

令和 5 年 7 月 6 日

愛 媛 大 学

## 段階的分子内反応による *meso,β*-縮環型フェナントロポルフィリンの合成に成功！

### 【研究の概要】

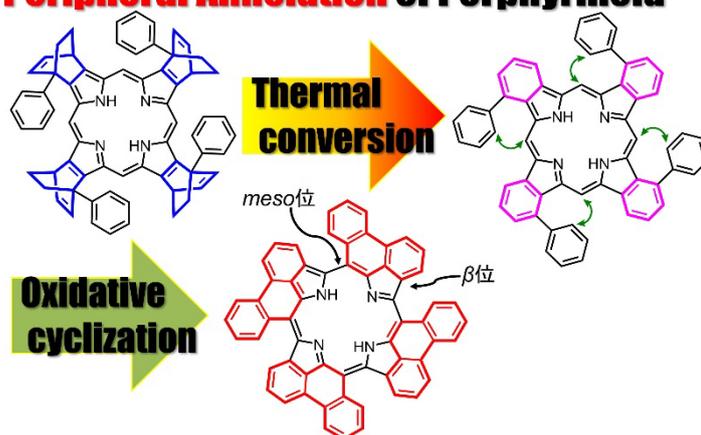
この度、愛媛大学大学院理工学研究科の奥島鉄雄准教授らの研究グループは、信州大学の小林長夫特任教授と共同で、段階的前駆体法により特異な縮環様式をもつフェナントロポルフィリンの合成に成功しました。

橋頭位にアリアル基を有するビシクロ[2.2.2]オクタジエン(図中青色部分)縮環ポルフィリンの逆 Diels-Alder 反応によりベンゾ骨格(図中紫色部分)に変換したアリアルテトラベンゾポルフィリン(アリアル TBP)を合成し、アリアル TBP の分子内 Scholl 反応によりアリアル基と *meso* 位を結合させ(図中緑色矢印間)、*meso* 位と  $\beta$  位でフェナントレン(図中赤色部分)が縮環したポルフィリンを合成しました。ポルフィリン骨格の構築後に、段階的に構造変換することで、従来の合成法では作りにくい縮環様式を創出することに成功しました。

### 【研究のポイント】

- ・ 熱変換型前駆体法により、ベンゾ部分にアリアル基を有するベンゾポルフィリンを合成。
- ・ アリアルベンゾポルフィリンのアリアル基と *meso* 位での分子内 Scholl 反応により、*meso,β*-縮環型フェナントロポルフィリンを合成。

### A New Approach for Peripheral Annelation of Porphyrinoid



縮環型フェナントロポルフィリンの段階的合成

### 【本件に関する問い合わせ先】

愛媛大学大学院理工学研究科

准教授 奥島 鉄雄

電話:089-927-9615

E-mail:okujima.tetsuo.mu@ehime-u.ac.jp



## 【詳細】

ポルフィリンは4個のピロールと4個の架橋炭素が環状につながり、 $18\pi$  電子系に基づく芳香族性を示す安定な分子であり、クロロフィルやヘムの基本構造として知られています。また、ポルフィリンの周辺部に芳香環を縮環させる  $\pi$  拡張法は、芳香族性や、電子構造、分光特性などを制御する効果的な方法として知られています。

中でも、 $\beta, \beta$ -縮環型ピロールを用いた  $\pi$  拡張ポルフィリンは非常に多くの合成例が知られていますが、*meso, \beta*-縮環型ポルフィリンの合成には汎用的な合成法は多くありません。

今回、愛媛大学大学院理工学研究科の奥島鉄雄准教授らの研究グループは、ピロールの  $\beta$  位に縮環したピシクロ[2.2.2]オクタジエンの橋頭位にアリアル基を導入し、立体障害を利用した選択的ポルフィリン形成反応とそれに続く熱変換により、 $C_{4h}$  対称の  $\gamma$ -アリアルテトラベンゾポルフィリン ( $\gamma$ -アリアル TBP) を合成しました。その結果、 $\gamma$ -アリアル TBP の酸化的分子内環化反応により、新しい縮環様式のカフェナントロポルフィリンの合成に成功しました。

また、X線結晶構造解析により分子構造を、吸光分光法、磁気円偏光二色性分光法、分子軌道計算により電子構造を明らかにすることができました。

本研究成果は、2023年4月25日にアメリカ化学会の「Organic Letters」誌電子版に掲載されました。

## 【論文情報】

掲載誌: Organic Letters

題名: Synthesis of Peripherally Annulated Phenanthroporphyrins

(周辺部に縮環したカフェナントロポルフィリンの合成)

著者: Muramatsu, Kota; Okujima, Tetsuo\*; Mori, Shigeki; Kikuchi, Shion; Ando, Shimpei;  
Okada, Yusuke; Takase, Masayoshi; Uno, Hidemitsu; Kobayashi, Nagao\*

DOI: 10.1021/acs.orglett.3c00876

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.orglett.3c00876>

## 【研究サポート】

・JSPS 科研費 22K05082



愛媛大学の先端研究が世界をリードします！

<https://research.ehime-u.ac.jp/>