

「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

メゾメゾ結合ポルフィリンアレーの末端選択的臭素化反応の開発を行った。これを基に、一方の末端にエネルギーアクセプターを結合したモデルの合成や単分子物性を測定するためのワイヤー分子の合成を行った。ポルフィリンが環状に連結したポルフィリンリングの合成に成功し、そのリング内超高速励起エネルギー移動過程の測定をおこなった。単分子画像の撮影を松本Gで行った。また、アズレンをポルフィリンに結合することでポルフィリンの電子状態に大きな摂動を与えることに成功した。拡張ポルフィリンの化学の展開として、ヘキサフィリン銅(II) 2核錯体の合成や結晶構造の決定あるいはその分子内磁性相互作用、さらにオクタフィリン銅(II) 2核錯体の熱開裂反応やパーフルオロオクタフィリン銅(II) 2核錯体の部分加水分解反応を明らかにした。また、新しい置換パターンのヘキサフィリンやオクタフィリンの合成ルートを開拓した。小川Gでは新しいポルフィリノイドポリマーでナノギャップ電極を繋ぐ手法を開発した。これを松本Gが開発したPCI-AMF法で計測し、分子像と電流像の同時観測に成功した。

### 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

メゾメゾ結合亜鉛ポルフィリンの両末端には、立体障害のないフリーのメゾ位があるが、この箇所がN-ブロモコハク酸イミドにより、選択的にブロモ化されることがわかった。これを利用して、一端に励起エネルギーアクセプターとしてメゾフェニルエチニル置換亜鉛ポルフィリン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、亜鉛ポルフィリンが24個もあるモデルでもだいたい50%程度の効率で亜鉛ポルフィリンドナーからアクセプターポルフィリンへ励起エネルギー移動するアンテナ機能を持っていることが示された。次に、両末端の臭素化反応を64量体まで行った。いずれの場合も反応の選択性は極めて高い。こうした、

ジブロモ体を化学修飾することにより、両末端に硫黄やカルボン酸を導入したポルフィリンアレーの合成に成功した。これらをナノギャップ電極に挟んで電流電圧特性を予備的に測定したところ、半導体的応答を示すことがわかった。また、ポルフィリンテープ6量体をブレイクジャンクションに接合した、電流電圧特性を測定したところ、オーミックな異常に大きな電流値が観測された。有望な結果であるので、今後詳しく調べたい。

ポルフィリンアレーの走査型電子顕微鏡による単分子観測を行った。メゾーメゾ結合ポルフィリン6量体は二つのドットとして観測され、両末端のポルフィリンを金属表面に吸着して存在し、一方ポルフィリンテープ6量体は長方形のイメージで観測されることから、表面に強く吸着していることが示唆された。メゾーメゾ結合ポルフィリン48量体や128量体は彎曲した構造を取っていることがわかり、予想以上に柔軟なコンフォメーションを取りうるようになった。より大きなポルフィリンアレーのAFMによる観測にも予備的に成功した。

メゾーメゾ結合ポルフィリンの二面角をジアミンの配位により調整できることを利用して、分子内エネルギー移動の方向をスイッチできる系の構築にも成功した。

5, 15-ジアリール置換亜鉛ポルフィリンの代わりに5, 10-ジアリール置換ポルフィリンから出発として、直接結合型ポルフィリンリング4量体、6量体、8量体の合成に成功した。直鎖状のメゾーメゾ結合ポルフィリンアレーとは異なり、ポルフィリンリングでは隣り合うすべての遷移双極子モーメントが相互作用するため非常に興味深い吸収スペクトルを示すことがわかった。また、1, 3-フェニレン架橋亜鉛ポルフィリン2量体の銀塩によるカップリングでポルフィリン12量体を合成し、これを高希釈条件下に分子内環化されることにより、ポルフィリンリング12量体を合成し、そのSTMによる単分子画像の測定に成功した。また、リング内での超高速励起エネルギー移動の実測も行った。

ポルフィリンの電子構造に大きな摂動を与える目的でアズレンをいろいろな箇所でポルフィリンに結合したモデル分子の合成を行った。ポルフィリンの蛍光が著しく消光されることがわかった。こうした消光効果がアズレンの5員環部で結合した方が7員環部で結合した場合よりも顕著であることもわかった。いくつかの化合物の結晶構造解析にも成功した。

