

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-213219

(P2005-213219A)

(43) 公開日 平成17年8月11日(2005.8.11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C07D 519/00

G02B 5/22

F I

C07D 519/00 3 1 1

G02B 5/22

テーマコード (参考)

2H048

4C072

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-23334 (P2004-23334)

(22) 出願日 平成16年1月30日 (2004. 1. 30)

(71) 出願人 504132272

国立大学法人京都大学  
京都府京都市左京区吉田本町36番地1

(71) 出願人 000116024

ローム株式会社  
京都府京都市右京区西院溝崎町21番地

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都港区芝五丁目33番8号

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号

(71) 出願人 000005016

パイオニア株式会社  
東京都目黒区目黒1丁目4番1号

最終頁に続く

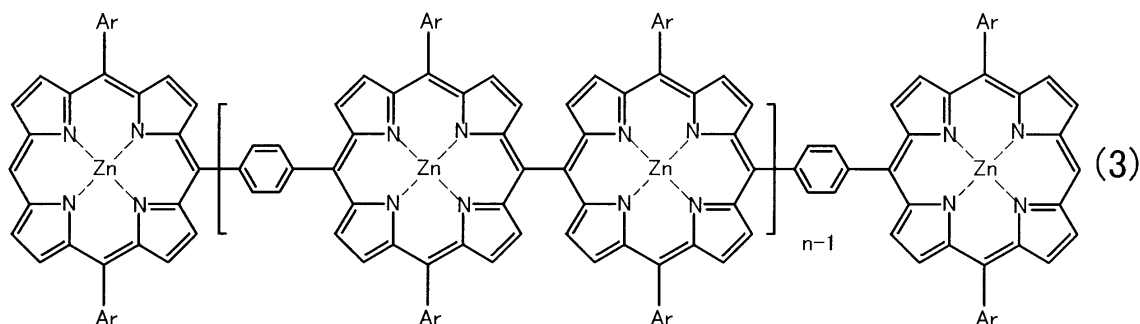
(54) 【発明の名称】 ジポルフィリン誘導体及びポリポルフィリン誘導体

(57) 【要約】

【課題】 ポルフィリン類の金属錯体より長波長側に吸収帯をシフトされた新規化合物を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記化学式(3)で示されるポリポルフィリン誘導体等を用いる。

【化20】



(ただし、上記式(3)中、Arは、芳香族炭化水素を表す。また、それぞれのArは同一であっても異なってもよい。さらに、nは、1~10の整数を示す。)

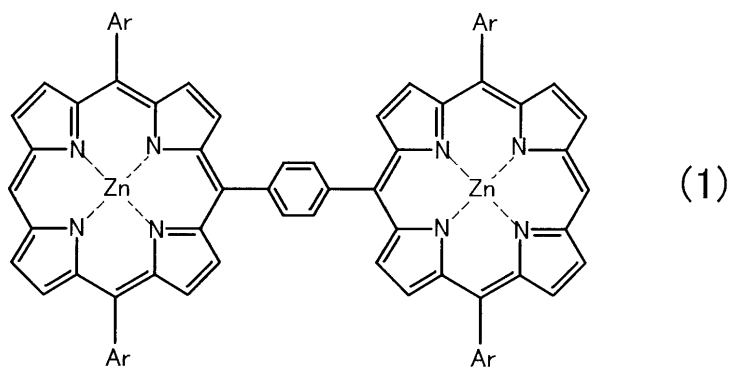
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

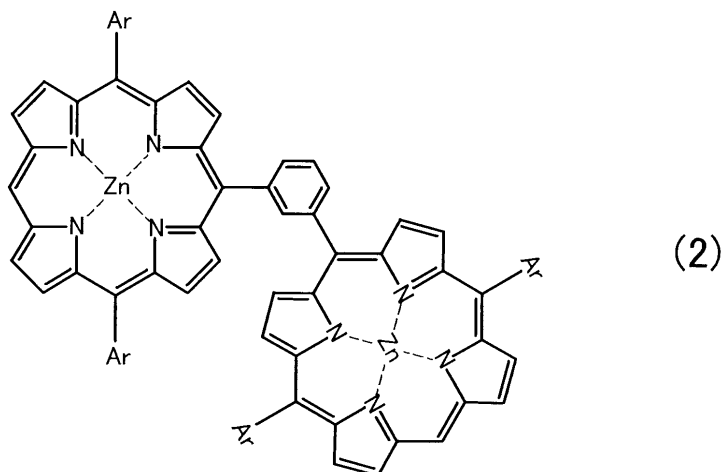
下記化学式(1)又は(2)で示される、ジポルフィリン誘導体。

## 【化 1】



10

## 【化 2】



20

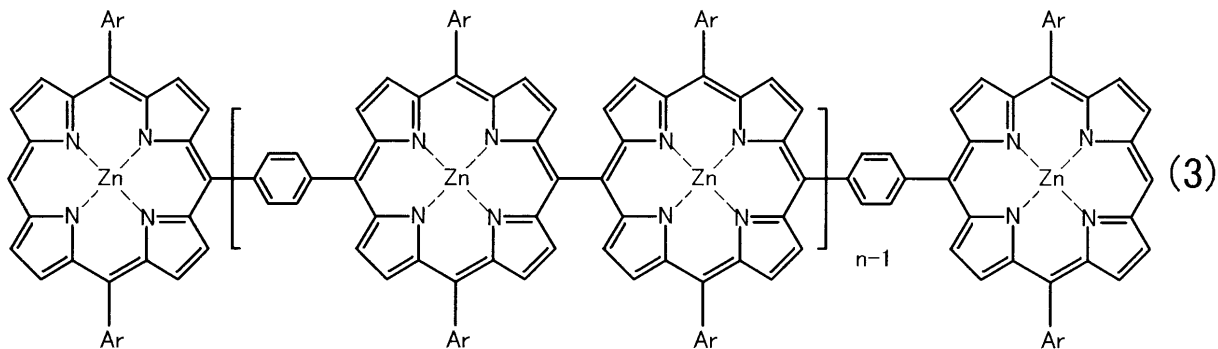
30

(ただし、上記式(1)又は(2)中、Arは、芳香族炭化水素を表す。また、それぞれのArは同一であっても異なってもよい。)

