

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220802

研究課題名(和文) 超ポルフィリン化学の新展開 新規 電子系の開拓

研究課題名(英文) Supraporphyrin Chemistry: Exploration of Novel p-Systems

研究代表者

大須賀 篤弘 (Osuka, Atsuhiko)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：80127886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 99,000,000円

研究成果の概要(和文)：本期間内の主要な成果としては、1) 完全共役ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープの合成、2) サブポルフィリンの合成手法の改良、3) 大きく湾曲したサブポルフィリンテープの合成、4) 世界最大のヒュッケル芳香族化合物の発見、5) メビウス芳香族分子の開拓、6) 周辺部修飾ポルフィリンの合成、そして、7) ポルフィリンに基づく安定ラジカルの開拓、が挙げられる。こうした成果により、「超ポルフィリンの化学」が一層具体化されると共に、近赤外吸収材料への応用や励起状態芳香族性の理解、安定ラジカル分子の飛躍的な展開に繋がることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have explored novel porphyrinoids with intriguing structures and properties for long time. Representative achievements in this period are 1) synthesis of fully conjugated porphyrin-hexaphyrin hybrid tape, 2) improvement of the synthetic protocol of subporphyrins, 3) synthesis of subporphyrin tape with a remarkable curvature, 4) discovery of the world largest Huckel aromatic expanded porphyrin, 5) exploration of Mobius aromatic expanded porphyrins, 6) synthesis and characterization of peripherally functionalized porphyrins, and 7) development of stable porphyrinoid radicals. These results may provoke a range of new research fields such as novel NIR absorbing dyes, excited-state aromaticity, and spin materials based on the stable porphyrinoid radicals.

研究分野：有機化学(物理有機化学)

キーワード：ポルフィリン ヒュッケル芳香族性 メビウス芳香族性 金属錯体

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリンは、その金属錯体の多彩な触媒機能に加え、優れた電気化学的・光化学的な特性のため、広範な分野で長年にわたり研究されてきた。我々は、約 10 年前から通常のポルフィリン化学を超えた、新しいポルフィリン類縁体を開発・報告し、国際的に分野を牽引してきた。このポルフィリン化学を一層発展させて、概念的に新しいポルフィリノイド共役電子系を開拓することで、新現象の解明・新材料の開発・そして新たな分子設計コンセプトの確立を目指す。

2. 研究の目的

独自に開発してきた「単分散巨大ポルフィリンアレイ」「電子共役が高度に拡張したポルフィリンテープ」「環拡張ポルフィリン」「環縮小サブポルフィリン」「メビウス芳香族分子」など、通常のポルフィリン化学を超えた「超ポルフィリンの化学」をより一層深化・発展させて、新局面を開く。これらの研究を通じて、有機化学・構造化学・錯体化学・光化学・触媒化学・生物有機化学などの広範な分野で真にインパクトを持つ概念的に新しい共役電子系を開拓し、新コンセプトを確立する。

3. 研究の方法

ポルフィリン周辺部の修飾法の開発や巨大ポルフィリンアレイ・環状ポルフィリン多量体の合成に加えて、以下のようなテーマに沿って新分子群の開拓を行なった。

(1) 完全共役ハイブリッドポルフィリンテープの合成

ポルフィリンテープは、顕著に小さい HOMO-LUMO ギャップを有し、導電性有機分子として有望な材料であるが、取り扱いの困難さゆえ開拓が進んでいなかった。環拡張ポルフィリンとのハイブリッド化によりその物性を大きく変調させ、より優れた材料への展開を図る。

(2) 環拡張ポルフィリンに基づく新しい芳香族・反芳香族分子の開拓

メゾ-アリアル置換環拡張ポルフィリンは我々が独自に発見した興味深い化合物群である。金属錯化や構造修飾により構造を歪めることで、新たなヒュッケル芳香族・反芳香族、メビウス芳香族・反芳香族分子実現の新コンセプトを確立する。同時に、巨大環拡張ポルフィリンを合成し、芳香族性の発現限界の更新にも挑戦する。

(3) 環縮小サブポルフィリン化学の展開

環縮小サブポルフィリンは 2006 年に初めて合成が達成された新しい分子であり、お椀型の湾曲した構造や、大きな置換基効果、チューナブルな光学特性、ホウ素上の軸置換基交換など興味深い性質を解明してきた。このサ

ブポルフィリンホウ素錯体の革新的合成法を探求し、その独自の性質を明らかにする。

(4) 超ポルフィリン化学の探求による新概念の創出

上記(1)-(3)に加え、目的に捉われない真理探求型の研究により、新概念を創出する。

4. 研究成果

(1) ポルフィリンヘキサフィリンハイブリッドテープの合成と物性

DDQ-Sc(OTf)₃ を用いた酸化的縮環反応により Zn-PHP と Ni-PHP の合成法を確立し、近赤外から赤外領域にまで及ぶ吸収長波長シフトを確認した。このスペクトルシフトは、従来のポルフィリンテープよりも長さあたりの HOMO-LUMO ギャップ低下率が高いことを示していた。関連して、電子不足ポルフィリンテープや、コロールテープなどの平面共役化合物の開拓も行なった。

