

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19205006

研究課題名(和文) ポルフィリンに基づく新規な π 電子系の開拓研究課題名(英文) Development of Novel π -Conjugated Systems Based on Porphyrins

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)：芳香族性におけるトポロジーという新しい課題として、メビウス芳香族性の化学の展開を行った。また、環縮小ポルフィリンとしてサブポルフィリンの化学の展開も行った。また、我々が独自に開発したC-H結合活性化型ホウ素化反応を基に、ピロールやチオフェンで架橋した環状ポルフィリン多量体を合成した。この合成法の延長として、ポルフィリンが二箇所でピリジンにより架橋された2量体、3量体を合成しその結晶構造が、大きく撓んだ構造であることを発見した。

研究成果の概要(英文)： We have achieved strong $4n\pi$ Möbius aromaticity by various methods for the conformational control of meso-aryl expanded porphyrins, such as metal coordination, temperature control, protonation, and intramolecular fusion. We report the syntheses of a series of novel subporphyrins and related molecules by various chemical transformations of meso-aryl-subporphyrins. In addition, we have also developed a transition metal-catalyzed coupling reactions toward the construction of multi-porphyrin arrays.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2008年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2009年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
総計	35,000,000	10,500,000	45,500,000

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、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. 研究開始当初の背景

ポルフィリンは、生命の色素と呼ばれる極めて重要な化合物であり、生体内に普遍的に存在し様々な役割を果たしている。これまで、ポルフィリンは、クロロフィルやヘムなどの基本骨格として広範に研究されてきた。これ

に対し、我々は、数年前より、メゾ-メゾ結合ポルフィリンや環拡張ポルフィリンや環縮小サブポルフィリンを開発あるいは発見し、これら新規ポルフィリンの合成や物性解明や機能化に従事してきた。その結果、巨大な単分散ポルフィリンアレー、完全共役ポル

フィリンテープ、反芳香族ポルフィリンシート、安定一重項ビラジカルコロール2量体などを次々に発見し、合わせて、トポロジカルな反応であるオクタフィリン銅2核錯体の銅ポルフィリンへの環開裂反応などを開発してきた。こうした研究を通じて、ポルフィリンや環拡張ポルフィリンの π 電子系は、構造的にも電子的にも非常に柔軟であり、通常の芳香族炭化水素では達成できないような様々な電子状態を実現できることがわかってきた。

2. 研究の目的

通常の平面分子では π 電子数が $4n+2$ の時に芳香族性を示し、 $4n$ の時は非芳香族性か反芳香族性を示すという有名なヒュッケル則は構造有機化学の基盤である。これに対して、 π 電子系が捻れたメビウスの帯のような場合、このルールが逆転し、 π 電子の数が $4n$ の時に芳香族性を示し、 $4n+2$ の時に反芳香族性を示すという予測が、「メビウス芳香族性」として提唱されていた。とてもシンプルでわかりやすい理論予測であり、実際に多くの研究者がメビウス芳香族分子の合成に挑戦したが、なかなか成功しなかった。このため、これまでは、実験的研究よりも理論的研究が先行していた。そこで、本基盤研究に先立って行われた基盤研究B「環拡張ポルフィリン金属錯体の機能化学」(課題番号 17350017; 平成17年度-平成18年度)の最終盤で発見されたメビウス芳香族性環拡張ポルフィリンの化学を発展させることで、実験的研究により、メビウス芳香族性の本質に迫ることを目的とした。さらに、新しい π 共役系の創製を目指し、サブポルフィリンの化学やポルフィリン多量体の化学についても発展させることを目指した。

3. 研究の方法

(1) メゾ-アリアル環拡張ポルフィリンの温度可変、錯体化、プロトン化、縮環などにより、 π 共役系を変化させてその性質を調べた。また、メゾ-アリアル環拡張ポルフィリン以外に、様々な種類の環拡張ポルフィリンを合成することで、新たな物性の発現を目指した。

(2) サブポルフィリンの置換基を工夫することで新たな物性を模索した。

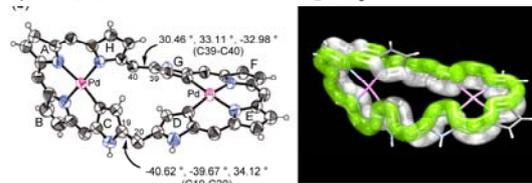
(3) メゾ位および β 位のホウ素化反応を駆使し、鈴木-宮浦クロスカップリングによって多量体を合成した。

