

## ノルボルナジエン骨格を有するキラルポルフィリン二量体の合成

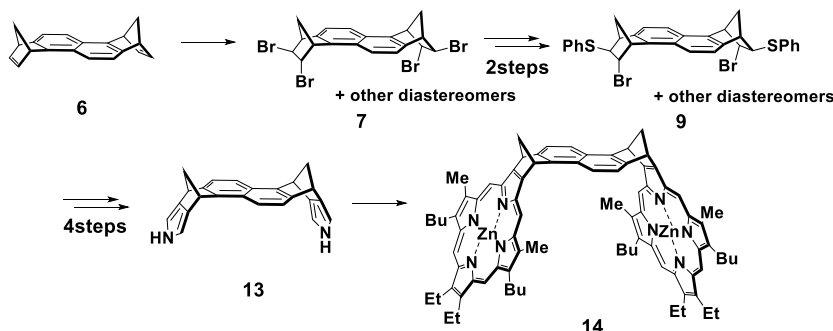
(愛媛大院理工<sup>1</sup>・愛媛大 ADRES<sup>2</sup>) ○白神 七瀬<sup>1</sup>・森 重樹<sup>2</sup>・高瀬 雅祥<sup>1</sup>・奥島 鉄雄<sup>1</sup>・宇野 英満<sup>1</sup>

Synthesis of chiral porphyrin dimer with norbornadiene skeleton. (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, <sup>2</sup>Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University)  
○SHIRAGA Nanase, <sup>1</sup>MORI Shigeki, <sup>2</sup>TAKASE Masayoshi, <sup>1</sup>OKUJIMA Tetsuo, <sup>1</sup>UNO Hidemitsu<sup>1</sup>

Porphyrins have a rigid planar 18 $\pi$ -conjugated system. We have reported a successful synthesis of porphyrin oligomers connecting with a bicyclo[2.2.2]octadiene(BCOD) skeleton. When such a dimer connecting with a chrysene structure, a chiral groove was created, and then was occupied by fullerenes. In this session, we will report the synthesis of chiral porphyrin dimer **14** having a bicyclo[2.2.1]heptadiene(norbornadiene, NBD) skeleton. Pyrrole rings were constructed at the distal parts of dimethanochrysene **6**. Now, further transformation of **6** with tripyrrane giving **14** is underway.

**Keywords** : Porphyrin; Chirality; Molecular recognition

ポルフィリンは剛直な平面の18 $\pi$ 共役系を持つ。我々はビスクロ[2.2.2]オクタジエン(BCOD)骨格を連結部位とするポルフィリンオリゴマーの合成に成功し、 $\pi$ 電子で囲まれサイズが固定された空間のフラレン類に対する包摂挙動を検討している<sup>1)</sup>。スパーサー部位がクリセン型のポルフィリン二量体では、キラルな溝空間が形成され<sup>2)</sup>、フラレンが包摂されることも確認した。今回、ビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン(ノルボルナジエン;NBD)骨格を有するキラルポルフィリン二量体**14**の合成を検討した。BCOD骨格をNBD骨格に変更することでポルフィリン平面のなす二面角が小さくなり、フラレン類とのより強い相互作用が期待される。二つのNBD骨格を有したジメタノクリセン**6**を出発原料とし、ラジカル的臭素化の後、脱HBr、PhSH付加、スルホンへの酸化を経て、Barton-Zard法によりピロール構築を行った。最後に、トリピランと反応させることでポルフィリン二量体**14**の合成を行っている。



1) H. Uno, *et al.*, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, 15, 952 -963

2) S. Mori, N. Kawamoto, H. Uno, *ChemPlusChem*. **2019**, 84, 686-693

Funding KAKENHI 18K05086