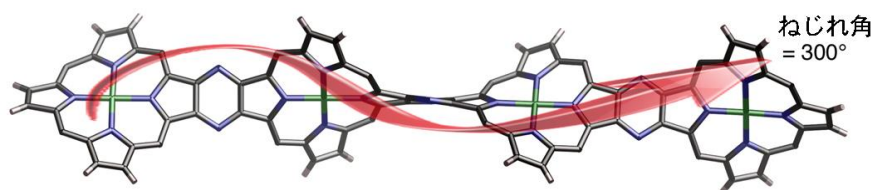


## 大きなねじれ角をもつらせん型共役化合物の合成 —共役分子のねじれ角の世界記録を樹立—

名古屋大学大学院工学研究科の伊藤 覚（大学院生）、廣戸 聡（助教）、忍久保 洋（教授）らは、ポルフィリンと呼ばれる分子を連結し、大きくねじれたらせん型共役化合物を合成することに成功しました。共役化合物は光吸収や電気伝導性に優れており、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機ELなどに利用される有機分子です。共役化合物は平面構造をもっており、曲げたりねじったりするのは困難です。今回の研究では、立体的にかさ高い部分をもつポルフィリンを連結する新しい酸化反応を発見し、大きなねじれをもつ共役分子を簡便に合成する方法を開発しました。従来のらせん型共役化合物のねじれ角は最大でも $144^\circ$ であったのに対し、今回の分子のねじれ角は二倍以上の $300^\circ$ であり、記録を大幅に更新しました。さらに、ねじれによって分子の光学特性や電子的性質が変化することも見いだしました。

今回の発見は、これまでの方法では困難であった極度に曲がった共役化合物を合成する新手法を開発したという点で意義あるものです。今後、ねじれの制御によって光吸収波長や電気の流れやすさをコントロールできる分子電線の創成が期待されます。このため、本研究は有機化学分野だけでなく、広く材料分野への波及効果があるものと期待されます。

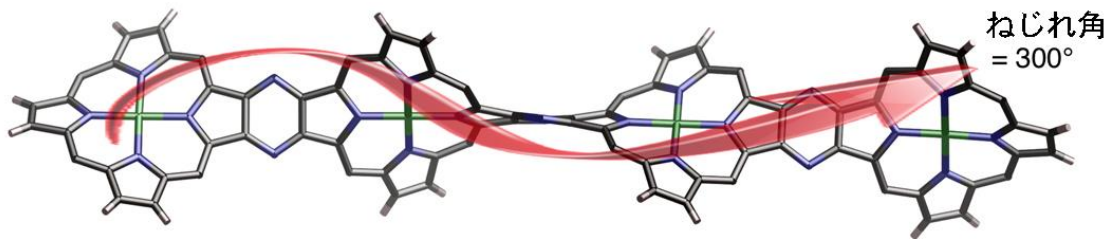


この研究成果は、2014年 12月 24 日にアメリカで発行された『ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソシエティ』誌電子版に掲載されました。

## 大きなねじれ角をもつらせん型共役化合物の合成 —共役分子のねじれ角の世界記録を樹立—

### 【概要】

名古屋大学大学院工学研究科の伊藤 覚（大学院生）、廣戸 聡（助教）、忍久保 洋（教授）らは、ポルフィリンと呼ばれる色素分子を連結することにより大きくねじれたらせん型共役化合物（テトラポルフィリン）を合成することに成功しました。らせんのねじれ角は  $300^\circ$  にも達し、これまでの記録を大幅に更新し、世界最大のねじれをもつ分子となりました。この研究成果は、2014年12月24日にアメリカで発行された『ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソシエティ』誌電子版に掲載されました。



### 【ポイント】

今回、立体的にかさ高い部分をもつポルフィリンを連結する新しい酸化反応を発見し、これを用いて大きなねじれをもつ共役化合物を簡便に合成する方法を開発しました。これまでに合成されたらせん型共役化合物のねじれ角は最大でも  $144^\circ$  であったのに対し、今回合成された分子のねじれ角は二倍以上の  $300^\circ$  であり、記録を大幅に更新しました。さらに、ねじれによって分子の光学特性や電子的性質が変化することも見いだしました。

