

学位論文の要約

題目 Development of Novel Functional Porphyrins through Efficient Peripheral Modifications

(高効率周辺修飾法を用いた新規機能性ポルフィリンの開発)

氏名 藤本 圭佑

序論

ポルフィリンは色素や配位子としての特異な性質を示す芳香族化合物であり、自然界において広く重要な役割を担うのみならず、材料化学への展開が幅広く試みられている化合物である。そのため、ポルフィリンに基づいた新しい分子骨格の構築は優れた機能性材料を探索するための魅力的な手法であり、高効率で多様なポルフィリンの周辺修飾法の開発は重要である。近年、 β 位選択的な周辺修飾反応の多様化、反応活性な *meso* 位の後期修飾法の確立、および骨格周辺に炭素-金属結合をもつポルフィリン反応剤の有用化など、様々な高効率周辺修飾法が開発されており、分子設計の幅が急速に広がってきた。著者は、高効率周辺修飾法を用いることで、従来の手法では合成し得なかったポルフィリン類縁体の開発に取り組み、新規な分子骨格に基づいた特有の機能を明らかにしてきた。以下に具体的な内容について記述する。

ジフェニルボラン縮環ポルフィリンの合成と性質

ホウ素原子を組み込んだ π 共役系化合物は、ホウ素原子の示す電子不足性やルイス塩基への応答性に基づいた特有の機能を示す。なかでも、ホウ素原子を π 共役平面内に構造固定化した平面トリアリールボランは非常に高い安定性や立体電子効果に加え、立体的に空いたホウ素中心の配位特性から、優れた光機能性を示すことが知られている。そこで著者はポルフィリン骨格周辺部にホウ素原子を構造固定化した化合物として、ジフェニルボラン縮環ポルフィリンの合成に取り組んだ。合成は 2,18-ビス(2-トリメチルシリルフェニル)ポルフィリンに対する BBr_3 を用いたワンポット- Si-B 交換反応-分子内ボラ-フリーデル-クラフツ反応により行った。この化合物はポルフィリン-ホウ素間の強い相互作用により、近赤外領域の吸収や高い電子受容性を示すことが明らかになった。また、ホウ素中心のピリジンとの会合定数を求めたところ、ジクロロメタン中において $1.9\text{-}17 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ と、高いルイス酸性を示すことがわかった。さらに中心金属にルイス酸性を有する亜鉛錯体において

は位置選択的な配位が確認され、4-ジメチルアミノピリジンはホウ素原子へ、3,5-ジフルオロピリジンは亜鉛原子へ選択的に結合する様子が観測された。

ジフェニルホスフィン(オキシド)縮環ポルフィリンの合成、性質および二量体形成

2,18,20-トリクロロポルフィリンに対するジフェニルホスフィンを用いた 20 位選択的な求核置換反応と、続く Pd 触媒を用いた分子内 C-Cl/C-H カップリング反応により、ジフェニルホスフィン(オキシド)縮環ポルフィリンの合成を行った。これらの化合物はリン原子の価数によって、全く異なる電子的性質を示すほか、リン中心の構造固定化により対面型二量体の形成が促進されることがわかった。ニッケル錯体は結晶中で相補的な P-Ni 配位結合により二量化し、四角錐型五配位ニッケル(II)中心をもつ珍しい錯体を与えた。また、亜鉛錯体は結晶および溶液中において相補的な P=O-Zn 配位により二量化し、その二量化は CDCl_3 溶液中においてエントロピー駆動 ($\Delta S = 207 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) で進行することが確認された。

ジアリールホスフィン縮環ポルフィリンにおける平面リン中心の安定化

有機リン化合物中のリン原子は通常ピラミッド型構造をとり、平面型構造とのエネルギー差を表す反転障壁の値は $30\text{-}35 \text{ kcal mol}^{-1}$ と大きい。このエネルギー的な不利により、平面型構造は極めて電子不足な置換基を持つものに限られるが、平面リン中心は優れた π 供与性を示すなど興味深い性質を示すことが期待される。そこで、構造固定化されたリン中心を持つジフェニルホスフィン縮環ポルフィリンについて、その平面構造の安定化について調べるため、メシチル基を有する類縁体を合成し、温度可変 $^1\text{H NMR}$ 測定を行ったところ、リン中心の反転障壁が $\Delta G_{298}^\ddagger = 13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ と非常に小さいことが明らかとなった。計算化学を用いた考察により、この反転障壁の減少は構造固定化の影響に加え、リン原子を介した 22π 共役系に由来する芳香族安定化に起因することが示された。そこで、より強い 22π 芳香族性を示すと予想される様々なジアリールホスフィン縮環ポルフィリンを合成し、さらなる平面リン中心の安定化を試みた。合成は、2,18-位に電子豊富なヘテロ芳香環を置換した前駆体に対する PBr_3 を用いたワンポット-ホスファ-フリーデル-クラフツ反応により行った。合成したジアリールホスフィン縮環ポルフィリンのリン中心はピラミッド構造を示したが、反転障壁の減少から平面構造がより効果的に安定化されることが明らかとなった。また、チオフェン 1,1-ジオキシド環を有する類縁体において、 $\Delta G_{203}^\ddagger = 8.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ と最も顕著な反転障壁の減少が確認された。