## 【請求項 2】

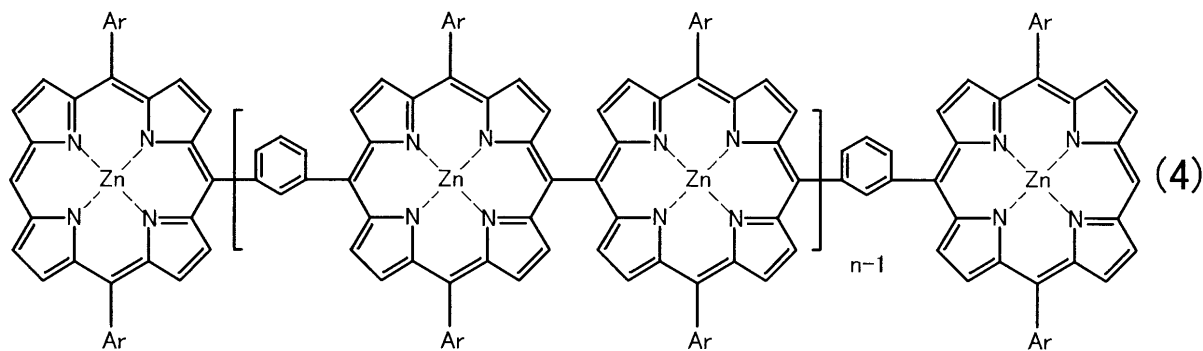
下記化学式(3)又は(4)で示される、ポリポルフィリン誘導体。

## 【化 3】



40

## 【化 4】



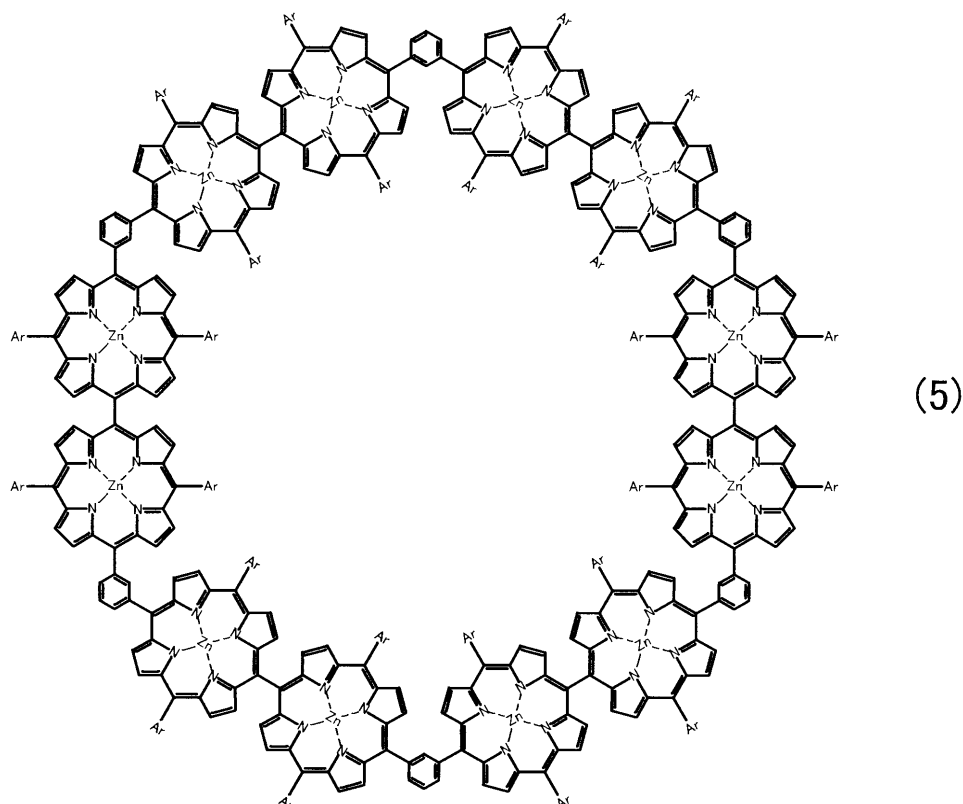
10

(ただし、上記式(3)又は(4)中、Arは、芳香族炭化水素を表す。また、それぞれのArは同一であっても異なってもよい。さらに、nは、1~10の整数を示す。)

## 【請求項 3】

下記化学式(5)で示される環状ドデカポルフィリン誘導体。

## 【化 5】



20

30

40

(ただし、上記式(5)中、Arは、芳香族炭化水素を表す。また、それぞれのArは同一であっても異なってもよい。)

## 【請求項 4】

上記式(1)又は(2)で示されるジポルフィリン誘導体を金属イオン触媒下で反応することにより、上記化学式(3)又は(4)で示されるポリポルフィリン誘導体を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、新規のジポルフィリン誘導体及びポリポルフィリン誘導体に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

ポルフィリン類やその金属錯体は、 $\pi$ -共鳴構造を有し、400nm前後の吸収帯を有する。この $\pi$ -共鳴構造をより大きくすることにより、吸収帯をより長波長側にシフトさせることが可能となる。

ポルフィリン類の金属錯体を用いた反応としては、ポルフィリン類の金属錯体のホウ酸化物付加物をスズキカップリング反応させる方法が知られている（非特許文献1）。

## 【0003】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 12676-12677

## 【発明の開示】

10

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

そこで、この発明は、ポルフィリン類の金属錯体より長波長側に吸収帯をシフトされた新規化合物を提供することを目的とする。

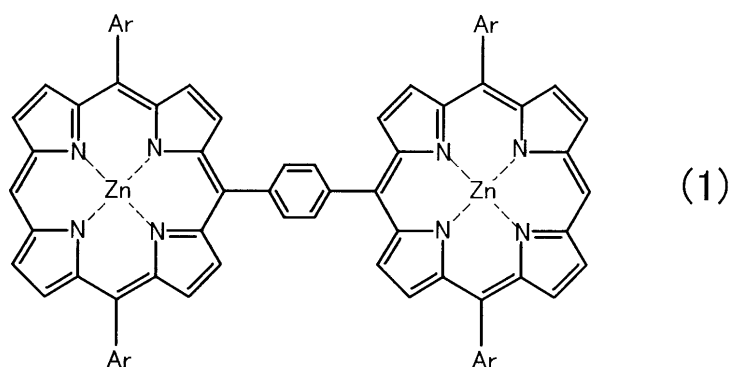
## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

この発明は、下記化学式(1)又は(2)で示される、ジポルフィリン誘導体、下記化学式(3)又は(4)で示される、ポリポルフィリン誘導体、及び下記化学式(5)で示される環状ドデカポルフィリン誘導体を提供することにより、上記課題を解決したのである。

