

ポルフィセン二量体骨格を持つ共役系分子の合成と性質

(阪大院工) ○苑田 千央・林 高史

Synthesis of new π -conjugated molecules having porphycene dimer framework

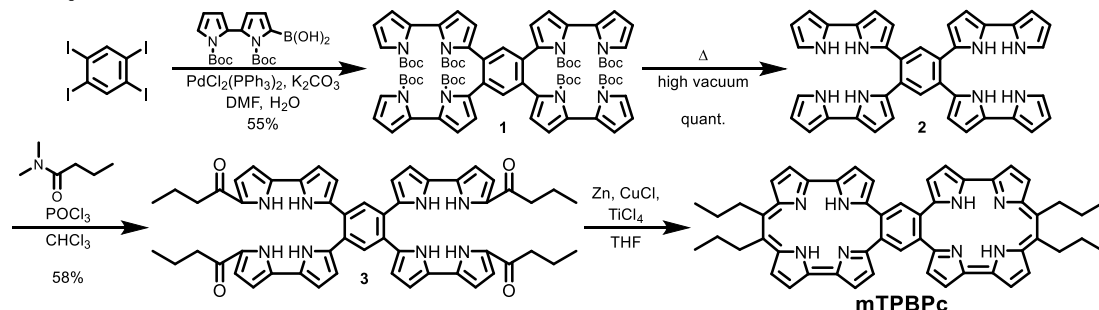
(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Chihiro Sonoda, Takashi Hayashi

A new porphycene dimer, *meso*-tetra-*n*-propyl-bis-Pc (**mTPBPc**), in which a benzene moiety is fused directly between two ethylene bridges of each porphycene framework, was prepared. Porphycene, a constitutional isomer of porphyrin, is known to have remarkable photo- and redox features. Especially, modification of the ethylene bridges in porphycene is capable of extending π -system effectively¹⁾. Taking advantage of this effect, **mTPBPc** was designed with a benzene ring sandwiched between the *meso*-positions of two porphycenes. In addition, four carbon chains were added to the *meso*-positions at both ends to improve the solubility of the target compound and to facilitate its synthesis. **mTPBPc** was prepared using Suzuki-Miyaura cross coupling and intramolecular McMurry coupling (Scheme 1). For **mTPBPc**, a Soret band at 495 nm and Q bands at 657, 714, 923 and 1025 nm were observed, indicating that **mTPBPc** shows more red-shifted peaks than normal porphycene with Soret bands at 358 and 370 nm, and Q bands at 558, 596 and 629 nm.

Keywords : Porphycene, Extension of π conjugation, NIR absorption, Porphyrinoid

近年、ポルフィセン類縁体はその優れた可視光吸収能から色素増感剤への応用が期待される。本研究では、新規 π 共役拡張ポルフィセンとしてポルフィセン二量体骨格を持つ *meso*-tetra-*n*-propyl-bis-Pc (**mTPBPc**)の合成と物性について報告する。ポルフィセンのエチレン架橋部位 (*meso*-位)への共役修飾は特に π 共役拡張効果が大きい¹⁾。この効果を利用して 2 つのポルフィセンの *meso*-位でベンゼン環を挟み込んだ **mTPBPc** を設計した。そして、目的化合物の溶解性を向上させ、合成をより簡便にするために両端の *meso*-位に 4 つの炭素鎖を付与した。合成戦略は、2 つのポルフィセン環を同時に形成する方法をとり計 4 ステップで合成を達成した。立体障害の大きい鈴木-宮浦カップリング反応、Boc 脱保護、*n*-ブタノン修飾はともに良好な収率で反応が進行し、その後の McMurry 反応により目的物を得た (Scheme 1)。

mTPBPc は Soret 帯が 495 nm、Q 帯が 657, 714, 923, 1025 nm と通常のポルフィセン (Soret 帯 361nm、Q 帯 558, 596, 629 nm)よりも大きく長波長シフトすることが観測された。



Scheme 1. Synthesis of *meso*-tetra-*n*-propyl-bis-porphycene.

1) T. Hayashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6227.