

架橋基の長さが異なる分子内 *N*-アルキルポルフィリンの合成と構造

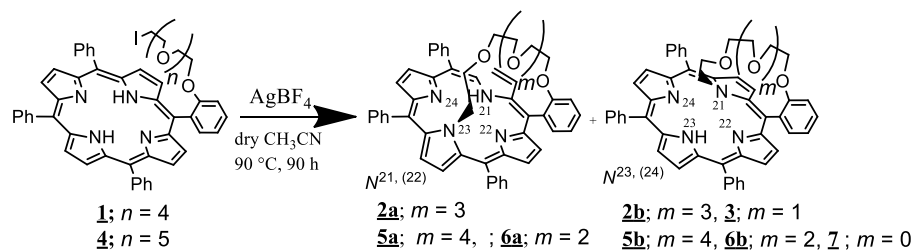
(埼玉大学¹・埼玉大科学分析支援センター²) ○柏原 有佑¹・藤原 隆司²・石丸 雄大¹
 Synthesis and characterization of *N*-alkylporphyrins containing different intramolecular crosslinking groups (¹*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*, ²*Research and Development Bureau, Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University*) ○Yusuke Kashihara,¹ Takashi Fujihara,² Yoshihiro Ishimaru¹

Intramolecular *N*-strapped porphyrins with various lengths bridging groups have been synthesized to control the reactivity of the porphyrin plane due to the induce by the strain. When trioxymethylene or tetraoxymethylene chains are used as cross-linking groups, we found that the cross-linking destination depends on the length of the cross-linking group. In this study, synthesis of intramolecular *N*-strapped porphyrins with penta- and hexaoxymethylene-bridged moieties was achieved. The synthetic method is shown in Scheme 1. Tetraphenylporphyrin with terminally iodinated pentaethylene glycol chains **1** and tetraphenylporphyrin with hexaethylene glycol chains **4** were synthesized. Compound **1** was refluxed in the presence of silver tetrafluoroborate in dry acetonitrile for 90 hours to yield compound **2a**, **2b** and **3**, respectively. In the case of compound **4**, compound **5a**, **5b**, **6a**, **6b** and **7** were isolated.

Keywords : porphyrinoid; aromaticity; steric hindrance

当研究室では、ポルフィリン平面の歪みによって生じる反応性の制御を目的として様々な長さの架橋基を用いた分子内架橋型 *N*-アルキルポルフィリンの合成を行っている。架橋基にトリオキシエチレン及びテトラオキシエチレン鎖を用いた場合長さによりアルキル化される窒素が異なることを見出した。本研究では架橋基にペンタ及びヘキサオキシエチレン鎖を用いた分子内架橋型 *N*-アルキルポルフィリンの合成を行ったので、以下にその詳細を報告する。

末端がヨウ素化された化合物**1**及び**4**を各々合成した後、3.5 等量のテトラフルオロホウ酸銀と



Scheme 1 Syntheses of intramolecular *N*-strapped porphyrins

dry アセトニトリル中で加熱還流し、90 時間分子内架橋反応を行った。得られた *N*-アルキル化体を精製したところ、いずれも架橋基から $C_2H_4OC_2H_4O$ が脱離した複数の分子内架橋型 *N*-アルキルポルフィリンが得られた(Scheme 1)。得られた *N*-アルキル化体とその置換位置についてその詳細を報告する。

1) 相内 宏樹, 藤原 隆司, 石丸 雄大、日本化学会第 99 春季年会、岡山、2019 年 3 月