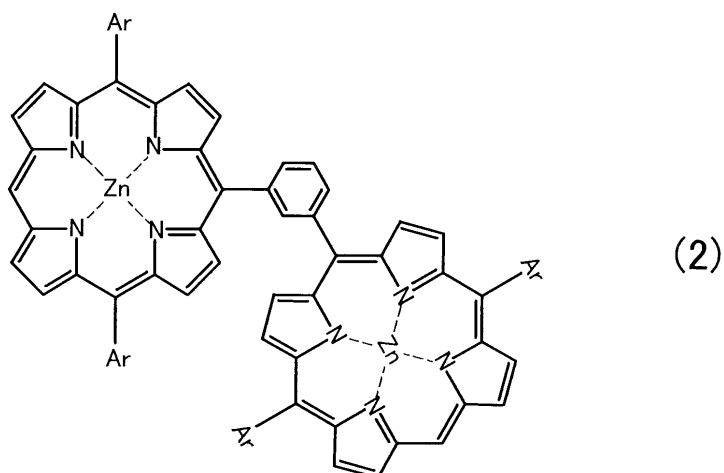
20

## 【化6】



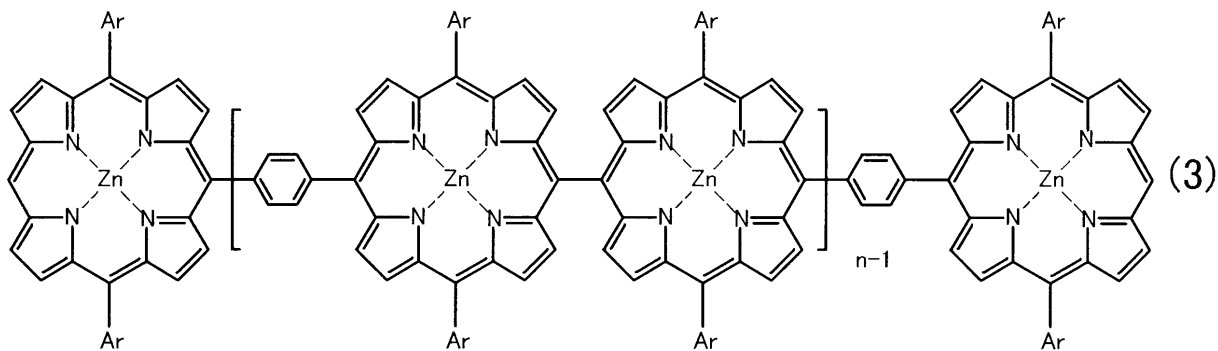
30

## 【化7】



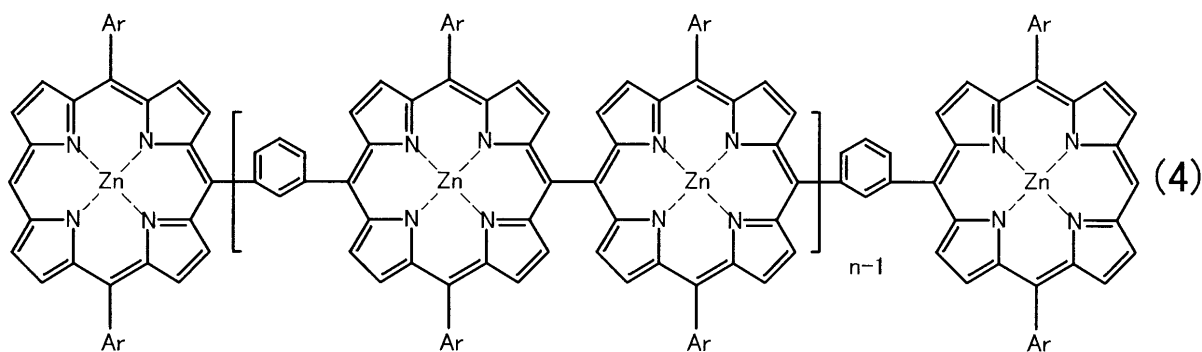
40

【化 8】



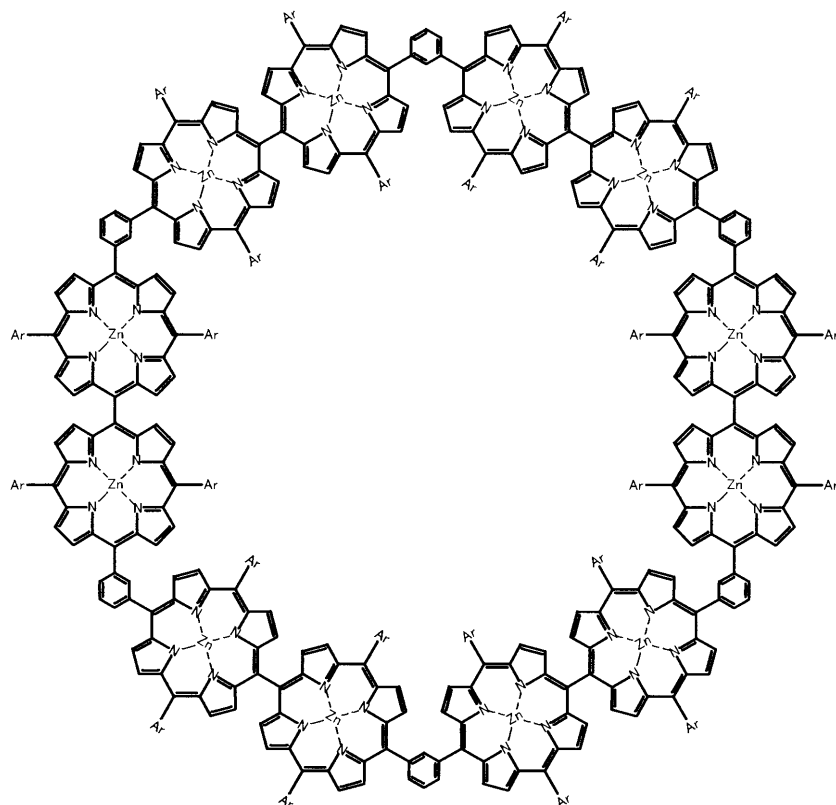
10

【化 9】



20

【化 10】



30

40

(ただし、上記式(1)~(5)中、Arは、芳香族炭化水素を表す。また、それぞれのArは同一であっても異なってもよい。さらに、nは、1~10の整数を示す。)

50

## 【発明の効果】

## 【0006】

ポルフィリン類の金属錯体がフェニレン基を介して複数、結合されるので、 $\pi$ -共鳴構造をより大きくすることができ、吸収帯をより長波長側にシフトさせることが可能となる。

そして、得られた化合物は、溶解性を有し、ドナー性、非線形特性（2光子吸収特性）、ホール輸送性等の機能を期待することができ、太陽電池材料、トランジスタ材料、光メモリ材料等への応用が考えられる。

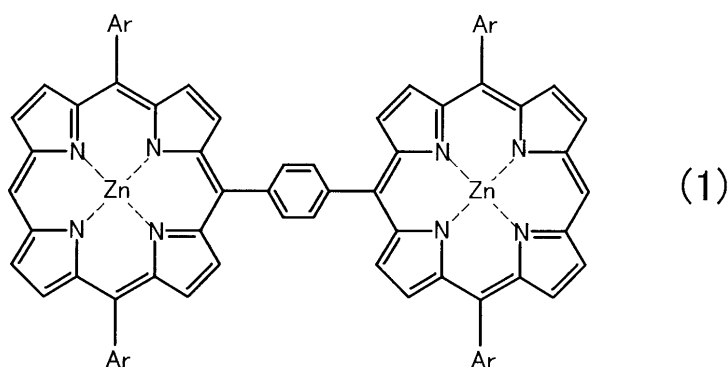
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0007】

この発明にかかるジポルフィリン誘導体は、下記化学式(1)で示される1,4-フェニレン架橋ジポルフィリン化合物の亜鉛錯体（以下、「ZB2」と称する。）又は(2)で示される1,3-フェニレン架橋ジポルフィリン化合物の亜鉛錯体（以下、「ZA2」と称する。）である。

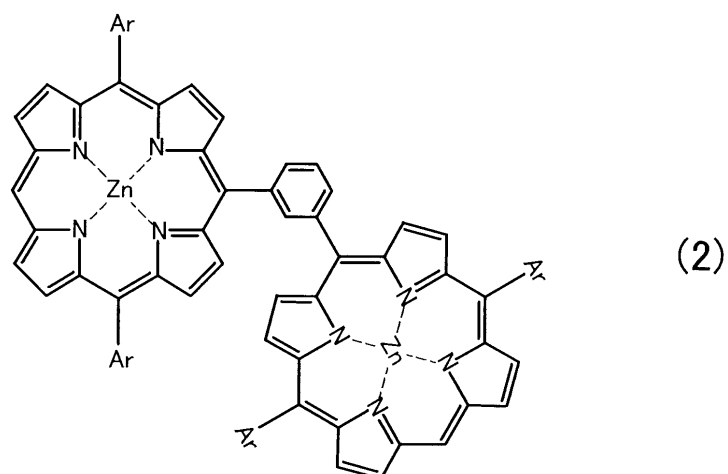
## 【0008】

## 【化11】



## 【0009】

## 【化12】



## 【0010】

なお、上記式(1)又は(2)中、Arは、芳香族炭化水素を表す。また、それぞれのArは同一であっても異なってもよい。上記Arとして好ましい基としては、置換されてもよいフェニルやナフチル基があげられる。この置換基としては、炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~15のアルコキシ基、F、Cl、Br、I等のハロゲン等があげられる。

