

学位論文の要約

題目 **Chemistry of *meso*-Free Subporphyrins**
 (メゾフリーサブポルフィリンの化学)

氏名 北野 匡章

1 章 序論

サブポルフィリンは 3 つのピロール環から構成される環縮小ポルフィリン類縁体の一種であり、お椀型に歪んだ特異的な 14 π 芳香族化合物である。サブポルフィリンは強い可視光吸収と緑色蛍光を示し、これらがサブポルフィリンの周辺置換基の影響を強く受けることが明らかになっている。しかしサブポルフィリンの歴史は浅く、2006 年に大須賀らによって合成されたトリベンゾサブポルフィンが、最初のサブポルフィリンの報告例である。それ以来、小林ら、大須賀らによってメゾアリアルサブポルフィリンの合成が報告されたが、従来の合成法は以下に挙げられる 2 つの問題点が存在した。すなわち、

1. 得られるサブポルフィリンの収率が著しく低い。
2. メゾ位の置換基がすべて同じ A₃型サブポルフィリン以外のサブポルフィリンを得ることが困難である。

申請者は、これらの問題を解決するためにトリピランを前駆体とした新規なサブポルフィリンの合成法の開拓に着手し、メゾフリーサブポルフィリンが有望な合成中間体であることを見出した。

また 2 章以降の研究内容の背景として、サブポルフィリンの修飾反応についてのこれまでの先行研究を総括した。

2 章 メゾフリーおよびメゾブロモサブポルフィリンの合成と物性

1 章でも述べたように、申請者はトリピランをホウ素錯化した後にオルトギ酸トリメチルと熱縮合させることで、メゾフリーサブポルフィリンを得た。メゾフリーサブポルフィリンに対して、*N*-ブロモスクシンイミドを作用させることで、空いているメゾ位を選択的にブロモ化した。メゾブロモサブポルフィリンはカップリング反応の前駆体として有望であり、根岸反応や鈴木宮浦反応、菌頭反応を行うことで、対応するメゾ位修飾サブポルフィリンの合成に成功した。この手法によって従来では合成できなかったメゾ位にアルケニル基やアルキニル基を有するサブポルフィリンの合成が可能となった。

3章 メゾ位をヘテロ原子で修飾されたプロモサブポルフィリンの合成と物性

メゾ位を直接ヘテロ原子で修飾されたポルフィリン類縁体は、大きく摂動を受けた物性を示すことが期待される化合物群である。メゾプロモサブポルフィリンに対してパラジウム触媒によるカップリング反応を行い、メゾ位に窒素や酸素、硫黄やリンが直接導入されたサブポルフィリンを合成した。可視光吸収に関しては、メゾアミノサブポルフィリンは窒素上のアリール基に応じて大きな吸収波長の変化が見られたが、酸素や硫黄、リンで修飾されたサブポルフィリンは吸収に大きな変化が見られなかった。しかし蛍光に関しては、メゾ位に窒素や酸素、硫黄が導入されたサブポルフィリンの一部が、ヘテロ原子上のアリール基の電子状態によって蛍光消光することを見出した。特にメゾアミノサブポルフィリンの系において、より詳細な分光学的測定および構造計算を行うことで、この蛍光消光が光励起ねじれ型分子内電荷移動現象によるものであることを明らかにした。

4章 ベータ位ホウ素化サブポルフィリンの合成と物性

サブポルフィリンのベータ位の置換基から受ける影響についての知見を得るため、ベータ位に反応点を有する新規サブポルフィリンの合成を試みた。イリジウム触媒によるポルフィリンのホウ素化反応が立体障害の小さいベータ位選択的に進行するという報告をもとに、メゾフリーサブポルフィリンに対してホウ素化反応を行った。このとき、**B**-メトキシサブポルフィリンを用いるとアキシアル位もホウ素化されるため、アキシアル位を穏やかな条件でアリール化する方法を開発し、得られた **B**-アリールサブポルフィリンを基質として用いた。ベータ位ホウ素化サブポルフィリンは鈴木宮浦反応の基質として有望であり、様々な置換基をベータ位に導入されたサブポルフィリンの合成に成功した。またベータ位エチニルサブポルフィリンをグレーサーカップリングにより二量化することで、ベータ位二重ブタジイン架橋サブポルフィリンダイマーを合成した。得られたダイマーはサブポルフィリンのお椀型構造を反映してシン体とアンチ体の二種類の構造異性体が存在することを X線構造解析によって明らかにした。そしてダイマーはシン体とアンチ体で異なる光物性を示し、これが双極子-双極子相互作用によるものであることを明らかにした。

5章 サブポルフィリンピンサー錯体の合成と物性

金属の d 軌道と π 共役系との相互作用を示す化合物は、物性への大きな摂動が期待されるなど精力的に研究されている。サブポルフィリンの遷移金属との相互作用を明らかにするために、サブポルフィリンピンサー錯体の合成を行った。ピンサー錯体のリガンドの合成に必要であったためサブポルフィリンのベータ位リチオ化反応を試み、DMF でリチオ体を

トラップすることでベータ位ホルミルサブポルフィリンの合成に成功した。得られたホルミル体はアニリンと熱縮合させることでイミノ化反応が進行し、ベータ位イミノサブポルフィリンを与えた。またベータ位ピリジルサブポルフィリンも別に準備し、これら 2 種類のサブポルフィリンリガンドに対してパラジウム塩および白金塩による金属錯化を行ったところ、ベータ位イミノサブポルフィリンでは基質が消費されるのみであったが、ベータ位ピリジルサブポルフィリンからはそれぞれの金属を有するピンサー錯体を合成することに成功した。ピンサー錯体は金属の d 軌道とサブポルフィリンの共役系との相互作用によって大きく摂動を受けた吸収スペクトルを示した。

結論

申請者は、メゾフリーサブポルフィリンを用いてメゾ位修飾されたサブポルフィリンとベータ位修飾されたサブポルフィリンの合成およびその物性について研究を行った。そして導入された置換基がサブポルフィリンの π 共役系に与える影響に関して詳細に検討し、その性質について種々の知見を得ることに成功した。