

平成 28 年度 博士(理学)学位論文

拡張  $\pi$  電子系ポルフィリン誘導体の酸応答性の定量的評価と  
高機能化を図る分子設計指針に関する研究

Studies of Quantitative Evaluation of Proton-responsibility of Extended  
 $\pi$ -Electronic Conjugated Porphyrin Derivatives and Molecular Design for  
Enhancement of Their Sensing and Reversible Functionality

生命融合科学教育部(博士課程)

先端ナノ・バイオ科学専攻

建部 秀斗

## 目次

### 序論

序論 .....	1
序論に関する参考文献 .....	12

### 第一章 OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体の合成と PAR に着目した構造物性相関研究

序 .....	14
誘導体 <b>19</b> および <b>20</b> の合成 .....	17
誘導体 <b>19</b> および <b>20</b> の分子構造と電子吸収スペクトル .....	18
誘導体 <b>19</b> および <b>20</b> の UV-vis スペクトルと <sup>1</sup> H NMR スペクトルによる酸添加実験 .....	20
誘導体 <b>17-20</b> の酸応答性および可逆的安定性について .....	27
まとめ .....	32
第一章に関する参考文献と脚注 .....	33

### 第二章 OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体の合成と構造物性相関研究

序 .....	34
対称型誘導体 <b>23, 24</b> および非対称型誘導体 <b>25, 26</b> の合成 .....	38
誘導体 <b>23-26</b> の分子構造 .....	40
誘導体 <b>23</b> および <b>24</b> の電子吸収スペクトルと関連化合物 <b>10, 21, 22, 25, 26</b> との比較 .....	42
誘導体 <b>23-26</b> の電子供与能 .....	45
まとめ .....	47
第二章に関する参考文献 .....	48

### 第三章 新規な OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造物性相関研究および分子設計指針と方法論の確立

序 .....	49
新規酸応答型拡張 $\pi$ 電子系ポルフィリン誘導体 <b>27-32</b> の合成 .....	52
誘導体 <b>27-32</b> の分子構造と電子吸収スペクトル .....	54
誘導体 <b>27-32</b> の UV-vis スペクトルおよび <sup>1</sup> H NMR スペクトルによる酸添加実験と色調変化 .....	59
OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体 <b>17, 18, 20, 27-32</b> の酸応答性と可逆的安定性の構造物性相関 .....	66
まとめ .....	70
第三章に関する参考文献と脚注 .....	71

### 総括

総括 .....	73
総括に関する参考文献 .....	76

### 実験の部

測定装置 .....	77
実験操作 .....	77
第一章に関する実験項 .....	79
第二章に関する実験項 .....	89
第三章に関する実験項 .....	95
参考文献 .....	113



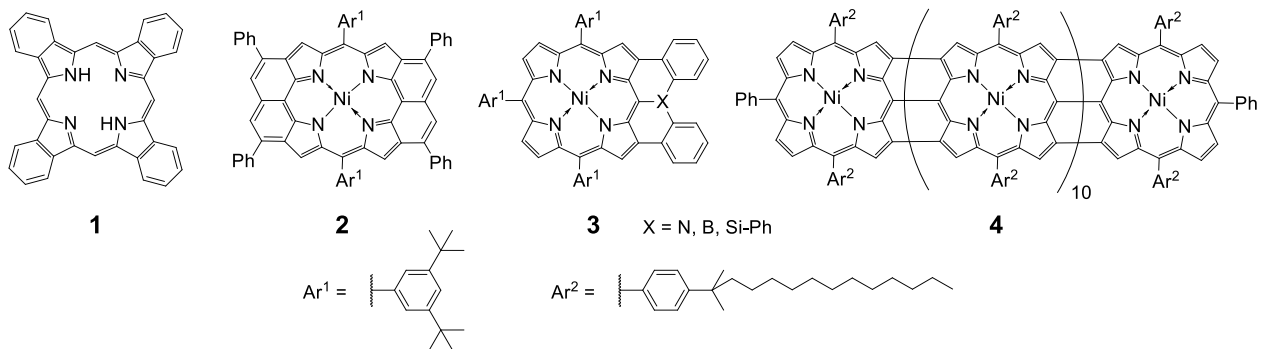
# 序 論

## 序論

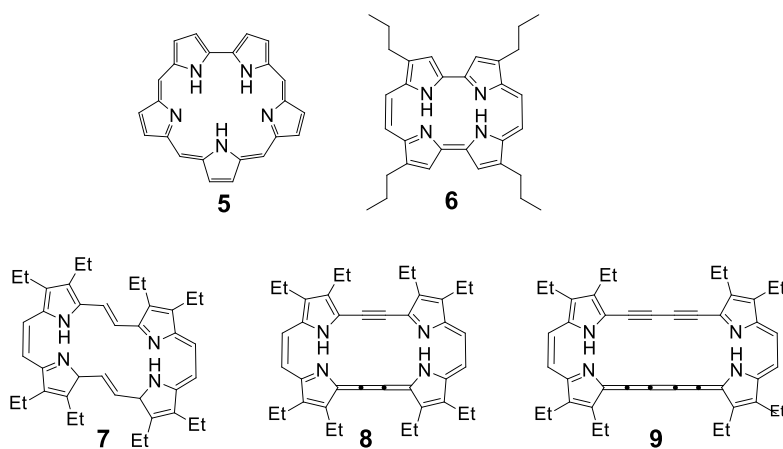
ポルフィリンは、4つのピロール環  $\alpha$ -位をメチン架橋によって連結した大環状化合物であり、 $18\pi$  電子系芳香族化合物である。天然自然界においては、葉緑素中のクロロフィルの骨格構造として見出すことができる。環内側に向いたピロール環窒素によって数多くの金属と錯体を形成することが知られており、金属錯体による触媒活性<sup>1</sup>や磁性<sup>2</sup>などの機能を持ったポルフィリン誘導体が知られている。ポルフィリンやその誘導体の電子吸収スペクトルは、Soret 帯と呼ばれる 400-500 nm 付近に現れる強度の強い吸収帯と Q 帯と呼ばれる 500-700 nm 付近の中程度の吸収帯が観測され、特に Soret 帯のモル吸光係数は  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  オーダーに達する誘導体もある。この吸収帯は、いずれも  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移であり、1960 年代に Gouterman が提唱した 2 つ HOMO から 2 つの LUMO への 4 つの遷移、いわゆる four-orbital model で定性的に説明することができる<sup>3</sup>。このような特徴的な吸収帯を利用して、人工光合成<sup>4</sup>や光力学線療法における一重項酸素発生増感剤<sup>5</sup>、電子材料<sup>6</sup>などのへ応用例がある。ポルフィリン特有の分子構造や電子的性質、それに由来する吸収帯などを利用した多岐にわたる機能が興味を集め、構造有機化学のみならず錯体化学や生化学など、幅広い分野で精力的に研究されてきた。

ポルフィリン誘導体の化学の中にあって、更なる機能性の付加や純粋な学術的興味から、ポルフィリンの  $\pi$  共役系を拡張した誘導体の研究が様々な研究者の手によって行われている。 $\pi$  共役系拡張の方法を大別すると、(i) ポルフィリン環に他の  $\pi$  共役系成分を縮環する方法 (Chart 1A)<sup>7</sup>、(ii) ポルフィリン環自体を広げる方法 (Chart 1B)<sup>8</sup>、(iii) ポルフィリン *meso*-位または  $\beta$ -位に  $\pi$  共役系を連結する方法 (Chart 1C)<sup>9</sup> の 3 つが挙げられる。この中でも、(iii) では、様々な  $\pi$  共役系を連結することができる上に、その前駆体の合成も比較的容易である。それ故に、ポルフィリン環の電子構造を望みのものに簡便にチューニングすることが他の拡張方法よりも容易であると言える。

(A) ポルフィリン環に他の  $\pi$  共役系成分を縮環した例<sup>7</sup>



(B) ポルフィリン環自体を広げた例<sup>8</sup>



(C) ポルフィリン *meso*-位または  $\beta$ -位に  $\pi$  共役系を連結した例<sup>9</sup>

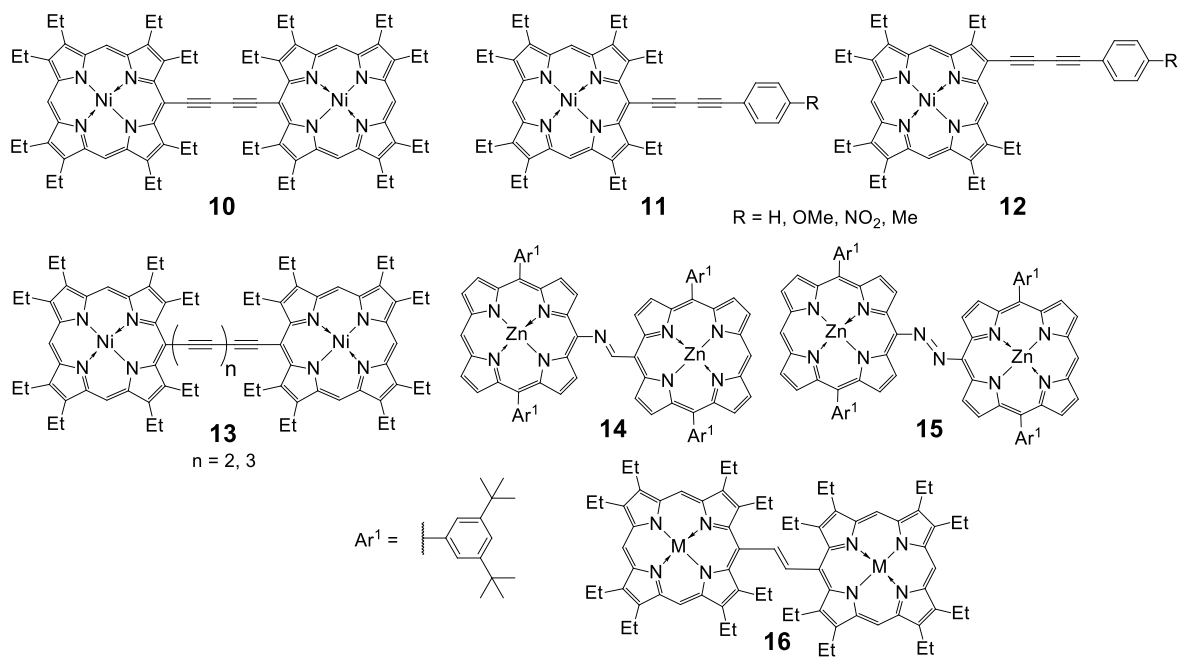


Chart 1. 拡張  $\pi$  電子系ポルフィリン誘導体.

*meso*-位に  $\pi$  共役系を連結してポルフィリンの  $\pi$  電子系を拡張した例として、オクタエチルポルフィリンニッケル錯体 [OEP(Ni)] 2 分子をジアセチレン架橋で連結した **10**<sup>9a</sup> が 1978 年に Arnold らによって報告されている (Chart 1C)。この電子物性について検討したところ、**10** では、ポルフィリン環に特有な吸収帯である Soret 帯が OEP(Ni) に比べて大きく 3 つに分裂し、Q 帯も OEP(Ni) より 66 nm 長波長シフトしていた。これは、ジアセチレン架橋を介した分子全体への  $\pi$  共役系の拡張によって、ポルフィリン環の電子状態が変化しているからである。また、一置換フェニレンを *meso*-位あるいは  $\beta$ -位に連結した誘導体 **11** および **12** の電子物性が 1994 年に今堀らによって報告されている。これによれば、 $\beta$ -位異性体 **12** よりも *meso*-位異性体 **11** の方が、ポルフィリンの  $\pi$  共役系を拡張させ電子状態を顕著に変化させていることが明らかにされている<sup>9b</sup>。この実験事実は、 $\pi$  共役系拡張においては、 $\beta$ -位よりも *meso*-位に連結した方が有利であることを示している。これは、HOMO ならびに LUMO の大きな係数が *meso*-位に位置しており、ポルフィリン環の電子的性質が伝達されやすいからだと考えられる<sup>3,10</sup>。また、ジアセチレン架橋だけではなく、 $\pi$  電子を持つ様々な架橋タイプによるポルフィリン- $\pi$  共役系連結体 **13-16**<sup>9c-e</sup> が合成され、その電子構造物性が解明されている。**10** や **11** と **13-16** を比較してみると、いずれもの架橋タイプにおいても  $\pi$  共役系は拡張可能であるものの、その拡張効果はジアセチレン架橋によるものが最も大きい。特に、ジアセチレン架橋 **10** とトリアセチレンやテトラアセチレン架橋体 **13** (n=2,3) では、HOMO-LUMO ギャップに相当する Q 帯の吸収極大波長に変化がないことが明らかにされている<sup>9c,9f</sup>。また、**10** や **11** のようなジアセチレン架橋による  $\pi$  共役系の拡張は、分子構造が剛直になり、なおかつ  $\pi$  成分間の結合距離が一定になることから、分子構造決定が容易となり、物性解析においても有利である。

ポルフィリン *meso*-位に  $\pi$  共役系を連結して  $\pi$  共役系を拡張させる方法論について、その代表的な誘導体について、ここまで述べてきた。この方法論から更に展開し、*meso*-位に連結した  $\pi$  共役系を介して、外部刺激によってポルフィリン環電子状態を可逆的に制御するための構造物性相関研究も行われている。樋口らは、OEP(Ni)、 $\pi$  スペーサー ( $\pi$ SPC) としてジヘキシルピチオフェン (DHBTh)、そしてプロトン受容部位 (PAR: Proton-acceptable

ring) として 4-pyridine (4-Py) および 4-*N,N*-dimethylaniline (4-DMA) の 4-位をジアセチレン架橋で連結した OEP(Ni)-DHBTh-(4-Py)誘導体 **17** および OEP(Ni)-DHBTh-(4-DMA)誘導体 **18** (Chart 2) の合成と、その構造物性研究を報告している<sup>11</sup>。

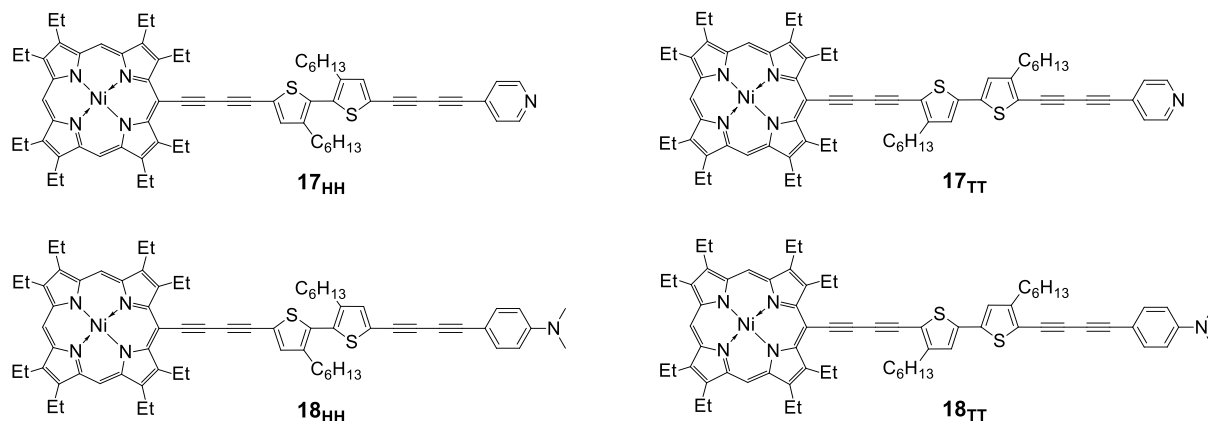
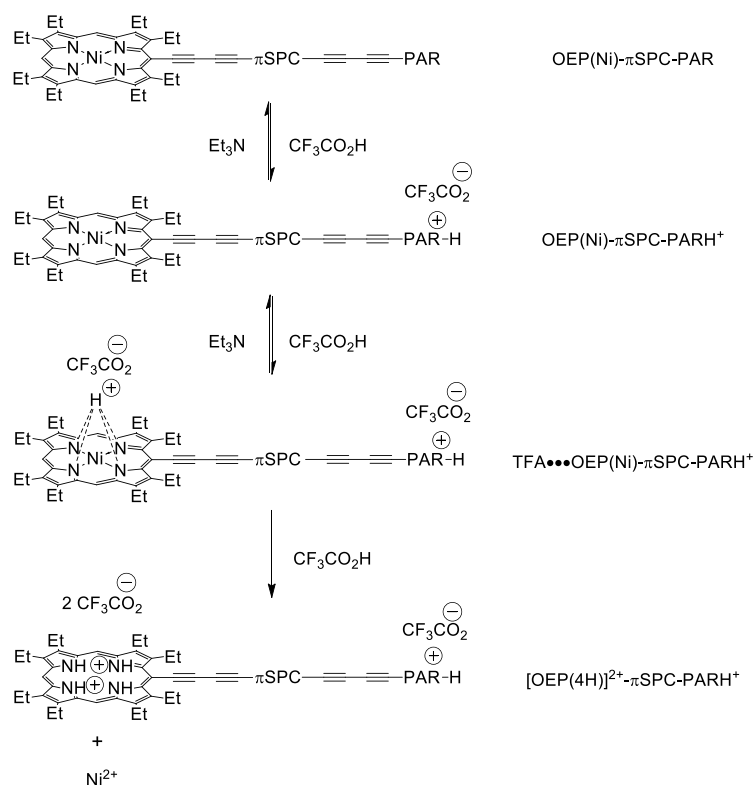


Chart 2. OEP(Ni)-DHBTh-(4-Py)誘導体 **17** および OEP(Ni)-DHBTh-(4-DMA)誘導体 **18**.

これによれば、**17** および **18** では、中性状態の電子吸収スペクトルにおいて、DHBTh の配向様式の違いを反映した吸収帯が観測された。すなわち、配向様式が Head-to-Head (HH) のものでは、Soret 帯はひと山で観測される一方で、Tail-to-Tail (TT) のものでは、Soret 帯はふた山に分裂するとともに、Q 帯も HH 体に比べて 5~6 nm 長波長シフトしていた。これは、配向様式の違いに起因する共役平面性の差である。また、クロロホルム溶液中、トリフルオロ酢酸 (TFA) を添加していくことで可逆な二段階のスペクトル変化が観測される (Chart 3)。すなわち、第一段階目は PAR 窒素に対するプロトン化に由来するスペクトル変化である [Chart 3; OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PARH<sup>+</sup>]<sup>1</sup>。H NMR スペクトルにおいては、プロトン化に由来する PAR 芳香環プロトンの低磁場シフトが観測される。この低磁場シフト現象の完結に必要な最少の TFA 当量を誘導体の酸応答性の指標として報告している。また、電子吸収スペクトルにおいては、TFA 添加に伴って Soret 帯および Q 帯吸収強度の減少が観測される。第二段階目は、PAR 窒素のプロトン化が完了した状態から更に TFA を添加し、ポルフィリン環に対して過剰の TFA が起こす直接的相互作用に由来するスペクトル変化である [Chart 3; TFA $\cdots$ OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PARH<sup>+</sup>]<sup>1</sup>。H NMR スペクトルにおいては、OEP 環 *meso*-位およびエチル基 CH<sub>2</sub> プロトンピークが、その化学シフト値を変えることなく徐々にプロ



ードニングし、最終的にベースライン中へと消失することが観測される。この段階で、トリエチルアミン ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) などの一般塩基で溶液を中和してやると、元のスペクトルに戻ることが確認されている。従って、この *meso*-位プロトンピークのベースラインへの消失に要する最少の TFA 当量を誘導体の可逆的な安定性の指標として報告している。また、この  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの変化に対応して、電子吸収スペクトルにおいては、第一段階目と同様に、Soret 帯、Q 帯両者の吸収強度が減少するとともに、Soret 帯の短波長シフトと Q 帯より長波長側に新たな吸収帯が観測される。しかも、その吸収端は近赤外領域にまで延びていくことが観察されている。このことが、溶液色の変化にも際立って反映されている。しかし、可逆的な安定性以上の TFA を加えると、わずかではあるものの、大過剰量の TFA によって OEP 環  $\text{Ni}^{2+}$  イオンが脱メタル化反応を起こすことが知られている {Chart 3;  $[\text{OEP}(4\text{H})]^{2+}\text{-}\pi\text{SPC-PARH}^+$ }<sup>12</sup>。高濃度 TFA 酸性条件下における、このような不可逆反応が、スペクトル変化の可逆性を難しくする要因であると考えられる。



**Chart 3.** OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の TFA による可逆的な二段階変化と大過剰量の TFA による OEP 環からの不可逆的な脱メタル化反応。

更に、**17** と **18** では、酸応答性と可逆的安定性が異なるが、PAR 窒素上電子対の立体電子的性質の違いがその酸応答性と可逆的安定性に影響を与えることを明らかにしている<sup>11</sup>。**17** と **18** における酸応答性の違いは、プロトン化に関与する PAR 窒素上孤立電子対が収容されている軌道の性質とその孤立電子対が分子内で非局在化できる範囲に由来する。この差異が窒素原子のプロトン受容能、すなわち誘導体におけるルイス塩基としての性質の違いとして現れており、孤立電子対が窒素上に局在化する **17** の方が、孤立電子対が拡張  $\pi$  共役系全体に非局在化する **18** よりも高い酸応答性を示すことになる (**17**: 1.1 当量, **18**: 10 当量)。また、誘導体 **17** が **18** より高い酸応答性を持つ一方で、正電荷が拡張  $\pi$  共役系全体に非局在化する **18** の方が、窒素上に局在化する **17** よりも高い可逆的安定性を示すことも明らかにしている (**17**: 2.5 当量, **18**: 25 当量)。

ここまで紹介したように、拡張  $\pi$  共役系ポルフィリン誘導体を構築する方法論やその物性については、数多く検討されているが<sup>7-9,11,14</sup>、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体をはじめとしたポルフィリン環の電子状態を可逆的に制御するために必要な構造物性相関については未だ不明な点も多い。このような研究の流れの中にあって、筆者は OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の酸応答性とその可逆的安定性の構造物性相関に興味を持っていた。酸応答性やその可逆的安定性、更には分析精度に関連する色調変化といった機能物性と、 $\pi$ SPC や PAR といった構造要素との構造物性相関を解明することにより、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の分子設計指針を確立できると考えた。分子設計指針を確立する上で、酸応答機能性分子に要求される要素として、以下の3点を挙げた。すなわち、

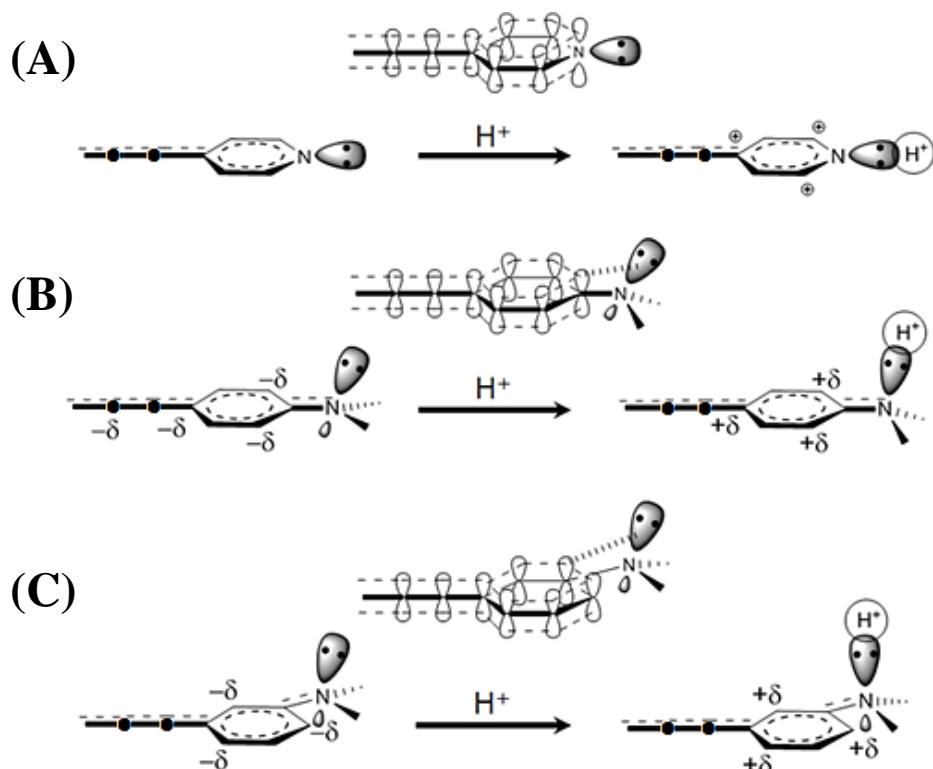
- 1) 鋭敏な酸応答性
  - 2) 高濃度酸性条件下でも中和によって元のスペクトルを復元する可逆的安定性
  - 3) 酸応答によって引き起こされる大きな色調変化
- である。

また、この構造物性相関研究を通して、本系におけるポルフィリン環電子状態の可逆的制御に関する方法論を確立することも目的である。すなわち、可逆的酸応答型 OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体における構造物性相関の解明による分子設計指針の確立と、この

構造物性相関研究を通じたポルフィリン環電子状態の可逆的制御に関する方法論の確立、という2点を本研究の主たる課題とした。こうした課題を解決することで、酸をはじめとする外部刺激に対して可逆的な応答機能を持つ機能性ポルフィリン誘導体を、合目的に分子設計するための指針を提供できると期待される。

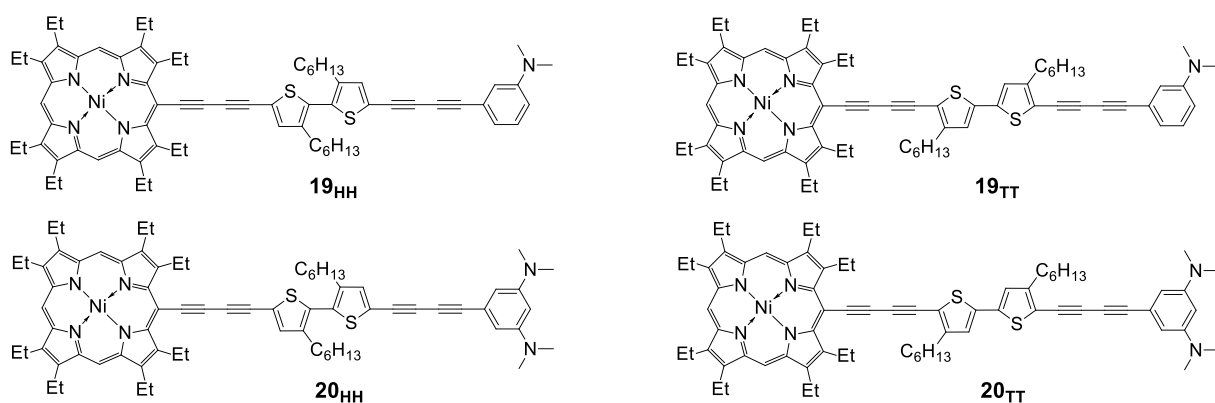
まず、PAR 窒素上孤立電子対の電子構造と、酸応答性および可逆的安定性の構造物性相関に着目して、既知の OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体から研究を展開することとした。すなわち、4-Py や 4-DMA とは異なる電子構造を持つ PAR を組み込んだ OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体を設計・合成し、その酸応答機能を誘導体 **17** および **18** と比較することで、PAR が物性や機能に及ぼす影響について知見を得ることを計画した。ここでは、PAR として 3-*N,N*-dimethylaniline (3-DMA) および 1,3-bis(*N,N*-dimethylamino)benzene (BDMAB) を選択した。4-Py, 4-DMA および 3-DMA の窒素上孤立電子対の電子構造 (Chart 4) について概観してみると、4-Py では、窒素上孤立電子対は p 軌道に収容されており、拡張  $\pi$  共役系の p 軌道とは直交しているために孤立電子対は窒素上に局在化するであろう (Chart 4A)。一方、4-DMA では、窒素上孤立電子対は  $sp^3$  混成軌道に収容されており、拡張  $\pi$  共役系の p 軌道とも空間的に部分重なりがあるために孤立電子対は拡張  $\pi$  共役系にまで非局在化することが可能となる (Chart 4B)。また、TFA による PAR 窒素のプロトン化によって分子内に正電荷が導入されると、4-Py では、正電荷が窒素上に局在化するが (Chart 4A)、4-DMA では、孤立電子対と同様に、正電荷が拡張  $\pi$  共役系全体へと非局在化する (Chart 4B)。一方、3-DMA の窒素上孤立電子対の電子構造に着目すると、窒素上孤立電子対は  $sp^3$  混成軌道に収容されているものの、その非局在化の範囲は PAR 芳香環内に限定されている (Chart 4C)。また、分子内に正電荷が導入されることで PAR 芳香環上に生じる電子不足部位と拡張  $\pi$  共役系との軌道間相互作用によって<sup>13</sup>、正電荷が分子全体に広がり安定化されると期待できる。すなわち、OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体において、PAR を 3-DMA および BDMAB とする分子設計ならば、誘導体 **17** のような高い酸応答性と、誘導体 **18** のような高い可逆的安定性を同時に実現できると考え、研究に着手した。その結果、OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体中、PAR として BDMAB を有する誘導体 **20** が、酸応答性と可逆的安定性のいずれにおいても最も優

れているとともに、PAR 室素上孤立電子対が酸応答機能に対して与える影響が明らかになった<sup>14</sup>。



**Chart 4.** (A) 4-Py, (B) 4-DMA および (C) 3-DMA の孤立電子対収容軌道と、プロトン化前後の電子豊富部位 ( $-\delta$ ) と電子不足部位 ( $+\delta$ ) および静電的効果による電子不足部位 ( $\oplus$ ) の模式図。

第一章では、PAR として 3-DMA および BDMAB を有する OEP(Ni)-DHBTh-(3-DMA) 誘導体 **19** および OEP(Ni)-DHBTh-BDMAB 誘導体 **20** の合成と、それらの酸応答性と可逆的安定性について、既に合成された **17** および **18** と併せて、構造物性相関の観点から議論する (Chart 5)。



**Chart 5.** OEP(Ni)-DHBTh-(3-DMA)誘導体 **19** および OEP(Ni)-DHBTh-BDMAB 誘導体 **20**。

さて、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造物性相関を解明する上で、構造要素として PAR だけではなく  $\pi$ SPC にも注目する必要がある。DHBTh よりも更に効率よく分子全体に  $\pi$  共役系を拡張できる構造要素に変更することで、より弱い外部刺激で分子機能を発現できると考えられる。そこで、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-OEP(Ni)誘導体をモデルとして、より効率よく  $\pi$  共役系拡張が可能な  $\pi$ SPC を探索することとした。既に、DHBTh を  $\pi$ SPC とする OEP(Ni)-DHBTh-OEP(Ni) 誘導体 **21** とパラフェニレン (*p*-Phen) を  $\pi$ SPC とする OEP(Ni)-(*p*-Phen)-OEP(Ni)誘導体 **22** (Chart 6) において、**22** は拡張  $\pi$  共役系に関与する分子長が **21** よりも短くなっているのにも拘わらず、**21<sub>HH</sub>** < **22** < **21<sub>TT</sub>** の順に  $\pi$  共役系が拡張されていることを明らかにしている<sup>15</sup>。

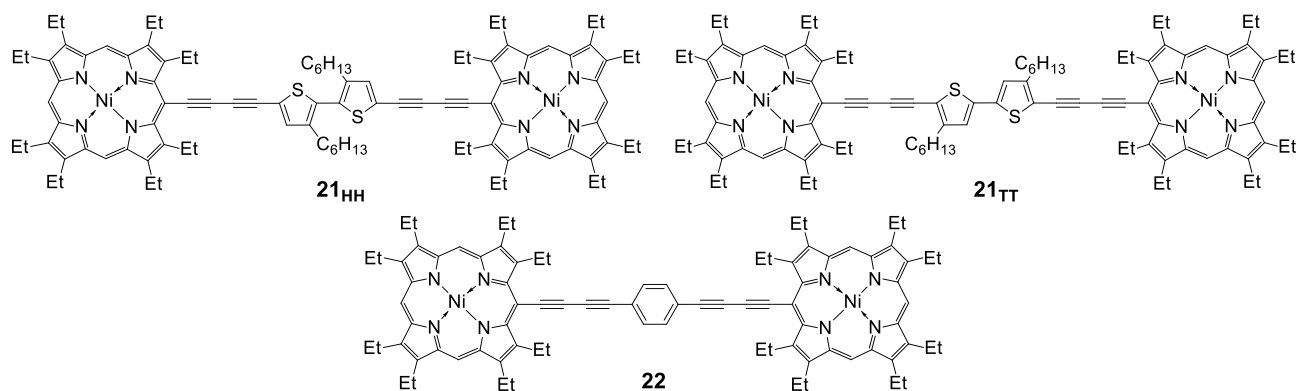


Chart 6. OEP(Ni)-DHBTh-OEP(Ni)誘導体 **21** および OEP(Ni)-(*p*-Phen)-OEP(Ni)誘導体 **22**.

一方、**22** の  $\pi$ SPC であるベンゼンを含む直線状ポリアセン類の第一半波酸化電位  $E_{1/2}^{ox}$  は縮環数の増加に従って、低電位にシフトし、電気化学的な刺激に応答しやすいことが知られている ( $E_{1/2}^{ox}$  ベンゼン: 2.30 V, ナフタレン: 1.54 V, アントラセン: 1.09 V, テトラセン: 0.77 V)<sup>16a</sup>。そこで、ベンゼンよりも低電位であり、なおかつ OEP(Ni)と同程度の  $E_{1/2}^{ox}$  (0.95-1.05 V)<sup>16b-d</sup> を持つアントラセン (Anth) を  $\pi$ SPC として組み込むことにした。Anth を  $\pi$ SPC とすることで、分子両端の  $\pi$  成分である OEP 環と効率よく相互作用を起こし、より一層の  $\pi$  共役系拡張が期待できる。この分子設計を基に、OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** を合成し、Anth を  $\pi$ SPC とした場合の  $\pi$  共役系拡張についての知見を得ることとした (Chart 7)。また、Anth と拡張  $\pi$  共役系の架橋位置を 9,10-位または 1,4-位とすることで、

架橋位置の違いに起因するスペーサーの性質の違いにも興味を持たれるところであり、これについても検討した。その結果、最も効率よく  $\pi$  共役系を拡張できたのは OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** であることと、 $\pi$  共役系拡張を行うためには、拡張  $\pi$  電子系を連結したフェニレン環の持つ  $\pi$  電子の可動性が重要であることが明らかになった<sup>17</sup>。

第二章では、OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** の合成と電子物性に関する結果について、既に合成されている **10**, **21**, **22** および OEP(Ni)-Anth 誘導体 **25** および **26** と併せて  $\pi$ SPC の構造物性相関の観点から議論する (Chart 7)。

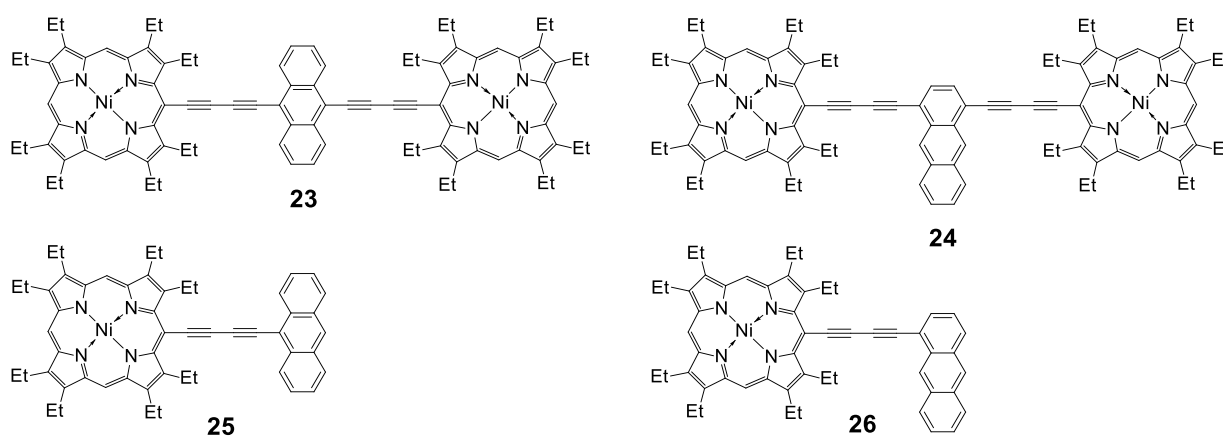


Chart 7. OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** と OEP(Ni)-Anth 誘導体 **25** および **26**.

更に、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の酸応答性やその可逆的安定性といった機能物性と構造要素との相関を解明し、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の分子設計指針とその方法論を確立することを目的として、PAR と  $\pi$ SPC という 2 つの構造要素について研究を展開した。すなわち、ここまで得た構造要素についての知見を基に、実際に分子設計を行って合成し、その物性を比較することで、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の方法論を確立することにした。その結果、可動性の柔軟な  $\pi$  電子を持つ  $\pi$ SPC である Anth と、鋭敏な酸応答性と高い可逆的安定性を持つ PAR である BDMAB を組み込んだ OEP(Ni)-Anth-BDMAB 誘導体 **32** が、本研究において最も優れた酸応答性と可逆的安定性を示し、更には酸応答時に大きな色調変化を伴うことが明らかになった<sup>18</sup>。

第三章では、*p*-Phen または Anth を  $\pi$ SPC、PAR として、4-Py, 4-DMA, BDMAB をそ

れぞれ有する OEP(Ni)-(p-Phen)-PAR 誘導体 **27-29** および OEP(Ni)-Anth-PAR 誘導体 **30-32** の合成と、これらの酸応答性および可逆的安定性、そして中性・酸性状態での溶液色の色調変化について、構造物性相関の観点から、第一章で取り上げた OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20** に関する結果と併せて議論する (Chart 8)。

次章から、この紹介順に従って議論する。

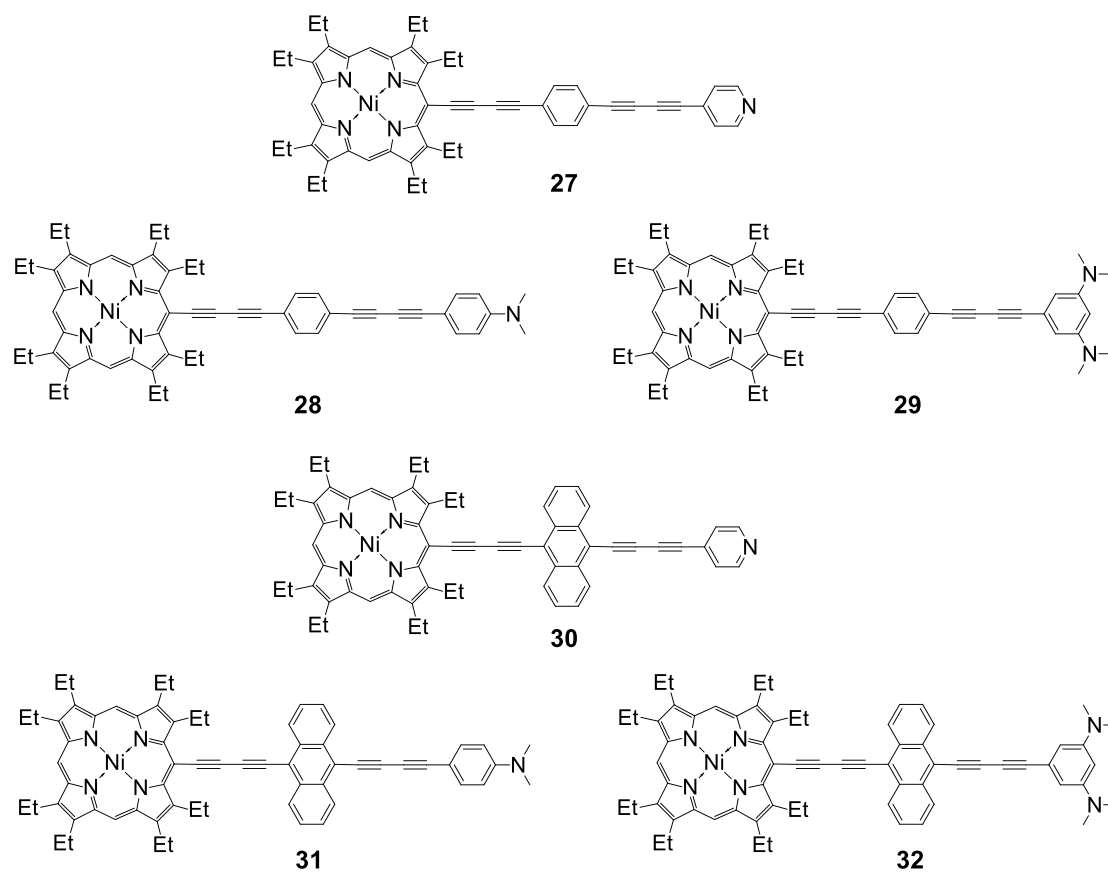


Chart 8. OEP(Ni)-(p-Phen)-PAR 誘導体 **27-29** および OEP(Ni)-Anth-PAR 誘導体 **30-32**.

## 序論に関する参考文献

1. (a) Shen, J.-J.; Zhu, S.-F.; Cai, Y.; Xu, H.; Xie, X.-L.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13188; (b) Liu, W.; Huang, X.; Cheng, M.-J.; Nielsen, R. J.; Goddard, W. A.; Groves, J. T. *Science*, **2012**, *337*, 1322.
2. (a) Hermann, C. F.; Tarafder, K.; Bernin, M.; Kruger, A.; Chang, Y.-M.; Oppeneer, P. M.; Kuch, W. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3437; (b) Tagami, K.; Tsukada, M. *Curr. App. Phys.* **2003**, *3*, 439; (c) Auwarter, W.; Ecija, D.; Klappenberger, F.; Barth, J. V. *Nature Chem.* **2015**, *7*, 105.
3. Gouterman, M. In *The Porphyrins*, Dolphin, D., Ed; Academic; New York, 1978, pp1-165.
4. (a) Bottari, G.; Trukhina, O.; Ince, M.; Torres, T. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2453; (b) Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863.
5. (a) Ethirajan, M.; Chen, Y.; Joshi, P.; Pandey, R. K. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 340; (b) Ali, H.; van Lier, J. E. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2379; (c) Celli, J. P.; Spring, B. Q.; Rizvi, I.; Evans, C. L.; Samkoe, K. S.; Verma, S.; Pogue, B. W.; Hasan, T. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2795.
6. (a) Lin, L.-L.; Dian, E. W.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291; (b) Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 760.
7. (a) Lewtak, J. P.; Gryko, D. T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10069; (b) Umetani, M.; Naoda, K.; Tanaka, T.; Lee, S.-K.; Oh, J.; Kim, D.; Osika, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6305; (c) Kato, K.; Kim, J. O.; Yorimitsu, H.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Asian. J.* **2016**, *11*, 1738; (d) Fukui, N.; Cha, W.-Y.; Lee, S.; Tokaji, S.; Kim, D.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9728; (e) Fujimoto, K.; Oh, J.; Yorimitsu, H.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3196; Tsuda, A.; Osuka, A. *Science*, **2001**, *293*, 79.
8. (a) Burrell, A. K.; Hemmi, G.; Lyunch, V.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4690; (b) Johnson, M. R.; Miller, D. C.; Bush, K.; Becker, J. J.; Ibers, J. A. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4414; (c) Sessler, J. L.; Weghorn, S. J.; Morishima, T.; Rosingana, M.; Lynch, V.; Lee, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8306; (d) Martire, D. O.; Jux, N.; Aramendia, P. E.; Negri, R. M.; Lex, J.; Braslavsky, S. E.; Schaffner, K.; Vogel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9969.
9. (a) Arnold, D. P.; Johnson, A. W.; Mahendran, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1978**, 366; (b) Imahiri, H.; Higuchi, H.; Matsuda, Y.; Itagaki, A.; Sakai, Y.; Ojima, J.; Sakata, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2500; (c) Aronold, D. P.; James, D. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3460; (d) Screen, T. E. O.; Blake, I. M.; Rees, L. H.; Clegg, W.; Borwick, S. J.; Anderson, H. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2002**, 320; (e) Higuchi, H.; Shinbo, M.; Usuki, M.; Takeuchi, M.; Tani, K.; Yamamoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1259; (f) Nakamura, K.; Fujimoto, T.; Takara, S.; Sugiura, K.; Miyasaka, H.; Ishii, T.; Yamashita, M.; Sakata, Y. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 694.
10. Senge, M. O.; Fazekas, M.; Notaras, E. G. A.; Blau, W. J.; Zawadzka, M.; Locos, O. B.; Ni Mhuircheartaigh, E. M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2737.



