論文要旨

総合論文 外部磁場による光誘起電子移動反応の制御

中村 博

北海道大学地球環境科学研究科 (〒060-0810 札幌市北区北10条西5丁目)

化学反応に対する外部磁場効果について最近の報告をまとめてみた。電気化学において電極反応の磁場効果も報告されているが、ここでは電子スピンの関与する化学反応、特に光化学反応について述べる。光化学反応で生じたラジカル対においても、3重項及び1重項という電子スピン間の相互作用が残る。これに外部磁場が作用してスピン-パリティ則により、後続の反応が大きく影響を受ける。低磁場領域ではHFC機構とスピン緩和機構が、強磁場では Δg 機構が働き、一方、反応場としてのミセル、二分子膜等が、これらの機構に対するファクターとなっている。

(連絡者：中村 博) Vol.4, No.11, 449 (2004)

総合論文 非共有結合で組織化した光機能化ポルフィリンシステムの分子設計

有村 隆志

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 (〒305-8565 茨城県つくば市東1の1 つくば中央第5)

光合成反応中心におけるエネルギー変換膜での高効率な電子移動反応は分子組織体の場と非共有結合のつくる環境によって大きく支配されており、これを分子レベルで解明することは光をトリガーとするナノスケールの光電変換分子デバイス開発の先導的方法論を与えると考えられる。本稿では、ポルフィリン誘導体の空間配置を制御して構築された光機能化ポルフィリンシステムの物性が、ポルフィリン単分子の性質ばかりでなく、高次構造に基づく超分子性を反映することを述べた。インターフェースとして用いたカリックスアレーンの水酸基が2点水素結合でベンゾキノンを取り込み、さらに電子移動の媒体としても作用することを見出した。また、ポルフィリン二量体を分子認識部位としたカリックスアレーンは、フラーレン C70 を選択的に取り込む分子ピンセット機能があることを明らかにした。亜鉛ポルフィリンとピロメリットイミドの空間配置を精密に制御した分子を設計することにより、スルースペース (0.5 nm) を介しての光誘起電子移動反応が進行することを分子レベルで初めて示した。

(連絡者：有村隆志) Vol.4, No.11, 457 (2004)

非共有結合で組織化した 光機能化ポルフィリンシステムの分子設計

Molecular Design of Noncovalently Assembled Photo-Functional Porphyrin Systems

有村隆志

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門
〒305-8565
茨城県つくば市東1の1 つくば中央第5

Takashi ARIMURA
Nanotechnology Research Institute
AIST Tsukuba Central 5, Higashi 1-1,
Tsukuba 305-8565, JAPAN

Abstract: The porphyrins we have touched with so far are naturally occurring, and are involved in the light-harvesting reactions of photosynthesis and the storage functions of cellular metabolism. Synthetic porphyrins are already being tried out in laboratories around the world in a wide variety of applications, including medicine, electronics, and alternative energy generation. Given the importance of these processes, it is not surprising that understanding photosynthesis has long been a major research priority for chemists and engineers involved in nanotechnology. Electron Transfer (ET) reactions play a central role in photosynthesis. In order to obtain a better understanding of the exact nature of specific partner-to-partner ET processes and to be able to duplicate them in vitro, the research has focused on the more complicated “supramolecular” model systems derived from porphyrin. In the light of the previous studies, the roles of non-covalent pathways in mediating long-range ET reactions were studied. Multi-component arrays with improves charge separating capabilities were prepared, and these species may find applications in new charge separating devices. This review summarizes our recent progress in this rapidly growing field.

Key words: Nanotechnology, Photo-induced Electron Transfer, Porphyrin, Supramolecular Chemistry, Supramolecule, Non-covalent Pathway, Through Space, Molecular Recognition, Electronic Device, Photosynthesis, Self-organization, Self-assembly, Metalloporphyrin, Donor, Acceptor.

