

「医療に向けた化学・生物系分子を利用したバイオ素子・システムの創製」  
平成 13 年度採択研究代表者

大須賀 篤弘

(京都大学大学院理学研究科 教授)

## 「巨大ポルフィリンアレーのメゾスコピック構造デバイス」

### 1. 研究実施の概要

#### 平成 14 年度研究実施の概要

メゾメゾ結合ポルフィリンアレーの合成の限界を見極めるべく 2 量化反応を行い、最終的にメゾメゾ結合ポルフィリン 256 量体の銀塩酸化により、1024 量体の合成、単離に成功した。各ポルフィリンアレーの単分子画像を AFM で検出し、それぞれ、期待通りの分子長になっていることを確認した。5, 15-ジアリール置換ニッケルポルフィリンを DDQ と  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  で酸化することにより、メゾベータ縮環型ポルフィリンテープ 2 ~ 5 量体の合成に成功した。メゾメゾ結合亜鉛ポルフィリンの一端に励起エネルギーアクセプターを繋いだモデル分子を合成し、分子内励起エネルギー移動を蛍光スペクトルやピコ秒過渡吸収スペクトルで測定した。拡張ポルフィリンの化学の展開として、パーフルオロ環拡張ポルフィリンの合成を行い、ヘキサフィリン、ヘプタフィリン、オクタフィリンの結晶構造の解析をおこなった。今後、環拡張ポルフィリンの金属錯体の合成を行う予定である。巨大ポルフィリン多量体の走査型電子顕微鏡による単分子画像化に取り組んだ結果、巨大ポルフィリンアレーは、溶液中とは異なり、金属表面上では、金属との相互作用により撓んだ構造をとることが分かった。また、ポルフィリンテープは  $\pi$ -スタックした会合体構造を取ることがわかった。ナノギャップ電極への接続を意図し、メゾメゾ結合ポルフィリンアレーの両末端に硫黄やカルボン酸残基を導入する反応の開発に成功した。今後、分子伝導機構の実証を目的として、ナノギャップ電極にポルフィリンアレーを接合し、単分子伝導特性の測定を行う。

### 2. 研究実施内容

#### 大須賀グループ 新規ポルフィリノイド分子の合成

メゾメゾ結合ポルフィリンアレー合成の限界を見極めるべく 2 量化反応を行い、最終的にメゾメゾ結合ポルフィリン 256 量体の銀塩酸化により、1024 量体の合成に成功した。1024 量体の溶解度はかなり低く、銀塩酸化による単分散ポルフィリンアレーの限界に近いことが示唆された。5, 15-ジアリール置換ニッケルポルフィリンを DDQ と  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  で酸化することにより、メゾベータ縮環型ポルフィリンテープ 2 ~ 5 量体を合成した。

これらのポルフィリンテープでは、低エネルギー側の吸収帯が、ポルフィリンの個数の増加とともに、低エネルギー側にシフトすると同時に強度が増強されることがわかった。また、両末端にフリーなメゾ位が残っており、後続の様々な分子修飾に有利である。メゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリンの一端に励起エネルギーアクセプターを繋いだモデル分子を合成し、分子内励起エネルギー移動を蛍光スペクトルやピコ秒過渡吸収スペクトルで測定した。励起エネルギードナーであるメゾーメゾ結合ポルフィリン側のポルフィリンの個数が1、2、3、6、12、24と増えるにつれて、励起エネルギー移動速度が $(2,5 \text{ ps})^{-1}$ ,  $(3.3 \text{ ps})^{-1}$ ,  $(5,5 \text{ ps})^{-1}$ ,  $(21 \text{ ps})^{-1}$ ,  $(63 \text{ ps})^{-1}$ ,  $(108 \text{ ps})^{-1}$ と遅くなることがわかったが、ポルフィリンが24個もあるモデルでも、ほぼ定量的に励起エネルギー移動しうるアンテナ機能を持っていることが示された。メゾーメゾ結合ポルフィリン2量体を長さの異なるストラップで架橋し、ポルフィリン間の電子的相互作用を系統的に変化させることができることを見出した。精密な分子軌道計算も行い、 $\pi-\pi^*$ 遷移の近くに電荷移動型の吸収帯を持つことを明らかにした。亜鉛ポルフィリンのメゾ位にイミド類を直接結合したモデルを合成し、その分子内電子移動を亜鉛ポルフィリンの $S_1$ と $S_2$ から、両方観測し、その速度定数を決定した。極性の異なる数種の溶媒で調べたところ、非常に早い溶媒緩和がこれら超高速電子移動にとって重要であることが示された。ポルフィリンテープの光物性を様々なレーザー分光により詳しく調べた。非常に早い寿命を持つこと、 $\pi$ 電子はあたかも自由電子のように振舞うことが示された。コバルトやパラジウム触媒でベンゼンを中心としたポルフィリン6量体を合成した。これらの分子内励起子ホッピングを実測し、これらの分子は天然のアンテナ系分子類似の機能を持つことを示した。

