

「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

本研究では、新規ポルフィリノイドや巨大ポルフィリンアレーを創製し、走査プローブ顕微鏡を用いた単一分子観察と物性計測を行い、巨大ポルフィリンアレーの単一分子としての機能やそれらのメゾスコピック物性を見出すことを目的として研究を展開している。そのために金属表面やマイクロ電極上などにオリジナルの巨大分子を配列し、その単一分子物性の計測に挑戦している。松本Gでは基板上に有機分子を配列することに関しては一定の再現性が得られており、金属表面と有機分子との相互作用を解明しつつある。さらに末端をチオール化した直鎖ポルフィリンと金微粒子の構造体を形成し、電気伝導計測を行うための試料準備を行った。また、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つなぐ手法を開発した。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。今後、これらのポルフィリンアレーの力学的な持続長を AFM 画像の解析により決定する。また、ポルフィリンテープの導電性を測定する。今後、単一分子レベルの物性測定を行うには、分子の形状を如何に制御するかが重要である。最終年度は、これまでの結果を踏まえて、電気特性計測に最適なポルフィリンアレーの試料を作成し、電気物性計測を実施し、その結果の解析を進める。

大須賀Gは環拡張ポルフィリンを含む真に新しいポルフィリノイドの合成も精力的に続けている。特に世界で初めてベンゾサブポルフィリンの合成・単離に成功した。

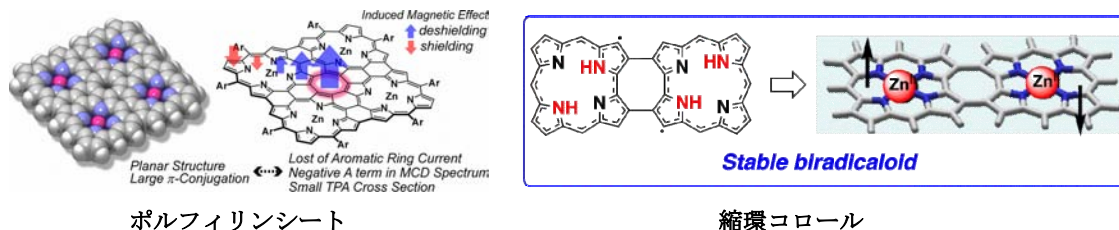
2. 研究実施内容

大須賀グループ 新規ポルフィリノイドの合成

メタフェニレン架橋環状ポルフィリン24量体を合成し、アレー内のエネルギー移動について明らかにした。これまでに合成された共有結合型の環状ポルフィリンの中では最もサイズが大きく、国際誌 Chem. Eur. J.のインサイドカバーを飾った。また、相当に長いメゾ-メゾ結合ポルフィリンの分子内鈴木-宮浦カップリング環化により、環状ポルフィリン49量体や97量体の合成にも挑戦し、STM測定した(松本 G)。

直接結合型の環状ポルフィリンリング4・6・8量体、電子共役が二次元的に拡張したポルフィリンシート合成、ヘリカルポルフィリンアレーの構築に成功した。ポルフィリンシートでは、中央に典型的

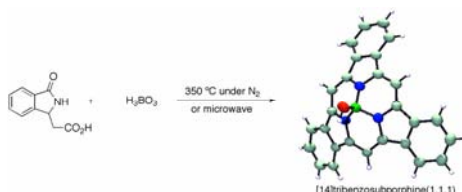
な反芳香族分子であるシクロオクタテトラエン構造があり、これまでほとんど例のないパラトロピックな環電流が観測された。さらに、直接ホウ素化反応をコロールに適用し、2つの炭素-炭素結合でコロール2位と18位で直接結合したコロール2量体の合成に成功した。このコロール2量体も中央にシクロオクタテトラエン構造がある。驚くべきことに、ある酸化状態では、その構造を通常の閉殻構造で記述できるにも拘わらず、室温で安定なビラジカルになっていることが判明した。



ポルフィリンシート

縮環コロール

世界初の環縮小ポルフィリノイドとして、ベンゾサブポルフィリンの合成に成功した。サブフタロシアニンの合成例は非常に多いが、そのポルフィリン版であるサブポルフィリンは、多くの試みに拘わらず、合成されていなかった。単離したサブポルフィリンは非常に安定で、フィルム状で光照射しても極めて安定であり、有望であることがわかった。



共役ポルフィリンテープは、2量体のレベルで約15,000 GMに達する類例のない大きな2光子吸収断面積を示すことがわかった。そこで、更に大きなポルフィリンテープの物性を調べるため、ポルフィリンの両面を立体保護することで、安定性と溶解性の向上をはかっている。今後はこれらのポルフィリンテープの導電性を測定する。

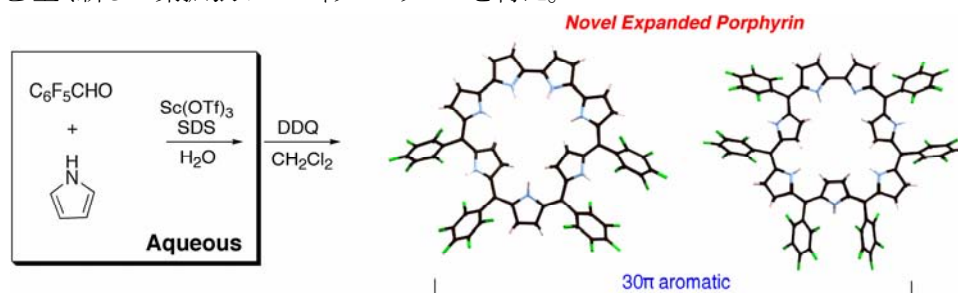
環拡張ポルフィリンは、概念的に新しい大環状分子であり、それぞれに固有の電気化学・光化学・配位化学を持つことが考えられる。中性環拡張ポルフィリンとプロトン化環拡張ポルフィリンとは構造が大きく異なることがスペクトルから明らかとなった。アニオン認識を活用したセンシング系への応用が考えられる。