1 はじめに

ポルフィリン誘導体は、ほとんどの生物がもつ共通物質であり、酸素添加酵素（シトクロム）の活性中心、酸素運搬体（ヘム）、光合成反応中心（クロロフィル）などで非常に重要な役割を果たしている。なかでも、光合成反応中心におけるエネルギー変換膜では遠距離にもかかわらず高効率な電子移動反応が再現されているので、この膜中でのポルフィリン錯体の機能解明や模倣を目指した研究が数多くなされている¹⁻²⁾。このことは、反応中心での電子移動反応における分子レベルでの解釈だけでなく、光をトリガーとするナノスケールの光電変換分子

デバイス開発（例えば、分子ワイヤー³⁻⁵⁾、ダイオード⁶⁾、メモリ⁷⁾）の先導的方法論を与えると考えられる⁸⁻⁹⁾。しかしながら、光合成反応中心でのポルフィリン等のクロモファー群は、弱い相互作用（水素結合、ファンデルワールス力、配位結合など）によって、精密に空間制御された超分子として存在しているため、そこでの電子移動反応は分子組織体の反応場と環境によって大きく支配され、未だ不明な点が残されている¹⁰⁾。最近では、ポルフィリン錯体を非共有結合で高次構造に集積させた超分子を設計し、電子移動反応の制御や光機能性に関する研究がますます盛んに行われている¹¹⁻¹³⁾。

本稿では、光機能性ポルフィリン高次集積体に関する広範な研究のうち①水素結合、②配位結合を用いて組織

連絡者：有村隆志
E-mail: takashi-arimura@aist.go.jp

化した超分子及び③スルースペースを経由する電子移動システムに関して筆者らの研究を中心に紹介する。

2 水素結合を利用したポルフィリンシステムでの電子移動反応

水素結合は分子間力の中では最も強く、電荷を有する分子が関与する場合の結合エネルギーは $40\sim 180\text{ kJmol}^{-1}$ と共有結合並みになることもあるが、一般的な値としては $10\sim 40\text{ kJmol}^{-1}$ 程度でありファンデルワールス力と比較すると2桁大きい。水素結合の分子間力としての特徴は方向性を示すことで、結晶中に存在する水素結合も多少のばらつきはあるが平均すると直線となる。以上のように、水素結合は分子間力としては比較的強く、方向性を有しているため、生体中ではタンパク質およびDNAなどの精密な高次構造 (α -ヘリックス、 β -ターン、二重らせん) を決定する重要な役割を果たしている。したがって、水素結合を利用して電子ドナーとアクセプター間の空間を制御した超分子を設計し光誘起電子移動反応を検討した場合、どのような機能が発現できるか非常に興味深い。

Fig. 1 Schematic Representation of Photoinduced Electron Transfer within Ensemble 1.

カリックス[4]アレーンを左右対称のメソ位に修飾した亜鉛ポルフィリンは、塩化メチレン中電子アクセプターであるベンゾキノンと1:1の複合体1を形成する (Fig. 1)。時間分解高速分光スペクトル測定およびNMR滴定実験の結果、亜鉛ポルフィリンから水素結合で会合したベンゾキノンへの光誘起電子移動反応の速度定数は $k_{\text{ET}} = (8.0 \pm 0.2) \times 10^8\text{ s}^{-1}$ であり、量子収率は $\Phi = 0.56$ であった¹⁴⁾。インターフェースとして用いたカリックスアレーンの水酸基が電子ドナーとアクセプターとの相互作用に有効に働いているが、電子移動経路は水素結合を経由したスルーボンド、あるいはスルースペースなのか明らかではない。一方、4個のメソ位に2-ナフトールおよび7-ナフトールを導入し C_4 対称とした亜鉛ポルフィリンは、トルエン中4個の水酸基の協同効果によ

てテトラメトキシベンゾキノンを選択的に認識し、電子ドナーとアクセプターの複合体2および3を形成する (Fig. 2)。会合定数は、各々 $K_a(\text{Ensemble 2}) = 2.5 \times 10^5\text{ M}^{-1}$, $K_a(\text{Ensemble 3}) = 2.2 \times 10^3\text{ M}^{-1}$ であり、会合体の安定には π 電子の重なりによる相互作用も強く寄与していると考えられる¹⁵⁾。ピコ秒過渡吸収スペクトルの測定により、亜鉛ポルフィリンのラジカルカチオンの生成および減衰が観測され、亜鉛ポルフィリンからベンゾキノンへの電子移動反応が起こり、その速度定数は複合体2, 3 共にほぼ同じ値: $k_{\text{ET}} \geq 4.0 \times 10^{11}\text{ s}^{-1}$ であった。この場合、分光機器の分解能力を考慮すると、速度定数は更に速い可能性も示唆される。超分子システム2及び3の電子移動反応では、水素結合を経由したスルーボンドを反映した距離依存性が見いだせず、ポルフィリンとキノンが face-to-face で重なることによって生じる π - π 相互作用が大きく関与している可能性が高い。従って、電子移動経路もスルーボンドか? スルースペースなのか? あるいは両方の経路が存在しその割合はどの程度なのか? は、現段階で言及することは難しいと考えられる。

