

1F4b

非芳香族性 16 π ポルフィリンの合成と性質

(広島大院理)

平田祐介・小玉めぐみ・山本陽介

当研究室では、オクタエチルテトラフェニルポルフィリン(OETPPH₂, 1)のリチオ体(OETPPLi₂)

と SOCl₂ を反応させることにより、N-H 結合を持たない酸化された OETPP 骨格を有する 16 π 電子系

ポルフィリン(OETPP, 2)を初めて単離した(Scheme 1)¹⁾。

この化合物は X 線結晶解析の結果、窒素上に水素を持たない立体的に歪んだ構造であることがわかり、

明らかな結合交替も観測された。また UV-vis スペ

クトルにおいても Soret 帯は大きく短波長シフトすることがわかった。しかし、溶液中で 2 は不安定で、徐々に 18 π 骨格の分解物を与えた。そこで、骨格をさらに歪ませ共役による安定化効果を小さくすれば、18 π 骨格の分解物を与えにくくできると考え、外周のアルキル置換基およびフェニル基の立体障害をさらに大きくした化合物の合成を検討した。実際、ピロール上の β 位をエチル基からイソブチル基にして立体障害を大きくしたオクタイソブチルテトラフェニルポルフィリン(OiBTPPH₂, 3)から合成した 16 π ポルフィリン(OiBTPP, 4)については、16 π ポルフィリン(OETPP, 2)よりも安定であった(Scheme 1)。しかし、これら 16 π ポルフィリン 2, 4 の合成については、再現性が悪く収率も低かったが、酸化剤として五塩化アンチモンを用いることで、収率を大幅に改善することができた(R = Et, 66%; *i*-Bu, 76%)(Scheme 2)。

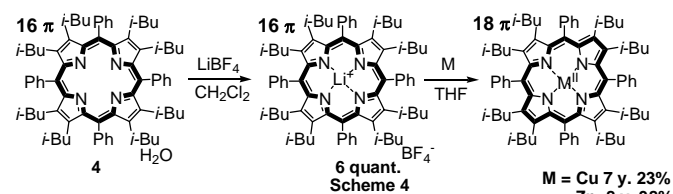
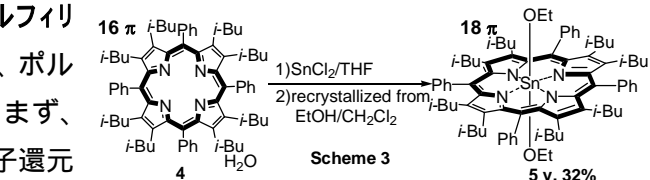
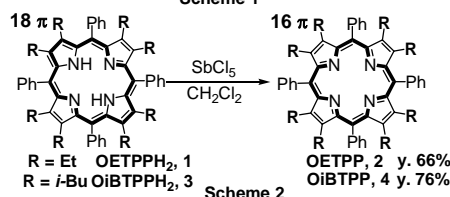
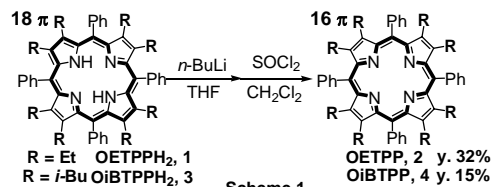
次に、OiBTPP 骨格を有する 16 π ポルフィリン 4 に対して、様々な金属を反応させ、ポルフィリン中心に金属の導入を試みた。まず、4 と SnCl₂ を反応させたところ、2 電子還元

された 18 π 骨格の(OiBTPPSn(OEt)₂, 5)が得られた(Scheme 3)。

さらに、4 と LiBF₄ を反応させて中心にリチウムカチオンを導入後(OiBTPPLiBF₄, 6)、

0 価の金属(M = Zn, Cu, Pd₂(dba)₃)を

それぞれ反応させたところ、金属が 2 価に酸化され、骨格が還元された OiBTPPM(M = Zn, 7; Cu, 8; Pd, 9)が得られた(Scheme 4)。



1) Yamamoto, Y.; Yamamoto, A.; Furuta, S-y.; Horie, M.; Kodama, M.; Sato, W.; Akiba, K.-Y.; Tsuzuki, S.; Uchimaru, T.; Hashizume, D.; Iwasaki, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14540-14541.