

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655034

研究課題名（和文） ポルフィリンチューブの合成と機能

研究課題名（英文） Synthesis and functionalization of discrete porphyrin tube

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）：ピリジン架橋  $\beta$ ,  $\beta$ -2 重架橋ニッケルポルフィリンを構造単位として環状 4 量体を合成した。得られたポルフィリンナノバレルは、内部の空隙に  $C_{60}$  を内包することが可能であり、その X 線結晶構造解析にも成功した。2 重架橋ポルフィリン 3 量体の高効率合成法を開拓し、種々の金属錯体の構造と物性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We've achieved the synthesis of pyridine-bridged  $\beta$ ,  $\beta$ -doubly linked porphyrin cyclic tetramer by means of Suzuki-coupling that can encapsulate  $C_{60}$ . We've developed an efficient method to synthesize 3mer and studied a variety of metal complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

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・二光子吸収・クロスカップリング

## 1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブは、材料化学や構造有機化学や生体関連化学などの分野で広範に研究されている重要なナノカーボン系化合物である。いずれも  $\pi$  共役が曲面上に広がっており、特有の興味深い物性を示している。本研究では、本来平面構造で 18  $\pi$  共役電子系を持つポルフィリンを湾曲させ、環状に結合してポルフィリンチューブを合成する。曲がった  $\pi$  電子系を持つポルフィリンチューブがどのような光学特性や電子特性を示すか、また、中空の内部空間がどのような機能をしめすか、予断を全く許さない。斬新で独創性の高い試みであり、 $\pi$  共役分子の新局面の開拓に繋がる可能性が高い。

## 2. 研究の目的

ポルフィリンは  $\pi$  電子系が柔軟で摂動を受けやすく、周辺の  $\pi$  共役修飾や曲面化などにより、斬新な電子物性や磁気物性を達成できる可能性が高い。また、ポルフィリン骨格自体も構造的に柔軟であり、湾曲した構造でもかなりの化学的安定性を維持していることが近年わかってきた。こうした結果を踏まえて、本研究では、ベンゼン→ポリアセン→グラフェンシート→カーボンナノチューブという一連のナノカーボン化合物群の構造変化に倣って、それらのポルフィリンバージョンの合成に挑戦する。既にポルフィリンテーパーやポルフィリンシートの合成には成功しており、本研究では、「ポルフィリンチューブ」の合成に焦点を当てる。曲面構造を持つ

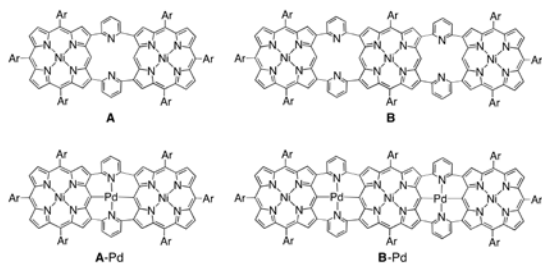
ポルフィリンチューブやポルフィリンボールへの挑戦はチャレンジ性満点であり、ポルフィリン化学のみならず、構造有機化学の新領域の開拓に繋がる可能性が高い。これらの研究は、「 $\pi$ 共役電子系の平面-非平面制御」という観点からも重要である。

