

ポルフィリンおよび多環芳香族炭化水素誘導体から 構成される光機能性超分子集合体

Photofunctional Supramolecular Architectures Composed of
Porphyrin and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives

H28海自61

派遣先 第9回ポルフィリン・フタロシアニン国際会議

(中華人民共和国・南京)

期間 平成28年7月3日～平成28年7月5日(3日間)

申請者 慶應義塾大学 理工学部 化学科 准教授 羽 曾 部 卓

海外における研究活動状況

研究目的

トリフェニレンやペリレンなど芳香環が縮環した多環芳香族炭化水素 (PAH) は昨今の有機合成技術の発展に伴い、複雑な化学構造をもつ誘導体とその物性が多数報告されている。しかしながら、分子単体の縮環形式、 π 平面の歪みの程度、ヘテロ元素や置換基導入等に伴う励起ダイナミクス、とりわけ励起状態の光物理過程に関する系統的な評価は未だ十分とは言えない。本研究では合成化学的手法によるPAH誘導体の励起ダイナミクス制御のみならず、超分子化学的手法による集合体構造の制御により光捕集性が高く、電子ドナー性のポルフィリンと組み合わせた新規な超分子集合体を作製し、超高速レーザー分光法による特異な光誘起電子移動過程を明らかにした。

海外における研究活動報告

平面性含窒素型トリフェニレン (1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene) 誘導体の一つである HAT-TIm (Figure A) は特異な励起ダイナミクスを有する電子アクセプター分子である。代表

的な電子ドナー分子である平面性ポルフィリン (亜鉛体とフリーベース体) と均一良溶媒中で単純に混ぜ合わせると、Face-to-Face型 Charge-Transfer (CT) 錯体を形成する (Figure B)。10 μ M ポルフィリン溶液 (CH_2Cl_2) での紫外可視吸収スペクトルによる滴定実験では 800 nm までに及ぶ CT 吸収帯が観測された (Figure A)。また、Job's Plot より 1:1 の CT 錯体形成が示唆され、

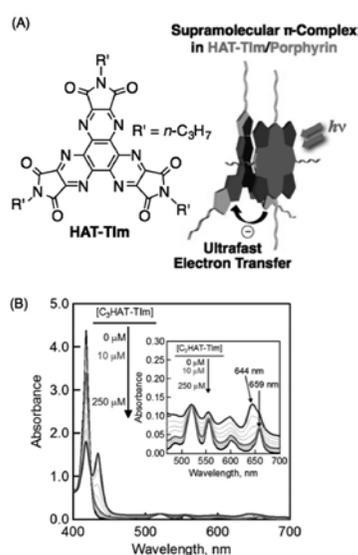


Figure HAT-TImの化学構造と会合形成の概略、(B) 吸収スペクトルによる滴定実験

錯形成定数を $1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ と決定した。この結果は蛍光消光や¹H NMRの結果とも良い一致を示した。このCT錯体の光ダイナミクスを検討するために、過渡吸収スペクトルによる解析を行った結果、1 ps以内の超高速光誘起電子移動 ($> 10^{12} \text{ s}^{-1}$) が確認された。単純な平面分子同士の混ぜ合わせであることを考慮すれば、極めて大きな速度定数である。さらに、ポルフィリンとHAT-TImの超分子会合形成による一次元パターンニング構造の観測にも成功した。このような光機能性超分子材料は今後エネルギー変換やエレクトロニクス開発に向けて重要な役割を担うと思われる。

同学会は私の専門分野である電気化学・光化学、有機エレクトロニクスだけでなく、色素

合成を専門とする研究者も多数出席していた。したがって、合成化学者と積極的にタイアップを図り、国際的な共同研究へと発展させるべく精力的に学会出席者とコミュニケーションを図ることができた。この場をお借りし、ご支援いただいた村田学術振興財団の皆様方に深く御礼申し上げます。

**この派遣の研究成果等を発表した
著書、論文、報告書の書名・講演題目**

Taku Hasobe

‘Photofunctional Supramolecular Architectures
Composed of Porphyrin and Polycyclic Aromatic
Hydrocarbon Derivatives’

Ninth International Conference on Porphyrins and
Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing, China, July 4, 2016