11. (a) Hayashi, N.; Matsukihira, T.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Higuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5585; (b) Higuchi, H.; Hayashi, N.; Matsukihira, T.; Kawakami, T.; Takizawa, T.; Saito, J.; Miyabayashi, K.; Miyake, M. *Heterocycles* **2008**, *76*, 353; (c) Yoshino, J.; Tsujiguchi, M.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 944.
12. (a) Buchler, J. W. In *Porphyrin and Metalloporphyrins*, Smith, K. M., Ed; Elsevier Scientific Publishing; New York, 1975, pp 157; (b) Buchler, J. W. In *The Porphyrins*, D. Dolphin, Ed; Academic; New York, 1978, pp 389; (c) Rosenthal, J.; Young, E. R.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8668; (d) Lash, T. D.; Von Ruden, A. L. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9417; (e) Krouit, M.; Granet, R.; Krausz, P. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 125; (f) Chmielewski, P. J.; Maciolek, J.; Szterenber, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3930; (g) Singh, D. K.; Nath, M.; *Beil. J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1434; (h) Battogtokh, G.; Ko, Y. T. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 9349.
13. (a) Calhorda, M. J.; Hoffmann, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 2181; (b) Scott, L. T.; Cooney, M. J.; Otte, C.; Puls, C.; Haumann, T.; Boese, R.; Smith, A. B., III; Carroll, P. J.; de Meijere, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10275; (c) Novak, I.; Ng, S. C.; Jin, S.; Huang, H. H.; Huang, W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3501; (d) Koleva, G.; Galabov, B.; Wu, J. I.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. von R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14722.
14. Kempe, H.; Yoshino, J.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1322.
15. (a) Higuchi, H.; Ishikura, T.; Miyabayashi, M.; Miyake, M.; Yamamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9091; (b) Hayashi, N.; Tachibana, K.; Tsuchiya, T.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Takizawa, T.; Saito, J.; Higuchi, H. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 296.
16. (a) Seki, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *171*, 255; (b) Fuhrhop, J.-H. In *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Smith, K. M., Ed.; Elsevier Scientific Publishing; New York, 1975, pp 593-623; (c) Wolberg, A.; Manassen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2982; (d) Fuhrhop, J.-H.; Kadish, K.; Davis, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5140.
17. Kempe, H.; Kuroda, N.; Yoshino, J.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5164.
18. Kempe, H.; Yamamoto, J.; Ishida, M.; Takahashi, N.; Yoshino, J.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1233.

# 第一章

OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体の合成と  
PAR に着目した構造物性相関研究

## 序

序論でも述べたように、プロトンを外部刺激として  $^1\text{H}$  NMR スペクトルや紫外可視吸収スペクトルが可逆的に変化する拡張  $\pi$  電子系ポルフィリン誘導体 **17** および **18** においては、PAR 窒素孤立電子対の電子構造の違いが、その酸応答性と可逆的安定性に影響を与えていることが報告されている (Chart 1)<sup>1</sup>。

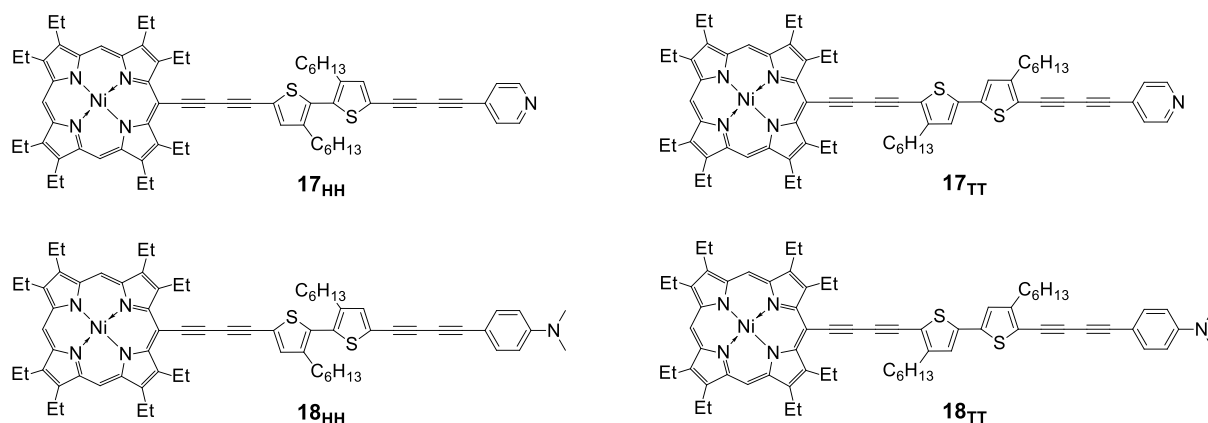
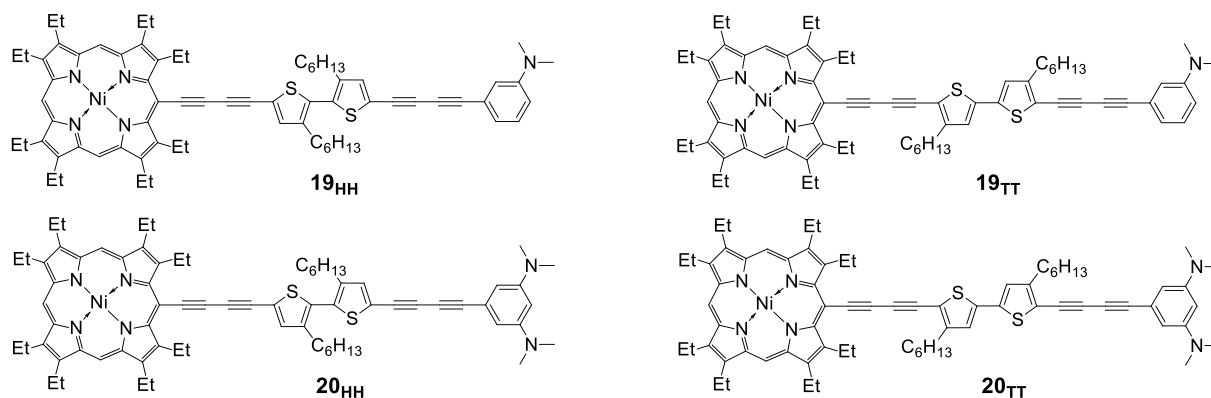


Chart 1. OEP(Ni)-DHBTh-(4-Py)誘導体 **17** および OEP(Ni)-DHBTh-(4-DMA)誘導体 **18**.

**17** と **18** における TFA による酸応答性を比較すると、両者 PAR のプロトン化体の酸解離定数  $\text{p}K_{\text{a}}$  はほぼ同等 ( $\text{PyH}^+$ : 5.14,  $\text{DMAH}^+$ : 5.06)<sup>2</sup> であるにも拘わらず、 $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化から求めたプロトン化完結に要する TFA ( $\text{p}K_{\text{a}}$  0.23)<sup>2</sup> の当量は、**17** では 1.1 当量であるのに対し、**18** では 10 当量であった。この結果は、プロトン化に関与する PAR 窒素上孤立電子対が収容されている軌道の性質とその孤立電子対が分子内で非局在化できる範囲に由来し、窒素原子上のプロトン受容能、すなわち誘導体におけるルイス塩基としての性質の違いとして表れていることを示している。誘導体 **17** が **18** より高い酸応答性を持つ一方で、可逆的安定性については、**17** よりも **18** の方が優れていることが報告されている (**17**: 2.5 当量, **18**: 25 当量)。これは、プロトン化によって導入された正電荷が、**17** では窒素上に局在化するのに対して、**18** では共鳴効果によって分子全体に非局在化して安定化することからであると考えられる。

そこで筆者は、この PAR 窒素上孤立電子対の電子構造と酸応答性および可逆的安定

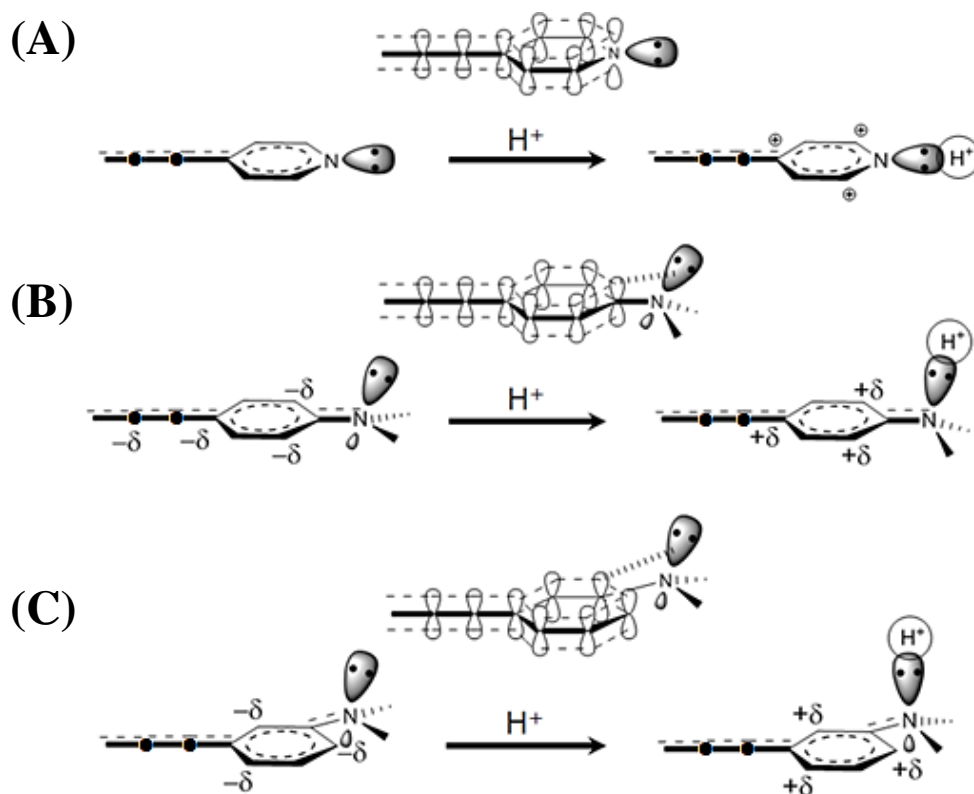
性との構造物性相関に着目した。4-Py や 4-DMA とは異なる電子構造を持つ PAR である 3-DMA および BDMAB を組み込んだ OEP(Ni)-DHBTh-(3-DMA)誘導体 **19** および OEP(Ni)-DHBTh-BDMAB 誘導体 **20** の酸応答機能を誘導体 **17** および **18** と比較することで、PAR が酸応答機能に及ぼす影響についての知見を得ることを計画した (Chart 2)。



**Chart 2.** OEP(Ni)-DHBTh-(3-DMA)誘導体 **19** および OEP(Ni)-DHBTh-BDMAB 誘導体 **20**.

4-Py, 4-DMA および 3-DMA 三者の窒素上孤立電子対の電子構造 (Chart 3) について概観してみる。4-Py では、窒素上孤立電子対は拡張  $\pi$  共役系 p 軌道と直交した軌道に収容されているために、PAR 窒素上に局在化するであろう (Chart 3A)。その一方で、4-DMA では、窒素上孤立電子対は  $sp^3$  混成軌道に収容されており拡張  $\pi$  共役系 p 軌道との空間的部分重なりがあるため、孤立電子対は拡張  $\pi$  共役系にまで非局在化することが可能になる (Chart 3B)。ここで、3-DMA に着目すると、窒素上孤立電子対は  $sp^3$  混成軌道に収容されているものの、その非局在化の範囲は PAR 芳香環内に限定されている (Chart 3C)。また、TFA による PAR 窒素のプロトン化によって分子内に正電荷が導入されると、4-Py では、正電荷が窒素上に局在化するが (Chart 3A)、4-DMA では、孤立電子対と同様に正電荷が拡張共役系全体へと非局在化する (Chart 3B)。3-DMA では、正電荷の非局在化の範囲は PAR 芳香環のみに限定されるが、PAR 芳香環上に電子不足部位が生じ、これと拡張  $\pi$  共役系との軌道間相互作用によって<sup>3</sup>、正電荷が分子全体に広がり安定化されると期待できる (Chart 3C)。このような PAR 窒素上孤立電子対や導入される正電荷の非局在化範囲を PAR 芳香環に限定することができる 3-DMA および BDMAB とする分子設計ならば、酸応答性と可逆的安定性

が誘導体 **17** および **18** と比べてどのように変化するか興味を持たれるところである。

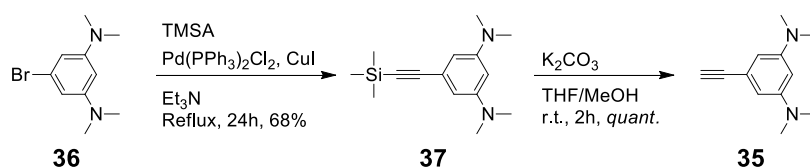


**Chart 3.** (A) 4-Py, (B) 4-DMA および (C) 3-DMA の孤立電子対収容軌道とプロトン化前後の電子豊富部位 ( $-\delta$ ) と電子不足部位 ( $+\delta$ ) および静電的効果による電子不足部位 ( $\oplus$ ) の模式図.

本章では、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体における構造物性相関研究の一環として、PAR 窒素上孤立電子対の電子構造に着目して展開した研究について述べる。すなわち、**17** や **18** の PAR とは異なる電子構造を持つ誘導体 **19** および **20** の合成と、これら誘導体の酸応答性と可逆的安定性の評価結果について、立体電子的な効果の観点から、誘導体 **17** および **18** と併せて議論する (Chart 2)。また、誘導体 **20** においては、酸添加実験においてモノプロトン化体 2 分子での会合体形成が示唆されるという **20** 特有の結果が得られたので、これについても詳述する。

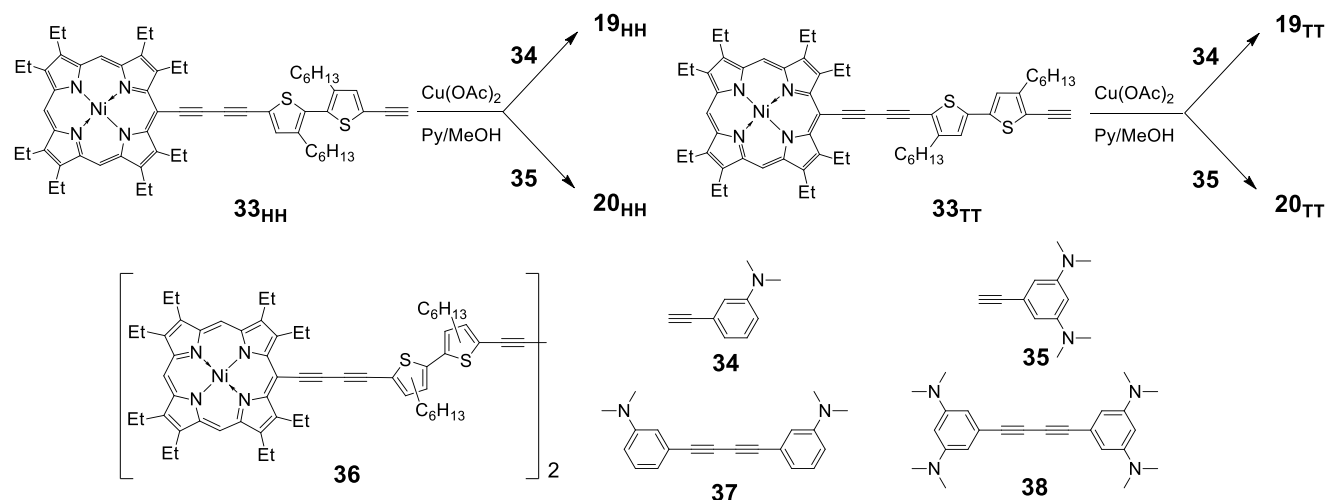
## 誘導体 **19** および **20** の合成

OEP(Ni)-DHBTh-(3-DMA)誘導体 **19** および OEP(Ni)-DHBTh-BDMAB 誘導体 **20** については、樋口らの開発した非対称型誘導体の合成法<sup>4</sup>を参考に、OEP(Ni)-DHBTh エチニル体 **33**<sup>4</sup>と PAR エチニル体 **34**<sup>5</sup>および **35** の Eglinton 条件下での酸化的クロスカップリングによって合成した。このクロスカップリング前駆体である **33** および **34** は文献に従って合成した<sup>4,5</sup>。また、**35** については、1-bromo-3,5-bis(*N,N*-dimethylamino)benzene **36**<sup>6</sup> をトリメチルシリルアセチレンとの Sonogashira カップリングによって **37** に導き、続く脱保護反応の 2 段階で合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. PAR エチニル体 **35** の合成経路。

PAR エチニル体 **34** と対応する **33<sub>HH</sub>**<sup>4</sup> および **33<sub>TT</sub>**<sup>4</sup> を Eglinton 条件下で酸化的クロスカップリングさせることで、誘導体 **19<sub>HH</sub>** および **19<sub>TT</sub>** をそれぞれ収率 35%、23% で合成した。同様に **35** と **33<sub>HH</sub>** および **33<sub>TT</sub>** をカップリングさせることで、誘導体 **20<sub>HH</sub>** および **20<sub>TT</sub>** をそれぞれ収率 28%、32% で合成した (Scheme 2)。この際、対応する二量体である **36**, **37** および **38** も副生成物として得られた。**36** および **37** は <sup>1</sup>H NMR スペクトルが既報のものとも一致した<sup>4,7</sup>。誘導体 **19**, **20**, **38** の構造は、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR、IR、FAB-MS、UV-vis スペクトル測定によって構造を決定した。



Scheme 2. 誘導体 **19** および **20** の合成経路と副生成物 **36-38**。

## 誘導体 **19** および **20** の分子構造と電子吸収スペクトル

誘導体 **19** および **20** はいずれも同様な  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを観測した。一例として誘導体 **20<sub>HH</sub>**, **33<sub>HH</sub>**, **35** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。DHBTh 成分の配向様式が HH である **20<sub>HH</sub>** においては、OEP(Ni)成分並びに DHBTh 成分に帰属されるシグナルはいずれも同様な化学シフト値、分裂様式で観測された。すなわち、9.42 ppm と 9.39 ppm に OEP(Ni) *meso*-位プロトンシグナルピークが 2:1 の強度比でそれぞれ一重線として現れ、7.28 ppm と 7.20 ppm に DHBTh 成分のチオフェンに帰属されるプロトンシグナルピークが 1:1 の強度でそれぞれ一重線として現れることを観測した。また、BDMAB 成分においては、6.35 ppm に芳香環 2,6-位プロトンシグナルピークが二重線として、6.09 ppm に芳香環 4-位プロトンシグナルピークが三重線として、2.94 ppm にジメチルアミノ基メチルのピークが一重線として現れることを観測した。**19**, **20** いずれも OEP(Ni), DHBTh, PAR のシグナルはカップリング前駆体である **33**, **34**, **35** それぞれの分子構造をよく反映したスペクトルを与えており、各成分を単純に足し合わせた分子構造になっていることが明らかになった。

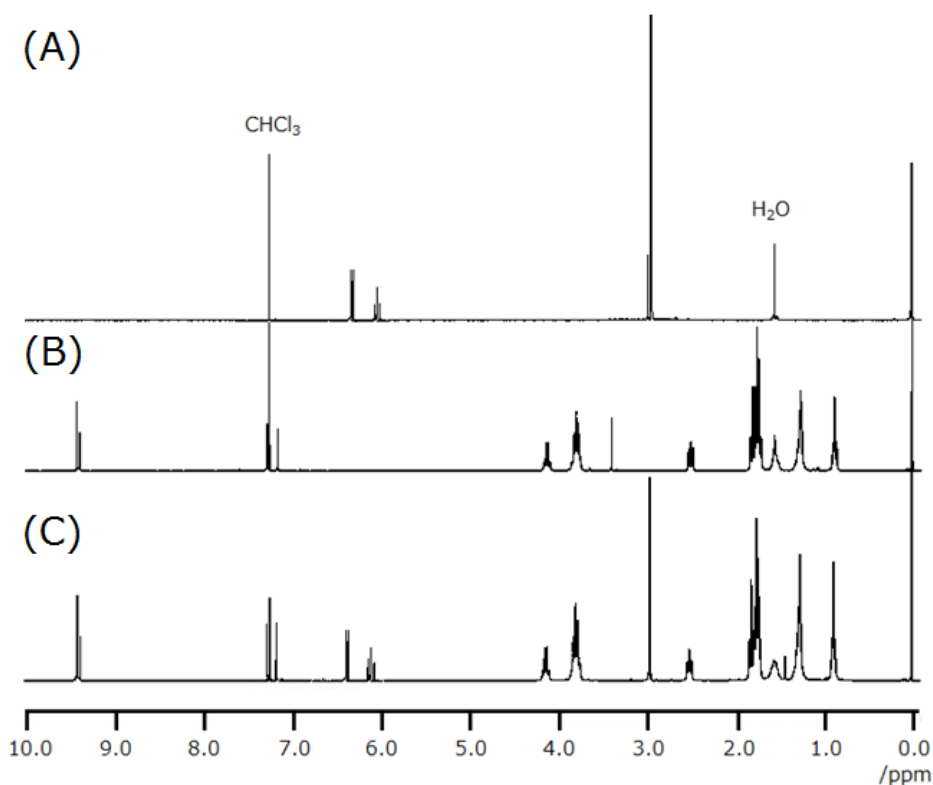


Fig. 1. (A) **35**, (B) **33<sub>HH</sub>** および (C) **20<sub>HH</sub>** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

クロロホルム中で測定した **20** の電子吸収スペクトルを一例として Fig. 2 に示す。400 nm 付近に見られるポルフィリン特有の  $\pi$ - $\pi^*$  吸収帯である Soret 帯が **19<sub>HH</sub>** や **20<sub>HH</sub>** のような DHBTh 成分が HH 体であるものは一山であるのに対し、**19<sub>TT</sub>** や **20<sub>TT</sub>** のような TT 体では、二山に分裂し極大波長も長波長シフトしていた (Fig. 2)。

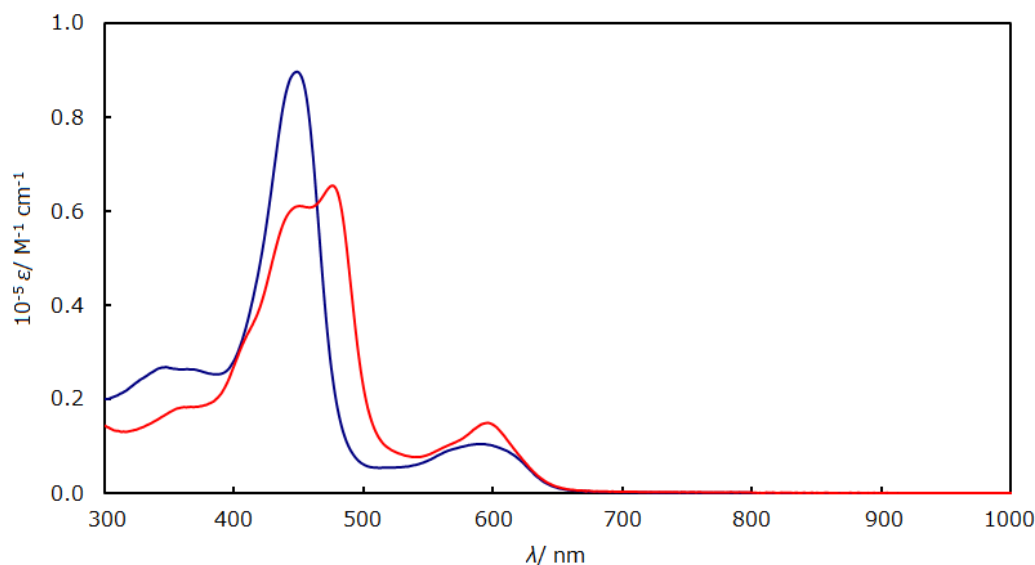


Fig. 2. (青) **20<sub>HH</sub>** および (赤) **20<sub>TT</sub>** の電子吸収スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ , 25 °C).

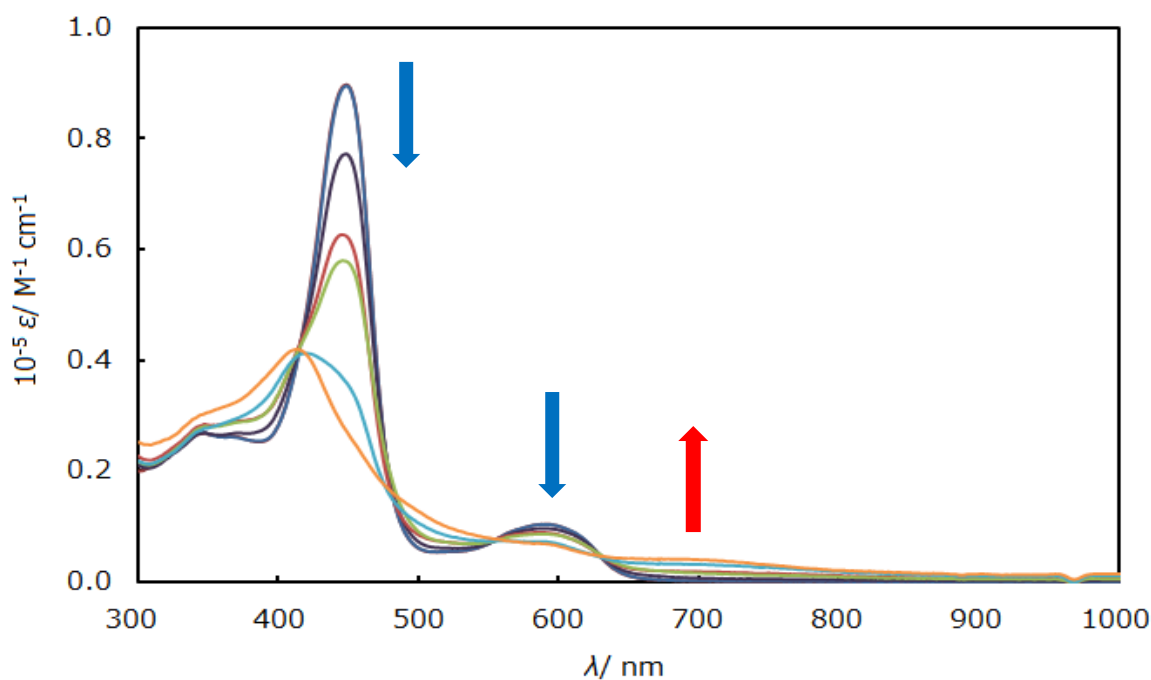
これは、DHBTh の配向様式による共役平面性の違いを反映したスペクトルであると解釈できる。樋口らによれば、配向様式が異なる DHBTh を持つ OEP(Ni)-DHBTh-OEP(Ni) 誘導体 **21** において、**21<sub>HH</sub>** では、ヘキシル基による立体障害から環同士が捻じれて共役平面性が低下する一方で、**21<sub>TT</sub>** では、立体障害がないために共役平面性が高く、 $\pi$  共役系が分子全体に拡張することが報告されている<sup>8</sup>。

また、同じ配向様式の DHBTh について、**17-20** を比較してみると、Soret 帯, Q 帯両者とも吸収波長にほとんど差が見られなかった。このことから、中性状態においては、PAR の違いによって他端 OEP 環の電子構造が変わらないことが明らかになった。



## 誘導体 **19** および **20** の UV-vis スペクトルと $^1\text{H}$ NMR スペクトルによる酸添加実験

誘導体 **19** および **20** のクロロホルム溶液に TFA を添加して、UV-vis スペクトル変化を観察した。一例として **20<sub>HH</sub>** の UV-vis スペクトル変化を Fig. 3 に示す。いずれの誘導体においても、過去に評価された **17** および **18** と同様に<sup>1</sup>、可逆な二段階の変化が観察された。すなわち、第一段階目は、TFA の添加によって、Soret 帯および Q 帯の強度が単純に減少する変化であり、第二段階目は、短波長シフトを伴いながらも更に Soret 帯と Q 帯の強度が減少すると共に、DHBTh の配向様式を反映して Q 帯よりも長波長側に新たな吸収帯が現れるというものである。**17-20** いずれの誘導体においても、TFA を添加した溶液に対して  $\text{Et}_3\text{N}$  を添加し中和してやることで、元のスペクトルに戻ることが観察された。



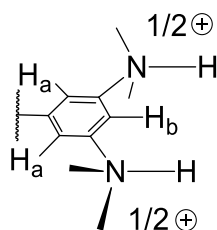
**Fig. 3.** **20<sub>HH</sub>** のクロロホルム溶液に対して TFA を添加した時の電子吸収スペクトル変化 (25 °C). (青)  $1.0 \times 10^3$  当量, (紫)  $1.0 \times 10^4$  当量, (赤)  $2.0 \times 10^4$  当量, (緑)  $6.0 \times 10^4$  当量, (薄青)  $8.0 \times 10^4$  当量, および (橙)  $1.0 \times 10^5$  当量.

誘導体 **19** および **20** の重クロロホルム溶液に TFA を添加して、 $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化を観察した。一例として **19<sub>HH</sub>** および **20<sub>HH</sub>** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。いずれの誘導体においても、TFA を添加した時の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル挙動は、UV-vis スペクトルの時と同様に、TFA/ $\text{Et}_3\text{N}$  による可逆な二段階の変化を示した。

すなわち、第一段階目は、PAR 芳香環プロトンシグナルピークの低磁場シフトであり、これは、窒素原子に対するプロトン化によって PAR 芳香環に正電荷が導入されたことによるものである。第二段階目は、*meso*-位および OEP 環 CH<sub>2</sub> 基プロトンピークのブロード化ならびにベースラインへの消失である。これは、OEP 環に対する TFA の直接的な相互作用<sup>10</sup>によって OEP 環の電子状態が劇的に変化しているためであり、電子吸収スペクトルの第二段階目の変化からも明らかである<sup>1</sup>。

誘導体 **19<sub>HH</sub>** においては、第一段階目では、 $\delta$  6.47-7.20 ppm に現れている PAR 芳香環ピークが、TFA の添加とともに低磁場にシフトし、最終的に  $\delta$  7.5-7.7 ppm に多重線として現れた [Fig. 4(a)-(f)]。第二段階目では、*meso*-位および OEP 環 CH<sub>2</sub> 基プロトンピークは徐々にブロード化し、最終的にはベースラインに隠れた [Fig. 4(g)-(l)]。

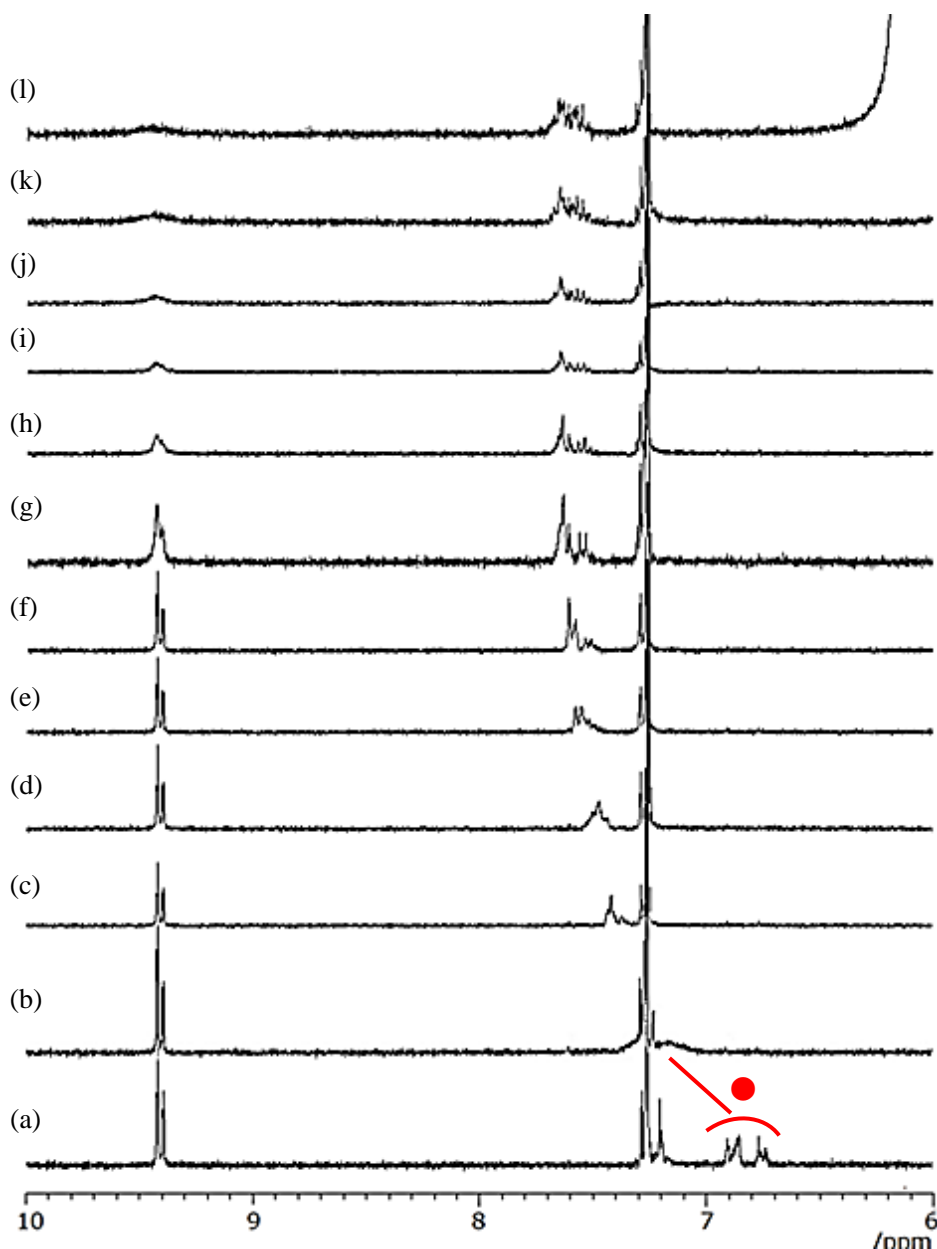
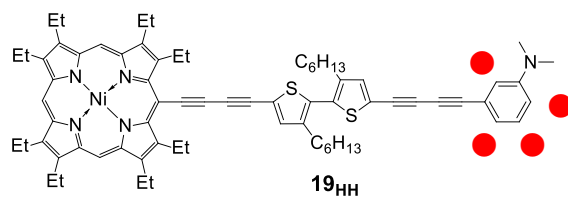
**20<sub>HH</sub>** の第一段階目では、PAR 芳香環ピークである H<sub>a</sub> ( $\delta$  6.35 ppm) と H<sub>b</sub> ( $\delta$  6.09 ppm) がその化学シフト値が逆転するまで低磁場にシフトし、TFA を 2 当量添加した後では、そのシフトが止まる [Fig. 5 (a)-(b): H<sub>a</sub>:  $\delta$  6.80 ppm, H<sub>b</sub>:  $\delta$  7.00 ppm]。この H<sub>a</sub> と H<sub>b</sub> の化学シフト値の逆転現象は、プロトン化によって生じた四級アミンの誘起効果が炭素-炭素三重結合の環電流効果よりも強く働いていることに加えて、H<sub>b</sub> の両隣にある二つのジメチルアミノ基が均等にモノプロトン化しており、どちらのジメチルアミノ基も正電荷を有していることを示唆している (Chart 4)。



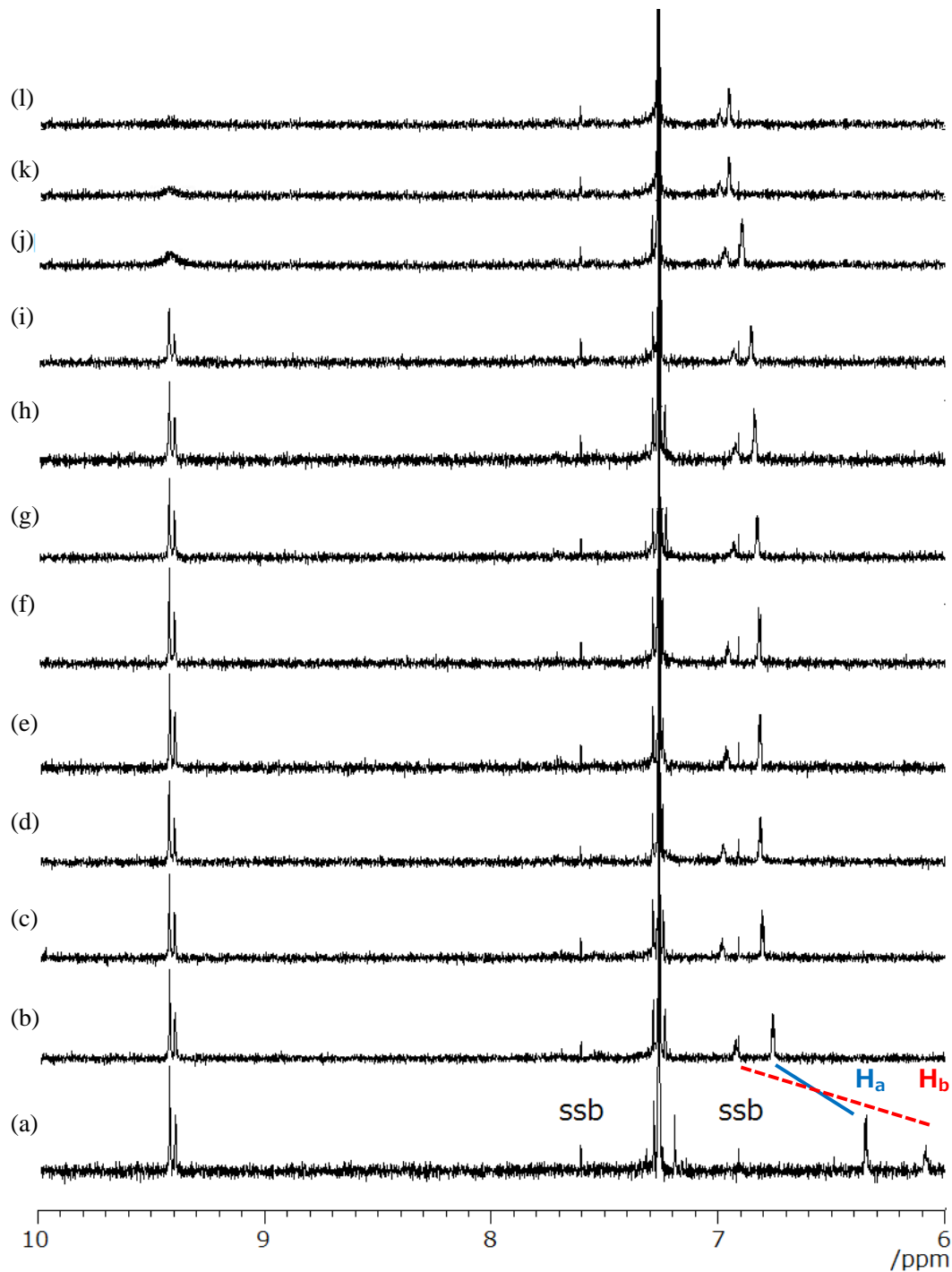
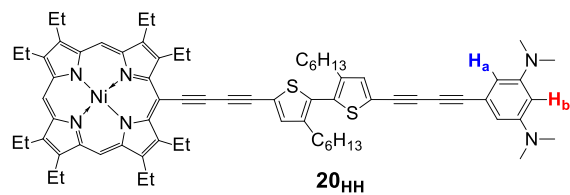
**Chart 4.** モノプロトン化された **20** における二つのジメチルアミノ基が均等に電荷を帯びている BDMAB 部の模式図。

前述した **20<sub>HH</sub>** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル変化の結果は、誘導体 **17-20** と同様に、BDMAB のモノプロトン化ないしはジプロトン化のいずれかが完結したことを示唆するものである。しかしながら、TFA を 20 当量添加したところから H<sub>a</sub> と H<sub>b</sub> の化学シフトは再

び低磁場へシフトし、50 当量を加えたところでシフトが止まる現象が観察された [Fig. 5(h)-(k): H<sub>a</sub>: δ 6.96 ppm, H<sub>b</sub>: δ 7.02 ppm]。よって、TFA を 20 当量添加したところで BDMAB のジプロトン化が始まり 50 当量で完結したと言える。更に、この現象と同時に *meso*-位プロトンシグナルのブロード化と消失が観察された [TFA 30-60 当量, Fig. 5 (i)-(l)]。20<sub>HH</sub> において観察されたプロトン化の現象をまとめると、TFA 添加 2 当量までには BDMAB のモノプロトン化が完了し、20 当量からジプロトン化が始まり 50 当量で完結するとともに、他の誘導体 17-19 と同様、PAR のモノプロトン化が完結した後に、第二段階目にあたる *meso*-位プロトンピークの消失が始まることを示している。



**Fig. 3.** **19<sub>HH</sub>** の重クロロホルム溶液に対して TFA を添加した時の <sup>1</sup>H NMR スペクトル変化 6-10 ppm 拡大図 (300 MHz, 25 °C). (a) 0 当量, (b) 1.0 当量, (c) 2.0 当量, (d) 3.0 当量, (e) 4.0 当量, (f) 5.0 当量, (g) 10 当量, (h) 15 当量, (i) 20 当量, (j) 25 当量, (k) 30 当量, および (l) 35 当量.



**Fig. 4.** **20<sub>HH</sub>** の重クロロホルム溶液に対して TFA を添加した時の <sup>1</sup>H NMR スペクトル変化 6-10ppm 拡大図 (300 MHz, 25 °C). (a) 0 当量, (b) 1.0 当量, (c) 2.0 当量, (d) 3.0 当量, (e) 4.0 当量, (f) 5.0 当量, (g) 10 当量, (h) 20 当量, (i) 30 当量, (j) 40 当量, (k) 50 当量, および (l) 60 当量. ssb: spinning side band.

