

30amA-625

官能基許容性 Grignard 試薬とのクロスカップリングを用いるポルフィリンの新規修飾反応

杉田 典昭¹, ○土屋 育巳¹, 林 賢¹, 高波 利克¹ (¹明治薬大)

【目的】他の置換基への変換が容易な反応性に富む官能基を持つポルフィリンは、医薬品を含めた様々な機能性ポルフィリンを合成するための重要な中間体である。このような中間体の合成法として、有機亜鉛反応剤を用いたカップリング反応が多用されている。有機亜鉛反応剤は、反応性に富む官能基を分子内に許容できるという利点があるが、調製に多数の試薬を必要とし、工程数も多いなどの難点もある。それゆえ、近年、atom economy という観点から、Grignard 試薬をカップリングパートナーとして用いる方法が注目されている。特に、Knochel らにより開発されたエステルなどの親電子性官能基を分子内に持つ Grignard 試薬は、従来の有機亜鉛反応剤よりもはるかに調製が容易なため、ポルフィリンの修飾においても大変に魅力的である。そこで、このあらかじめ官能基化された Grignard 試薬とハロゲン化ポルフィリンとのクロスカップリングを試みた。

【実験及び結果】Pd(OAc)₂ および PPh₃ を触媒に用いて無金属 *meso*-モノプロモポルフィリン(**1**)と 3-(CO₂Et)PhMgCl (**2**)とのカップリング反応を行ったところ、*meso*位に 3-(CO₂Et)Ph 基が導入されたポルフィリン(**3**)が収率 98 % で得られた。現在この反応の基質一般性について検討している。

