

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分
平成28年2月10日現在

超ポルフィリン化学の新展開—新規 π 電子系の開拓

Supraporphyrin Chemistry: Explorations of Novel
 π -systems

課題番号：25220802

大須賀 篤弘 (Osuka Atsuhiko)

京都大学・大学院理学研究科・教授



研究の概要 独自に開発してきた「単分散巨大ポルフィリンアレー」、「電子共役が高度に拡張したポルフィリンテープ」、「環拡張ポルフィリン」、「環縮小サブポルフィリン」、「メビウス芳香族性分子」など、通常のポルフィリン化学を超えた「超ポルフィリンの化学」をより一層深化・発展させて、新局面を開く。これらの研究を通じて、有機化学、錯体化学、光化学、触媒化学、生物有機化学などの広範な分野における新コンセプトを確立する

研究分野：有機化学

キーワード：ポルフィリン・ヒュッケル芳香族性・メビウス芳香族性・金属錯体

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリンは、その金属錯体の多彩な触媒機能に加え、優れた電気化学的・光化学的な特性のため、広範な分野で長年にわたり研究されており、その化学は相当に成熟したレベルにある。我々はこれまでに、世界最長の巨大ポルフィリンアレー（単分散メゾーメゾ結合ポルフィリン 1024 量体）や中性分子として世界最小の HOMO-LUMO Gap を持つポルフィリンテープ（12 量体で 1500 cm^{-1} ）や環拡張ポルフィリンや環縮小サブポルフィリンやメビウス芳香族分子などを報告し、国際的に分野を牽引してきた。こうした分子群をより一層深化・発展させることで、 π 共役分子における新局面を開くことが期待されていた。

2. 研究の目的

概念的に新しい構造や新しい π 電子系や新反応の発見を常に第一目標に置き、完全共役ハイブリッドポルフィリンテープの開発、環拡張ポルフィリンの化学に基づく新しい芳香族・反芳香族分子の開拓、環縮小サブポルフィリンの開拓を中心に研究を進める。

3. 研究の方法

これまでに開発したポルフィリンの周辺部修飾反応、サブポルフィリン合成法、環拡張ポルフィリン合成法を元に、新しい類縁体合成に挑戦し続ける。得られた化合物は各種分光光学測定や電気化学測定、X線結晶構造解析により同定する。

4. これまでの成果

ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープの化学、世界最大の芳香族分子ドデカフィリンの化学、サブポルフィリンの周辺部修飾反応開発において大きな成果が見られたので、以下これらについて報告する。

1) ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープ (PHP) の開発

通常のヘキサフィリン合成法を改良し、下図1に示す PHP のニッケルおよび亜鉛錯体の合成に成功した。この分子は通常のポルフィリンテープよりも大きな吸収長波長シフトが観測され、亜鉛錯体では Q 帯が 1912 nm にまで及ぶことがわかった。

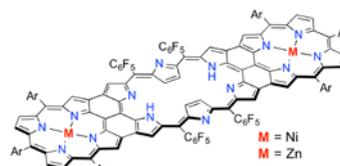


図1、PHP の構造

2) 世界最大の 50π 芳香族性の実現

下図2に示す、ビピロール骨格を含むドデカフィリンは、 $52\pi/50\pi/48\pi$ の3つの電子状態を取ることが可能であり、 50π 系では弱いヒュッケル芳香族性が観測された。この分子を MSA によりプロトン化し、テトラカチオン体を生成した。テトラカチオン体は、分子内静電反発により、広がった平面構造を取り、強いヒュッケル芳香族性を示すことがわか

