大環状[36]トリチアノナフィリンの三フッ化ホウ素との錯形成反応

(埼玉大工¹・埼玉大科学分析支援センター²) ○長津 太己¹・藤原 隆司²・石丸 雄大

Reaction of [36]thianonaphyrin with boron trifluoride (¹Faculty of Engineering, Saitama University, ²Research and Development Bureau, Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University) ○Taiki Nagatsu¹, Takashi Fujihara², Yoshihiro Ishimaru¹

Expanded porphyrins, which have a large and flexible π -conjugated system and metal coordination ability, have attracted great interest owing to their unique structural and physical properties. In our laboratory, we have successfully reacted bispyrrolylthiophenes incorporating thiophene skeletons with aldehydes. The obtained compounds were found to be antiaromatic [2+2], [3+3], and [4+4] cyclic compounds. In the present study, we prepared novel compounds incorporating the boron-dipyrromethene skeleton via the complexation reaction of a new macrocyclic compound, [36]trithianonaphyrin 1, with boron trifluoride. The reactions of [36]trithianonaphyrin 1 with boron trifluoride diethyl ether complexes in the presence of triethylamine afforded compounds 2, 3, and 4 with one, two, and three BF₂ moieties in yields of 13%, 11%, and 65%, respectively. In this paper, the details of the physical properties and structures of the obtained compounds will be discussed.

Keywords: [36]trithianonaphyrin; boron; Antiaromaticity; BODIPY

環拡張ポルフィリンは、大きく柔軟な π 共役系を持ち、金属配位能を有し、その構造や物性の変化に興味が持たれている。我々の研究室では、チオフェン骨格を組み込んだビスピロリルチオフェンとアルデヒドとの反応を行い、得られた化合物が反芳香族化合物の[2+2]環化体であるジチアアメシリンと[3+3]環化体である[36]トリチアノナフィリン及び[4+4]環化体である[48]テトラチアオクタフィリンであることを明らかにした 1 。そこで本研究では、新規大環状化合物である[36]トリチアノナフィリン**1**を用いて、三フッ化ホウ素との錯形成反応により BODIPY 骨格を組み込んだ化合物の生成を確認したので以下に報告する。

[36]トリチアノナフィリン <u>1</u>に 対して、トリエチルアミン存在下 で三フッ化ホウ素ジエチルエーテ ル錯体との反応を行うことで、 BF_2 が 1、2、3 個導入された化合 物 <u>2~4</u>を各々13、11、65%の収 率で得た。講演では、得られた化 合物の物性と構造についてその詳 細を報告する。

Ph NH Ph
$$\frac{2) \operatorname{BF}_3 \cdot \operatorname{OEt}_2}{\operatorname{dry} \operatorname{CHCl}_3}$$
 Ph $\frac{2}{3} : X^1 = \operatorname{BF}_2 : X^2 = X^3 = \operatorname{H}$ $\frac{3}{4} : X^1 = X^2 = X^3 = \operatorname{BF}_2$

Scheme 1 Synthesis of boron complex $\underline{2}$, $\underline{3}$ and $\underline{4}$, respectively

1) Y. Ishimaru, N. Shimoyama, T. Fujihara, K. Watanabe, J.-i. Setsune., Chem. Asian J., 2015, 10, 329