

5, 10 位にビスカリックス[5]アレーンをもつポルフィリンの合成とフラーレン 会合挙動

(広島大理¹・広島大院先進理工²・広島大 WPI-SKCM^{2,3}) ○世森 雅人¹・平尾 岳大²・灰野 岳晴^{2,3}

Synthesis and guest binding behavior of biscalix[5]arene-appended porphyrin

(¹School of Science, Hiroshima University, ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, WPI-SKCM², Hiroshima University) ○Masato Yomori¹, Takehiro Hirao², Takeharu Haino^{2,3}

Our group demonstrated the successful construction of fullerene containing supramolecular architectures with linear^[1], netting^[2], and helical^[3] fullerene arrays by the judicious use of host-guest interactions between biscalix[5]arenes and fullerenes. In this study, I newly designed **1** possessing two biscalix[5]arene moieties at the 5,10-positions of the porphyrin moiety. **1** should catch fullerenes to generate a zig-zag fullerene array due to the rigid skeleton of porphyrin core. In this presentation, I will discuss the fullerene binding behaviors of **1**.

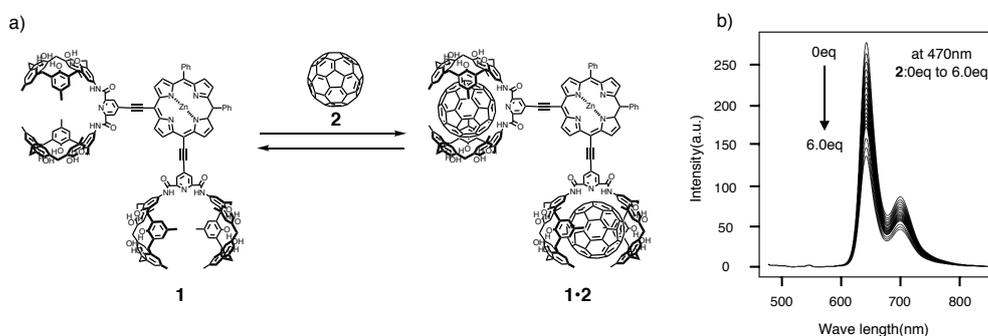


Figure 1. (a)Molecular structure host-guest complexations of **1**. (b) Plot of emission intensity of **1** upon the addition of **2**.

当研究室では、ビスカリックス[5]アレーン (bisC5A) がフラーレン (C₆₀) の有効なホスト分子であることを見出している。これまでに、この安定な bisC5A-C₆₀ ホストゲスト錯体形成を駆動力としてフラーレンの直鎖状^[1]、網目状^[2]、らせん状^[3]配列構造の構築に成功した。今回、新たなフラーレン配列構造の構築を目的として、5,10 位に bisC5A を組み込んだポルフィリン **1** を合成した。**1** は bisC5A 部位にフラーレンを包接し、フラーレンの L 字配列が生成することが期待される。(Fig.1a)

1 のフラーレンとの会合挙動について調べるために蛍光スペクトル測定による滴定実験を行った。**1** はポルフィリン部位に由来する強い発光を示す。またフラーレンは、よい消光剤としてはたらくことが知られている。したがって、フラーレンを加えて行った時の **1** の発光強度を観察することで、溶液中における **1** のフラーレン包接挙動を調べることができる。**1** のトルエン溶液を調製し 470nm を励起波長として発光スペクトルを測定したところ、650nm および 700nm 付近にピークをもつスペクトルが得られた。そこへ **2** を滴下していくと、発光強度の減衰が確認されたことから、Host-Gest 会合体の形成が示唆された(Fig.1b)。当日は、**1** の **2** に対する包接挙動について詳細に報告する。

[1]: (a) T. Haino, Y. Matsumoto, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8936-8937. (b) T. Hirao, H. Kudo, T. Amimoto, T. Haino, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 634. [2]: T. Hirao, M. Tosaka, S. Yamago, T. Haino, *Chem. -Eur. J.*, **2014**, *20*, 16138-16146. [3]: (a) T. Hirao, Y. Iwabe, N. Fujii, T. Haino, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 4339-4345. (b) T. Hirao, N. Fujii, Y. Iwabe, T. Haino, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 11831-11834.