

縮環部位に置換基を持つ Tetrabenzoporphyrin の合成

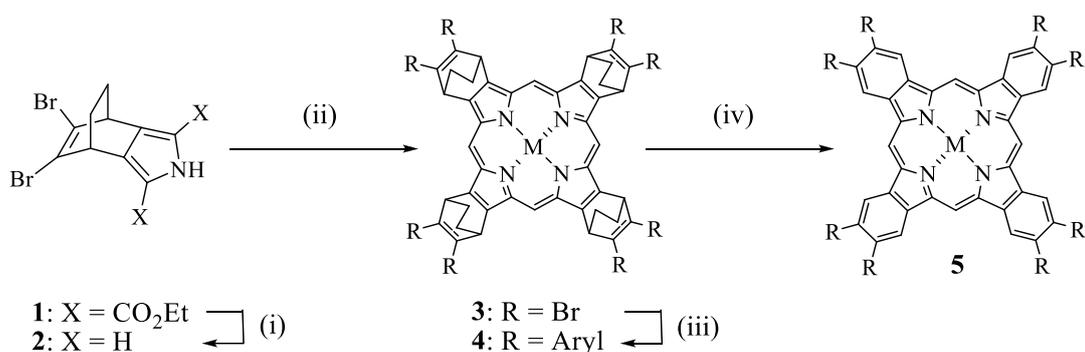
(宇都宮大工) ○堀越 健太・朝倉 峰成・六本木 誠・伊藤 智志

Synthesis of tetrabenzoporphyrins with substituents at fused rings (*Faculty of Engineering, Utsunomiya University*) ○Kenta Horikoshi, Minenari Asakura, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

Tetrabenzoporphyrins (BPs) are functional organic materials because of BPs have absorption in the near infrared region and semiconducting properties. Synthesis of BPs with substituents at fused rings are difficult due to low reactivity of raw materials with substituents. Therefore, we established simple synthetic method to prepare BPs. The octabromoCP **3** was synthesized via bromination of the bicyclopyrrole,^[1] followed by cyclization. BPs were synthesized by coupling reaction of the octabromoCP **3**, followed by *retro* Diels-Alder reaction.

Keywords : Tetrabenzoporphyrin, coupling reaction

テトラベンゾポルフィリン (BP) は近赤外領域に強い吸収を持ち、優れた半導体特性を示すことから有望な機能性有機化合物である。当研究室では置換基を有するビスクロピロール^[1]を用いることで、縮環部位に8つの置換基を持つBP類の合成に成功している。しかし、置換ビスクロピロールの合成に手間がかかること、置換基によりビスクロピロールの溶解性が低下することなど合成上の問題点が数多くあった。そこで、臭素二置換ビスクロピロールから臭素8置換CP**3**を合成し、ボロン酸とのカップリング反応、加熱による*retro* Diels-Alder反応を経ることで、縮環部位に8つの置換基を持つBP類の効率的合成法の開発に成功した。



Scheme. Synthesis of tetrabenzoporphyrins with substituents at fused rings: (i) NaOH LiOH·H₂O/ethylene glycol, 160 °C, 2 h; (ii) Formaldehyde, BF₃·Et₂O, then DDQ, CHCl₃, rt (iii) Boronic acid, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, THF/H₂O = 7/3, reflux; (iv) 250 °C, 3 h

[1] S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S-p. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.*, **58**, 4141-4144 (2017)