

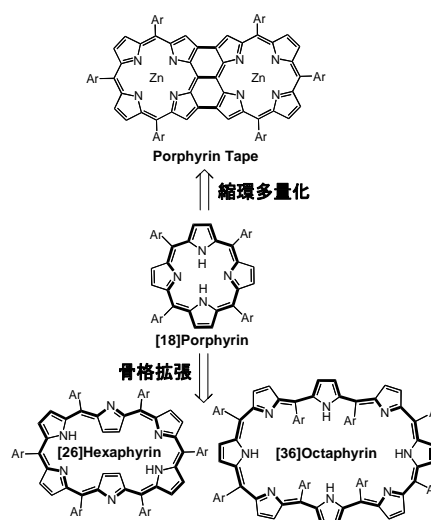
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	13. 有機化合物の構造と物性
中項目	13-3. 共役π電子系
小項目	13-3-2. ポルフィリン誘導体

概要（200字以内）

完全縮環ポルフィリンは、大きなπ共役系が3点で直接結合していることに起因する異常な物性を示す。環骨格の拡大した環拡張ポルフィリンは、金属錯体の反応性や物性もきわめてユニークで、またそのπ電子系はアヌレン化学の観点からも非常に興味深い。

通常のパルフィリン化学を超えた「超ポルフィリンの化学」と呼ぶべき新しい化合物群が、基礎学問的に興味深いのみならず、様々な応用が期待されるため、今後のターゲットとなる。



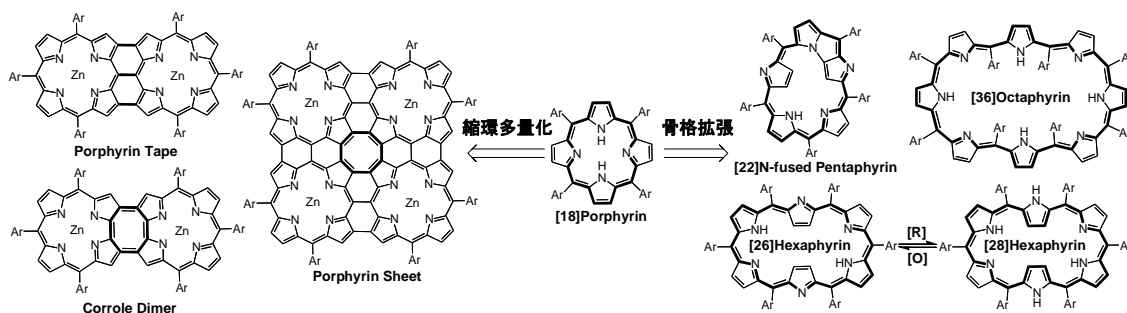
現状と最前線

ポルフィリン化合物のπ共役系拡張を目的とする場合、ピロールのβ位にベンゼン環を縮環したりメゾ位にエチニル基を導入すると、ポルフィリン骨格に大きな摂動が加わり吸収スペクトルに著しい変化が現れる。中でも、メゾ-メゾ、β-β、β-β 結合ポルフィリン（ポルフィリンテープ）は、元々からある大きなπ共役系同士が3点で直接結合し平面に固定されることから、もはやポルフィリンの電子的性質は大幅に失われ、新たな共役系を獲得する。これまで12量体まで合成されているが、いまだ吸収波長の飽和現象は見られず、中性分子としては最小のHOMO-LUMOギャップを示す。さらにこれを2次元に拡張した平面型4量体（ポルフィリンシート）は、中央に平面シクロオクタテトラエン(COT)構造があり、パラトロピック環電流が観測される。同様に、平面COT構造を持つ二重結合コロール2量体酸化体は、室温空気下でも安定なピラジカルとして存在する極めて例外的な分子である。

一方、ポルフィリン骨格そのものを変換する方法もある。その中でも環拡張ポルフィリンが多様性・意外性が豊富で無限の可能性を感じる。環拡張ポルフィリンは5個以上のピロールがメチン炭素を介して結合した大環状共役系化合物で、ペンタフィリンからデカフィリンなどが合成単離されているが、それぞれの金属錯体の反応性や物性もきわめてユニークで興味深い。また、環拡張ポルフィリンのπ電子系はアヌレン化学の観点からも学問的に意義深い。2電子酸化還元に伴い窒素上

で2個の水素を受容・解放することにより、中性で安定な化学種を生成できる特徴があり、通常は非常に難しい芳香族—反芳香族スイッチが容易に実現できる電子系が見つまっているからである。

以上はいずれも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」とでも呼ぶべき新しい化合物群である。こうした異常に拡張した π 電子系分子は、基礎学問的に興味深いのみならず、様々な応用が期待される。



将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

超ポルフィリン化学の発展。

非線形光学材料（PDT 癌治療や高密度記録材料、3次元高精度加工や大容量光通信など）として実用化レベルの値をもつポルフィリノイドの開発。

環拡張ポルフィリンによる選択的（または特異的）な金属イオンの取り込み（センシング）。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

芳香族性・反芳香族性の完全な理解とコントロールの実現。

望み機能を発揮する電子材料としての縮環ポルフィリン・環拡張ポルフィリンを選択的に合成する技術。

キーワード

ポルフィリン・芳香族・アヌレン・パイ共役系・オリゴマー

（執筆者： 大須賀 篤弘 ）