

「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)

「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16年度研究実施の概要

メタフェニレン架橋環状ポルフィリンリング12量体の合成に成功し、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、すべてのポルフィリンがメゾ位で結合したポルフィリンリング4量体、6量体、8量体を合成し、その励起状態ダイナミックスを解明した。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。キラル自己識別会合により、ポルフィリンボックスの構築に成功した。側鎖にカルボン酸を導入したメゾ-メゾ結合ポルフィリンと尿素誘導体の水素結合相互作用により、ヘリカルポルフィリンアレーの構築に成功した。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への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

メタフェニレン架橋環状ポルフィリン2量体の銀塩酸化によるカップリング反応により、12量体を合成し、得られた12量体を高希釈下、銀塩で酸化することにより、環状ポルフィリン12量体を合成した。この環状12量体についてはSTM像によって明確に構造決定し（松本チーム）、アレー内のエネルギー移動についても明らかにした。また、5,10-ジアリール置換ポルフィリンを出発原料として用いることにより、直接結合型環状ポルフィリンリング4量体、6量体、8量体を合成し、その励起状態ダイナミックスを明らかにした。いずれも光合成アンテナのモデル化合物として有用である。

長さの異なるアーム部分をもつポルフィリン2量体を組み合わせて自己集合的に超分子ポルフィリンボックスの構築に成功した。その際、会合がキラル自己識別で進行することを明らかにした。更に、これらのポルフィリンボックスを光励起すると、励起子がボック

ス内を高速でホッピングすることも明らかにした。

メゾーメゾ結合ポルフィリンは、隣り合ったポルフィリン環がほぼ直交したコンフォメーションを取っているため、直接結合している割には、電子的相互作用が小さい特徴がある。何らかの相互作用で、ポルフィリンの2面角を 90° から少なくすることができれば、ヘリカルなポルフィリンアレーを実現でき、且つ隣り合ったポルフィリン間の電子的相互作用も大きくできるのではないかと考えた。そこで、下に示すように、側鎖のメゾアリアル基の3,5位にカルボキシル基を導入したポルフィリンアレー(ZnH)を合成し、ゲスト分子として環状ウレアGとの相互作用を検討したところ、Gの添加に伴い、ポルフィリンの2面角が 90° から減少した場合に特徴的な吸収スペクトルの変化が観測された。その他の測定から、模式的に示したようなヘリカルなポルフィリンアレーが生成していることが強く示唆された。ヒル定数も大きく、協同的な水素結合相互作用がポルフィリンアレー全体に展開していると思われる。この結果、隣あったポルフィリン間の電子的相互作用が大きくなり、ゲストGを加えない場合に比較して、蛍光の強度が約2倍程度に増強されることがわかった。更に、興味深いことに、ヘリカルポルフィリンアレーでは、非線形光学効果の一つである2光子吸収断面積が非常に大きな値となり、なんと10000 GMに達することが分かった。Gが存在しない場合のノンヘリカルポルフィリンアレーでは100以下であり、ほとんど検出できない。2光子吸収断面積の大きな分子は2次元メモリーや3次元精密加工、Optical Limiting、あるいはPhotodynamic Therapyなどの分野で最近非常に注目されており、大きな2光子吸収断面積を持つ分子の設計や合成が強く求められている状況である。我々の系では、2光子吸収断面積の値を可逆に変化できる可能性があり、興味深い。更に、この系中に、少量のキラルなアミンを加えるとアミンが配位したサイトでのキラル情報がヘリカルなポルフィリンアレー全体に伝搬するChirality Amplificationを実現できることもわかった。

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。更に酸化すると、アズレンがポルフィリンに縮環した化合物が得られることもわかった。

ポルフィリンよりもサイズの大きい環拡張ポルフィリンは、イオン半径の大きな金属を取り込む可能性があるが、いまのところ、この試みは成功していない。しかし、複数の遷移金属を取り込むことには成功しており、ピロール8個からなるオクタフィリンは銅2価イオン2つと錯体を形成した。この錯体の溶液を加熱すると、2つのポルフィリンに分裂することを見出し、我々はこの現象を分子細胞分裂と名付けて報告した。この変化は大きな吸収スペクトルの変化を伴うために、記憶素子としての利用が考えられる。そこで石英基板上にスピンコート法でフィルムを形成し、熱を加えて吸収帯が変化することを確認した。この研究は国際誌Angew. Chem. Int. Ed. でハイライトとして、取り上げられた。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つ

