

**京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書**

2020年 8月 13日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 理学研究科

職 名 助教

氏 名 田中 隆行

助 成 の 種 類	2019 年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究 課 題 名	メビウス分子のキラリティを利用したアシンメトリック空間創出			
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容				
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名)			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) M. Izawa, T. Suito, S.-i. Ishida, D. Shimizu, T. Tanaka, T. Mori, A. Osuka <i>Chemistry An Asian Journal</i> 2020 , <i>115</i> , 1440-1448.			
成 果 の 概 要	別紙のとおり			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		消耗品(試薬、器具)	794,651	
		備品(真空ポンプ)	152,570	
		その他(修繕費など)	52,779	
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 科研費が惜しくも不採択となり残念に思っていたところ、京都大学教育研究振興財団様にご支援をいただき非常にありがたかったです。1年で幾らかの成果を挙げることができましたが、今後も科研費にチャレンジを続けていく所存です。本助成事業は申請時に科研費の審査結果を提示するという点も非常に効率の良い審査方法かと思いました。多くの京都大学の研究者が貴財団のご支援に勇気づけられていると思います。今後とも何卒よろしく願い致します。			

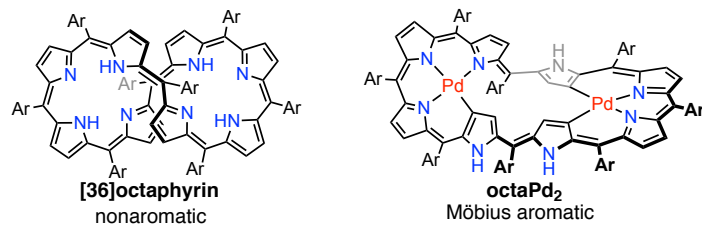
1. 緒言

オクタフィリンは、ピロール8つとそれらを架橋するメチン炭素で構成される環拡張ポルフィリンの1つである。通常のオクタフィリンは全体として 36π 共役系を有しているが、大きく捻れた8の字型構造をとり芳香族性は示さない。一方でPdイオンを配位させた化合物 **octaPd₂** はメビウスの輪のように捻れた構造を有し、芳香族性を示すことがわかっていた^[1]。このようなメビウスの輪のように捻れた分子は、その捻れのトポロジーから P_L 体と M_L 体というエナンチオマーに分離が可能であり、新たな

概念に基づくキラル化合物という点でさらなる機能化に期待が集まっていた^[2]。

本研究では、メビウス型の構

造固定が可能かつ金属上に修飾可能な配位場を有する金属イオンとして Ge(IV) イオンを選び、オクタフィリンの Ge 錯体の合成と物性、キラリティについて検討した^[3]。



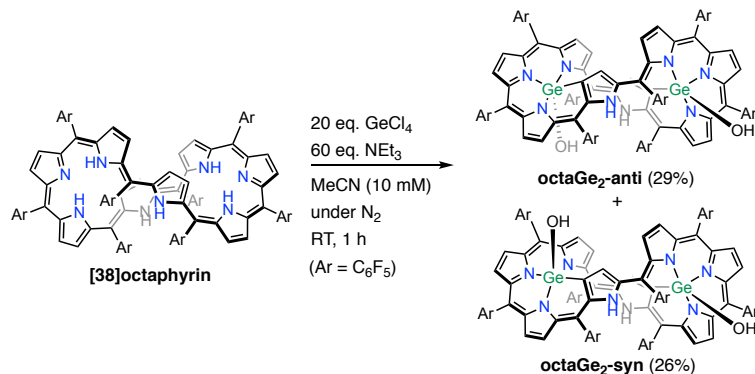
2. 結果と考察

1) オクタフィリン Ge 二核錯体の合成と構造

オクタフィリンには 36π と 38π の2つの安定な酸化状態が存在するが、今回は 38π オクタフィリンに対して GeCl_4 をアセトニトリル中で反応させることで、Ge 二核錯体

octaGe₂-anti と **octaGe₂-**

syn を得た。これらはシリカゲルクロマトグラフィで分離ができ、収率はそれぞれ 29%と 26%であった(Scheme 1)。単結晶 X 線構造解析の結果から、これらは共に8の字型の構造を有しており、Geの軸上にはヒドロキシ基があり、NNNCO型配位の三方両錐型配置であった(Figure 1)。**octaGe₂-anti** に比べて **octaGe₂-syn** は炭素がアピカル位を占めており、比較的歪んだ構造を有していた。