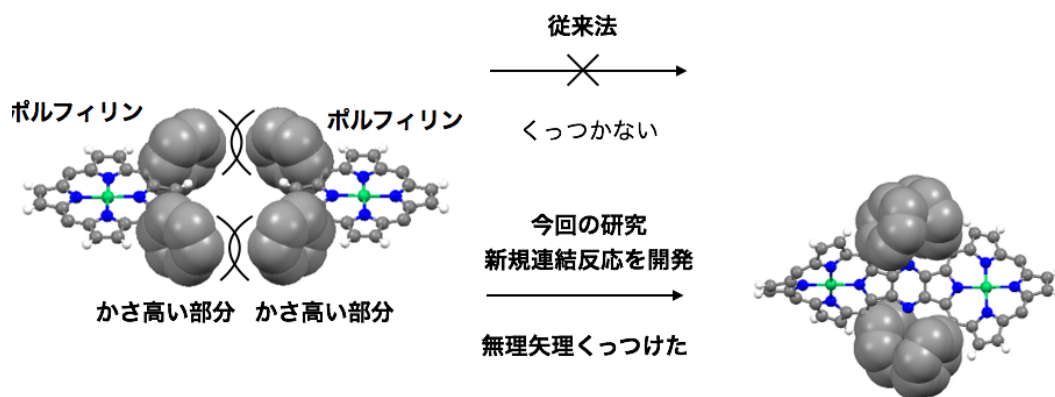
### 【背景】

共役化合物は光吸収や電気伝導性に優れており、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機ELなどに利用される有機分子です。共役化合物は通常は平面構造をもっており、曲がったり、ねじったりした構造をもつ分子の合成は非常に困難です。過去にツイスタセンと呼ばれるねじれた共役化合物が合成されていましたが、ねじれ角は  $144^\circ$  であり、ねじれが分子の性質に与える影響もわかっていませんでした。

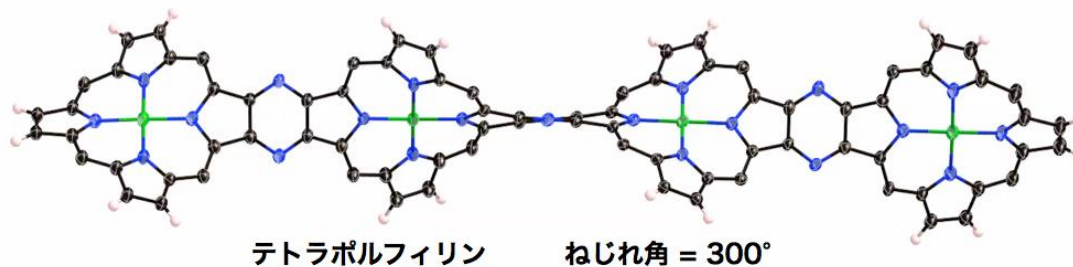
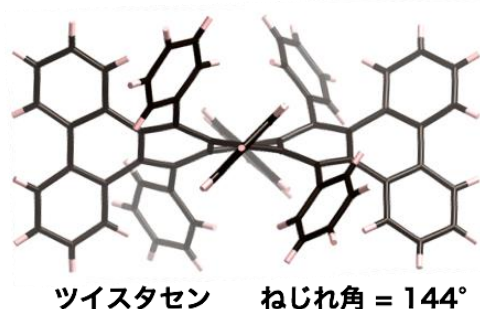
### 【研究の内容】

今回の研究では、立体的にかさ高い部分をもつポルフィリンを連結する新しい酸化反応を発見しました。分子を連結する反応はこれまでも多く反応が開発されています。しかし、反応部位の近くが混み合っていると反応の効率が極度に低下するものがほとんどでした。忍久保教授らは、アミノ基を導入したポルフィリンを特定の条件で酸化すると、効率よく二分子のポルフィリンがつながることを見いだしました。さらに、反応部

位の近くが混み合っても反応の効率が低下しないことを解明し、極度にねじれた共役化合物が生成することを明らかにしました。



次に、この反応を繰り返すことによって4つのポルフィリンが連結したテトラポルフィリンという化合物を合成し、そのねじれ角は従来の二倍以上の  $300^\circ$  であることを見いだしました。また、ねじれ角が異なるいくつかの化合物の性質を比較することによって、ねじれの大きさによって光吸収波長や電子的性質が変化することを突き止めました。



**ねじれによって分子の性質（光学的特性・電子的特性）が変化することを解明**

**【成果の意義】**

今回の発見は、従来合成されたらせん型共役化合物のねじれ角を大幅に更新するものです。これまでの方法では困難であった極度に曲がった共役化合物を合成する新手法を開発したという点で意義あるものです。今後、ねじれの大きさの変化によって光吸収の

波長や電荷の移動のしやすさなどをコントロールできるナノスケールの分子電線や分子バネの創成が期待されます。このため、本研究は有機化学分野だけでなく、広く材料分野への波及効果があるものと期待されます。

#### 【用語説明】

- ・共役化合物：多くの二重結合がつながった有機化合物。光を吸収したり発光したり電気を流したりする性質をもつ。有機トランジスタ、有機太陽電池、有機 EL において本質的に重要な有機材料。
- ・ツイスタセン：ねじれた構造をもつアセン化合物。
- ・アセン化合物：数個のベンゼンが直線状に縮合した炭化水素化合物である。ナフタレンはアセン化合物の一つである。
- ・ポルフィリン：血液中のヘムや葉緑素中のクロロフィルの基本骨格となる平面構造をもつ共役化合物。

#### 【論文名】

Synthesis of Highly Twisted and Fully  $\pi$ -Conjugated Porphyrinic Oligomers (非常にねじれた共役ポルフィリンオリゴマーの合成)