

## テトラ(*N*-カルバゾリル)ポルフィリンを基にした含窒素 $\pi$ 拡張ポルフィリンの合成とその電子構造

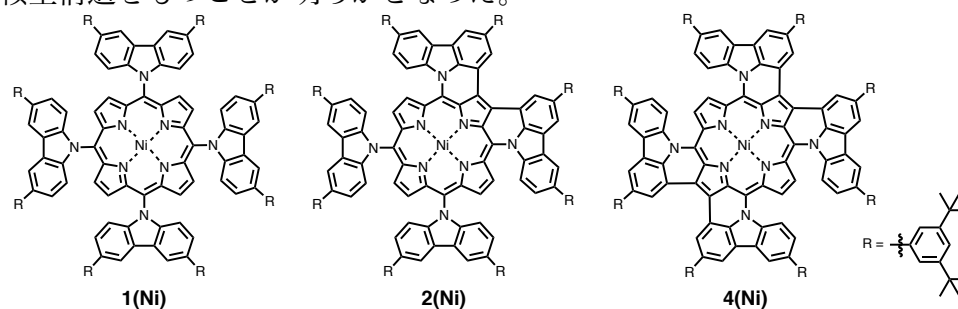
(名大院理) ○松渕 敦也・河野 慎一郎・田中 健太郎

Synthesis and Characterization of Nitrogen-Containing  $\pi$ -Extended Porphyrin Derived from Tetra(*N*-carbazolyl)porphyrin (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Atsuya Matsubuchi, Shin-ichiro Kawano, Kentaro Tanaka

Porphyrinoids having large  $\pi$  systems have received increasing attention owing to extension of absorption wavelength from the viewpoints of application to dye-sensitized solar cells and photodynamic therapy and so on. Recently, we reported a porphyrin substituted quadruply with *N*-carbazolyl groups at the *meso* positions.<sup>1</sup> In this study, highly conjugated porphyrin **2(Ni)** and **4(Ni)** were synthesized from **1(Ni)**. Both of the Soret bands and the Q-bands of **2(Ni)** are significantly red-shifted and Q-bands has a large absorbance. Owing to the large  $\pi$ -conjugation, **2(Ni)** has a small HOMO-LUMO gap. It was also found that the  $\pi$ -extended porphyrin moieties of **2(Ni)** and **4(Ni)** were distorted in the crystal structure.

**Keywords** : Porphyrin; Carbazole; Oxidative coupling; Fused Porphyrin;  $\pi$ -Extension

ポルフィリンの $\pi$ 共役構造を拡張した新奇共役系化合物は、小さい HOMO-LUMO ギャップや近赤外領域に吸収波長をもつことから、色素増感太陽電池や光線力学療法などへの応用が期待されている。当研究室では、ポルフィリンのすべてのメソ位にカルバゾールの9位窒素を結合したテトラ(*N*-カルバゾリル)ポルフィリンを合成した<sup>1</sup>。本研究では、ポルフィリン **1(Ni)** のカルバゾールの1位炭素とポルフィリンの $\beta$ 位を酸化的に縮環することで、 $\pi$ 共役構造の中に多くの窒素原子を含有したポルフィリン **2(Ni)** と **4(Ni)** を得た。電気化学測定から、**2(Ni)** は **1(Ni)** に比べて 0.83 eV ほど小さい HOMO-LUMO ギャップを持つことが示された。また、**2(Ni)** の紫外可視吸光度測定から、Soret 帯と Q 帯は、それぞれ 508 nm と 711 nm に大きくレッドシフトし、拡張した $\pi$ 共役構造の特徴を示した。結晶構造では、**2(Ni)** と **4(Ni)** とともに、縮環によりカルバゾールがポルフィリン環と面を共有する構造となることで生じた立体反発により、大きく歪んだ鞍型構造をもつことが明らかとなった。



**Figure.** Carbazole-substituted porphyrins

1) S. Kawano, S. Kawada, Y. Kigatawa, R. Teramoto, M. Nakano, K. Tanaka, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 2992.