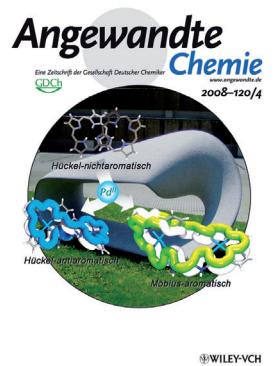




A. Osuka

Der auf dieser Seite vorgestellte Autor hat seit 2000 mehr als **50 Beiträge** in der Angewandten Chemie veröffentlicht; seine neueste Arbeit ist:  
„Effective meso Fabrications of Subporphyrins“: M. Kitano, S. Hayashi, T. Tanaka, H. Yorimitsu, N. Aratani, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5691–5695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5593–5597.



Die Forschung von A. Osuka war auch auf dem Innentitelbild der Angewandten Chemie vertreten:  
„Metalation of Expanded Porphyrins: A Chemical Trigger Used To Produce Molecular Twisting and Möbius Aromaticity“: Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 693–696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 681–684.

## Atsuhiko Osuka

**Geburtstag:**

16. Oktober 1954

**Stellung:**

Professor für Organische Chemie, Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University (Japan)

osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

**E-Mail:**<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/shuyu/>**Homepage:**[1973–1978 Bachelor-Chemiestudium, Universität Kyoto](http://197.192.12.13/~osuka/)[1978–1979 Master-Chemiestudium, Universität Kyoto](http://197.192.12.13/~osuka/)[1982 Promotion in Chemie bei Prof. K. Maruyama, Universität Kyoto](http://197.192.12.13/~osuka/)**1988** Preis der japanischen chemischen Gesellschaft für Jungchemiker; **1999** Preis der japanischen Photochemistry Association; **2009** NOZOE-Gedächtnisvorlesung beim 13. internationalen Symposium über neuartige aromatische Verbindungen (ISNA-13) in Luxemburg;**2010** Preis der japanischen chemischen Gesellschaft**Preise:**

Nach der zufälligen Entdeckung meso-meso-verknüpfter Porphyrine und erweiterter meso-Arylporphyrine konzentrierte ich mich auf die Erkundung neuartiger Porphyrinoidmoleküle. Wir haben extrem lange Porphyrinsysteme, ausgedehnt  $\pi$ -konjugierte Porphyrinbänder, große Porphyrinräder, ein antiaromatices Porphyrinblatt, Porphyringürtel und Porphyrinfässer synthetisiert. Erweiterte meso-Arylporphyrine sind faszinierende Moleküle, bei denen eindrucksvolle Metallierungen sowie transanulare und Spaltungsreaktionen möglich sind. Darüber hinaus bieten sie eine hübsche Plattform, um zu verdrillten Möbius-aromatischen und -anti-aromatischen Systemen zu gelangen. Subporphyrine sind kleinere Congenere der Porphyrine mit flexibel einstellbaren und über das bei Porphyrinen Mögliche hinausgehenden optischen Eigenschaften. Porphyrin-Pinzettenkomplexe sind ebenfalls unsere Lieblingsmoleküle und werden jetzt gründlich untersucht.

Lesen, bei professionellen Shogi- (einem japanischen Schach) und Go-Spielen zusehen

**Forschung:****Hobbies:**

### Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich ... Maler.

Der wichtigste wissenschaftliche Fortschritt der letzten 100 Jahre war ... das Haber-Bosch-Verfahren.

Nach was ich in einer Publikation als erstes schaue, ... ist der Name des Autors.

Mein Lieblingsort auf der Welt ist ... meine Heimatstadt Miya, ein kleiner, von Bergen umgebener Fischerort in der Präfektur Aichi.

Meine größte Leistung bisher war ... viele talentierte junge Studenten zu betreuen.

Der beste Rat, der mir je gegeben wurde, war ... mich als Blüte zu sehen, die jederzeit aufzublühen kann.

Wem ich nicht widerstehen kann, ist ... gute neue Restaurants in der Stadt zu suchen.