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。一方、[36]オクタフィリンに銀塩を作用させると、まず、オクタフィリンが銀塩により [34]オクタフィリンに酸化されて、2個の一価の銀イオンが取り込まれたビス銀錯体が定量的に生成することがわかった。このビス銀2核錯体は熱的に安定で開裂しない。

トリピランの酸化カップリングでルビリンを得た。このルビリンは酸によりプロトン化されと対アニオンによって異なる構造を取ることがわかった。アニオンセンサーとしての用途が考えられる。

この他に、ヘキサフィリンのNメチル化反応とそれに続くキャタピラーモーションによる異性化反応、ヘキサフィリンに一価の銅塩を酸素存在下に作用させた場合の転位反応、光誘起酸素化反応、ボスフィンとの反応、側鎖縮環反応などを開発した。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

本年度は、3種のポルフィリンについて超高真空走査トンネル顕微鏡を用いた単分子観察に成功した。

メゾーメゾ直接結合ポルフィリン環状8量体 (CZ8: $C_{384}H_{400}N_{32}Zn_8$) 分子はかさ高い分子構造を反映して、約0.8nmの高さで観測された。形状は対象的な分子構造に反して楕円型であった。ポルフィリン環は基板表面に平行に吸着する傾向があるので、環にひずみがかかり、比較的自由度の高い上部の4つのポルフィリン環が特定のコンフォメーションをとることによって、楕円に見えるモデルが考えられる。

共役ポルフィリン4量体 (CFZ4: $C_{192}H_{184}N_{16}Zn_4$) は、正方板状の分子構造を反映した正方形に近い外形をもつ画像を得ることに成功した。この分子の高さは0.3nmで、幾何学的な高さが同じになるはずのテープポルフィリンは0.6nmあり、これに比べ著しく低く画像化されることが判明した。0.3nmの高さはむしろ、メゾーメゾ結合鎖状ポルフィリンに近いので、STM画像の高さは幾何学的な構造よりも、むしろ電子状態を反映していると考えられると理解できる。

メゾーメゾ結合環状49量体 (CZ49) は大きなループ状の画像が期待されたが、結果は直線ひも構造しか観測されなかった。また、高さに分布があること、らせん状に見える構造もあることから、リングがねじれていると考えられる。長さはほぼ半分の24量体に近いものが多いので、ほぼリングを引き伸ばしたような2重構造と考えられる。このことから自己凝集はそれほど激しくはないので、側鎖の官能基修飾などの手段により、リング状に広げる試みが可能であると考えられる。

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

(1) シングルウォールカーボンナノチューブポルフィリン複合体を作成し、これを PCI-AFM (Point contact current imaging atomic force microscopy) を用いて計測し、1 分子レベルでのトポグラフィ像と電流像の同時計測に成功した。(図 1)

(2) 昨年までに、1 マイクロメートル近くの長さを持つ π 共役ポルフィリンワイヤを合成し、グラファイト基板上での自己集合の様相を研究したところ、分子の長さや溶液の濃度により多様な自己組織化を示すことを明らかにしていた。今年度は、このサブマイクロメートル長のポルフィリンワイヤーに金ナノ粒子を配位させることで、金ナノ粒子の 1 次元構造体を作成した。

(3) ポルフィリンに 4 本の長鎖アルキル基を導入し、その末端にジスルフィドを付けた分子を合成した。この化合物と、3 級のアルキルチオールで保護した金ナノ粒子を混合したところ、金ナノ粒子一つに対して、ポルフィリンが 1 ~ 3 個入ったものができた。これに、ビピリジルを加えると集合体が生成し、その原子間力顕微鏡像、透過電子顕微鏡像などから、1 次元の金ナノ粒子集合体が形成していることが分かった。

(4) ロジウムポルフィリンを基本骨格とした分子と、ロジウム金属への配位能力を持つ分子を、特殊な条件で水/空気の界面に広げることで、簡単に 1 マイクロメートル程度の長さの 1 次元ナノ構造体ができることが判った。この構造体の高さはおよそ 1 nm 程度であり、おそらく分子の一本鎖であると思われる。この手法は、非常に一般性が高く、様々な構造の分子を用いることで簡単に種々のナノ構造体を作成することができ非常に興味深い。

