

テトラプロピルポルフィセンコバルト錯体の酸化剤存在下でのアセチレンとの反応

(埼玉大学¹・埼玉大科学分析支援センター²・神戸大学³) ○日笠山 雄大¹、藤原 隆司²、瀬恒 潤一郎³、石丸 雄大¹

Reaction of Tetrapropylporphycenecobalt Complex with Acetylene in the Presence of Oxidants (¹Faculty of Engineering, Saitama University, ²Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University, ³Kobe University)○Yuuto Higashiyama¹, Takashi Fujihara², Jun-ichiro Setsune³, Yoshihiro Ishimaru¹

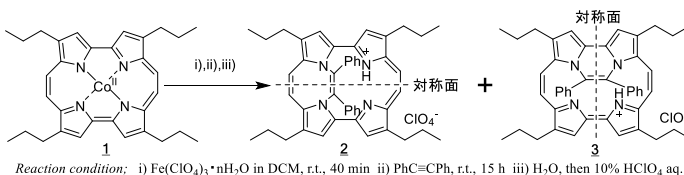
Porphycene is an 18 π -conjugated cyclic compound first synthesized by Vogel as a structural isomer of porphyrin and is known to function as a dianionic ligand. In this study, two types of *N,N*-etheno-bridged porphycenes were synthesized from the reaction of a tetrapropylporphycene cobalt complex (Co(II)TPrPc) with diphenylacetylene in the presence of iron(III) perchlorate as an oxidant. Initially, the cobalt complex was oxidized using seven equivalents of iron(III) perchlorate under an argon atmosphere. Subsequently, seven equivalents of diphenylacetylene were added, and the reaction was carried out at room temperature for 15 h. After completion, a main fraction was obtained via silica gel column chromatography. NMR analysis confirmed the formation of compounds **2** and **3**. Based on the differences in symmetry planes, the integrated NMR values indicated that the ratio of compound **2** to compound **3** was 1:2.

Keywords: Porphyrinoid; *N*-Alkylation

ポルフィセンはポルフィリンの構造異性体として Vogel らによって初めて合成された 18 π 共役系の環状化合物であり、ジアニオン性の配位子として錯形成することが知られている¹⁾。本研究では酸化剤として過塩素酸鉄(III)存在下でテトラプロピルポルフィセンコバルト錯体(Co(II)TPrPc)とジフェニルアセチレンの反応から2種類の *N,N*-エテノ架橋ポルフィセンを合成したので以下にその詳細を発表する。

コバルト錯体は TPrPc を 10 等量の酢酸コバルト(II)四水和物と 170℃で 3 時間反応させることで合成した。反応終了後、NaOH 水溶液と水で分液し、カラムクロマトグラフィーで精製することで、収率 57%で得た。Ar 雰囲気下で Co(II)TPrPc を 7 等量の過塩素酸鉄(III)で酸化したのち、7 等量のジフェニルアセチレンを加え、室温で 15 時間反応させた。反応終了後、水と 10%過塩素酸水溶液で分液処理を行い、シリカゲルカラムで精製することで 1 つのフラクションを得た。

NMR によって化合物 **2**、**3** が生じていることを確認した。化合物 **2** は上に示す対称面を持つことから 2 つのビピロールをつなぐ二重結合部位のプロトンは等価となるため 2 種類のシングレットとして確認できる。一方、化合物 **3** では上に示す対称面を持つことから 2 種類のダブルレットとして確認でき、積分値から化合物 **2**:化合物 **3** = 1:2 で得られたことが分かった。



1) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew Chem, Int. Ed.*, **1987**, 26, 934-936