動力の方が圧倒的に有利であるためであると考えられる。



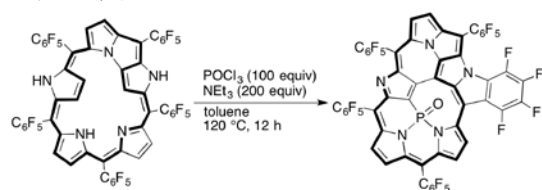
このように「メビウス芳香族性分子の2電子酸化反応」による反芳香族性の生成は困難であった。しかし同時に我々は、環拡張ポルフィリンのリン錯体の研究の過程で、フォスフォリル基の電子求引性によって $\pi$ 電子系の高還元状態が安定化されることを見いだした。ヘキサフィリン-リン錯体の内部ベータプロトンの化学シフトは、モノリン錯体では2.99 ppmであり、ビスリン錯体では11.14 ppmであった。吸収スペクトルや2光子吸収断面積も、それぞれ芳香族性、反芳香族性に合致する結果が得られた。30 $\pi$ メビウス反芳香族性分子の単離により、ヒュッケル則における $4n+2$ 個の電子で芳香族、 $4n$ 個の電子で反芳香族という関係性が、振じれたメビウストポロジーでは、 $4n$ 個の電子で芳香族、 $4n+2$ 個の電子で反芳香族という関係性になっていることが実験的に証明され、広範な分野に大きなインパクトを与えた。



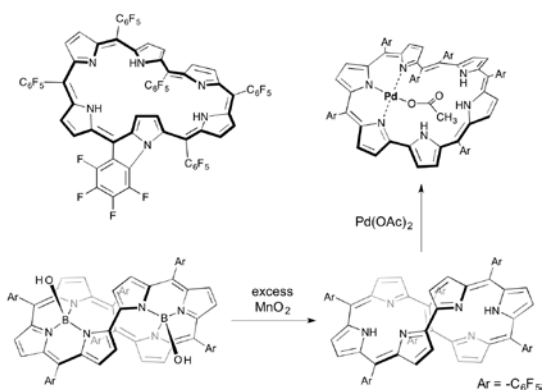
同様の手法によって、ヘプタフィリン-リン単核錯体も34 $\pi$ メビウス反芳香族分子であることがわかった。



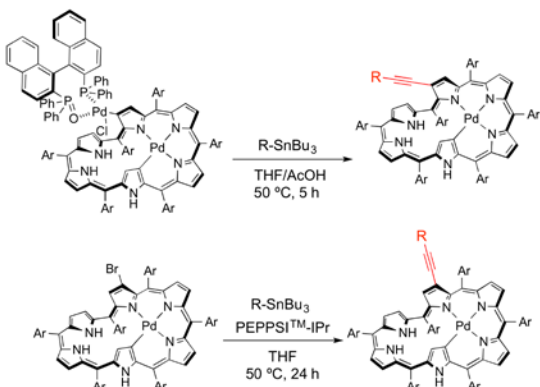
一方で、オクタフィリンやペンタフィリンのリン錯体はメビウス構造とならないことから、環拡張ポルフィリンのリン錯体は、高還元状態を安定化する性質を有するが、その配位形式に応じて柔軟な構造及び $\pi$ 電子系を帯びることが明らかとなった。以上の成果から、リン錯体のみにとどまらず、環拡張ポルフィリンの典型元素錯体の化学には多様な展開が期待できる



(2) メビウス芳香族性分子の合成法の開拓  
 これまでに明らかにした、金属錯体・縮環反応・温度変化・プロトン化といった方法に加えて、N-縮環型ヘキサフィリンやイソヘキサフィリン(2.1.1.0.1.1)から誘導されるパラジウム錯体がメビウス芳香族性を示すことが明らかになった。



(3) メビウス芳香族分子の化学修飾  
 メビウス芳香族性へキサフィリンパラジウム単核錯体に対し、位置選択的な修飾法を見出し、それを起点としたエチニル化を行った。いずれの場合にも、 $\pi$ 系の拡張に起因する吸収スペクトルの長波長シフトを示し、メビウス芳香族分子の外周部修飾が機能化への足がかりとなることを実証した。



