

## 大環状[36]トリチアノナフィリンの錯形成反応

(埼玉大院理工<sup>1</sup>・埼玉大科学分析支援センター<sup>2</sup>) ○長津 太己<sup>1</sup>・藤原 隆司<sup>2</sup>・石丸 雄大<sup>1</sup>

Metal complex reaction of [36]trithianonaphyrin (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, <sup>2</sup>Research and Development Bureau, Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University) ○Taiki Nagatsu<sup>1</sup>, Takashi Fujihara<sup>2</sup>, Yoshihiro Ishimaru<sup>1</sup>

Expanded porphyrins, renowned for their large, flexible  $\pi$ -conjugated systems and metal coordination capabilities, have garnered significant interest due to their distinctive structural and physical properties. Research in our laboratory has demonstrated that bispyrrolylthiophenes, incorporating thiophene skeletons, can react with aldehydes to yield [2+2], [3+3], and [4+4] cycloadducts. Given that the antiaromatic compound [36]trithianonaphyrin comprises three dipyrromethene skeletons, we have been investigating the coordination properties of these skeletons. The incorporation of zinc into the compound was executed using zinc chloride, with the reaction proceeding overnight at room temperature. This process was facilitated by the presence of  $K_2CO_3$  in a  $CHCl_3/MeOH$  mixed solvent. The successful introduction of zinc was inferred from the disappearance of the intra-ring NH signal on the low-field side in the actual  $^1H$  NMR spectrum. In this presentation, we will discuss the physical properties and structural characteristics of the resultant compounds.

**Keywords :** porphyrinoid; Antiaromaticity; steric hindrance

環拡張ポルフィリンは、大きく柔軟な $\pi$ 共役系を持ち、金属配位能を有し、その構造や物性の変化に興味を持たれている。我々の研究室では、チオフェン骨格を組み込んだビスピロリルチオフェンとアルデヒドとの反応を行い、[2+2]、[3+3]、[4+4]環化付加体を与えることを明らかにしてきた。反芳香族化合物である[3+3]環化付加体([36]トリチアノナフィリン)は、ジピロメテン骨格を3つ持つことから、ジピロメテン骨格への二フッ化ホウ素部位の導入を試み、段階的に異なる配位構造ができることを明らかにした。本研究では、更なる配位部位の構築を行った。

フリーのジピロメテン骨格が1つ存在する化合物 **4** は、対応する[3+3]環化付加体を  $BF_3$  と反応させ、分離することで得た。次に亜鉛の導入は、塩化亜鉛を用いて、 $K_2CO_3$  存在下、 $CHCl_3/MeOH$  中で一晩室温で反応することにより行った。実際の  $^1H$  NMR から低磁場側の環内 NH シグナルの消失により、亜鉛が導入されたと考えた。講演では、得られた化合物の物性と構造についてその詳細を報告する。

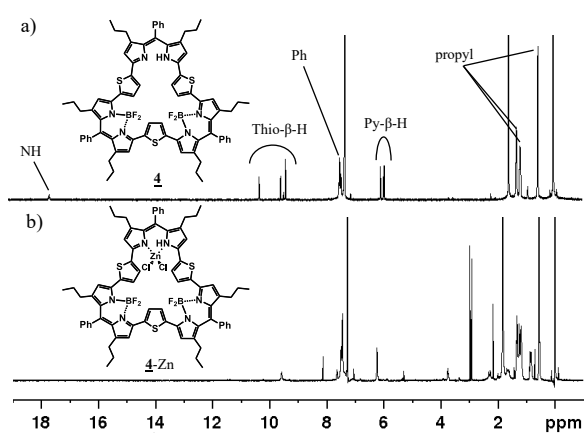


Figure 1  $^1H$  NMR spectra of a) **4** and b) **4-Zn** in  $CDCl_3$