

【基盤研究(S)】
理工系(化学)



研究課題名 超ポルフィリン化学の新展開-新規 π 電子系の開拓

京都大学・大学院理学研究科・教授 おおすか あつひろ
大須賀 篤弘

研究分野: 有機化学
キーワード: 構造有機化学

【研究の背景・目的】

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。本研究では、当研究室で独自に開発してきた「単分散巨大ポルフィリンアレー」や「電子共役が高度に拡張したポルフィリンテープ」や「環拡張ポルフィリン」や「環縮小サブポルフィリン」や「メビウス芳香族性分子」「メビウス反芳香族性分子」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、有機化学、構造化学、錯体化学、光化学、触媒化学などの広範な分野で真にインパクトを持つ概念的に新しい共役電子系を開拓する。

【研究の方法】

近年当研究室では[26]ヘキサフィリンとポルフィリンがメゾ-メゾ結合したハイブリッド分子を合成し、更に酸化してハイブリッドテープに変換することに成功している。酸化的二量化を繰り返す、伸張限界に挑戦すると同時に、酸化縮合により、完全共役平面型ハイブリッドテープを合成し、そのHOMO-LUMO Gap がどこまで低下するか見極める。

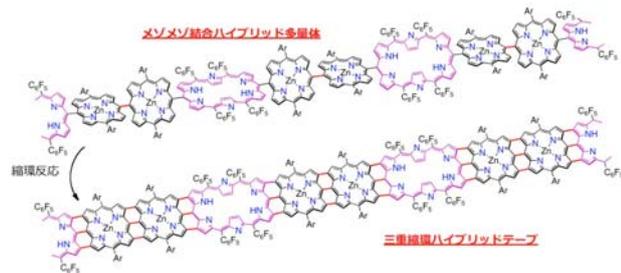


図1 ハイブリッド多量体、テープの合成

チオフェンやピロールで内部架橋したヘキサフィリンを合成し、[18]ポルフィリン電子系と[26]ヘキサフィリン電子系のデュアルな芳香族系を持つ分子を実現する。全体の共役電子系に対して、内部架橋部位がどの程度傾くかによりデュアルな芳香族系の相対的な寄与を変化させ、それを吸収スペクトルや単結晶 X 線結晶構造解析により明らかにする。

最近、メゾプロモサブポルフィリンの還元的カップリングにより、メゾ-メゾ結合サブポルフィリン 2 量体の合成に成功した。この化学を拡張し、縮環サブポルフィリン二量体など、 π 拡張したサブポルフィリン類の合成と構造、物性を明らかにする。

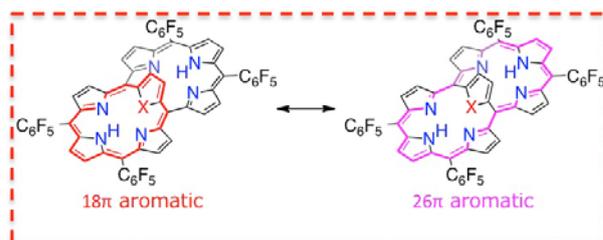


図2 アヌレノアヌレン分子

その他に、cycloparaphenylenes(CPP)のポルフィリン版ともいえるべき、環状ポルフィリン多量体や、高効率な触媒能を持つポルフィリンピンサー化合物の開発も行う。

【期待される成果と意義】

ポルフィリノイドの π 電子系は非常に柔軟であり、外部摂動に対し敏感に応答し、新しい物性や反応性を示す。こうした点に着目して、我々は世界に先駆けて新規なポルフィリノイドの開発を行ってきた。これらの研究の学問的意義や独創性の高さは既に国際的に高く認知・注目されているが、これをさらに深化させた「超ポルフィリンの化学」を推進することで、アヌレノアヌレン型デュアル芳香族性やサブポルフィリン多量体による凸面型 π 共役系やメビウス三重ねじれ芳香族性などの概念的に新しい共役電子系を開拓する。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- 北野匡章, 大須賀篤弘 他 “Effective meso-Fabrications of Subporphyrins” *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5593-5597 (2012)
- 森裕貴, 田中隆行, 大須賀篤弘 “Fused porphyrinoids as promising near-infrared absorbing dyes” *J. Mat. Chem. C* **1**, 2500-2519 (2013)

【研究期間と研究経費】

平成 25 年度-29 年度
97,400 千円

【ホームページ等】

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