π - π スタッキングやスルースペース経由ではなく、スルーボンドとしての水素結合を介する電子移動反応を評価するために、カリックス[4]アレーンの芳香環をポルフィリン環のメソ位に位置選択的に結合させた分子を設計した。この分子は、塩化メチレン中2個の水酸基によってベンゾキノンと1:1の複合体4を形成することで、ポルフィリン環とキノン環の π 電子の相互作用が全くない直線状の構造をしている (Fig. 3)。会合定数は、NMR 滴定実験から $K_a(\text{Ensemble 4}) = (70 \pm 10)\text{ M}^{-1}$ であった。ピコ秒蛍光減衰測定の結果、カリックスアレーンを修飾した亜鉛ポルフィリンの一重項励起状態の減衰プロファイルは単一指数関数的に解析され、寿命は 1.3 ± 0.1 ナノ秒であった。ベンゾキノンの水素結合で取り込んだ複合体4の場合、減衰プロファイルは、長い成分と短い成分の二重指数関数となった。長い方の成分の寿命はベンゾキノンの濃度の増加と共に1.3ナノ秒から550ピコ秒まで減少したが、短い方の成分の寿命は 30 ± 10 ピコ秒と変化せずベンゾキノンの濃度依存性はなかった¹⁶⁾。さらに複合体4の塩化メチレン溶液にメタノールを添加したところ、蛍光減衰は単一指数関数となり短寿命成分 (30ピコ秒) は消失した。これは、メタノールを添加することによって、カリックスアレーンの水酸基とベンゾキノンの水素結合が解離し複合体4が壊れてしまったことを示す。亜鉛ポルフィリンからベンゾキノンへの水素結合を介した光誘起電子移動速度定数は $k_{\text{ET}} = (3.3 \pm 0.2) \times 10^8\text{ s}^{-1}$ であり、量子収率は $\Phi = 0.90$ であった。インターフェースとして用いたカリク

Fig. 2 Electron Transfer Ensembles between Multifunctional Porphyrin and Quinone.

Fig. 3 Schematic Representation of Electron Transfer Ensemble 4 Linked by Two Points Hydrogen-Bonding Interactions.

スアレーンの水素結合が、ベンゾキノンを取り込む分子ピンセットとして働き、さらに電子移動の媒体としても作用することが明らかとなった¹⁷⁻¹⁸⁾。

3 配位結合を利用したポルフィリンの分子認識機能 (トランスデューサー)

配位結合は共有結合の一つと考えられるが、非共有結合の場合と同様に機能分子を溶液中で混ぜるだけで熱力学的に安定な組織体が容易にできるので、超分子設計における分子間相互作用として盛んに用いられている¹⁸⁾。(金属と錯化していない) フリーベースポルフィリンは、ほとんどの金属と錯化しポルフィリン金属錯体を与えるが、その安定度に関しては金属の種類によって大きく異

なり、水中で容易に解離するカルシウムポルフィリン (配位子: Ca^{2+}) から濃硫酸中でも安定な白金ポルフィリン (配位子: Pt^{2+}) まで多様である。また、このポルフィリン金属錯体は、金属の種類によっては軸方向への配位が可能である。例えば、亜鉛ポルフィリンは (4 個のピロール環の次となる) 5 番目の配位子としてアミン類と高い会合定数で配位する。Hunter らは、ビリジンと亜鉛ポルフィリンの軸配位能を利用してフリーベースポルフィリンとナフタレンジイミド分子の空間的位置を制御した複合体 5 を構築した¹⁹⁾。この複合体 5 は、ビリジン部位と 2 個の亜鉛ポルフィリンの空間的配置が精密に分子設計されているため、2 点配位結合としては極めて大きな会合定数 K_a (Ensemble 5) = $3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ を示した。定常蛍光では、ドナーであるフリーベースポルフィリンの蛍光が 70% 消光されることから、フリーベースポルフィリンからナフタレンジイミドへの電子移動反応が示唆された (Fig. 4)。しかし、フリーベースポルフィリンとナフタレンジイミドの π - π スタッキング相互作用が寄与していることも考えられ、電子移動経路に関しては言及されていない。

ポルフィリンユニットを分子認識部位とした場合、ポルフィリン二量体はピンセットのような 2 点相互作用可能な分子認識素子となる。Hunter らは 2 個のポルフィリン環を有するシクロファン化合物を合成し、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO) との会合定数を決定した (Fig. 5)。ポルフィリン二量体と DABCO からなる複合体 6 の配位挙動を NMR で検討することによ

Fig. 4 Supramolecular Ensemble 5 Connected by Two Coordination Bonds between Pyridyl Group and Porphyrin.