## 【0011】

10

20

30

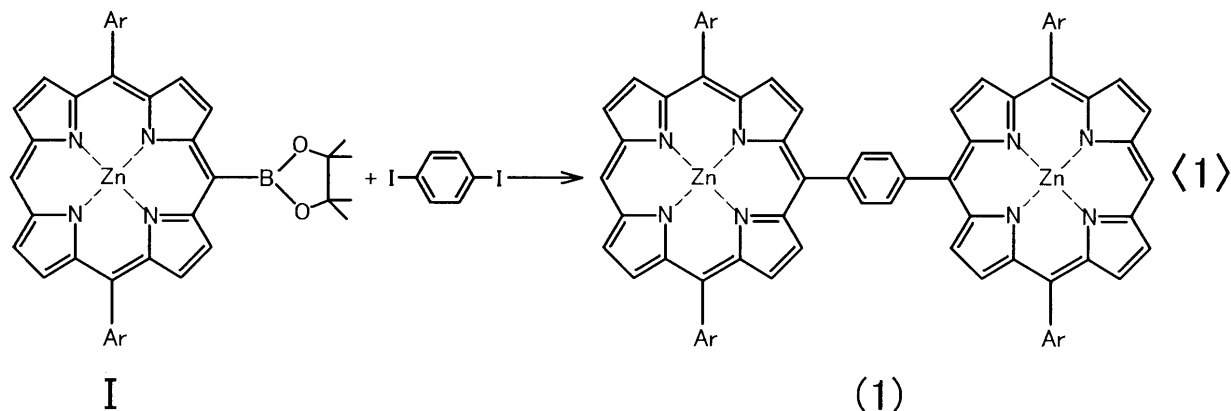
40

50

上記の Z B 2 や Z A 2 は、ポルフィリン類金属錯体のホウ酸化物付加化合物、例えば、下記化学反応式 < 1 > や < 2 > に示される化合物 I ( [ 5 - ( 4 ' , 4 ' , 5 ' , 5 ' - テトラメチル [ 1 ' , 3 ' , 2 ' ] ジオキサポロラン - 2 ' - イル ) - 1 0 , 2 0 - ジフェニルポルフィナト ] 亜鉛 ( I I ) ) を用い、これに 1 , 4 - ジヨードメタン又は 1 , 3 - ジヨードメタンを反応させることにより、製造することができる。この反応式は、下記の < 1 > や < 2 > で表すことができる。

【 0 0 1 2 】

【 化 1 3 】

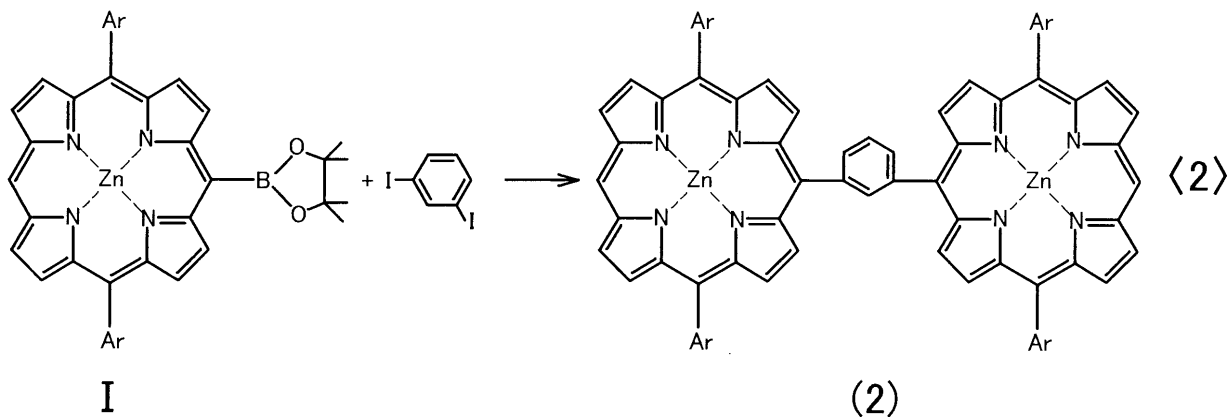


10

20

【 0 0 1 3 】

【 化 1 4 】



30

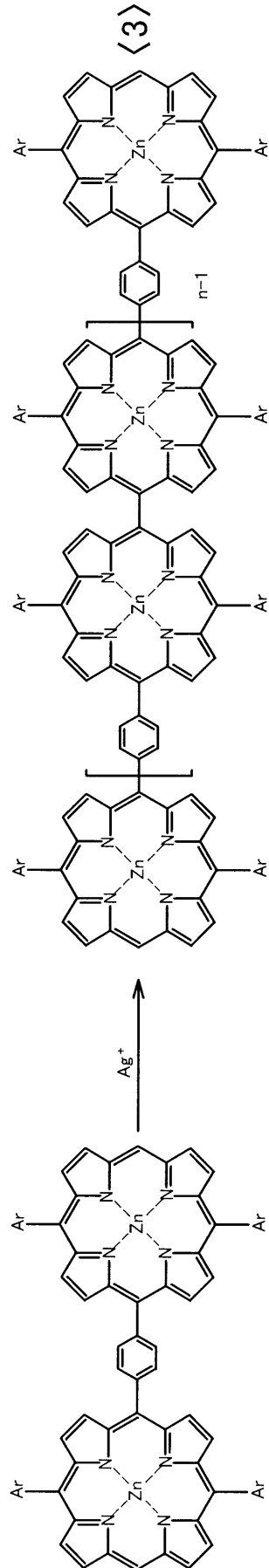
40

【 0 0 1 4 】

上記の方法で得られた Z B 2 や Z A 2 は、銀イオン等の金属イオン触媒の存在下で反応することにより、下記の < 3 > や < 4 > に示される反応が生じ、下記化学式 ( 3 ) で示される 1 , 4 - フェニレン架橋ポルフィリン化合物の亜鉛錯体の多量体 ( 以下、「 n Z B 2 」と称する。 ) 又は ( 4 ) で示される 1 , 3 - フェニレン架橋ポルフィリン化合物の亜鉛錯体の多量体 ( 以下、「 n Z A 2 」と称する。 ) を含むポリポルフィリン誘導体が製造される。更に、 Z B 2 及び Z A 2 を混合して反応させることにより、 1 , 3 - フェニレン及び 1 , 4 - フェニレン架橋のポリポルフィリン誘導体が製造される。

【 0 0 1 5 】

【化 1 5】



10

20

30

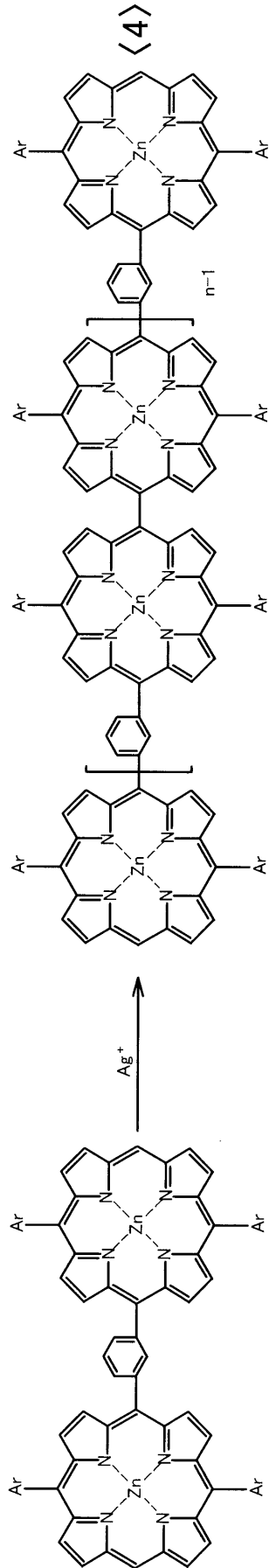
40

【 0 0 1 6 】

50



【化 1 6】



(4)

