

はじめに：本講演では、ポルフィリンを中心とした分子の分子認識による自己集合と、その集合体内の光誘起電子移動／励起エネルギー移動について、私たちの系を報告する。また、グラファイト基板上のポルフィリン類の自己配列について、操作トンネル顕微鏡で明らかにした分子レベルの構造を合わせて報告する。

亜鉛ポルフィリンの軸配位を利用して組み立てた光誘起電子移動系：複雑な分子組織体を組み立てるには、適切に設計された分子間相互作用を利用する、いわゆる超分子化学的な方法 [1] が重要である。亜鉛ポルフィリンの軸配位は最も単純な 1 点結合ながら、ポルフィリン平面に対して垂直に配位子が結合するという幾何学的にもわかりやすい利用しやすい相互作用である [2]。この相互作用を利用して、いくつかのドナー・アクセプターペアを組み立てた。まず、酸化還元電位の異なる一連の電子アクセプターであるイミド誘導体との軸配位複合体 (図 1 左) について、ポルフィリンの蛍光消光から電子移動速度を見積もった [3]。

一般に、電子移動速度は距離に対して指数関数的に減少する。この性質を利用すると距離を変化させることによって電子移動をオン／オフする「スイッチ」を作ることができる。スペーサー部分に光異性化するスチルバゾールをもつ亜鉛ポルフィリン-イミド系を組み立てた (図 1 中) [4]。分子が伸びたトランス体では電子移動は観測されないのに対し、分子が屈曲したシス体では励起一重項ポルフィリンからイミドへ電子移動が、速度 $1.83 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、効率 77% でおこる。

天然の電子伝達系は、構造的には色素同士が相互作用しているというよりは、タンパク質マトリックスがそれぞれの色素を所定の位置へ固定化している。この観点からのモデルとして、ドナーとアクセプターを認識する簡単な構造のスペーサー分子をデザインした [5]。ピリジンのアミジン誘導体で、アミジン部位でアクセプターのカルボン酸誘導体を、ピリジン部位で亜鉛ポルフィリンを認識する。生成する亜鉛ポルフィリン・スペーサー・アクセプターの 3 分子集合体 (図 1 右) の構造形成と電子移動を調べた。ジクロロメタン中で 3 分子の会合定数は $1.9 \times 10^8 \text{ M}^{-2}$ であり、亜鉛ポルフィリンの蛍光はほぼ 100% 消光される。アセトニトリル中での消光の速度定数は $1.9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ であり、これらの消光は電子移動によるものであると考えられる。このように、ドナー、スペーサー、そしてアクセプターと役割を分担することによって、それぞれの部分を独立に、構造変化の影響を系統的に調べたり、最適化することが可能となる。実験的にこのことを示す例として、5 つのドナー、2 つのスペーサー、2 つのアクセプターからなる 20 通りの組み合わせについて、錯体形成量と消光度合いを系統的に調べた [6]。

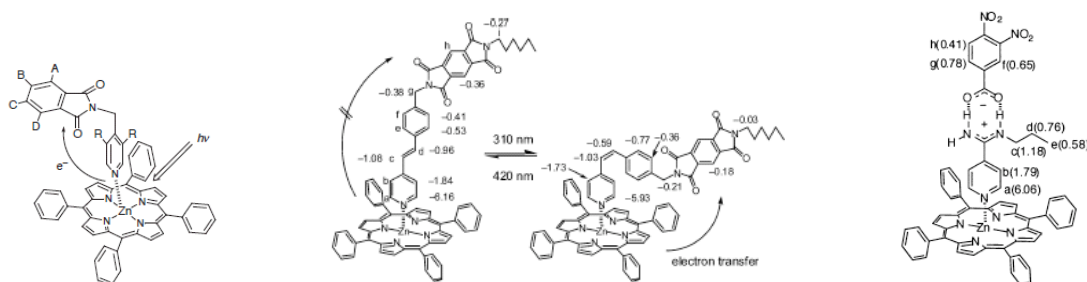
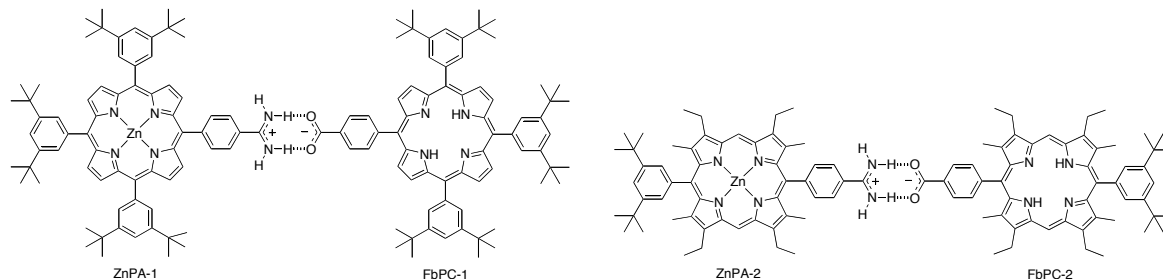