Wenn ich frustriert bin, ... mache ich einen Spaziergang um den Hügel nahe der Universität oder um alte Tempel in der Stadt.

Mein Lieblingsgericht ist ... japanisch modifiziertes italienischen Essen in meinen Lieblingrestaurants.

### Was weckte Ihr Interesse an Porphyrinanalogen?

Anfangs interessierte mich die künstliche Photosynthese und damit die Synthese von Lichtsammel- und Ladungstrennungs-Modellsystemen. Bei diesen Arbeiten war ich allein verantwortlich für das Moleküldesign und verlangte ständig von meinen Studenten, die Zielmoleküle gemäß meinen Designvorgaben zu synthetisieren. Im Verlauf unserer Forschung über die Energielückenabhängigkeit von Elektronentransferreaktionen gemeinsam mit Prof. N. Mataga von der Universität Osaka brauchten wir Porphyrine mit großem Elektronenmangel. Ich wählte willkürlich meso-Nitroporphyrin und Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin. Ein Ergebnis dieser Zusammenarbeit war die zufällige Entdeckung meso-meso-verknüpfter Porphyrinoligomere und erweiterter

meso-Arylporphyrine. Da änderte ich meinen Forschungsansatz: Ich wollte nun nach unerwarteten Verbindungen oder Reaktionen suchen.

### Was inspiriert Sie beim Makrocyclendesign?

Die meisten unserer wichtigen Moleküle wurden von meinen Studenten ohne meine Inspiration entdeckt oder synthetisiert. Ich konnte also die Chemie mit diesen talentierten Studenten gemeinsam genießen. Der beste Weg zumindest für mich ist, meinen Studenten möglichst viel Freiheit zu lassen, damit sie selbst denken und keine unerwarteten, aber wichtigen Begleitprodukte übersehen. Unerwartete Geschenke des Gottes der Naturwissenschaften, auf die ich immer hoffe, sind äußerst schwer vorherzusagen. Ich wüsste wirklich gerne, wie das zu verwirklichen wäre.

# Interview

## Welche Entdeckung hat Sie am meisten befriedigt?

Die der Möbius-aromatischen erweiterten Porphyrine. Nachdem wir die erweiterten meso-Arylporphyrine entdeckt hatten, wunderte ich mich, dass viele Studenten versuchten, Metallionen ohne klares Ziel in sie einzubauen. Ein Ergebnis war eine Sammlung von Metallkomplexen, die einige Zeit herumstanden, darunter auch Möbius-aromatische Metallkomplexe. Leider schrieben wir mehrere Veröffentlichungen über diese Komplexe, ohne die Möbius-Aromatizität zu erkennen. Eines Tages erkannte mein Student Y. Tanaka, dass sein Komplex eindeutig Möbius-aromatisch war.

## Was war die größte Schwierigkeit, der Sie sich während Ihrer Promotion gegenübersehen?

Damals befasste ich mich mit der Photochemie von Epoxynaphthochinonen. Nach der Bestrahlung eines Epoxynaphthochinons in Aceton bildeten sich Alkylidenphthalide, die Aceton enthielten. Ich hatte aber keine Ahnung, auf welchem Weg diese Produkte entstanden. Ich entschied mich, die Re-

aktion mit HPLC zu verfolgen. Nach einem Monat entdeckte ich ein Signal, das bei der Bestrahlung rasch intensiver wurde. Dieses Cycloadduct konnte ich nach 5 min Bestrahlung in 95% Ausbeute isolieren, und seine sekundäre Photoreaktion erklärte den Weg zu den Phthalidprodukten.

## Was halten Sie von Baseball?

Ich schaue gerne Profi- und Highschool-Spielen zu. Mein Lieblingsteam in der japanischen Profi-Liga sind die Chunichi Dragons in Nagoya, und bei Highschool-Teams feuere ich die aus meiner Heimat-Präfektur Aichi an. Mir gefällt sowohl die ausgezeichnete Technik in Profi-Spielen als auch der unglaubliche Enthusiasmus in Highschool-Spielen. Baseball ist wie eine Geschichte ohne Plot und besteht aus vielen Stücken, z.B. pitches, hits, runs, catches und throws, von denen ein oder zwei entscheidend sein können. Es ist mein Hobby, ein solches Stück im Spiel zu identifizieren.