10

20

30

40

【 0 0 1 7 】

50

なお、上記式(1)~(4)中のArは、上記と同様のArであり、また、それぞれのArは同一であっても異なってもよい。さらに、nは、1~10の整数を示す。

【0018】

このようにして得られたnZB2やnZA2は、450nm付近に吸収帯を有する。そして、溶解性を有し、ドナー性、非線形特性(2光子吸収特性)、ホール輸送性等の機能を期待することができ、太陽電池材料、トランジスタ材料、光メモリ材料等への応用することができる。

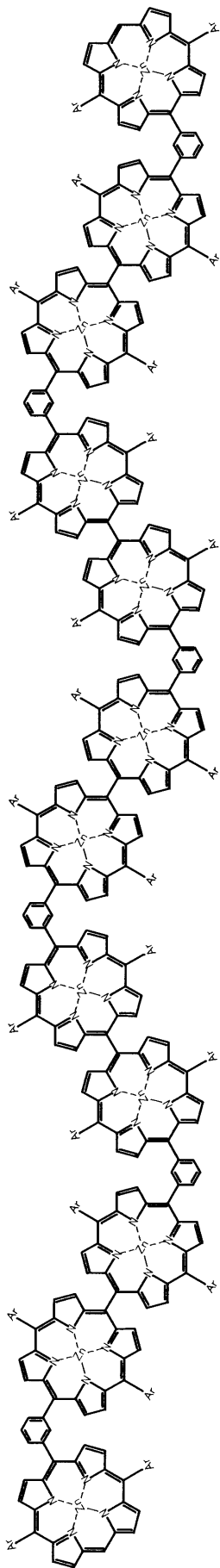
【0019】

特に、nZA2のうち、ポルフィリン環を12個有する下記化合物(6)(以下、「6ZA2」と称する。)は、銀イオン等の上記金属イオン触媒の存在下で反応させると、下記化合物(5)で示される環状ドデカポルフィリン誘導体(以下、「C6ZA2」と称する。)を製造することができる。このC6ZA2は、発光作用を有する。

10

【0020】

【化 1 7】



10

20

30

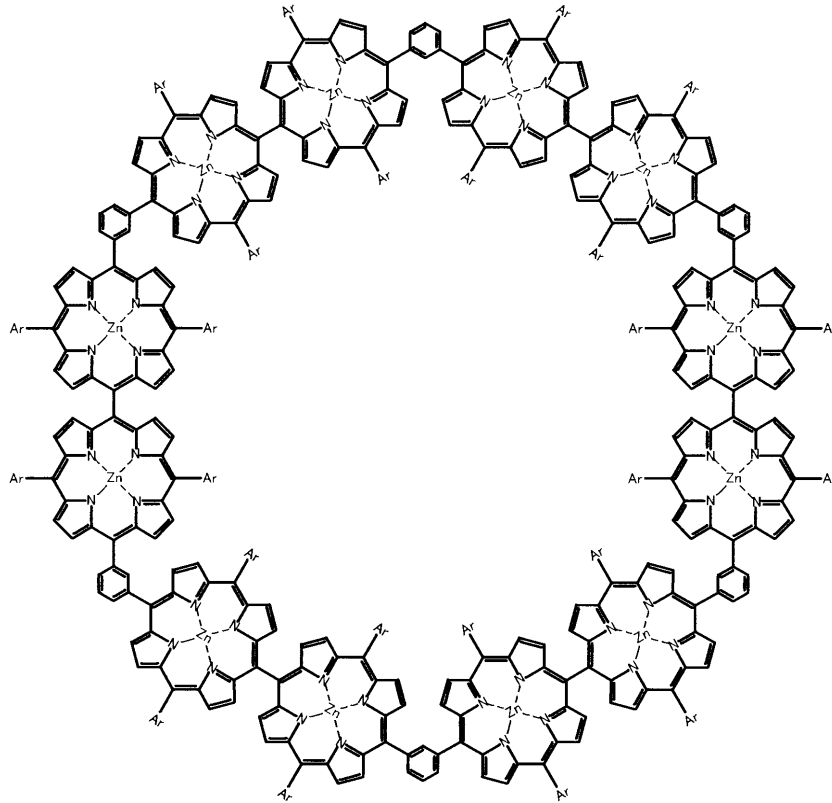
40

(6)

【 0 0 2 1】

50

## 【化18】



(5)

10

20

## 【0022】

なお、上記式(5)、(6)中のArは、上記と同様のArであり、また、それぞれのArは同一であっても異なってもよい。

## 【実施例1】

## 【0023】

次に、この発明について、より具体的に実施例を用いて説明する。

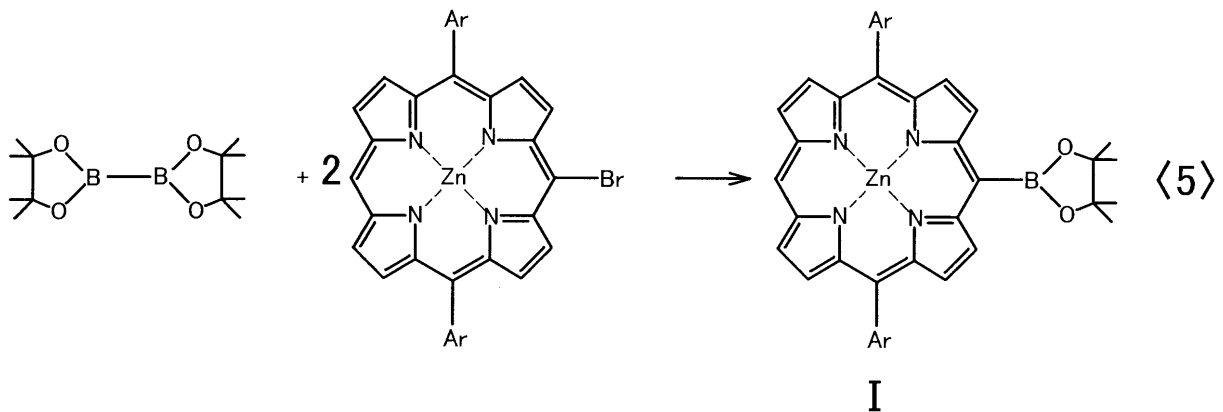
30

(化合物Iの製造)

上記化合物I ([5-(4',4',5',5'-テトラメチル[1',3',2']ジオキサボロラン-2'-イル)-10,20-ジ-p-ドデシルオキシフェニルポルフィナト]亜鉛(II))を、下記反応式<5>に従い、下記の方法で製造した。

## 【0024】

## 【化19】



40

## 【0025】

パラジウム触媒として塩化パラジウム-1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェ

50

ロセン 0.03 mmol、酢酸カリウム 294 mg (3.0 mmol)、及び上記反応式 < 5 > に示されるジボランのピナコールエステル 279 mg をフラスコに入れ、窒素雰囲気中に置換した。

次いで、ジメチルスルホキシド 6 ml と上記反応式 < 5 > に示されるポルフィリン類の臭化物 1.0 mmol を上記フラスコに加え、80℃、10時間攪拌した。反応終了後、ベンゼンで得られた化合物 I を抽出した。収率は 80% であった。

#### 【0026】

得られた化合物 I の NMR、MS 及び UV のデータは次のとおりである。

・<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): 10.30 (s, 1H, meso-H), 9.92 (d, 2H, por- ), 9.40 (d, 2H, por- ), 9.15 (d, 2H, por- ), 9.11 (d, 2H, por- ), 8.13 (d, 4H, Ar), 7.29 (d, 4H, Ar), 4.28 (t, 4H), 2.01 (m, 4H), 1.85 (s, 12H), 1.65 (m, 4H), 1.50-1.30 (broad-m, 32H), and 0.90 (t, 6H).

