

ポルフィセン二量体:ビスポルフィセンの合成

(阪大院工) ○苑田 千央・林 高史

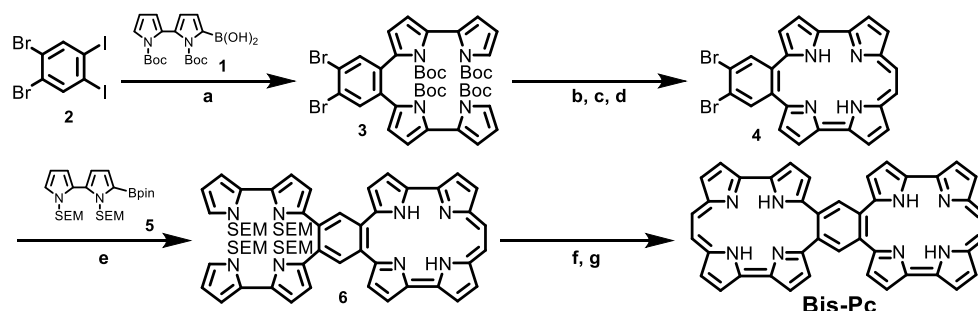
Synthesis of a porphycene dimer: Bis-porphycene (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Chihiro Sonoda, Takashi Hayashi

Porphycene, which is a constitutional isomer of porphyrin, has notable photo and redox features as well as porphyrin. Therefore, porphycene seems to be a strong candidate as a photosensitizer for photodynamic therapy and electrochemical devices. Recently, our group tried to prepare a new porphycene dimer, bis-porphycene (**Bis-Pc**), in which a benzene moiety is fused directly between two ethylene bridges (*meso*-positions) of each porphycene framework. The π -system of **Bis-Pc** is expected to show largely red-shifted absorption to the NIR region and remarkably small electrochemical HOMO-LUMO gap, because the modification of the ethylene bridges (*meso*-positions) is known to be capable of expanding π -system effectively¹⁾. Here, we report the synthesis of **Bis-Pc** via Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction and McMurry coupling reaction.

Keywords : Porphycene; Expansion of π conjugation; NIR absorption; Porphyrinoid

ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンはその優れた可視光吸収能や酸化還元反応から色素増感剤や電子デバイスなど幅広い分野への応用が期待されている。今まで幾つかの π 共役拡張ポルフィセン類縁体が合成され、その中でも特にポルフィセンのエチレン架橋部位 (*meso*-位)への修飾は π 共役拡張効果の大きいことが示唆された¹⁾。本研究では、効率的な π 共役拡張化合物の合成を目指し、新規 π 共役拡張ポルフィセンであるポルフィセン二量体(ビスポルフィセン, **Bis-Pc**)の合成、物性評価を行った。**Bis-Pc**は2つのポルフィセンの*meso*-位でベンゼン環をはさみ、 π 共役を拡張した化合物である。

合成は、鈴木-宮浦クロスカップリング、分子内 McMurry カップリングなどを駆使して行った。それぞれの化合物の同定は NMR、ESI-TOF MS もしくは MALDI-TOF MS を用いた。



a) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, K_2CO_3 , DMF, H_2O , 80 °C. b) POCl_3 , DMF, 30 °C. c) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 140 °C. d) Zn, CuCl, TiCl_4 , THF, reflux.

e) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, K_2CO_3 , DMF, H_2O , 80 °C. f) HClaq. , EtOH, H_2O , reflux and POCl_3 , DMF, 30 °C. g) Zn, CuCl, TiCl_4 , THF, reflux.

スキーム 1 ビスポルフィセンの合成スキーム

1) T. Hayashi *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6227–6230.