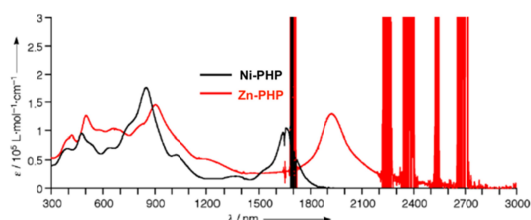
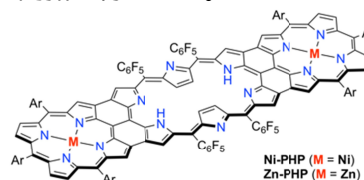


図1 ハイブリッドテープの吸収スペクトル

(2) 世界最大のヒュッケル芳香族化合物の実現

ドデカフィリン(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0)が 50 系のヒュッケル芳香族性を示すことを明らかにした。そのプロトン化体のエクス線結晶構造解析に成功した。本研究は、当時の芳香族化合物で最大のものとして C&EN における“Molecules Of The Year”の 1 つとして紹介されるほどのインパクトを与えた。

さらに、テトラデカフィリン亜鉛錯体における 62 芳香族性も見出した。これら一連の結果から、芳香族性の発現限界を大きく更新することができた。現在、四重ねじれ化合物や、新たなメビウス芳香族分子の探求も進めている。

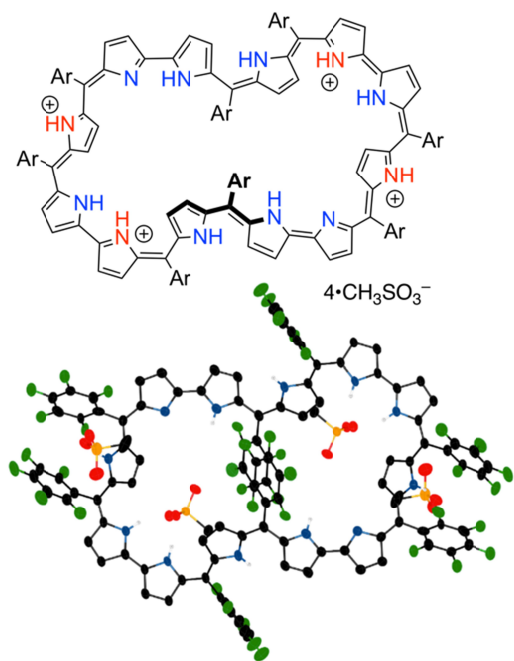


図 2 50 ドデカフィリン (プロトン化体)

(3) メゾ - 無置換サブポルフィリン、三重縮環サブポルフィリン二量体の合成
 サブポルフィリンの合成化学も大きく発展した。無置換型サブポルフィリン合成法を改良して、すべてのメゾ位が無置換のサブポルフィリンを合成した。また、ベータ位選択的ホウ素化反応を足がかりに、大きく歪んだ三重縮環サブポルフィリン二量体の合成も達成した。これらに加えて、サブクロロフィンやラクトン・ラクタム・イミダゾールを導入したピロール改変型サブポルフィリンの開拓など、合成可能なライブラリを大きく拡張している。

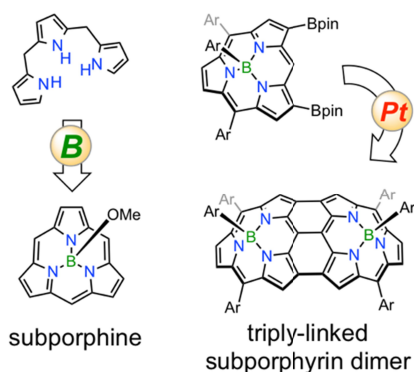


図 3 サブポルフィリンの新規合成法

(4) 超ポルフィリン化学の探求による新概念の創出
 ポルフィリンの大きな 共役平面が、有機ラジカル種を熱力学的に安定化できることを明らかにした。その概念に基づき、オキシラジカルやアミニルラジカル、炭素ラジカル、ジラジカル・トリラジカルを次々に合成し、その磁氣的・光学的特性を明らかにした。

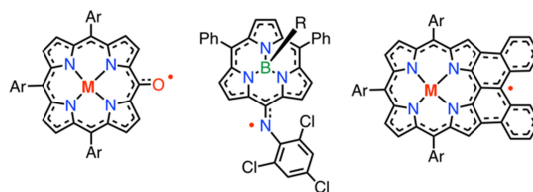


図 4 安定ポルフィリノイドラジカル

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 205 件)

N. Fukui, K. Fujimoto, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Dalton Trans.*, 2017, Vol. 46, No. 39, pp. 13322-13341.