・MALDI TOF MS found m/z 1019, calcd for C<sub>62</sub>H<sub>79</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>BZn, m/z 1019;

・UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>);  $\lambda_{max}$  = 414 and 542 nm.

#### 【0027】

なお、上記反応式 < 5 > に示されるジボランのピナコールエステル (Bis(pinacolate)diboron、正式名称: 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolane) は、アルドリッチ (Aldrich) 社製の試薬である。

#### 【0028】

また、上記反応式 < 5 > に示されるポルフィリン類の臭化物は、下記の方法で製造される。

まず、1,10-ジ-*p*-ドデシルオキシフェニル-ポルフィリンを製造した。すなわち、まず、*p*-ドデシルオキシフェニルアルデヒド (アルドリッチ社製: 試薬) と 2,2'-ジピロメタン (アルドリッチ社製: 試薬) を 1:1 で塩化メチレン中に溶解し、トリフルオロ酢酸を約 0.6 等量加え、室温で 2~3 時間ほど攪拌した。次いで、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ (アルドリッチ社製: 試薬) を約 1.6 等量加えて、さらに 1 時間ほど攪拌し、トリエチルアミンで中和後、アルミナカラムを通して濾過した。そして、溶媒を減圧留去してシリカゲルカラムで生成し、塩化メチレン・アセトニトリルで再結晶した。得られた 1,10-ジ-*p*-ドデシルオキシフェニル-ポルフィリンの収率は、40% であった。

#### 【0029】

次いで、上記の方法で得られた 1,10-ジ-*p*-ドデシルオキシフェニル-ポルフィリンをクロロホルムに溶解して、ピリジン を数滴滴下した。溶液を 0℃ で、ポルフィリンに対して 1.5 倍当量の *N*-ブロモスクシンイミド (*N*-bromosuccinimide、関東化学 (株) 製: 試薬) を加え、1 時間ほど攪拌した。その後、水にあけてクロロホルムで抽出し、シリカゲルカラムにより目的物を単離した。得られた臭化物の収率は、80% であった。

#### 【0030】

(Z A 2 の製造)

上記の方法で得られた化合物 I 140 mg (0.137 mmol)、1,3-ジヨードベンゼン 22.7 mg (0.0687 mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 116 mg、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 16 mg、AsPh<sub>3</sub> 4.1 mg をそれぞれジメチルスルホキシド (DMF) に入れて混合した。得られた混合物のガス抜きをして、80℃ で 6 時間、攪拌した。その後、水洗し、クロロホルムで抽出して、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させ、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム/アセトニトリルで再結晶化させた。そして、ゲルろ過法で分離して、Z A 2 を分取した。得られた Z A 2 は、71.7 mg (収率: 56%) であった。

#### 【0031】

得られた Z A 2 の NMR、MS 及び UV のデータは次のとおりである。また、吸収スペクトル変化を図 1 に示す。

・<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298K, 600 MHz): 9.91 (broad, s, 2H, meso-H), 9.41 (d, J= 4.6

Hz, 4H, por- ), 9.17 (d, 4H, por- ), 9.07 (d, 4H, por- ), 9.06 (s, 1H, 1,3-phenylen-H), 8.98 (d, 4H, por- ), 8.60 (d, 2H, 1,3-phenylen-H), 8.11 (t, J=8.2 Hz, 1H, 1,3-phenylen-H), 8.07 (d, 4H, Ar), 7.98 (d, 4H, Ar), 7.12 (d, 4H, Ar), 7.06 (d, J=8.3 Hz, 4H, Ar), 4.03 (t, 8H), 1.84 (m, 8H), 1.53-1.26 (broad-m, 72H), and 0.90 (t, 12H).

• MALDI-TOF MS found m/z 1861, calcd for  $C_{118}H_{138}N_8O_4Zn_2$ , m/z 1863;

• UV/Vis( $CHCl_3$ );  $m_{ax} = 417, 426, 548, \text{ and } 589 \text{ nm.}$

**【 0 0 3 2 】**

( Z B 2 の製造 )

1, 3 - ジョードベンゼンのかわりに 1, 4 - ジョードベンゼンを用いた以外は、上記の Z A 2 の製造方法と同様にして、Z B 2 を製造した。得られた Z B 2 の N M R、M S 及び U V のデータは次のとおりである。また、吸収スペクトル変化を図 2 に示す。 10

•  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz): 10.25 (s, 2H), 9.44 (d, J=4.6 Hz, 4H), 9.41 (d, J=4.6 Hz, 4H), 9.22 (d, J= 4.1 Hz, 4H), 9.17 (d, J=4.1 Hz, 4H), 8.60 (s, 4H), 8.20 (d, J=8.2 Hz, 8H), 7.34 (d, J= 8.3 Hz, 8H), 4.30 (t, 8H), 2.02 (m, 8H), 1.66 (m, 8H), 1.50-1.30 (broad-m, 64H), and 0.90 (t, 12H).

• MALDI-TOF MS found m/z 1863, calcd for  $C_{118}H_{138}N_8O_4Zn_2$ , m/z 1863;

• UV/Vis( $CHCl_3$ );  $m_{ax} = 420, 425, 548, \text{ and } 590 \text{ nm.}$

**【 0 0 3 3 】**

( n Z A 2、n Z B 2、C 6 Z A 2 の製造 )

上記の n Z A 2 又は n Z B 2 の 1 0 0 m g ( 0 . 0 5 3 6 m m o l ) を ク ロ コ ホ ル ム に 溶解し、0.1 mol/l の  $AgPF_6$  のアセトニトリル溶液 0.536 ml (  $AgPF_6$  含量 : 0.0536 mmol ) を加え、室温で6時間、撹拌した。その後、水を加えて希釈し、クロコホルムで抽出した。次いで、乾燥後、 $Zn(OAc)_2$  で Zn のメタレーションを行い、GPC - HPLC で分取した。その結果、2 Z A 2、3 Z A 2、4 Z A 2、6 Z A 2、C 6 Z A 2、2 Z B 2、3 Z B 2、4 Z B 2、6 Z B 2、8 Z B 2、1 2 Z B 2、1 6 Z B 2 等 が 得 ら れ た。以下に、得られた n Z B 2 の N M R、M S 及び U V のデータを示す。また、吸収スペクトル変化を図 1 又は 2 に示す。 20

**【 0 0 3 4 】**

[ 2 Z A 2 ]

•  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 298K, 600 MHz): 10.06 (broad, s, 2H, meso-H), 9.51 (m, 8H, por- ), 9.28 (d, 4H, por- ), 9.14-9.21 (m, 10H, (8H, por- ; 2H, 1,3-phenylen-H)), 9.07 (d, 4H, por- ), 8.62-8.73 (m, 8H, (4H, por- ; 4H, 1,3-phenylen-H)), 7.99-8.16 (m, 22H, (16H Ar; 4H, por- ; 2H, 1,3-phenylen-H)), 7.03-7.18 (m, 16H, Ar), 4.04-4.15 (m, 16H), 1.80-1.94 (m, 16H), 1.22-1.60 (broad-m, 144H), and 0.80-0.90 (m, 24H). 30

