

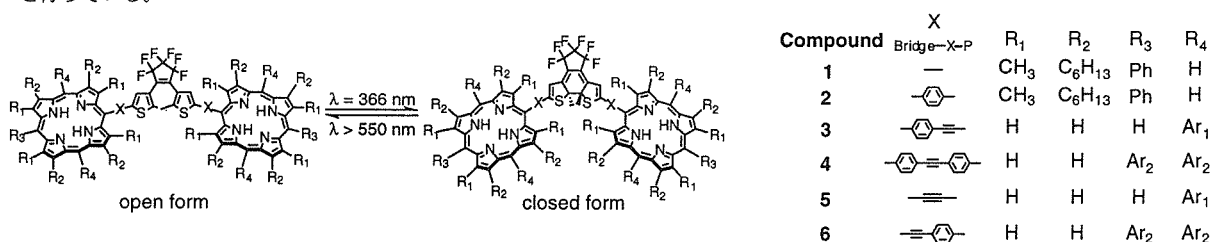
P611

ジアリールエテン架橋ポルフィリン二量体の光異性化によるエネルギー移動制御

(京大院理・九大院工・CREST) 大須賀篤弘・藤兼大輔・新森英之・小島誠也・入江正浩

ジアリールエテンは、耐久性に優れたフォトクロミック分子であり、そのフォトクロミック挙動に伴い、2つの異性体間でその電子状態を大きく変化させることが知られている。開環体(open form)では共役は事実上切断されているが、ジアリールエテン閉環体(closed form)は、結合したドナーとアクセプターと共役することが可能で、しかも HOMO の上昇と LUMO の低下により超交換相互作用による電子相互作用も大きくなると期待できる。そこで架橋部にジアリールエテンを持つポルフィリン二量体を合成し、その架橋部の異性化による分子内エネルギー移動の制御について検討した。

今回、架橋部とポルフィリンの間にそれぞれ異なるスペーサー構造を持つモデル1-6を合成した。モデル1・2はβアルキル置換のOEP型ポルフィリンがジアリールエテンと直接結合あるいはフェニレンスペーサーで繋がれており、モデル4・6ではTPP型ポルフィリンがジフェニルエチニルスペーサーあるいはフェニルエチニルスペーサーで繋がれている。モデル3・5ではメゾエチニル置換ポルフィリンがジアリールエテンとフェニレンスペーサーあるいは直接結合している。モデル1・2・5では紫外光照射による異性化反応は見られず、モデル3・4・6では可逆な光異性化反応が観測された。異性化可能な化合物4について、その両異性体それぞれのビス亜鉛錯体・モノ亜鉛錯体を単離し、蛍光寿命を測定した。その結果、化合物4のモノ亜鉛錯体では、亜鉛ポルフィリンからフリーベースポルフィリンへの励起エネルギー移動速度は架橋部の異性化によって変わらないことがわかった。現在、化合物3について蛍光寿命の測定を行っている。



P612

超分子ポルフィリンアレーの合成とナノテクノロジーへの展開

京大院・理 津田 明彦・大須賀 篤弘

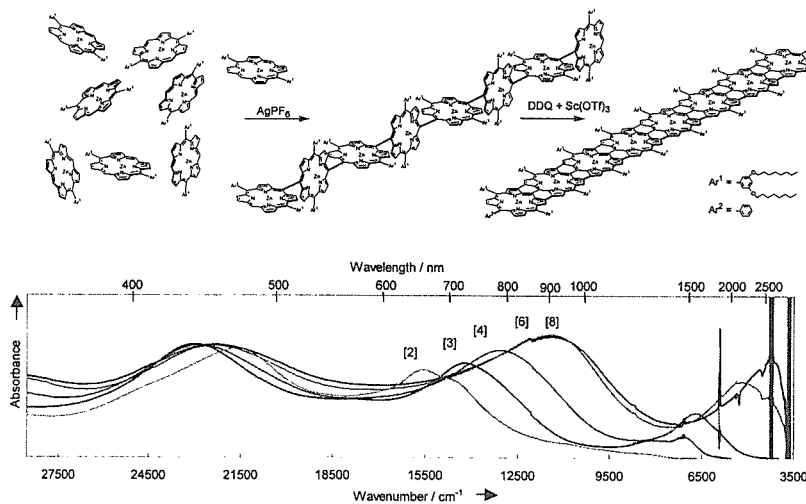


図. 二重縮環ポルフィリン多量体(2-8量体)のクロロホルム中における紫外-赤外吸収スペクトル

持つ直交する形態を持つためそれぞれのユニット間の電子的相互作用がきわめて小さい。したがって、その吸収スペクトルはモノマーと比較してあまり大きな長波長シフトを示さない。しかしながら、それらアレーにおけるポルフィリンユニットを完全に縮環させるとπ共役系が極度に広がるため6量体以上の多量体では吸収スペクトルが赤外領域にまで達することが明らかになった。

また、近年めまぐるしい進歩を成し遂げているナノテクノロジー分野への応用として、メゾメゾ結合ポルフィリン多量体はフォトニックワイヤー、二重縮環ポルフィリン多量体には導電性分子ワイヤーとしての機能を期待することができる。それを実現するために我々はSTMを用いたそれらの単一分子における特性の解明の検討を始めている。

[1] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 135. [2] N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 1458. [3] N. Yoshida, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Commun.*, 2000, 197. [4] A. Tsuda, A. Nakano, H. Furuta, H. Yamochi, A. Osuka, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 558. [5] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 2549.