図 1. 亜鉛ポルフィリンの軸配位結合による超分子。数字は ^1H NMR 環電流シフト。(左) 一連のイミドへの電子移動。(中) スチルバゾールの光異性化による電子移動スイッチ。(右) ドナー・スペーサー・アクセプターの 3 分子錯体。

水素結合を経由したスルーボンドエネルギー移動：上でも用いたアミジニウム-カルボキシレート間の塩橋によって形成する亜鉛ポルフィリン-フリーベースポルフィリン (ZnPA-1-FbPC-1) 内のエネルギー移動について検討した [7]。また、フリーベースポルフィリンのテトラカルボン酸誘導体を用いれば、(ドナー) $_4$ ・(アクセプター) という、アンテナタイプの集合体が形成される。これらの集合体内の励起エネルギー移動速度と量子収率は、2 量体で $4.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と 0.89、4 量体では $1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と 0.96 であった。2 量体について Förster 機構でのエネルギー移動速度をスペクトルデータなどから見積もると、 $5.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であり、測定された速度の 1 割強しか説明できない。したがって、Dexter 機構、すなわちスルーボンド機構が働いていることが考えられる。水素結合のような非共有結合を通してのスルーボンド機構によるエネルギー移動の報告はほとんどなく、これは興味をそそられる系である。スルーボンド過程では、ドナー・アクセプター間のフロンティア軌道の重なりが変わればエネルギー移動速度は大きく影響を受けるはずである。そこで、上述のテトラアリアルタイプのポルフィリンペアと、ジアリアルオクタアルキルタイプのポルフィリンのペア (ZnPA-2-FbPC-2) についてエネルギー移動速度を比較した [8]。前者のエネルギー移動速度が $4.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (上述) なのに対し、後者は

$1.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と $1/3$ 程度に小さくなった. Förster 機構はマイナーな寄与であり, この差を説明できない. スループOND機構によるエネルギー移動速度は $k_D = (4\pi/h) V^2 J_D$ で表され, V の項は電子的相互作用の大きさを, J_D の項は状態密度を表す. 2つの系で J_D はむしろ ZnPA-2-FbPC-2 の方が大きい, V^2 が ZnPA-1-FbPC-1 の方が5倍以上大きいと見積もられ, これが2つの系でのエネルギー移動速度に差をつける最も大きなファクターであると推定している. これは両タイプのポルフィリンの HOMO の形の違いを考えると説明できる.



グラファイト上のポルフィリンの組織化: 以上述べてきたようなポルフィリン類の組織構造をデバイスとして利用するためには, このような組織構造を基板上に固定化することが重要な課題となる. 光電変換などの機能はともかくとして, 分子組織構造を分子レベルで直接観察するのに適した基板は高配向熱分解グラファイトであり, グラファイト上に配列した分子は, 固液界面または固気界面で, 大気下走査トンネル顕微鏡 (STM) でひとつずつ観察することができる [9].