環拡張ポルフィリン類が明確なメビウス芳香族性を示す極めて貴重な分子群であることを突き止めてから5年が経過し、今ではこれまでの知見に基づいた分子設計によりメビウス芳香族分子を狙って合成できるようになった。金属錯体・プロトン化・縮環反応・温度効果によるメビウス芳香族性分子の発現という方法論は、ほぼ確立した感がある。リン錯体を利用したメビウス反芳香族性の実現にも成功した。構造・芳香族性の議論を中心に、諸物性の探索・反応性の検討・理論化学計算も進んでいるが、メビウス芳香族分子の応用については今後の課題である。同時に、メビウス分子発見のきっかけとなった、環拡張ポルフィリン類の錯体化学は依然として広がりを見せており、多様な転位・開裂反応を報告している。このように環拡張ポルフィリンの有機反応場としての高いポテンシャルが垣間見えており、今後もメビウス芳香族性研究のさらなる進展と同時に、ユニークな反応・現象の発見を期待したい。

## 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 87 件)

- 2, 3, 17, 18-Tetraethylsulfanyl [30]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) as the first aromatic isophlorin-type free-base, Higashino, T.; Osuka, A., Chem. Sci, 査読有, 2013, 4, 1087-1091. DOI: 10.1039/C2SC21791K
- A Moebius 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
- Antiaromatic Hexaphyrins and Octaphyrins Stabilized by the Hydrogen-Bonding Interactions of meso-Imidazolyl Groups, Mori, H.; Sung, Y. M.; Lee, B. S.; Kim, D.; Osuka, A., Angew. Chem. Int. Ed. 査読有, 2012, 51, 12459-12463. DOI: 10.1002/anie.201207212
- 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.
- Phosphorus complexes of a triply-fused [24]pentaphyrin, Higashino, T.; Osuka, A., Chem. Sci., 査読有, 2012, 3, 103-107. DOI: 10.1002/anie.201204446
- Oxocyclohexadienylidene-Substituted Subporphyrins, Hayashi, S.; Sung, J.; Sung, Y.; Sung, Y. M.; Inokuma, Y.; Kim, D.; Osuka, A., Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, 2011, 50, 3253-3256. DOI: 10.1002/anie.201006449
- 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
- Moebius Aromatic [28]Hexaphyrin Phosphonium Adducts, Inoue, M.; Yoneda, T.; Youfu, K.; Aratani, N.; Osuka, A., Chem. Eur. J., 査読有, 2011, 17, 9028-9031. DOI: 10.1002/chem.2011007

- 57
9. Neutral Radical and Singlet Biradical Forms of Meso-Free, -Keto, and -Diketo Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1): 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
  10. A Moebius Aromatic Pd(II) Complex of [28]Hexaphyrin(2.1.1.0.1.1), Moriya, K.; Yoneda, T.; Saito, S.; Osuka, A., *Chem. Lett.*, 査読有, 2011, 455-457. DOI:http://dx.doi.org/10.1246/cl.2011.455
  11. Palladium(II)-Triggered Rearrangement of Heptaphyrins to N-Confused Porphyrins, Yoneda, T.; Saito, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2011, 3475-3478. DOI: 10.1002/anie.201100243
  12. A Porphyrin Nanobarrel That Encapsulates C60, Song, J.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2010, 16356-16357. DOI: 10.1021/ja107814s
  13. A Stable Organic Radical Delocalized on Highly Twisted  $\pi$  System Formed Upon Palladium Metalation of A Moebius 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
  14. 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
  15. 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
  16. 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
  17. Redox-Induced Palladium Migrations that Allow Reversible Topological Changes between Palladium(II) Complexes of Moebius Aromatic [28]Hexaphyrin and Huckel Aromatic [26]Hexaphyrin, Inoue, M.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2010, 9488-9491. DOI: 10.1002/anie.201005334
  18. Protonated [4n]  $\pi$  and [4n+2]  $\pi$  Octaphyrins Choose Their Moebius/Hueckel Aromatic Topology, Lim, J. M.; Shin, J.-Y.; Tanaka, Y.; Saito, S.; Osuka, A.; Kim, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2010, 132, 3105-3114. DOI: 10.1021/ja909744z
- [学会発表] (計 174 件)
1. 東野智洋・大須賀篤弘「メビウス反芳香族性を示す環拡張ポルフィリン-リン錯体」第23回基礎有機化学討論会 京都テルサ 2012年9月19-21日
  2. 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
  3. Atsuhiko Osuka “Möbius Aromaticity in Expanded Porphyrins” Pacificchem 2010 Honolulu, Hawai 2010年12月15-20日
  4. 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
  5. 大須賀篤弘「メビウス芳香族環拡張ポルフィリン」第37回有機反応懇談会 京都大学宇治キャンパス 2010年8月2日
  6. Atsuhiko Osuka “Chemistry of Möbius Aromatic Expanded Porphyrins” 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