4. 研究成果

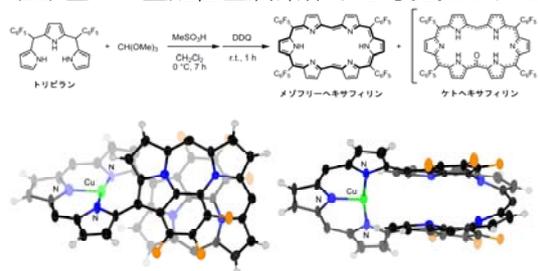
本研究を通じて、ポルフィリノイドの化学は更に進化を遂げ、確実に高いステップを登ったと言える。

(1) 環拡張ポルフィリンの化学では、多くの

興味深い物性、反応性、金属錯化挙動が相次いで発見された。通常の有機化学や錯体化学の常識を越えた驚くべき発見が多く、これらは環拡張ポルフィリンのポテンシャルを示すものである。学問的には、メビウス芳香族および反芳香族分子を自在に実現できることが示されたことの意味は大きい。安定な物質が存在しないために、理論的研究しかなかったが、これからは本研究で開発された実際のメビウス分子の詳細な研究が活発化すると予想できる。驚くべきことに、メビウス芳香族性を示す分子が本研究期間に次々と発見され、環拡張ポルフィリンからのメビウス芳香族分子の生成は、非常に一般性の高い現象であることがわかってきた。



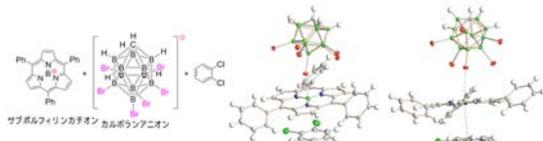
また、様々な骨格転位反応や安定ラジカルやビラジカル生成や希少な電子不足型の銅(II)塩のT型配位金属錯体なども発見された。



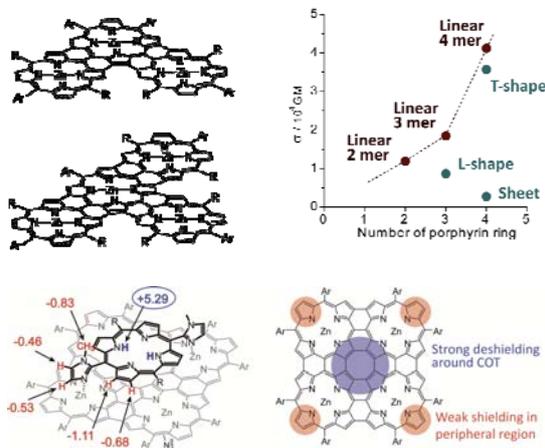
また、中型-大型の環拡張ポルフィリンにおける渡環電子相互作用もかなり一般性が高いことがわかってきた。同時に、フリースピンを有する化学種が非常に安定化されるのも特徴の一つと言える。効果的な π 電子共役以外にも、立体効果も働いている可能性が高いが、これらの詳しい解析はこれからの研究に任せたい。今後、これらをベースに電子移動プロセスを活性化する反応系や遷移金属触媒反応の鍵触媒として機能する化合物の登場が期待できる。また、韓国 Yonsei 大学の Dongho Kim 教授のグループとの共同研究の結果、芳香族ポルフィリノイドや反芳香族ポルフィリノイドがそれぞれ特徴的な光物性を示す事がわかってきた。これらを一般化し、理解することも今後の重要なテーマである。

(2) 環縮小ポルフィリンであるサブポルフィリンの化学も大いに発展した。特に、メゾ位の芳香族置換基がサブポルフィリンに対して自由回転をしており、このために置換基効果が非常に大きいことが明らかになった。この性質を利用して、様々な機能性サブポル

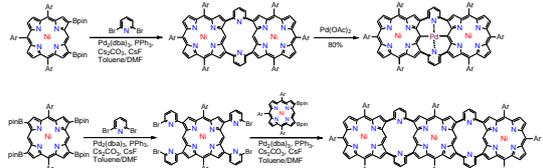
イリンの合成に成功した。新しい還元体であるバクテリオサブクロリンは、安定に単離できるところまで来た。その結晶構造も明らかになった。また、サブポルフィリンカチオンの平面構造の実証にも手が届きつつある。サブポルフィリンの flip-flap の構造異性化を見直す絶好の契機である。



