

|             |   |
|-------------|---|
| Title       | Chemistry of meso-Aryl-Substituted Subporphyrins( Digest_要約 )                                   |
| Author(s)   | Tsurumaki, Eiji   |
| Citation    | Kyoto University (京都大学)   |
| Issue Date  | 2013-11-25  |
| URL         | <a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k17941">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k17941</a> |
| Right       | 学位規則第9条第2項により要約公開   |
| Type        | Thesis or Dissertation  |
| Textversion | none  |

## 論文題目：Chemistry of *meso*-Aryl-Substituted Subporphyrins

(メゾアリールサブポルフィリンの化学)

鶴巻 英治

### 序文

サブポルフィリンは3つのピロール環がメチン炭素を介して縮合した環縮小ポルフィリンである。その構造は単純ながら、その合成は近年まで未開拓であり2006年に大須賀らによりトリベンゾサブポルフィンの合成が、2007年に小林ら、大須賀らによりそれぞれメゾアリールサブポルフィリンの合成が達成され、徐々にその特異な性質が明らかにされつつある。サブポルフィリンは合成上の制約から、これまでに中心にホウ素を配位した錯体のみ合成が達成されており、その中心ホウ素はアキシャル位にメトキシ基を配位した四面体型の配位構造を有している。その配位環境を反映して、サブポルフィリンはお椀型に歪んだ特異的な14 $\pi$ 芳香族化合物であることが明らかになっている。またアキシャル位のメトキシ基は様々なアルコールやカルボン酸を作用させることで、可逆的かつ定量的に対応するアルコキシ基、カルボキシ基に変換できるということも見出された。さらにメゾアリールサブポルフィリンについては、メゾ位のアリール基の置換基効果がポルフィリンの場合に比べ大きく、メゾ位の置換基を種々変えることでその電子特性、光学特性を大きくコントロールできることが分かっており、これまで様々なアリール基を有するサブポルフィリンが合成され、その物性が検証されてきた。一方、メゾアリールサブポルフィリンの環周辺部での反応はほぼ未開拓であった。また、中心ホウ素上の反応についても上述のアルコキシ基、カルボキシ基の相互変換のみに留まっていた。そこで今回、メゾアリールサブポルフィリンに対する環周辺部、特にピロール $\beta$ 位での反応及び中心ホウ素上での反応性について検討し、新規サブポルフィリン類縁体の合成に成功した。

#### 1. メゾアリールサブクロリンの合成と物性

メゾアリールサブポルフィリンに対し、*p*-トルエンスルホンヒドライドを塩基性条件下作用させることで $\beta$ 位がジヒドロ還元されたメゾアリールサブクロリンが得られた。一方サブクロリンは二酸化マンガンを作用させることで定量的にサブポルフィリンに酸化された。また、サブクロリンがサブポルフィリン合成において副生成物として得られることも見出し、上述の酸化反応を施すことでサブポルフィリン合成の収率が向上することが分かった。さらに分光学的測定によりサブクロリンはクロリンに類似した光学特性を示すことを明らかにした。

#### 2. メゾアリールサブポルフィリンに対するヘキサブロモ化、ヘキサフェニル化、ヘキサエチニル化

過剰量の臭素をメゾアリールサブポルフィリンに作用させると、定量的に全ての $\beta$ 位が

ブロモ化されたヘキサブロモ体が得られた。さらに鈴木カップリング、Stille カップリングを施すことでヘキサフェニル体、ヘキサエチニル体がそれぞれ得られた。X 線結晶構造解析により、得られた化合物は全てお椀型を保持している事が分かった。ヘキサエチニル化体は大きく長波長シフトした吸収及び蛍光スペクトルを示し、 $\beta$ 位のエチニル基を介して有効に共役系が拡張していることが分かった。

### 3. 環周辺部がニトロ化、アミノ化、アリールアミノ化されたサブポルフィリンの合成

1.5 等量の NBS により穏やかにサブポルフィリンを臭素化することで $\beta$ 位がモノブロモ化されたサブポルフィリンが主生成物として得られた。これに対し Buchwald-Hartwig アミノ化反応を施すことで種々のアリールアミノ基を導入した。得られた化合物はアミノ基上のアリール基の電子状態によってその物性が大きく変わり、サブポルフィリン環と共役を介して効果的に相互作用していることが示唆された。

サブポルフィリンに対し硝酸銅を無水酢酸存在下作用させると $\beta$ 位がニトロ化された化合物が得られた。またこれを還元することでアミノ化体が定量的に得られた。分光学的測定及び電気化学測定により、特にニトロ化に伴い大きく物性が変化し、蛍光の溶媒依存性が大きいといった特徴的な特性が明らかになった。

### 4. 平面構造のサブポルフィリンボレニウムカチオン

サブポルフィリンと、ルイス酸であるトリエチルシリリウムカルボラン塩との反応によりサブポルフィリンボレニウムカチオンをカルボランアニオンとの塩として単離することに成功した。X 線結晶構造解析によりサブポルフィリンボレニウムカチオンは平面構造であることを明らかにした。また、NMR 実験によりトリフルオロ酢酸中という酸性条件でも B-メトキシサブポルフィリンからカチオン種が生成することを見出した。これらの結果から酸性条件下で進行するサブポルフィリンのホウ素上のアキシャル置換反応はボレニウムカチオンを経由する  $S_N1$  反応であることが示唆された。得られたサブポルフィリンカチオンに対しフェニルリチウム試薬を作用させるとホウ素上にフェニル基が置換したサブポルフィリンが得られた。これはホウ素-炭素結合を有するサブポルフィリンの初の例である。電気化学測定によりホウ素上のフェニル基はメトキシ基に比べ電子供与性の置換基として働くことが分かった。得られた B-フェニル化サブポルフィリンは酸素や水、シリカゲル等に安定で取り扱いが容易であり、B-フェニル化反応は新規サブポルフィリンを合成する上で重要な手法になると考えられる。