誘導体 **17-20** は、いずれも可逆的な二段階の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化を示しているが、その中でも誘導体 **20** では、ジメチルアミノ基のモノプロトン化完了後からジプロトン化が始まるまでの間において、独特のスペクトル変化挙動が観察された。すなわち、TFA をモノプロトン化完結後から 20 当量まで添加する間、 $\text{H}_a$  シグナルの化学シフト値は変化がないのに対して、 $\text{H}_b$  シグナルは高磁場側へシフトしていく [Fig. 5 (c)-(h)]。プロトン化によって、拡張  $\pi$  共役系を介して  $\text{H}_b$  が結合する炭素原子の電子密度が低下すると考えると、 $\text{H}_a$  が結合する炭素原子も同様な環境になるので、 $\text{H}_a$  シグナルも  $\text{H}_b$  シグナルも低磁場側へシフトするはずである (Chart 3C)。しかし、いずれのシグナルも低磁場シフトせず、 $\text{H}_b$  シグナルのみが高磁場シフトする現象が起き、前述の解釈ではこの現象について説明できない。そこで、 $\text{H}_b$  シグナルの化学シフト値のみが変化するという点からモノプロトン化体の単量体  $20\text{-H}^+$  (**M**) とその二量化体  $20\text{-H}^+$  (**D**) の平衡を加えた平衡状態を推定した (Scheme 3)。すなわち、 $20\text{-H}^+$  (**D**) は、 $20\text{-H}^+$  (**M**) 2 分子が水素結合によってメタシクロファン状構造を形成することで、 $\text{H}_b$  が他方の PAR 芳香環の反磁性環電流効果を受け、その化学シフト値は高磁場側へシフトすると推測される (Chart 5)。しかし、このメタシクロファン状構造を形成する水素結合は弱く、 $20\text{-H}^+$  (**M**) と  $20\text{-H}^+$  (**D**) の間の平衡定数は小さなものであり、TFA を 20 当量以上添加していくと観察される  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  シグナルの低磁場シフトは、ジプロトン化の進行とこれによって生成する  $20\text{-2H}^+$  の存在を示唆している [Fig. 5 (i)-(l), Scheme 3]。

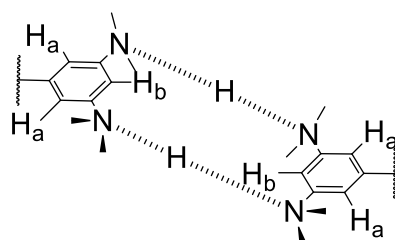
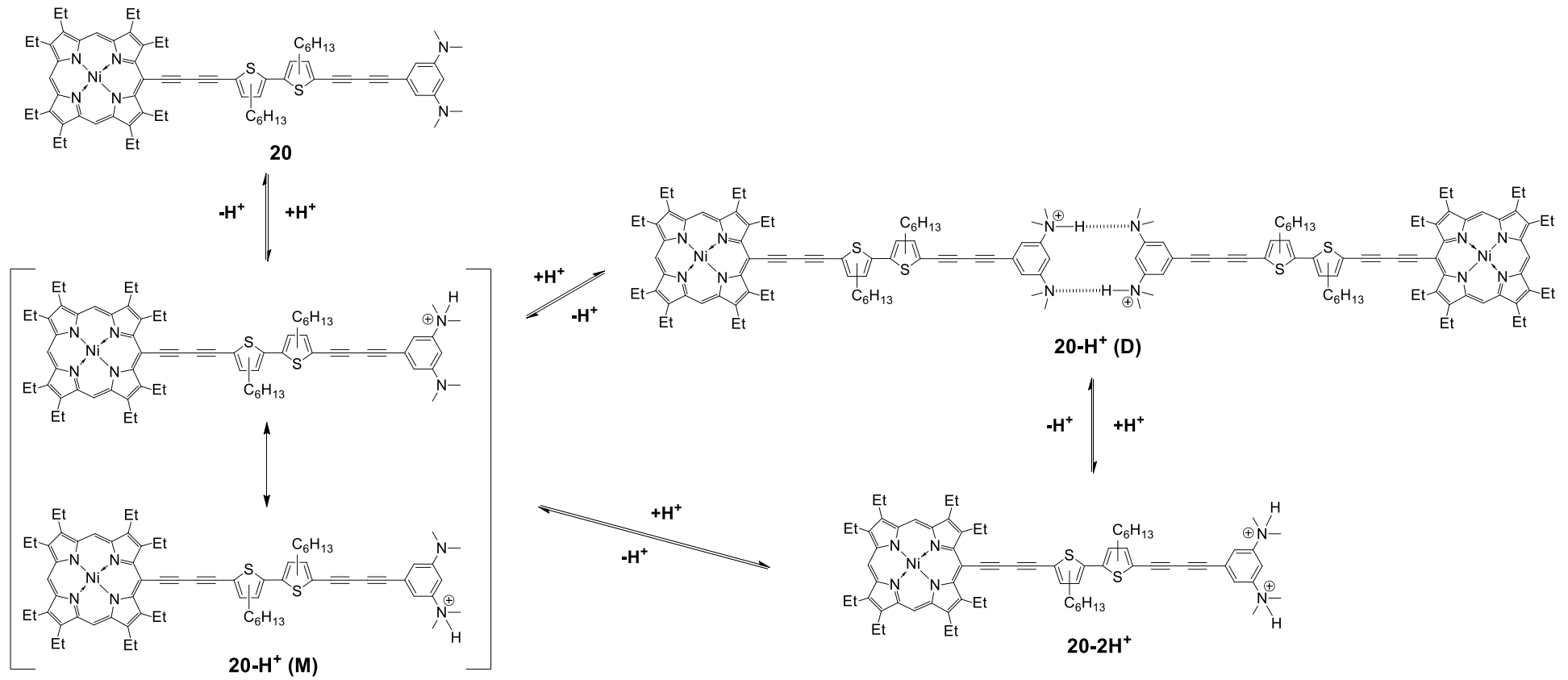


Chart 5. モノプロトン化された **20** の二分子会合状態  $20\text{-H}^+$  (**D**) の模式図。



**Scheme 3.** 各プロトン化過程における OEP(Ni)-DHBTh-BDMAB 誘導体 **20** の推定平衡状態.

## 誘導体 **17-20** の酸応答性および可逆的安定性について

誘導体 **17-20** の UV-vis 滴定において、TFA 添加に伴って、Soret 帯ならびに Q 帯の強度が単純減少し、それに続いて Soret 帯の短波長シフトを伴う更なる強度減少と、Q 帯よりも長波長側に吸収極大が現れることは前述した (Fig. 3)。各誘導体のこの変化について、OEP に特徴的な Soret 帯および Q 帯の TFA 添加前の吸収極大波長と TFA 添加後に現れた吸収帯の極大波長をまとめたものを Table 1 に示す。

**Table 1.** OEP-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20** における TFA 添加前の Soret 帯および Q 帯と TFA 添加後に現れる吸収帯の吸収極大波長 ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ , 25 °C,  $\text{CHCl}_3$ ).

OEP-DHBTh-PAR	Orientation of DHBTh	Without TFA		With TFA
		Soret-band	Q-band	New band
<b>17</b>	HH	449	589	690
	TT	445, 476	594	725
<b>18</b>	HH	448	590	700
	TT	449, 478	596	730
<b>19</b>	HH	449	590	690
	TT	451, 474	596	712
<b>20</b>	HH	449	593	692
	TT	451, 476	595	709

TFA 添加前では、いずれの誘導体においても DHBTh の配向様式に由来する共役平面性の差異を反映した吸収極大が現れている。すなわち、DHBTh(HH)では 450 nm 付近に幅広い Soret 帯を与えるのに対し、DHBTh(TT)では、450 nm と 475 nm にふた山に分裂した Soret 帯を与える。また、DHBTh(HH)では 590 nm 付近に Q 帯を与えるのに対し、DHBTh(TT)では、それよりも 2-6 nm 長波長側に Q 帯を与える。これは、HH 体よりも TT 体の方が高い共役平面性を有するからである<sup>8</sup>。一方、TFA 添加後に現れた吸収帯の極大波長は、DHBTh の配向様式に加えて、PAR の構造の違いを反映した極大波長が現れている。**17<sub>HH</sub>**, **19<sub>HH</sub>**, **20<sub>HH</sub>** についてはいずれも 690 nm 付近に、**18<sub>HH</sub>** については 700 nm に極大を持つ吸収帯が現れる。これに対して、**17<sub>TT</sub>-20<sub>TT</sub>** はいずれも HH 誘導体より長波長側に極大を持つ吸収が現れる。



これらの結果から、HH 体と TT 体でプロトン化体のエネルギー差が最大となるのは、**17** (2.0 kcal/mol) であり、最小となるのは **20** (1.1 kcal/mol) であることが明らかになった。

ここまでの議論から、誘導体 **17-20** の TFA 添加によるスペクトル変化の要因は、拡張  $\pi$  共役系に対する PAR 窒素上孤立電子対の効果と DHBTh の配向様式に由来する共役平面性の効果であることが明らかになった。ここで、誘導体 **17** と **18** の PAR と  $\pi$ SPC に着目してみる。プロトン化された 4-Py および 4-DMA の電子不足部位が拡張  $\pi$  共役系と結合する炭素上に現れることで、正電荷を導入した効果が、分子全体に広がると考えられる (Chart 3A, B)。この時に DHBTh の共役平面性を反映してプロトン化体の安定化の程度、すなわち、HH 体と TT 体の HOMO-LUMO ギャップの差として現れると考えられる (**17**: 2.0 kcal/mol, **18**: 1.6 kcal/mol)。一方、誘導体 **19** と **20** では、プロトン化体の共鳴効果は PAR 芳香環のみに限定され、正電荷を導入した効果は  $\pi$ SPC である DHBTh を介して分子全体には広がらない (Chart 3C)。その結果として、HH 体と TT 体の HOMO-LUMO ギャップの差は誘導体 **17** および **18** と比較すると小さくなると考えられる (**19**: 1.3 kcal/mol, **20**: 1.1 kcal/mol)。TFA 添加後に現れた吸収帯の極大波長は、拡張  $\pi$  共役系において PAR 窒素上孤立電子対の共鳴効果と誘起効果の両者のどちらが効果としてより強く現れるかを観察していると言えよう (Chart 3, Table 1)。

$^1\text{H}$  NMR 滴定で求めた誘導体 **17<sub>TT</sub>-20<sub>TT</sub>** のモノプロトン化 (1st step)、*meso*-位プロトンのベースラインへの消失 (2nd step) に要した TFA 最少当量を Table 2 に示す。前述したように、HH 体と TT 体の間でのエネルギー差は大きくても 2.0 kcal/mol 程度であり、 $^1\text{H}$  NMR 滴定においてはどちらの配向様式であっても各段階で要する TFA 当量の差はかなり小さい。特に誘導体 **20<sub>HH</sub>** と **20<sub>TT</sub>** では、必要な TFA 当量に差はなかった。これは、TFA ( $\text{p}K_{\text{a}} = 0.23$ ) の  $\text{p}K_{\text{a}}$  から考えて、誘導体 **17-19** の PAR である 4-Py ( $\text{p}K_{\text{a}} = 5.14$  for 4-PyH $^+$ )<sup>2</sup> や 4-DMA ( $\text{p}K_{\text{a}} = 5.06$  for 4-DMAH $^+$ )<sup>2</sup> の共役塩基の  $\text{p}K_{\text{a}}$  よりも誘導体 **20** の PAR である BDMAB ( $\text{p}K_{\text{a}(1)} = 2.65$  for BDMAB-2H $^+$ ,  $\text{p}K_{\text{a}(2)} = 4.88$  for BDMAB-H $^+$ )<sup>9</sup> の共役塩基の  $\text{p}K_{\text{a}}$  の方が小さいためであると考えられる。また、各段階の平衡に達するまでに必要な TFA 当量は UV-vis スペクトルでの酸添加実験よりも  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでの酸添加実験の方が少ない量で良い。これは、 $^1\text{H}$

NMR での実験の場合には、UV-vis での実験よりも濃いサンプル濃度で測定しているからである。これらの要因から、DHBTh の配向様式の違いが誘導体の各段階に要する TFA 当量に与える影響を評価するのは測定技術上困難であると考えられる。

**Table 2.**  $^1\text{H}$  NMR 滴定から求めた OEP(Ni)-DHBTh(TT)-PAR 誘導体 **17<sub>TT</sub>**-**20<sub>TT</sub>** における第一段階目および第二段階目完了に必要な最少 TFA 当量と各種 PAR 窒素上孤立電子対の持つ役割。

OEP(Ni)-DHBTh-PAR	Role of lone pair electrons on N atom of PAR	Added TFA (equiv.)	
		1st step	2nd step
<b>17</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mono-positive charge effect</li> <li>• Localization in pyridine N-atom</li> </ul>	1.1	2.5
<b>18</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mono-positive charge effect</li> <li>• Resonance effect with the external <math>\pi</math>-conjugated system</li> </ul>	10	25
<b>19</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mono-positive charge effect</li> <li>• Delocalization in the benzene ring</li> </ul>	5.0	35
<b>20</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Di-positive charges effect</li> <li>• Delocalization in the benzene ring</li> </ul>	1.5	60

The 1st step is for completion of the mono-protonation onto PAR. The 2nd step is for completion of the disappearance of *meso*-H signals.

本酸添加実験において、Table 2 で示したように誘導体 **17<sub>TT</sub>**-**20<sub>TT</sub>** の各段階の完了に要した TFA 当量を基に、各誘導体の機能評価として重要な酸応答性とその可逆的安定性を、PAR と DHBTh を含む拡張  $\pi$  共役系の構造要素の観点から、更に議論していくことにする。

各誘導体の PAR 窒素上孤立電子対は、その立体電子的性質から Table 2 に示したように様々な影響をもたらすことが分かる。誘導体 **17-20** のうち、TFA に対して最も敏感に応答したのは **17** である。これは、孤立電子対がピリジン環 p 軌道に対して直交している軌道に収容されている為、共役効果がなく窒素上に電子対が局在化することで酸に対して鋭敏に応答したと考えられる (Chart 3A)。一方、**18** の窒素上孤立電子対は、芳香環 p 軌道に対して空間的な重なりを持つ  $sp^3$  混成軌道に収容されているために、拡張  $\pi$  共役系への共役効果が生じ、プロトン化に関与する孤立電子対が拡張  $\pi$  共役系まで広く非局在化することで塩基性が低下し、その結果、酸応答性が低下したと考えられる (Chart 3B)。また、**19** につい

では、**18** と同様に孤立電子対が  $sp^3$  混成軌道に収容されているものの、ジメチルアミノ基と拡張  $\pi$  共役系との結合位置から、この孤立電子対の非局在化範囲は PAR 芳香環のみに限られる (Chart 3C)。このために **19** は、**17** および **18** の中間に位置する酸応答性を示したと考えられる。これらの結果から、プロトン化に関与する孤立電子対は非局在化範囲が狭い程、酸応答性が向上することが明らかになった。これは、従来の酸塩基反応<sup>2</sup>と矛盾しない結果である。この結果を踏まえて **20** の酸応答性を見てみると、**17** とほぼ同じである。**20** は **19** と類似の PAR を持つにも拘わらず、これほどまでに高い応答性を示したのは、ジメチルアミノ基が2つ置換していることによる電子的な効果であろう。すなわち、ジメチルアミノ基が電子供与性基として PAR 芳香環へ電子を供与することで、酸応答性を向上させていると考えられる。

各誘導体のスペクトルの可逆的安定性については、PAR 窒素上孤立電子対のふるまいが大きく影響していると言ってよい。第二段階目に要する TFA 当量を比較してみると、誘導体 **17** では、2.5 当量で *meso*-位シグナルがベースラインに消失するが、誘導体 **18** では、その 10 倍にあたる 25 当量が必要であり、**17** に比べて **18** の方がより高い可逆的安定性を有していることを示している (Table 2)。これは **18** において、導入された正電荷が、OEP 環まで非局在化した効果によると考えられる (Chart 6A)。また、誘導体 **19** は、**18** よりも酸応答性が高いにも拘わらず、より可逆的安定性が高い。この結果は、**18** のように導入された正電荷が、拡張  $\pi$  共役系を介して分子全体に広がるよりも、PAR 芳香環のみに局在化の方が、酸応答性、可逆的安定性ともに優れた結果になることを示している (Chart 6B)。更に、この傾向は誘導体 **20** でも観察されており、その可逆的安定性は **18** の約 2 倍、**17** の約 25 倍という結果であった。

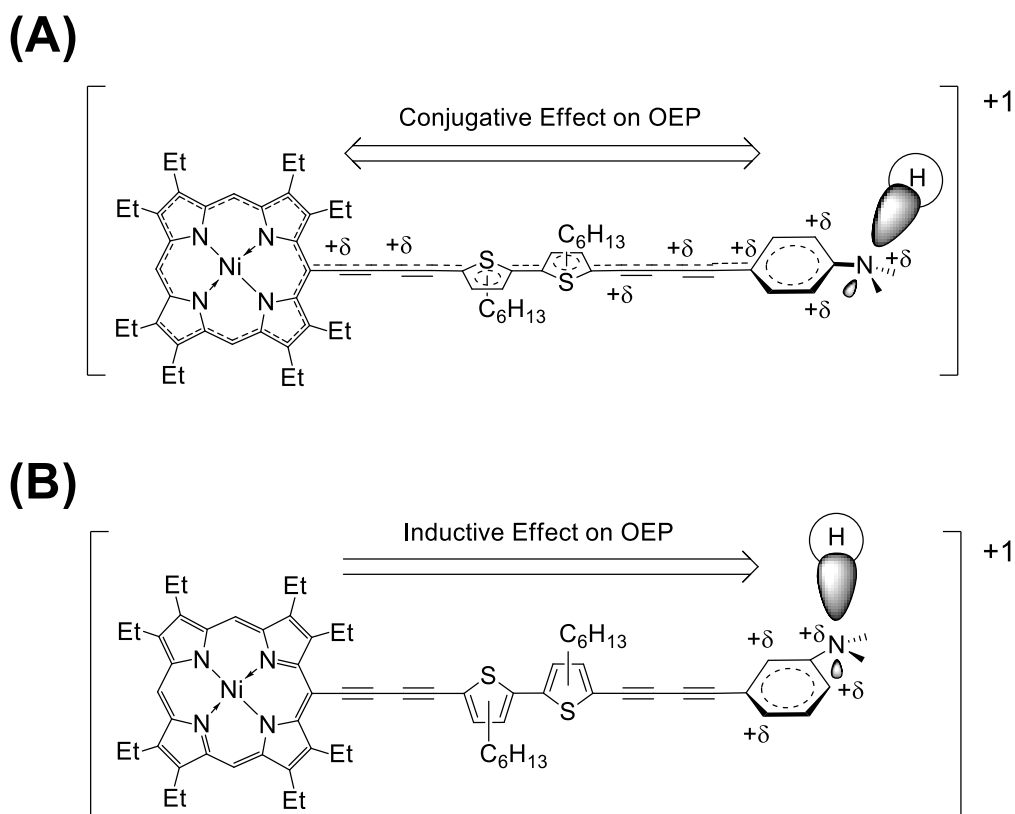


Chart 6. プロトン化された (A) **18** および (B) **19** における正電荷の安定化効果の模式図.

酸性条件下において、各誘導体に導入された正電荷の非局在化範囲が、可逆的安定性にどのような影響を与えるのかについてここまで議論してきた。すなわち、正電荷が分子全体に非局在化する共役効果 (Chart 6A) および、正電荷が PAR 芳香環のみに非局在化し、拡張  $\pi$  共役系に対して電子求引性基としてふるまう誘起効果 (Chart 6B) についてである。この効果のうち、後者の方が可逆的安定性向上に寄与しているということが、今までの議論から明らかになった。**20** 特有のスペクトル変化から推測した **20-H<sup>+</sup>(M)** と **20-H<sup>+</sup>(D)** の平衡についても、**20** の高い可逆的安定性の実現に寄与しているものと考えているが、今後、更に検討する必要がある (Scheme 3)。

以上、各誘導体の可逆的安定性についての構造要素の議論をまとめると、可逆的安定性は、各誘導体のプロトン化体の安定性だけではなく、複数の PAR 置換基における芳香環での立体電子的効果が寄与していることがわかった。

## まとめ

OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20** において、TFA を添加することで、DHBTh と PAR の構造の差異を反映して OEP の電子構造が変化し、可逆な二段階変化を示すことを見出した。すなわち、第一段階目は PAR の窒素に対するプロトン化であり、第二段階目は OEP と TFA の直接的な相互作用である。いずれの段階においても、添加した TFA に対応するトリエチルアミンを添加することで、添加前のスペクトルを再現でき、本誘導体の TFA 添加により生じる変化は可逆であった。TFA に対する感度は、**18** << **19** < **17** の順に向上する一方で、その可逆的安定性は **17** << **18** < **19** の順で向上することから、TFA に対する感度と可逆的安定性を両立することができるのは、PAR として 3-DMA を有する誘導体 **19** であることが明らかになった。**17** の PAR である 4-Py と 4-DMA の共役塩基の pKa はほぼ同等であるものの、プロトン化に関与する窒素上孤立電子対が拡張  $\pi$  共役系にまで非局在化せず、その非局在化範囲が PAR 芳香環内に限られていることで、酸応答性と可逆的安定性が両立できるのだと考えられる。また、共役塩基の pKa が更に小さい BDMAB を PAR として有する誘導体 **20** は、OEP-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20** の中で、最も優れた酸応答性と可逆的安定性を示すことが明らかになった。

## 第一章に関する参考文献と脚注

1. (a) Hayashi, N.; Matsukihira, T.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Higuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5585; (b) Higuchi, H.; Hayashi, N.; Matsukihira, T.; Kawakami, T.; Takizawa, T.; Saito, J.; Miyabayashi, K.; Miyake, M. *Heterocycles* **2008**, *76*, 353; (c) Yoshino, J.; Tsujiguchi, M.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 944.
2. (a) *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Braude, E. D.; Nachod, F. C., Eds.; Academic; New York, 1955; (b) Jencks W. P.; Regenstein J. In *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*; Lundblad R. L.; MacDonald F. M., Eds.; CRC; New York, 4th Ed., Chapter 67; Ionization Constants of Acids and Bases, pp 595-635.
3. (a) Calhorda, M. J.; Hoffmann, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 2181-2187; (b) Scott, L. T.; Cooney, M. J.; Otte, C.; Puls, C.; Haumann, T.; Boese, R.; Smith, A. B., III; Carroll, P. J.; de Meijere, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10275-10283; (c) Novak, I.; Ng, S. C.; Jin, S.; Huang, H. H.; Huang, W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3501-3504; (d) Koleva, G.; Galabov, B.; Wu, J. I.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. von R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14722-14727.
4. Higuchi, H.; Ishikura, T.; Mori, K.; Takayama, Y.; Yamamoto, K.; Tani, K.; Miyabayashi, K.; Miyake, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 889.
5. Tahara, K.; Fujita, T.; Sonoda, M.; Shiro, M.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14339.
6. (a) Rajesh, K.; Somasundaram, M.; Saiganesh, R.; Balasubramanian, K. K. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 5867; (b) Kakimoto, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3911; (c) Kim, H. K.; Kim, S. K.; Park, J. H.; Yoon, S. W.; Lee, M. H.; Do, Y. *Chem. Asian. J.*, **2008**, *3*, 1912.
7. Rodriguez, J. G.; Lafuente, A.; Martin-Villamil, R.; Martinez-Alcazar, M. P. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 859.
8. Higuchi, H.; Ishikura, T.; Miyabayashi, M.; Miyake, M.; Yamamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9091.
9. 1,3-bis(*N,N*-dimethylamino)benzene の共役酸の  $pK_{a(1)}$  および  $pK_{a(2)}$  は知られていない。アニリンの共役酸の  $pK_a$  (4.58, 25C in water) はジメチルアニリンの共役酸の  $pK_a$  (5.15) よりも若干小さな値をとることが知られている<sup>2</sup>。この実験事実から考えると、1,3-bis(*N,N*-dimethylamino)benzene の共役酸の  $pK_{a(1)}$  および  $pK_{a(2)}$  は 対応する 1,3-phenylenediamine の共役酸の  $pK_a$  ( $pK_{a(1)}$  2.65,  $pK_{a(2)}$  4.88) よりも若干大きい値をとると考えられる<sup>2</sup>。
10. (a) TFA と OEP の直接的相互作用としては、ピロール窒素へのプロトン化<sup>10b</sup> や過剰量 TFA の軸配位による常磁性誘起<sup>10c</sup>、OEP 環同士の会合体形成<sup>10d</sup> が考えられるが、現在のところ詳細は不明である。(b) Hambright, P. In *Porphyrin and Metalloporphyrins*, Smith, K. M., Ed; Elsevier Scientific Publishing; New York, 1975, pp 234; (c) Abraham, R. J.; Swinton, P. F. *J. Chem. Soc. B* **1969**, 903; (d) Brennan, T. D.; Scheidt, W. R.; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3919.

# 第二章

OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体の合成と  
構造物性相関研究

## 序

2 枚の OEP(Ni)をジアセチレン架橋で連結した誘導体 **10** の電子物性が、1978 年に D. P. Arnold らによって検討されている (Chart 1)<sup>1</sup>。これによれば、**10** では、ポルフィリン環特有の吸収帯である Soret 帯は 3 つに分裂し、Q 帯も OEP(Ni)より 66 nm も長波長にシフトしており、 $\pi$  共役系が拡張していることが明らかになっている。近年、**10** に類似した電子構造を持つ、ポルフィリンをベースとした拡張  $\pi$  電子系誘導体が研究されている。これらの誘導体は、高い電子感受性や機能性材料としての加工のしやすさから、ベンゼン誘導体と共に、光電子材料や電子材料として注目されている<sup>2</sup>。このような流れの中にあつて、樋口らは DHBTh を  $\pi$ SPC とする OEP(Ni)-DHBTh-OEP(Ni)誘導体 **21** (Chart 1) において、電子吸収スペクトルおよび電気化学的測定から、誘導体 **21** の DHBTh の配向様式が二枚の OEP 環同士の電子的コミュニケーションに対して重要な役割を果たしているという報告をしている<sup>3</sup>。

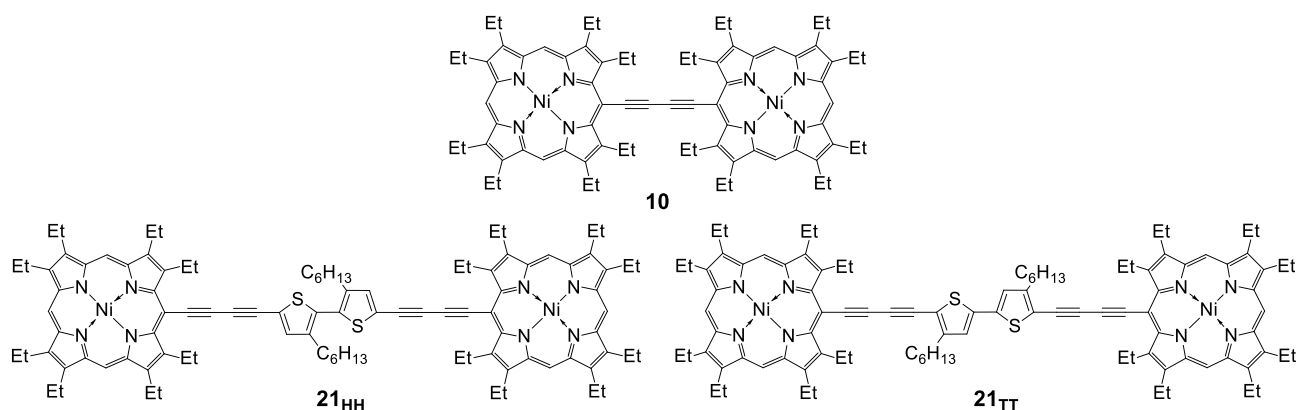


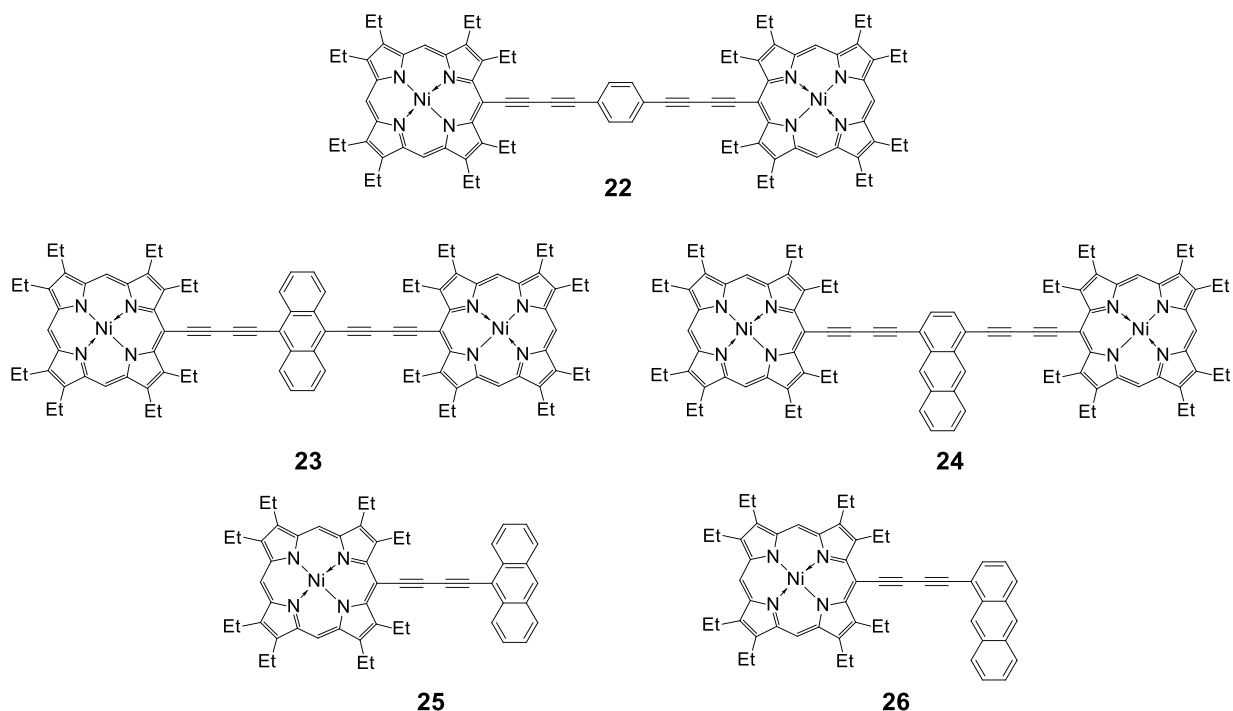
Chart 1. OEP(Ni)二量体 **10** および OEP(Ni)-DHBTh-OEP(Ni)誘導体 **21**.

DHBTh が HH 体である **21<sub>HH</sub>** では、Soret 帯はひと山として現れ、他の吸収ピークも OEP のものと類似したものであったが、TT 体である **21<sub>TT</sub>** では、Soret 帯が分裂して明確なふた山として現れ、他の吸収ピークも **10** と類似していた。また、**21<sub>HH</sub>** は電気化学的な酸化において、ビス(ジカチオン)化学種に対応する、2 段階の二電子移動過程を示すのに対して、**21<sub>TT</sub>** では、これに対応するビス(ジカチオン)種に至るまでに一電子、一電子、二電子移動の 3 段階の過程を経ることが明らかになっている<sup>3</sup>。これらの実験事実は、 $\pi$ SPC で



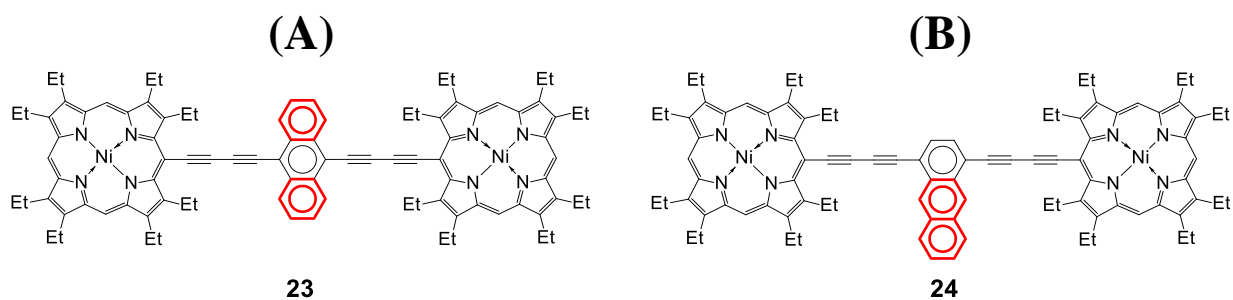
ある DHBTh の配向様式が HH, HT, TT と共役平面性が向上するに従って、誘導体全体の電子構造の再編に有効となるだけでなく、反応活性な中間体を安定化する能力が高まることを示唆している。

序論でも述べたように、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造物性相関を解明する上で、構造要素として PAR だけではなく  $\pi$ SPC にも注目する必要がある。そこで筆者は、DHBTh よりも更に効率よく分子全体に  $\pi$  共役系を拡張できる構造要素に変更することで、より弱い外部刺激で分子機能を発現できるのではないかと考え、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-OEP(Ni)誘導体をモデルとして、より効率よく  $\pi$  共役系拡張が可能な  $\pi$ SPC を探索することとした。 $\pi$ SPC の探索にあたっては、パラフェニレン (*p*-Phen) を  $\pi$ SPC とする OEP(Ni)-(*p*-Phen)-OEP(Ni)誘導体 **22** (Chart 2) を参考にした。**22** は拡張  $\pi$  共役系に関与する分子長が **21** よりも短くなっているのにも拘わらず、**21<sub>HH</sub>** < **22** < **21<sub>TT</sub>** の順に  $\pi$  共役系が拡張されていることが明らかにされている<sup>4</sup>。ここで筆者は、新たな  $\pi$ SPC の候補として **22** の  $\pi$ SPC であるベンゼンを直線状ポリアセン類に注目した。直線状ポリアセン類の第一半波酸化電位  $E_{1/2}^{ox}$  は縮環数の増加に従って低電位にシフトし、電気化学的な刺激に応答しやすいことが知られている ( $E_{1/2}^{ox}$  ベンゼン: 2.30 V, ナフタレン: 1.54 V, アントラセン: 1.09 V, テトラセン: 0.77 V)<sup>5a</sup>。この中から、ベンゼンよりも低電位であり、なおかつ OEP(Ni)と同程度の  $E_{1/2}^{ox}$  (0.95-1.05 V)<sup>5b-d</sup> を示すアントラセン (Anth) を  $\pi$ SPC とする OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体の分子設計と合成および  $\pi$  共役系拡張効果の検討を計画した。Anth を  $\pi$ SPC とすることで、分子両端の  $\pi$  成分である OEP 環とより効率よく相互作用を起こし、より一層の  $\pi$  共役系拡張が期待できる。この分子設計を基に、誘導体 **23** および **24** を合成し、Anth を  $\pi$ SPC とした場合の  $\pi$  共役系拡張についての知見を得ることとした (Chart 2)。



**Chart 2.** OEP(Ni)-(p-Phen)-OEP(Ni)誘導体 **21**, OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** と OEP(Ni)-Anth 誘導体 **25** および **26**.

また、Anth と拡張  $\pi$  共役系の架橋位置を 9,10-位または 1,4-位とすることで、架橋位置の違いに起因するスペーサーの性質の違いが生じると予想される。拡張  $\pi$  共役系の架橋位置が 9,10-位である誘導体 **23** では、Anth をベンゼン環が二枚縮環した”ジベンゾフェニレン”としてみなすことができる (Chart 3A)。一方、架橋位置が 1,4-位である誘導体 **24** では、ナフトレン環が一枚縮環した”ナフトフェニレン”としてみなすことができる (Chart 3B)。こうした両者の二置換フェニレン環  $\pi$  電子の環境の違いが分子全体に広がる拡張  $\pi$  共役系に対してどのように影響するかにも興味を持たれるところである。

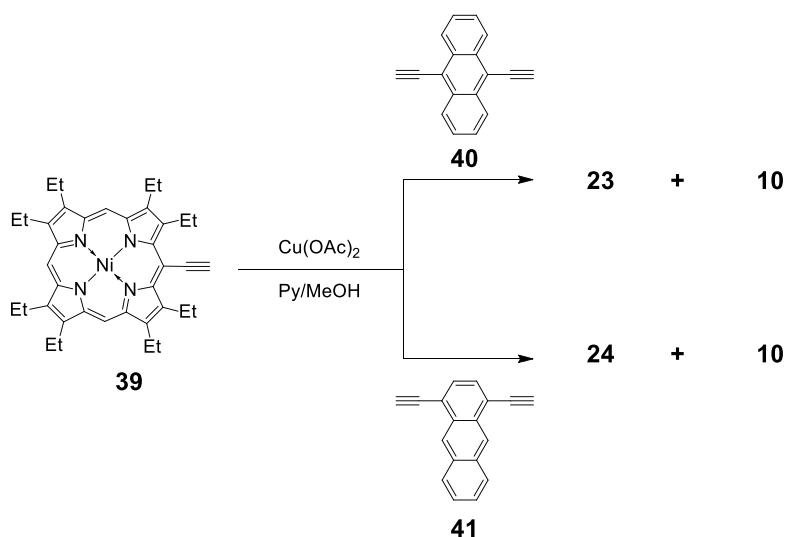


**Chart 3.** (A) ジベンゾフェニレン誘導体としてみなせる **23** と (B) ナフトフェニレン誘導体としてみなせる **24**.

本章では、誘導体 **23** および **24** の合成と、これら誘導体の電子吸収スペクトルおよび電気化学的測定によって求めた酸化電位について評価し、Anth とジアセチレン架橋以下 OEP(Ni)を含む拡張  $\pi$  共役系との架橋位置の違い、それに伴う  $\pi$ SPC としての Anth の性質の違いという構造要素の観点から、既に合成、評価されている誘導体 **10, 21, 22** や非対称誘導体である OEP(Ni)-Anth 誘導体 **25** および **26** と併せて議論する。

対称型誘導体 **23, 24** および非対称型誘導体 **25, 26** の合成

OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24**、OEP(Ni)-Anth 誘導体 **25** および **26** の合成は、既に合成されている誘導体 **22** と同様の方法を適用した (Scheme 1, 2)<sup>3,4</sup>。すなわち、OEP(Ni)エチニル体 **39**<sup>1</sup> に対して対応するジエチニルアントラセン **40**<sup>6</sup> ないしは **41**<sup>7</sup> を Eglinton 条件下での酸化的クロスカップリング<sup>14</sup> によって反応させることで、目的の OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** をそれぞれ 12%、19%の収率で合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. OEP-Anth-OEP 誘導体 **23** および **24** の合成経路.

この反応の性質上、同時に Anth が複数導入された誘導体 **42** および **43** が副生成物として生じることが予想されるが、これらは単離されなかった (Chart 4)。

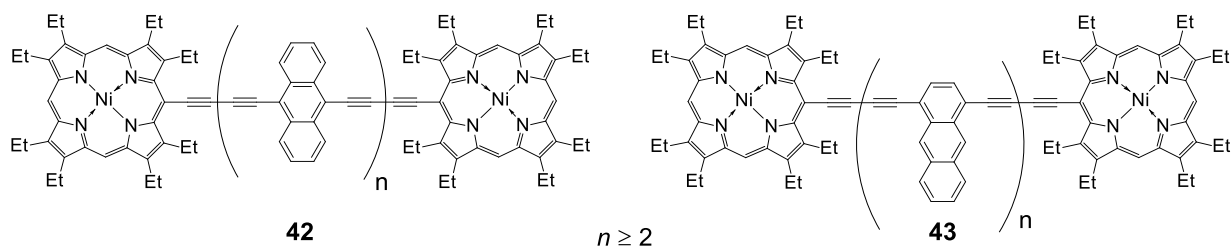
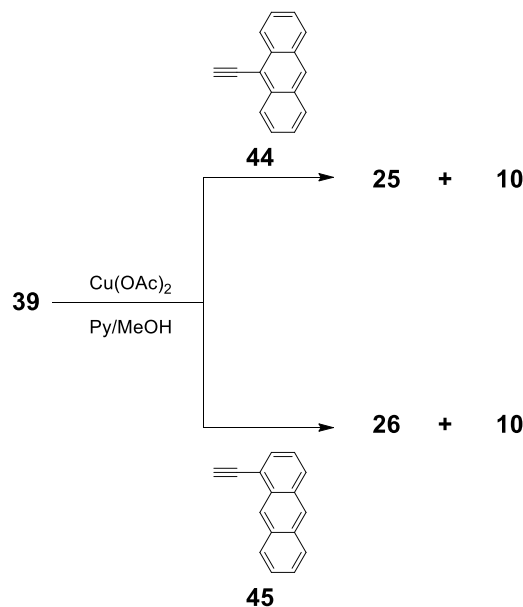


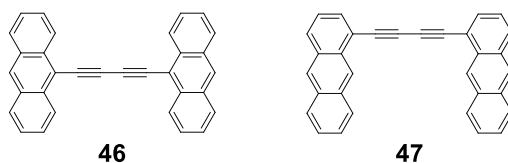
Chart 4. Anth が複数導入された誘導体 **42** および **43**.

