

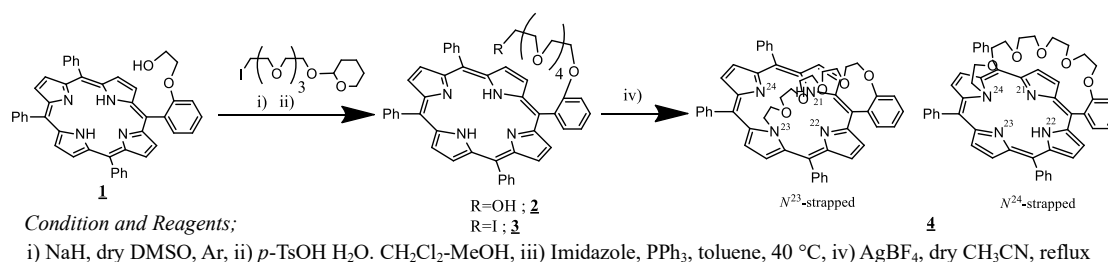
分子内架橋基の長さが異なる *N*-アルキルポルフィリンの合成と構造

(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 (¹Saitama University, ² Saitama University, Comprehensive Analysis Center for Science) ○Yusuke Kashiwara,¹ Takashi Fujihara,² Yoshihiro Ishimaru¹

Intramolecular *N*-strapped porphyrins with bridging groups of various lengths have been synthesized to control the reactivity induced by the strain of the porphyrin plane. The intramolecular *N*-strapped porphyrins using a trioxymethylene substituent as the crosslinker formed only one enantiomer (*N*^{21, (22)}-alkylated compounds) as the product, whereas those using the tetraoxymethylene substituent as the crosslinker formed *N*^{21, (22)}- or *N*^{23, (24)}-alkylated compounds in moderate yields. In this study, synthesis of intramolecular *N*-strapped porphyrins with pentaoxymethylene-bridged moieties was achieved. The synthetic method is shown in Scheme 1. Tetraphenylporphyrin with an ethylene glycol substituent was synthesized and reacted with a crosslinker in the presence of sodium hydride for 60 h in dry DMSO; this was followed by deprotection of the THP group to obtain compound **2**. Compound **2** was subsequently iodized to form compound **3**. Compound **3** was refluxed with silver tetrafluoroborate in dry acetonitrile for 90 h to yield compound **4**.

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鎖を用いた分子内架橋型 *N*-アルキルポルフィリンは架橋基のフェニル基に隣接したピロール核窒素である *N*^{21, (22)}位がアルキル化した化合物のみがエナンチオマー対として得られるが、架橋基にテトラオキシエチレン鎖を用いた場合は *N*^{21, (22)}位のみでなく遠位のピロール核窒素である *N*^{23, (24)}位がアルキル化した化合物も得られたことから、架橋基の長さによって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、以下に報告する。



Scheme 1 Synthetic routs of intramolecularly *N*-strapped porphyrins

エチレングリコール鎖をもつテトラフェニルポルフィリン **1** を合成し、2.5 等量のリンカー、10 等量の水素化ナトリウム存在下で dry DMSO 中、60 時間反応後、酸で処理し THP の脱保護を行うことで化合物 **2** を収率 42 % で得た。更に、化合物 **2** をヨウ素化して化合物 **3** を合成した後、3 等量のテトラフルオロホウ酸銀と dry アセトニトリル中で加熱還流し、90 時間反応を行い、化合物 **4** を得た(Scheme 1)。