Die Interviewfragen formulierte Daniel Seidel, Rutgers University (USA).

## Meine fünf Top-Paper:

1. „meso,meso-verknüpfte Porphyrine“: A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 93–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 135–137.

Wir entdeckten diese meso-meso-Kupplung zufällig bei der Synthese von meso-Nitroporphyrin. Die Reaktion wurde seither häufig für die Erzeugung unterschiedlicher direkt verknüpfter Porphyrine genutzt. Sie ist zudem wichtig, weil sie erstmals belegte, dass die Oxidation von Metalloporphyrinen zur Bildung direkt verknüpfter Porphyrindimere und -oligomere führt. Auf diese Reaktion aufbauend synthetisierte mein Student N. Aratani ein 1024mer, das bis heute die längste diskrete menschengemachte Molekül ist.

2. „Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared“: A. Tsuda, A. Osuka, *Science* **2001**, *293*, 79–82.

Nachdem wir die meso-meso-verknüpften Porphyrin-oligomere entdeckt hatten, träumten wir von langen, dreifach verknüpften Porphyrinoligomeren (meso-meso, β-β und β-β; Porphyrinbänder) mit schöner Molekülform und hoher Konjugation. In der Zwischenzeit erfand mein Student A. Tsuda die Oxidation mit DDQ/Sc(OTf)<sub>3</sub> und verwirklichte so unseren Traum. Die so erhaltenen langen Porphyrinbänder haben tatsächlich merklich rotverschobene, bis ins Infrarot reichende Absorptionsbanden.

3. „meso-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins“: J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190–7191.

Bei der Synthese von Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin mit der Lindsey-Methode entdeckte meine Studentin J.-Y. Shin, dass mit beiden Reaktanten in einer Konzentration von 67 mm, dem Zehnfachen des für die Porphyrinsynthese empfohlenen Überschusses, erweiterte meso-Arylporphyrine entstanden. Diese Verbindungen haben faszinierende Strukturen und Reaktivitäten sowie ein faszinierendes Koordinationsverhalten und große Zweiphotonensabsorptionsquerschnitte.

4. „Tribenzosubporphines: Synthesis and Characterization“: Y. Inokuma, J. H. Kwon, M.-C. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 975–978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 961–964.

Subporphyrine sind ringverengte Porphyrine aus drei Pyrrolringen und drei Methin-Kohlenstoffatomen. Trotz ihrer einfachen Strukturen und wichtigen Rolle in der Porphyrinchemie waren sie bis zu unserer ersten Synthese nicht fassbar. Mein Student Y. Inokuma befasste sich unabhängig mit der ersten Synthese von Tribenzosubporphinen und bestätigte deren schalenförmige Strukturen, 14π-Elektronen-Aromatizität und grüne Fluoreszenz. Später folgte die Synthese von meso-Arylsubporphyrinen, deren optische Eigenschaften von den meso-Arylsubstituenten abhängen.

5. „Metalation of Expanded Porphyrins: A Chemical Trigger Used to Produce Molecular Twisting and Möbius Aromaticity“: Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681–684.

Die Möbius-Aromatizität wurde vor fast 50 Jahren von Heilbronner vorhergesagt, aber ihre experimentelle Bestätigung galt als sehr schwierig, da zwei sich widersprechende Strukturelemente, cyclische Konjugation und verdrillte Topologie, in einem Molekül vereint sein müssen. Erweiterte meso-Arylporphyrine wurden als ideale Plattform für Möbius-aromatische und -antiaromatische Moleküle identifiziert. Bislang haben wir mehr als 30 Möbius-aromatische erweiterte Porphyrine synthetisiert und damit gezeigt, dass die Bildung solcher Porphyrine kein Zufall, sondern etwas ziemlich Allgemeines ist.

DOI: 10.1002/ange.201203104