

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620031

研究課題名(和文)環拡張ポルフィリンカテナンの合成

研究課題名(英文)Exploration of Catenated Expanded Porphyrins

研究代表者

大須賀 篤弘 (Osuka, Atsuhiro)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80127886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：大型環拡張ポルフィリンを用いたカテナン合成の研究中に、40 ノナフィリンNiRh複核錯体が世界最大の二重に捻れたヒュッケル反芳香族分子であることを突き止めた。また、46 デカフィリンPd錯体を当時世界最大のヒュッケル芳香族分子として合成した。この錯体を酸化すると44 デカフィリンPd錯体を得られるが、最初に速度論的生成物としてヒュッケル反芳香族分子が生成し、長時間放置すると世界最大のメビウス芳香族分子に変化することがわかった。また、ルビリン型50 ドデカフィリンのプロトン化体のX線結晶構造解析に成功し、世界最大の平面型ヒュッケル芳香族分子であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：On the course of investigation on the synthesis of expanded porphyrin catenanes, 40 Huckel antiaromatic nonaphyrin NiRh complex was obtained. Then, Pd complex of 46 decaphyrin was synthesized, which was oxidized to give 44 antiaromatic decaphyrin Pd complex as a kinetic product and, after keeping the complex under ambient conditions, 44 Mobius aromatic complex. A rubirin-type 50 dodecaphyrin protonated adduct was revealed to be the largest Huckel aromatic molecule by X-ray diffraction analysis.

研究分野：有機化学

キーワード：ポルフィリン 環拡張ポルフィリン 芳香族性 反芳香族性 カテナン

1. 研究開始当初の背景

環拡張ポルフィリンは我々が独自に発見し、その化学を発展させてきた分子群である。その発見以来、通常のポルフィリンでは考えられない化学反応性、複数金属錯化挙動、安定ラジカル種の生成、巨大な2光子吸収断面積などを、次々と明らかにしてきた。環拡張ポルフィリンは、環状に共役した電子系を持ち、2電子酸化・還元反応によって、芳香族性-反芳香族性がスイッチできる分子である。環拡張ポルフィリンカテナンでは、常磁性-反磁性と反転しうる環電流がインターロックされることになり、それらの相互作用や干渉などは興味深い。また、環拡張ポルフィリンの酸化還元によるカテナン構造の大きな変化や光学特性や電気特性の変化を調べる。これらを基に、外部刺激応答分子や分子モーターへの展開・応用を検討する

2. 研究の目的

環拡張ポルフィリンはその電子系が非常に柔軟で外部摂動の影響を受けやすく、分子トポロジー変化や周辺部の共役修飾などにより、斬新な電子物性や磁気物性を示すポテンシャルの高い分子である。環拡張ポルフィリンは、電子数や分子トポロジーに応じて、芳香族にも反芳香族にもなれるユニークな分子である。一定以上の大きさの環拡張ポルフィリンでは、中央にカテナン生成を可能にするだけの十分な空孔があり、カテナン合成は物理的に可能である。「環状共役分子である環拡張ポルフィリンをインターロックした環拡張ポルフィリンカテナンを合成する」という発想は、我々ならではのアイデアであり、独創的且つ斬新である。現状では、環拡張ポルフィリンカテナンが合成できるかどうかははっきりしない。しかし、本提案は、ポルフィリン化学のみならず、構造有機化学や超分子化学、特にインターロックされた分子の化学などに大きなインパクトを与える可能性が高く、挑戦に値する研究課題である。これらの研究は、「環状共役分子間の強制された空間的近接下での電子的相互作用」という観点からも重要である。酸化還元などの外部刺激に応答して、構造や電子的性質を変化させうるスイッチャブルな系への展開も視野に入れて研究を進める。

