

分子素子を目指したロタキサン型 ポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイの構築

Stacked Arrays of Porphyrins and Phthalocyanines in Rotaxane for Molecular Device

名大物国センター¹, 名大院理², 京大院環境³, CREST/JST⁴

○山田 泰之¹, 石原 悠², 三原 のぞみ², 加藤 立久³, 田中 健太郎^{2,4}

Nagoya Univ. RCMS¹, Nagoya Univ.², Kyoto Univ.³, CREST/JST⁴

○Yasuyuki Yamada¹, Yu Ishihara², Nozomi Mihara², Tatsuhisa Kato³, Kentaro Tanaka^{2,4}

E-mail: kentaro@chem.nagoya-u.ac.jp

広い π 平面を持つ機能性分子として知られるポルフィリンやフタロシアニンは、中心に導入する金属の種類を変えることで、容易に物性のチューニングが可能であることから、ナノメートルサイズの機能性分子組織のビルディングブロックとして有用である。本研究において我々は、ポルフィリンとフタロシアニンをビルディングブロックとする超分子デバイスのプログラム構築を目的として、環状分子に軸状分子が貫通したメカニカルな超分子結合様式である「ロタキサン結合」を利用したスタッキング型超分子アレイの構築をおこなった。

4つのクラウンエーテル部位を有するフタロシアニン **1** と、4本のアルキルアンモニウム鎖を有するポルフィリン **2** とを1対1の当量比で混合した後、アルキル鎖末端のアジド基をかさ高いリン酸アミド基へと誘導することで、4つのロタキサン結合により連結されたポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイ **3** を合成した (図1)。

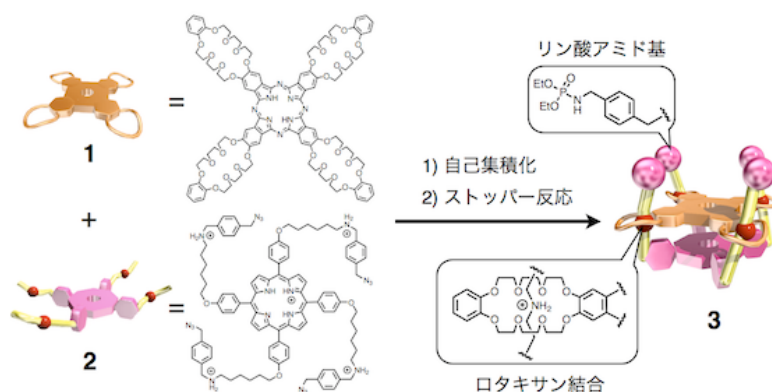


図1 4重ロタキサン形成反応

3 および **3** の Cu (II) 2核錯体 **4** のサイクリックボルタモグラムの測定を行ったところ、**4** では -1.46 V (vs. Fc/Fc⁺) および -1.83 V に、銅フタロシアニン環の還元に対応する2つの可逆な1電子酸化還元波と、-1.83 V に銅ポルフィリンの還元に対応する可逆な1電子酸化還元波が観測された (図2b)。これらの酸化還元波の電位は対応するモノマー

(**1** および **2** の Cu(II) 錯体) の酸化還元波の電位と比べてシフトしていないことから、**4** 中の銅ポルフィリンと銅フタロシアニンの間には明確な電子交換相互作用は存在しないと考えられる。これに対して **3** のボルタモグラムでは、-1.35 V および -1.68 V にフタロシアニン環の還元に対応する2つの可逆な1電子酸化還元波を与えたものの、ポルフィリン環の1電子還元に対応する -1.68 V 付近の酸化還元波は非可逆であった (図2a)。対照実験の結果、**3** の還元過程においては、ポルフィリン環が還元されるとポルフィリン中心の窒素原子の塩基性度が上がり、分子内のリン酸アミド基からポルフィリン中心へのプロトン移動が起こるため、酸化還元波が非可逆となることがわかった。今後、プロトン移動と電子物性を組み合わせたスイッチング素子への展開を図る。

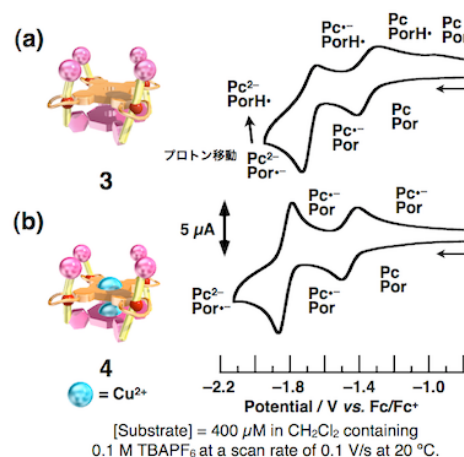


図2 3および4のサイクリックボルタモグラム