### 3. 研究の方法

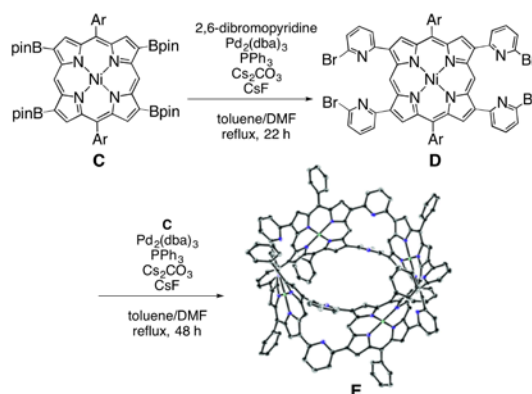
カーボンナノチューブのポルフィリンバージョンであるポルフィリンチューブの合成に挑戦する。ピリジン架橋の $\beta, \beta-2$ 重架橋ニッケルポルフィリンを構造単位として環状4量体を合成する。これは、ポルフィリンチューブの部分構造と見なすことのできるユニークな分子である。まずはこの化合物の効率的合成法を開発する。種々の金属錯体を合成することで光物性や構造の違いも調べる。効率的に環状4量体を得られたら、自己集積化を誘起する官能基修飾を施し、高分子状の長いポルフィリンチューブの合成に挑戦する。

### 4. 研究成果

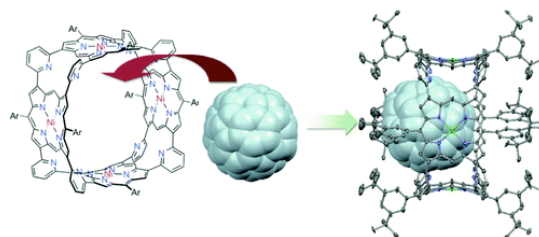
鈴木-宮浦カップリングを利用して、ピリジン架橋の $\beta, \beta-2$ 重架橋ニッケルポルフィリン（ポルフィリンベルト）の2量体Aや3量体Bの合成をおこない、その曲がった分子構造をX線結晶構造解析で明らかにした。これらのポルフィリンリガンドにPd(II)塩を作用させるとパラジウムがポルフィリンのメゾ位のC-H結合活性化を経て、ポルフィリンピンサー化合物A-PdやB-Pdが生成することも見いだしている。



ポルフィリンピンサー化合物では、電子共役が強まり、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。また、これらの化合物の合成ルートを参考にして、環状ポルフィリン4量体の合成にも成功した。即ち、我々が開発したポルフィリンの $\beta$ 位選択的ホウ素化反応を利用して、テトラホウ素化ポルフィリンCを合成し、これを2,6-ジブromoピリジンと鈴木-宮浦カップリングさせテトラキスブromoピリジルポルフィリンDを合成する。続いてCとDのクロスカップリングにより、ポルフィリンナノバレルEが10%の収率で再現性よく合成できる。



得られたナノバレルはその内部空間に十分な空隙があり、 $C_{60}$ を内包可能であることがわかった。その会合定数はトルエン中室温で約 $5.3 \times 10^5 M^{-1}$ 程度と見積もられた。 $C_{60}$ 会合体のX線結晶構造解析にも成功した。これらの結果は、目的とするポルフィリンチューブ内の空間が、ゲスト内包機能を発現するのに十分な大きさであることを示唆するものであり、機能性材料への利用を期待させる結果である。



そこで、更なる反応効率の向上と、多様な金属錯体の合成を目的として、2重架橋3量体の合成最適化を検討した。Buchwald配位子を用いることで、ポルフィリンベルト3量体の収率を66%にまで上げることができた。その後、ニッケル錯体の脱メタル化を種々検討し、フリーベース体、亜鉛体、亜鉛ニッケル複核錯体を得た。ポルフィリンベルトの中央のポルフィリン環がニッケルでない場合には、NMR中で異なるコンフォーマーの存在が示唆された。これは従来のsyn体に加えて、エネルギー的にやや不利なanti体への平衡があると考えられることができる。

最適化された反応条件は、4量体の合成効率の大幅な向上には結びつかなかったが、一連の研究の中で、銅錯体の合成や、環状6量体の生成も確認できた。反応効率の更なる向上と超分子的アプローチによるチューブ形成が今後の課題であるが、本研究はますます広がりを見せており、今後の飛躍に期待できる成果である。

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 60 件)

