

π 共役ポルフィリン多量体の自己組織化を用いた

ポルフィリンナノチューブの創成

東京大学大学院工学系研究科

津田 明彦

ポルフィリンナノチューブの構築を目指し、最も小さな単位ユニットである 3-ピリジルポルフィリン亜鉛錯体 **1** の自己集合化挙動を調査した。環状 1 2 量体の形成を期待し、それらを合成したが ¹H NMR, 吸収スペクトル, コールドスプレーイオン化質量分析法, および X-線結晶構造解析などによって構造の同定を行ったところ、**1** は環状 4 量体を形成していることが明らかになった(図 2)。しかし偶然にも、**1** はサーモクロミズムを示す非常にユニークな材料であることを突き止めた(図 1) (*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126*, 15722)。

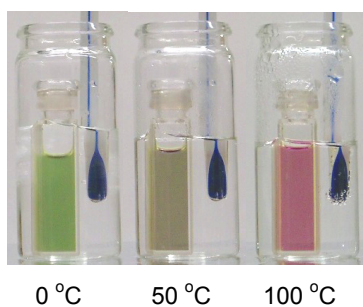
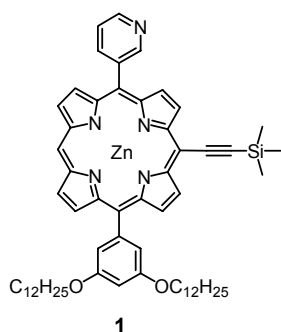


図 1 ポルフィリン **1** によるサーモクロミズム(0~100 °C)

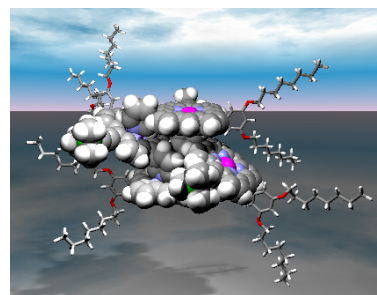


図 2 ポルフィリン **1** の自己集合による環状 4 量体

アセチレンを導入したポルフィリン **1** は 0 ~ 100 °C の温度領域において緑↔黄↔赤の可逆的な色の変化を示した(図 1)。このようなディスクリートな分子集合体がマルチカラーのサーモクロミズムを示した例はこれまで知られていない。**1** は集合化による Zn-N 配位結合およびユニット間の励起子相互作用によって大きな吸収スペクトル変化を生じた。集合/解離の平衡は温度に依存し、その結果としてサーモクロミズムを生じることがわかった。

一方、4-ピリジルポルフィリン亜鉛錯体 **2** は環状 4 量体が水素結合によって集積化することによる超分子ポルフィリンナノチューブを形成することが明らかになった。

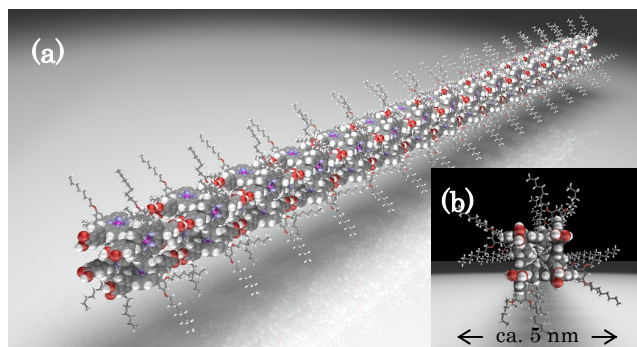
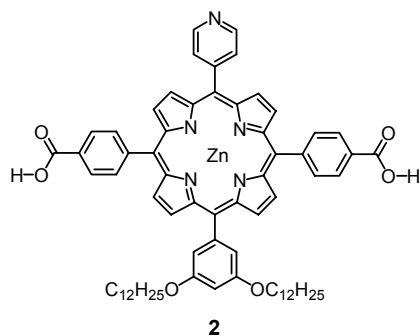


図 3 ポルフィリン **2** の自己組織化によるポルフィリンナノチューブ