

自己評価報告書

平成 23 年 5 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究

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) Exploration of 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、ポルフィリンテープ、メビウス芳香族性、芳香族性、2光子吸収断面積、反芳香族性

1. 研究計画の概要

π 電子共役・分子トポロジー・分子サイズなどの面で斬新なポルフィリノイドの開発とその集積化による機能開拓を目的とする。とくに次の2つの項目について重点的に取り組む。(1) π 電子共役・分子構造と2光子吸収断面積の関係の理解を目指し、巨大な2光子吸収断面積を持つ共役ポルフィリンアレーや環拡張ポルフィリンを開発する。(2) メビウス芳香族性は、捻れたメビウストポロジー上で π 電子数が $4n$ で芳香族になるという、全く新しい π 電子共役・分子トポロジーであり、その物性については全く未開拓であるため、集中的な研究を行う。メビウス芳香族分子の更なる合成法の探索、捻れた π 電子系特有の光・電子物性を解明、柔軟なコンフォメーションを生かしたキラル分子認識への展開、トポロジー制御などを研究する。

2. 研究の進捗状況

ポルフィリンテープはこれまで12量体まで合成されていたが、それ以上長いポルフィリンテープの合成例はなかった。大きな立体効果と溶解度を稼ぐために側鎖に長い置換基を導入したポルフィリンのユニットを交互に結合して多量化する手法を考案し、ポルフィリンテープ24量体までの合成を行った。ポルフィリンピンサー多量体では、ポルフィリン間の電子相関が強まり、2光子吸収断面積が2倍に増強されることも明らかにした。環状ポルフィリン4量体の合成にも成功した。その結晶構造解析にも成功しトルエン中で C_{60} を大きな会合定数で補足することも明らかにした。環拡張ポルフィリンの化学の最大の成果として、メゾ-アリアル置換環拡張

ポルフィリンがメビウス芳香族分子の実現に非常に有用であることを確立できたことが挙げられる。その後、金属錯化、温度変化、プロトン化などにより次々とメビウス芳香族分子が生成することがわかり、「メビウス芳香族分子の生成」は環拡張ポルフィリンに相当に普遍的な現象であることが認識されるに至っている。『メビウス反芳香族分子』の合成にも成功し、その化学はますますの広がりを見せている。ジケトヘキサフィリンの構造はX線結晶構造解析で決定した。この化合物はESRシグナルが観測され、この分子はビラジカロイドであることがわかった。[28]ヘキサフィリンパラジウム錯体をキラルカラムによって分離することを試みキラル分割に成功し、片方のエナンチオマーの結晶構造が得られ、その絶対構造を明らかにすることができた。更に、光学活性BINAPを配位子としたパラジウム試薬を用いてヘキサフィリンの錯化反応を行うことで、23% eeで不斉誘起にも成功した。

従来、メゾ-アリアル置換サブポルフィリンしか合成されていなかったが、メゾペンチルサブポルフィリンの合成に成功した。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。メビウス芳香族分子に続きメビウス反芳香族分子の合成に成功するなど、予想を上回るスピードで研究が展開している。中間評価では高評価を受けた。

4. 今後の研究の推進方策

独自の戦略で新しいポルフィリノイドを合成する。特に、大きな2光子吸収断面積を持

つポルフィリンの開発とメビウス芳香族性ポルフィリノイドの研究に焦点を当てる。具体的には、(1) ピリジン架橋の環状4量体は、ポルフィリンチューブの部分構造と見なすことのできるユニークな分子である。これらの分子の合成を通じて、曲面 π 共役系分子の新局面を開拓する。(2) ポルフィリンとヘキサフィリンを直接繋いだ化合物をDDQで酸化することにより3重に繋がったポルフィリン-ヘキサフィリンの合成に成功した。光化学物性について探索する。異なったメゾ置換基パターンをもったポルフィリンテープの合成やその2光子吸収断面積、結晶構造などの研究もすすめる。(3) 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。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) 捻れたメビウストポロジー上に共役したメビウス芳香族ポルフィリノイドの化学の基礎を確立する。

5. 代表的な研究成果

(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 118 件)

- ① J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, and A. Osuka "A Porphyrin Nanobarrel That Encapsulates C_{60} " *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、132 巻, 2010, 16356-16357.
- ② T. Tanaka, T. Sugita, S. Tokuji, S. Saito, and A. Osuka "Metal Complexes of Chiral Mobius Aromatic [28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1): Enantiomeric Separation, Absolute Stereochemistry, and Asymmetric Synthesis" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、49 巻, 2010, 6619-6621.
- ③ T. Koide, K. Furukawa, H. Shinokubo, J.-Y. Shin, K. S. Kim, D. Kim, and A. Osuka "A Stable Non-Kekule Singlet Biradicaloid from meso-Free 5,10,20,25-Tetrakis-(pentafluorophenyl) Substituted [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)" *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、132 巻, 2010, 7246-7247.
- ④ T. Higashino, J. M. Lim, T. Miura, S. Saito, J.-Y. Shin, D. Kim, and A. Osuka "Mobius Antiaromatic Bisphosphorus Complexes of [30]Hexaphyrins" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、49 巻, 2010, 4950-4954.
- ⑤ S. Hayashi, Y. Inokuma, S. Easwaramoorthi, K. S. Kim, D. Kim, and A. Osuka "Meso-Trialkyl-Substituted Subporphyrins" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、49 巻, 2010, 321-324.

[学会発表] (計 58 件)

- ① Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka
Construction of Various Shaped Multi-porphyrin Arrays via Transition-metal Catalyzed Coupling Reactions
Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6)
New Mexico, USA
2010 年 7 月 4-9 日
- ② Eiji Tsurumaki, Shin-ya Hayashi, Yasuhide Inokuma, 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
- ③ Shohei Saito, Yasuo Tanaka, Mitsunori Inoue, Sumito Tokuji, Tomohiro Higashino, 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
- ④ A. Osuka, Chemistry of Subporphyrins. International Symposium on Macrocyclic and Coordination Chemistry, Austin, Texas, USA, 2010 年 6 月 3 日.
- ⑤ A. Osuka, Covalently and Noncovalently Linked Porphyrin Arrays. 42th IUPAC Congress: Chemistry Solutions, A Key Note Speak, Glasgow, UK, 2009 年 8 月 2-7 日.

[図書] (計 2 件)

- ① N. Aratani, A. Osuka, Synthetic Strategies Toward Multiporphyrinic Architectures, Handbook of Porphyrin Science, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2010, 1-132.
- ② 荒谷直樹・大須賀篤弘、北川進監修、CMC 出版、配位空間の化学・第 IV 編第 3 章・自己識別会合、2009、320-327.

[その他]

ホームページ等

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