

令和 2 年 5 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14445

研究課題名(和文) 生体型ポルフィリンを用いる芳香族性の探求

研究課題名(英文) Investigation of aromaticity using bio-inspired porphyrins

研究代表者

米田 友貴 (Yoneda, Tomoki)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：60756055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：生体型と呼ばれるベータ位置換型ピロールの高い安定性を生かして、種々の拡張ポルフィリン類の合成、およびその芳香族性に関する考察および金属錯体生成能までについて調査した。これまで顧みられることの少なかった置換型ピロールを用いることで、興味深い物性を有するポルフィリン類縁体の化学が展開できることを明らかにし、近赤外領域まで渡る吸収、特異的な金属錯体生成能など、応用まで見据えた多くの成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの拡張ポルフィリン類縁体の化学は電子豊富で不安定なピロール骨格を安定化させるためにメゾアリアル基が用いられていたのに対して、本研究では安定なベータ置換型のピロール類を用いることで、メゾ位のアリアルに関する制限を大幅に減らし、その化学を発展させることに成功した。得られた化合物は構造的に新しいのみならず、その骨格に由来する様々な芳香族性が発現することを明らかにした。さらに近赤外吸収特性や芳香族性のスイッチング能などを明らかにしており、水溶性や生体親和性を高めやすい置換ピロールの性質と組み合わせることで基礎学術のみならず、薬学的応用にも展開可能な研究であると考えている。

研究成果の概要(英文)：We designed some novel “bioinspired expanded porphyrins”, which include beta-substituted pyrrole units with high stability. Additionally, physical properties of them, (e.g. aromaticity and complexation ability) were investigated in detail. While the chemistry of expanded porphyrin with substituted pyrrole unit had not been investigated in detail, we showed the feasibility of them, such as an absorption reaching to near-infrared region or unique metalation properties. These data are valuable from the view of not only academic interests but also future applications.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ポルフィリン 拡張ポルフィリン 置換型ピロール 芳香族性 反芳香族性 近赤外吸収 金属錯体



## (2) ピリペンタフィリン類縁体の合成とその芳香族性スイッチング

ピリジンユニットを導入した場合のマクロサイクルの芳香族性の変化についても探求を行なった。メソ位炭素が酸化された拡張ポルフィリンが得られることが判明し、トリピリノンと呼ばれる NNO 配位子として他の配位部位に対して優先的に働くことを発見した。この事実は、多くの配位部位を持つ拡張ポルフィリン類縁体の金属錯化の際に、生成物を狙い通りにコントロールできることが見据えられる。本研究成果については Chem. Asian J 誌に報告を行なっている。(図3)

また、3-ベンジルオキシピリジンユニットを導入することで、脱保護によってピリジンの 6 電子系とマクロサイクル 22 電子系をスイッチングさせることが可能であることが判明した。また本化合物は、マクロサイクルの芳香族性を発現した際に強い近赤外吸収を有することを明かし、光線力学療法治療剤としての応用可能性を示した。本研究成果については、現在論文誌に投稿中である。

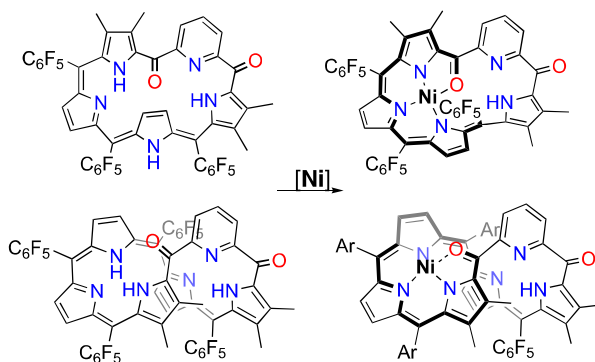


図3. ジケトピリ型拡張ポルフィリンおよび配位座選択的な金属錯化挙動

## (3) ポルフィリノイドで初のホモ芳香族性の発見

安定なポルフィリン (2.1.1.1) の合成に取り組み、新たな物性について明らかにした。ホモポルフィリンは、これまで転位反応によってのみしか合成例が報告されていなかったが、本生体型ピロールを導入された骨格利用すれば安定なホモポルフィリンが合成できることを着想した。そこで申請者らは、安定なピロールユニットを含んだホモポルフィリン (2.1.1.1) の合成に挑み、ジヒドロホモポルフィリンの合成に成功した。このジヒドロホモポルフィリンに対して金属錯化を行うと、金属錯化による共役変換が起こり、本化合物がスルースペース共役部位を含んだ「ホモ芳香族性」を示す化合物であることを見出した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mori Daiki, Yoneda Tomoki, Hoshino Tyuji, Neya Saburo	4. 巻 13
2. 論文標題 Stable meso-Aryl -Alkyl Hybrid Sapphyrin with a Warped -Conjugation Circuit and Neo-Confused Sapphyrin-Silver(I) Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 934 ~ 938
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201800286	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 Yoneda Tomoki, Hoshino Tyuji, Neya Saburo	4. 巻 82
2. 論文標題 [24]Pentaphyrin(2.1.1.1.1): A Strongly Antiaromatic Pentaphyrin	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10737 ~ 10741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b01998	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 Mori Daiki, Yoneda Tomoki, Suzuki Masaaki, Hoshino Tyuji, Neya Saburo	4. 巻 14
2. 論文標題 meso Diketopyripenentaphyrin and Diketopyrihexaphyrin as Macrocyclic Tripyrrinone Ligands for Ni II Ions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 4169 ~ 4173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901375	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Tomoki Yoneda, Daiki Mori, Tyuji Hoshino, Saburo Neya
2. 発表標題 meso- and -Substituted Hybrid Pentaphyrins
3. 学会等名 International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoki Yoneda, Tyuji Hoshino, Masaaki Suzuki, Saburo Neya
2. 発表標題 Synthesis of Expanded Porphyrins with Pyridine Subunits
3. 学会等名 日本化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoki Yoneda, Tyuji Hoshino, Saburo neya
2. 発表標題 Synthesis of meso-Aryl -Alkyl Hybrid Pentaphyrins
3. 学会等名 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-17) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 米田友貴、稲寺美幸、星野忠次、根矢三郎
2. 発表標題 ベータ置換ピピロールエタンを用いたペンタフィリン(2.1.1.1.1)およびジヒドロホモポルフィリン(2.1.1.1)の合成とその物性
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森大樹、米田友貴、星野忠次、根矢三郎
2. 発表標題 アルキル メゾ アリール置換型のサフィリン及び含ピリジン環拡張ポルフィリンの合成とその物性
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加茂大知、米田友貴、星野忠次、根矢三郎
2. 発表標題 ベータ-ジビニルポルフィリンに基づいたポルフィリン多量体の合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 稲寺美幸、米田友貴、星野忠次、根矢三郎
2. 発表標題 メゾ-ベータハイブリッド置換型ジヒドロホモポルフィリン及びその金属錯体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森大樹、米田友貴、星野忠次、根矢三郎
2. 発表標題 -アルキル-メゾ-アリアルサフィリンの合成とその物性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米田友貴、稲寺美幸、星野忠次、根矢三郎
2. 発表標題 [2+2]戦略によるメゾアリアル-ベータアルキルハイブリッド拡張ポルフィリン類の合成
3. 学会等名 日本薬学会第138年会
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
--	---------------------------	-----------------------	----