

新規ジアザポルフィリン-ポルフィリン連結分子の合成と物性

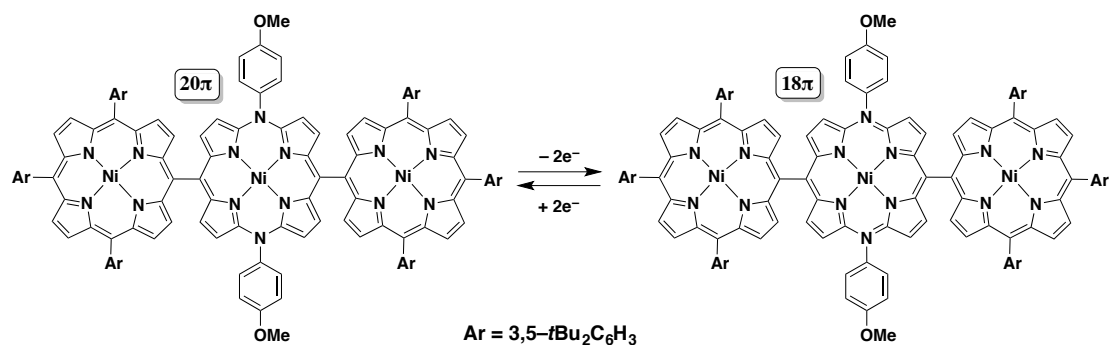
(新潟大院自然¹・新潟大理²) ○梅宮 亜香音¹・俣野 善博²

Synthesis and Properties of Novel Porphyrin-linked Diazaporphyrin Derivatives (¹*Graduate School of Science and Technology, Niigata University*, ²*Faculty of Science, Niigata University*)
○Akane Umemiya,¹ Yoshihiro Matano²

5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrin (TADAPs) in the 18 π -, 19 π -, and 20 π -electron forms exhibit characteristic optical and magnetic properties depending on these oxidation states. Recently, we reported the first examples of phenylene-linked porphyrin-TADAP-porphyrin triads and revealed their redox behavior. In this study, we synthesized *meso-meso* directly linked porphyrin-TADAP-porphyrin triads and investigated their fundamental properties. The triad shown below was successfully synthesized by metal-templated cyclization of the corresponding nickel(II)-bis(dipyrrin) complex bearing the porphyrin-substituents. The triad exhibited reversible, multiple redox processes on the DAP and porphyrin rings. The aromaticity and optical properties of the central TADAP unit were found to vary significantly depending on its oxidation states.

Keywords : Porphyrin; Diazaporphyrin; Metal-templated Cyclization

5,10,15,20-テトラアリアル-5,15-ジアザポルフィリン (TADAP) は、18 π 、19 π 、20 π の酸化状態がいずれも空气中で安定であり、それぞれの酸化状態に固有の特徴的な物性を示す¹⁾。最近、我々はフェニレン架橋で連結したポルフィリン-TADAP-ポルフィリン三量体を報告し、それらの酸化還元挙動を明らかにした²⁾。本研究では、ポルフィリンと TADAP が *meso* 位どうしで直接連結した三量体 (下記) を新たに合成し、その物性を調べた。目的とする三量体は、ポルフィリンを置換基として持つジピリンのニッケル錯体の鋳型環化を利用して合成した。DAP 環およびポルフィリン環上の酸化還元は可逆的に進行し、中心の TADAP 部位の芳香族性と光物性が酸化状態に応じて大きく変化することが明らかとなった。



- 1) Sudoh, K.; Satoh, T.; Furukawa, K.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16364–16373.
- 2) 秋葉健人・藤田裕太郎・俣野善博, 第 102 日本化学会春季年会要旨集 K1-3pm-16.