

研究課題別評価

1. 研究課題名：“N-混乱ポルフィリン”を基盤とする回転リレー式輸送素子の創成と組織化

2. 研究者氏名：古田 弘幸

3. 研究の狙い：

プロトンや特定アニオンの膜輸送をポルフィリン系化合物を使って実現できないか？この問題にN-混乱ポルフィリンのもつ分子内ピロール環回転特性と環拡張性を組み合わせた、多重N-混乱型拡張ポルフィリンが有効に機能するのではないかと考え、その分子設計・合成・物性評価を中心に、研究を展開することを計画した。

4. 研究結果：

(ア) 多重 N-混乱ポルフィリンの合成および理論的考察：二重混乱から完全混乱型までのポルフィリン異性体の全構造について、安定性や芳香族性に関する DFT 計算による検討を行い、N-混乱ポルフィリン分子のもつ構造多様性についての知見を得た。同時に、二重混乱型を実際に合成し、安定に存在しうることを明らかにした。

(イ) 変異種ポルフィリノイドの合成と物性：N-混乱ポルフィリンの合成、反応性の検討過程で、N[?]フューズポルフィリン、インドロフィリン、コロリン、など新規なポルフィリノイドが存在することを見だし、混乱によるエネルギー不安定化が新しい化合物の創造につながることを示した。

(ウ) 拡張ポルフィリノイドの合成と物性：サフィリン、ペンタフィリン、ヘキサフィリンなどを始めとする、4つ以上のピロール環を構成要素にもつ環拡張系ポルフィリノイドを合成し、その X-線単結晶構造解析より、環が大きくなるにつれ分子の構造が柔軟になることを見いだした。

(エ) N-混乱ポルフィリン金属錯体の特性：N[?]混乱ポルフィリンの特徴である外周部窒素への金属配位を系統的に行い、二量体形成が優先することを Zn 錯体や Pd 錯体の合成を通じて明らかにした。

(オ) 還元型 N-混乱ポルフィリンの合成：通常ポルフィリンとは異なり、還元体が安定に存在すること、金属配位能を保持していることを、X線単結晶解析より明らかにした。

5. 自己評価：

研究開始当初は、N-混乱ポルフィリンに関する知見が極わずかであったため、直線的なターゲット合成を行わず、N-混乱ポルフィリンそのものの諸性質を明らかにすることに集中して研究を行った。互変異性や反応性、金属錯化学動を詳細に調べていくうちに、通常ポルフィリンとは全く異なる、「N-混乱ポルフィリンの世界」が大きく横たわっていることを見いだした。特に、骨格の異なる多数の新規ポルフィリノイドを創製できたことは、これらが、膜輸送に留まらず、光・電気・磁気などの機能性材料や反応触媒などへの広範な応用の展開が期待できることから、大変意義深くポルフィリン化学の新しい道を切り開くものと考えている。振り返ってみて、化合物と格闘し、幾つかの勝利と、そしてまた、新たな格闘対象を見いだした3年間だったと

思っている。

6. 研究総括の見解：

当初の狙いは本研究が見出した N - 混乱ポルフィリン化合物を用いて、イオンの膜輸送を実現することであったが、一連の化合物やその誘導体を持つ独特の構造や機能へと研究の重心が移り、世界的に注目を浴びる多くの成果が得られている。すなわち、さまざまな変異種ポルフィリン、4 つ以上のピロール環を持つ環拡張系ポルフィリノイド、還元型 N-混乱ポルフィリンなど、N - 混乱ポルフィリンから出発して多数の新規化合物が合成され、特徴ある物性が明らかとなった。つまり「N-混乱ポルフィリンの世界」とも呼ぶことの出来る新しい機能分子の領域が開かれた、と言ってよいであろう。

7. 主な論文等：

Furuta, H.; Ishizuka, T.; Osuka, A. 'N-Fused Porphyrin: A New Tetrapyrrolic Porphyrinoid with A Fused Tripentacyclic Ring " J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5748-5757.

Furuta, H.; Ishizuka, T.; Osuka, A.; Uwatoko, Y.; Ishikawa, Y. 'Metal Complexes of N-Confused Calix[4]phyrin, Y. 'NH Tautomerism of N-Confused porphyrin " J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6207-6208.

Furuta, H.; Maeda, H.; Osuka, A. 'Oxyindolophyrin: A Novel Fluoride Receptor Derived from N-Confused Corrole Isomer " J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6435-6436.

Shin, J.; Furuta, H.; Yoza, K.; Igarashi, S.; Osuka, A. 'Meso-Aryl Substituted Expanded Porphyrins " J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7190-7191.

Furuta, H.; Ishizuka, T.; Osuka, A. 'Flexible Inner and Outer Coordination of Zn(II) N-Confused Porphyrin Complex " J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 5622-5623.

ほか14編

招待講演 :国際学会 5件

特許 :1件