



## 短段階合成による新規なポルフィセン骨格の合成 Synthesis of novel porphycenes using short-step synthetic method

古賀大貴<sup>1</sup>、小野利和<sup>1,2,3</sup>、小出太郎<sup>1</sup>、鳶越 恒<sup>1</sup>、久枝良雄<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.

<sup>2</sup>Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University, <sup>3</sup>JST-PRESTO)

ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンは、その優れた可視光吸収能や発光特性、酸化還元特性が魅力的である。しかしながら従来のポルフィセン合成法はポルフィリンと比較して、合成が多段階で煩雑・低収率という問題点があるため近年、M.Ravikanth 氏<sup>1</sup>や我々のグループ<sup>2</sup>では短段階かつ簡便なポルフィセン

合成法(Scheme1)開拓に着手している。新たなポルフィセン簡便合成法として、我々は超原子価ヨウ素酸化による環化反応を鍵とした新規簡便合成法を開拓し、報告している。本発表では、(a)報告した meso-アルキルポルフィセン

の新規簡便合成法(Scheme1)、(b) 新規簡便合成法を用いた新たなポルフィセン骨格の合成(Scheme2)に関して説明する。

(a)については、TiCl<sub>4</sub>を用いたマクマリーカ

ップリングによってジピロエテンを合成し、ジピロエテンを超原子価ヨウ素 PIFA によって酸化的にカップリングすることで、これまでのポルフィセン合成で最短の 2 ステップでの短段階合成を達成した。また、アルキル置換ポルフィセンの簡便合成法として初めての例である。本合成過程は最終ステップの環化反応にハロゲン置換基やヒドロキシ基などの反応点を用いず、電子豊富なピロール環本来の反応性を利用しているため、合成の大幅な簡略化を達成している。

(b)は従来の合成法では非常に合成が困難であり、アプローチが成されてこなかった meso 位にシクロアルキル環を有するポルフィセンの合成スキームである。(a)の合成法を用いることでこれらの誘導体も容易に合成が可能であることが期待される。ポルフィセンは meso 位の置換基の高さに応じてその光学特性が顕著に変化することが知られており、シクロ環のサイズによってポルフィセンの物性にどのような影響が生じるか興味深い。合成の詳細はポスターにて報告する。

### <参考文献>

- 1) E. Ganapathi, T. Chatterjee, M. Ravikanth., *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6701.
- 2) T. Ono, D. Koga, Y. Hisaeda, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 260.

### 発表者紹介

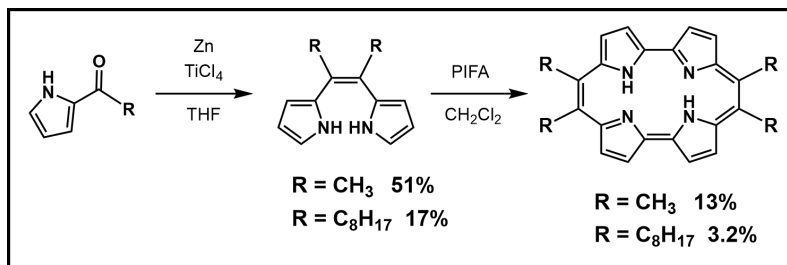
氏名 古賀 大貴 (こが だいき)

所属 九州大学工学府

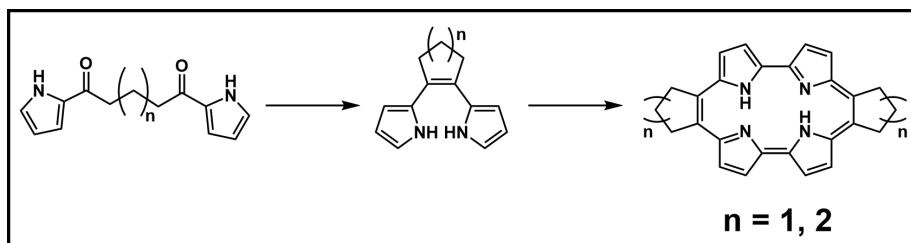
生体機能化学講座

学年 修士 2 年

研究室 久枝研究室



Scheme 1 meso-アルキルポルフィセンの新規簡便合成法



Scheme 2 新規簡便合成法を用いた新たなポルフィセン骨格の合成