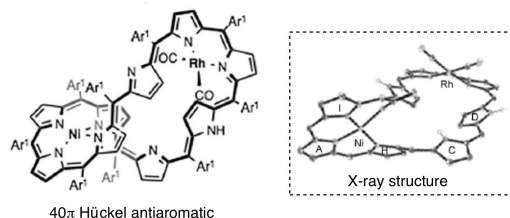
3. 研究の方法

まず、デカフィリンやドデカフィリンなどの大型環拡張ポルフィリンと環状アルキル化合物から、カテナンが合成可能であることを示す。次に、環拡張ポルフィリンのみから成るカテナン(環拡張ポルフィリンカテナン)を金属ジピリンユニットとオリゴピロメタンジオールとの酸触媒縮合反応が鍵反応として、合成する。合成した環拡張ポルフィリンカテナンの酸化還元特性やそれに応じた構造変化を追跡する。またアニオン認識能の検討や、アニオン添加による構造変化や光学

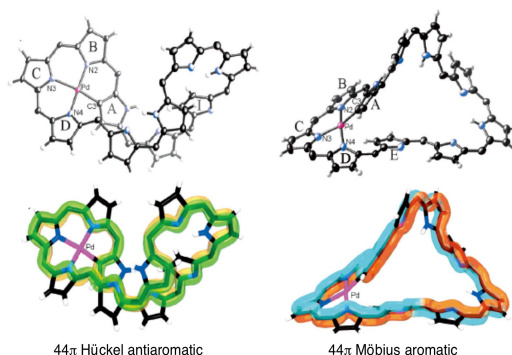
特性電気化学特性の変化を調べる。

4. 研究成果

まず、環拡張ポルフィリンに糸を通し、カテナンを合成する戦略を試みた。大型環拡張ポルフィリンとして、比較的合成の容易なノナフィリンやデカフィリンを選び、その金属錯体にNi()ジピリンユニットを結合させ、その後ジピリン位を臭素化し、鈴木-宮浦カップリングにより、末端にオレフィンを持つアリール基を結合させ、閉環メタセシスにより環拡張ポルフィリンカテナンを合成することを検討した。様々な反応条件を試みたが、環拡張ポルフィリンの合成には成功しなかった。しかし、この研究中に、多くの興味深い発見をした。[42]ノナフィリンにニッケルを配位させて、[42]ノナフィリンニッケル錯体を合成した後、1価ロジウムを配位させ、さらに酸化することにより、[40]ノナフィリンニッケルロジウム複核錯体を合成した。これは世界最大の二重に挟れたヒュッケル反芳香族分子であることを、その¹H NMR測定や結晶X線構造解析により明らかにした。

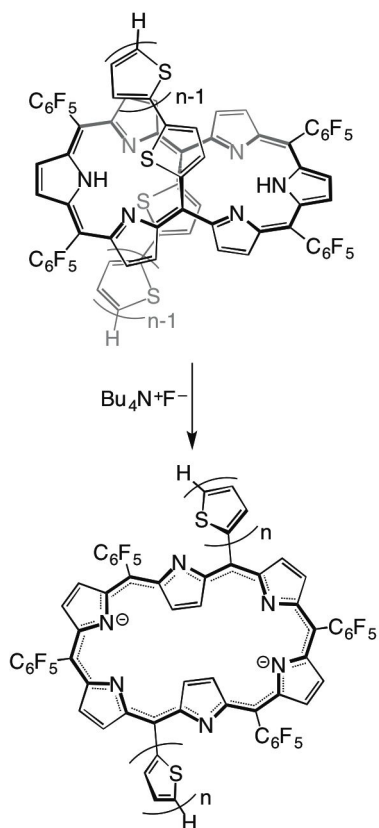
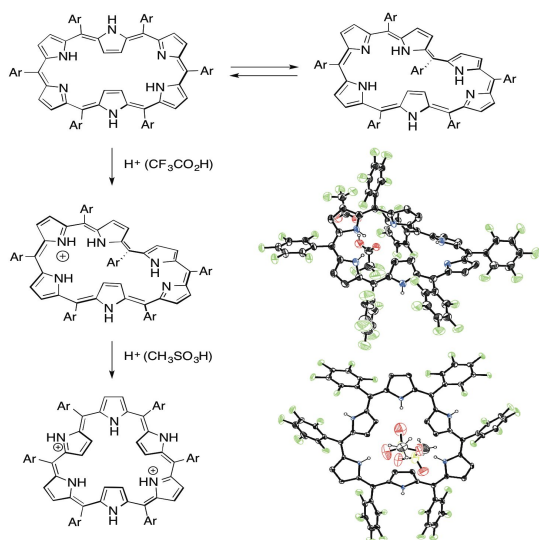