Fig. 5 Porphyrin Dimer-DABCO Ensemble 6.

り、DABCO 包摂による 2 個のポルフィリン環のコンフォメーションスイッチ機能も明らかにした²⁰⁾。複合体 6 よりフレキシブルなコンフォメーションを有するポルフィリン二量体 7 も種々のアミン類に対して認識能を示し、分子ピンセット機能として作用する²¹⁾。

発見されて 20 数年近くなるフラーレンは、還元電位が低く多電子還元も可能なことから次世代の分子材料として注目され、精製法も含め分子レベルでの包摂認識に関する研究が数多くなされている²²⁾。カリックス[4]アレーンをインターフェースとしたポルフィリン二量体 7 のフラーレン C 70 添加による定常蛍光消光の Stern-Volmer プロットから、動的な拡散消光、および複合体 8 形成に由来する静的な消光現象が見出された (Fig. 6)。

他のフラーレン誘導体 (例えばフラーレン C 60) の場合、静的な蛍光消光は観察されなかった。以上のことにより、ポルフィリン二量体 7 はベンゼン中フラーレン C 70 を選択的に取り込み (Fig. 7)、会合定数 K_a (Ensemble 8) = $5.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ で複合体 8 を形成することが明らかとなった²³⁾。

Fig. 6 Stern-Volmer Plots for the Fluorescence Quenching of 7 with C60 (●) and C70 (○) in Benzene; Sample 7 was excited at 541 nm with Emission being integrated from 550 nm to 700 nm. $[7] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Fig. 7 Inclusion Properties of Porphyrin Dimer 7 Derived from Calix[4]arene.

2 個の亜鉛ポルフィリンのスペーサーに 2 個のビフェニルとピリジン部位をもつポルフィリン二量体 9 は、2 つのアミド結合の若干の自由度によって V 字型のコンフォメーションをとることが可能である²⁴⁻²⁵⁾。両端にピリジン環をもつピロメリットイミド誘導体 10 は、ポルフィリン二量体 9 と橋かけ構造をした環状複合体 11 を形成する (Fig. 8)。NMR 滴定実験から、複合体 11 でのピロメリットイミドとピリジン部位との π - π スタッキング相互作用は起こらず、会合定数は K_a (Ensemble 11) = $4.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ と求められた。また、複合体 11 の定常蛍光は、9 に比べて強く消光された。過渡吸収スペクトル測定から、亜鉛ポルフィリンからピロメリットイミドへの電子移動速度定数は $k_{CS} = (2.3 \pm 0.2) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であり、逆電子移動速度定数は $k_{CR} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であり、電子移動後に生じるラジカルカチオンとラジカルアニオンの電荷分離種の寿命は非常に短いことが明らか

Fig. 8 Schematic Representation of V-Shaped Structure of Ensemble 11.

かとなった。現在、電荷分離種の寿命を制御するために電子アクセプターである α,ω -ピリジン誘導体の分子設計を行っている²⁶⁾。

4 スルースペースを経由する電子移動反応システム

光合成細菌の反応中心は高効率な光誘起電子移動反応の手本として良く取りあげられ、複雑な分子システムにおける反応機構が明らかにされている¹⁰⁾。しかしながら、数ナノメートルに渡って起こる電子移動反応の高速性および高効率性の理由については、小さな再配列エネルギー (0.2 eV) を与えることが「電子トンネル効果」という抽象的概念で説明されているに過ぎず、分子レベルでの具体的な解明には至っていない。一方、シリコン半導体を用いたトランジスタ集積回路のスイッチング周波数および集積度を現在のものより更に一桁あるいは二桁あげるためには、半導体の p-n 接合の空乏層幅を 10 ナノメートル以下にしなければならない。しかし、10 ナノメートル以下の微細加工はトップダウン型手法では困難であり、更に、この幅では半導体間でトンネル電流が流れ導電体となってしまう本来の機能を失ってしまう。数ナノメートルおよびオングストローム (10 Å = 1 nm) の微細な組織設計が可能なのは分子である。そこで、光合成反応中心の電子伝達システムの「コツ」をベンチレベルで習得し、その「コツ」を生かした分子スケールデバイスの開発が望まれるわけである。

光合成反応中心ではポルフィリン誘導体の二量体であるスペシャルペアーが重要な役割を果たしていることが

Fig. 9 Pyromellitimide Linked Porphyrin Trimer 12 as Photosynthetic Reaction Center.

