

ポルフィリン-オクタフィリンハイブリッドテープの合成

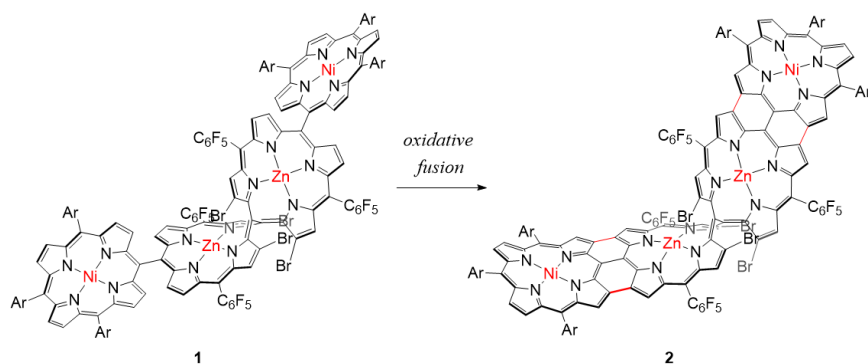
(京大院理¹・京大院工²) ○中井 彬人¹・田中 隆行^{1,2}・大須賀 篤弘¹

Synthesis of Porphyrin-Octaphyrin Hybrid Tapes (¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Akito Nakai,¹ Takayuki Tanaka,^{1,2} Atsuhiko Osuka¹

Porphyrin tapes have attracted considerable attention in light of their rigid and planar structures with fully conjugated π -networks. As a different class of important porphyrinoids, expanded porphyrins have also emerged, which display rather flexible structural changes, redox interconversions, and coordination properties. Here, by hybridizing these two concepts, we designed a porphyrin-octaphyrin hybrid tape bearing both a rigid fused π -conjugated system and a flexible π -conjugated system, as the first example of porphyrin tape variants showing Möbius aromaticity. The results of its absorption spectroscopy and electrochemical measurements for this novel π -system will be discussed.

Keywords : Möbius aromaticity, expanded porphyrin, octaphyrin, porphyrin tape, π -expansion

ポルフィリン *meso-meso* β - β β - β 三重縮環体 (ポルフィリンテープ) は、剛直で高い平面性を有し、分子全体にわたる π 共役系に由来した種々の興味深い性質を有することが知られている¹⁾。一方で、環拡張ポルフィリンは、その巨大で柔軟な π 共役系から近赤外光吸収、酸化還元挙動や、メビウス芳香族性の発現といった多様な物性を示す²⁾。今回我々は、そうした剛直な縮環 π 共役系と柔軟な π 共役系を併せ持つ分子モチーフとして、ポルフィリン-オクタフィリンハイブリッドテープ **2** を標的分子とした³⁾。**2** は Ni(II) ポルフィリン-Zn(II) オクタフィリンハイブリッド三量体 **1** に対する酸化的縮環反応を行うことで合成できた。中央部にオクタフィリン由来のねじれた構造を有する **2** はポルフィリンとオクタフィリン部位の共役系が有効に繋がっており、メビウス芳香族性を示す初のポルフィリンテープ類縁体である。その特異な π 電子系について、吸収スペクトルや電気化学測定の結果を発表する。



Scheme 1. Synthesis of porphyrin-octaphyrin-porphyrin hybrid tapes.

1) T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 943; 2) T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 2584; 3) A. Nakai, J. Kim, T. Tanaka, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 26540.