次に、[44]デカフィリンに還元的にパラジウムを配位させることにより、[46]デカフィリンパラジウム錯体を当時世界最大のヒュッケル芳香族分子として合成した。この錯体を酸化すると[44]デカフィリンパラジウム錯体が得られるが、最初に速度論的生成物として世界最大のヒュッケル反芳香族分子が生成し、長時間放置すると世界最大のメビウス芳香族分子に変化することがわかった。これらの大型の[44]デカフィリンパラジウム錯体をそれぞれ純粋に単離し、速度論的生成物であるヒュッケル反芳香族性分子から熱力学的生成物であるメビウス芳香族分子への変換反応を精密に追跡して、その反応パラメーターをすべて決定した。



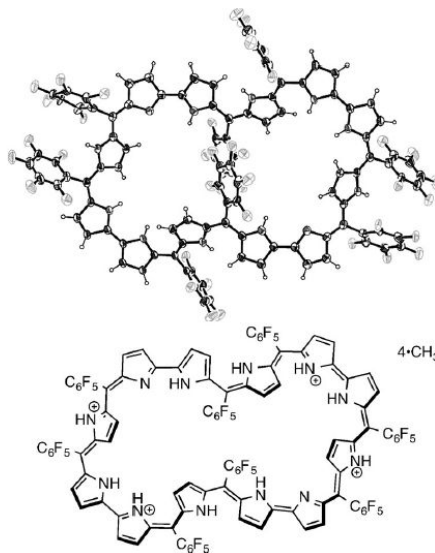
また、環拡張ポルフィリンに対する酸触媒下での挙動も検討した。[28]ヘキサフィリン

は、溶液状態では、ヒュッケル反芳香族性を示す長方形型構造とメビウス芳香族性をしめす捩れた構造のダイナミックな平衡状態にあることが知られている。[28]ヘキサフィリンをモノプロトン化するとその平衡がほぼメビウス芳香族性の捩れた構造に固定されることがわかった。次に、[28]ヘキサフィリンをジプロトン化すると、平面三角形型の珍しい構造を有していることが各種スペクトル測定およびX線結晶構造解析から明らかとなり、この化学種はヒュッケル反芳香族性を示すことがわかった。分子内に二つの正電荷をもつため、そのクーロン反発により、広がった平面三角形構造をとると考えられる。



更に、[26]ヘキサフィリンの2箇所のメソ位にオリゴチエニ基を導入したところ、ヒュッケルトポロジイをもつメガネ型構造を取ることがわかり、オリゴチエニ基の電子的摂動が大きいため、[26]ヘキサフィリンの芳香族性が著しく低下していることがわかった。これらの分子をテトラプロトン化を用いて、脱プロトン化すると長方形構造に変化し、強い芳香族性を示すことがわかった。一重項励起状態の寿命も著しく長くなり、これも強められた芳香族性の影響と考えることができる。

また、ルビリン型の[52]ドデカフィリンを水素化ホー素ナトリウムで還元して[50]ドデカフィリンを合成した。この[50]ドデカフィリンをメタンスルホン酸で精密にプロトン化したところ、そのテトラプロトン化体の生成に成功し、そのプロトン化体の結晶を得ることができた。X線結晶構造解析により、この[50]ドデカフィリンのテトラプロトン化体が広がった平面構造を取ることを示し、これが世界最大のヒュッケル芳香族分子であることを明らかにした。その他の巨大環拡張ポルフィリンのプロトン化体、脱プロトン化体についても検討中であり、芳香族性・反芳香族性の発現限界に関する研究でも興味深い結果が得られている。



今後、これらの知見を元に、さらなる巨大環拡張ポルフィリンの開拓を進めていくと同時に、環拡張ポルフィリンカテナンの合成にもチャレンジしたい。環拡張ポルフィリンを空間的にインターロックしたカテナンが合成できることを実証し、強制的に空間的に接近した環状共役電子系がどのような電子的・磁性的相互作用を示すのか明らかにする。

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16件)〕

S. Ishida, T. Higashino, S. Mori, H. Mori, N. Aratani, T. Tanaka, J. M. Lim, D. Kim, and A. Osuka, "Diprotonated [28]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1): Triangular Antiaromatic Macrocycles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、53 巻, 2014、3427-3431.