拡張ポルフィリンの化学として主にヘキサフィリンとオクタフィリンを中心に研究を行った。ヘキサフィリンやパーフルオロヘキサフィリンからは折れ曲がった構造の銅2核錯体がそれぞれ2種ずつ得られ、これらの結晶構造を決定した。N-原子が外側を向いた反転したピロールが銅イオンの配位に伴い、N原子が内側を向き、同時にメゾ位に水が付加して酸素原子が置換し、それが銅イオンに配位するという非常に興味深い構造をとることがわかった。それぞれに銅(II)イオンの不対電子スピンの反磁性相互作用が観測された。また、ヘキサフィリンのメゾペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素のみを位置選択的に求核置換できることを見出した。また適当なジピロメタンを合成前駆体として用いることで、メゾ位の異なるアリール置換基をもつヘキサフィリンやオクタフィリンの合成に成功した。この他に、ヘキサフィリンのNメチル化反応、側鎖縮環反応などを開発した。

オクタフィリンに銅(II)イオンを配位させたところ、ビス銅(II)オクタフィリンが熱的に開裂して二個の銅(II)ポルフィリンを与えることを発見した。形式的に全く新しいトポロジカルな反応で興味深い。反応温度を高くすると反応が著しく加速される。反応速度をいろいろな温度で測定して反応の活性化パラメーターを測定したところ、活性化エントロピーが大きく負の値であることがわかった。一方、オクタフィリン銀2核錯体は熱的に安定で開裂しない。パーフルオロオクタフィリンに銅(II)イオンを配位させると、一つのピロールが部分的に加水分解され、エンジオンモノイミンとなって銅イオンに配位する構造になることがわかった。酸処理すると銅イオンが外れ、パーフルオロオクタフィリンが再生する。また、ヘキサフィリンやオクタフィリンのDiels-Alder反応や1,3-双極子付加反応も開拓した。

### 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

基板上に巨大ポルフィリンワイヤーを1次元的に伸ばして吸着固定する方法を開発した。クロロフォルムなどの低分子溶媒は、大気圧室温の固体表面上で、2次元結晶のように直線的なファセットを持ったアイランドを形成することを発見した。この中に閉じ込められたポルフィリンワイヤーは、溶媒アイランドの境界に沿って並び、1次元的に伸びた構造で吸着された。これを利用して、独自に開発した点接触電流画像化原子間力顕微鏡による電流測定を試みた。

さらに、環状巨大ポルフィリンのSTM像観察にも成功し、環状構造を証明した。

### 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

図1に示した構造のポルフィリンワイヤーの長さが1000nm=1  $\mu\text{m}$ に達していることが判った。また、図1の上の化合物は、HOPG上で多彩な自己組織化様式を示すことも判った。図1下のポルフィリンワイヤーは、酸化シリコン皮膜で覆ったシリコンウエファのような原子レベルでの平坦性がない表面上でも原子間力顕微鏡により個々の分子像を観測することが可能であることも判った。この分子ワイヤーを、松本グループで開発したPCI-AFM法を用いて計測ところ、予備的な結果ではあるが、分子像と電流像の同時観察に成功した。また、ナノギャップ電極を用いて、金属錯体を含んだポリチオフェンのオリゴマーの電気特性を詳細に検討して、その伝導機構を明らかにした。