(3) 共役ポルフィリンの化学も発展した。ポルフィリンテープの進化系として、ポルフィリン共役系が2次元に展開した分子が合成され、その芳香族性や2光子吸収断面積が解明された。



また、色々なスペーサーで架橋された環状ポルフィリン多量体も次々と合成された。



メゾ-メゾ結合ポルフィリンの合成法を見つけてからもう10年以上になるが、依然として新しいポルフィリン多量体が開発されており、その潜在能力は相当なものがある。忍久保らにより開発されたポルフィリンのβ位直接ホウ素化反応は、更なる展開を見せておりこれら環状ポルフィリンアレーの究極の発展系としてついに本命のターゲット分子と目されていたポルフィリンチューブがその姿を現し始めている。

3年間の集中的な研究により、多くの成果が得られたが、同時に新しいポルフィリノイドの化学の広がりや深さはより大きくなっ

ており、今後益々、斬新なπ電子系分子の開発に結びついていくことが予想できる。

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 106 件)

- ① K. Osawa, J. Song, K. Furukawa, H. Shinokubo, N. Aratani, and A. Osuka, “Bithiophene-Porphyrin Hybrid Nanorings”, Chem. Asian J., 査読有、5 巻, 2010、764-767.
- ② J. Song, P. Kim, N. Aratani, D. Kim, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Strategic Synthesis of 2,6-Pyridylene-Bridged β-to-β Porphyrin Nanorings through Cross-Coupling”, Chem. Eur. J., 査読有、16 巻, 2010、3009-3012.
- ③ S. Saito, K. Furukawa, and A. Osuka, “Fully π-Conjugated Helices from Oxidative Cleavage of meso-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins”, J. Am. Chem. Soc., 査読有、132 巻, 2010、2128-2129.
- ④ 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.
- ⑤ T. Miura, T. Higashino, S. Saito, and A. Osuka, “Phosphorus Complexes of the First Expanded Isophlorins”, Chem. Eur. J., 査読有、16 巻, 2010、55-59.
- ⑥ S. Tokuji, T. Yurino, N. Aratani, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Palladium-Catalyzed Dimerization of meso-Bromoporphyrins: Highly Regioselective meso-β Coupling through Unprecedented Remote C-H Bond Cleavage”, Chem. Eur. J., 査読有、15 巻, 2009、12208-12211.
- ⑦ S. Saito, K. Furukawa, and A. Osuka, “T-shaped Three-Coordinate Copper (II) Heptaphyrin Complexes”, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有、48 巻, 2009、8086-8089.
- ⑧ M. Inoue, K. S. Kim, M. Suzuki, J. M. Lim, J.-Y. Shin, D. Kim, and A. Osuka, “Thermal Fusion Reactions of meso-(3-Thienyl) Groups in [26]Hexaphyrins to Produce Möbius Aromatic Molecules”, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有、48 巻, 2009、6687-66890.
- ⑨ S. Tokuji, J.-Y. Shin, K. S. Kim, J. M. Lim, K. Youfu, S. Saito, D. Kim, and A. Osuka, “Facile Formation of a