ら、ポルフィリン二量体 (電子ドナー) と電子アクセプターを結合させた分子システムが数多く合成、研究されている⁹⁾。例えば、ビフェニルをリンカーとして3個の亜鉛ポルフィリンを結合させ、電子アクセプターとしてピロメリットイミド基を置換した分子システム 12 において2ステップの電子移動が観測された (Fig. 9)。この電子移動反応では、ポルフィリン二量体部位において一重項励起エネルギーが 0.19 eV 低下し、酸化電位も 0.17 eV 低くなり、光合成反応中心のスペシャルペアー類傾向がみられた²⁷⁾。しかし、「高効率な電子移動反応を行う分子組織体」を目指して系統的な研究を行うためには、このアプローチでは高度な有機合成技術を必要とし、非常にハードルが高い。

一方、将来、分子でナノスケールデバイスを組織化する場合、半導体と同様に電子ドナーとアクセプターがある程度の距離まで近づくとスルースペースで電子移動反応が起こることも考えられる。これを解決するために、

Fig. 10 Electron Transfer Through-Space Covalent Donor-Bridge-Acceptor Molecules.

Fig. 11 Novel System 15 Permits a Direct Evaluation of Electron Transfer Through-Space.

電子ドナーとアクセプターの位置を空間的に制御した分子を設計し、ファンデルワールス力およびスルースペースを介した電子移動反応が検討されている。Zimmt らは、ジメトキシベンゼン（電子ドナー）とジシアノ基（電子アクセプター）のリンカーとしてシクロヘキサン環をはしご状に架橋させ、ドナーとアクセプターの空間配置を制御した分子 13 および 14 を合成した²⁸⁾。しかし、これらの分子では、ドナーとアクセプター間のスルースペースの距離の変化と共に、架橋部分の共有結合の距離も変化するので、電子移動反応経路に関してスルースペースあるいはスルーボンドの効果を評価することは難しいと思われる（Fig. 10）。カリックス[4]アレーンはフレキシブルな4個のコンフォメーション異性体（コーン、1,3-オルタネート、1,2-オルタネート、パーシャルコーン）を有し、種々な分子認識能を示すので、超分子のインターフェースやナノチューブ²⁹⁾などへの応用が試みられている。筆者らは、カリックス[4]アレーンのフェノール性硫酸基への置換基修飾をコントロールすることによって、1,3-オルタネート体 15、およびコーン体 16 の合成に成功した。これらの分子には、亜鉛ポルフィリンを電子ドナー、ピロメリットイミド誘導体を電子アクセプターとして位置選択的に導入されている（Fig. 11）。1,3-オルタネート体 15 における電子ドナーと電子アクセプターのスルースペースの最短距離は

約 0.5 nm であり、コーン体 16 の場合は約 1.5 nm である。また、両方の化合物とも電子ドナーと電子アクセプターは 19 個の共有結合でつながっており、スルーボンドの距離（約 2.7 nm）は全く同じである。コーン体 16 の励起直後の過渡吸収スペクトルでは、ラジカルカチオンおよびラジカルアニオンに対応する吸収ピークは観測されなかった。亜鉛ポルフィリンとピロメリットイミドが近接している 1,3-オルタネート体 15 においては、660 nm と 727 nm にラジカルカチオン（亜鉛ポルフィリン）、ラジカルアニオン（ピロメリットイミド）由来の吸収ピークが生成し、スルースペースを介しての電子移動による電荷分離種の存在が確認された。その立ち上がりは 14 ± 0.2 ピコ秒で、電子移動速度定数は $k_{ET} = (7.0 \pm 0.2) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であり、量子収率は $\Phi = 0.60$ であった³⁰⁾。以上、1,3-オルタネート体 15 を分子設計することにより、スルースペース（0.5 nm）を介しての光誘起電子移動反応が進行することが分子レベルで初めて示された。15 および 16 における電子ドナーとアクセプター間のスルースペース距離は分子のゆらぎによる若干の変化も考慮しなければならないが、おおよそのところ 0.6 nm から 1.4 nm の間にスルースペースを介する電子移動反応のブレイク点（ボトムアップ型での微細加工の限界）がありそうである。

