

テンプレート合成法による 非通常型ポルフィリンの創成と機能の探求

Templated Synthesis of Unconventional Porphyrins and Exploration of Their Functions



忍久保 洋氏は、金属イオンをテンプレートとする合成手法によりヘテロ元素置換ポルフィリンや反芳香族ノルコロールといった非通常型ポルフィリンを創製した。ヘテロ元素置換ポルフィリンでは、環状 π 共役系にヘテロ原子や遷移金属を直接導入することにより、光・電子物性や芳香族性を制御できることを実証した。また、顕著な反芳香族性を示すノルコロールを安定な分子として効率的に合成することに成功した。さらに、その優れた酸化還元特性や近接積層状態における3次元的な芳香族性、積層分子間の結合性相互作用など芳香族化合物とは異なる独自の性質を明らかにした。

1. ヘテロ元素置換ポルフィリンの開拓

忍久保氏は、ポルフィリンの半分の構造をもつジピリンを金属イオン上に配位させることで効率的に連結し(金属テンプレート法)、ヘテロ元素や遷移金属をポルフィリン骨格に導入した。さらに、合成された非通常型ポルフィリンの構造や物性を丹念に調べ、通常型ポルフィリンとは異なる機能発現を達成した。

ジピリンを連結する際に、様々なヘテロ元素を導入することで、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素を導入した非通常型ポルフィリンを創製した。これらのポルフィリン類縁体は導入された元素の特性を反映した光物性や電気化学特性を示す。また、導入する元素を変えることにより、芳香族性と反芳香族性をスイッチングできることを明らかにした。

さらに導入する元素を遷移金属にまで拡張した。近年、非古典的な芳香族性として、金属元素を含む環状共役系のメタラ芳香族性が注目されている。忍久保氏は、 π 共役系上に遷移金属をもつポルフィリンであるプラチナコロールを創製した。さらに、白金の4つのd電子が環状共役に関与することにより、メタラ反芳香族性を示すことを明らかにした。この成果は、共役に関与するd電子の数を明確にしたことで、メタラ芳香族性に対する重要な知見を与えるものとなった。

また、ポルフィリン骨格を酸化的に切断し、その後ヘテロ元素によって再環化させることにより、ポルフィリン骨格の炭素を窒素、酸素、硫黄に置換するという骨格編集の手法を開発した。さらに、元素置換によって生じる正電荷が元素置換ポルフィリンの光物性やヘムタンパクへの取り込み活性に大きく影響を与えることを示した。

2. 反芳香族分子ノルコロールの創製と機能開拓

忍久保氏は金属テンプレート法により、合成困難であった反芳香族化合物であるノルコロールを安定かつ簡便に合成する手法を開発した。さらに、ノルコロールの基礎的な物性や反応性を明らかにするとともに、分子エレクトロニクスに寄与する成果を得た。不安定で使い物にならないと考えられてきた反芳香族化合物に応用の可能性を拓いたことは意義深い。

反応性の面では、反芳香族分子はHOMOが高くLUMOが低いため、求電子的反応と求核的反応がともに進行し、高位置選択的な置換基導入が可能であることを示した。また、ノルコロールの π 拡張によってその電子構造を変調させることにより、開殻性や近赤外光熱変換特性を獲得することも見いだした。また、ノルコロールの中心にイオン半径の大きな金属を導入して分子を歪ませることにより、お椀型反芳香族化合物を合成し、そのお椀反転挙動や金属間相互作用を明らかにした。

さらに忍久保氏は、ノルコロールが安定した酸化還元特性を示すことに着目し、ノルコロールを二次電池の電極活性物質として利用できることを示した。また、ノルコロールが対応するポルフィリンに比べて高い単分子電気伝導性をもつことも明らかにした。

3. 積層反芳香族化合物の芳香族性の解明

反芳香族化合物を積層させると、芳香族性を発現することが理論的に予測されていた。しかし、積層した反芳香族化合物が合成困難であるため、この現象を実験的に観測した例はなかった。忍久保氏はノルコロールを用いて積層反芳香族化合物を合成し、芳香族性の発現を初めて実証した。積層状態の制御により芳香族性と反芳香族性を動的に変化させられることを実証し、化学の古典的概念である芳香族性に新風を吹き込んだ。

忍久保氏はリンカーで連結したノルコロール二量体が接近積層したスタッキング構造をとることを発見し、この状態において芳香族性を発現することをつきとめた。さらに、電子求引性基を導入したノルコロールは単量体であっても2.97 Åという破格に近接した対面型積層構造を取ることを見いだした。この超近接積層は、ノルコロール間の結合性軌道相互作用に由来することを分子軌道計算から明らかにした。さらに、精密な電子密度解析を実施し、ノルコロール間に存在する結合電子の可視化に成功した。これにより、積層反芳香族化合物の3次元的な芳香族性が、分子間の軌道相互作用に由来することを明らかにした。積層形成により電子状態が変化し、非線形光学特性を含む光物性が大きく変化することも示している。さらに、ノルコロールの引力的な相互作用に基づく超分子形成にも成功した。

以上のように、忍久保氏は代表的な機能性 π 電子化合物であるポルフィリンの元素置換や環縮小ポルフィリンであるノルコロールの構築を可能とする合成手法を開発した。また、得られた非通常型ポルフィリンの物性・機能を探求し、不安定さゆえに未開拓であった反芳香族化合物の化学を発展させた。これらの業績は日本化学会賞に値するものと認められた。