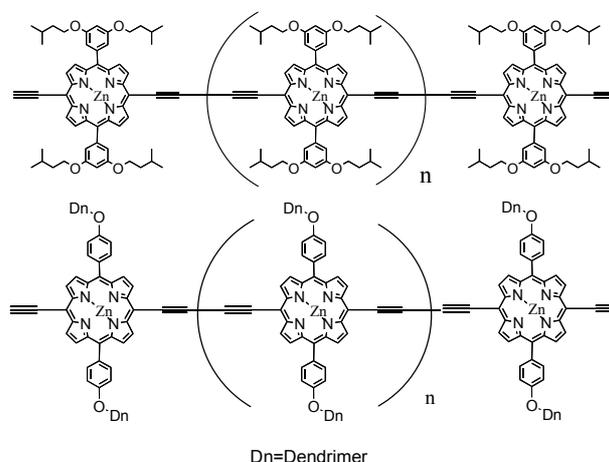


図1 ブタジインで結合したポルフィリンワイヤー

### 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

- Masaaki Suzuki, Soji Shimizu, Ji-Yong Shin, and Atsuhiko Osuka, "Regioselective Nucleophilic Substitution Reaction of meso-Hexakis(pentafluorophenyl) Substituted [26]Hexaphyrin," *Tetrahedron Letters*, **44**, 4597-4601 (2003)
- Naoki Aratani, Hyun Sun Cho, Tae Kyu Ahn, Sung Cho, Dongho Kim, Hitoshi Sumi, Atsuhiko Osuka, "Efficient Excitation Energy Transfer in Long meso-meso Linked Zn(II) Porphyrin Arrays Bearing a 5,15-Bisphenylethynylated Zn(II) Porphyrin Acceptor," *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 9668-9681 (2003)
- H. Shinmori, T. K. Ahn, H. S. Cho, S. K. Kim, D. Kim, N. Yoshida, and A. Osuka, "Dihedral-angle Modulation of meso-meso Linked Zn(II) Diporphyrin through Diamine Coordination and Its Application to Reversible Switching of Excitation Energy Transfer," *Angewandte Chemie, International Edition*, **42**, 2754-2758 (2003)
- Makoto Kamo, Akihiko Tsuda, Yasuyuki Nakamura, Naoki Aratani, Ko Fukukawwa, Tatsuhisa Kato, Atsuhiko Osuka, "Metal-Dependent Regioselective Oxidative Coupling of 5,10,15-Triarylporphyrins with DDQ-Sc(OTf)<sub>3</sub> and Formation of an Oxo-quinoidal Porphyrin," *Organic Letters*, **5** (12), 2079-2082 (2003)
- Dae Hwan Yoon, Sun Bae Lee, K.-H. Yoo, Jinhee Kim, Jong Kuk Lim, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, "Electrical conduction through linear porphyrin arrays," *Journal of the American Chemical Society*, **125**(36), 11062-11064

(2003)

- Akihiko Takagi, Yoshiki Yanagawa, Akihiko Tsuda, Naoki Aratani, Takuya Matsumoto, Atsuhiko Osuka, Tomoji Kawai, "STM Images of Individual Porphyrin Hexamers; Singly meso-meso Linked Orthogonal Hexamer and *meso-meso*,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$  Triply-linked Planar Hexamer on Cu(100) Surface," Chemical Communication (24), 2986-2987 (2003)
- Y. Nakamura, N. Aratani, A. Tsuda, A. Osuka, K. Fujikawa, T. Kato, "Oxidative Direct Coupling of Metalloporphyrins," Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 7, 264-269, 2003
- J.-H. Ha, H. S. Cho, D. Kim, N. Aratani, A. Osuka, "Excitonic Coupling Strength and Coherent Length in the Singlet and Triplet Excited States in meso-meso Directly-Linked Zn(II)porphyrin Arrays," ChemPhysChem. 5, 57-67 (2004)
- Masaaki Suzuki, Atsuhiko Osuka, "Improved Synthesis of meso-Aryl Substituted [26]Hexaphyrins," Organic Letters, 5(21), 3943-3946, (2003)
- Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, "Photophysical Properties of Directly Linked Linear Porphyrin Arrays," Journal of Physical Chemistry A, 107(42), 8791-8816 (2003)
- Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, "Directly Linked Porphyrin Arrays," The Chemical Record, 3, 255-234 (2003)
- Yasuo Tanaka, Wataru Hoshino, Soji Shimizu, Katsuyuki Youfu, Naoki Aratani, Norihiko Maruyama, Shizuo Fujita, Atsuhiko Osuka, "Thermal Splitting of Bis-Cu(II) Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) into Two Cu(II) Porphyrins," Journal of the American Chemical Society, 126, 3046-3047 (2004)
- Xiaobin Peng, Naoki Aratani, Akihiko Takagi, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai, In-Wook Hwang, Tae Kyu Ahn, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, "A Dodecameric Porphyrin Wheel," Journal of the American Chemical Society, 126, 4468-4469 (2004)
- Koiti Araki, Hiroaki Endo, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa, "Simultaneous Multi Curve Fitting Analysis of Temperature Dependent *I-V* Curves from Polythiophene Bridged Nanogap Devices," *J. J. Appl. Phys.*, 43, L634-L636 (2004).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（研究期間累積件数：2件）