長鎖アルキル基をもつ *meso*-テトラアルコキシフェニルポルフィリンがグラファイト上に規則的に配列することは, つとに知られている. ポルフィリンは一列に並び, この列が縞模様を形成する. アルキル鎖は, 隣の列のポルフィリンのアルキル鎖とかみ合っ, グラファイト上に密につまるのが, この構造を与える駆動力になる. 私たちは, 4本のアルキル鎖を部分的に水素結合するカルボン酸に置き換えて, ポルフィリンの配列がどのように変わるかを調べた [10]. ひとつだけカルボン酸を導入し, 3本のアルキル鎖をもつポルフィリンからは, ジグザグの配列が得られた (図2左). 隣り合った2箇所のアルキル鎖をカルボン酸に置き換えたポルフィリンは2列にならび, この2列が縞模様を形成する (図2中).

途中にジアセチレン基を含むアルキル鎖をもつポルフィリンは, アルキル鎖の長さが変わると全く異なる配列を与えることがわかった [11]. アルキル基が長いと, ポルフィリン環は基板に平行に *face on* で配列するが, アルキル基が短いものは, ポルフィリンどうしがスタッキングしてカラムを形成し, そのカラムが基板上に配列する. ポルフィリン分子は *edge on* 吸着することになる. ポルフィリンカラムの電子状態やエネルギー移動, 電荷移動特性に興味もたれる.

また, 溶液中で検討した亜鉛ポルフィリンの軸配位について, グラファイト上固液界面で単分子レベルで STM 観察できることを示した (図2右) [12].

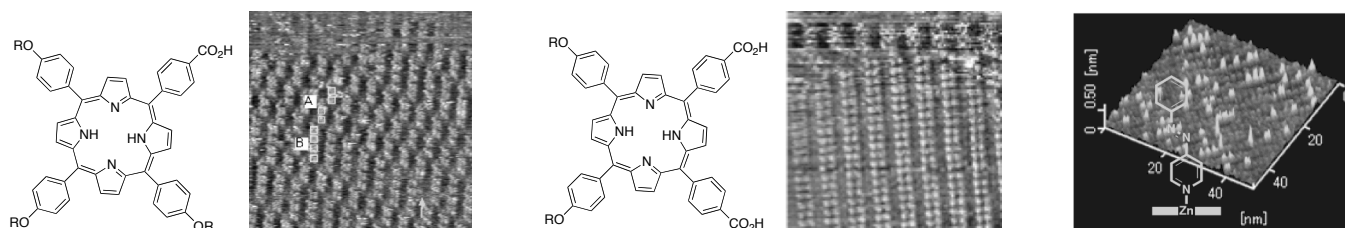


図2. グラファイト上のポルフィリン配列の STM 像. (左) モノカルボン酸誘導体のジグザグ配列 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$). (中) ジカルボン酸誘導体からの2列配列 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$). (右) 亜鉛ポルフィリンへの軸配位.

文献: (1) 妹尾学, 荒木孝二, 大月穰, 「超分子化学」, 東京化学同人, 1998. (2) J. Otsuki, *Trends Phys. Chem.*, **2001**, 8, 61. (3) J. Otsuki, K. Harada, K. Toyama, Y. Hirose, K. Araki, M. Seno, K. Takatera, T. Watanabe, *Chem. Commun.* **1998**, 1515. (4) J. Otsuki, A. Suka, K. Yamazaki, H. Abe, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 1290. (5) J. Otsuki, M. Takatsuki, M. Kaneko, H. Miwa, T. Takido, M. Seno, K. Okamoto, H. Imahori, M. Fujitsuka, Y. Araki, O. Ito, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 379. (6) J. Otsuki, T. Narita, K. Tsutsumida, M. Takatsuki, M. Kaneko, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6128. (7) J. Otsuki, K. Iwasaki, Y. Nakano, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3461. (8) Unpublished results. (9) J. Otsuki, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd Ed, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, in press. (10) J. Otsuki, E. Nagamine, T. Kondo, K. Iwasaki, M. Asakawa, K. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10400. (11) Unpublished results. (12) J. Otsuki, E. Seki, T. Taguchi, M. Asakawa, K. Miyake, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 740.