

螺旋構造をとるチオフェン縮環ポルフィリン二量体の合成と物性

(京大院工¹・京大 WPI-iCeMS²) ○東野 智洋¹・西村 一晟¹・今堀 博^{1,2}

Synthesis and Properties of Thiophene-fused Helical Porphyrin Dimers (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*WPI-iCeMS, Kyoto University*) ○Tomohiro Higashino,¹ Issei Nishimura,¹ Hiroshi Imahori^{1,2}

Porphyrins with π -extended structure have emerged as promising organic materials. Among them, fused porphyrin oligomers have attracted much interest because they possess unusual optical and electronic behavior due to effective electronic interactions over the whole molecule. In recent years, curved π -conjugated molecules with three dimensional (3D) π -systems have attracted attention because they exhibit unique characteristic properties. In this study, we designed and synthesized thiophene-fused porphyrin dimers as efficiently π -extended helical chromophores and examined their properties. The porphyrin dimers exhibit red-shifted absorption and multiple redox and oxidation potentials, indicating strong electronic interaction over two porphyrin moieties through thiophene-fused structure. In addition, their racemic inversion barriers can be modulated by central metal ions.

Keywords : Porphyrin; Thiophene; Helical structure; Curved π -conjugated molecules

ポルフィリン類縁体はその安定性や光物性、電気化学特性などから様々な分野で注目されている化合物群である。なかでも縮環ポルフィリン多量体は、ポルフィリン同士の共平面化により分子全体に π 共役系を拡張することで電子構造が大きく変調し、近赤外領域にまで達する吸収スペクトルの長波長化や多段階の酸化・還元挙動を示すことから特に注目されている。一方、螺旋構造や湾曲構造を有する曲面 π 共役分子は平面 π 共役分子とは異なり、高い溶解性やキロプティカル特性を示すことから、様々な曲面 π 共役分子の開発が盛んに行われている。そこで我々は、縮環ポルフィリン多量体に曲面構造を導入すれば、縮環ポルフィリンの効果的な π 共役拡張を活用した新たな曲面 π 共役分子が実現できると考え、螺旋状チオフェン縮環ポルフィリン二量体を設計し、実際に合成することに成功した (Figure)。得られたポルフィリン二量体は近赤外領域にまで達する吸収を示し、チオフェン骨格を通して2つのポルフィリンに共役系が効果的に広がっていることを明らかにした。さらに、ポルフィリン中心に導入する金属によってラセミ反転障壁が変化することを見出した。

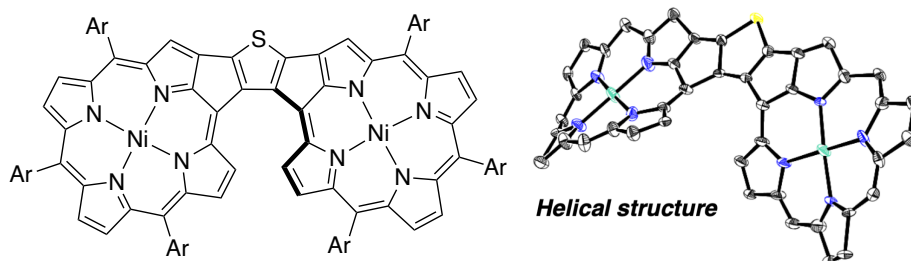


Figure. Molecular structure and X-ray crystal structure of thiophene-fused helical porphyrin dimer. *meso*-Aryl substituents and hydrogen atoms are omitted for clarity.