同様の方法を用いて **39** と対応するモノエチニルアントラセン **44**<sup>8</sup> ないしは **45**<sup>9</sup> から、OEP-Anth 誘導体 **25** および **26** をそれぞれ 32%、30%の収率で合成した (Scheme 2)。



**Scheme 2.** OEP(Ni)-Anth 誘導体 **25** および **26** の合成経路.

この反応の性質上、エチニルアントラセン **44** および **45** に対応する二量体 **46**<sup>10</sup> および **47**<sup>11</sup> が副生成物として生じることが予想されるが、これらは単離されなかった (Chart 5)。



**Chart 5.** Anth 二量体 **46** および **47**.

また、どの誘導体合成においても、副生成物として **10** を単離しており、<sup>1</sup>H NMR スペクトルが既報のものと一致していることから同定した<sup>1</sup>。各誘導体の構造決定は、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR, IR, MS, UV-vis スペクトル測定によって行った。

## 誘導体 **23-26** の分子構造

例として、誘導体 **24**, **39** および **41** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。**23** および **24** はいずれも対称な分子構造を反映し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルは単純であった。また、両者の OEP 環に帰属されるプロトンはいずれも同じ領域に現れた。すなわち、誘導体 **24** においては、*meso*-位プロトンが 9.45 ppm 付近に、エチル基プロトンは 3.76-4.30 ppm および 1.73-1.98 ppm に観測された。一方、Anth に帰属されるピークは、対応するジエチニル体 **41** と比較すると、0.3 ppm 程度であるが低磁場側にシフトしていた。**23** の Anth 1-位および 2-位プロトンは、それぞれ 8.73 ppm と 7.74 ppm に、**24** の Anth 9-位、5-位、2-位、6-位の各プロトンは、それぞれ 9.09, 8.16, 7.88, 7.61 ppm に観測された。

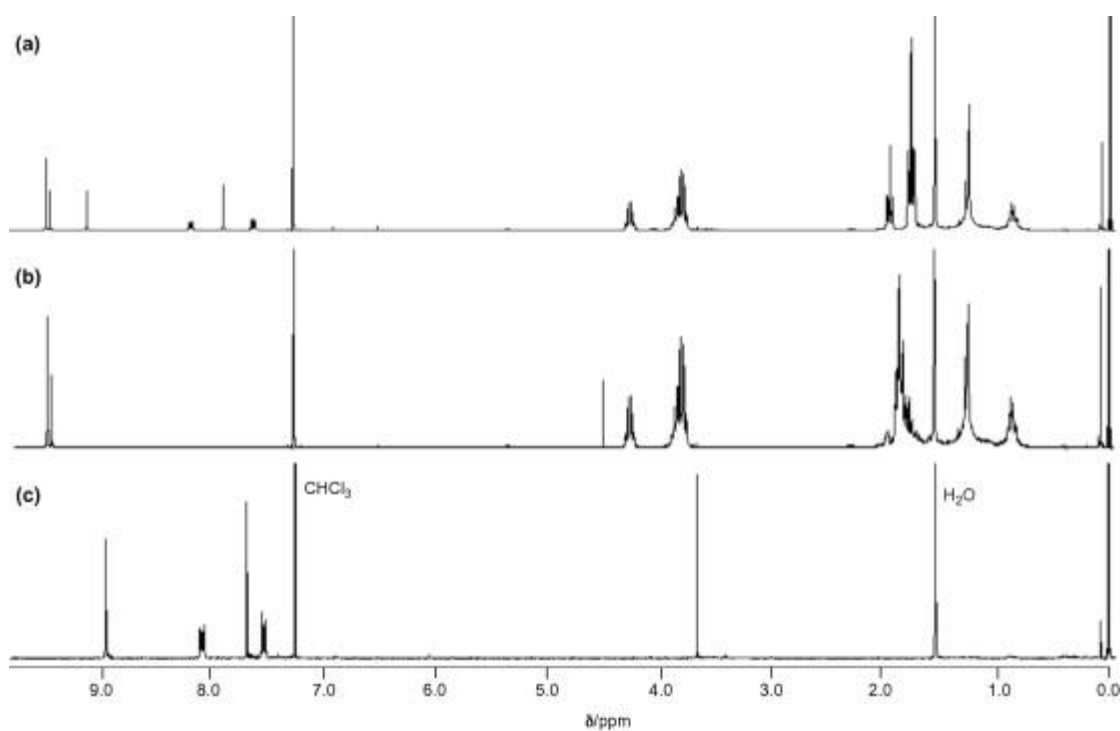


Fig. 1. (a) **24**, (b) **39** および (c) **41** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

非対称誘導体である **25** および **26** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルについても、**23** や **24** のスペクトルと同様、対応するエチニル体である **39**, **44** および **45** を足し合わせたスペクトルであった。

以上の結果から、**23-26** の分子構造は、OEP および Anth の各成分を剛直なジアセチレン架橋によって連結することで、対応するエチニル体それぞれの分子構造をよく反映したスペクトルを与えることが明らかになった。これは、分子骨格が剛直で各成分の距離が固定されていることを示しており、各誘導体の機能評価において非常に重要なことである。

誘導体 **23** および **24** の電子吸収スペクトルと関連化合物 **10, 21, 22, 25, 26** との比較

クロロホルム中で測定した **22-24** の電子吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。また、特徴的な吸収帯について、比較化合物とともにまとめたものを Table 1 に示す。

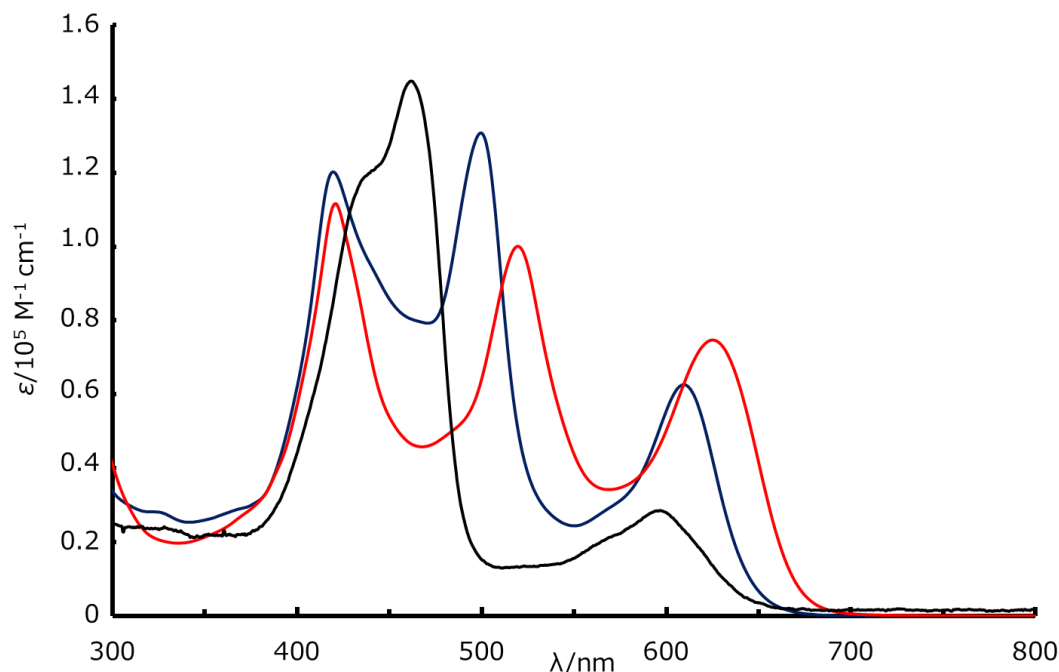


Fig. 2. (黒) **22**, (赤) **23** および (青) **24** の電子吸収スペクトル (CHCl<sub>3</sub>, 25 °C).

Table 1. **23-26** および 比較化合物 **10, 21** および **22** の吸収極大波長  $\lambda_{\max}$  とモル吸光係数  $\epsilon$  (CHCl<sub>3</sub>, 25 °C).

Compounds	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon$ )		
	Soret-Band		Q-Band
<b>10</b>	427 ( $1.13 \times 10^5$ ) 484 ( $1.31 \times 10^5$ )	457 ( $1.14 \times 10^5$ )	593 ( $5.73 \times 10^4$ )
<b>21<sub>HH</sub></b>	435 ( $1.78 \times 10^5$ , sh)	454 ( $1.90 \times 10^5$ )	593 ( $2.80 \times 10^4$ )
<b>21<sub>HT</sub></b>	440 ( $1.47 \times 10^5$ )	471 ( $1.33 \times 10^5$ )	599 ( $4.35 \times 10^4$ )
<b>21<sub>TT</sub></b>	440 ( $1.34 \times 10^4$ )	484 ( $1.43 \times 10^5$ )	601 ( $5.20 \times 10^4$ )
<b>22</b>	440 ( $1.20 \times 10^5$ , sh)	461 ( $1.45 \times 10^5$ )	596 ( $1.40 \times 10^4$ )
<b>23</b>	422 ( $1.12 \times 10^5$ )	520 ( $1.00 \times 10^5$ )	626 ( $7.49 \times 10^4$ )
<b>24</b>	419 ( $1.21 \times 10^5$ )	501 ( $1.31 \times 10^5$ )	609 ( $6.25 \times 10^4$ )
<b>25</b>	445 ( $6.25 \times 10^4$ )	473 ( $8.31 \times 10^4$ )	596 ( $1.52 \times 10^4$ )
<b>26</b>	441 ( $7.93 \times 10^4$ )	459 ( $8.89 \times 10^4$ )	592 ( $1.12 \times 10^4$ )



誘導体 **21** については、DHBTh の共役平面性が  $21_{\text{HH}} < 21_{\text{HT}} < 21_{\text{TT}}$  と向上するに伴って、Soret 帯がふた山に分裂するとともに、Q 帯が長波長シフトすることが既に明らかになっている<sup>3,4</sup>。Soret 帯の分裂幅は、**21<sub>TT</sub>** と **10** が 44 nm と同等であるものの、Q 帯については、**10** よりも **21<sub>TT</sub>** の方が 8 nm 長波長側に現れている (Table 1)。これは、**10** よりも **21<sub>TT</sub>** の方がより  $\pi$  共役系が分子全体に広がっており、**10** の方が **21<sub>TT</sub>** よりも 2 つの OEP 環同士の電子的コミュニケーションが効率的に起こっていることを示唆している。また、OEP-(*p*-Phen)-OEP 誘導体 **22** は、**21<sub>HT</sub>** と同程度の吸収波長とモル吸光係数を持つことから、**21<sub>HH</sub>** と **21<sub>TT</sub>** の中間的な性質を示すことがわかる (Table 1)。一方、**23** および **24** は Soret 帯が 100 nm 程度分裂するとともに、Q 帯が **10**, **21<sub>TT</sub>**, **22** よりも長波長シフトしていることが明らかになった。その中でも、**23** では、Soret 帯は 422 nm と 520 nm に明確な吸収極大を持つふた山のピークとして観測されるとともに、Q 帯が 626 nm に観測された。これは、比較誘導体中、**23** が最も効率よく両端 OEP 環同士の電子的コミュニケーションが起き、 $\pi$  共役系が効率的に分子全体に拡張していることを示唆している。また、一般的に、 $\pi$  共役系が拡張すると、HOMO 準位は上昇、LUMO 準位は低下し、その結果として OEP 環の HOMO-LUMO ギャップは小さくなる。後述する酸化電位測定においても、**23** が最も低電位側に酸化電位を示すことから、この結果が支持される。

以上のことから、Anth を  $\pi$ SPC とする **23** および **24** は、*p*-Phen を  $\pi$ SPC とすると **22** よりも効率よく  $\pi$  共役系が分子全体に拡張されていることが明らかになった。また、Soret 帯の分裂幅と Q 帯の極大吸収波長を **23** と **24** で比較すると、いずれも **23** の方が大きい (分裂幅: 99 nm,  $\lambda_{\text{max}}$ : 626 nm)。この違いは、拡張  $\pi$  共役系が Anth に連結している環の持つ共鳴エネルギーの差に見出すことができよう。すなわち、拡張  $\pi$  共役系の架橋位置が 9,10-位である **23** では、Anth をベンゼン環が二枚縮環した”ジベンゾフェニレン”とみなすことができる (Chart 3A)。一方で、架橋位置が 1,4-位である **24** では、ナフタレン環が一枚縮環した”ナフトフェニレン”とみなすことができる (Chart 3B)。ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの共鳴安定化エネルギーはそれぞれ、36.6 kcal/mol, 61.0 kcal/mol, 83.5 kcal/mol と見積もられている<sup>12c</sup>。この見積もりから、拡張  $\pi$  共役系が連結しているアントラセン中央のフ

フェニレン環の持つ共鳴安定化エネルギーを考えてみる。9,10-二置換アントラセンを”ジベンゾフェニレン”とみなすと、中央のフェニレン環が持つ共鳴安定化エネルギーは、アントラセンとベンゼン2つ分の差 ( $83.5 - 36.6 \times 2 = 10.3$  kcal/mol) と考えることができる。一方、1,4-二置換アントラセンを”ナフトフェニレン”とみなすと、一番上のフェニレン環が持つ共鳴安定化エネルギーは、アントラセンとナフタレン1つ分の差 ( $83.5 - 61.0 = 22.5$  kcal/mol) と考えることができる。両者の二置換フェニレン環の  $6\pi$  電子系の共鳴エネルギーを比較すると、**24** よりも **23** の方が小さく、より少ないエネルギーでフェニレン環  $6\pi$  電子系が崩れて開環系となり、連結した拡張  $\pi$  共役系へ参加しやすくなると考えられる。それ故に **23** が最も効率よく  $\pi$  共役系を分子全体へ拡張することができたと考えられる。

## 誘導体 **23-26** の電子供与能

誘導体 **23-26** の電子供与能をジクロロメタン溶液中でのサイクリックボルタムメトリー (CV) で評価した。**23** および **25** のサイクリックボルタムグラムを Fig. 3 に、**23, 24** および比較化合物の酸化ピーク電位をまとめたものを Table 2 に示す。

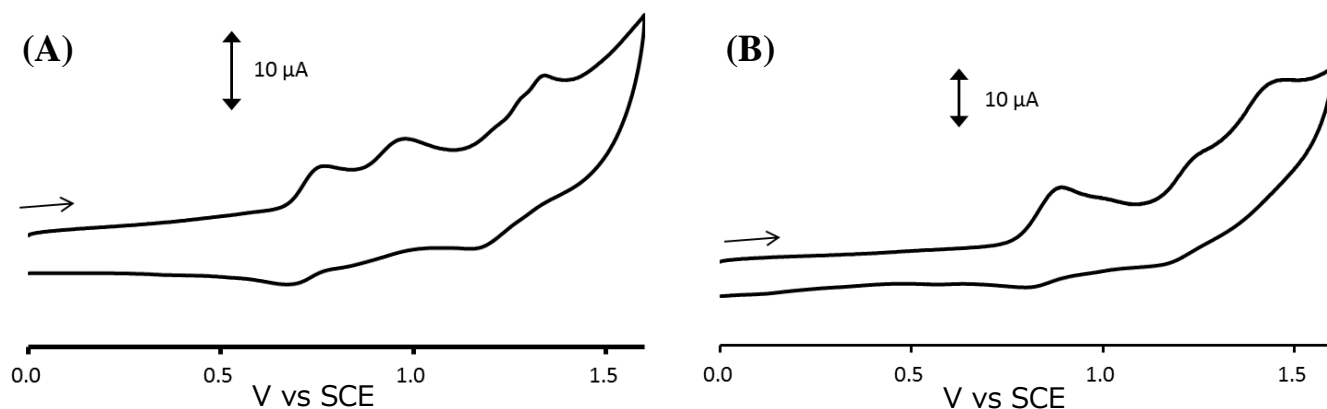


Fig. 3. (A) **23** および (B) **25** のサイクリックボルタムグラム。

Table 2. CV 測定<sup>\*)</sup>による **10, 21-26, OEP(Ni)** および **Anth** の酸化ピーク電位  $E$ .

Compounds	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
<b>10</b>	840	990	1270
<b>21<sub>HH</sub></b>	860	940	1330
<b>21<sub>HT</sub></b>	820	990	1310
<b>21<sub>TT</sub></b>	800	940	1270
<b>22</b>	815	927	1340
<b>23</b>	767	967	1341
<b>24</b>	790	960	1316
<b>25</b>	892	1238	1448
<b>26</b>	898	1254	1513
<b>OEP(Ni)</b>	819	1287	-
<b>Anthracene</b>	1333	-	-

<sup>\*)</sup> Electrodes; GC (working), Pt (counter) and SCE (reference). Supporting electrolyte;  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.2 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution). Scan rate; 120 mV/s.

誘導体 **23, 24** はいずれも、準可逆なボルタムグラムを与えた一方で、**25** と **26** は不可逆なボルタムグラムを与えた (Fig 3A for **23**, Fig 3B for **25**)。Anth ラジカルカチオン種は一般的に非常に不安定である<sup>13</sup>。しかし、**23** や **24** のように Anth 両側に  $\pi$  共役系が拡張した分子構造になることで、反応しやすい開殻構造である Anth ラジカルカチオン種が安

定化されたために準可逆なボルタムグラムを与えたと考えられる。**23** と **24** の酸化過程は、**10** および **21<sub>TT</sub>** と同様に<sup>3,4</sup>、OEP 環からの一電子、一電子、二電子の3段階過程と Anth からの一電子酸化の過程からなる (Chart 6)。すなわち、1段階目でモノ(ラジカルカチオン OEP)、2段階目でビス(ラジカルカチオン OEP)、3段階目の二電子移動でビス(ジカチオン OEP) という化学種が生じる過程である。更にこの後に Anth からの一電子移動によって、Anth がラジカルカチオン種として生じる過程がある。これによって最終的には [(ジカチオン OEP)-(ラジカルカチオン Anth)-(ジカチオン OEP)] という化学種が生じることになる。OEP からの二電子移動過程と Anth からの一電子移動過程は、同時に起きているために個々の酸化電位として観測することはできなかった (Fig. 3A)。

誘導体 **21-24** を比較すると、 $\pi$  共役系の拡張に伴って第一酸化ピーク電位  $E_1$  が低電位にシフトしていくことが分かる (Table 2)。また、最も酸化ピーク電位が低い、すなわち OEP の電子供与能が高いのは **23** ( $E_1$  767 mV) であった。これは、**23** の HOMO 準位が他の誘導体に比べて高い準位にあることを示している。また、前述した Q 帯の長波長シフトと併せて、比較化合物中、**23** の  $\pi$  共役系が最も効率良く分子全体に拡張していることを示すものである。

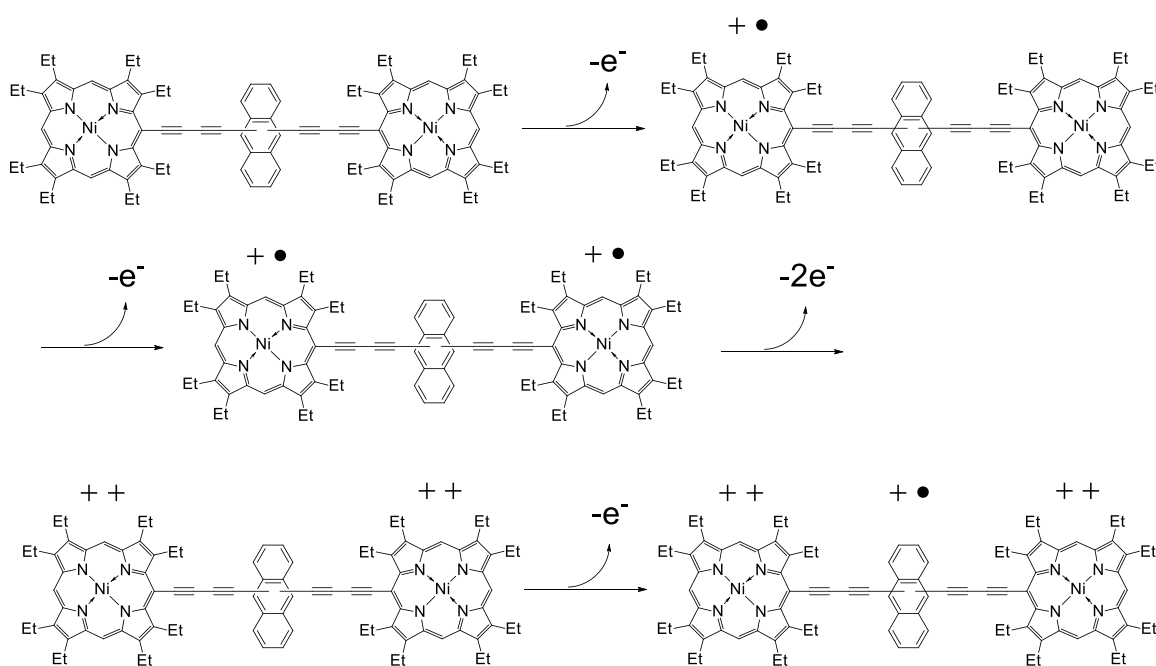


Chart 6. OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** の酸化過程.

## まとめ

本章で述べた内容についてまとめると、 $\pi$  共役系をより効率良く拡張することで、より弱い外部刺激で分子の機能を発現できる  $\pi$ SPC の探索を目的として、Anth を  $\pi$ SPC とする、OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** を合成した。誘導体 **23** および **24** では、同じ分子長である **17** と比較して、より効果的に  $\pi$  共役系が分子全体に拡張していることが明らかになった。また、**23** および **24** を比較すると、**24** よりも **23** の方がより効果的に  $\pi$  共役系が分子全体に拡張していることが明らかになった。これは、拡張  $\pi$  共役系が連結している Anth 中のフェニレン環の持つ共鳴エネルギーの差として説明できる。また、電気化学的測定から、**23** の HOMO 準位が最も高く、**24** よりも **23** の方がより効果的に  $\pi$  共役系が分子全体に拡張していることを支持する結果が得られた。

## 第二章に関する参考文献

1. Arnold, D. P.; Johnson, A. W.; Mahendran, M. *J. Chem. Soc., Prekin Trans. I* **1978**, 366.
2. (a) Thorley, K.J.; Anderson, H. L. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 3472; (b) Koepf, M.; Conradt, J.; Szmytkowski, J.; Wytko, J. A.; Allouche, L.; Kalt, H.; Balaban, T. S.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6073; (c) Mori, H.; Tanaka, T.; Osuka, A. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 2500.
3. (a) Higuchi, H.; Ishikura, T.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Yamamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 9091; (b) Hyashi, N.; Matsuda, A.; Chikamatsu, E.; Murayama, M.; Mori, K.; Tani, K.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Higuchi, H. *Tetrahedron* **2004**, 60, 6363; (c) Hayashi, N.; Nishi, H.; Morizumi, K.; Kobayashi, I.; Sakai, H.; Akaike, R.; Tani, K.; Higuchi, H. *Chemistry Book: Recent Research Developments in Organic Chemistry* In Pandalai, S. G., Ed.; Transworld Research Network: Kerala; 2004; pp 401-424. Chapter 16, ISBN 81-7895-128-2, Vol. 8.
4. Hayashi, N.; Tachibana, K.; Tsuchiya, T.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Takizawa, T.; Saito, J.; Higuchi, H. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 296.
5. (a) Seki, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 171, 255; (b) Fuhrhop, J.-H. In *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Smith, K. M., Ed.; Elsevier Scientific Publishing: New York, 1975, pp 593-623; (c) Wolberg, A.; Manassen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2982; (d) Fuhrhop, J.-H.; Kadish, K.; Davis, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5140.6. Hayashi, N.; Tachibana, K.; Tsuchiya, T.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Takizawa, T.; Saito, J.; Higuchi, H. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 296.
6. (a) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 45, 4467; (b) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15071.
7. Tannaci, J. F.; Kratter, I. H.; Rider, E. A.; McBee, J. L.; Miller, A. D. *Chem. Commun.* **2009**, 233.
8. (a) Michel, R. H. *J. Polym. Sci. Part A* **1967**, 5, 920; (b) Akiyama, S.; Ogura, F. Nakagawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 3443.
9. Akiyama, S.; Ogura, F. Nakagawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 3443.
10. Umeda, R.; Tabata, H.; Tobe, Y.; Nishiyama, Y. *Chem. Lett.* **2014**, 43, 883.
11. Toyoda, S.; Azami, R.; Iwanaga, T.; Matsuo, D.; Orita, A.; Otera, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 1287.
12. (a) Wheland, Q. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2025; (b) Franklin, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4278; (c) Wheland, G. W. "Resonance in Organic Chemistry", John Wiley & Sons: New York, NY, **1955**, pp 830.
13. (a) Otto, H. *Makromol. Chem.* **1980**, 181, 67; (b) Chen, L.; Qi, N.; Houmam, A.; Wayner, D. D. M.; Weininger, S. J.; McGimpsey, W. G. *J. Phys. Chem., A* **1999**, 103, 9167; (c) Sun, D.; Hubig, S.; Kochi, J. K. *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, 122, 87; (d) Kotani, H.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15999.

# 第三章

新規な OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造物性相関研究  
および分子設計指針と方法論の確立

### 第三章 新規な OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造物性相関研究および

#### 分子設計指針と方法論の確立

#### 序

第一章で、高い酸応答性を維持しつつも、より高濃度の TFA 酸性条件からの可逆的にスペクトルを変化させることのできる安定性を実現できるような分子設計指針を構築するべく、OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20** について議論した (Chart 1)。

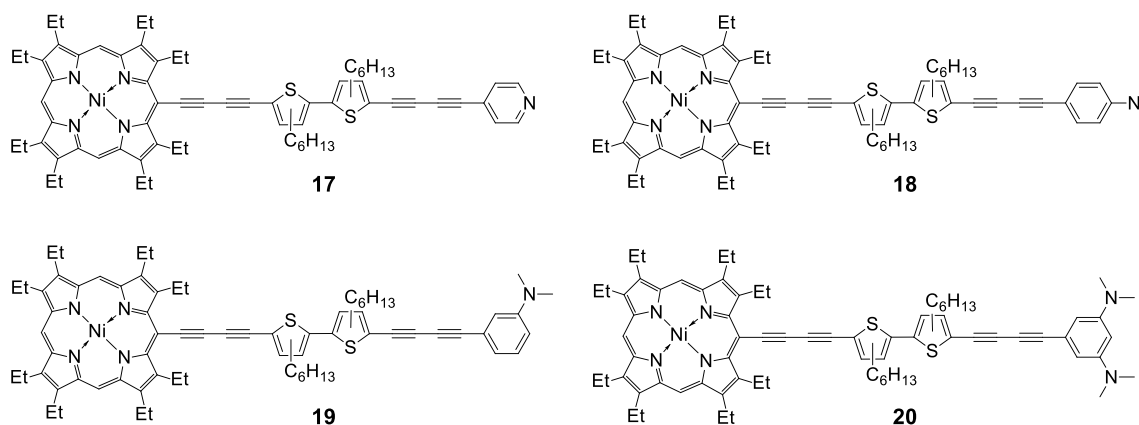


Chart 1. OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20**.

この中で、本誘導体の高い酸応答性と可逆的安定性を両立するためには、プロトン化を受ける PAR 窒素上孤立電子対が拡張  $\pi$  共役系に参加することによる安定化よりも、PAR 芳香環内で共鳴安定化する方が有効であることが分かった。また、より優れた酸応答機能を持つ誘導体の条件として、高い酸応答性と可逆的安定性のほかに、大きな色調変化による視認性を挙げることができよう。酸応答による顕著な色調変化は、機能性分子を応用する際に高価な分析装置を必要とせず目視で機能発現を確認できることから、重要な評価項目となる。OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体において大きな色調変化を誘起するためには、PAR での変化を拡張  $\pi$  共役系を介して OEP へ伝達することが必要である。そのためには DHBTh よりも効率よく  $\pi$  共役系を分子全体へ拡張させることのできる  $\pi$ SPC が必要になる。この点については  $\pi$ SPC の探索研究として、第二章で OEP(Ni)- $\pi$ SPC-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** の電子構造について議論した。

この中で、誘導体 **22** の  $\pi$ SPC である *p*-Phen に変えて、可動性の高い  $\pi$  電子を有す



る Anth を導入することで、 $\pi$  共役系を分子全体に効率よく拡張できることを明らかにした (Chart 2)。また、Anth の架橋位置の違いが  $\pi$  共役系拡張効果に及ぼす影響についても明らかにした。

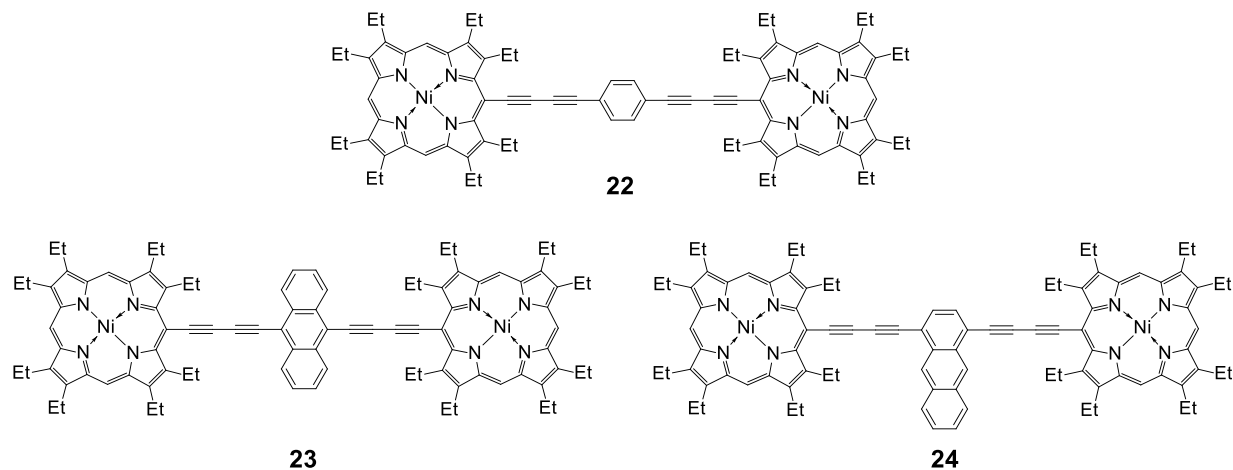
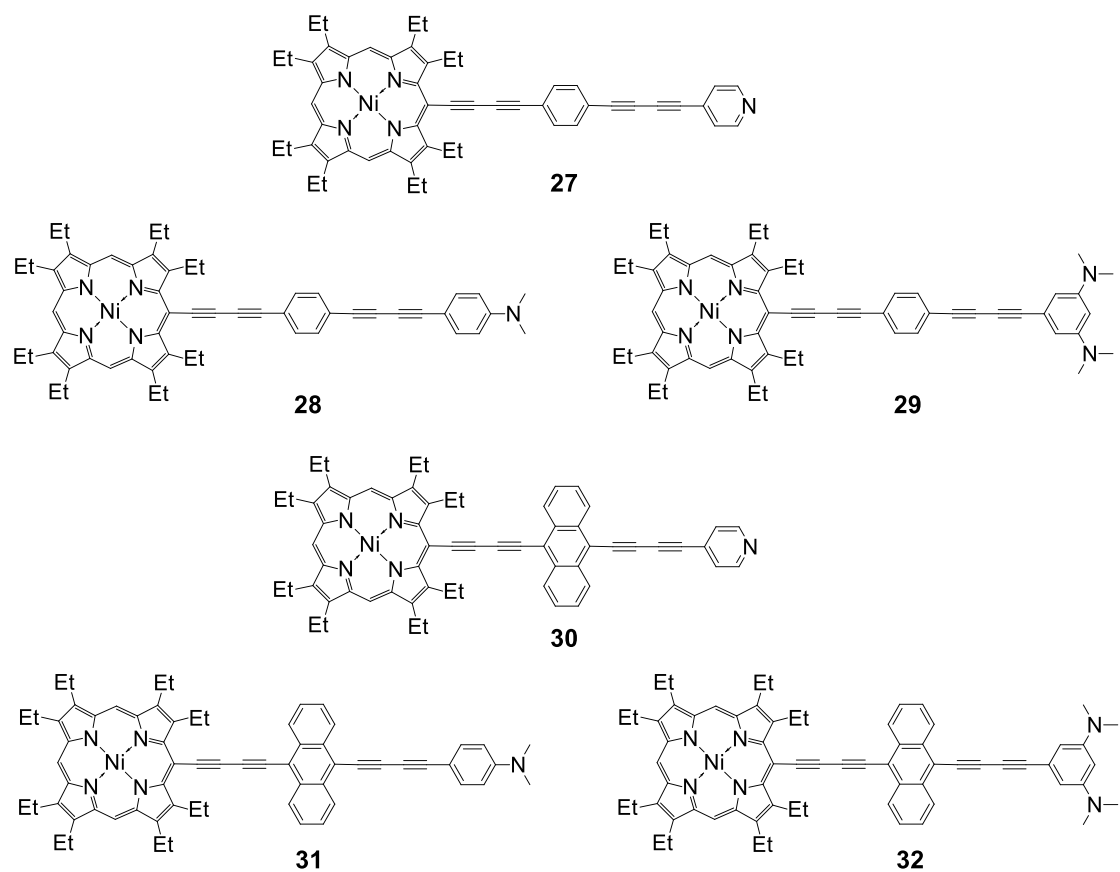


Chart 2. OEP(Ni)-(*p*-Phen)-OEP(Ni)誘導体 **22**, OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24**.

そこで筆者は、ここまで得た構造要素についての知見を基に、新規な酸応答型拡張  $\pi$  電子系ポルフィリン誘導体を設計し、高い酸応答性と可逆的安定性を両立し、なおかつ大きな色調変化を伴う OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の方法論を確立することにした。すなわち、*p*-Phen または Anth を  $\pi$ SPC、4-Py, 4-DMA および BDMAB を PAR として持つ、新規な酸応答型拡張  $\pi$  電子系ポルフィリン誘導体 **27-32** の構造物性相関研究である (Chart 3)。これら **27-32** を合成し、第一章で取り上げた OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20** と併せて、酸応答性と可逆安定性を評価し、色調変化と併せて構造物性相関を検討し、酸応答機能としてより有効な構造要素を探索することとした。

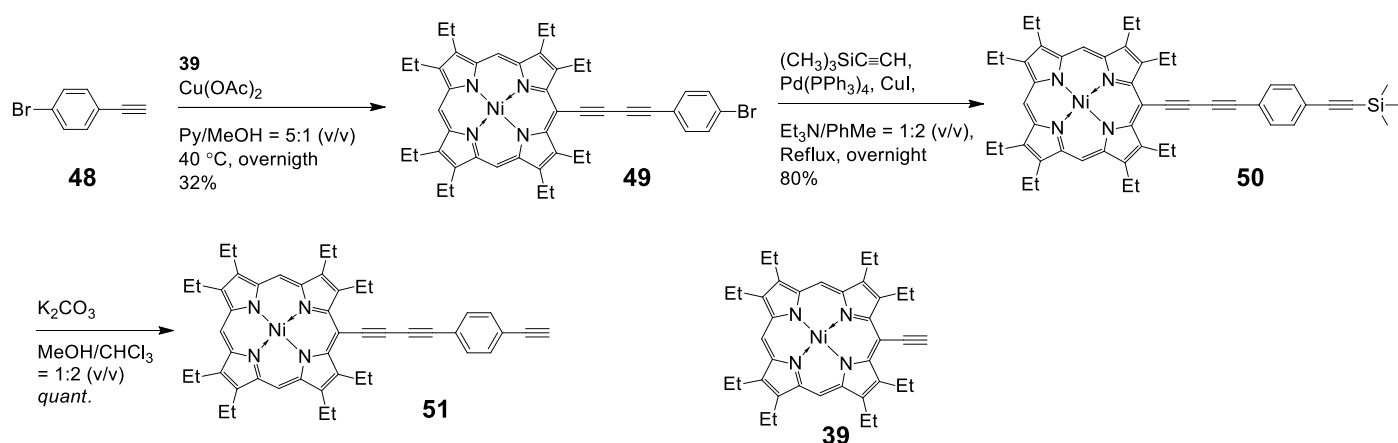
本章では、誘導体 **27-32** の合成と、これら誘導体の TFA 添加による  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化から求めた酸応答性と可逆的安定性に関する評価結果を、 $\pi$ SPC および PAR の構造要素の観点から OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20** と併せて議論する。



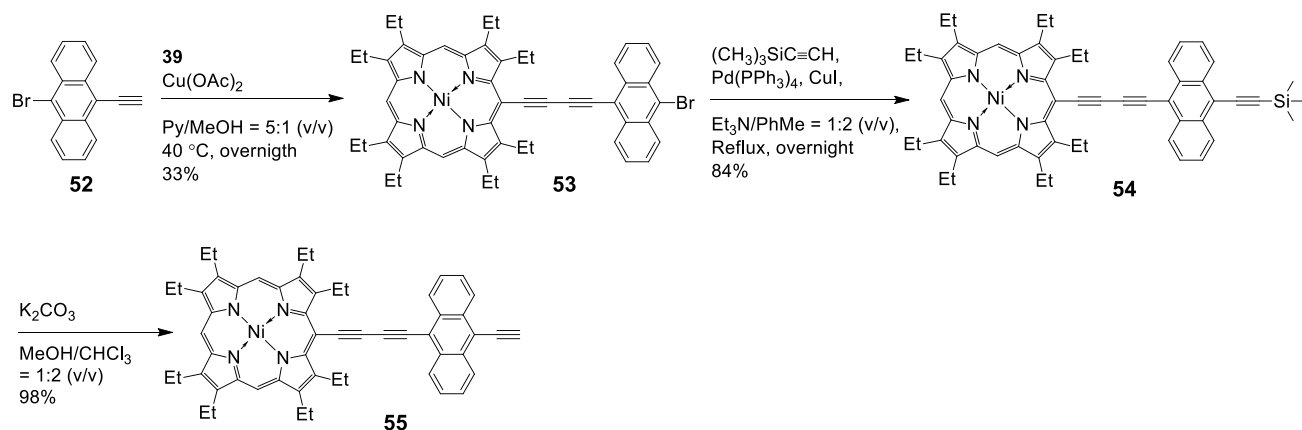
**Chart 3.** OEP(Ni)-(p-Phen)-PAR 誘導体 **27-29** および OEP(Ni)-Anth-PAR 誘導体 **30-32**.

新規な酸応答型拡張  $\pi$  電子系ポルフィリン誘導体 **27-32** の合成

*p*-Phen を  $\pi$ SPC とする OEP(Ni)-(*p*-Phen)-PAR 誘導体 **27-29** および Anth を  $\pi$ SPC とする OEP(Ni)-Anth-PAR 誘導体 **30-32** は、第一章でも紹介した非対称型誘導体の合成法<sup>1</sup>を参考に、Eglinton 条件下での酸化的クロスカップリングと Sonogashira カップリングを段階的に適用することで合成した (Schemes 1-3)。まず、誘導体 **27-29** のエチニル前駆体である **51** は、OEP(Ni)エチニル体 **39**<sup>2</sup> と対応する 1-bromo-4-ethynylbenzen **48**<sup>3</sup> を Eglinton 条件下、酸化的クロスカップリングによりジアセチレン架橋を構築して OEP(Ni)-(*p*-Phen)二連結体 **49** へと導き、これとトリメチルシリルアセチレンとの Sonogashira カップリングによって **50**、続くトリメチルシリル基の脱保護反応によって合成した (Scheme 1)。同様の合成経路で、9-bromo-10-ethynylanthracene **52**<sup>4</sup> から 3 段階で Anth を  $\pi$ SPC とする前駆体 **55** を合成した (Scheme 2)。

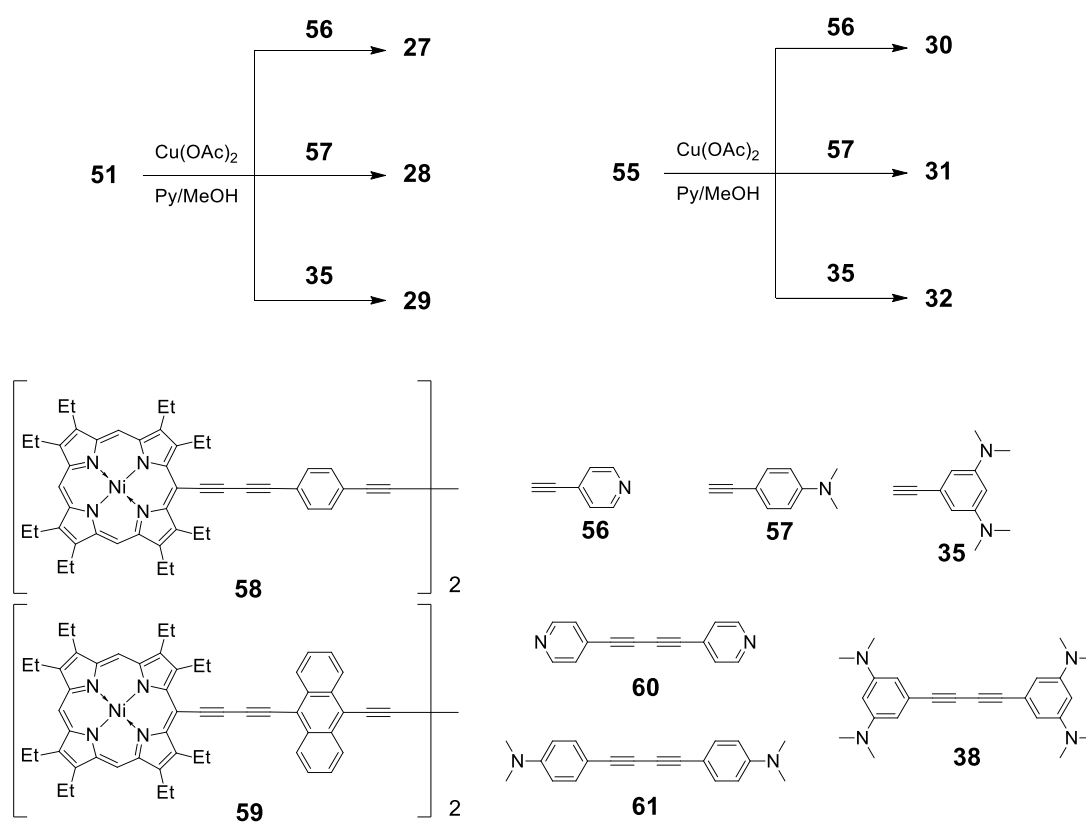


Scheme 1. 前駆体 **51** の合成経路.



Scheme 2. 前駆体 **55** の合成経路.

前駆体 **51** および **55** と、対応する PAR エチニル体 **56**<sup>5</sup>, **57**<sup>5</sup> あるいは **35**<sup>6</sup> を Eglinton 条件下でカップリングさせることで、目的とする誘導体 **27-29** をそれぞれ収率 28%、41%、35% で、**30-32** をそれぞれ収率 33%、40%、25% で合成することに成功した (Scheme 3)。この反応の性質上、各前駆体に対応する二量体である **58-61** および **38** が副生成物として得られると考えられる。このうち **38**<sup>6</sup>, **60**<sup>7</sup>, **61**<sup>8</sup> については単離することができ、<sup>1</sup>H NMR が既報のものとも一致した。なお、前駆体 **49-51** および **53-55**, 誘導体 **27-32** は、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR, IR, FAB-MS, UV-vis スペクトル測定によって構造を決定した。



Scheme 3. 誘導体 **27-32** の合成経路と副生成物である **58-61** および **36**.

## 誘導体 27-32 の分子構造と電子吸収スペクトル

誘導体 27-32 はいずれも同様な  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを観測した。一例として誘導体 35, 55, 32 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。OEP(Ni), Anth および PAR である BDMAB に帰属されるピークはいずれも同様な化学シフト値、分裂様式で観測された。すなわち、9.45 ppm と 9.31 ppm に OEP(Ni) の *meso*-位プロトンのピークが 2:1 の強度比でそれぞれ一重線として現れ、8.72-8.65 ppm と 7.73-7.66 ppm に Anth 芳香環プロトンに帰属されるピークがそれぞれ多重線として現れることを観測した。また、BDMAB 成分においては、6.45 ppm に芳香環 2,6-位プロトンのピークが二重線として、6.12 ppm に芳香環 4-位プロトンのピークが三重線として、2.99 ppm にジメチルアミノ基メチルのピークが一重線として現れることを観測した。

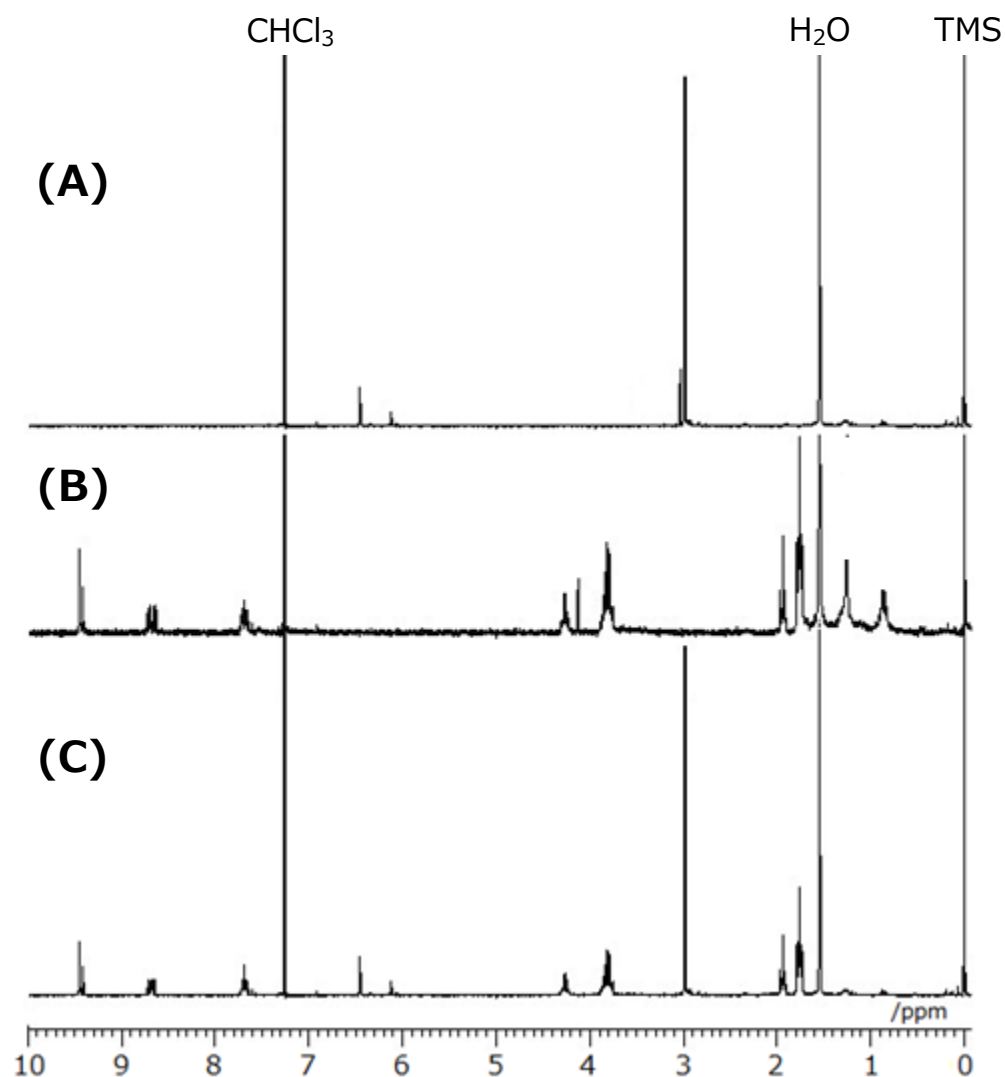


Fig. 1. (A) 35, (B) 55 および (C) 32 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ).