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

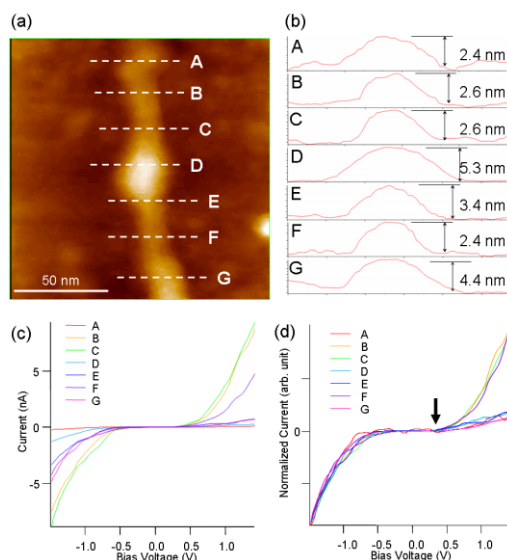


図 1 シングルウォールカーボンナノチューブポルフィリン複合体の空間分解電流-電圧特性

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（分子科学研究所、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

- 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)
- 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) 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)
- S. Shimizu, V. G. Anand, R. Taniguchi, K. Furukawa, T. Kato, T. Yokoyama, and A. Osuka, “Biscopper(II) Complexes of Hexaphyrin-(1.1.1.1.1.1): Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12280-12281 (2004)
- Koiti Araki, Hiroaki Endo, Gou Masuda, Takuji Ogawa, “Bridging nanogap electrodes by *in situ* electropolymerization of a bis-terthiophenylphenanthroline ruthenium complex,” *Chemistry, A European Journal*, **10**, 3331-3340 (2004)
- Xiaobin Peng, Yasuyuki Nakamura, Naoki Aratani, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, “1,4-Phenylene-bridged *meso-meso* linked diporphyrin array”, *Tetrahedron Letters* **45**, 4981-4984 (2004)
- Y. Inokuma, and A. Osuka, “*meso*-Porphynyl-substituted Porphyrin and Expanded Porphyrins”, *Org. Lett.*, **6**, 3663-3666 (2004)
- M. Suzuki, R. Taniguchi, and A. Osuka, “Doubly N-fused *meso*-aryl

substituted hexaphyrins(1.1.1.1.1.1)", *Chem. Commun.* 2682-2683 (2004)

- A. Muranaka, M. Yokoyama, M. Uchiyama, A. Tsuda, A. Osuka, N. Kobayashi, "Magnetic Circular Dichroism Study of Directly Fused Porphyrins ", *ChemPhysChem.*, **6**, 171-179 (2005)
- Y. Nakamura, I.-W. Hwang, N. Aratani, T. K. Ahn, D. M. Ko, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, D. Kim, and A. Osuka, "Directly *meso-meso* Linked Porphyrin Rings: Synthesis, Characterization, and Efficient Excitation Energy Hopping", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 236-246 (2005)
- C. Ikeda, Z. S. Yoon, M. Park, H. Inoue, D. Kim, and A. Osuka, "Helicity Induction and Two-Photon Absorbance Enhancement in Zinc(II) *meso-meso* Linked Porphyrin Oligomers *via* Intermolecular Hydrogen Bonding Interaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 534-535 (2005).
- H. Hata, H. Shinokubo, and A. Osuka, "Anthracene-Bridged Z-Shape [26]Hexaphyrin (1.1.1.1.1.1) Dimer from Regioselective Diels-Alder Reaction of Hexaphyrin with Bis-*o*-xylylene Equivalent", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 932 (2005).
- Y. Matsuzaki, A. Nogami, Y. Iwaki, N. Ohta, N. Yoshida, N. Aratani, A. Osuka, and K. Tanaka, "Quantum-Chemical Investigation of the Electroabsorption Spectra of Directly *meso-meso* Linked Porphyrin Arrays: Essential Role of Charge-Transfer Excited States Accidentally Overlapping with Soret Bands", *J. Phys. Chem. A*, **109**, 703-713 (2005).
- K. Kurotobi and A. Osuka, "Synthesis of *meso*-Azulenylporphyrins", *Org. Lett.*, **7**, 1055 (2005).
- Y. Inokuma, T. Matsunari, N. Ono, H. Uno, and A. Osuka, "A Doubly *N*-Fused Benzohexaphyrin and Its Rearrangement to a Fluorescent Macrocyclic Containing Two Indolo[2,1-*a*] isoquinolin-5-one Subunits Upon DDQ Oxidation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1856 (2005).
- D. Y. Kim, T. K. Ahn, J. H. Kwon, D. Kim, T. Ikeue, N. Aratani, A. Osuka, M. Shigeiwa, and S. Maeda, "Large Two-Photon Absorption (TPA) Cross-Section of Directly Linked Fused Diporphyrins", *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2996-2999 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：1 件（CREST研究期間累積件数：3 件）