拡張ポルフィリンの化学の展開として、パーフルオロ環拡張ポルフィリンの合成を行い、ヘキサフィリン、ヘプタフィリン、オクタフィリンの結晶構造の解析をおこなった。 $\pi$ 電子の数と吸収スペクトルの間に強い相関があることを見出した。[4n]電子系では、ブロードなソーレー帯が観測されるのみだが、[4n+2]系では、ソーレー帯は長波長シフトし、鋭く強い吸収バンドになり、Q帯類似の吸収帯が観測できる。同じ環拡張ポルフィリンでは、これら $\pi$ 電子数の異なる化学種は2電子酸化や2電子還元でそれぞれ相互に変換できることも示した。また、パーフルオロでない環拡張ポルフィリンとは安定なコンフォメーションが大きく異なることも示された。

### 松本グループ 巨大ポルフィリンの単分子電気伝導計測と配列制御

独自に開発した真空噴霧法を用いて熱蒸着不可能な巨大ポルフィリン多量体の走査型電子顕微鏡による単一分子画像化に取り組んだ。巨大ポルフィリンアレーは、溶液中と金属表面上では、コンフォメーションはからずしも一致しないことがわかった。たとえば、メゾーメゾ結合ポルフィリン6量体では、両末端は強く金属表面に吸着され、中間のポルフィリンが撓んだ構造をとることが分かった。一方、グラファイト表面では、比較的直線状の構造になっていることもわかった。また、ポルフィリンテープは金属表面により強く吸着されるが、高希釈下条件でも、 $\pi-\pi$ スタックした会合体構造が観測され

た。

### 小川グループ 巨大ポルフィリノイド分子のナノギャップ電極への接合とその電子輸送現象の研究

メゾーメゾ結合ポルフィリンアレーの単分子計測用の完全平面ナノ電極をもうすこしで完成するところまできた。メゾーメゾ結合ポルフィリンアレーの単分子画像をAFMで検出し、それぞれ、期待通りの分子長になっていることを確認した。ナノギャップ電極への接続を意図し、メゾーメゾ結合ポルフィリンアレーの両末端に硫黄やカルボン酸残基を導入する反応の開発に成功した。今後、分子伝導機構の実証を目的として、ナノギャップ電極にポルフィリンアレーを接合し、単分子伝導特性の測定を行う。

### 3. 研究実施体制

#### 大須賀グループ

- ①研究分担グループ長：大須賀篤弘（京都大学大学院理学研究科、教授）
- ②研究項目 新規ポルフィリノイド分子の合成

#### 松本グループ

- ①研究分担グループ長：松本卓也（大阪大学産業科学研究所、助教授）
- ②研究項目 巨大ポルフィリンの単分子電気伝導計測と配列制御

#### 小川グループ

- ①研究分担グループ長：小川琢治（愛媛大学理学部物質理学科、助教授）
- ②研究項目 巨大ポルフィリノイド分子のナノギャップ電極への接合とその電子輸送現象の解明

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文発表

- N. Yoshida, D. H. Jeong, H. S. Cho, D. Kim, Y. Matsuzaki, A. Nogami, K. Tanaka, and A. Osuka  
Fine Tuning of Photophysical Properties of *meso-meso* Linked Zn(II)-Diporphyrins by Dihedral Angle Control  
*Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 58-75.
- M. Takase, R. Ismael, R. Murakami, M. Ikeda, D. Kim, H. Shinmori, H. Furuta, and A. Osuka  
Efficient Synthesis of Benzene-centered Cyclic Porphyrin Hexamers  
*Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5157-5159.
- A. Tsuda, T. Nakamura, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, and A. Osuka  
A Self Assembled Porphyrin Box from *meso-meso*-Linked Bis{5-*p*-pyridyl-15-(3,5-di-octyloxyphenyl)porphyrinato zinc(II)}  
*Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2817-2821.

- S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, and A. Osuka  
Perfluorinated *meso*-Aryl Expanded Porphyrins  
*Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 78-82.
  - H. S. Cho, D. H. Jeong, S. C., D. Kim, K. Tanaka, A. Tsuda, A. Osuka  
Photophysical Properties of Porphyrin Tapes  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2002, *124*, 14642-14654.
  - D. H. Jeong, S. M. Jang, I.-W. Hwang, D. Kim, N. Yoshida, and A. Osuka  
Investigation of Interporphyrin Charge Resonance of Dihedral Angle  
Controlled Porphyrin Dimers by Resonance Raman Spectroscopy and MO  
Approaches  
*J. Phys. Chem. A.*, 2002, *106*, 11054-11063.
  - H. Furuta, H. Maeda, and A. Osuka  
Confusion, inversion, and creation---a new spring from porphyrin chemistry  
*Chem. Commun.*, 2002, 1795-1804.
  - R. Taniguchi, S. Shimizu, M. Suzuki, J.-Y. Shin, H. Furuta, and A. Osuka  
Ring Size Selective Synthesis of *meso*-Aryl Expanded Porphyrins  
*Tetrahedron Lett.*, 2003, *44*, 2505-2507.
- (2) 特許出願  
2件