

末端ハロゲン化された β -アルキルトリピリン誘導体の合成

(島根大院自然¹・島根大院総合理工²) ○鈴木 優章¹・今福 真悟¹

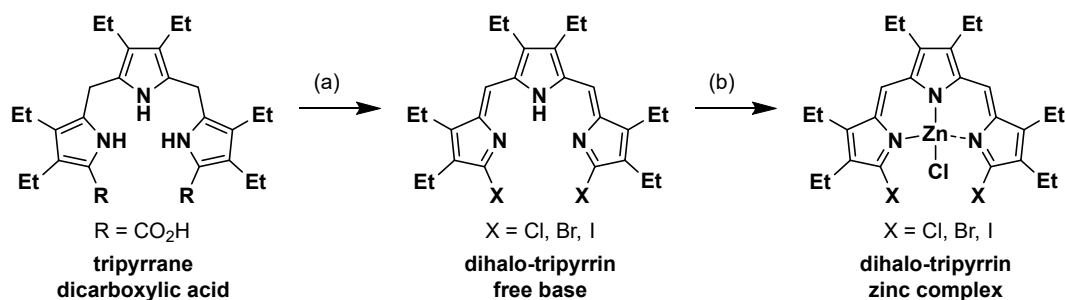
Synthesis of halogen-terminated β -alkyl substituted tripyrrin derivatives (¹*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*, ²*Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Shimane University*) Kensuke Kiyokawa,¹ ○Masaaki Suzuki,¹ Masato Imafuku²

Various halogen atoms can be installed at the termini of tripyrrin, which is an acyclic conjugated pyrrolic triad. In addition to our previous report on brominated derivatives, sodium hypochlorite and iodine afforded chloro- and iodo-terminated derivatives, respectively, along with their zinc complexes by subsequent metalation. Solution and solid-state studies of these products revealed that significant absorption shifts and structural transformations were caused by the termini.

Keywords : Tripyrrin; Oligo-pyrrole; Porphyrinoid; Zinc Complex

トリピリンはポルフィリンの 3/4 部分構造にあたり、同じく 1/2 部分構造であるジピリン (ジピロメテン) と比べて圧倒的に報告例が少ない。ピロール環 3 個がメチン架橋で連なった非環状共役化合物であるため、トリピリンは-I 価三座配位子としても働き、環状類縁体であるポルフィリンよりも柔軟な錯化挙動を示すと期待される。当研究室では、前駆体となる β -アルキルトリピランジカルボン酸に単体の臭素ソースとして臭素水溶液を作用させることで脱炭酸・臭素化・酸化が同時に起こり、対応するトリピラン臭素化体が得られることを見出した。¹

今回、単体塩素等価体としての次亜塩素酸ナトリウム水溶液およびヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を作用させることで、それぞれ塩素化体およびヨウ素化体の合成も達成した。それらの亜鉛錯体も含め、ハロゲン原子によって紫外可視吸収スペクトルの吸収帯がシフトすることや、末端置換基の立体障害に応じて X 線結晶構造のによる立体的な類似性や差が生じることが観測された。²



Scheme 1. Synthetic of free bases and zinc complexes of tripyrrins. (a) NaClO aq for Cl, Br₂ aq for Br, and I₂/KI aq for I. (c) ZnCl₂, CH₂Cl₂, MeOH.

1) M. Imafuku, S. Oki, M. Suzuki, *ChemistrySelect* **2020**, 5, 7217–7221.

2) M. Suzuki, M. Imafuku, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 22–24.