

## 2-オキシピリトリフィリン(1.2.1)の合成とその酸化還元による芳香族性の可逆的変換

(北大院工<sup>1</sup>・北大 WPI-ICReDD<sup>2</sup>・千葉大院薬<sup>3</sup>)

○米田友貴<sup>1</sup>・鄭 樹基<sup>1</sup>・井手 雄紀<sup>2</sup>・根矢 三郎<sup>3</sup>

Synthesis of 2-Oxypyritriphyrin(1.2.1) and Its Redox-Induced Reversible Transformation of Aromatic  $\pi$ -Conjugation Circuit. (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>WPI-ICReDD, Hokkaido University, <sup>3</sup>Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University) Tomoki Yoneda,<sup>1</sup> Su-Gi Chong,<sup>1</sup> Yuki Ide,<sup>2</sup> Saburo Neya<sup>3</sup>

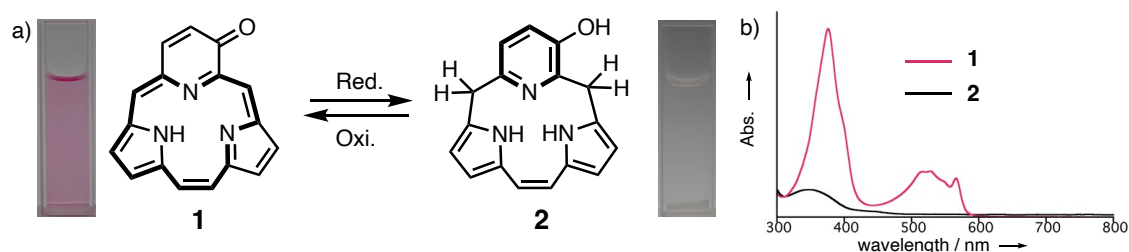
Switching aromaticity of macrocyclic compounds is significant because of the control of their optical and electronic properties. In this study, we present an interconversion of aromatic  $\pi$ -conjugation circuit triggered by redox between 3-oxypyriporphyrin and 3-hydroxypyridine.

2-Oxypyritriphyrin(2.1.1) **1**, which is an analog of triphyrin(2.1.1) possessing an 3-pyridone unit, was synthesized. **1** shows aromaticity derived from its macrocyclic 14 $\pi$  conjugation circuit. Reduction of **1** afforded **2** with two  $sp^3$  methylene units at its *meso* positions which interrupt its macrocyclic conjugation circuit. Solution of **2** in dichloromethane is almost colorless because of short  $\pi$ -conjugation circuit, but **2** was reversibly re-oxidized to **1** with recovery of vivid pink color of solution.

**Keywords** : Porphyrinoid, Aromaticity Switching, Redox, 3-Pyridone, Triphyrin

環状 $\pi$ 共役化合物の芳香族性の変換は、その光化学的特性をはじめとする各種物性のスイッチングへとつながるため、センサーなどへの応用が見込める。今回、3-ヒドロキシピリジンと 3-ピリドンの間の芳香環の相互変換を鍵とする $\pi$ 共役系の相互変換によって、光化学的特性に代表される各種物性の変換に成功したので報告する。

トリフィリン(2.1.1)のピロール環のうちの1つをピリドン骨格によって置換することで、2-オキシピリトリフィリン(2.1.1) **1**を得た。**1**は環状 14 $\pi$  共役系に由来する明確な芳香族性を示した。さらに、これを還元することによって、メゾ位炭素が  $sp^3$  型へと還元されて $\pi$ 共役系が切断されたマクロサイクル **2** へと変換されることが明らかになった<sup>[1]</sup>(Figure 1a)。**2** はその分子内共役長の短縮のためほぼ無色のジクロロメタン溶液となったが、再酸化を行うことで**1**が可逆的に得られ、強い可視光吸収が回復した(Figure 1b)。



**Figure 1.** a) 2-オキシピリトリフィリン(2.1.1)の酸化還元および b) 紫外可視吸収の変換  
1) S. G-Chong, T. Yoneda, Y. Ide, S. Neya, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 1077-1080.