Scheme 1. Synthesis of [38]octaphyrin bis-Ge(IV) complexes

これらは目的としていたメビウスの輪型のトポロジーではないが、8の字型構造も本質的にキラルであり、光学分割が可能であることが知られている^[4]。特筆すべきこととして、これらの化合物は8の字型のねじれ構造にもかかわらず、明確な芳香族性を有していることが¹H NMR スペクトル解析の結果から明らかになった。これまでに光学分割が達成された8の字型構造のオクタフィリン類縁体は非芳香族性の化合物が殆ど

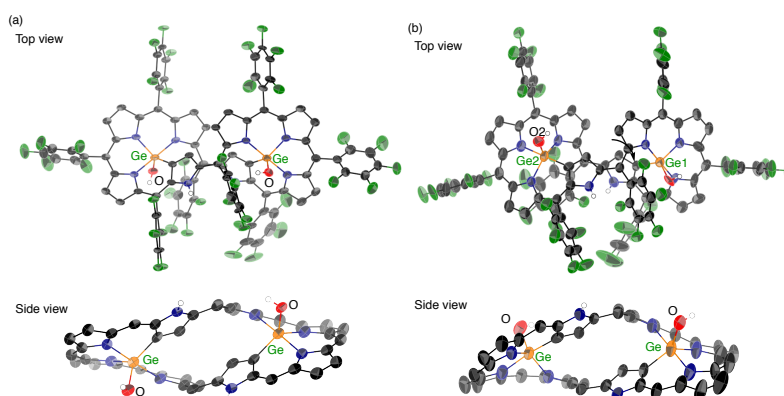
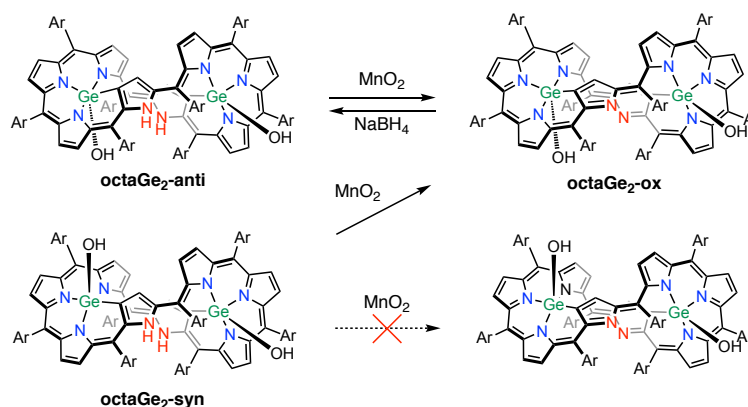


Figure 1. X-ray structures of (a) **octaGe₂-anti** and (b) **octaGe₂-syn**



Scheme 2. Oxidation of [38]octaphyrin bis-Ge(IV) complexes

であり、芳香族性を維持した化合物は珍しい。後述するが、芳香族性を有する環拡張ポルフィリン類は可視領域に鋭い吸光ピークを示すため、対応する円二色性のシグナルも強くなることが期待される。さらに、これら 38π 芳香族性の **octaGe₂-anti** および **octaGe₂-syn** を二酸化マンガンで酸化すると、 36π 化合物 **octaGe₂-ox** を与えることもわかった(Scheme 2)。**octaGe₂-ox** の構造は X 線結晶構造解析から Ge-OH の配置が anti 型であり、**octaGe₂-anti** に類似の構造であった。しかしながら π 電子数の変化のため、¹H NMR スペクトルでは 38π 系とは異なり弱い反芳香族性を示すシグナルを与えた。つまり酸化により 38π 芳香族性から 36π 反芳香族性へと変換できることがわかった。

2) 光学分割とキラル光学特性

8の字型オクタフィリン Ge 錯体 **octaGe₂-anti** および **octaGe₂-syn** は、それぞれ SUMICHIRAL OA-3100 および CHIRALPAK IA-3 を充填した HPLC により光学分割ができた。それぞれの分画の CD スペクトルをアセトニトリル中で測定

したところ、ミラーイメージの CD スペクトルを与えた(Figure 2)。この中で、**octaGe₂-anti** は 900-700 nm に強いコットン効果を示し、840 nm におけるモル円二色性の値は $\Delta\varepsilon = 1500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ という非常に大きな値であった。DFT 計算の結果と比較し、900-700 nm に正から負のコットン効果を示す分画が (P,P) ねじれ体であると帰属した。**octaGe₂-syn** も 900-700 nm に強いコットン効果を示し、850 nm において $\Delta\varepsilon = 1300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を記録した。一方で **octaGe₂-ox** は直接キラル分割を行うことが困難だったが、**octaGe₂-anti** をキラル分割後に酸化することで CD スペクトルを得た。CD スペクトルの形状はややブロードであり、790 nm において $\Delta\varepsilon =$