1. Preferential Formation of Cyclic Trimers by Palladium-Catalyzed Oxidative Coupling Reactions of 2,18-Diethynylporphyrins, Tokuji, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2012, 51, 12357-12361. DOI:10.1002/anie.201207763
2. 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. DOI:10.1002/anie.201204446
3. A meso-Spiro[Cyclopentadiene-Isoporphyrin] from a Phenylethynyl Porphyrin Platinum(II) Pincer Complex, Anabuki, S.; Shinokubo, H.; Aratani, N.; Osuka, A., *Angew. Chem.*, 査読有, 2012, 51, 3174-3177. DOI:10.1002/ange.19380510103
4. A Hexameric Porphyrin Triangle Constructed by Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reaction, Song, J.; Anabuki, S.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Osuka, A., *Chem. Lett.*, 査読有, 2011, 40, 902-902. DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2011.902>
5. A  $\beta$ -to- $\beta$  2,5-Thienylene-bridged Cyclic Porphyrin Tetramer: Its Rational Synthesis and Binding of C60, Song, J.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Osuka, A., *Chem. Sci.*, 査読有, 2011, 2, 748-751. DOI:
6. Synthesis and Properties of Hybrid Porphyrin Tapes, Tanaka, T.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Yoon, M-C.; Kim, D.; Osuka, A., *Chem. Eur. J.*, 査読有, 2011, 17, 14400-14412. DOI: 10.1039/C0SC00605J
7. Palladium-Catalyzed  $\beta$ -Selective Direct Arylation of Porphyrins, Kawamata, Y.; Tokuji, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 2011, 50, 8867-8870. DOI: 10.1002/anie.201102318
8. Direct meso-Alkynylation of Porphyrins Doubly Assisted by Pyridyl Coordination, Anabuki, S.; Tokuji, S.; Aratani, N.; Osuka, A., *Org. Lett.*, 査読有, 2012, 14, 2778-2781. DOI: 10.1021/o1301005b
9. Directly Linked Corrole Oligomers via Facile Oxidative 3-3' Coupling Reaction, Hirabayashi, S.; Omote, M.; Aratani, N.; Osuka, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 2012, 85, 558-562.
10. Planar Subporphyrin Borenum Cations, Tsurumaki, E.; Hayashi, S.; Tham, F.S.; Reed, C.A.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2011, 133, 11956-11959. DOI:10.1246/bcsj.20110373
11. Rearrangements of a [36]Octaphyrin Triggered by Nickel(II) Metalation: Metamorphosis to a Directly meso- $\beta$ -Linked Diporphyrin, Tanaka, Y.; Mori, H.; Koide, T.; Yorimitsu, H.; Aratani, N.; Osuka, A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 2011, 50, 11460-11464. DOI:10.1002/anie.201105809
12. New Synthetic Strategy for Diporphyrins: Pinacol Coupling-Rearrangement, Tokuji, S.; Maeda, C.; Yorimitsu, H.; Osuka, A., *Chem. Eur. J.*, 査読有, 2011, 17, 7154-7157. DOI: 10.1002/chem.201100872

[学会発表] (計 113 件)

1. 荒谷直樹・直田耕治・田中隆行・森裕貴・Dongho Kim・太須賀篤弘 “縮環へキサフィリンの合成と光物性” 2012 年光化学討論会 東京工業大学 2012 年 9 月 12-14 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. 荒谷直樹・宋建新・穴吹翔馬・忍久保洋・太須賀篤弘 “パラジウム架橋ポルフィリン多量体の合成と光物性” 2011 年光化学討論会 宮崎大学 2011 年 9 月 6-8 日
4. Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka “Novel Fullerene Receptors based on Multi-Porphyrin Arrays” The first symposium on "Carbon Nanoforms" Toledo, Spain 2011 年 6 月 2-3 日
5. Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka “Construction of Multi-porphyrin Arrays via Pd-catalyzed Coupling Reactions” 219th ECS meeting

Montreal, Canada 2011年5月1-6  
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