• MALDI-TOF MS found m/z 3719, calcd for  $C_{236}H_{274}N_{16}O_8Zn_4$ , m/z 3724;

• UV/Vis( $CHCl_3$ );  $m_{ax} = 418, 465, 554, \text{ and } 608 \text{ nm.}$

**【 0 0 3 5 】**

[ 3 Z A 2 ]

•  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 298K, 600 MHz): 10.13 (s, 2H, meso-H), 9.51-9.56 (m, 12H, por- ), 9.30 (d, 4H, por- ), 9.14-9.21 (m, 15H, (12H, por- ; 3H, 1,3-phenylen-H)), 9.10 (d, 4H, por- ), 8.64-8.76 (m, 14H, (8H, por- ; 6H, 1,3-phenylen-H)), 7.99-8.24 (m, 35H, (24H Ar; 8H, por- ; 3H, 1,3-phenylen-H)), 7.03-7.28 (m, 24H, Ar), 4.09-4.19 (m, 24H), 1.84-1.96 (m, 24H), 1.25-1.62 (broad-m, 216H), and 0.80-0.90 (m, 36H). 40

• MALDI-TOF MS found m/z 5590, calcd for  $C_{354}H_{410}N_{24}O_{12}Zn_6$ , m/z 5585;

• UV/Vis( $CHCl_3$ );  $m_{ax} = 419, 470, 566, \text{ and } 610 \text{ nm.}$

**【 0 0 3 6 】**

[ 4 Z A 2 ]

•  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 600 MHz): 10.21 (s, 2H, meso-H), 9.50-9.55 (m, 16H, por- ), 9.37 (d, 4H, por- ), 9.14-9.30 (m, 24H, (20H, por- ; 4H, 1,3-phenylen-H)), 8.63-8.76 (m, 20H, (12H, por- ; 8H, 1,3-phenylen-H)), 8.00-8.24 (m, 48H, (32H Ar; 12H, por- ; 4H, 1, 3-phenylen-H)), 7.10-7.32 (m, 32H, Ar), 4.10-4.23 (m, 32H), 1.85-2.00 (m, 32H), 1.20-1.56 (broad-m, 288H), and 0.80-0.90 (t, 48H).

• MALDI-TOF MS found  $m/z$  7483, calcd for  $\text{C}_{472}\text{H}_{546}\text{N}_{32}\text{O}_{16}\text{Zn}_8$ ,  $m/z$  7447;

• UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ );  $m_{\text{ax}}$  = 419, 471, 566, and 610 nm.

**【 0 0 3 7 】**

[ 6 Z A 2 ]

•  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 600 MHz): 10.24 (s, 2H, meso-H), 9.48-9.54 (m, 24H, por- ), 9.39 (d, 4H, por- ), 9.14-9.28 (m, 34H, (28H, por- ; 6H, 1, 3-phenylen-H)), 8.64-8.72 (m, 32H, (20H, por- ; 12H, 1,3-phenylen-H)), 8.00-8.20 (m, 74H, (48H Ar; 20H, por- ; 6H, 1,3-phenylen-H)), 7.07-7.33 (m, 48H, Ar), 4.12-4.27 (m, 48H), 1.86-2.01 (m, 48H), 1.21-1.58 (broad-m, 432H), and 0.80-0.90 (m, 72H).

• MALDI-TOF MS found  $m/z$  11169, calcd for  $\text{C}_{708}\text{H}_{818}\text{N}_{48}\text{O}_{24}\text{Zn}_{12}$ ,  $m/z$  11169;

• UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ),  $m_{\text{ax}}$  = 419, 472, 566, and 610 nm

**【 0 0 3 8 】**

[ C 6 Z A 2 ]

•  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298K, 600 MHz): 9.522 (d,  $J=4.08\text{Hz}$ , 12H, Por- ) 9.482 (d,  $J=4.62\text{Hz}$ , 12H, Por- ), 9.185 (d,  $J=4.68\text{Hz}$ , 12H, Por- ), 9.146 (d,  $J=4.56\text{Hz}$ , 12H, Por- ), 8.904 (s, 6H, Phenyl), 8.879 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 12H, Phenyl), 8.784 (d,  $J=4.14\text{Hz}$ , 12H, Por- ), 8.500 (d,  $J=5.04\text{Hz}$ , 12H, Por- ), 8.398 (d,  $J=4.56\text{Hz}$ , 12H, Por- ), 8.296 (t,  $J=14.64\text{Hz}$ , 6H, Phenyl), 8.159-8.137 (m, 24H, Ar) 8.045 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 12H, Ar), 7.986 (d,  $J=8.28\text{Hz}$ , 12H, Ar), 7.705 (d,  $J=5.04\text{Hz}$ , 12H, Por- ), 7.258-7.200 (m, 24H, Ar), 7.128 (d,  $J=8.54\text{Hz}$ , 12H, Ar), 7.060 (d,  $J=8.76\text{Hz}$ , 12H, Ar), 4.203 (broad, 24H), 4.067 (broad, 24H), 1.952-1.1.920 (m, 24H), 1.824-1.788 (b, 24H), 1.610-1.148 (m, 432H), 0.867 (t,  $J=13.2\text{Hz}$ , 36H), 0.730 (t,  $J=12.8\text{Hz}$ , 36H)

• MALDI-TOF MS found  $m/z$  11167, calcd for  $\text{C}_{708}\text{H}_{816}\text{N}_{48}\text{O}_{24}\text{Zn}_{12}$ ,  $m/z$  11167;

• UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ),  $m_{\text{ax}}$  = 420, 472, 567, and 610 nm.

**【 0 0 3 9 】**

[ 2 Z B 2 ]

•  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz): 10.22 (s, 2H), 9.52 (m, 8H), 9.41 (d,  $J=4.6\text{Hz}$ , 4H), 9.39 (d,  $J=4.6\text{Hz}$ , 4H), 9.27 (m, 8H), 9.17 (d,  $J=4.1\text{Hz}$ , 4H), 8.80 (d,  $J=5.0\text{Hz}$ , 4H), 8.71 (d,  $J=7.3\text{Hz}$ , 4H), 8.68 (d,  $J=7.3\text{Hz}$ , 4H), 8.21 (m, 20H), 7.34 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 8H), 7.23 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 8H), 4.28 (t, 8H), 4.17 (t, 8H), 2.01 (m, 8H), 1.91 (m, 8H), 1.60-1.26 (broad-m, 144H), 0.90 (t, 12H), and 0.84 (t, 12H).

• MALDI-TOF MS found  $m/z$  3721, calcd for  $\text{C}_{236}\text{H}_{274}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Zn}_4$ ,  $m/z$  3724;

• UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ );  $m_{\text{ax}}$  = 420, 465, 555, and 609 nm.

**【 0 0 4 0 】**

[ 3 Z B 2 ]

•  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz): 10.28 (s, 2H), 9.51-9.58 (m, 12H), 9.44 (d,  $J=4.6\text{Hz}$ , 4H), 9.30-9.26 (m, 12H), 9.20 (d,  $J=4.14\text{Hz}$ , 4H), 8.79-8.81 (m, 12H), 8.73-8.68 (m, 8H), 8.22-8.25 (m, 32H), 7.36 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 8H), 7.7.25-7.27 (m, 16H), 4.29 (t, 8H), 4.20 (m, 16H), 2.03 (m, 8H), 1.93 (m, 16H), 1.70-1.26 (broad-m, 216H), 0.91 (t, 12H), and 0.84 (m, 24H).