540 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ だった。非常に大きなモル円二色性の値は紫外可視吸収スペクトルにおける強い吸光ピークに対応するが、 $g_{\text{abs}} (= \Delta\varepsilon/\varepsilon)$ と表される非対称性因子を計算すると、0.035 (**octaGe₂-anti**), 0.038 (**octaGe₂-syn**), 0.023 (**octaGe₂-ox**) という 10^{-2} オーダーの比較的大きな値を示した[5]。

3. 結論と考察

メビウスの輪型のオクタフィリン金属錯体を志向して Ge 錯化反応を行ったところ、予想とは異なり 8 の字型のオクタフィリン Ge 二核錯体を得られた。これらの錯体は Ge の軸状のヒドロキシ基の相対配置により anti 体と syn 体の 2 種類が分離可能で、配位環境の違いによりわずかに構造と物性が異なることがわかった。またこれらを二酸化マンガンで酸化すると、 π 電子系が 38π 系から 36π 系に変わることによって反芳香族性を示す錯体を得られた。これらの化合物は光学異性体の分離が可能であり、いずれも 10^{-2} オーダーの非対称性因子 g_{abs} を与えた。これらの結果から今回得られた Ge 錯体は新たなキラル光学材料として有用

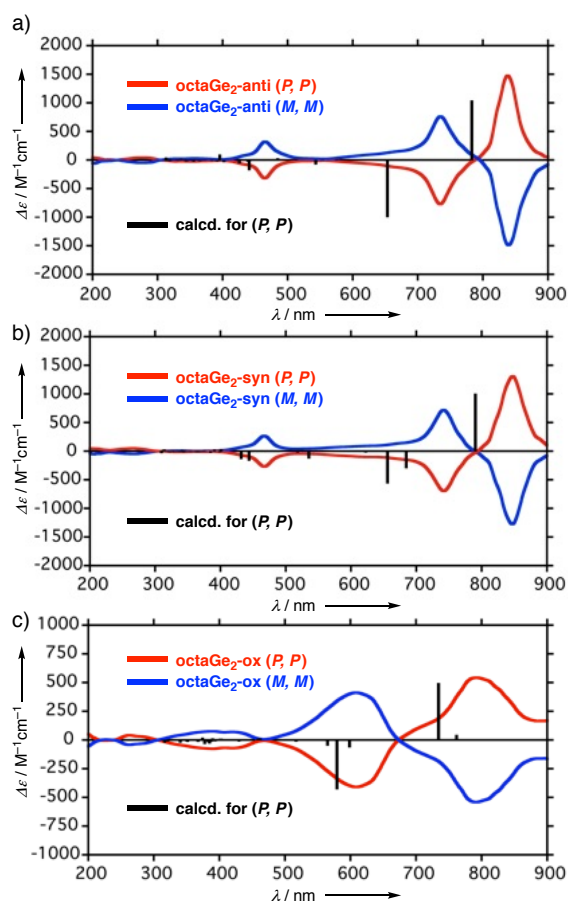


Figure 2. CD spectra of (a) **octaGe₂-anti**, (b) **octaGe₂-syn**, and (c) **octaGe₂-ox**

であり、オクタフィリンがそのような配位場を与える良い母核であるということが示された。今後は異なる方法でメビウス型の固定に挑戦すると同時に、オクタフィリン骨格の新たな構造変化に関する考察も深めていきたい。

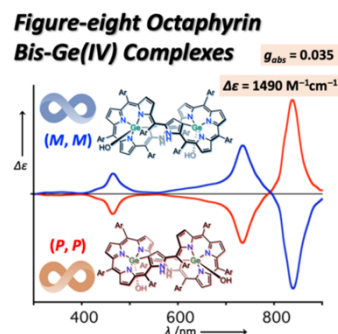
4. 出版論文

Izawa, M.; Suito, T.; Ishida, S.-i.; Shimizu, D.; Tanaka, T.; Mori, T.;

Osuka, A. "Figure-eight Octaphyrin Bis-Ge(IV) Complexes: Synthesis, Structures, Aromaticity, and Chiroptical Properties"

Chem. Asian J. **2020**, *15*, 1440-1448.

(DOI:10.1002/asia.202000159)



5. 参考文献

1) Tanaka, Y.; Saito, S.; Mori, S.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Yoon, Z. S.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Park, J. K.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681-684.

2) Tanaka, T.; Sugita, T.; Tokuji, S.; Saito, S.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6619-6621.

3) Izawa, M.; Kim, T.; Ishida, S.-i.; Tanaka, T.; Mori, T.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3982-3986.

4) Werner, A.; Michels, M.; Zander, L.; Lex, J.; Vogel, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3650-3653.

5) Tanaka, H.; Inoue, Y.; Mori, T. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 386-402.