また、IR 測定において、誘導体 **27-32** は OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 **17-20** と同様に、炭素-炭素三重結合の伸縮振動に由来する中程度の吸収帯と弱い吸収帯が観測された (Table 1)。この伸縮振動について、 $\pi$ SPC と PAR の組み合わせに着目して、両者の相互作用の大きさについて議論してみる。

**Table 1.** IR 測定 (KBr 錠) による誘導体 **17-20** および **27-32** の炭素-炭素三重結合伸縮振動の波数 ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ).

Compounds	medium band	weak band
<b>17<sub>HH</sub></b>	2200	2130
<b>17<sub>TT</sub></b>	2196	2122
<b>18<sub>HH</sub></b>	2189	2131
<b>18<sub>TT</sub></b>	2184	2129
<b>19<sub>HH</sub></b>	2183	2130
<b>19<sub>TT</sub></b>	2178	2128
<b>20<sub>HH</sub></b>	2182	2132
<b>20<sub>TT</sub></b>	2178	2129
<b>27</b>	2188	2163
<b>28</b>	2202	2137
<b>29</b>	2175	2137
<b>30</b>	2173	2131
<b>31</b>	2180	2127
<b>32</b>	2168	2121

OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体においては、DHBTh が HH 体誘導体よりも対応する TT 体である誘導体の方が低波数側に吸収が現れている。これは、HH 体に連結しているジアセチレン結合よりも共役平面性の高い TT 体に連結しているジアセチレン結合の方がより二重結合性が増大し、分子全体に広がる  $\pi$  共役系に参加していることを示している<sup>9</sup>。 $\pi$ SPC が *p*-Phen または Anth である **27-32** について比較してみると、いずれも OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体よりも低波数側に吸収帯が観測されている。この結果は、 $\pi$ SPC と PAR の間でより強い相互作用が働いていることを示唆している。PAR に着目すると、波数は 4-DMA>4-Py>BDMAB の順に低波数側にシフトし、特に  $\pi$ SPC を Anth、PAR を BDMAB と

する誘導体 **32** が最も低波数側に吸収帯が観測された (Table 1, 2168, 2121  $\text{cm}^{-1}$ )。これは、誘導体 **32** において、分子全体の  $\pi$  共役系の効率良い拡張と酸応答による OEP 環への強い相互作用が期待できる結果である。

誘導体 **27-32** の電子構造を更に検討すべく、電子吸収スペクトルを測定した。一例として、クロロホルム中で測定した **29, 32** と **20<sub>HH</sub>, 20<sub>TT</sub>** の電子吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。

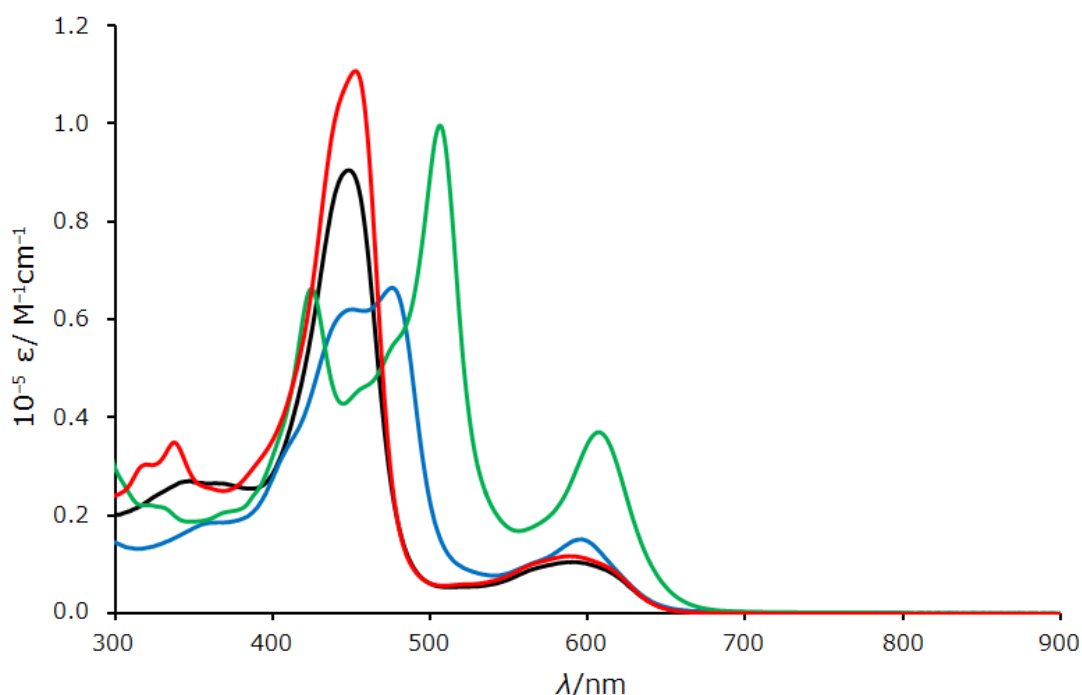


Fig. 2. 誘導体 **29** (red), **32** (green), **20<sub>HH</sub>** (black) および **20<sub>TT</sub>** (blue) の電子吸収スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ).

誘導体 **27-32** は、いずれも  $\pi\text{SPC}$  の性質を反映した電子スペクトルを与えた。すなわち、Anth を  $\pi\text{SPC}$  とする **30-32** では、Soret 帯が大きくふた山に分裂するとともに、Soret 帯 Q 帯ともに **27-29** に比べて長波長シフトしていた。これは、第二章でも述べたように、拡張  $\pi$  共役系が連結しているアントラセン環の性質を反映して、**27-29** よりも **30-32** の方が分子全体に  $\pi$  共役系が広がり、OEP 環の電子構造を大きく変化させていることを示している。特に Q 帯に着目すると、**32** は **20<sub>TT</sub>** や **29** と比較して 2~3 倍のモル吸光係数を示しており、酸応答性の向上とより大きな色調変化が期待できる。このことは、機能性分子の応用において機能発現に伴う視覚情報の認識のしやすさという観点から重要な評価項目である。

一方、**27-29** では、**20<sub>HH</sub>** とほぼ同じスペクトルを与えたことから、*p*-Phen を  $\pi$ SPC とする **27-29** の電子構造は、対応する PAR を持つ OEP(Ni)-DHBTh(HH)-PAR 誘導体と類似していると言える。また、同じ  $\pi$ SPC で PAR の異なる誘導体を比較すると、いずれも類似のスペクトルを示していた。

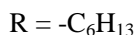
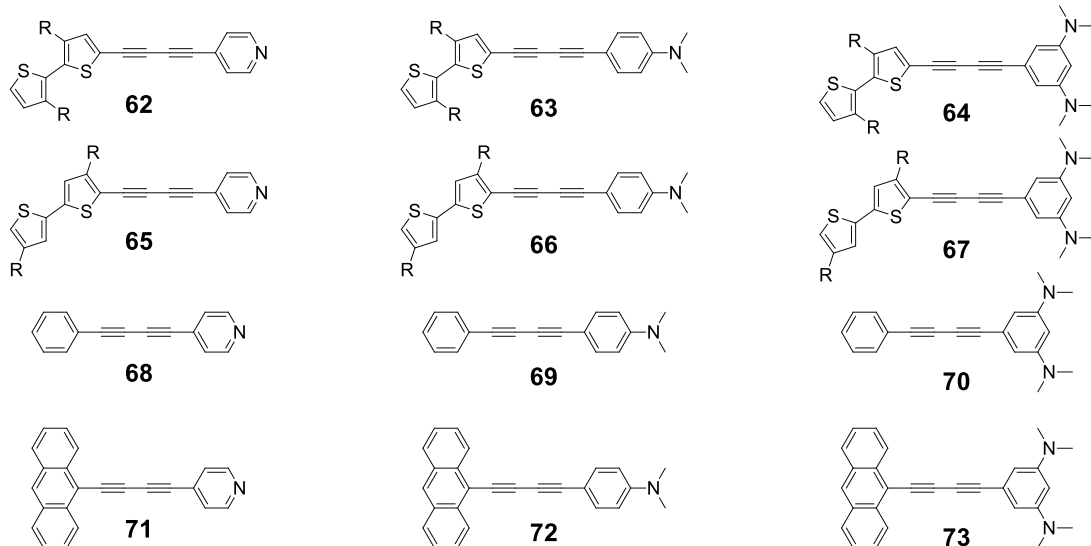
OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の電子構造について、<sup>1</sup>H NMR、IR、電子吸収スペクトルの実験結果を基に議論し、 $\pi$ SPC と PAR の組み合わせの違いによって、その電子構造が大きく変化することを明らかにした。この構造要素について更に検討すべく、 $\pi$ SPC と PAR のジアセチレン連結体 **62-73** をモデル化合物として、その HOMO と LUMO のエネルギー準位を PM7 法で計算した (Table 2)。本来は OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体について計算すべきであるが、計算コストや計算上の困難からモデル化合物による計算を行った。

**Table 2.** PM7 法によって計算したジアセチレン架橋  $\pi$ SPC-PAR 誘導体 **62-73** の HOMO および LUMO のエネルギー準位 と HOMO-LUMO ギャップ (eV).

$\pi$ SPC-PAR	HOMO	LUMO	$\Delta$ (HOMO-LUMO)
<b>62</b>	-8.8910	-1.3290	7.5620
<b>63</b>	-8.0660	-0.9000	7.1660
<b>64</b>	-8.0410	-0.9580	7.0830
<b>65</b>	-8.7570	-1.3840	7.3730
<b>66</b>	-8.0230	-1.0260	6.9970
<b>67</b>	-8.0250	-1.0630	6.9620
<b>68</b>	-9.3767	-1.0156	8.3611
<b>69</b>	-8.1457	-0.4485	7.6972
<b>70</b>	-8.0320	-0.4980	7.5340
<b>71</b>	-8.4060	-1.6420	6.7640
<b>72</b>	-8.0620	-1.3060	6.7560
<b>73</b>	-8.0440	-1.3648	6.6792

Optimization and molecular orbital calculation were performed by PM7 level (MOPAC2012).<sup>10</sup>



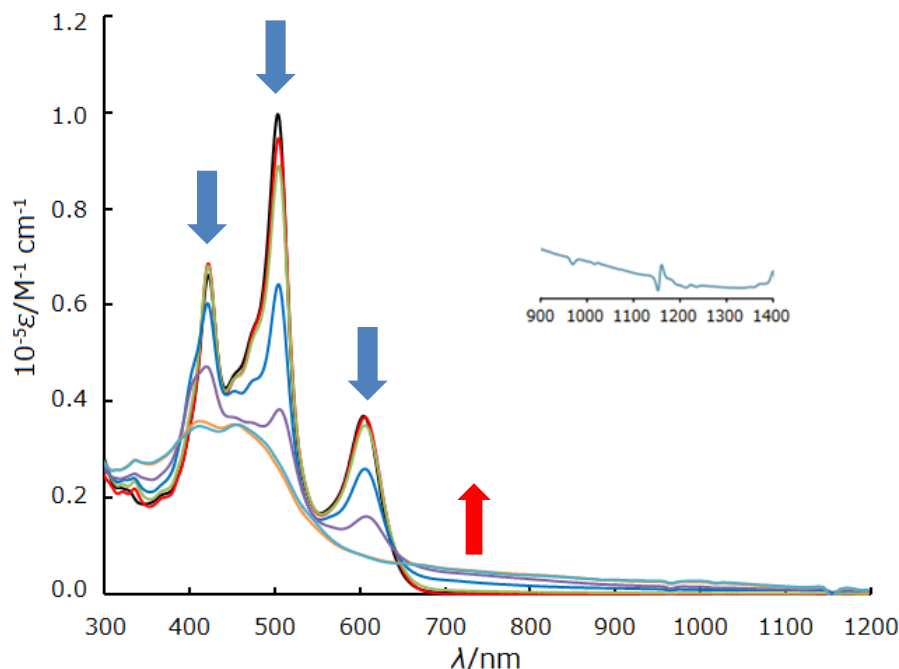


PARに着目すると、HOMOエネルギー準位は4-Py<4-DMA<BDMABの順に上昇し、LUMOエネルギー準位は4-DMA>BDAMB>>4-Pyの順に低下する。HOMOとLUMOの差[( $\Delta$ HOMO-LUMO)]は、 $\pi$ SPCとPARの二成分間の軌道間相互作用の程度を反映しており、相互作用が大きいほど( $\Delta$ HOMO-LUMO)の値は小さくなる。( $\Delta$ HOMO-LUMO)は、**68** (8.3611 eV)が最大であり、**73** (6.6792 eV)が最小であった。また、 $\pi$ SPCに着目すると、Phen>DHBTh(HH)>DHBTh(TT)>Anthの順に小さくなる。これらの結果から、Phenと4-Pyを連結した**68**の場合には、この二成分間での相互作用が小さく、各 $\pi$ 成分の電子構造を拡張 $\pi$ 共役系に組み込みにくいことが示唆される。一方で、AnthとBDMABを連結した**73**の場合には、ジアセチレン架橋を介した二成分間での大きな軌道間相互作用によって、各々の電子構造を拡張 $\pi$ 共役系に組み込むことが比較的容易であることが示唆された。これらの結果は、前述したIR測定によるOEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR誘導体の炭素-炭素三重結合伸縮振動の傾向からも支持される。

以上のことから、Anthを $\pi$ SPCとする誘導体**30-32**は、可動性の高い $\pi$ 電子を持つ $\pi$ SPCとすることで、DHBThを $\pi$ SPCとする誘導体**17, 18, 20**よりも短い分子長でありながら、 $\pi$ 共役系をより拡張させることができると結論できる。その中でも、OEP(Ni)-Anth-BDMAB誘導体**32**は、酸応答によって、OEP環の電子構造をより大きく変化させることが期待される。

## 誘導体 **27-32** の UV-vis スペクトルおよび $^1\text{H}$ NMR スペクトルによる酸添加実験と色調変化

誘導体 **27-32** のクロロホルム溶液に TFA を添加して、UV-vis スペクトルの変化を観察した。一例として **32** の UV-vis スペクトル変化を Fig. 3 に示す。いずれの誘導体においても、**17, 18, 20** の評価結果と同様に<sup>11</sup>、可逆な二段階の変化が観察された。すなわち、第一段階目は、TFA の添加によって Soret 帯および Q 帯の強度が単純に減少する変化である。第二段階目は、短波長シフトを伴いながらも更に Soret 帯と Q 帯の強度が減少するとともに、 $\pi$ SPC の性質を反映して、**27-32** では Q 帯よりも長波長側に新たな吸収帯が現れ、特に **30-32** では 1400 nm 付近まで伸びる吸収端が現れた。また、**27-29** の溶液色は、濃緑色から黄色へ、**30-32** の溶液色は濃黒緑色から赤黄色へと変化した (Fig. 4)。**30-32** の溶液色変化については、Anth を  $\pi$ SPC とすることで対応する DHBTh 誘導体よりも  $\pi$  共役系が分子全体に拡張し、PAR から分子他端 OEP への電子状態変化の伝達がより効率良く起こるためであると考えられる。**27-32** いずれの誘導体においても、TFA を添加した溶液に対して  $\text{Et}_3\text{N}$  を添加し中和することで、元のスペクトルを再現する可逆な変化であることが観察された。



**Fig. 3.** **32** のクロロホルム溶液に TFA を添加した時の電子吸収スペクトル変化 (25 °C). (黒) 0 当量, (赤)  $1.0 \times 10^3$  当量, (緑)  $4.0 \times 10^3$  当量, (青)  $1.0 \times 10^4$  当量, (紫)  $4.0 \times 10^4$  当量, (橙)  $8.0 \times 10^4$  当量, および (薄青)  $1.0 \times 10^5$  当量.

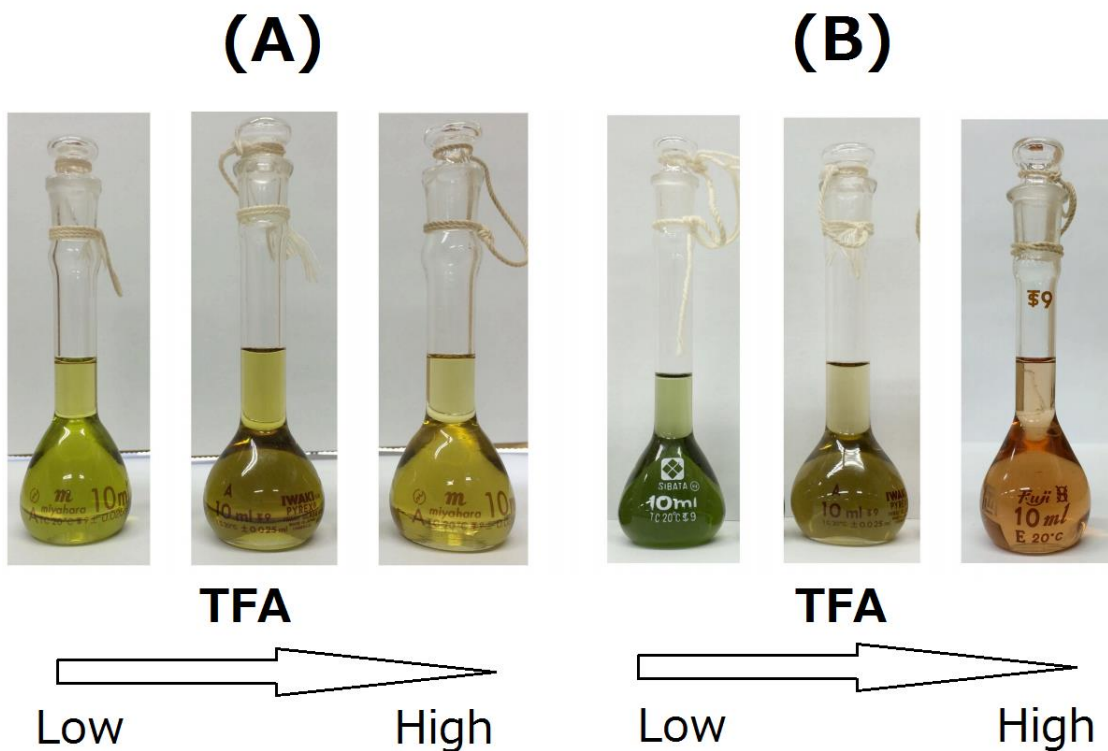


Fig. 4. (A) **20<sub>HH</sub>** および (B) **32** のクロロホルム溶液に TFA を添加した時の溶液色変化.

誘導体 **27-32** の重クロロホルム溶液に TFA を添加して、 $^1\text{H NMR}$  スペクトルによる酸添加実験を行った。一例として **27, 30, 32** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル変化を Fig. 5-7 に示す。いずれの誘導体においても  $^1\text{H NMR}$  滴定でのスペクトル挙動は、**17, 18, 20** の評価結果と同様に<sup>11</sup>、TFA/ $\text{Et}_3\text{N}$  による可逆な二段階の変化を示した。すなわち、第一段階目は、PAR 窒素のプロトン化に伴う、芳香環プロトンシグナルピークの低磁場シフトである。これは、正電荷が導入されたことによって PAR 芳香環プロトンが反遮蔽効果を受けるからである。第二段階目は、*meso*-位および OEP 環  $\text{CH}_2$  基プロトンシグナルピークの化学シフト値の変化を伴わないブロード化と、それに続くベースラインへの消失である。これは、OEP 環に対する TFA の直接的な相互作用<sup>14</sup> によって OEP 環の電子状態が劇的に変化しているためであり、これは、電子吸収スペクトルの第二段階目の変化からも支持される。

誘導体 **27** では、第一段目では、TFA 添加に伴って PAR 芳香環ピークが低磁場側にシフトし、10 当量で PAR のプロトン化平衡に達する [Fig. 5 (a)-(g)]。平衡に達した後、更に

TFA を添加すると、*meso*-位プロトンシグナルピークのブロード化とそれに続くシグナルのベースラインへの消失が観察された [Fig. 5 (h) and (i)]. *p*-Phen を  $\pi$ SPC とする誘導体 **27-29** の TFA 添加において、*p*-Phen に帰属するプロトンに由来するすぐなるピークの化学シフト値は変化がなかった。

一方、 $\pi$ SPC が Anth である誘導体 **30-32** では、PAR の種類によって大きく異なるスペクトル挙動が観察された。誘導体 **30** では、TFA を 1 当量添加すると PAR である 4-Py の H<sub>c</sub> シグナル ( $\delta$  7.47 ppm) は低磁場へ、H<sub>d</sub> シグナル ( $\delta$  8.69 ppm) は高磁場側へシフトした [Fig. 6 (a) and (b)]. しかし、それ以上添加を続けると、H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub> シグナル共に高磁場側へのシフトが始まり、最終的には  $\delta$  8.1 および 7.2 ppm まで達する [Fig. 6 (b)-(q)]. この間、 $\pi$ SPC である Anth プロトンシグナルピークは一貫して高磁場側へシフトし続けていた。この変化と同時に、20 当量を超えたところから *meso*-位シグナルのブロード化も始まり、60 当量でベースラインへの消失が確認された [Fig. 6 (i)-(q)]. また、誘導体 **32** では、第一段階目において、PAR 芳香環シグナルピークである H<sub>e</sub> ( $\delta$  6.12 ppm) と H<sub>f</sub> ( $\delta$  6.45 ppm) がその化学シフト値が逆転するまで低磁場側にシフトし、TFA を 2 当量添加した後ではシフトが止まる [Fig. 7 (a)-(b): H<sub>e</sub>:  $\delta$  7.05 ppm, H<sub>f</sub>:  $\delta$  7.01 ppm]. この H<sub>e</sub> と H<sub>f</sub> の化学シフト値の逆転現象は、第一章でも述べたように、プロトン化によって生じた四級アミンの誘起効果と、H<sub>e</sub> の両隣にある二つのジメチルアミノ基が均等にモノプロトン化しており、どちらのジメチルアミノ基も均等に正電荷を有しているために、H<sub>e</sub> が強い反遮蔽効果を受けるからであると考えられる (Chart 4)。また、**30** と同様に、Anth プロトンシグナルは高磁場側へシフトした。第二段階目では、**27** や **30** と同様に *meso*-位プロトンシグナルピークのブロードニング現象が観察された。TFA 添加による *meso*-位シグナルの変化については、 $\pi$ SPC が *p*-Phen と Anth のどちらであっても同様の現象を観察した。

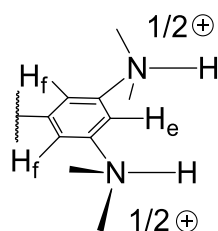
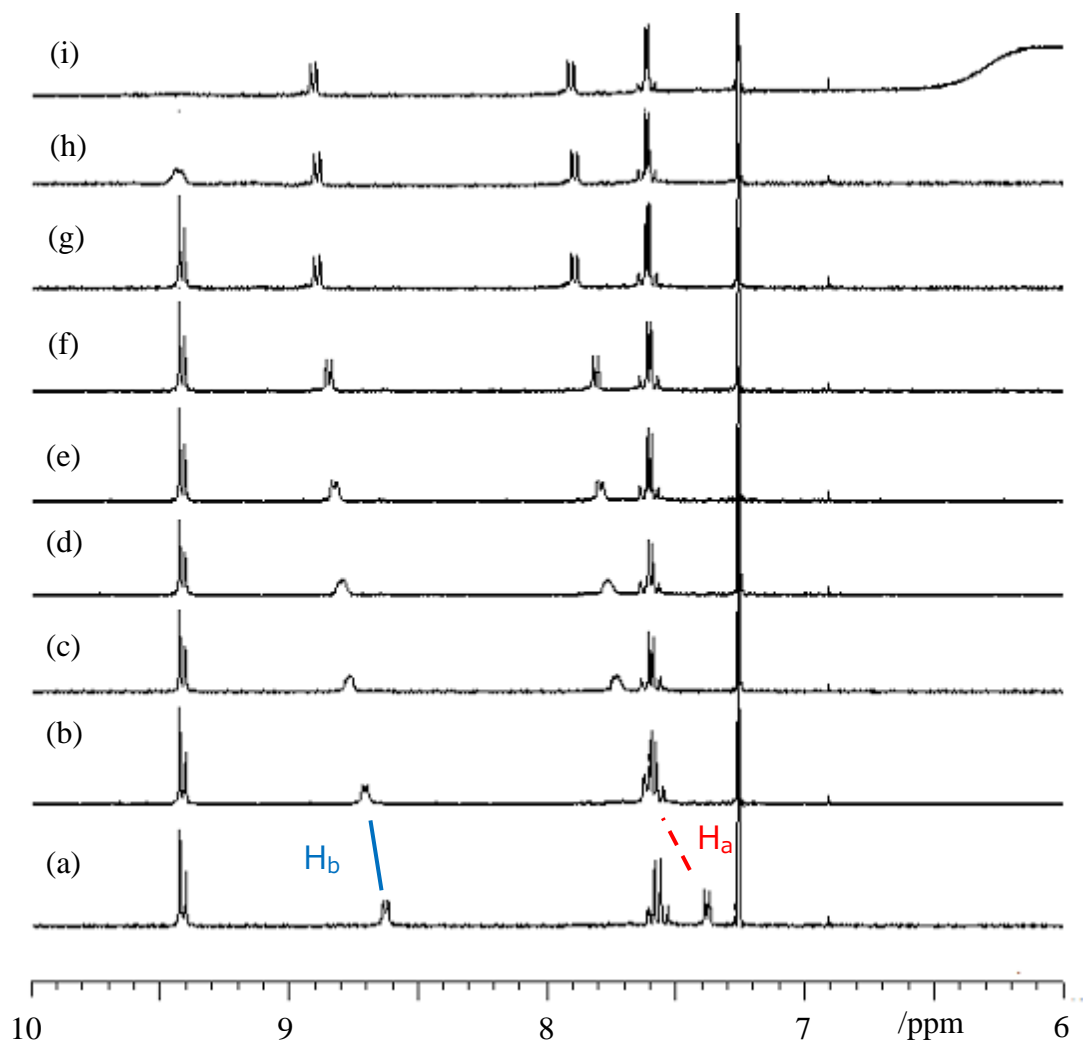
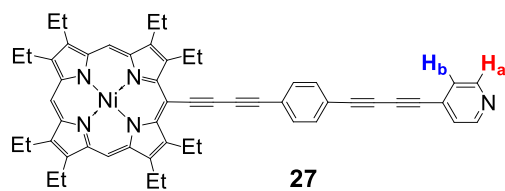
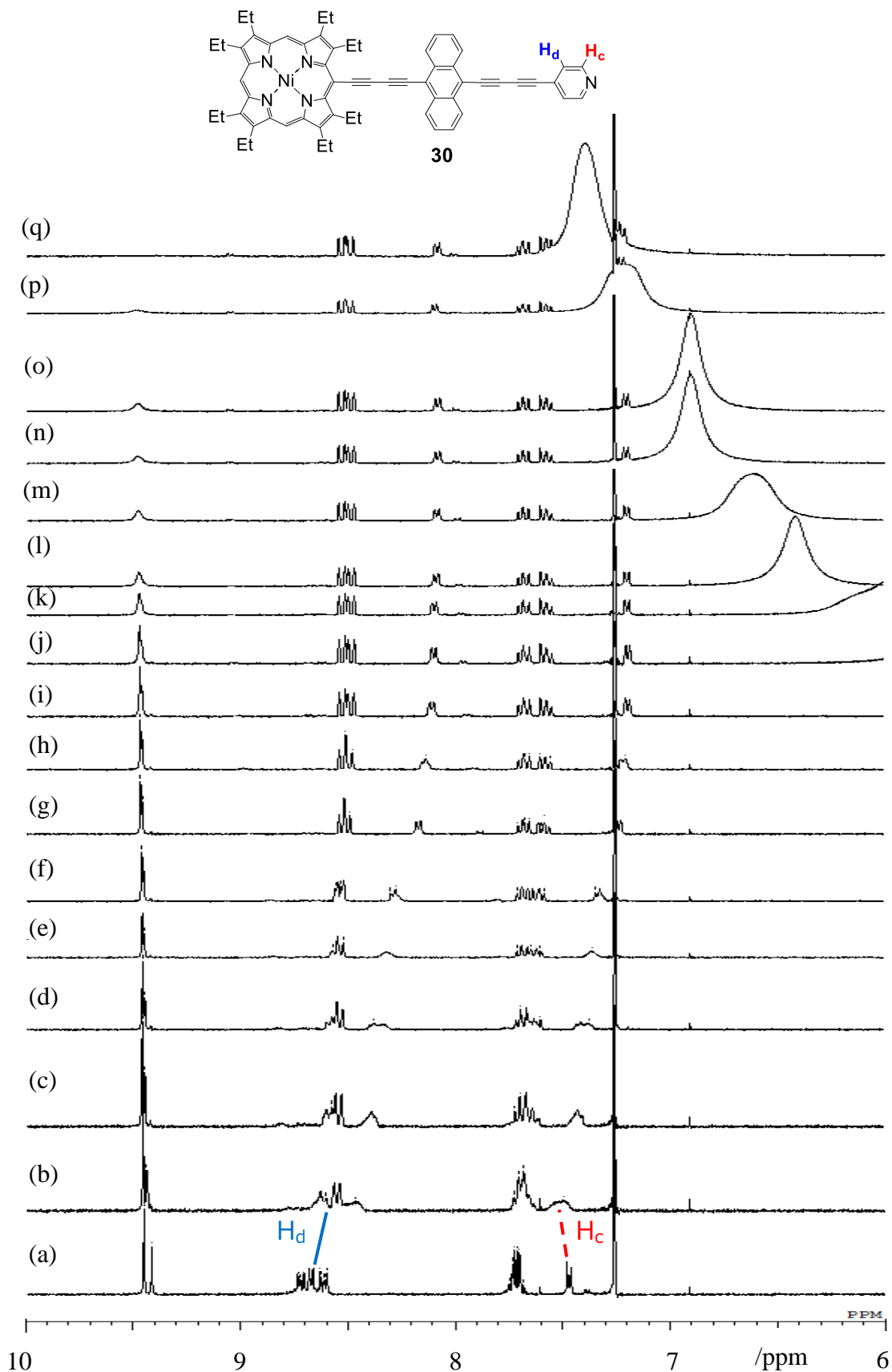


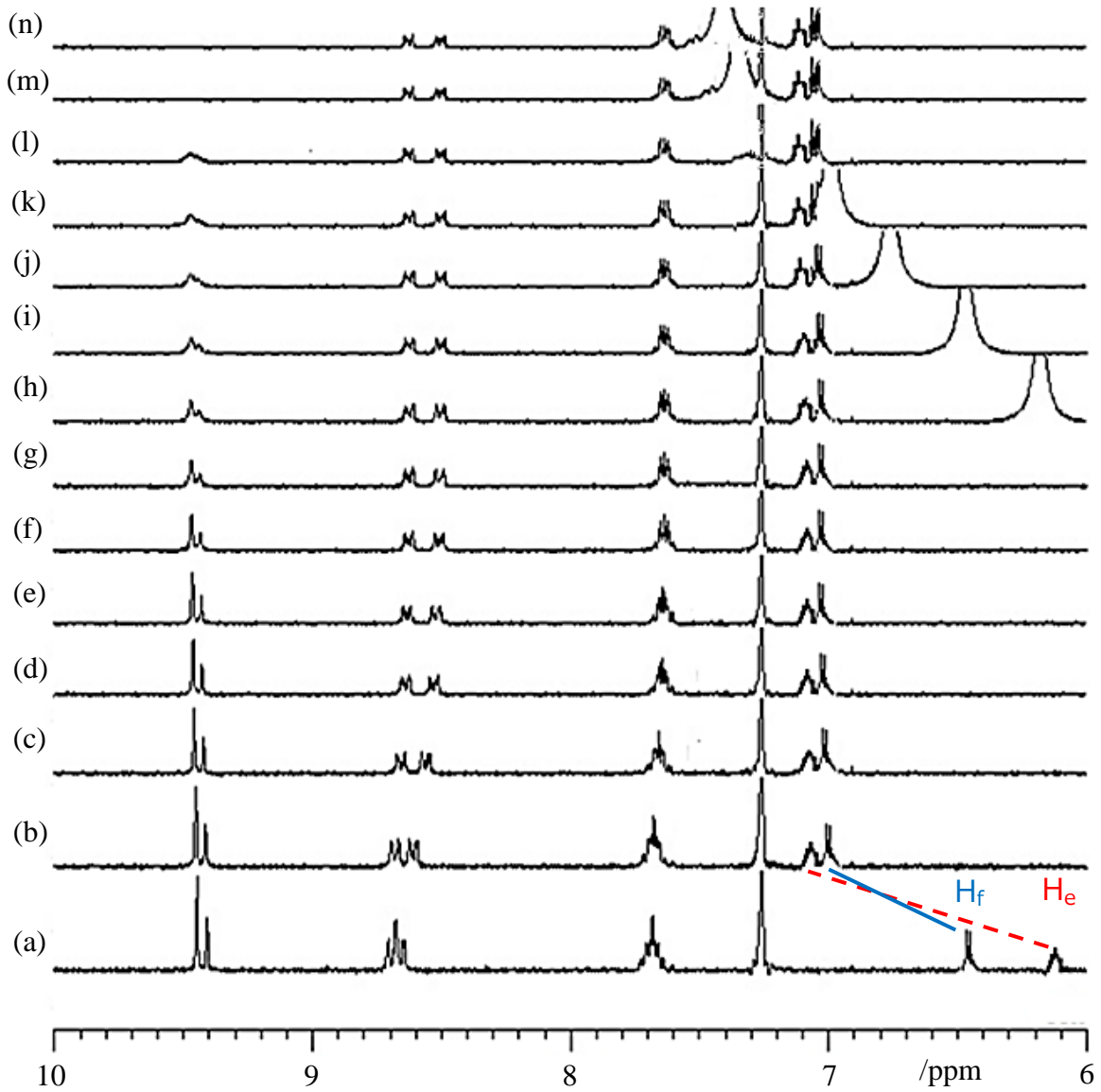
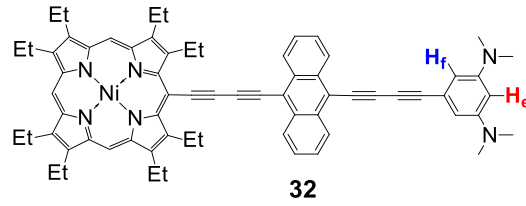
Chart 4. 二つのジメチルアミノ基が均等にモノプロトン化された **32** における BDMAB の模式図。



**Fig. 5.** **27** の重クロロホルム溶液に TFA を添加した時の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化における 6-10 ppm の拡大図 (300 MHz, 25 °C). (a) 0 当量, (b) 1.0 当量, (c) 2.0 当量, (d) 3.0 当量, (e) 4.0 当量, (f) 5.0 当量, (g) 10 当量, (h) 15 当量, および (i) 20 当量.



**Fig. 6.** **30** の重クロロホルム溶液に TFA を添加した時の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化における 6-10 ppm の拡大図 (300 MHz, 25 °C). (a) 0 当量, (b) 1.0 当量, (c) 2.0 当量, (d) 3.0 当量, (e) 4.0 当量, (f) 5.0 当量, (g) 10 当量, (h) 15 当量, (i) 20 当量, (j) 25 当量, (k) 30 当量, (l) 35 当量, (m) 40 当量, (n) 45 当量, (o) 50 当量, (p) 55 当量, および (q) 60 当量.



**Fig. 7.** **32** の重クロロホルム溶液に TFA を添加した時の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化における 6-10 ppm の拡大図 (300 MHz, 25 °C). (a) 0 当量, (b) 1.0 当量, (c) 2.0 当量, (d) 3.0 当量, (e) 4.0 当量, (f) 5.0 当量, (g) 10 当量, (h) 20 当量, (i) 30 当量, (j) 40 当量, (k) 50 当量, (l) 60 当量, (m) 70 当量, および (n) 80 当量.

誘導体 **17, 18, 20** および **27-29** と **30-32** の TFA 添加におけるスペクトル挙動の違いは、IR 測定における炭素-炭素三重結合伸縮振動の測定結果について考察したように、可動性の大きな  $\pi$  電子を有する Anth と PAR との大きな相互作用によって、分子全体に  $\pi$  共役系が拡張しているという点にある。TFA 酸性条件下において、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体では PAR 部位がモノプロトン化されるが [OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PARH<sup>+</sup>]、この PARH<sup>+</sup>部位がどのような安定化効果を受けるかによって系全体の電子状態が変わってくる。この点に着目して、Anth を  $\pi$ SPC とする誘導体 **30-32** を比較してみる。誘導体 **30** の場合、4-PyH<sup>+</sup>の正電荷は、拡張  $\pi$  共役系と直交した軌道にあるために窒素上に正電荷が局在化する。これにより、4-PyH<sup>+</sup>は系内において強い電子求引性基としてふるまうと考えられる。一方、4-DMAH<sup>+</sup> (**31**) や BDMABH<sup>+</sup> (**32**) の正電荷は、範囲は異なるものの  $\pi$  共役系に非局在化することで安定化する。このため、4-PyH<sup>+</sup>(**30**) より比較的弱い電子求引性基としてふるまうと考えられる。従って、これら PARH<sup>+</sup>の誘起効果の強さは、 $\pi$ SPC である Anth を含む拡張  $\pi$  共役系  $\pi$  電子の可動性に影響を与えると考えられる。例えば、**30** において、TFA を 1 当量加えた段階で、H<sub>c</sub> シグナルは低磁場側へシフトしているが、H<sub>d</sub> シグナルは高磁場側へシフトしている [Fig. 6 (a) and (b)]。また、2 当量から 20 当量の添加においては、TFA 添加に伴って H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub> シグナルともに高磁場シフトしており、20 当量以降は H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub> シグナルの化学シフト値は変化しなかった [Fig. 6 (c)-(i)]。また、Anth 芳香環プロトンシグナルは一貫して高磁場シフトしていた。これは、4-PyH<sup>+</sup>が Anth に対して電子求引的に強力にふるまうことで、Anth の 14 $\pi$  電子系を崩して環電流効果のある程度減少させるためであると考えられる。その一方で、拡張  $\pi$  共役系を介して Anth から  $\pi$  電子を引き寄せることで 4-PyH<sup>+</sup>の電子密度は上昇し、4-PyH<sup>+</sup>の芳香環プロトンは、ある程度遮蔽化されることが考えられる。結果として、Fig. 6 にもあるように TFA を 2 当量以上添加することで Anth と 4-Py 両者の芳香環プロトンシグナルが高磁場側へシフトしたと解釈できる。

以上の実験結果から、 $\pi$ SPC は、本系における分子骨格構築のための構造要素としてだけでなく、中性および酸性条件下でのジアセチレン架橋を介した PAR から OEP までの電子状態変化伝達の効率、という機能面においても重要な役割を担っていると言えよう。



## OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体 **17, 18, 20, 27-32** の酸応答性と可逆的安定性の構造物性相関

序論でも述べたように、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルによる酸添加実験における第一段階目である PAR のモノプロトン化完了に要する TFA の最少量を酸応答性、第二段階目である *meso*-位シグナルピークがベースラインに消失するのに要する TFA の最少量を可逆的安定性の指標として定義した。第一章においては、PAR の構造に着目した構造物性相関について議論してきたが、本章では、更に  $\pi$ SPC という構造要素を加えて議論する。誘導体 **17, 18, 20** および **27-32** の酸応答性および可逆的安定性についてまとめたものを Table 3 に示す。

**Table 3.**  $^1\text{H}$  NMR スペクトルによる酸添加実験から求めた OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体 **17, 18, 20** および **27-32** における第一段階目および第二段階目完了に必要な最少 TFA 当量.

OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR	Added TFA (equiv.)	
	1st step	2nd step
<b>17</b>	1.1	2.5
<b>18</b>	10	25
<b>20</b>	1.5	60
<b>27</b>	10	20
<b>28</b>	20	25
<b>29</b>	1.0	25
<b>30</b>	1.2	60
<b>31</b>	1.5	60
<b>32</b>	1.0	80

OEP(Ni)- $\pi$ SPC-(4-Py)誘導体 **17, 27** および **30** では、 $\pi$ SPC が DHBTh である **17** と Anth である **30** ではほぼ同じ酸応答性を示し、対応する *p*-Phen 誘導体 **27** と比べて、約 10 倍向上している。また OEP(Ni)- $\pi$ SPC-(4-DMA)誘導体 **18, 28** および **31** では、 $\pi$ SPC が Anth である誘導体 **31** が最も高い酸応答性を示し、対応する DHBTh 誘導体 **19** の約 7 倍、*p*-Phen 誘導体 **28** の約 10 倍であった。更に、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-BDMAB 誘導体 **20, 29** および **32** では、BDMAB の高い酸応答性を反映し、 $\pi$ SPC の違いに関係なく **20, 29, 32** のいずれの誘導体にお

いても 1.0~1.5 当量という比較的高い酸応答性を示した。同じ PAR を持つ誘導体同士を比較した場合、 $\pi$ SPC を Anth とする誘導体 **30-32** は、対応する DHBTh 誘導体や *p*-Phen 誘導体よりも高い可逆的安定性を示し、特に誘導体 **32** は誘導体 **17** と比較して 32 倍向上した。一方、*p*-Phen 誘導体 **27-29** の可逆的安定性について、PAR に着目してみると他の誘導体とは傾向が異なる。対応する DHBTh 誘導体 **17, 18, 20** と比較してみると、4-Py を PAR とする誘導体 **27** は対応する **17** よりも安定であり、4-DMA を PAR とすると誘導体 **28** は **18** と同程度の可逆的安定性を示すが、BDMAB を PAR とする誘導体 **29** は対応する **20** よりも低い可逆的安定性を示した。現時点ではこの傾向については不明である。

本章でも既に述べたように、PAR 窒素上孤立電子対が局在化しているほどプロトンに対する PAR の電子供与性が高く、酸応答性は向上すると言える。しかし、高い可逆的安定性を実現するためには、プロトン化によって導入された正電荷が、誘導体内において十分に安定化される必要がある。また、プロトン化体 OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PARH<sup>+</sup> を安定化することで、過剰な TFA による OEP の脱メタル化<sup>12</sup> などの望まない副反応を抑え、酸塩基反応の可逆性を阻害しないようにするためである。

4-Py の孤立電子対は、拡張  $\pi$  共役系と直交する軌道に收容されており、拡張  $\pi$  共役系 p 軌道との相互作用がなく窒素上に局在化する (Chart 5A)。一方で、4-DMA や BDMAB の孤立電子対は sp<sup>3</sup> 混成軌道に收容されており、その範囲は異なるが拡張  $\pi$  共役系に非局在化できる (Chart 5B and C)。

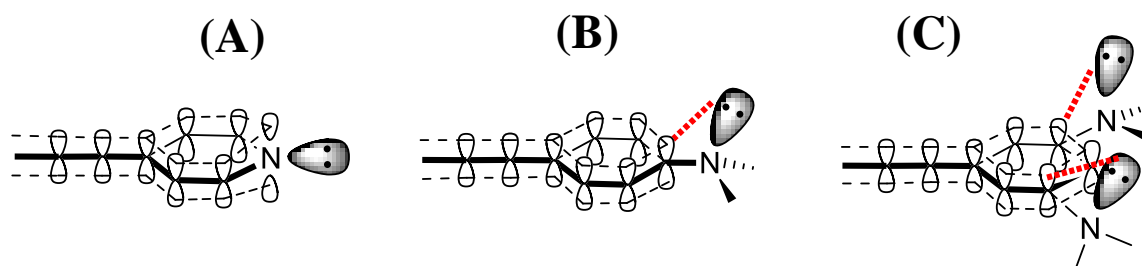
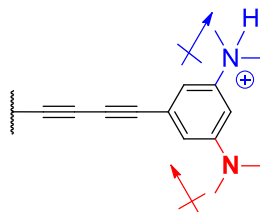


Chart 5. (A) 4-Py, (B) 4-DMA および (C) BDMAB の孤立電子対收容軌道と模式図。

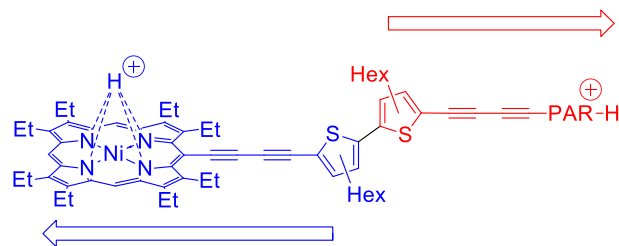
このため、4-Py は 4-DMA や BDMAB よりも高い塩基性を示し、酸応答性が高いと予想される。しかし、実際には Table 3 にもあるように、4-Py 誘導体 **17, 30** よりも BDMAB

誘導体 **20**, **32** の方がより高い酸応答性を示す結果となった。これは、BDMAB のプロトン化されていないアミノ基の PAR 芳香環に対する強い電子供与性によるものであろうと解釈している (Chart 6)。



**Chart 6.** PAR 芳香環における  $\text{-NMe}_2\text{H}^+$  部へのプロトン化を受けていない  $\text{-NMe}_2$  基の電子供与性基としての効果。

また、PAR 窒素上孤立電子対について、連結している  $\pi\text{SPC}$  との構造物性相関を考えると、 $\pi\text{SPC}$  の  $\pi$  電子の可動性は  $\pi\text{SPC}$  から PAR への  $\pi$  電子供与の程度を反映しており、酸応答性だけではなく可逆的安定性に対しても重要な役割を担っていると言える。 $\pi\text{SPC}$  の共鳴安定化エネルギーから  $\pi$  電子の供与性を考えてみると、Anth 中央の  $p\text{-Phen}$  < DHBTh の 3-ヘキシルチオフェン (3HTh) <  $p\text{-Phen}$  の順に共鳴安定化エネルギーは上昇する<sup>13</sup>。 $\pi\text{SPC}$  の共鳴安定化エネルギーが小さいということは、それだけ  $\pi$  電子の可動性が大きく、拡張  $\pi$  共役系へ参加しやすくなっていることを示している。この  $\pi$  電子の供与が、中性条件下における PAR の塩基性と酸性条件下における  $\text{PARH}^+$  の安定性を向上させると考えられる。 $\pi\text{SPC}$  の共鳴安定化エネルギーの点から誘導体 **27-29** について考えると、 $p\text{-Phen}$  の持つ  $6\pi$  電子系は比較的大きな共鳴安定化エネルギーによって  $p\text{-Phen}$  自身のみで安定化し、 $\pi$  電子の可動性が小さくなる。このために、拡張  $\pi$  共役系に  $\pi$  電子が供与されにくく DHBTh や Anth を  $\pi\text{SPC}$  とする誘導体とは異なる酸応答性と可逆的安定性の傾向を示したと推測される。また、DHBTh 誘導体 **17**, **18**, **20** では、他の  $\pi\text{SPC}$  の誘導体よりも、PAR によって幅広い酸応答性と可逆的安定性を示す。これは、DHBTh 中の 2 つの 3HTh が PAR と OEP のそれぞれに対して  $\pi$  電子を独立して供与することで、PAR の塩基性と  $\text{PARH}^+$  やプロトン化された OEP の安定性を向上させているからだと考えられる (Chart 7)。



**Chart 7.** DHBTh の2つのチオフェン環と OEP 環または PAR とのジアセチレン結合を介した  $\pi$  電子供与の模式図.

以上、ここまでの OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造物性相関の議論をまとめると、高い塩基性を持つ PAR と小さい共鳴安定化エネルギーに由来する高い  $\pi$  電子供与能を持つ  $\pi$ SPC を連結することで、酸応答性と可逆的安定性を向上できることが明らかになった。また、従来の可逆的酸応答性 OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の中でも OEP(Ni)-Anth-BDMAB 誘導体 **32** が最も有望であることを明らかにした。

## まとめ

*p*-Phen または Anth を  $\pi$ SPC とする OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体 **27-32** の合成に成功した。IR 測定による炭素-炭素三重結合伸縮振動と  $\pi$ SPC-PAR 連結体の PM7 法による HOMO および LUMO 準位の計算結果、HOMO-LUMO ギャップの見積もりから、 $\pi$ SPC と PAR の間で相互作用が最も大きいものは Anth と BDMAB の組み合わせであることが示唆された。また、これらを構造要素として含む誘導体 **32** が高い酸応答性ならびに可逆的安定性、そして顕著な色調変化が期待できる誘導体であることが見出された。

誘導体 **27-32** において、TFA を添加することで、 $\pi$ SPC と PAR の構造の差異を反映して OEP の電子構造が変化し、二段階変化を示すことを見出した。すなわち、第一段階目は PAR 窒素に対するプロトン化であり、第二段階目は OEP と TFA の直接的な相互作用である。いずれの段階においても、添加した TFA に対応する Et<sub>3</sub>N を添加することで、添加前のスペクトルを再現でき、本誘導体の TFA 添加により生じる変化は可逆であることが明らかになった。

第一章での議論と併せて、 $\pi$ SPC と PAR の構造要素と酸応答機能の相関について議論したところ、高い塩基性を持つ PAR と小さい共鳴安定化エネルギーに由来する高い  $\pi$  電子供与能を持つ  $\pi$ SPC を連結することで、酸応答性と可逆的安定性を向上できることが明らかになった。また、現時点では OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の中でも誘導体 **32** が最も有望であることを明らかにした。

### 第三章に関する参考文献と脚注

1. Higuchi, H.; Ishikura, T.; Mori, K.; Takayama, Y.; Yamamoto, K.; Tani, K.; Miyabayashi, K.; Miyake, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 889.
2. Arnold, D. P.; Johnson, A. W.; Mahendran, M. *J. Chem. Soc., Prekin Trans. 1* **1978**, 366.
3. (a) Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551; (b) Zhou, B.; Chen, H.; Wang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1246.
4. Destri, S.; Porzio, W.; Khotina, L.; Botta, C.; Consonni, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2572.
5. **56 塩酸塩**および**57**は、Sigma-Aldrich Fine Chemicals Co., Ltd. の市販品を反応に使用した。**56 塩酸塩**: Puroduct No. 530921-1. **57**: Product No. 592609-1.
6. Kempe, H.; Yoshino, J.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1322.
7. Merkul, E.; Urselmann, D.; Muller, T. J. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 238.
8. Rodriguez, J. G.; Lafuente, A.; Martin-Villamil, R.; Martinez-Alcazar, M. P. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 859.
9. Higuchi, H.; Ishikura, T.; Miyabayashi, M.; Miyake, M.; Yamamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9091.
10. 分子モデリングは Winmoster を用いた。: (a) Senda, N. *Idemitsu Technical Report* **2006**, *49*, 106-111. 計算は MOPAC2012 プログラムの PM7 ハミルトニアンを用いて固有ベクトル追跡法 (Eigenovector Following; EF) で構造の最適化を行った。: (b) Maia, J. D. C.; Carvalho, G. A. U.; Manguiera, Jr., C. P.; Santana, S. R.; Cabral, L. A. F.; Rocha, G. B. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 3072-3081; (c) Stewart, J. J. P. *J. Mol. Model* **2013**, *19*, 1-32.
11. (a) Hayashi, N.; Matsukihira, T.; Miyabayashi, K.; Miyake, M.; Higuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5585; (b) Higuchi, H.; Hayashi, N.; Matsukihira, T.; Kawakami, T.; Takizawa, T.; Saito, J.; Miyabayashi, K.; Miyake, M. *Heterocycles* **2008**, *76*, 353; (c) Yoshino, J.; Tsujiguchi, M.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 944.
12. (a) Buchler, J. W. In *Porphyrim and Metalloporphyrins*, Smith, K. M., Ed; Elsevier Scientific Publishing; New York, 1975, pp 157; (b) Buchler, J. W. In *The Porphyrins*, D. Dolphin, Ed; Academic; New York, 1978, pp 389; (c) Rosenthal, J.; Young, E. R.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8668; (d) Lash, T. D.; Von Ruden, A. L. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9417; (e) Krouit, M.; Granet, R.; Krausz, P. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 125; (f) Chmielewski, P. J.; Maciolek, J.; Sztrenberg, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3930; (g) Singh, D. K.; Nath, M.; *Beil. J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1434; (h) Battogtokh, G.; Ko, Y. T. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 9349.
13. (a) Wheland, Q. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2025-2027; (b) Franklin, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4278-4280; (c) Wheland, G. W. In *Resonance in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1955, pp 830; (d) ベンゼン、チオフェン、アントラセンの共鳴安定化エネルギーはそれぞれ、36 kcal/mol, 28 kcal/mol, 83.5 kcal/mol と見積もられている<sup>13c</sup>。ここから、拡張π共役系が連結している Anth 中央の Phen が持つ共鳴安定化エネルギーを考えてみる。第二章でも述べたように9,10-二置換アントラセンは、上下にベンゼン環が縮環したフェニレン環とみなすと、中央のフェニレン環が持つ共鳴安定化エネルギーはアントラセンとベンゼン環 2 つ分の差 (83.5-36×2 = 11.5 kcal/mol) と考えることができる。ここから、πSPC の共鳴安定化エネルギーを並べてみると、

Anth 中央の Phen (11.5 kcal/mol) < 3HTh (28 kcal/mol) < Phen (36 kcal/mol) という順番になる。

14. (a) TFA と OEP の直接的な相互作用としては、ピロール窒素へのプロトン化<sup>14b</sup>や過剰量 TFA の軸配位による常磁性誘起<sup>14c</sup>または OEP 環同士の会合体形成<sup>14d</sup>が考えられるが、現在のところ詳細は不明である。(b) Hambright, P. In *Porphyrin and Metalloporphyrins*, Smith, K. M., Ed; Elsevier Scientific Publishing; New York, 1975, pp 234; (c) Abraham, R. J.; Swinton, P. F. *J. Chem. Soc. B* **1969**, 903; (d) Brennan, T. D.; Scheidt, W. R. ; Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3919.

# 総括



## 総括

本論文は、可逆的な酸応答機能を持つ OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造物性相関研究を通し、酸応答機能を持つシステム構築を指向して、分子設計指針の確立とポルフィリン環の電子状態の可逆的制御に関する方法論に関する研究成果をまとめたものである。

序論では、 $18\pi$  電子系という大きな  $\pi$  共役系を持ち、分野を問わず大きな関心を持たれているポルフィリンについて概説した後、拡張  $\pi$  電子系ポルフィリン誘導体研究の流れを  $\pi$  共役系拡張の方法という点から整理した。ポルフィリン環 *meso*-位からジアセチレン結合によって他の  $\pi$  成分と連結する拡張  $\pi$  電子系ポルフィリン誘導体について、ポルフィリン化学における位置づけを述べた。その上で、ポルフィリン環電子状態の可逆的制御に関する構造物性相関研究に未だ不明な点が多いことを踏まえ、可逆的な酸応答機能を持つ OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造物性相関研究を通してポルフィリン環電子状態の可逆的制御に関する方法論を確立するという研究の背景と目的について述べた。

第一章では、3-DMA または BDMAB を PAR とする OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 **19** および **20** の酸応答性と可逆的安定性の評価結果について、PAR の電子構造に着目しつつ誘導体 **17** および **18** と併せて構造物性相関の観点から考察した (Chart 1)。その結果、PAR として BDMAB を有する OEP(Ni)-DHBTh-BDMAB 誘導体 **20** が、酸応答性と可逆的安定性のいずれにおいても、最も優れていることを明らかにした。また、PAR の塩基性に伴って酸応答性が向上することと、正電荷が PAR 芳香環に非局在化し、拡張  $\pi$  共役系に対して電子求引的にふるまうことで可逆的安定性が向上することを明らかにした<sup>1</sup>。

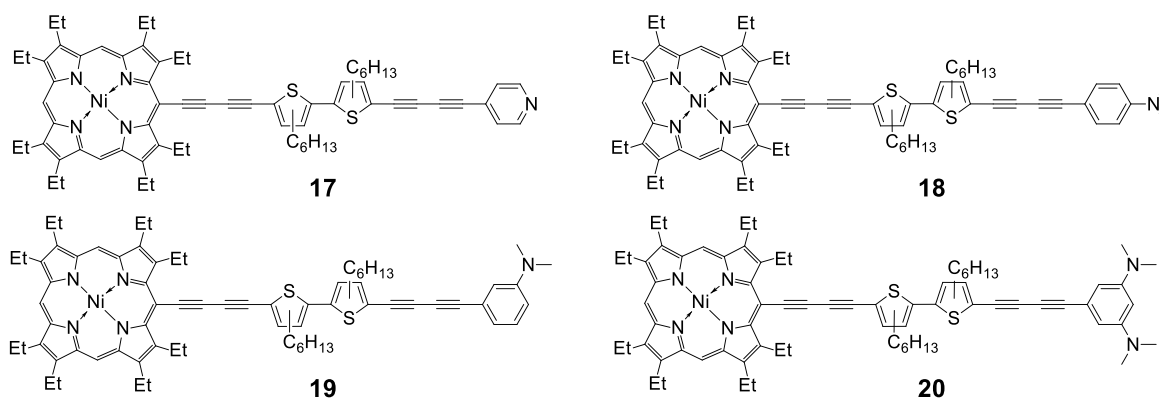
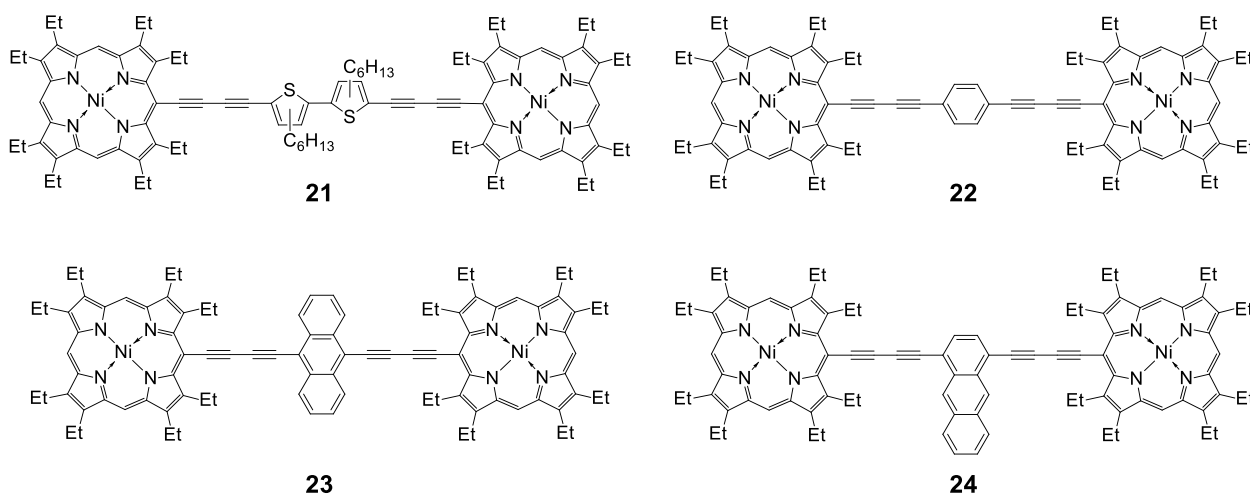


Chart 1. OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 17-20.

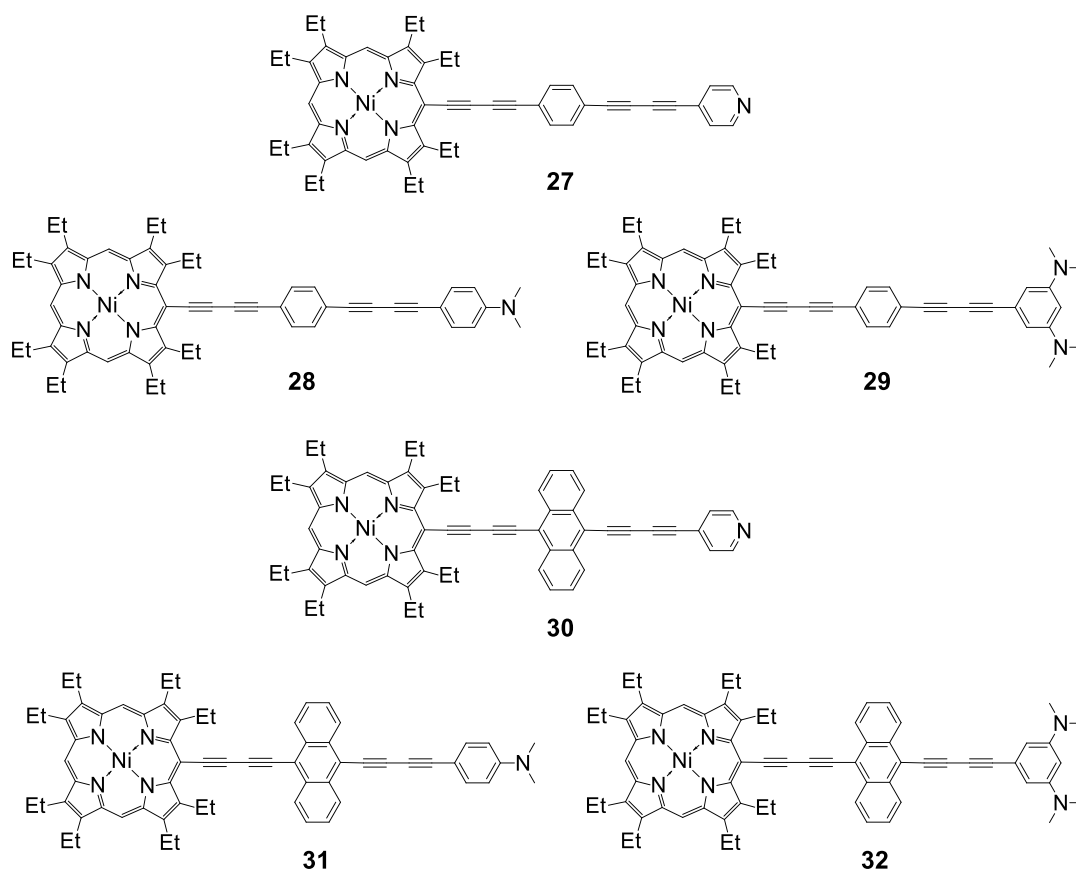
第二章では、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の構造要素である  $\pi$ SPC に着目した研究を述べた。すなわち、従来の DHBTh よりも更に効率よく分子全体の  $\pi$  共役系拡張を期待できる Anth を組み込んだ OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23** および **24** についての構造物性相関研究に関するものである。これら誘導体の電子吸収スペクトルおよび電気化学的測定より求めた酸化電位について評価し、Anth と拡張  $\pi$  共役系との架橋位置の違い、それに伴う  $\pi$ SPC としての性質の違いという構造要素の観点から、誘導体 **10**, **21**, **22** と併せて考察した (Chart 2)。その結果、誘導体 **23** が最も効率良く  $\pi$  共役系を拡張可能であることと、 $\pi$  共役系拡張を行うためには、拡張  $\pi$  共役系を連結した芳香環が持つ  $\pi$  電子の可動性が重要であることを見出した<sup>2</sup>。



**Chart 2.** OEP(Ni)-DHBTh-OEP(Ni)誘導体 **21**, OEP(Ni)-(*p*-Phen)-OEP(Ni)誘導体 **22**  
 および OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 **23**, **24**.

第三章では、第一章および第二章において得た知見を基に、OEP(Ni)- $\pi$ SPC-PAR 誘導体の酸応答機能と構造要素との相関を解明し、一層の機能向上を指向して分子設計指針とその方法論の確立を目的とする研究について述べた。すなわち、*p*-Phen または Anth を  $\pi$ SPC、4-Py, 4-DMA および BDMAB を PAR として持つ OEP(Ni)-(*p*-Phen)-PAR 誘導体 **27-29** および OEP(Ni)-Anth-PAR 誘導体 **30-32** について、その酸応答性と可逆的安定性の評価結果を誘導体 **17-20** と比較検討し構造物性相関の観点から考察した (Chart 3)。その結果、 $\pi$ SPC として Anth、PAR として BDMAB を持つ OEP(Ni)-Anth-BDMAB 誘導体 **32** が酸応答性と可逆的

安定性のいずれにおいても最も優れ、しかも酸応答時の色調変化が最も顕著であることを見出した。また、高い酸応答性と可逆的安定性の向上は、高塩基性でなおかつ窒素上孤立電子対が PAR 芳香環のみに非局在化する PAR と小さい共鳴安定化エネルギーに由来する高い  $\pi$  電子供与能を持つ  $\pi$ SPC という 2 つの構造要素を組み込むことが重要であることを明らかにした<sup>3</sup>。



**Chart 3.** OEP(Ni)-(p-Phen)-PAR 誘導体 **27-29** および OEP(Ni)-Anth-PAR 誘導体 **30-32**.

### 総括に関する参考文献

1. Kempe, H.; Yoshino, J.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1322.
2. Kempe, H.; Kuroda, N.; Yoshino, J.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5164.
3. Kempe, H.; Yamamoto, J.; Ishida, M.; Takahashi, N.; Yoshino, J.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1233.

# 実験の部

## 実験の部

### 測定装置

質量分析スペクトルは、日本電子 JMS-700 を用い、EI 法または FAB 法によって測定した。

IR スペクトルは、化合物を KBr 錠剤もしくはヌジョールと混合させて試料作製を行ない、日本分光 FT/IR-7300 型フーリエ変換赤外分光光度計で測定し、波数は  $\nu(\text{cm}^{-1})$  で示した。

電子吸収スペクトルは、吸収スペクトル用溶媒を用いてクロロホルム中、島津自記分光光度計 UV-2400PC を用いて測定し、吸収極大値は  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ 、モル吸光係数は  $\epsilon(\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$  で示した。

$^1\text{H}$  NMR スペクトルは、特に断らない限り重クロロホルム中、日本電子 EXC-300A (300 MHz) 核磁気共鳴装置を、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、日本電子 JMN-EPC 600 (600 MHz, 測定分解能 150 MHz) 核磁気共鳴装置を使用して測定した。両者ともテトラメチルシラン (TMS) を内部基準として用い、化学シフトは  $\delta(\text{ppm})$  で示した。 $^1\text{H}$  NMR については一重、二重、三重、多重線をそれぞれ、s, d, t, m で示し、分裂幅をカップリング定数  $J(\text{Hz})$  で示した。

### 実験操作

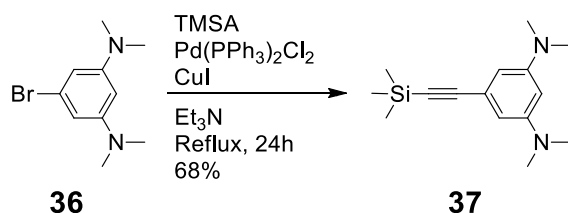
本研究における合成反応実験は、特に断らない限り無水溶媒を用い、攪拌はマグネチックスターラーで行い、加熱還流は還流冷却管を備え、明記しない限りは空気中で行った。カラムクロマトグラフィーはシリカゲル BW-820MH, BM-200 (富士シリシア化学)、活性度 II-III の活性アルミナ (メルク)、およびクロマトグラフィー用シリカゲル (中性, 球状) (ナカライテスク) を用いた。反応追跡にはシリカゲル F<sub>254</sub> (メルク) または、アルミナ GF<sub>254</sub> の薄層クロマトグラフィーを用いた。溶媒はエバポレーターを用いて減圧下で留去した。

試薬および溶媒については、1,2-ジメトキシエタン (DME) は真空下、180 °C で 12 時間加熱乾燥して活性化させたモレキュラーシーブス 4A を用いて乾燥させて用いた。ジメチルホルムアミド (DMF) 及びジメチルスルホキシド (DMSO) は、水素化カルシウム存在下で一晩予備乾燥させた上で、減圧蒸留で精製したものをを用いた。テトラヒドロフラン (THF) は、窒素気流下、ナトリウムベンゾフェノンケチル存在下で蒸留したものをを用いた。尚、その他

の溶媒および試薬は市販品を精製せずに用いた。

## 第一章に関する実験項

### 1,3-bis(*N,N*-dimethylamino)-5-(trimethylsilylethynyl)benzene **37**



窒素雰囲気下、還流冷却器を備えた 50 mL ニツロフラスコに 1-bromo-3,5-bis(*N,N*-dimethylamino)benzene **36**<sup>1</sup> (544 mg, 2.25 mmol, 1.0 equiv.)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (32.0 mg, 0.0456 mmol, 0.02 equiv.) とヨウ化銅(I) (9.3 mg, 0.0488 mmol, 0.02 equiv.) を窒素ガスで 30 分間脱気を行ったトリエチルアミン (20 mL) に加えて 10 分間攪拌した後、トリメチルシリルアセチレン (1.28 mL, 9.50 mmol, 4.2 equiv.) を加えて 24 時間還流させた。反応溶液に水を加えて、セライトろ過によって黒色固体を取り除いた後、ろ液を酢酸エチルで抽出した (10 mL×4)。抽出した有機層を水で洗浄し (20mL×2)、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去して粗生成物を得た。これをカラムクロマトグラフィー (アルミナ, φ55×180 mm, 酢酸エチル/ヘキサン = 1:1) で精製して、褐色固体として **37** (397 mg, 68%) を得た。

<sup>1</sup>H NMR; δ = 6.30 (2H, d, *J* = 2, Ar), 6.04 (1H, t, *J* = 2, Ar), 2.92 [12H, s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.24 [9H, s, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

<sup>13</sup>C NMR; δ = 151.2(3), 132.0(0), 128.4(1), 123.9(8), 91.2(6), 85.3(8), 40.6(1), 0.89.

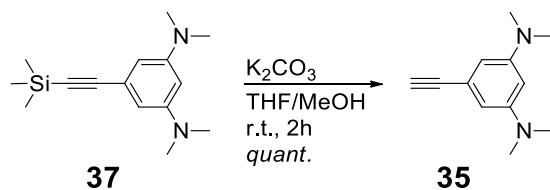
MS(EI); *m/z* 261 [(*M*+1)<sup>+</sup>] for C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Si (MW 260.43, based on H=1.008).

IR (nujol); ν = 2151 (C≡C).

UV-vis; λ<sub>max</sub> = 342 (ε 2.3×10<sup>3</sup>).



### 1,3-bis(*N,N*-dimethylamino)-5-ethynylbenzene 35



窒素雰囲気下、200 mL ナフラスコに 1,3-bis(*N,N*-dimethylamino)-5-(trimethylsilyl)ethynylbenzene **37** (397 mg, 1.52 mmol, 1.0 equiv.) と炭酸ナトリウム (431 mg, 3.12 mmol, 2.1 equiv.) を窒素ガスによって 30 分間脱気したメタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒 (90 mL, 2:1 v/v) に溶解させ、室温下で 2 時間攪拌した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した (30 mL×4)。抽出した有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去して褐色固体として **35** (287 mg, 定量的) が得られた。

$^1H$  NMR;  $\delta$  = 6.30 (2H, d,  $J$  = 2, Ar), 6.04 (1H, t,  $J$  = 2, Ar), 2.93 (1H, s, -C $\equiv$ CH), 2.92 [12H, s, -N(CH $_3$ ) $_2$ ].

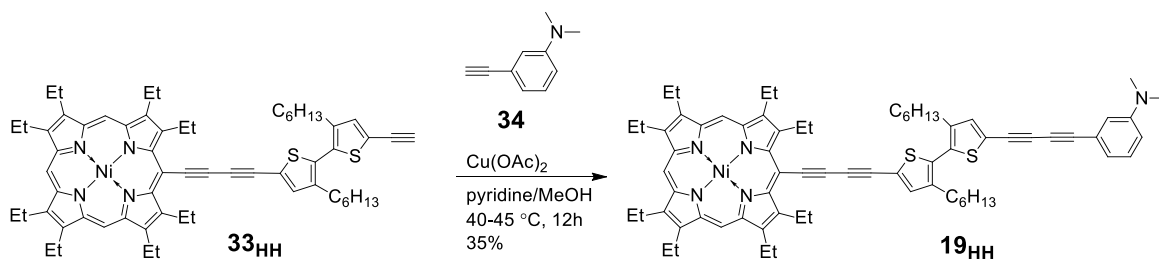
$^{13}C$  NMR;  $\delta$  = 151.4(2), 122.5(7), 105.9(8), 98.2(7), 74.7(8), 40.7(0). 1 ピークは溶媒ピークと重なって観測されなかった。

MS (EI);  $m/z$  189 [( $M+1$ ) $^+$ ] for C $_{12}$ H $_{16}$ N $_2$  (MW 188.27, based on H=1.008).

IR (nujol);  $\nu$  = 3314 (C $\equiv$ CH), 2110 (C $\equiv$ C).

UV-vis;  $\lambda_{max}$  = 273 ( $\epsilon$  9.90×10 $^3$ ), 352 (4.85×10 $^3$ ), 395 (2.25×10 $^3$ , sh).

5-{4-[3-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiynyl}-1,3-butadiynyl}-3,3'-dihexyl-5'-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-2,2'-bithiophene **19<sub>HH</sub>**



500 mL三口口にピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) に酢酸銅(II) (1.09 g, 6.02 mmol, 72 equiv.) を入れて溶解させ、40-45 °C に加温した。この溶液に **33<sub>HH</sub>**<sup>2</sup> (80.0 mg, 0.0799 mmol, 1.0 equiv.) と **34**<sup>3</sup> (116 mg, 0.795 mmol, 9.9 equiv.) のピリジン/メタノール混合溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下した。その後、反応溶液を 40-45 °C で 12 時間攪拌した。反応液に水を入れて二層分離させ、クロロホルムで抽出した (30 mL×3)。有機層を水 (30 mL×3) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35×440 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) で分離し、暗緑色固体として目的とする **19<sub>HH</sub>** (32.1 mg, 35%)、副生成物である **36<sub>HH</sub>**<sup>2</sup> (28.7 mg, 18%, based on **33<sub>HH</sub>**) を暗緑色固体として、**37**<sup>4</sup> (75.4 mg, 33%, based on **34**) を淡黄色固体として得た。

**19<sub>HH</sub>**:

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.39 (1H, s, *meso*-H), 7.28 (1H, s, Th-H), 7.20 (1H, s, Th-H), 7.22-7.16 (1H, m, Ar), 6.90-6.85 (2H, m, Ar), 6.77-6.73 (1H, m, Ar), 4.12 (4H, q, *J* = 7, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.84-3.75 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.95 [6H, s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.51 [4H, t, *J* = 7, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>], 1.83-1.71 [24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 1.56-1.27 [24H, m, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>], 0.89 [6H, t, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>].

<sup>13</sup>C NMR; δ = 145.7(8), 145.0(5), 144.6(7), 143.7(5), 143.2(7), 143.0(0), 142.1(8), 140.3(3), 140.1(4), 137.7(5), 133.3(6), 130.8(8), 128.8(1), 126.6(8), 123.5(5), 120.0(8), 115.8(6), 111.3(4), 108.6(3), 107.3(5), 106.0(7), 97.9(4), 96.3(3), 93.8(8), 92.6(3), 85.7(8), 85.6(8), 80.4(5), 78.6(4), 74.5(1), 74.1(4), 73.1(3), 72.5(0), 40.4(0), 32.1(2), 31.6(0), 31.2(7), 30.6(1), 30.3(8), 29.7(1), 28.9(6), 28.8(6), 24.5(2), 23.7(6), 22.6(9), 22.5(7), 22.4(1), 21.7(4), 19.5(4), 19.4(7), 18.1(5), 17.2(8), 14.1(3),

14.0(7).

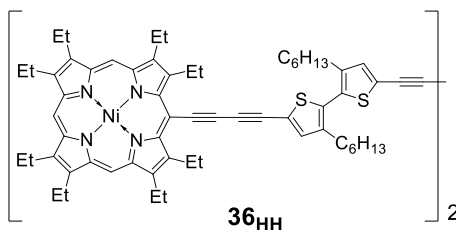
MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  1139 (M<sup>+</sup>) for C<sub>72</sub>H<sub>81</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Ni (MW 1139.25, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu$  = 2921, 2853 (CH), 2183, 2130 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max}$  = 346 ( $\epsilon$  3.48×10<sup>4</sup>), 449 (1.26×10<sup>5</sup>), 572 (1.32×10<sup>4</sup>, sh), 590 (1.43×10<sup>4</sup>).

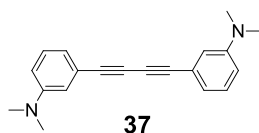
3,3'-dihexyl-5,5'-bis{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-

2,2'-bithiophene **36<sub>HH</sub>**<sup>2</sup>



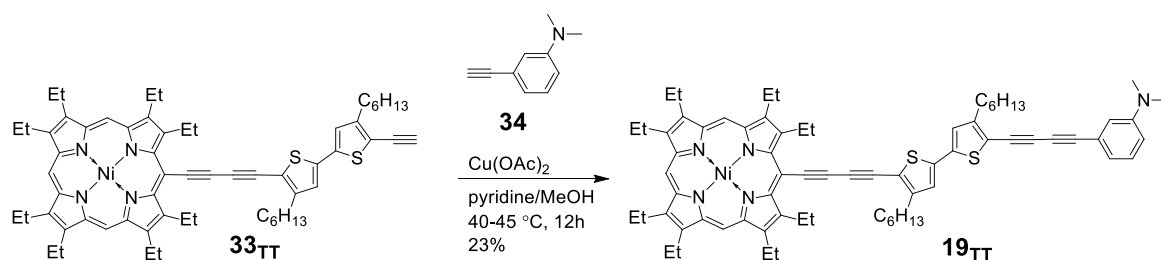
<sup>1</sup>H NMR (THF-*d*<sub>8</sub>);  $\delta$  = 9.48 (4H, s, *meso*-H), 9.46 (2H, s, *meso*-H), 7.44 (2H, s, Th-H), 7.37 (2H, s, Th-H), 4.16 (8H, q,  $J$  = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.87-3.78 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.57-2.51 (8H, m, -CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.84-1.24 [80H, m, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 0.92-0.86 [12H, m, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>].

1,4-bis[3-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiyne **37**<sup>4</sup>



<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  = 7.19 (2H, t,  $J$  = 9, Ar), 6.88 (2H, d,  $J$  = 9, Ar), 6.87 (2H, brs, Ar), 6.73 (2H, d,  $J$  = 9, Ar), 2.97 [12H, s -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

5-{4-[3-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiynyl}-4,4'-dihexyl-5'-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-2,2'-bithiophene **19<sub>TT</sub>**



500 mL三口口にピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) に酢酸銅(II) (1.09 g, 6.00 mmol, 72 equiv.) を入れて溶解させ、40-45 °C に加温した。この溶液に **33<sub>TT</sub>**<sup>2</sup> (83.1 mg, 0.0833 mmol, 1.0 equiv.) と **34**<sup>3</sup> (120 mg, 0.826 mmol, 10 equiv.) のピリジン/メタノール混合溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下した。その後、反応溶液を 40-45 °C で 12 時間攪拌した。反応液に水を入れて二層分離させ、クロロホルムで抽出した (40 mL×3)。有機層を水 (30 mL×3) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35×450 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) で分離し、暗緑色固体として目的とする **19<sub>TT</sub>** (22.9 mg, 23%)、副生成物である **36<sub>TT</sub>**<sup>2</sup> (47.9 mg, 30%, based on **33<sub>TT</sub>**) を暗緑色固体として、**37**<sup>4</sup> (59.6 mg, 25%, based on **34**, p 82 に記載) を淡黄色固体として得た。

**19<sub>TT</sub>**:

<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.39 (1H, s, *meso*-H), 7.26-7.18 (1H, m, Ar), 6.99 (1H, s, Th-H), 6.97 (1H, s, Th-H), 6.91-6.84 (2H, m, Ar), 6.77-6.73 (1H, m, Ar), 4.13 (4H, q,  $J = 8$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.84-3.75 (12H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.95 [6H, s,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.51 [4H, t,  $J = 8$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ], 1.83-1.71 (24H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56-1.27 [24H, m,  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ], 0.89 [6H, t,  $J = 8$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ].

<sup>13</sup>C NMR;  $\delta$  = 151.9(0), 151.7(3), 150.2(2), 145.7(4), 144.9(4), 143.7(0), 142.9(8), 142.1(4), 140.3(0), 140.1(6), 137.7(8), 137.7(3), 129.1(4), 125.3(2), 125.0(8), 122.0(6), 120.5(8), 117.3(2), 116.8(8), 115.7(9), 113.7(7), 97.9(1), 97.7(8), 92.6(8), 91.1(5), 86.0(1), 86.0(0), 85.0(6), 82.4(8), 81.8(1), 81.3(9), 73.8(3), 72.9(4), 40.3(6), 31.6(2), 30.2(2), 30.2(0), 30.0(0), 29.8(0), 29.7(1), 29.0(1), 28.9(0), 22.6(3), 22.6(1), 21.7(7), 19.5(3), 19.5(1), 19.5(0), 18.1(5), 18.2(0), 17.3(0), 17.2(2), 14.1(2),

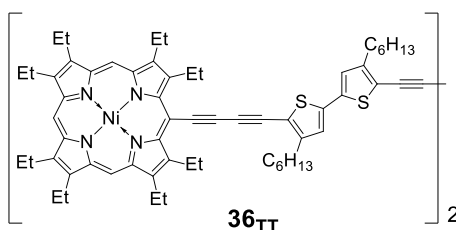
14.1(1).

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  1139 ( $M^+$ ) for  $C_{72}H_{81}N_5S_2Ni$  (MW 1139.25, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2924, 2868$  (CH), 2178, 2128 (C::C).

UV-vis;  $\lambda_{max} = 386$  ( $\epsilon$   $2.85 \times 10^4$ ), 406 ( $4.64 \times 10^4$ , sh), 461 ( $1.02 \times 10^5$ ), 474 ( $1.09 \times 10^5$ ), 570 ( $1.42 \times 10^4$ , sh), 596 ( $2.18 \times 10^4$ ).

4,4'-dihexyl-5,5'-bis{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-2,2'-bithiophene **36<sub>TT</sub>**<sup>2</sup>



<sup>1</sup>H NMR (THF-*d*<sub>8</sub>);  $\delta = 9.51$  (4H, s, *meso*-H), 9.49 (2H, s, *meso*-H), 7.24 (2H, s, Th-H), 7.22 (2H, s, Th-H), 4.18 (8H, q,  $J = 7$ ,  $-\underline{CH}_2CH_3$ ), 3.89-3.81 (24H, m,  $-\underline{CH}_2CH_3$ ), 2.83 (4H, t,  $J = 8$ ,  $-\underline{CH}_2C_5H_{11}$ ), 2.75 (4H, t,  $J = 8$ ,  $-\underline{CH}_2C_5H_{11}$ ), 1.85-1.29 [80H, m,  $-\underline{CH}_2(\underline{CH}_2)_4CH_3$ ,  $-\underline{CH}_2\underline{CH}_3$ ], 0.93-0.90 [12H, m,  $-\underline{CH}_2(\underline{CH}_2)_4\underline{CH}_3$ ].

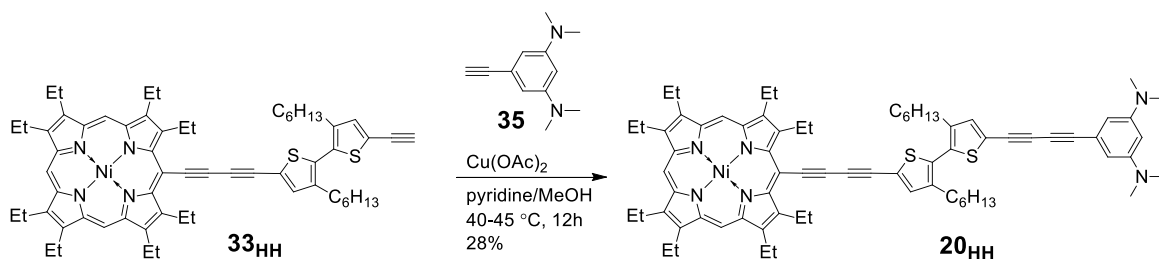
#### <sup>1</sup>H NMR を用いた **19** の酸添加実験

**19** (1.0 mg, 0.88  $\mu$ mol) に対して、TFA 重クロロホルム溶液 (全容量 10 mL, TFA 0.66 mL, 0.88 M) を 1~35 当量分加えた。この溶液の全容量が 0.5 mL (1.8 mM) になるように重クロロホルムを加えて希釈した。この試料溶液を 10 分間振とうした後に <sup>1</sup>H NMR 測定を行った。以上の操作を 1.0 当量 (TFA 重クロロホルム溶液 1.0  $\mu$ L), 2.0 当量 (2.0  $\mu$ L), 3.0 当量 (3.0  $\mu$ L), 4.0 当量 (4.0  $\mu$ L), 5.0 当量 (5.0  $\mu$ L), 6.0 当量 (6.0  $\mu$ L), 7.0 当量 (7.0  $\mu$ L), 8.0 当量 (8.0  $\mu$ L), 9.0 当量 (9.0  $\mu$ L), 10 当量 (10  $\mu$ L), 15 当量 (15  $\mu$ L), 20 当量 (20  $\mu$ L), 25 当量 (25  $\mu$ L), 30 当量 (30  $\mu$ L), 35 当量 (35  $\mu$ L) の各当量について試料溶液を調製して行った。

## UV-vis を用いた **19** の酸添加実験

**19** クロロホルム溶液 (1.4 mg, 1.2  $\mu\text{mol}$ , 0.12 mM) を 10 mL 調製し、この溶液 1.0 mL ( $1.2 \times 10^{-7}$  mol) に対して TFA を  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$  当量分加えた。TFA を添加した溶液について、その全容量が 5 mL ( $2.5 \times 10^{-5}$  M) になるようにクロロホルムで希釈した。この試料溶液を 10 分間振した後に UV-vis 測定を行った。以上の操作を  $1.0 \times 10^3$  当量 (TFA 8.9  $\mu\text{L}$ ),  $1.0 \times 10^4$  当量 (89  $\mu\text{L}$ ),  $2.0 \times 10^4$  当量 (0.18 mL),  $6.0 \times 10^4$  当量 (0.54 mL),  $8.0 \times 10^4$  当量 (0.72 mL),  $1.0 \times 10^5$  当量 (0.89 mL) の各当量について試料溶液を調製して測定を行った。

## 5-{4-[3,5-bis(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiynyl}-3,3'-dihexyl-5'-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-2,2'-bithiophene **20<sub>HH</sub>**



500 mL 三ツ口にピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) に酢酸銅(II) (1.06 g, 5.88 mmol, 72 equiv.) を入れて溶解させ、40-45 °C に加温した。この溶液に **33<sub>HH</sub>**<sup>2</sup> (81.4 mg, 0.0817 mmol, 1.0 equiv.) と **35** (154 mg, 0.817 mmol, 10 equiv.) のピリジン/メタノール混合溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下した。その後、反応溶液を 40-45 °C で 12 時間攪拌した。反応液に水を入れて二層分離させ、クロロホルムで抽出した (40 mL $\times$ 3)。有機層を水 (30 mL $\times$ 3) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル,  $\phi 35 \times 450$  mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) で分離し、暗緑色固体として目的とする **20<sub>HH</sub>** (27.1 mg, 28%)、副生成物である **36<sub>HH</sub>**<sup>2</sup> (47.2 mg, 29%, based on **33<sub>HH</sub>**, p 82 に記載) を暗緑色固体として、**38** (113 mg, 37%, based on **35**) を褐色固体として得た。

### **20<sub>HH</sub>**:

<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.39 (1H, s, *meso*-H), 7.28 (1H, s, Th-H), 7.19 (1H, s, Th-H),

6.35 (2H, d,  $J = 2$ , Ar), 6.09 (1H, t,  $J = 2$ , Ar), 4.13 (4H, q,  $J = 8$ ,  $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$ ), 3.84-3.75 (12H, m,  $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$ ), 2.94 [12H, s,  $-\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ], 2.51 (4H, t,  $J = 8$ ,  $-\underline{\text{CH}}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 1.83-1.71 (24H, m,  $-\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_3$ ), 1.56-1.27 [24H, m,  $-\text{CH}_2(\underline{\text{CH}}_2)_4\underline{\text{CH}}_3$ ], 0.89 [6H, t,  $J = 8$ ,  $-\text{CH}_2(\underline{\text{CH}}_2)_4\underline{\text{CH}}_3$ ].

