

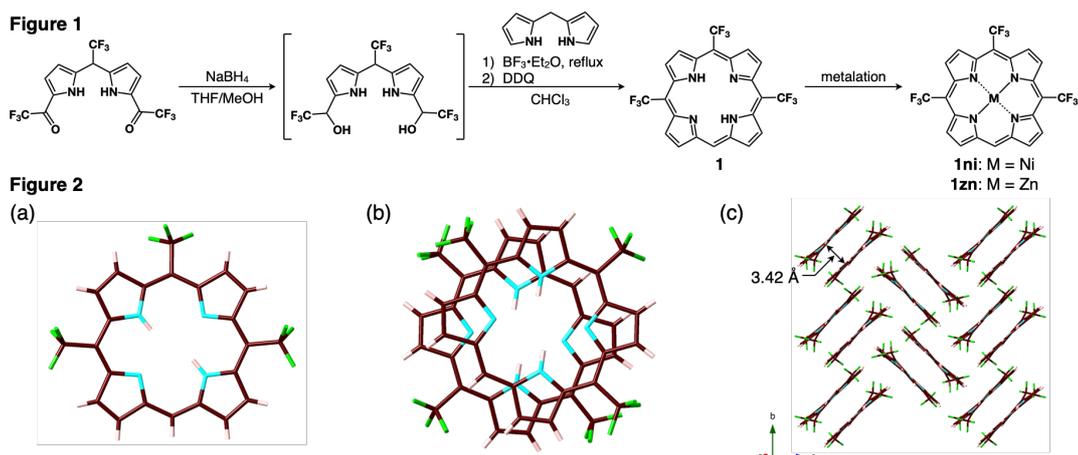
立体障害を軽減した荷電ポルフィリンの合成

(立命館大生命科学) 前田 大光・○橋本 祐也・田中 宏樹・羽毛田 洋平
 Synthesis of Charged Porphyrins with Reduced Steric Hindrance (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, ○Yuya Hashimoto, Hiroki Tanaka, Yohei Haketa

Charged porphyrins bearing *meso*-C₆F₅ groups form ion-pairing assemblies using ⁱπ-ⁱπ interactions by combining appropriate counterions. In this study, the peripheral electron-withdrawing groups with reduced steric bulkiness were introduced to achieve the dense stacking of π-electronic ions. In fact, tri-CF₃-substituted porphyrin was synthesized as precursors of charged π-electronic systems.

Keywords : charged π-electronic systems; porphyrins; ion pairs

C₆F₅ 基を導入した荷電ポルフィリンと適切な対イオンの組み合わせからなる π 電子系イオンペアは、ⁱπ-ⁱπ 相互作用による集合体を形成する。¹⁾ 本研究では、荷電 π 電子系間のより密な積層を目的とし、C₆F₅ 基よりも立体障害の少ない電子求引性置換基を部分的に導入した荷電ポルフィリンの合成を検討した。実際に、トリフルオロアセチル置換されたジピロメタン²⁾を還元した後、CHCl₃ 溶液中で無置換ジピロメタンの共存下、BF₃·Et₂O を滴下し加熱還流した後に DDQ で酸化することで、CF₃ 3 置換ポルフィリン **1** を 3.0% の収率で得た (Figure 1)。**1** の単結晶 X 線構造解析から、ヘリンボーン型の集合体が確認され、π-π 相互作用と CH-π 相互作用の形成が示唆された (Figure 2)。**1** の金属錯化を検証し、Ni^{II} 錯体 **1ni** と Zn^{II} 錯体 **1zn** をそれぞれ 79% と 50% の収率で得た。一方、**1** を適切な金試薬で処理することで、π 電子系カチオンである Au^{III} 錯体の形成も確認した。さらに、**1ni** および **1zn** を用い、アニオン体の前駆体である *meso*-ヒドロキシ体の合成を検討した。³⁾



1) Sasano, Y.; Tanaka, H.; Haketa, Y.; Kobayashi, Y.; Ishibashi, Y.; Morimoto, T.; Sato, R.; Shigeta, Y.; Yasuda, N.; Asahi, T.; Maeda, H. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9645. 2) Dmowski, W.; Piasecka-Maciejewska, K.; Urbańczyk-Lipkowska, Z. *Synthesis* **2003**, *4*, 841. 3) Maeda, H.; Hashimoto, Y.; Tanaka, H.; Haketa, Y. to be submitted.