5 おわりに

生体機能関連物質であるポルフィリン誘導体は、生化学方面では社会的に利用されているものが多く、たとえばヘマトポルフィリン群は早期がんの光線力学的治療に実際に使用されている。しかし、ポルフィリン誘導体から組織されるナノスケールの超分子システムは、シリコンデバイス以上の働きをする分子機械あるいはデバイスとして応用するには至っておらず、材料として社会に通用するには多くの難関をいくつも超えなければならない現状である。本稿では、ポルフィリン誘導体の空間配置を制御して構築された光機能化ポルフィリンシステムの物性が、ポルフィリン単分子の性質ばかりでなく、高次構造に基づく超分子性を反映することをまとめた。今後、ポルフィリン誘導体の「生体機能および組織化の秘密」をナノスケールの分子レベルで解き明かすことで、高効率なエネルギー移動や電子移動を再現した分子材料が開発され、さらにはシリコンにはできない新しいマーケットが創成されることが期待される。

文 献

- 1) M.R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, **92**, 435 (1992).
- 2) 湯浅真, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **49**, 315 (2000).

- 3) T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno & S. Mashiko, *Nature*, **413**, 619 (2001).
- 4) A. Tsuda, A. Nakano, H. Furuta, H. Yamochi & A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 558 (2000).
- 5) T. Shimidzu, *Synth. Met.*, **81**, 235 (1996).
- 6) A. Nomoto & Y. Kobuke, *Chem. Commun.*, **2002**, 1104.
- 7) Y. Furusho, T. Kimura, Y. Mizuno & T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5267 (1997).
- 8) 有村隆志, 西岡琢哉, 須賀康裕, 表面, **39**, 257 (2001).
- 9) K. Kadish, K.M. Smith & R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego (1999).
- 10) 豊島喜則, 現代化学, (9), 20 (1996).
- 11) 有村隆志, 有機合成化学協会誌, **55**, 557 (1997).
- 12) 林 高史, 有機合成化学協会誌, **56**, 745 (1998).
- 13) 今堀 博, オレオサイエンス, **4**, 19 (2004).
- 14) T. Arimura, C T. Brown, S.L. Springs & J.L. Sessler, *Chem. Commun.*, **1996**, 2293.
- 15) T. Hayashi, T. Miyahara, S. Kumazaki, H. Ogoshi & K. Yoshihara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1964 (1996).
- 16) T. Arimura, S. Ide, H. Sugihara, S. Murata & J.L. Sessler, *New J. Chem.*, **23**, 977 (1999).
- 17) T. Arimura, T. Nishioka, S. Ide, Y. Suga, H. Sugihara, S. Murata & M. Tachiya, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **145**, 123 (2001).
- 18) J.L. Sessler & J. Jayawickramarajah, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* (J.L. Atwood & J.W. Steed, edn), Marcel Dekkar, New York, p 535 (2004).
- 19) C.A. Hunter & R.K. Hyde, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1936 (1996).
- 20) C.A. Hunter, M.N. Meah & J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5773 (1990).
- 21) T. Arimura, T. Nishioka, S. Ide, A. Furube, S. Murata, & M. Tachiya, *J. Chem. Res.*, **2002**, 333.
- 22) K. Kadish & R.S. Ruoff, *Fullerenes*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2000).
- 23) T. Arimura, T. Nishioka, Y. Suga, S. Murata & M. Tachiya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **397**, 413 (2002).
- 24) T. Arimura, Y. Suga, K. Jacob, H. Sugihara, S. Murata & H. Tsuzuki, *Synthesis*, **2000**, 1543.
- 25) Y. Suga, T. Arimura, S. Ide, H. Sugihara, S. Murata & M. Tachiya, *J. Oleo Sci.*, **50**, 165 (2001).
- 26) 有村隆志, 熊本論, 山本貴広, 私信。
- 27) A. Osuka, S. Nakajima, T. Nagata, K. Maruyama & K. Toriumi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 582 (1991).
- 28) H. Han & M.B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8001 (1998).
- 29) V. Sidorov, F.W. Kotch, M. El-Kouedi & J.T. Davis, *Chem. Commun.*, **2000**, 2369.
- 30) T. Arimura, S. Ide, Y. Suga, T. Nishioka, S. Murata, M. Tachiya, T. Nagamura & H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10745 (2001).