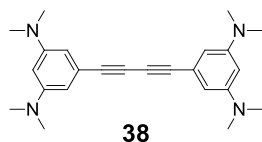
$^{13}\text{C}$  NMR;  $\delta = 145.7(8)$ ,  $145.0(6)$ ,  $144.4(7)$ ,  $143.7(5)$ ,  $142.9(9)$ ,  $142.1(8)$ ,  $140.3(3)$ ,  $140.1(4)$ ,  $137.7(5)$ ,  $137.1(9)$ ,  $133.3(6)$ ,  $130.8(8)$ ,  $128.8(1)$ ,  $126.6(8)$ ,  $123.5(5)$ ,  $120.0(8)$ ,  $115.7(9)$ ,  $111.3(4)$ ,  $106.0(7)$ ,  $97.9(3)$ ,  $97.0(2)$ ,  $94.0(4)$ ,  $93.0(3)$ ,  $86.9(3)$ ,  $86.4(8)$ ,  $79.3(6)$ ,  $78.7(8)$ ,  $74.4(5)$ ,  $74.1(4)$ ,  $73.8(3)$ ,  $72.5(0)$ ,  $40.6(5)$ ,  $31.9(3)$ ,  $31.6(0)$ ,  $31.2(7)$ ,  $30.5(5)$ ,  $30.3(8)$ ,  $29.7(1)$ ,  $28.9(4)$ ,  $28.8(6)$ ,  $24.5(2)$ ,  $23.7(6)$ ,  $22.6(9)$ ,  $22.5(8)$ ,  $22.4(1)$ ,  $21.7(5)$ ,  $19.5(4)$ ,  $19.4(7)$ ,  $18.1(4)$ ,  $17.2(9)$ ,  $14.1(2)$ ,  $14.0(1)$ .

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  1182 ( $\text{M}^+$ ) for  $\text{C}_{74}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ni}$  (MW 1182.32, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2922$ ,  $2854$  (CH),  $2128$ ,  $2132$  (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\text{max}} = 352$  ( $\epsilon$   $2.65 \times 10^4$ ),  $378$  ( $2.57 \times 10^4$ ),  $449$  ( $9.00 \times 10^4$ ),  $568$  ( $1.46 \times 10^4$ , sh),  $593$  ( $1.05 \times 10^4$ ).

#### 1,4-bis[3,5-bis(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiyne **38**



$^1\text{H}$  NMR;  $\delta = 6.34$  (4H, d,  $J = 2$ , BisDMAB-H),  $6.07$  (2H, t,  $J = 2$ , BisDMAB-H),  $2.93$  [24H, s,  $-\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ].

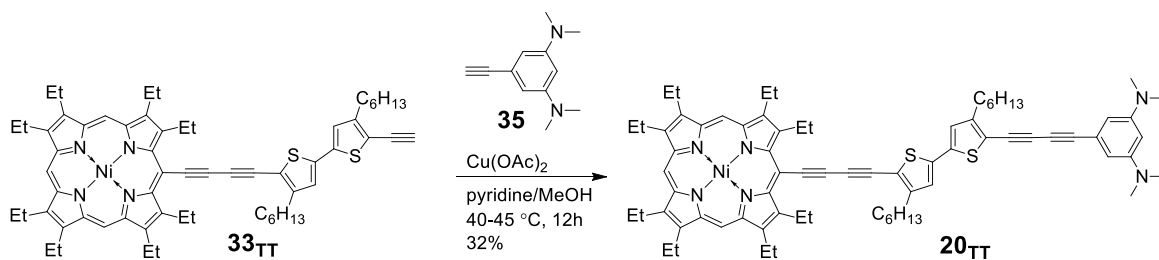
$^{13}\text{C}$  NMR;  $\delta = 151.3(4)$ ,  $112.4(3)$ ,  $106.1(7)$ ,  $98.5(6)$ ,  $82.8(0)$ ,  $72.0(3)$ ,  $40.6(6)$ .

MS (EI);  $m/z$  374 ( $\text{M}^+$ ) for  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4$  (MW 374.52, based on H=1.008).

IR (KBr);  $\nu = 2139$  (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\text{max}} = 295$  ( $\epsilon$   $1.72 \times 10^4$ , sh),  $322$  ( $1.75 \times 10^4$ ),  $343$  ( $1.72 \times 10^4$ ),  $376$  ( $7.74 \times 10^3$ , sh).

5-{4-[3,5-bis(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiynyl}-1,3-butadiynyl}-4,4'-dihexyl-5'-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-2,2'-bithiophene **20<sub>TT</sub>**



500 mL三口口にピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) に酢酸銅(II) (1.06 g, 5.88 mmol, 69 equiv.) を入れて溶解させ、40-45 °C に加温した。この溶液に **33<sub>TT</sub>**<sup>2</sup> (84.6 mg, 0.0849 mmol, 1.0 equiv.) と **35** (158 mg, 0.840 mmol, 9.9 equiv.) のピリジン/メタノール混合溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下した。その後、反応溶液を 40-45 °C で 12 時間攪拌した。反応液に水を入れて二層分離させ、クロロホルムで抽出した (40 mL×3)。有機層を水 (30 mL×3) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35×460 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) で分離し、暗緑色固体として目的とする **20<sub>TT</sub>** (32.2 mg, 32%)、副生成物である **36<sub>TT</sub>**<sup>2</sup> (52.4 mg, 31%, based on **33<sub>TT</sub>**, p 84 に記載) を暗緑色固体として、**38** (78.6 mg, 25%, based on **35**, p 86 に記載) を黄褐色固体として得た。

**20<sub>TT</sub>**:

<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.39 (1H, s, *meso*-H), 6.99 (1H, s, Th-H), 6.97 (1H, s, Th-H), 6.35 (2H, d,  $J$  = 2, Ar), 6.09 (1H, t,  $J$  = 2, Ar), 4.12 (4H, q,  $J$  = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.84-3.75 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.95 [6H, s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.77 [4H, t,  $J$  = 8, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>], 2.72 [2H, t,  $J$  = 8, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>], 1.82-1.71 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.57-1.25 [24H, m, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>], 0.91-0.86 [6H, m, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>].

<sup>13</sup>C NMR;  $\delta$  = 151.6(9), 151.3(4), 145.6(9), 144.8(8), 143.6(6), 142.9(2), 142.1(1), 140.2(7), 140.1(3), 137.7(3), 137.6(9), 125.2(1), 125.0(1), 122.0(9), 117.1(8), 116.9(8), 105.9(2), 98.6(7), 98.2(0), 97.8(7), 97.7(4), 92.6(6), 91.1(5), 87.1(3), 85.0(2), 82.7(8), 82.0(0), 81.4(2), 73.1(8), 71.8(9), 67.7(7), 40.6(2), 31.5(9), 30.3(5), 30.1(2), 29.9(3), 29.7(4), 29.6(9), 28.9(1), 23.7(3), 22.9(7), 22.6(1),



22.5(9), 21.7(6), 19.5(1), 19.4(8), 19.4(3), 18.1(5), 18.1(3), 17.2(2), 14.1(2), 14.0(9).

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  1182 (M<sup>+</sup>) for C<sub>74</sub>H<sub>86</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Ni (MW 1182.32, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu$  = 2925, 2853 (CH), 2178, 2129 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max}$  = 368 ( $\epsilon$  1.95 $\times$ 10<sup>4</sup>), 406 (3.14 $\times$ 10<sup>4</sup>, sh), 451 (6.10 $\times$ 10<sup>4</sup>), 476 (6.60 $\times$ 10<sup>4</sup>), 570 (1.61 $\times$ 10<sup>4</sup>, sh), 595 (1.50 $\times$ 10<sup>4</sup>).

### <sup>1</sup>H NMR を用いた **20** の酸添加実験

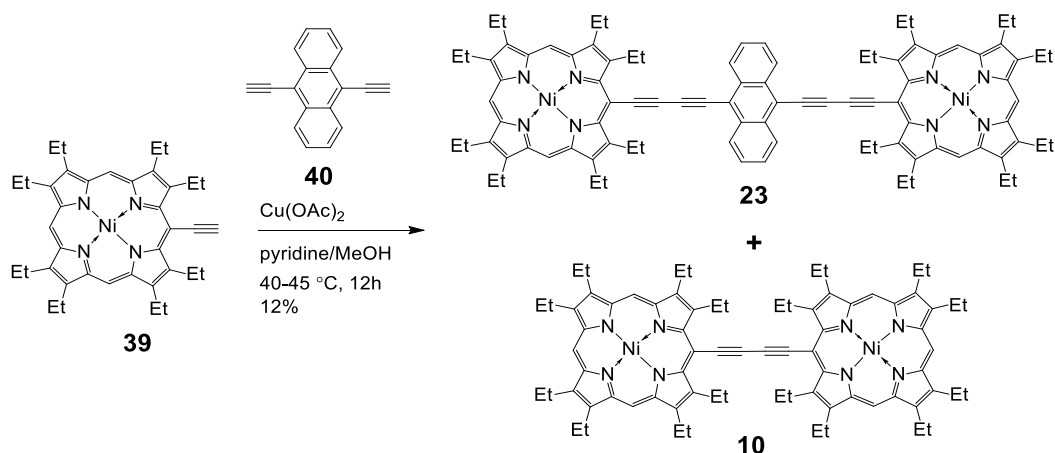
**20** (1.0 mg, 0.85  $\mu$ mol) に対して、TFA 重クロロホルム溶液 (全容量 10 mL, TFA 0.63 mL, 0.85 M) を 1~60 当量分加えた。この溶液の全容量が 0.5 mL (1.7 mM) になるように重クロロホルムを加えて希釈し、10 分間振とうした後に <sup>1</sup>H NMR 測定を行った。以上の操作を 1.0 当量 (TFA 重クロロホルム溶液 1.0  $\mu$ L), 2.0 当量 (2.0  $\mu$ L), 3.0 当量 (3.0  $\mu$ L), 4.0 当量 (4.0  $\mu$ L), 5.0 当量 (5.0  $\mu$ L), 6.0 当量 (6.0  $\mu$ L), 7.0 当量 (7.0  $\mu$ L), 8.0 当量 (8.0  $\mu$ L), 9.0 当量 (9.0  $\mu$ L), 10 当量 (10  $\mu$ L), 20 当量 (20  $\mu$ L), 30 当量 (30  $\mu$ L), 40 当量 (40  $\mu$ L), 50 当量 (50  $\mu$ L), 60 当量 (60  $\mu$ L) の各当量について試料溶液を調製して測定を行った。

### UV-vis を用いた **20** の酸添加実験

**20** クロロホルム溶液 (1.5 mg, 1.2  $\mu$ mol, 0.12 mM) を 10 mL 調製し、この溶液 1.0 mL (1.2 $\times$ 10<sup>-7</sup> mol) に対して TFA を 1.0 $\times$ 10<sup>3</sup>~1.0 $\times$ 10<sup>5</sup> 当量分加えた。TFA を加えた溶液について、その全容量が 5 mL になるようにクロロホルムで希釈した。この試料溶液を 10 分間振した後に UV-vis 測定を行った。この操作について、1.0 $\times$ 10<sup>3</sup> 当量 (TFA 8.9  $\mu$ L), 1.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (89  $\mu$ L), 2.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.18 mL), 6.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.54 mL), 8.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.72 mL), 1.0 $\times$ 10<sup>5</sup> 当量 (0.89 mL) の各当量の試料溶液を調製して測定を行った。

## 第二章に関する実験項

### 9,10-bis{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}anthracene **23**



1L 四ツロフラスコに、酢酸銅(II) (2.78 g, 15.2 mmol, 30 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (100 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、9,10-diethynylanthracene **40**<sup>5</sup> (114 mg, 0.506 mmol, 1.0 equiv.)、OEP(Ni)エチニル体 **39**<sup>6</sup> (622 mg, 1.01 mmol, 2.0 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (200 mL, 5:1 v/v) を1.5時間かけて滴下した。滴下後、40-45 °C で12時間攪拌した。反応完結後、反応液に水を注ぎ入れ、クロロホルムで抽出し (60 mL×3)、有機層を水で洗浄した (40 mL×3)。無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ40 mm×220 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) によって分離精製したところ、黒緑色固体として目的とする **23** (88.1 mg, 12%) と **10**<sup>6</sup> (298 mg, 24%, based on **39**) を得た。

#### **23:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.45 (4H, s, *meso*-H), 9.40 (2H, s, *meso*-H), 8.76-8.72 (4H, m, Anth-H), 7.77-7.73 (4H, m, Anth-H), 4.30-4.26 (8H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.89-3.75 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.98-1.93 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78-1.75 (36H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

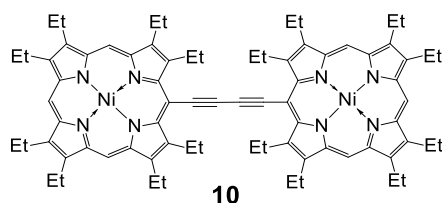
<sup>13</sup>C NMR; δ = 145.9(3), 144.9(6), 143.8(1), 143.0(3), 142.3(2), 140.4(0), 140.2(0), 137.8(2), 133.0(8), 127.5(2), 118.3(2), 98.0(7), 92.9(9), 88.7(4), 88.2(9), 86.5(4), 86.2(8), 29.7(1), 21.9(0), 19.5(5), 19.4(9), 18.1(9), 18.1(7), 18.1(6), 17.4(0). 2 ピークは他のピークと重なっていて観測されなかった。

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  1452 (M<sup>+</sup>) for C<sub>94</sub>H<sub>94</sub>N<sub>8</sub>Ni<sub>2</sub> (MW 1453.19, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2962, 2925, 2867$  (CH), 2116 (C:::C, br).

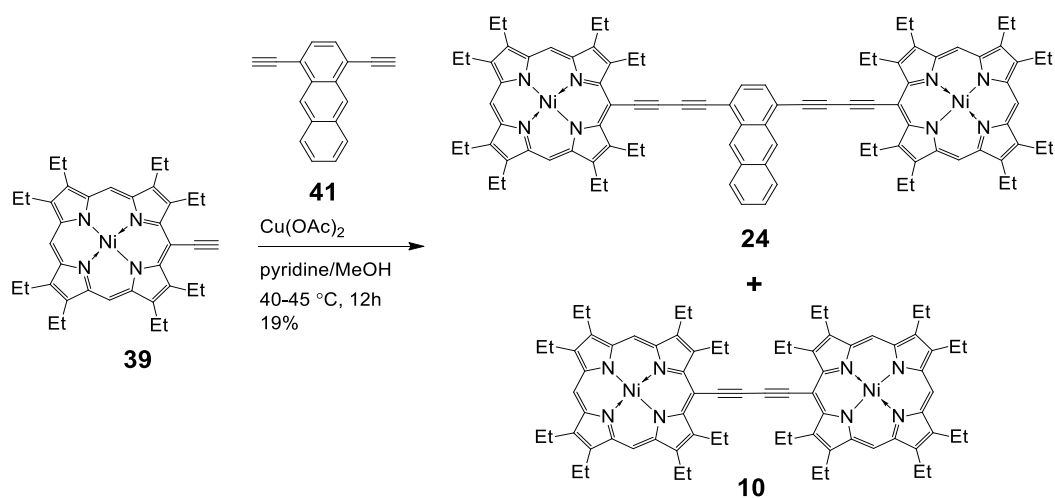
UV-vis;  $\lambda_{\max} = 422$  ( $\epsilon$  1.12 $\times$ 10<sup>5</sup>), 520 (1.00 $\times$ 10<sup>5</sup>), 626 (7.49 $\times$ 10<sup>4</sup>).

1,4-bis[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonicel(II)-5-yl]-1,3-butadiyne **10**<sup>6</sup>



<sup>1</sup>H NMR;  $\delta = 9.43$  (4H, s, *meso*-H), 9.39 (2H, s, *meso*-H), 4.24 (8H, q,  $J = 7$ , -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86-3.75 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (12H, t,  $J = 7$ , -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78-1.71 (36H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

1,4-bis{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonicel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}anthracene **24**



1L 四ツロフラスコに、酢酸銅(II) (2.94 g, 16.1 mmol, 30 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (100 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、1,4-diethynylantracene **41**<sup>7</sup> (121 mg, 0.535 mmol, 1.0 equiv.)、OEP(Ni)エチニル体 **39**<sup>6</sup> (648 mg, 1.05 mmol, 2.0 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (200 mL, 5:1 v/v) を1.5時間かけて滴下した。滴下後、40-45 °C で12時間攪拌した。反応完結後、反応液に水を注ぎ入れ、クロロホルムで抽出し (50 mL $\times$ 3)、有機層を水で洗浄した後 (50 mL $\times$ 3)、無水硫酸ナトリウムで乾燥

させた。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、φ40 mm×240 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1）によって分離精製したところ、黒緑色固体として目的とする **24** (148 mg, 19%)、濃緑色固体として **10**<sup>6</sup> (336 mg, 26%, based on **39**, p 90 に記載) を得た。

**24:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.45 (4H, s, *meso*-H), 9.41 (2H, s, *meso*-H), 9.09 (2H, s, Anth-H), 8.18-8.15 (2H, m, Anth-H), 7.88 (2H, s, Anth-H), 7.62-7.59 (2H, m, Anth-H), 4.26 (8H, q, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.89-3.76 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.96 (12H, t, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.79-1.74 (36H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

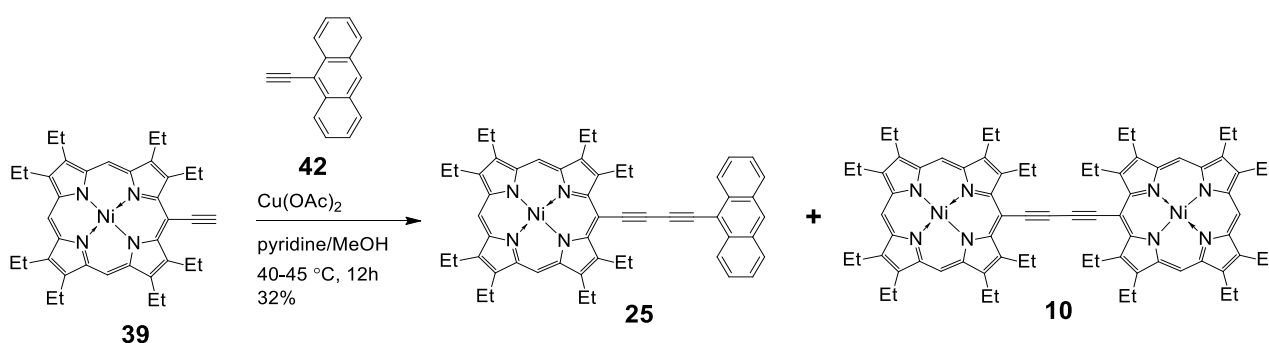
<sup>13</sup>C NMR; δ = 145.9(2), 144.9(7), 143.8(0), 143.0(3), 142.3(3), 140.4(0), 140.1(9), 137.8(0), 132.5(6), 130.8(4), 130.5(0), 126.6(4), 98.0(3), 87.3(1), 84.7(6), 84.7(1), 82.4(8), 33.7(1), 31.9(2), 30.1(6), 29.7(0), 29.3(6), 26.7(1), 23.1(7), 21.8(6), 19.5(5), 19.4(8), 18.1(8), 18.1(5), 17.4(0),.

MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* 1452 (M<sup>+</sup>) for C<sub>94</sub>H<sub>94</sub>N<sub>8</sub>Ni<sub>2</sub> (MW 1453.19, based on Ni=58.69).

IR (KBr); ν = 2960, 2925, 2867 (CH), 2174, 2124 (C:::C).

UV-vis; λ<sub>max</sub> = 419 (ε 1.21×10<sup>5</sup>), 501 (1.31×10<sup>5</sup>), 609 (6.25×10<sup>4</sup>).

9-[4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl]anthracene **25**



1L 四ツロフラスコに、酢酸銅(II) (2.78 g, 15.2 mmol, 30 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (80 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、9-ethynylantracene **42**<sup>8</sup> (142 mg, 0.702 mmol, 1.0 equiv.)、OEP(Ni)エチニル体 **39**<sup>6</sup> (518 mg, 0.842 mmol, 1.2 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (160 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下

した。滴下後、40-45 °C で 12 時間攪拌した。反応完結後、反応液に水を注ぎ入れ、クロロホルムで抽出し (60 mL×3)、有機層を水で洗浄した後 (50 mL×3)、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ40 mm×430 mm, ヘキサン/クロロホルム = 8:1) によって分離したところ、濃緑色固体として **25** (183 mg, 32%) と **10<sup>6</sup>** (300 mg, 29%, based on **39**, p 90 に記載) を得た。

**25:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.45 (2H, s, *meso*-H), 9.41 (1H, s, *meso*-H), 8.67 (2H, dd, *J* = 7 and 1, Anth-H), 8.46 (1H, s, Anth-H), 8.04 (2H, d, *J* = 7, Anth-H), 7.69-7.63 (2H, m, Anth-H), 7.57-7.52 (2H, m, Anth-H), 4.27 (4H, q, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.89-3.76 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.94 (6H, t, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78-1.74 (18H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

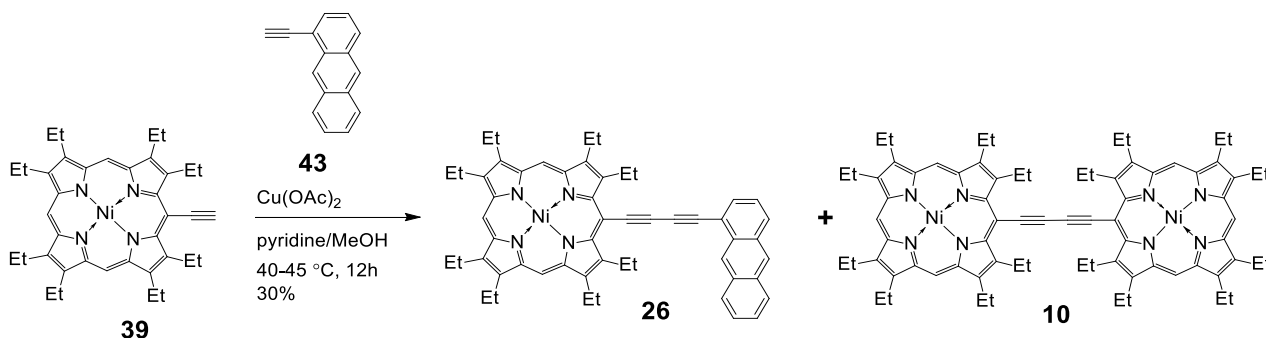
<sup>13</sup>C NMR; δ = 145.8(2), 145.0(3), 143.7(4), 143.0(1), 142.2(8), 140.3(3), 140.1(9), 137.7(9), 133.7(1), 131.1(9), 128.9(1), 128.6(8), 127.2(1), 126.6(5), 125.9(1), 116.3(2), 97.9(3), 97.7(8), 92.8(8), 91.4(1), 85.8(7), 85.8(3), 84.7(3), 29.7(1), 22.7(0), 21.9(1), 19.5(6), 19.4(9), 18.1(9), 18.1(7), 17.3(7).

MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* 814 (M<sup>+</sup>) for C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>Ni (MW 815.71, based on Ni=58.69).

IR (KBr); ν = 2960, 2925, 2853 (CH), 2183, 2129 (C:::C).

UV-vis; λ<sub>max</sub> = 445 (ε 6.52×10<sup>4</sup>), 473 (8.31×10<sup>4</sup>), 596 (1.52×10<sup>4</sup>).

1-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}anthracene **26**



1L 四ツロフラスコに、酢酸銅(II) (2.78 g, 15.2 mmol, 30 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (80 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、1-ethynylanthracene **43**<sup>10</sup> (126 mg, 0.623 mmol, 1.0 equiv.)、OEP(Ni)エチニル体 **39**<sup>6</sup> (498 mg, 0.810 mmol, 1.3 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (160 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下した。滴下後、40-45 °C で 12 時間攪拌した。反応完結後、反応液に水を注ぎ入れ、クロロホルムで抽出し (60 mL×3)、有機層を水で洗浄した後 (60 mL×3)、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ40 mm×460 mm, ヘキサン/クロロホルム = 8:1) によって分離したところ、濃緑色固体として **26** (152 mg, 30%) と **10**<sup>6</sup> (239 mg, 24%, based on **39**, p 90 に記載) を得た。

**26:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.45 (2H, s, *meso*-H), 9.41 (1H, s, *meso*-H), 9.03 (1H, s, Anth-H), 8.46 (1H, s, Anth-H), 8.14 (1H, d, *J* = 9, Anth-H), 8.03 (2H, d, *J* = 8, Anth-H), 7.89 (1H, dd, *J* = 7 and 1, Anth-H), 7.58-7.49 (2H, m, Anth-H), 7.45 (1H, dd, *J* = 9 and 7, Anth-H), 4.26 (16H, q, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88-3.76 (16H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.94 (24H, t, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76-1.73 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR; δ = 145.8(1), 145.0(1), 143.7(3), 143.0(0), 142.2(9), 140.3(1), 140.1(7), 137.7(7), 132.3(1), 132.0(4), 131.5(3), 131.2(4), 131.1(1), 130.0(0), 128.6(4), 128.0(4), 127.1(6), 126.0(7), 126.0(0), 125.0(9), 124.6(3), 120.1(5), 97.8(9), 97.7(7), 92.8(6), 91.2(4), 87.8(6), 83.1(0), 80.1(3), 31.9(2), 29.7(0), 29.3(6), 21.8(7), 19.5(4), 19.5(3), 19.4(8), 18.1(6), 18.1(5), 17.3(7).

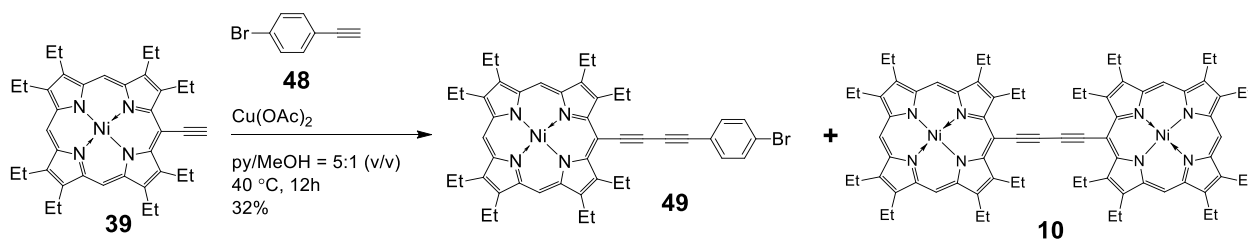
MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* 814 (M<sup>+</sup>) for C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>Ni (MW 815.71, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2960, 2925, 2867$  (CH), 2188, 2130 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max} = 441$  ( $\epsilon 7.93 \times 10^4$ ), 459 ( $8.89 \times 10^4$ ), 592 ( $1.12 \times 10^4$ ).

### 第三章に関する実験項

#### 1-bromo-4-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}benzene **49**



500 mL 三ツロフラスコに、酢酸銅(II) (5.34 g, 29.4 mmol, 30 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (120 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、1-bromo-4-ethynylbenzene **48**<sup>10</sup> (619 mg, 3.42 mmol, 3.5 equiv.)、**39**<sup>6</sup> (600 mg, 0.976 mmol, 1.0 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (240 mL, 5:1 v/v) を2時間かけて滴下し40-45 °C で12時間攪拌した。TLC で反応の完結を確認し、反応液に水を加え、クロロホルムで抽出し (80 mL×4)、有機層を水洗した。無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥させ、溶媒を留去し、暗緑色固体を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35 mm×300 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) によって分離精製することで、暗濃緑色固体として **49** (248 mg, 32%) と副生成物である **10**<sup>6</sup> (228 mg, 19%, based on **39**, p 90 に記載) を得た。

#### **49:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.40 (1H, s, *meso*-H), 7.52 (2H, d, *J* = 8, Phen-H), 7.47 (2H, d, *J* = 8, Phen-H), 4.13 (4H, q, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.85-3.75 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.83-1.70 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR; δ = 145.7(9), 145.0(0), 143.7(7), 143.0(1), 142.2(1), 140.3(4), 140.1(6), 137.7(5), 133.7(0), 131.7(7), 123.4(3), 121.4(1), 97.9(0), 97.8(4), 92.2(9), 90.8(0), 87.3(1), 82.1(4), 76.0(0), 31.9(4), 29.7(2), 29.6(7), 22.7(0), 21.7(7), 19.5(0), 18.1(4), 17.2(7).

MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* 793 (M<sup>+</sup>) for C<sub>46</sub>H<sub>47</sub>N<sub>4</sub>BrNi (MW 794.47, based on Ni=58.69).

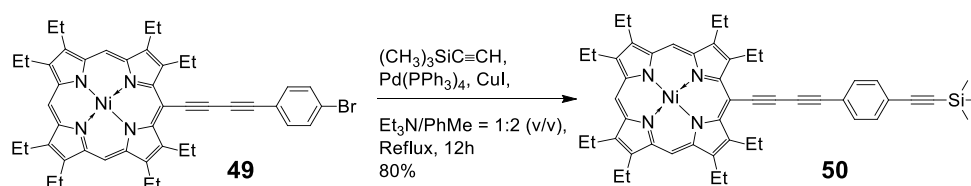
IR (KBr); ν = 2961, 2926, 2866 (CH), 2199, 2137 (C:::C).

UV-vis; λ<sub>max</sub> = 437 (ε 1.10×10<sup>5</sup>), 565 (1.31×10<sup>4</sup>), 603 (1.37×10<sup>4</sup>).



1-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-4-

(trimethylsilylethynyl)benzene 50



窒素雰囲気下、100 mL 三ツロフラスコに乾燥トルエン/トリエチルアミン混合溶媒 (30 mL, 1:1 v/v) を入れ、窒素ガスを吹き込み 30 分間脱気した。その溶媒に **49** (150 mg, 0.189 mmol, 1.0 equiv.)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (43.6 mg, 0.0377 mmol, 0.2 equiv.)、ヨウ化銅 (3.6 mg, 0.0189 mmol, 0.1 equiv.) を加え、10 分間攪拌した。そこにトリメチルシリルアセチレン (0.11 mL, 0.772 mmol, 4.0 equiv.) を用いて添加し、12 時間還流攪拌した。反応完結を TLC で確認し、反応液から溶媒を留去し、暗緑色固体を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル,  $\phi$  35×240 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) で分離精製することで、暗緑色固体として **50** (123 mg, 80%) を得た。

**50:**

$^1\text{H NMR}$ ;  $\delta$  = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.40 (1H, s, *meso*-H), 7.53 (2H, d,  $J$  = 8, Phen-H), 7.46 (2H, d,  $J$  = 8, Phen-H), 4.13 (4H, q,  $J$  = 8,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.85-3.75 (12H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.83-1.70 (24H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.27 [9H, s,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

$^{13}\text{C NMR}$ ;  $\delta$  = 146.2(9), 145.5(3), 144.2(7), 143.5(1), 142.6(9), 140.8(4), 140.6(4), 138.2(4), 134.2(1), 132.6(3), 124.1(9), 122.9(1), 98.3(3), 97.7(3), 92.7(9), 91.2(9), 88.4(9), 87.8(1), 83.0(3), 82.6(2), 76.4(9), 30.2(1), 22.2(6), 20.0(5), 20.0(0), 19.9(7), 18.6(5), 17.7(8), 0.51. 1 ピークは他のピークと重なって観測できなかった。

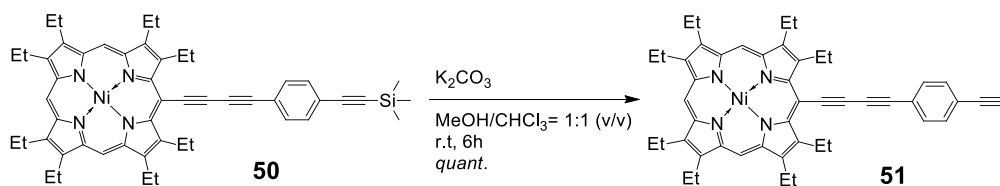
MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  811 ( $\text{M}^+$ ) for  $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{NiSi}$  (MW 811.78, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu$  = 2962, 2927, 2869 (CH), 2193, 2136 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\text{max}}$  = 441 ( $\epsilon$   $1.12 \times 10^5$ ), 568 ( $9.12 \times 10^3$ ), 608 ( $9.40 \times 10^3$ ).

1-ethynyl-4-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}benzene

**51**



窒素雰囲気下、100 mL ナスフラスコにクロロホルム/メタノール混合溶媒 (30 mL, 1:1 v/v) を入れ、窒素ガスを吹き込み 30 分間脱気した。その溶媒に **50** (151 mg, 0.186 mmol, 1.0 equiv.)、炭酸カリウム (13.0 mg, 0.0930 mmol, 0.5 equiv.) を加え、室温で 6 時間攪拌した。反応完結を TLC で確認し、反応液から溶媒を留去した。固体をクロロホルム (50 mL) に溶解させて水洗し (20 mL×3)、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去することで、暗緑色固体として **51** (137 mg, 定量的) を得た。

**51:**

$^1H$  NMR;  $\delta$  = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.40 (1H, s, *meso*-H), 7.55 (2H, d,  $J$  = 9, Phen-H), 7.47 (2H, d,  $J$  = 9, Phen-H), 4.13 (4H, q,  $J$  = 7,  $-CH_2CH_3$ ), 3.84-3.74 (12H, m,  $-CH_2CH_3$ ), 3.18 (1H, s,  $-C::CH$ ), 1.84-1.72 (24H, m,  $-CH_2CH_3$ ).

$^{13}C$  NMR;  $\delta$  = 145.8(0), 145.0(6), 143.7(6), 143.0(0), 142.3(1), 140.4(0), 140.2(1), 137.8(3), 132.2(1), 132.1(6), 122.9(7), 122.7(3), 97.9(3), 97.8(7), 92.3(8), 90.9(1), 87.8(1), 83.1(9), 82.6(5), 79.4(8), 76.7(9), 32.0(2), 29.7(9), 21.8(2), 20.6(8), 19.5(8), 19.5(0), 18.1(5), 17.2(8).

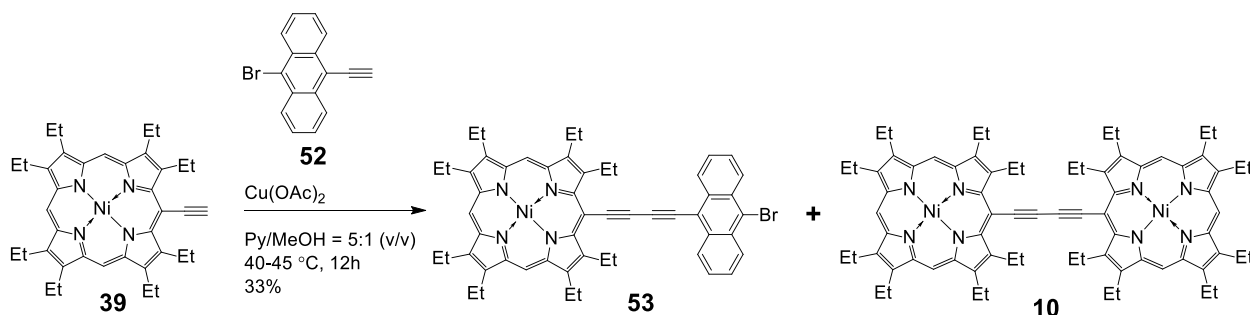
MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  739 ( $M^+$ ) for  $C_{48}H_{48}N_4Ni$  (MW 739.59, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu$  = 3293 ( $C::CH$ ), 2961, 2925, 2854 (CH), 2193, 2136 ( $C::C$ ).

UV-vis;  $\lambda_{max}$  = 443 ( $\epsilon$   $9.97 \times 10^4$ ), 567 ( $7.93 \times 10^3$ ), 608 ( $8.30 \times 10^3$ ).

9-bromo-10-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-

anthracene 53



500 mL 三ツロフラスコに、酢酸銅(II) (5.32 g, 29.4 mmol, 30 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (120 mL, 5:1 v/v) を入れ、40 °C に加温した。この加温した溶液に対して、**52**<sup>11</sup> (964 mg, 3.44 mmol, 3.5 equiv.)、**39**<sup>6</sup> (600 mg, 0.976 mmol, 1.0 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (240 mL, 5:1 v/v) を2時間かけて滴下し40 °C で12時間攪拌した。TLCで反応の完結を確認し、反応液に水を加え、クロロホルムで抽出し (80 mL×4)、有機層を水洗した。無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥させ、溶媒を留去し暗緑色固体を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35 mm×270 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) によって分離精製し、暗濃緑色固体として **53** (288 mg, 33%) と **10**<sup>6</sup> (264 mg, 22%, based on **39**, p 90 に記載) を得た。

**53:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.44 (2H, s, *meso*-H), 9.40 (1H, s, *meso*-H), 8.71-8.68 (2H, m, Ar), 8.58-8.55 (2H, m, Ar), 7.70-7.61 (4H, m, Ar), 4.26 (4H, q, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.81-3.75 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.94 (6H, t, *J* = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78-1.73 (18H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

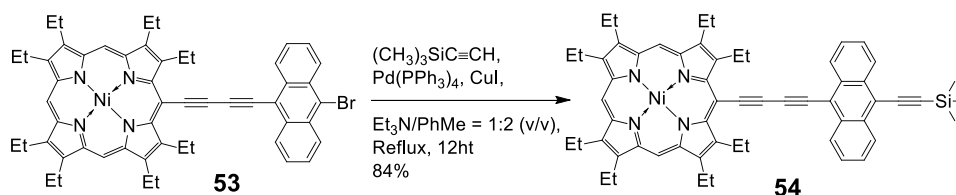
<sup>13</sup>C NMR; δ = 145.8(6), 144.8(9), 143.7(5), 142.9(9), 142.2(6), 140.3(6), 140.1(8), 140.0(6), 137.7(9), 133.9(0), 130.2(6), 128.3(9), 127.5(5), 127.0(4), 125.2(3), 117.2(5), 97.9(8), 97.8(7), 92.7(3), 91.0(7), 86.9(4), 85.4(9), 85.4(6), 31.9(3), 29.7(1), 29.3(7), 21.8(9), 19.5(3), 19.4(7), 18.1(6), 17.4(8).

MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* 895 (M<sup>+</sup>) for C<sub>54</sub>H<sub>51</sub>N<sub>4</sub>BrNi (MW 894.58, based on Ni=58.69).

IR (KBr); ν = 2961, 2927, 2868 (CH), 2180, 2128 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max}$  = 414 ( $\epsilon$   $6.63 \times 10^4$ ), 448 ( $7.83 \times 10^4$ ), 482 ( $9.98 \times 10^4$ ), 565 ( $1.49 \times 10^4$ , sh), 598 ( $2.24 \times 10^4$ ).

9-[4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl]-10-(trimethylsilylethynyl)anthracene **54**



窒素雰囲気下、100 mL 三ツロフラスコに乾燥トルエン/トリエチルアミン混合溶媒 (30 mL, 2:1 v/v) を入れ、窒素ガスを吹き込み 30 分間脱気した。その溶媒に **53** (150 mg, 0.168 mmol, 1.0 equiv.)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (39.1 mg, 0.0336 mmol, 0.2 equiv.)、ヨウ化銅 (3.5 mg, 0.0168 mmol, 0.1 equiv.) を加え、10 分間攪拌した。そこにトリメチルシリルアセチレン (0.1 mL, 0.672 mmol, 4.0 equiv.) を添加し、12 時間還流攪拌した。反応完結を TLC で確認し、反応液から溶媒を留去し粗生成物を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル,  $\phi 35 \times 210$  mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) にて分離精製することで、暗緑色固体として **54** (128 mg, 84%) を得た。

**54:**

$^1\text{H}$  NMR;  $\delta$  = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.38 (1H, s, *meso*-H), 8.69-8.59 (4H, m, Ar), 7.69-7.58 (4H, m, Ar), 4.25 (4H, q,  $J = 8$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.86-3.73 (12H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.94 (6H, t,  $J = 8$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.77-1.72 (18H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.45 [9H, s,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

$^{13}\text{C}$  NMR;  $\delta$  = 145.6(9), 144.7(8), 143.5(8), 142.8(3), 142.0(9), 140.1(7), 139.9(9), 137.6(0), 133.6(1), 133.4(8), 132.8(1), 132.1(4), 128.5(1), 128.3(2), 128.2(7), 127.2(8), 127.1(2), 101.3(1), 97.8(1), 92.6(9), 90.9(3), 87.3(3), 85.8(1), 85.6(9), 21.6(9), 19.3(5), 19.2(8), 17.9(7), 17.9(5), 17.1(8), 0.05.

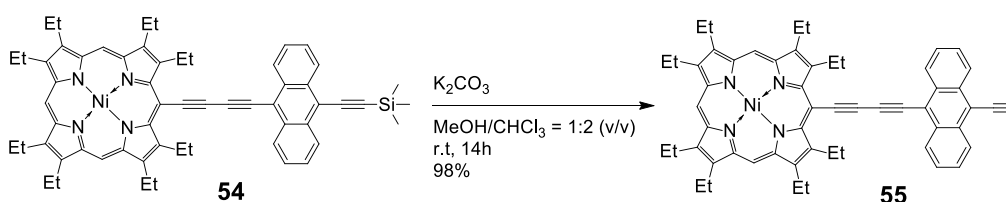
3 ピークは他のピークまたは溶媒ピークと重なって観測できなかった。

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  912 ( $\text{M}^+$ ) for  $\text{C}_{59}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{SiNi}$  (MW 911.92, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2962, 2928, 2869$  (CH),  $2176, 2134$  (C::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max} = 419$  ( $\epsilon 7.74 \times 10^4$ ),  $440$  ( $6.11 \times 10^4$ , sh),  $465$  ( $6.63 \times 10^4$ ),  $491$  ( $1.00 \times 10^5$ ),  $563$  ( $1.62 \times 10^4$ ),  $601$  ( $2.94 \times 10^4$ ).