H. Mori, T. Tanaka, S. Lee, J. M. Lim, D. Kim, A. Osuka, "meso-meso Linked Porphyrin-[26]Hexaphyrin-Porphyrin Hybrid Arrays and Their Triply Linked Tapes Exhibiting Strong Absorption Bands in NIR Region" *J. Am. Chem. Soc.* 2015, Vol. 137, pp. 2097-2106.

T. Soya, W. Kim, D. Kim, A. Osuka "Stable [48]-, [50]-, and [52]-Dodecaphyrins(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0): The Largest Hückel Aromatic Molecules" *Chem. Eur. J.*, 2015, Vol. 21, pp. 8341-8346.

Y. Yoneda, T. Soya, S. Neya, A. Osuka "[62]Tetradecaphyrin and Its Mono- and Bis-Zn^{II} Complexes" *Chem. Eur. J.*, 2016, Vol. 22, pp. 14518-14522.

T. Soya, H. Mori, Y. Hong, Y. H. Koo, D. Kim, A. Osuka "Internally 2,5-Thienylene-bridged [46]Decaphyrin: Dual Electronic Network of [28]Thiahexaphyrin and [46]Decaphyrin and Strong Hückel Aromaticity of its Protonated Form" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, Vol. 56, No. 12, pp. 3232-3236.

T. Tanaka, A. Osuka, "Chemistry of meso-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins: Aromaticity and Molecular Twist" *Chem. Rev.*, 2017, Vol. 117, No. 4, pp. 2584-2640.

K. Kise, K. Yoshida, R. Kotani, D. Shimizu, A. Osuka, "B(III)-5-Arylsubporphyrins and B(III)-subporphyrin" *Chem. Eur. J.*, 2018, in press.

Y. Okuda, E. Tsurumaki, J. Oh, J. Sung, D. Kim, A. Osuka, "A Directly Fused Subporphyrin Dimer with A Wave-like Structure" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, Vol. 55, No. 32, pp. 9212-9215.

Y. Okuda, N. Fukui, J. Kim, T. Kim, H.-W. Jiang, G. Copley, M. Kitano, D. Kim, A. Osuka, "meso-meso - - Triply Linked Subporphyrin Dimer" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, Vol. 56, No. 40, pp.

12317-12321.

K. Yoshida, A. Osuka,
“ Subporpholactone, Subporpholactam,
Imidazolosubporphyrin, and Iridium
Complexes of Imidazolosubporphyrin:
Formation of Iridium Carbene
Complexes ” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,
Vol. 57, No. 1, pp. 338-342.

D. Shimizu, J. Oh, K. Furukawa, D. Kim,
A. Osuka, “ Triarylporphyrin *meso*-Oxy
Radicals: Remarkable Chemical Stabilities
and Oxidation to Oxophlorin ⁺-Cations ” *J.
Am. Chem. Soc.*, 2015, Vol.137, No. 49, pp.
15584-15594.

D. Shimizu, K. Furukawa, A. Osuka,
“ Stable Subporphyrin *meso*-Aminyl
Radicals without Resonance Stabilization
by Neighboring Heteroatom ” *Angew. Chem.
Int. Ed.*, 2017, Vol.56, No. 26, pp.
7435-7439.

K. Naoda, D. Shimizu, J. O. Kim,
Furukawa, D. Kim, A. Osuka,
“ Thienylquinonoidal Porphyrins and
Hexaphyrins with Singlet Radical Ground
States ” *Chem. Eur. J.*, 2017, Vol.23, No.
37, pp. 8969-8979.

D. Shimizu, A. Osuka, “ Porphyrinoids
as a platform of stable radicals ” *Chem.
Sci.*, 2018, Vol. 9, No. 6, pp. 1408-1423.
他

〔学会発表〕(計 265 件)

A. Osuka, “ Recent Progresss in
Chemistry of Subporphyrins ” *ISNA16*, 2015,
Madrid, Spain.

A. Osuka, “ Synthetic Porphyrinoid
Chemistry ” *ICPP9*, 2016, Nanjing, China

A. Osuka “ Stable porphyrinoid
meso-oxy- and *meso*-aminy
radicals ” *ISMSC-ISACS 2017*, University of
Cambridge, UK
他

〔図書〕(計 2 件)

田中隆行, 大須賀篤弘, Springer
“ Chemical Sciences of ⁻Electron
Systems ” 15 章, pp. 257-272 (2015).

田中隆行, 大須賀篤弘, Wiley-VCH
“ Porphyrins for the 21st Century:
Fundamentals and Applications ” 10 章, 印
刷中(2018)

〔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 Atsuhiko)

京都大学・大学院理学研究科・教授