

非平面性ポルフィリン二分子で構成されるポルフィリンダイマーの合成  
 ○畑中 雅史<sup>1</sup>, 武田 淳<sup>1</sup>(<sup>1</sup>帝京大薬)

【目的】当研究室ではこれまでに、平面構造を有する tetraphenylporphyrin (TPP) と大きな歪みのある非平面構造を有する dodecaphenylporphyrin (DPP) がベンゼン環を介して結合したポルフィリンダイマーを合成し、その物性について報告してきた。一方、非平面性ポルフィリンのみで構成されるポルフィリンダイマーの合成については報告されておらず、その性質に興味を持たれる。そこで、今回は非平面性ポルフィリン DPP 二分子が結合したダイマーの合成について報告する。

【方法】一つのフェニル基のメタ位をホルミル基で置換した DPP を benzaldehyde および 3,4-diphenylpyrrole と CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中 Ar 雰囲気下で BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O を用い混合縮合させた後、DDQ で酸化した。粗生成物を亜鉛錯体に変換して、ダイマーとモノマーをシリカゲルおよびアルミナカラムクロマトグラフィーで分離した後、塩酸酸性下でフリーベースに戻して、目的のポルフィリンダイマー **1** を得た。

【結果と考察】ダイマー **1** の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、DPP モノマーとほぼ等波長に Soret 帯の吸収極大波長がみられたが、 $\epsilon$  値が約 40% に低下し、全体的にブロード化した。また、ダイマー **1** の <sup>1</sup>H-NMR では *meso* 位フェニル基に由来するシグナルが、モノマーと比較して低磁場にシフトした。以上より、歪んだ環同士の相互作用が環電流効果に影響を及ぼしていることが示唆された。

