

シクロ[8]ピロールスクアリン酸塩の合成

(愛媛大理¹・愛媛大院理工²・愛媛大 ADRES³) ○村上晴哉¹・松本宏樹²・森 重樹³・宇野英満²・高瀬雅祥²・奥島鉄雄²

Synthesis of cyclo[8]pyrrole-squarate (¹*Faculty of Science*, ²*Graduate School of Science and Engineering*, ³*Advanced Research Support Center (ADRES)*, Ehime University) ○Haruya Murakami,¹ Hiroki Matsumoto,² Shigeki Mori,³ Hidemitsu Uno,² Masayoshi Takase,² Tetsuo Okujima²

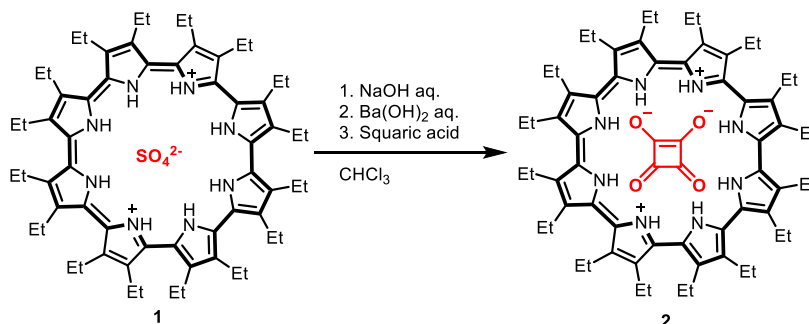
Cyclo[*n*]pyrroles belong to a family of ring-expanded porphyrins (*n* = 4, 6–10). Pyrrole subunits are directly connected through α,α' - or α,β' -positions. Cyclo[8]pyrroles are selectively synthesized in good yields *via* an oxidative coupling of 2,2'-bipyrrole using template dianion SO_4^{2-} .^[1] Recently, we have reported anion exchange of cyclo[8]pyrrole-sulfate.^[2, 3] Herein, we report synthesis of cyclo[8]pyrrole-squarate, and its structural and optical properties.

Cyclo[8]pyrrole-squarate **2** was obtained by anion exchange from cyclo[8]pyrrole-sulfate **1** which was prepared according to a literature procedure. Single crystal X-ray diffraction analysis of **2** revealed that it exhibited an unusual columnar packing.

Keywords : Ring-Expanded Porphyrin; Cyclo[*n*]pyrrole; Squarate; Anion Exchange

環拡張ポルフィリンの一種であるシクロ[*n*]ピロールは、*n* 個のピロールが *meso* 炭素による架橋を介さず直接結合した構造をもつ。なかでもシクロ[8]ピロールは、硫酸イオンを鋳型としたテンプレート合成により、選択的かつ高収率で硫酸塩として得られることが報告されている^[1]。一方、他のアニオン性塩の報告例は少ない^[2, 3]。そこで本研究では、新たにスクアリン酸塩を合成し、その構造と物性を明らかにした。

2,2'-ビピロールの酸化的カップリング反応により硫酸塩 **1** を合成した。硫酸イオンを塩基により抽出し、スクアリン酸イオンに交換することにより **2** を得た (Scheme 1)。単結晶 X 線構造解析の結果、特異なカラム状のパッキングをとることを明らかにした。**2** の合成、結晶構造解析による構造的特徴、および光学特性について報告する。



Scheme 1. Anion exchange of cyclo[8]pyrrole **1**

[1] D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422-1425.

[2] T. Okujima, H. Matsumoto, S. Mori, T. Nakae, M. Takase, H. Uno, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3160-3162.

[3] H. Matsumoto, N. Matsumoto, S. Mori, I. Hisaki, T. Nakae, M. Takase, H. Uno, T. Okujima, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2023**, *27*, 1126-1130.