H. Mori and A. Osuka, "Bis-metal Complexes of 5,20-Bis(5-formyl-2-pyrrolyl)-[26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) Exhibiting Strong Near-Infrared Region Absorptions", *Chem. Eur. J.*, 査読有、21 巻, 2015、7007-7011.

E. Tsurumaki, J. Sung, D. Kim, and A. Osuka, "Subporphyrinato Boron(III) Hydrides", *J. Am. Chem. Soc.*, 137 巻, 2015、1056-1059.

H. Mori, T. Tanaka, S. Lee, J. M. Lim, D. Kim, and 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.*, 137 巻, 2015、2097-2106.

H.-W. Jiang, T. Tanaka, H. Mori, K. H. Park, D. Kim, and A. Osuka, "Cyclic 2,12-Porphyrinylene Nanorings As a Porphyrin Analogue of Cycloparaphenylenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、137 巻, 2015、2219-2202.

H. Mori, M. Suzuki, W. Kim, D. Kim, and A. Osuka, "5,20-Bis(α -oligothienyl)-substituted [26]Hexaphyrins Possessing Electronic Circuits Strongly Perturbed by meso-Oligoethienyl Substituents", *Chem. Sci.*, 査読有、6 巻, 2015、1696-1700.

T. Soya, K. Naoda, and A. Osuka, "Ni^{II} Metalations of [40]- and [42]Nonaphyrins(1.1.1.1.1.1.1.1.1.1): The Largest Doubly Twisted Hückel Antiaromatic Molecule", *Chem. Asian J.*, 査読有、10 巻, 2015、231-238.

T. Yoneda, Y. M. Sung, J. M. Lim, D. Kim, and A. Osuka, "Pd^{II} Complexes of [44]- and [46]Decaphyrins: The Largest Hückel Aromatic and Antiaromatic, and Möbius Aromatic Macrocycles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、53 巻, 2014、13169-13173.

T. Higashino, T. Soya, K. S. Kim, D. Kim, and A. Osuka, "A Möbius Aromatic [28]Hexaphyrin Bearing a Diethylamine Group: A Rigid but Smooth Conjugation Circuit", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、54 巻, 2015、

5456-5459.

N. Fukui, H. Yorimitsu, and A. Osuka, "meso, -Oligohaloporphyrins as Useful Synthetic Intermediates of Diphenylamine-Fused Porphyrin and meso-to-meso -to- Doubly Butadiyne-Bridged Diporphyrin", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、54 巻, 2015、6311-6314.

T. Soya, W. Kim, D. Kim, and 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.*, 査読有、21 巻, 2015、8341-8346.

T. Soya, and A. Osuka, "Group 9 Metal Complexes of meso-Aryl-Substituted Rubyrin", *Chem. Eur. J.*, 査読有、21 巻, 2015、10639-10644.

D. Basu, H. Yorimitsu, and A. Osuka, "Palladium-Assisted "Aromatic Metamorphosis" of Dibenzothiophenes into Triphenylenes", 査読有、54 巻, 2015、7162-7166.

K. Fujimoto, H. Yorimitsu, and A. Osuka, "Porphyrinylboranes Synthesized via Porphyrinylolithiums", *Chem. Eur. J.*, 査読有、21 巻、11311-11314.

M. Kitano, Y. Okuda, E. Tsurumaki, T. Tanaka, H. Yorimitsu, and A. Osuka, " β,β -Diborylated Subporphyrinato Boron(III) Complexes as Useful Synthetic Precursors", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、54 巻、2015、9275-9279.

K. Yoshida and A. Osuka, "Observation of Diastereomeric Interconversions of β -Sulfinylsubporphyrins as Evidence for Bowl Inversion", 査読有、21 巻、2015、11717-11734.

〔その他〕
ホームページ等

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

6. 研究組織
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