• MALDI-TOF MS found  $m/z$  5579, calcd for  $\text{C}_{354}\text{H}_{410}\text{N}_{24}\text{O}_{12}\text{Zn}_6$ ,  $m/z$  5586;

• UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ );  $m_{\text{ax}}$  = 420, 471, 566, and 612 nm.

**【 0 0 4 1 】**

[ 4 Z B 2 ]

10

20

30

40

50

・  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz): 10.31 (s, 2H), 9.58-9.46(m, 20H), 9.29-9.21 (m, 20H), 8.82-8.72 (m, 28H), 8.26-8.21 (m, 44H), 7.37 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 8H), 7.27 (m, 24H), 4.32 (t, 8H), 4.22 (m, 24H), 2.04 (m, 8H), 1.94 (m, 24H), 1.60-1.26 (broad-m, 288H), 0.91 (t, 12H) 0.84-0.90 (m, 48H).

・ MALDI-TOF MS found  $m/z$  7442, calcd for  $\text{C}_{472}\text{H}_{546}\text{N}_{32}\text{O}_{16}\text{Zn}_8$ ,  $m/z$  7447;

・ UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ );  $m_{\text{ax}}$  = 420, 474, 568, and 612 nm.

【 0 0 4 2 】

[ 6 Z B 2 ]

・  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz): 10.30 (s, 2H), 9.56-9.45(m, 28H), 9.28-9.21 (m, 28H), 8.79-8.67 (m, 44H), 8.25-8.16 (m, 68H), 7.36 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 8H), 7.26-7.29 (m, 40H), 4.32 (t, 8H), 4.22 (m, 40H), 2.05 (m, 8H), 1.94 (m, 40H), 1.60-1.26 (broad-m, 432H), 0.84-0.92 (m, 72H).

10

・ MALDI-TOF MS found  $m/z$  11241, calcd for  $\text{C}_{708}\text{H}_{818}\text{N}_{48}\text{O}_{24}\text{Zn}_{12}$ ,  $m/z$  11169;

・ UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ );  $m_{\text{ax}}$  = 420, 475, 568, and 612 nm.

【 0 0 4 3 】

[ 8 Z B 2 ]

・  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz): 10.32 (s, 2H), 9.58-9.47(m, 36H), 9.30-9.22 (m, 36H), 8.82-8.67 (m, 60H), 8.25-8.16 (m, 92H), 7.36 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 8H), 7.25-7.29 (m, 56H), 4.32-4.20 (m, 64H), 2.05-1.94 (m, 64H), 1.60-1.26 (broad-m, 576H), 0.84-0.92 (m, 96H).

20

・ MALDI-TOF MS found  $m/z$  15121, calcd for  $\text{C}_{944}\text{H}_{1090}\text{N}_{64}\text{O}_{32}\text{Zn}_{16}$ ,  $m/z$  14891;

・ UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ );  $m_{\text{ax}}$  = 420, 476, 568, and 612 nm.

【 0 0 4 4 】

[ 1 2 Z B 2 ]

・  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz): 10.32 (s, 2H), 9.56-9.46(m, 52H), 9.29-9.21 (m, 52H), 8.81-8.66 (m, 92H), 8.25-8.17 (m, 140H), 7.36-7.25 (m, 96H), 4.32-4.20 (m, 96H), 2.05-1.94 (m, 96H), 1.60-1.26 (broad-m, 864H), 0.84-0.92 (m, 144H).

・ MALDI-TOF MS found  $m/z$  22616; calcd for  $\text{C}_{1416}\text{H}_{1634}\text{N}_{96}\text{O}_{48}\text{Zn}_{24}$ ,  $m/z$  22336;

・ UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ );  $m_{\text{ax}}$  = 420, 476, 568, and 613 nm

【 0 0 4 5 】

30

[ 1 6 Z B 2 ]

・  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz): 10.31 (s, 2H), 9.56-9.46(m, 68H), 9.29-9.21 (m, 68H), 8.81-8.66 (m, 124H), 8.25-8.17 (m, 188H), 7.36-7.25 (m, 128H), 4.32-4.20 (m, 128H), 2.05-1.94 (m, 128H), 1.60-1.26 (broad-m, 1152H), 0.84-0.92 (m, 192H).

・ UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ );  $m_{\text{ax}}$  = 420, 476, 568, and 613 nm

【 0 0 4 6 】

( C 6 Z A 2 の製造 )

上記の 6 Z A 2 の 1 0 0 m g ( 0 . 0 5 3 6 m m o l ) をクロロホルムに溶解し、 0 . 1 m o l / l の  $\text{AgPF}_6$  のアセトニトリル溶液 0 . 5 3 6 m l (  $\text{AgPF}_6$  含量 : 0 . 0 5 3 6 m m o l ) を加え、室温で6時間、攪拌した。その後、水を加えて希釈し、クロロホルムで抽出した。次いで、乾燥後、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  で  $\text{Zn}$  のメタレーションを行った。その結果、C 6 Z A 2 が得られているのを確認した。

40

【 図面の簡単な説明 】

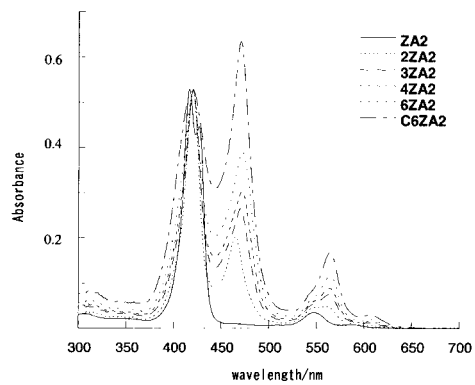
【 0 0 4 7 】

【 図 1 】 Z A 2 , 2 Z A 2 , 3 Z A 2 , 4 Z A 2 , 6 Z A 2 , C 6 Z A 2 の吸収スペクトルの変化を示すグラフ

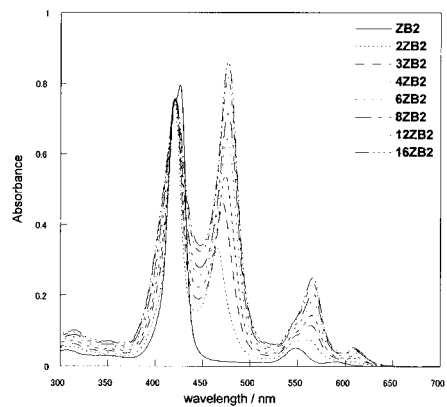
【 図 2 】 Z B 2 , 2 Z B 2 , 3 Z B 2 , 4 Z B 2 , 6 Z B 2 , 8 Z B 2 , 1 2 Z B 2 , 1 6 Z B 2 の吸収スペクトルの変化を示すグラフ



【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (71)出願人 000004226  
日本電信電話株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目3番1号
- (74)代理人 100074206  
弁理士 鎌田 文二
- (74)代理人 100084858  
弁理士 東尾 正博
- (74)代理人 100087538  
弁理士 鳥居 和久
- (72)発明者 大須賀 篤弘  
京都市左京区北白川追分町 京都大学大学院理学研究科内
- Fターム(参考) 2H048 CA04 CA15  
4C072 MM04 UU05 UU10