った。この分子は、世界最大の芳香族分子であり、C&E News において Molecules Of The Year 2015 に選定される栄誉を得た。

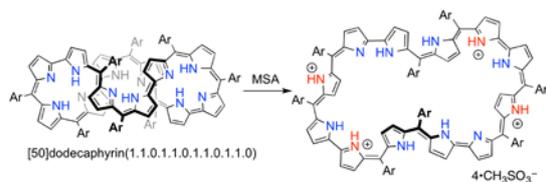


図 2、50πドデカフィリンの構造変化

3) サブポルフィリンの周辺部修飾反応の開発と安定なメゾ-ヒドロキシラジカル合成

環縮小ポルフィリノイドであるサブポルフィリンのメゾ無置換体の修飾反応も進展が見られた。イリジウム触媒を用いたβ位選択的ホウ素化反応を開発し、鈴木カップリングを用いて種々のサブポルフィリン類縁体や二量体の合成をおこなった。またβ位のハロゲン化や芳香族求核置換反応、亜鉛試薬を用いた中心ホウ素上変換反応も開発した。メゾヒドロキシサブポルフィリンを合成し、この化合物の酸化によりメゾオキシラジカルが安定な中性ラジカルとして単離可能であることを発見した。同様のデザインにより、トリアリール置換ポルフィリンの各種金属錯体においてメゾオキシラジカルが安定な錯体として得られることも明らかにした。サブポルフィリンおよびポルフィリン金属錯体において、それぞれ分子間相互作用の違いに起因する磁氣的相互作用の差異が見られた。



図 3、サブポルフィリンのβ位選択的ホウ素化反応および、メゾヒドロキシサブポルフィリンの酸化による安定オキシラジカル生成

サブポルフィリンのメゾアミノラジカル合成と同定も精力的におこなっている。巨大環拡張ポルフィリンの1つであるデカフィリンにおいても、その亜鉛-銅複核錯体で安定な中性有機ラジカル生成が認められた。ジフェニルアミノ縮環ポルフィリンにおいて安定なラジカルカチオン種の単離に成功している。さらに、ジフェニルメタン縮環ポルフィリンでは安定な炭素ラジカル生成が認められ、ポルフィリノイドを基盤とした安定開核分子の開発が加速している。これらの分子から概念的に新しい現象が見出されることに大いに期待したい。

5. 今後の計画

今後も引き続き環拡張・環縮小ポルフィリノイドの化学を探索していく。特に、芳香族性の発現限界をどこまで大きくできるかを明らかにするうえで、巨大環拡張ポルフィリンの開発は興味深く、挑戦的である。安定な中性ラジカル種の開発は、ポルフィリンの広いπ電子系を活かした有用な分子設計であり、今後のさらなる発展に期待できる。様々な安定中性ラジカルおよび、ラジカルカチオンやラジカルアニオン・アミニルラジカルの単離・同定にも積極的に取り組んでいく。

6. これまでの発表論文等(代表的なもの)

- 1) “Triarylporphyrin *meso*-Oxy Radicals: Remarkable Chemical Stabilities and Oxidation to Oxophlorin π -Cations”
D. Shimizu, J. Oh, K. Furukawa, D. Kim, and A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 15584-15594 (2015).
- 2) “A Stable Organic π -Radical of a Zinc(II)-Copper(I)-Zinc(II) Complex of Decaphyrin”
Y. Tanaka, T. Yoneda, K. Furukawa, T. Koide, H. Mori, T. Tanaka, H. Shinokubo, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 10908-10911 (2015)
- 3) “ β , β -Diborylated Subporphyrinato Boron(III) Complexes as Useful Synthetic Precursors”
M. Kitano, Y. Okuda, E. Tsurumaki, T. Tanaka, H. Yorimitsu, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 9275-9279 (2015)
- 4) “Stable [48]-, [50]-, and [52]Dodecaphyrins(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0): The Largest Hückel Aromatic Molecules”
T. Soya, W. Kim, D. Kim, and A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, 21, 8341-8346 (2015)
- 5) “*meso*-Hydroxysubporphyrins: A Cyclic Trimeric Assembly and A Stable *meso*-Oxy Radical”
D. Shimizu, J. Oh, K. Furukawa, D. Kim, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 6613-6617 (2015)
- 6) “*meso-meso* Linked Porphyrin-[26]Hexaphyrin-Porphyrin Hybrid Arrays and Their Triply Linked Tapes Exhibiting Strong Absorption Bands in NIR Region”
H. Mori, T. Tanaka, S. Lee, J. M. Lim, D. Kim, and A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 2097-2106 (2015)

ホームページ等

http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/shuyu/original_papers.htm