

1D2b

光誘起電子移動における分子ワイヤとしてのシクロペンタン縮環型オリゴチオフェンの被覆効果

広島大院工 宇野正紀・瀧宮和男・大坪徹夫

【緒言】以前、当研究室においてポルフィリンと C_{60} をオリゴチオフェンで連結した化合物 **1 a-c**(Fig.1)が合成し、ポルフィリン部から C_{60} 部へ効率的な分子内電子移動、及び分子内エネルギー移動が起こることから、チオフェンが分子ワイヤとして優れていることを見出した。^{1,2} 一方、当研究室で開発されたシクロペンタン縮環型オリゴチオフェンは非常に高い平面性と剛直性を有している。³ また、ブトキシメチル基によりチオフェン環が被覆されていることから、電子の分子間移動が抑制され、非常に効率のよい分子内電子移動が示唆される。被覆型オリゴチオフェンが分子ワイヤとして高い性能を持つことを確認するために、我々は化合物 **2**(Fig.1)の合成を行い、光化学特性及び被覆効果について研究を行った。

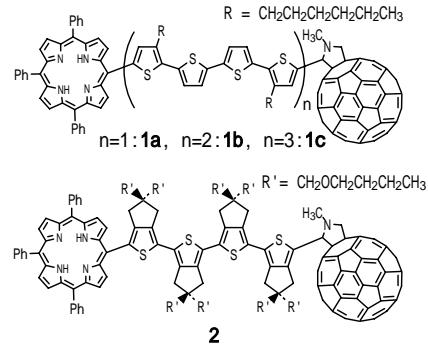
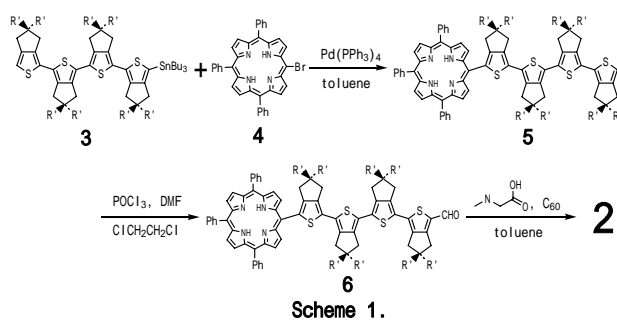


Fig.1

【結果と考察】1)合成:化合物 **2** の合成はオリゴチオフェン 4 量体 (Cp4T)を出発物質とした。始めに Cp4T のトリブチルスズ誘導体 **3** とトリフェニルポルフィリンのプロモ誘導体 **4** の Stille カップリングを行い **5** を得た。続いてホルミル化より **6** を得た後に、Prato 法によって **2** を得た (Scheme 1.)。



Scheme 1.

2)吸収・蛍光スペクトル:吸収スペクトルから、**1a-c**、**2** は基底状態において 3 つの電子系間に電子的相互作用は観測されなかった。**2** の蛍光スペクトルにおいてはポルフィリン部の蛍光が大幅にクエンチされており、励起状態においてポルフィリン部と C_{60} 部がオリゴチオフェンを介して相互作用していると考えられた (Fig. 2)。THF 中における **1a** と **2** のクエンチングの割合を比較すると、**1a**(92%)に対し **2**(99%)となり、縮環型オリゴチオフェンの被覆効果がより高効率な分子内電子移動を起していることが示唆された。この結果から、シクロペンタン縮環型オリゴチオフェンが非常に優秀な分子ワイヤ機能を有していると考えられる。

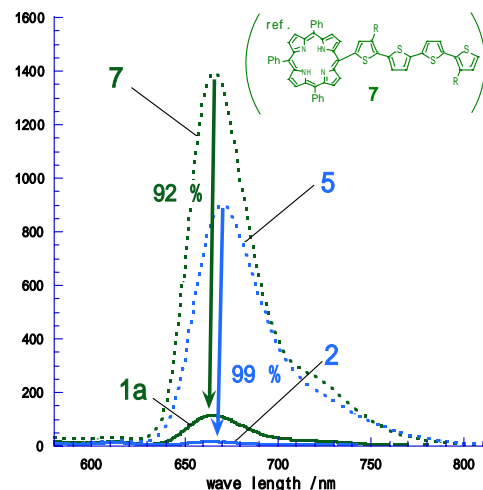


Fig.2 Fluorescence spectra of **1a**, **2**, **5**, and **7** in THF with excitation wavelength at 520 nm, where the absorbances of all samples were kept constant.

- (参考文献)1)J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, M. Fujitsuka, and O. Ito. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 309.; 2)T. Nakamura, M. Fujitsuka, Y. Araki, O. Ito, J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, and T. Otsubo. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10700.; 3)T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, and T. Otsubo. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5286.