- Benzopyrane-Fused [28]Hexaphyrin That Exhibits Distinct Möbius Aromaticity”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、131 巻, 2009、7240-7241.
- ⑩ S. Hiroto, N. Aratani, N. Shibata, Y. Higuchi, T. Sasamori, N. Tokitoh, S. Shinokubo, and A. Osuka, “Zwitterionic Corroles: Regioselective Nucleophilic Pyridination of a Doubly Linked Biscorrole”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、48 巻, 2009、2388-2390.
- ⑪ E. Tsurumaki, Y. Inokuma, S. Easwaramoorthi, J. M. Lim, D. Kim, and A. Osuka, “Peripheral Hexabromination, Hexaphenylation, and Hexaethynylation of meso-Aryl Substituted Subporphyrins”, *Chem. Eur. J.*, 査読有、15 巻, 2009、237-247.
- ⑫ S. Hiroto, I. Hisaki, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Synthesis of Directly and Doubly Linked Dioxoisobacteriochlorin Dimers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、130 巻, 2008、16172-16173.
- ⑬ T. Koide, G. Kashiwazaki, M. Suzuki, K. Furukawa, M.-C. Yoon, S. Cho, D. Kim, and A. Osuka, “A Stable Radical from Facile Oxygenation of meso-Free 5, 10, 20, 25-Tetrakis(pentafluorophenyl) Substituted [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、47 巻, 2008、9661-9665.
- ⑭ S. Saito, J. Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Lim, D. Kim, and A. Osuka, “Protonation-Triggered Conformational Changes to Möbius Aromatic [32]Heptaphyrins(1.1.1.1.1.1.1)”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、47 巻, 2008、9657-9660.
- ⑮ S. Yamaguchi, T. Katoh, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Pt(II)- and Pt(IV)-Bridged Cofacial Diporphyrins via Carbon-Transition Metal σ -Bonds”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、130 巻, 2008、14440-14441.
- ⑯ J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, and A. Osuka, “Unambiguous Identification of Möbius Aromaticity for meso-Aryl Substituted [28]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、130 巻, 2008、13568-13579.
- ⑰ Y. Nakamura, S. Y. Yang, T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, and A. Osuka, “Two-Dimensionally Extended Porphyrin Tapes: Synthesis and Shape-Dependent Two-Photon Absorption Properties”, *Chem. Eur. J.*, 査読有、14 巻, 2008、8279-8289.
- ⑱ Y. Inokuma, S. Easwaramoorthi, Z. S. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, “meso-(4-(N,N-Dialkylamino)phenyl)-Substituted Subporphyrins: Remarkably Perturbed Absorption Spectra and Enhanced Fluorescence by Intramolecular Charge Transfer Interactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、130 巻, 2008、12234-12235.
- ⑲ N. Aratani and A. Osuka, “A meso-meso directly linked octameric porphyrin square”, *Chem. Commun.*, 査読有、2008、4067-4069.
- ⑳ J. Song, S. Y. Jang, S. Yamaguchi, J. Sankar, S. Hiroto, N. Aratani, J.-Y. Shin, S. Easwaramoorthi, K. S. Kim, D. Kim, H. Shinokubo, and A. Osuka, “2,5-Thienylene-Bridged Triangular and Linear Porphyrin Trimers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、47 巻, 2008、6004-6007.

[学会発表] (計 101 件)

- ① 大須賀篤弘、 “Möbius aromatic Expanded Porphyrins”、 Pre-strategic Initiative Symposium on Creation of Functional Molecules, Invited Lecture、 2009 年 12 月 3 日～4 日、筑波
- ② 大須賀篤弘、環拡張ポルフィリンの金属錯体」、2009 錯体化学討論会シンポジウム、 2009 年 9 月 25 日～27 日、長崎
- ③ 大須賀篤弘、「新しいポルフィリンの合成と光物性」、2009 光化学討論会、特別講演、 2009 年 9 月 16 日～18 日、桐生
- ④ 大須賀篤弘、 “Covalently and Noncovalently Linked Porphyrin Arrays”、 42th IUPAC Congress: Chemistry Solutions, A Key Note Speak、 2009 年 8 月 2 日～7 日、グラスゴー
- ⑤ 大須賀篤弘、 “Exploration of Novel Porphyrinoids with Interesting Electronic Properties: Aromaticity and Topology”、 the 2009 NOZOE MEMORIAL LECTURE, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-13)、 2009 年 7 月 19 日～24 日、ルクセンブルク
- ⑥ 大須賀篤弘、 “Möbius Aromatic Expanded Porphyrins”、 10th International Conference on Calixarenes (ICC), Plenary Lecture、 2009 年 7 月 13 日～16 日、ソウル

- ⑦ 大須賀篤弘、 “Möbius Aromatic Expanded Porphyrins”、 Invited Lecture, 2009 International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules、 2009年7月5日～10日、 チェコ
- ⑧ 大須賀篤弘、 “Exploration of Novel Porphyrinoids”、 Invited Lecture, Universidad Autónoma de Madrid、 2009年7月2日、 スペイン・マドリッド
- ⑨ 大須賀篤弘、 「ポルフィリンの化学—驚きに魅せられて」、 名古屋大学GCOE化学セミナー、 2009年5月18日、 名古屋
- ⑩ 大須賀篤弘、 「新しいポルフィリンの合成と光物性」、 特定領域研究「光—分子強結合場」研究代表者三澤弘明、 特別講演、 2009年5月8日、 京都

[図書] (計1件)

- ① 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>

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