

光線力学療法や画像診断に利用可能な近赤外吸収・発光素子を開発するべく、従来の  $\pi$  共役系拡張法による吸収長波長化において生じる問題点を克服した新奇な骨格の創製を目指した。はじめに設計したスピロ共役芳香族性分子による空間相互作用を基盤とした三次元的な  $\pi$  電子系に替わり、優れた芳香族モデル分子であるポルフィリノイドの  $\pi$  平面に三次元性を付与する方向へとシフトした。その結果、立体障害と電子求引性と併せ持つトリフルオロメチル基を、これまでになく置換基パターンでポルフィリンに導入することが可能となった。環は大きく非平面化し、溶解性の向上と吸収の長波長化が観測された。中心金属に依存したトリフルオロメチル基の加溶媒分解反応も見出された。一方、環拡張ポルフィリンの中でも *N*-フェーズドペンタフィリン臭素化誘導体に対して異常な求核置換反応が起こることもわかった。三級アミン類のアルキル基とはビニレン架橋を形成し、アニリン類とはパラ位で連結されることで分岐  $\pi$  平面を達成できた。

Creation of novel three-dimensional  $\pi$ -electronic systems  
based on unusual reactivities of aromatic porphyrinoids

