

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		ねじれた共役構造を含む分子ワイヤー合成法の確立			
研究テーマ (欧文) AZ		The synthesis of molecular wires with twisted π -conjugated structures			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓) ヒロト	名) サトル	研究期間 B	2013 ~ 2014 年
	漢字 CB	廣戸	聡	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Hiroto	Satoru	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋大学大学院工学研究科・助教			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>ポルフィリンを基質としたねじれた多量体の合成に成功した。メゾ四置換のポルフィリンにアミノ基を導入し酸化することで、位置選択的に分子間縮環反応が進行し、ピラジン縮環型二量体を得ることに成功した。この二量体は X 線構造解析により126度一方向にねじれをもつ構造をしていることを明らかにした。さらに反応条件を検討することにより、収率の向上に成功し、10分という極めて短時間かつ高収率でねじれたポルフィリン二量体を得ることができた。また、アミノ化・酸化を繰り返すことによって、ポルフィリン四量体の合成にも成功した。得られた四量体の構造は最終的に X 線構造解析により明らかにし、300度というこれまで報告された π共役分子の中で最大のねじれをもつ化合物であることを明らかにした。また、メゾ位の置換基によって分子全体のねじれ角が変化することも見いだした。この異なるねじれ角をもつ二量体の電子物性および光物性を比較することにより、ねじれが主に HOMO 軌道に影響を及ぼし、HOMO-LUMO ギャップを現象させる効果があることを初めて明らかにした。これらの成果は、分子の「ねじれ」が化合物の物性の制御に有効であることを示すものであり、構造制御による機能性材料の新たな設計指針を与えた点でも極めて重要である。また、この分子は多量化したにもかかわらず、有機溶媒に高い溶解性を示した。通常、π共役分子を多量化すると分子間相互作用により著しく溶解性が低下する点が問題であった。今回のこの発見は、導電性分子ワイヤーの可溶化に繋がる可能性として材料科学の分野に大きく影響を与えるものである。</p> <p>この成果は一部 Journal of the American Chemical Society 誌に掲載され、名古屋大学のプレスリリースに発表した。また、本成果を含むねじれたポルフィリン多量体に関する知見をまとめ、現在論文投稿に向けて準備中である。</p>					
キーワード FA	ポルフィリン	アニリン	ねじれ	分子ワイヤー	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA									
研究機関番号 AC					シート番号									

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Synthesis of Diazo-Bridged BODIPY Dimer and Tetramer by Oxidative Coupling of beta-Amino-substituted BODIPYs							
	著者名 ^{GA}	H. Yokoi, S. Hiroto, H. Shinokubo	雑誌名 ^{GC}	Organic Letters					
	ページ ^{GF}	3004~3007	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	16
雑誌	論文標題 ^{GB}	Facile Synthesis of Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Perylene Bisimides							
	著者名 ^{GA}	S. Ito, S. Hiroto, H. Shinokubo	雑誌名 ^{GC}	Chemistry Letters					
	ページ ^{GF}	1309~1311	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	43
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

The highly-twisted π -conjugated oligomer based on porphyrins have been achieved. Oxidation of tetraarylporphyrins with 2-amino substituent was converted into pyrazine-fused dimer by oxidation. The structure of the dimer was elucidated by X-ray diffraction analysis, showing unidirectional twisted conformation with the twisted angle of 126° . After several trials, we found the suitable conditions under which the fusion reaction proceeded in high yield and within ten minutes. In addition, continuous use of amination and oxidation sequence provided porphyrin tetramer in sufficient yield. The structure of the tetramer was unambiguously elucidated by X-ray diffraction analysis. Moreover, we succeeded in synthesis of twisted porphyrin dimers with different twisting angle by replacing of meso-substituents. In comparison of optical and electrochemical properties of the dimers, we proved that the twisting mostly influenced on the HOMO to reduce HOMO-LUMO gap. These results are important for material science as the "twisting" is a novel factor for tuning functions of π -conjugated molecular wires. Furthermore, the twisted porphyrin oligomers exhibited highly soluble feature in organic solvent. π -conjugated oligomers are usually insoluble in organic solvent because of their strong aggregating characteristic. This discovery would be useful to construct soluble conducting molecular wires for solution process fabrication.