9-ethynyl-10-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonicel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-anthracene **55**



窒素雰囲気下、100 mL ナスフラスコにクロロホルム/メタノール混合溶媒 (30 mL, 2:1 v/v) を入れ、アルゴンガスを吹き込み、吹き込み 30 分間脱気した。その溶媒に **54** (125 mg, 0.137 mmol, 1.0 equiv.) と炭酸カリウム (37.5 mg, 0.206 mmol, 1.5 equiv.) を加えて、室温で 14 時間攪拌した。反応液から溶媒を留去し乾固させた後、クロロホルム (100 mL) を加え、これを水洗した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去させることで **55** (113 mg, 98%) を得た。

**55:**

$^1\text{H NMR}$ ;  $\delta = 9.44$  (2H, s, *meso*-H),  $9.41$  (1H, s, *meso*-H),  $8.72$ - $8.63$  (2H, m, Ar),  $7.73$ - $7.64$  (2H, m, Ar),  $4.26$  (4H, q,  $J = 8$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $4.13$  (1H, s,  $-\text{C}::\text{CH}$ ),  $3.86$ - $3.76$  (12H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.94$  (6H, t,  $J = 8$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.78$ - $1.74$  (18H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

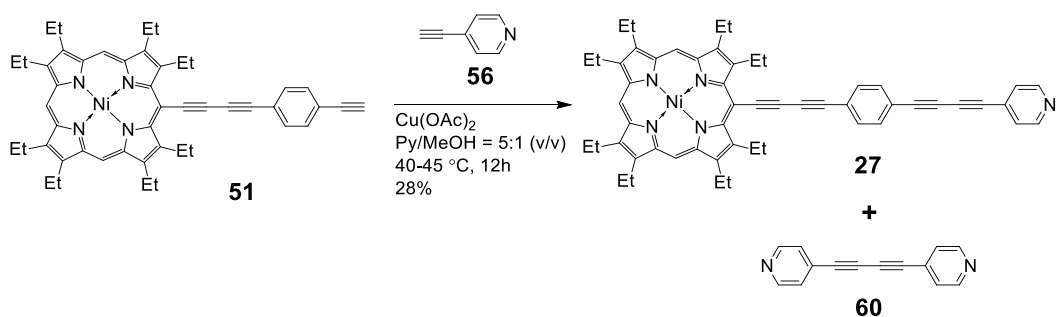
$^{13}\text{C NMR}$ ;  $\delta = 145.9(1), 144.9(5), 143.8(0), 143.0(3), 142.2(9), 140.3(9), 140.1(9), 137.8(1), 132.9(3), 132.6(1), 132.1(0), 128.5(5), 127.3(5), 127.0(9), 118.1(4), 118.0(0), 98.0(2), 97.9(2), 92.5(6), 91.0(4), 90.3(5), 87.6(1), 85.9(3), 85.7(9), 80.3(6), 31.9(7), 29.7(5), 22.4(5), 21.8(9), 19.5(5), 19.4(8), 18.1(7), 17.3(7).$

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  840 ( $M^+$ ) for  $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Ni}$  (MW 839.71, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 3300$  (C::CH),  $2962, 2923, 2869$  (CH),  $2174, 2122$  (C::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max}$  = 419 ( $\epsilon$   $9.35 \times 10^4$ ), 437 ( $8.96 \times 10^4$ , sh), 456 ( $8.15 \times 10^4$ ), 488 ( $9.32 \times 10^4$ ), 563 ( $2.08 \times 10^4$ , sh), 602 ( $3.21 \times 10^4$ ).

1-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}-4-[4-(4-pyridyl)-1,3-butadiynyl]benzene **27**



500 mL 三ツロフラスコに、酢酸銅(II) (728 mg, 4.01 mmol, 37 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、**51** (80.0 mg, 0.108 mmol, 1.0 equiv.)、**56** 塩酸塩<sup>12</sup> (154 mg, 1.09 mmol, 10 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下し 40-45 °C で 12 時間攪拌した。TLC で反応の完結を確認し、反応液に水を加え、クロロホルムで抽出し (70 mL×4)、有機層を水洗した (50 mL×3)。無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥させ、溶媒を留去し、暗緑色固体を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル,  $\phi 35 \times 550$  mm, ヘキサン/クロロホルム = 7:3) によって分離精製したところ **27** を含む混合物 (101 mg) と無色固体として PAR 二量体 **60**<sup>13</sup> (38.2 mg, 34%, based on **56**) を得た。更にこの混合物をベンゼンによって洗浄することで、暗緑色固体として **27** (25.1 mg, 28%) を得た。

**27:**

<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.40 (1H, s, *meso*-H), 8.62 (2H, d,  $J$  = 6, Py-H), 7.58 (2H, d,  $J$  = 7, Phen-H), 7.53 (2H, d,  $J$  = 7, Phen-H), 7.38 (2H, d,  $J$  = 6, Py-H), 4.14 (4H, q,  $J$  = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.82-3.77 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.82-1.70 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR;  $\delta$  = 149.9(2), 145.9(7), 144.8(7), 143.8(4), 143.0(4), 142.3(2), 140.4(4), 140.2(1), 137.8(2), 133.5(6), 132.8(1), 130.0(7), 125.9(6), 119.4(2), 116.5(2), 98.0(9), 98.0(3), 92.7(7), 90.8(3),

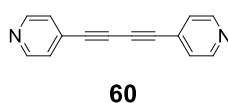
88.6(7), 86.8(1), 85.9(0), 85.8(1), 82.3(6), 81.1(8), 78.5(7), 21.8(9), 19.5(5), 19.4(8), 18.1(9), 18.1(7), 18.1(5), 17.4(0), 17.3(9).

MS (FAB);  $m/z$  841 for  $C_{55}H_{51}N_5Ni$  (MW 840.70, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2963, 2928, 2870$  (CH), 2188 2163 (C $\equiv$ C).

UV-vis;  $\lambda_{max} = 452$  ( $\epsilon$   $9.50 \times 10^4$ ), 592 ( $1.16 \times 10^4$ ).

### 1,4-bis(4-pyridyl)-1,3-butadiyne **60**<sup>13</sup>



$^1H$  NMR;  $\delta = 8.57$  (4H, d,  $J = 5$ , Py-H), 7.31 (4H, d,  $J = 5$ , Py-H).

### $^1H$ NMR を用いた **27** の酸添加実験

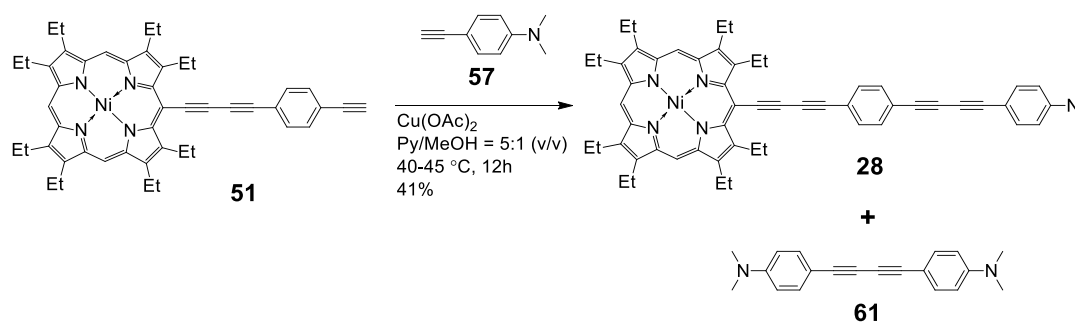
**27** (1.0 mg, 1.2  $\mu$ mol) に対して、TFA 重クロロホルム溶液 (全容量 10 mL, TFA 0.89 mL, 1.2 M) を 1~20 当量加えた。この溶液の全容量が 0.5 mL (2.4 mM) になるように重クロロホルムを加えて希釈した。この試料溶液を 10 分間振とうし、 $^1H$  NMR 測定を行った。以上の操作を 1.0 当量 (TFA 重クロロホルム溶液 1.0  $\mu$ L), 2.0 当量 (2.0  $\mu$ L), 3.0 当量 (3.0  $\mu$ L), 4.0 当量 (4.0  $\mu$ L), 5.0 当量 (5.0  $\mu$ L), 6.0 当量 (6.0  $\mu$ L), 7.0 当量 (7.0  $\mu$ L), 8.0 当量 (8.0  $\mu$ L), 9.0 当量 (9.0  $\mu$ L), 10 当量 (10  $\mu$ L), 15 当量 (15  $\mu$ L), 20 当量 (20  $\mu$ L) の各当量について試料溶液を調製して行った。

### UV-vis を用いた **27** の酸添加実験

**27** クロロホルム溶液 (1.0 mg, 1.2  $\mu$ mol, 0.12 mM) を 10 mL 調製し、この溶液 1.0 mL ( $1.2 \times 10^{-7}$  mol) に対して、TFA を  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$  当量を加えた。TFA を添加した溶液に対して、その全容量が 5 mL ( $2.5 \times 10^{-5}$  M) になるようにクロロホルムで希釈した。この試料溶液を 10 分間振した後に UV-vis 測定を行った。以上の操作を、 $1.0 \times 10^3$  当量 (TFA 8.9  $\mu$ L),  $1.0 \times 10^4$

当量 (89  $\mu$ L),  $2.0 \times 10^4$  当量 (0.18 mL),  $6.0 \times 10^4$  当量 (0.54 mL),  $8.0 \times 10^4$  当量 (0.72 mL),  $1.0 \times 10^5$  当量 (0.89 mL) の各当量について試料溶液を調製して行った。

1-{4-[4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiynyl}-4-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}benzene **28**



500 mL 三ツロフラスコに、酢酸銅(II) (730 mg, 4.02 mmol, 38 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、**51** (79.2 mg, 0.107 mmol, 1.0 equiv.)、**57** (157 mg, 1.08 mmol, 10 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下し 40-45 °C で 12 時間攪拌した。TLC で反応の完結を確認し、反応液に水を加え、クロロホルムで抽出し (70 mL $\times$ 4)、有機層を水洗した (50 mL $\times$ 3)。無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥させ、溶媒を留去し、暗緑色固体を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル,  $\phi 35 \times 530$  mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) によって分離精製したところ、暗紫色固体として **28** (38.7 mg, 41%)、淡黄色固体として PAR 二量体 **61**<sup>4</sup> (87.1 mg, 28%, based on **57**) を得た。

**28:**

<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.40 (1H, s, *meso*-H), 7.56 (2H, d,  $J$  = 9, Phen-H), 7.49 (2H, d,  $J$  = 9, Phen-H), 7.42 (2H, d,  $J$  = 9, DMAB-H), 6.63 (2H, d,  $J$  = 9, DMAB-H), 4.13 (4H, q,  $J$  = 8, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.82-3.75 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.01 [6H, s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.83-1.73 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR;  $\delta$  = 151.2(5), 145.7(8), 145.0(3), 143.7(4), 142.9(8), 142.2(2), 140.3(2), 140.1(3), 137.7(4), 133.9(1), 133.9(0), 132.2(5), 132.2(0), 123.0(5), 122.7(5), 116.6(5), 111.6(0), 97.9(0), 97.8(2), 87.8(8), 86.2(6), 85.8(4), 85.0(6), 83.1(5), 82.7(5), 78.1(5), 72.3(5), 40.0(6), 21.7(6), 19.5(3),



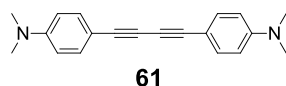
19.4(6), 18.1(6), 18.1(3), 18.1(0), 17.2(5), 17.2(0).

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  883 for C<sub>58</sub>H<sub>57</sub>N<sub>5</sub>Ni (MW 882.78, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2958, 2927, 2868$  (CH), 2202, 2137 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max} = 451$  ( $\epsilon$  1.31 $\times$ 10<sup>5</sup>), 590 (1.40 $\times$ 10<sup>4</sup>).

1,4-bis[4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiyne **61**<sup>4</sup>



<sup>1</sup>H NMR;  $\delta = 7.40$  (4H, d,  $J = 8$ , Phen-H), 6.64 (4H, d,  $J = 8$ , Phen-H), 2.98 [12H, s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

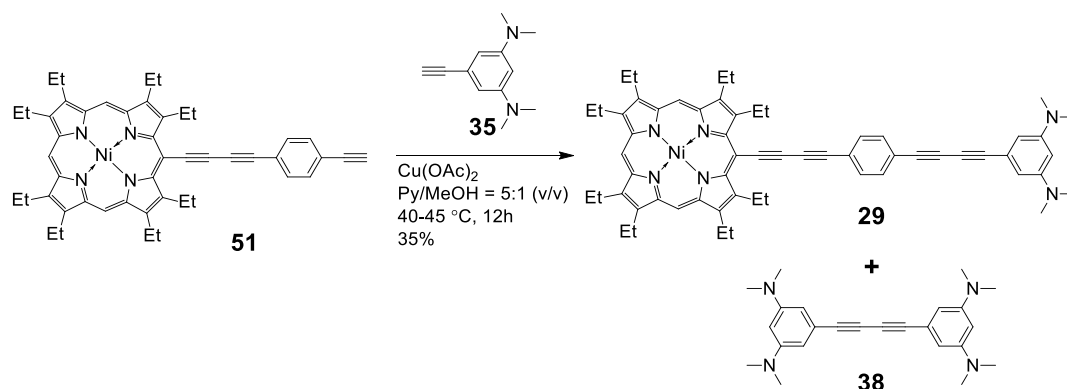
<sup>1</sup>H NMR を用いた **28** の酸添加実験

**28** (1.0 mg, 1.1  $\mu$ mol) に対して、TFA 重クロロホルム溶液 (全容量 10 mL, TFA 0.82 mL, 1.1 M) を 1~25 当量加えた。この溶液の全容量が 0.5 mL (2.2 mM) になるように重クロロホルムを加えて希釈した。この試料溶液を 10 分間振とうし、<sup>1</sup>H NMR 測定を行った。以上の操作を、1.0 当量 (TFA 重クロロホルム溶液 1.0  $\mu$ L), 2.0 当量 (2.0  $\mu$ L), 3.0 当量 (3.0  $\mu$ L), 4.0 当量 (4.0  $\mu$ L), 5.0 当量 (5.0  $\mu$ L), 6.0 当量 (6.0  $\mu$ L), 7.0 当量 (7.0  $\mu$ L), 8.0 当量 (8.0  $\mu$ L), 9.0 当量 (9.0  $\mu$ L), 10 当量 (10  $\mu$ L), 15 当量 (15  $\mu$ L), 20 当量 (20  $\mu$ L), 25 当量 (25  $\mu$ L) の各当量について試料溶液を調製して行った。

UV-vis を用いた **28** の酸添加実験

**28** クロロホルム溶液 (1.5 mg, 1.2  $\mu$ mol, 0.12 mM) を 10 mL 調製し、この溶液 1.0 mL (1.2 $\times$ 10<sup>-7</sup> mol) に対して、TFA を 1.0 $\times$ 10<sup>3</sup>~1.0 $\times$ 10<sup>5</sup> 当量加えた。TFA を添加した溶液に対して、その全容量が 5 mL (2.5 $\times$ 10<sup>-5</sup> M) になるようにクロロホルムで希釈した。この試料溶液を 10 分間振した後に UV-vis 測定を行った。以上の操作を、1.0 $\times$ 10<sup>3</sup> 当量 (TFA 8.9  $\mu$ L), 1.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (89  $\mu$ L), 2.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.18 mL), 6.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.54 mL), 8.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.72 mL), 1.0 $\times$ 10<sup>5</sup> 当量 (0.89 mL) について行った。

1-{4-[3,5-bis(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiynyl}-4-{4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl}benzene **29**



500 mL 三ツロフラスコに、酢酸銅(II) (736 mg, 4.05 mmol, 36 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、**51** (82.0 mg, 0.111 mmol, 1.0 equiv.)、**35** (207 mg, 1.10 mmol, 9.9 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下し 40-45 °C で 12 時間攪拌した。TLC で反応の完結を確認し、反応液に水を加え、クロロホルムで抽出し (60 mL×4)、有機層を水洗した (50 mL×3)。無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥させ、溶媒を留去し、暗緑色固体を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35×580 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) によって分離精製したところ黒緑色固体として **29** (36.0 mg, 35%) と褐色固体として PAR 二量体 **38** (185 mg, 45%, based on **35**, p 86 に記載) を得た。

**29:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.42 (2H, s, *meso*-H), 9.40 (1H, s, *meso*-H), 7.56 (2H, d, *J* = 8, Phen-H), 7.50 (2H, d, *J* = 8, Phen-H), 6.35 (2H, brs, BisDMAB-H), 6.08 (1H, brs, BisDMAB-H), 4.13 (4H, q, *J* = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.82-3.77 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.01 [12H, s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.83-1.75 (24H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR; δ = 145.8(0), 145.7(9), 145.0(0), 143.7(7), 143.0(1), 142.2(1), 140.3(4), 140.1(6), 137.7(5), 133.7(1), 133.7(0), 131.7(8), 131.7(7), 123.4(3), 121.4(1), 90.9(0), 97.8(4), 92.7(5), 91.0(6), 88.1(2), 88.1(0), 88.0(6), 87.5(8), 86.4(2), 86.1(7), 77.8(3), 72.0(8), 40.6(8), 21.8(9), 19.5(5), 19.5(4), 19.4(8), 18.1(7), 18.1(5), 17.3(7), 17.3(6).

MS (FAB<sup>+</sup>); *m/z* 926 for C<sub>60</sub>H<sub>62</sub>N<sub>6</sub>Ni (MW 925.85, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2964, 2925, 2870$  (CH),  $2175, 2137$  (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max} = 450$  ( $\epsilon 1.18 \times 10^5$ ),  $590$  ( $1.35 \times 10^4$ ).

#### $^1\text{H}$ NMR を用いた **29** の酸添加実験

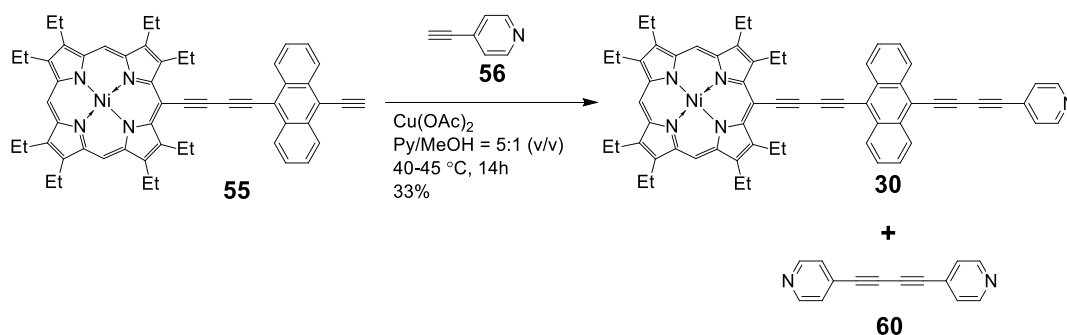
**29** (1.0 mg, 1.1  $\mu\text{mol}$ ) に対して、TFA 重クロロホルム溶液 (全容量 10 mL, TFA 0.82 mL, 1.1 M) を 1~25 当量加えた。この溶液の全容量が 0.5 mL (8.5 mM) になるように重クロロホルムを加えて希釈した。この試料溶液を 10 分間振とうし、 $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。以上の操作を、1.0 当量 (TFA 重クロロホルム溶液 1.0  $\mu\text{L}$ ), 2.0 当量 (2.0  $\mu\text{L}$ ), 3.0 当量 (3.0  $\mu\text{L}$ ), 4.0 当量 (4.0  $\mu\text{L}$ ), 5.0 当量 (5.0  $\mu\text{L}$ ), 6.0 当量 (6.0  $\mu\text{L}$ ), 7.0 当量 (7.0  $\mu\text{L}$ ), 8.0 当量 (8.0  $\mu\text{L}$ ), 9.0 当量 (9.0  $\mu\text{L}$ ), 10 当量 (10  $\mu\text{L}$ ), 15 当量 (15  $\mu\text{L}$ ), 20 当量 (20  $\mu\text{L}$ ), 25 当量 (25  $\mu\text{L}$ ) の各当量について試料溶液を調製して行った。

#### UV-vis を用いた **29** の酸添加実験

**29** クロロホルム溶液 (1.4 mg, 1.2  $\mu\text{mol}$ , 0.12 mM) を 10 mL 調製し、この溶液 1.0 mL ( $1.2 \times 10^{-7}$  mol) に対して TFA を  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$  当量加えた。TFA を添加した溶液に対して、その全容量が 5 mL ( $2.5 \times 10^{-5}$  M) になるようにクロロホルムで希釈した。この試料溶液を 10 分間振した後に UV-vis 測定を行った。以上の操作を、 $1.0 \times 10^3$  当量 (TFA 8.9  $\mu\text{L}$ ),  $1.0 \times 10^4$  当量 (89  $\mu\text{L}$ ),  $2.0 \times 10^4$  当量 (0.18 mL),  $6.0 \times 10^4$  当量 (0.54 mL),  $8.0 \times 10^4$  当量 (0.72 mL),  $1.0 \times 10^5$  当量 (0.89 mL) の各当量について試料溶液を調製して行った。

9-[4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl]-10-[4-(4-pyridyl)-

1,3-butadiynyl]anthracene **30**



300 mL 三ツロフラスコに、酢酸銅(II) (981 mg, 5.40 mmol, 30 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (30 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、**55** (151 mg, 0.180 mmol, 1.0 equiv.)、**56** 塩酸塩<sup>12</sup> (195 mg, 1.40 mmol, 7.8 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (60 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下した。40-45 °C で加温し、14 時間攪拌した。反応液に水を注ぎ入れ、クロロホルムで抽出した後 (50 mL×4)、有機層を水洗した (60 mL×3)。無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去することで、黒緑色固体の粗生成物を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35×500 mm, ヘキサン/クロロホルム = 1:1) によって分離したところ、**30** を含む混合物 (106 mg) と PAR 二量体 **60**<sup>13</sup> (37.1 mg, 13%, based on **56**, p 102 に記載) が得られた。混合物をベンゼン (1.5 mL×4) を加えてよくほぐして洗浄し、ベンゼン溶液のみをピペットで吸い出した。残った暗緑色固体を真空下で乾燥させることで、暗緑色固体として **30** (68 mg, 33%) が得られた。

**30:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.45 (2H, s, *meso*-H), 9.41 (1H, s, *meso*-H), 8.74-8.71 (2H, m, Anth-H), 8.69 (2H, d, *J* = 6, Py-H), 8.66-8.60 (2H, m, Anth-H), 7.73-7.70 (4H, m, Anth-H), 7.47 (2H, d, *J* = 6, Py-H), 4.26 (4H, q, *J* = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86-3.76 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.94 (6H, t, *J* = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.79-1.74 (18H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR; δ = 149.8(8), 145.8(6), 145.8(0), 144.9(7), 144.9(0), 143.8(1), 143.0(2), 142.2(2), 140.3(8), 140.1(7), 137.7(7), 137.7(0), 132.6(2), 132.6(0), 132.3(6), 132.3(0), 126.0(6), 123.8(9), 121.4(7), 97.9(7), 97.9(3), 92.2(9), 90.0(5), 89.0(5), 88.6(6), 87.9(0), 87.7(5), 83.3(8), 83.1(5),

78.0(9), 21.7(6), 19.5(4), 19.4(7), 18.1(5), 18.1(4), 18.1(0), 17.2(7), 17.2(0).

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  941 for C<sub>63</sub>H<sub>55</sub>N<sub>5</sub>Ni (MW 940.81, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu$  = 2961, 2927, 2868 (CH), 2173, 2131 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max}$  = 425 ( $\epsilon$  9.18 $\times$ 10<sup>4</sup>), 508 (1.12 $\times$ 10<sup>5</sup>), 610 (4.87 $\times$ 10<sup>4</sup>).

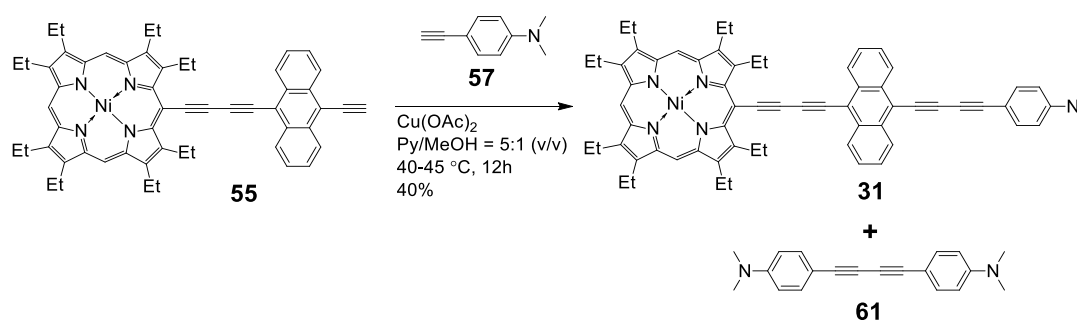
### <sup>1</sup>H NMR を用いた 30 の酸添加実験

**30** (1.1 mg, 1.2  $\mu$ mol) に対して、TFA 重クロロホルム溶液 (全容量 10 mL, TFA 0.89 mL, 1.2 M) を 1~60 当量加えた。この溶液の全容量が 0.5 mL (2.4 mM) になるように重クロロホルムを加えて希釈した。この試料溶液を 10 分間振とうし、<sup>1</sup>H NMR 測定を行った。以上の操作を、1.0 当量 (TFA 重クロロホルム溶液 1.0  $\mu$ L), 2.0 当量 (2.0  $\mu$ L), 3.0 当量 (3.0  $\mu$ L), 4.0 当量 (4.0  $\mu$ L), 5.0 当量 (5.0  $\mu$ L), 6.0 当量 (6.0  $\mu$ L), 7.0 当量 (7.0  $\mu$ L), 8.0 当量 (8.0  $\mu$ L), 9.0 当量 (9.0  $\mu$ L), 10 当量 (10  $\mu$ L), 15 当量 (15  $\mu$ L), 20 当量 (20  $\mu$ L), 25 当量 (25  $\mu$ L), 30 当量 (30  $\mu$ L), 35 当量 (35  $\mu$ L), 40 当量 (40  $\mu$ L), 45 当量 (45  $\mu$ L), 50 当量 (50  $\mu$ L), 55 当量 (55  $\mu$ L), 60 当量 (60  $\mu$ L) の各当量について試料溶液を調製して行った。

### UV-vis を用いた 30 の酸添加実験

**30** クロロホルム溶液 (1.5 mg, 1.2  $\mu$ mol, 0.12 mM) を 10 mL 調製し、この溶液 1.0 mL (1.2 $\times$ 10<sup>-7</sup> mol) に対して TFA を 1.0 $\times$ 10<sup>3</sup>~1.0 $\times$ 10<sup>5</sup> 当量加えた。TFA を添加した溶液に対して、その全容量が 5 mL (2.5 $\times$ 10<sup>-5</sup> M) になるようにクロロホルムで希釈した。この試料溶液を 10 分間振した後に UV-vis 測定を行った。以上の操作を、1.0 $\times$ 10<sup>3</sup> 当量 (TFA 8.9  $\mu$ L), 1.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (89  $\mu$ L), 2.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.18 mL), 6.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.54 mL), 8.0 $\times$ 10<sup>4</sup> 当量 (0.72 mL), 1.0 $\times$ 10<sup>5</sup> 当量 (0.89 mL) について行った。

9-[4-[4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiynyl]-10-[4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl]anthracene **31**



500 mL 三ツロフラスコに、酢酸銅(II) (997 mg, 5.49 mmol, 31 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、**55** (149 mg, 0.177 mmol, 1.0 equiv.)、**57**<sup>12</sup> (208 mg, 1.43 mmol, 8.1 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下し 40-45 °C で 12 時間攪拌した。TLC で反応の完結を確認し、反応液に水を加え、クロロホルムで抽出し (70 mL×4)、有機層を水洗した (50 mL×3)。無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥させ、溶媒を留去し、暗緑色固体を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35×450 mm, ヘキサン/クロロホルム = 7:3) によって分離精製したところ **31** を含む混合物 (188 mg) と淡黄色固体として PAR 二量体 **61**<sup>4</sup> (90.9 mg, 22% based on **57**, p 104 に記載) を得た。更にこの混合物をベンゼンによって洗浄することで、黒緑色固体として **31** (69.5 mg, 40%) を得た。

**31:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.44 (2H, s, *meso*-H), 9.40 (1H, s, *meso*-H), 8.71-8.63 (4H, m, Anth-H), 7.71-7.62 (4H, m, Anth-H), 7.51 (2H, d, *J* = 9, DMAB-H), 6.66 (2H, d, *J* = 9, DMAB-H), 4.26 (4H, q, *J* = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88-3.75 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.02 [6H, s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.94 (6H, t, *J* = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.79-1.74 (18H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR; δ = 150.7(5), 145.8(9), 144.9(7), 143.7(8), 143.0(1), 142.3(0), 140.3(8), 140.1(8), 137.8(0), 133.9(5), 133.2(2), 133.0(1), 127.4(7), 127.4(2), 127.2(4), 121.1(7), 118.5(7), 117.7(5), 111.7(1), 107.7(6), 98.0(2), 97.9(0), 92.9(5), 91.1(5), 88.2(6), 88.0(9), 87.9(1), 86.1(7), 86.1(6), 78.1(9), 72.7(8), 40.0(8), 29.7(2), 29.7(1), 21.8(9), 19.5(5), 19.4(8), 18.1(9), 18.1(7), 17.3(7).

MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  983 for C<sub>66</sub>H<sub>61</sub>N<sub>5</sub>Ni (MW 982.89, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu$  = 2962, 2928, 2869 (CH), 2180, 2127 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max}$  = 425 ( $\epsilon$  5.79 $\times 10^4$ ), 513 (8.84 $\times 10^4$ ), 609 (4.19 $\times 10^4$ ).

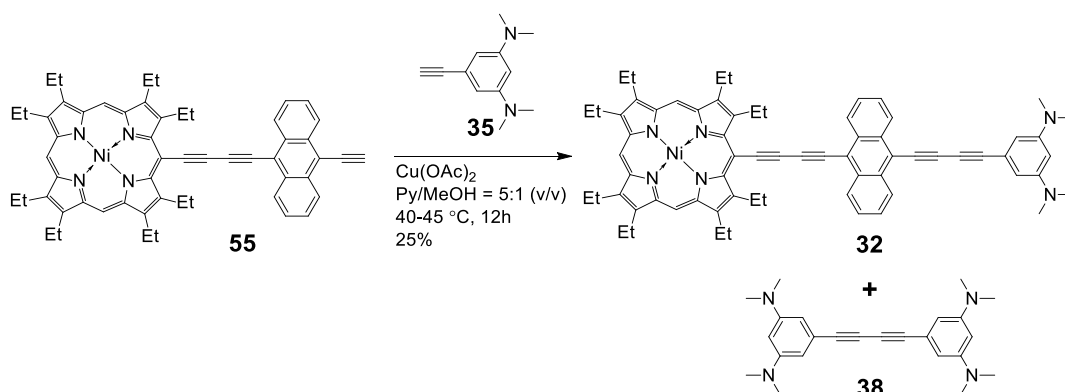
### <sup>1</sup>H NMR を用いた **31** の酸添加実験

**31** (1.2 mg, 1.2  $\mu$ mol) に対して、TFA 重クロロホルム溶液 (全容量 10 mL, TFA 0.89 mL, 1.2 M) を 1~60 当量加えた。この溶液の全容量が 0.5 mL (2.4 mM) になるように重クロロホルムを加えて希釈した。この試料溶液を 10 分間振とうし、<sup>1</sup>H NMR 測定を行った。以上の操作を、1.0 当量 (TFA 重クロロホルム溶液 1.0  $\mu$ L), 2.0 当量 (2.0  $\mu$ L), 3.0 当量 (3.0  $\mu$ L), 4.0 当量 (4.0  $\mu$ L), 5.0 当量 (5.0  $\mu$ L), 6.0 当量 (6.0  $\mu$ L), 7.0 当量 (7.0  $\mu$ L), 8.0 当量 (8.0  $\mu$ L), 9.0 当量 (9.0  $\mu$ L), 10 当量 (10  $\mu$ L), 15 当量 (15  $\mu$ L), 20 当量 (20  $\mu$ L), 25 当量 (25  $\mu$ L), 30 当量 (30  $\mu$ L), 35 当量 (35  $\mu$ L), 40 当量 (60  $\mu$ L), 45 当量 (45  $\mu$ L), 50 当量 (50  $\mu$ L), 55 当量 (55  $\mu$ L), 60 当量 (60  $\mu$ L) の各当量について試料溶液を調製して行った。

### UV-vis を用いた **31** の酸添加実験

**31** クロロホルム溶液 (1.5 mg, 1.2  $\mu$ mol, 0.12 mM) を 10 mL 調製し、この溶液 1.0 mL (1.2 $\times 10^{-7}$  mol) に対して TFA を 1.0 $\times 10^3$ ~1.0 $\times 10^5$  当量加えた。TFA を添加した溶液に対して、その全容量が 5 mL (2.5 $\times 10^{-5}$  M) になるようにクロロホルムで希釈した。この試料溶液を 10 分間振した後に UV-vis 測定を行った。以上の操作を、1.0 $\times 10^3$  当量 (TFA 8.9  $\mu$ L), 1.0 $\times 10^4$  当量 (89  $\mu$ L), 2.0 $\times 10^4$  当量 (0.18 mL), 6.0 $\times 10^4$  当量 (0.54 mL), 8.0 $\times 10^4$  当量 (0.72 mL), 1.0 $\times 10^5$  当量 (0.89 mL) について行った。

9-[4-[3,5-bis(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadiynyl]-10-[4-[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinatonickel(II)-5-yl]-1,3-butadiynyl]benzene **32**



500 mL 三ツロフラスコに、酢酸銅(II) (728 mg, 4.01 mmol, 30 equiv.) とピリジン/メタノール混合溶媒 (50 mL, 5:1 v/v) を入れ、40-45 °C に加温した。この加温した溶液に対して、**55** (153 mg, 0.182 mmol, 1.0 equiv.)、**35** (275 mg, 1.46 mmol, 8.0 equiv.) のピリジン/メタノール溶液 (150 mL, 5:1 v/v) を 1.5 時間かけて滴下し 40-45 °C で 12 時間攪拌した。TLC で反応の完結を確認し、反応液に水を加え、クロロホルムで抽出し (70 mL×4)、有機層を水洗した (50 mL×3)。無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥させ、溶媒を留去し、暗緑色固体を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, φ35×620 mm, ヘキサン/クロロホルム = 4:1) によって分離精製したところ、黒緑色固体として **32** (46.6 mg, 25%) と褐色固体として PAR 二量体 **38** (186 mg, 34% based on **35**, p 86 に記載) を得た。

**32:**

<sup>1</sup>H NMR; δ = 9.45 (2H, s, *meso*-H), 9.41 (1H, s, *meso*-H), 8.70 (2H, m, Anth-H), 8.65 (2H, m, Anth-H), 7.73-7.66 (4H, m, Anth-H), 6.45 (2H, d, *J* = 2, BisDMAB-H), 6.12 (1H, brs, BisDMAB-H), 4.26 (4H, q, *J* = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86-3.76 (12H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.99 [12H, s, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.94 (6H, t, *J* = 7, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78-1.74 (18H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR; δ = 151.4(3), 145.9(2), 144.9(5), 143.7(9), 143.0(2), 142.3(1), 140.4(0), 140.2(0), 137.8(1), 133.3(9), 132.9(7), 127.4(4), 127.4(0), 127.3(8), 127.2(1), 122.1(5), 118.2(1), 106.1(1), 98.8(6), 98.0(4), 97.9(4), 92.8(9), 91.0(6), 88.1(7), 88.1(0), 88.0(8), 87.6(1), 86.3(3), 86.0(5), 78.2(5), 72.4(2), 40.6(8), 21.8(9), 19.5(5), 19.5(4), 19.4(7), 18.1(5), 18.1(4), 17.3(7), 17.3(6).



MS (FAB<sup>+</sup>);  $m/z$  1026 for C<sub>68</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>Ni (MW 1025.96, based on Ni=58.69).

IR (KBr);  $\nu = 2963, 2927, 2867$  (CH), 2168, 2121 (C:::C).

UV-vis;  $\lambda_{\max} = 426$  ( $\epsilon$  6.79 $\times 10^4$ ), 507 (9.94 $\times 10^4$ ), 607 (3.75 $\times 10^4$ ).

### <sup>1</sup>H NMR を用いた 32 の酸添加実験

**32** (1.0 mg, 0.97  $\mu$ mol) に対して、TFA 重クロロホルム溶液 (全容量 10 mL, TFA 0.72 mL, 0.97 M) を 1~80 当量加えた。この溶液の全容量が 0.5 mL (1.9 mM) になるように重クロロホルムを加えて希釈した。これら試料溶液を 10 分間振とうし、<sup>1</sup>H NMR 測定を行った。以上の操作を、1.0 当量 (TFA 重クロロホルム溶液 1.0  $\mu$ L), 2.0 当量 (2.0  $\mu$ L), 3.0 当量 (3.0  $\mu$ L), 4.0 当量 (4.0  $\mu$ L), 5.0 当量 (5.0  $\mu$ L), 6.0 当量 (6.0  $\mu$ L), 7.0 当量 (7.0  $\mu$ L), 8.0 当量 (8.0  $\mu$ L), 9.0 当量 (9.0  $\mu$ L), 10 当量 (10  $\mu$ L), 20 当量 (20  $\mu$ L), 30 当量 (30  $\mu$ L), 40 当量 (40  $\mu$ L), 50 当量 (50  $\mu$ L), 60 当量 (60  $\mu$ L), 70 当量 (70  $\mu$ L), 80 当量 (80  $\mu$ L) の各当量について試料溶液を調製して行った。

### UV-vis を用いた 32 の酸添加実験

**32** クロロホルム溶液 (1.5 mg, 1.2  $\mu$ mol, 0.12 mM) を 10 mL 調製し、この溶液 1.0 mL (1.2 $\times 10^{-7}$  mol) に対して TFA を 1.0 $\times 10^3$ ~1.0 $\times 10^5$  当量加えた。TFA を添加した溶液に対して、その全容量が 5 mL (2.5 $\times 10^{-5}$  M) になるようにクロロホルムで希釈した。この試料溶液を 10 分間振した後に UV-vis 測定を行った。以上の操作を、1.0 $\times 10^3$  当量 (TFA 8.9  $\mu$ L), 1.0 $\times 10^4$  当量 (89  $\mu$ L), 2.0 $\times 10^4$  当量 (0.18 mL), 6.0 $\times 10^4$  当量 (0.54 mL), 8.0 $\times 10^4$  当量 (0.72 mL), 1.0 $\times 10^5$  当量 (0.89 mL) の各当量について試料溶液を調製して行った。

## 実験の部に関する参考文献

1. (a) Rajesh, K.; Somasundaram, M.; Saiganesh, R.; Balasubramanian, K. K. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 5867; (b) Kakimoto, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3911; (c) Kim, H. K.; Kim, S. K.; Park, J. H.; Yoon, S. W.; Lee, M. H.; Do, Y. *Chem. Asian. J.*, **2008**, *3*, 1912.
2. Higuchi, H.; Ishikura, T.; Mori, K.; Takayama, Y.; Yamamoto, K.; Tani, K.; Miyabayashi, K.; Miyake, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 889.
3. Tahara, K.; Fujita, T.; Sonoda, M.; Shiro, M.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14339.
4. Rodriguez, J. G.; Lafuente, A.; Martin-Villamil, R.; Martinez-Alcazar, M. P. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 859.
5. (a) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *45*, 4467; (b) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071.
6. Arnold, D. P.; Johnson, A. W.; Mahendran, M. *J. Chem. Soc., Prekin Trans. 1* **1978**, 366.
7. Tannaci, J. F.; Kratter, I. H.; Rider, E. A.; McBee, J. L.; Miller, A. D. *Chem. Commun.* **2009**, 233.
8. (a) Michel, R. H. *J. Polym. Sci. Part A* **1967**, *5*, 920; (b) Akiyama, S.; Ogura, F. Nakagawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 3443.
9. Akiyama, S.; Ogura, F. Nakagawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 3443.
10. (a) Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551; (b) Zhou, B.; Chen, H.; Wang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1246.
11. Destri, S.; Porzio, W.; Khotina, L.; Botta, C.; Consonni, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2572.
12. **56 塩酸塩**および**57**は、Sigma-Aldrich Fine Chemicals Co., Ltd. の市販品を反応に使用した。**56 塩酸塩**: Puroduct No. 530921-1. **57**: Product No. 592609-1.
13. Merkul, E.; Urselmann, D.; Muller, T. J. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 238.

## 謝辞

本学位論文の研究は、富山大学大学院生命融合科学教育部 (理学部化学科) 合成有機化学第一研究室 (樋口研究室) において行われました。私がこうして研究生活において一つの節目を迎えることができましたのも、学部4年生に研究室に配属になって以来7年という長きに渡って、樋口弘行 教授の厳しくも暖かいご指導の賜物であると心から感謝致しております。

研究の進め方を始め、研究姿勢のありとあらゆる方面に渡って多大なるご指導、ご鞭撻を賜った、樋口弘行 教授に心よりお礼申し上げます。報告会等で有益なご助言、議論を頂いた林直人 准教授に厚くお礼申し上げます。研究に関しての多大な議論、ご助言と研究生活に限らず、公私に渡って悩める私に沢山のご助言を下さった吉野惇郎 助教に心よりお礼申し上げます。また、研究室の皆様、特に研究について活発な議論を頂き、様々な面でサポートしてくれた神野良誠 修士、堀江実季 学士に厚くお礼申し上げます。

春季年会をはじめとした各学会において、研究についての的確な議論だけではなく、構造有機化学の面白さと研究の厳しさをご教授下さり、弱気になった私を常に叱咤激励して下さった関西大学化学生命工学部 矢野将文 准教授に心よりお礼申し上げます。計算化学について、その原理や実際について無知な私にご教授下さり、また公私問わず様々なご助言を下さった富山大学薬学部 杉森保 准教授に心よりお礼申し上げます。同じ富山大学の構造有機化学系で博士号を取得した大先輩として、研究についての議論だけに限らず、私的な相談にも快く乗って下さった富士化学工業株式会社 梶岡孝則 博士に心よりお礼申し上げます。また、私の研究について異分野からの視点で熱い議論を下さり、良き友人として私を励まし続けて下さった中央大学理工学部 宮川雅矢 助教、東京大学大学院 畑澤匡広 博士、国際文献社 橋本亜紀子 修士、学校法人向陽学園 向陽高等学校 深堀由季乃 修士、関西ペイント株式会社 中岡晴河 修士、パナソニック株式会社 宮本文也 修士、学習院大学大学院 沖野隼之介 修士、京都大学大学院 山中岳寛 学士に心よりお礼申し上げます。事の多少に拘わらず、私に関わるあらゆる方々に深く感謝しますとともに厚くお礼申し上げます。

最後に、高専から大学編入、大学院修士課程、更には博士課程の13年間、化学を学びたいという私に経済的・精神的に多大な援助を下さった父 幸久、母 照美に心より感謝致します。

平成 29 年 1 月 13 日