

ビリンジオンの簡易合成法と 5-オキサポルフィリニウムカチオンの光学特性

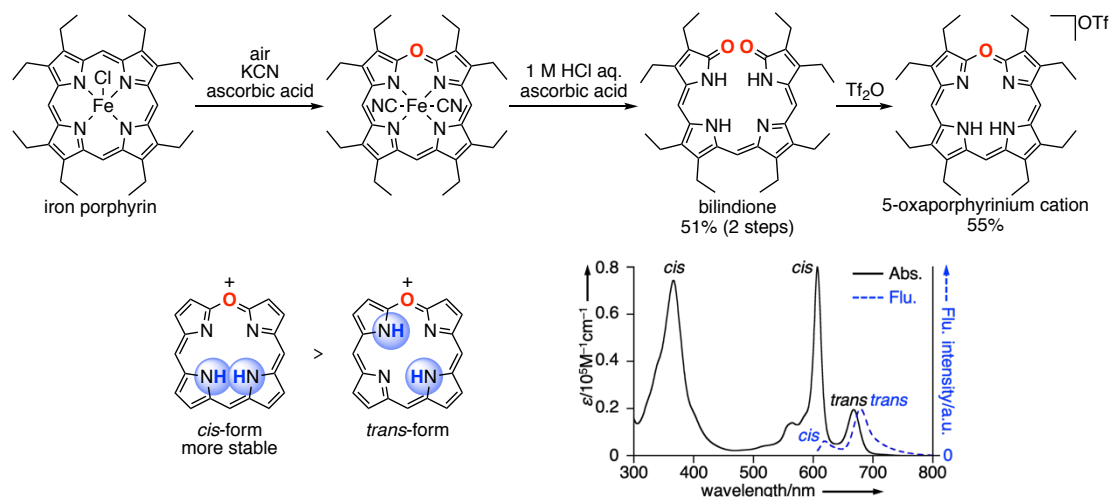
(名大院工¹・Yonsei Univ.²) ○瀧口 あさひ¹・Seongsoo Kang²・福井 識人¹・Dongho Kim²・忍久保 洋¹

Facile Synthesis of Bilindione and Optical Property of 5-Oxaporphyrinium Cation (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Department of Chemistry, Yonsei University)
○Asahi Takiguchi¹, Seongsoo Kang², Norihito Fukui¹, Kim Dongho², Hiroshi Shinokubo¹

We developed a facile and high yielding synthetic methodology of bilindione, a ring-opening product of porphyrin, from iron porphyrin. In addition, we synthesized a free-base 5-oxaporphyrinium cation by the reaction of bilindione with trifluoromethanesulfonic anhydride. In regard to the position of two inner NH-protons, we clarified the *cis*-form is more preferable than the *trans*-form due to delocalization of the positive charge. The compound exhibited complex absorption spectrum and dual emission. Optical measurements and theoretical calculations suggested that these characteristic spectra are derived from contribution of both *cis*- and *trans*-forms¹⁾.

Keywords : bilindione; heteroporphyrin; oxaporphyrin; tautomerism; dual emission

ポルフィリンの酸化的開裂反応の条件を見直すことにより、その開環体であるビリンジオンを鉄ポルフィリンから簡便に高収率で得る合成法を開発した。これに無水トリフルオロメタンスルホン酸を作用させることで 5-オキサポルフィリニウムカチオンのフリーベース体を得た。この化合物では、一般的なポルフィリンとは異なり内部の 2 つの水素が *cis* 位に位置する方が有利であった。これは正電荷の非局在化に由来するものと考えられる。この化合物は複雑な吸収スペクトルや二重蛍光性を示した。種々の分光学的測定や理論計算により、これらの光学特性が *cis* 体と *trans* 体の両者が共存することに由来することを明らかにした¹⁾。



1) A. Takiguchi, S. Kang, N. Fukui, D. Kim, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, in press. (doi: 10.1002/anie.202013542)