環拡張ポルフィリン金属錯体の物性も興味深く、以下のことが明らかとなった。

デカフィリンの結晶構造やその銅3核錯体の構造を明らかにしており、直線状に配列した3個の銅二価イオンが磁氣的相互作用を持つことを見出した。しかもその相互作用の様式が、配位子のねじれ方で大きく異なることが明らかになった。

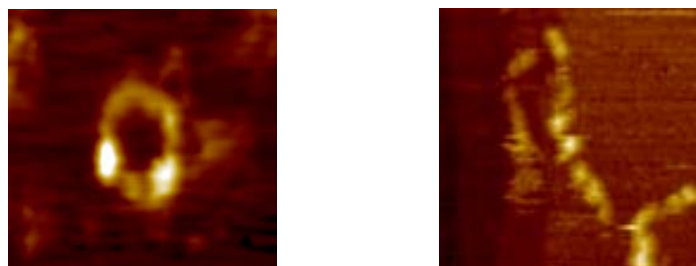
ヘキサフィリンと金イオンとの反応では、内部のピロールのベータ水素が活性化され、金-炭素結合をもつ平面錯体が得られた。還元すると強い反芳香族性を示す興味深い金属錯体である。ヘキサフィリンモノ金錯体の空いている空孔に異種の金属イオンを配位させたヘテロ2核ヘキサフィリン錯体は通常では単離の難しい高酸化状態の Ag(III)や Cu(III)を安定に存在させることを見出した。

通常有機溶媒中で行うポルフィリンや環拡張ポルフィリンの合成を水中で試み、直接ピロール結合を含む全く新しい環拡張ポルフィリンシリーズを得た。



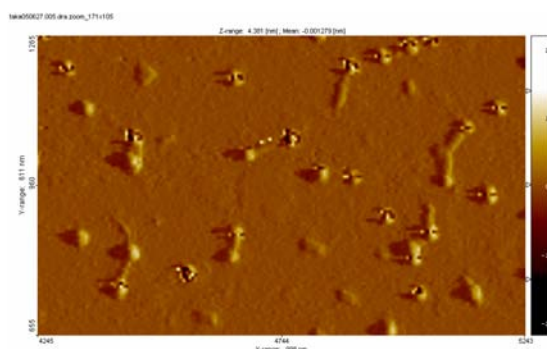
松本グループ 巨大ポルフィリンの単分子電気伝導計測と配列制御

単一分子におけるコンホメーション効果を調べるために、超高真空走査トンネル顕微鏡を用いた測定を行った。環状24量体は、鎖状4量体ブロックの間にフェニル基がありブロック間の自由回転が可能であり、その結果、再現性良く環状構造を観測することができた。一方で環状49量体は固体表面に単一分子で固定したときに、分子内の捩れを解消することができず、絡まった線状構造しか取りえないことがわかった。

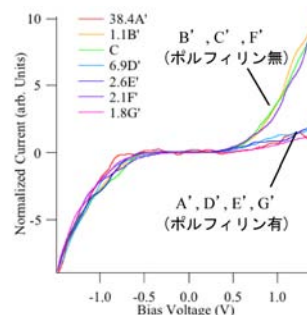
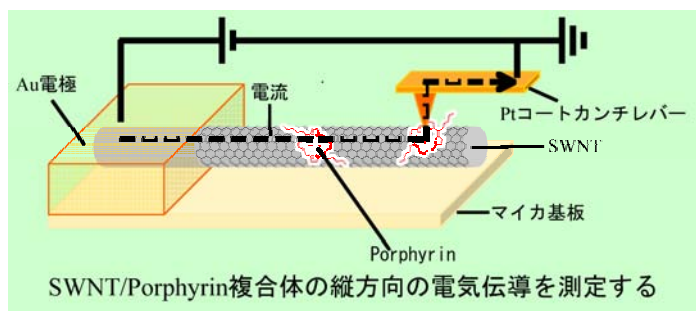


メタフェニレン架橋環状24量体 メゾ-メゾ結合環状ポルフィリン49量体

一方、巨大ポルフィリンアレイを接続して、ナノ回路網を形成するために、ハブとなる金微粒子と直鎖ポルフィリンとの複合体形成を行った。現在のところ、両端に金微粒子を一個ずつ接合した構造の形成に成功した。



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解明



単層カーボンナノチューブを電極として用いて、原子間力顕微鏡を利用する新規な手法(点接触電流像原子間力顕微鏡:PCI-AFM)で、様々な有機分子の単分子〜少数分子での電気特性を分子のトポロジー像と同時に測定した。その結果、p 性の大きなポルフィリンを用いても、n 性の大きなイミド分子を用いてもカンチレバー側が正になるポテンシャルで電流が抑制される整流性が見られることが分かった。

立体障害が少ないポルフィリンワイヤーと、ピリジンに表面を持つ金微粒子をマイカ上で混合展開すると、マイカの格子に沿った剛直な直線構造が形成できることが分かった。この構造は、金微粒子が無いとできないこと、ポルフィリンワイヤーが無いとできないことから、両者が自己組織化してできた物であると考えている。

チオールとピレンをそれぞれ両末端に持つポルフィリンオリゴマーを系統的に合成し、その光物性から電子状態についての検討を行った。その結果、ユニット数が少ない間は π 電子系に対して両末端の官能基が大きな影響を与えるがユニット数が6個を越えるとほとんど影響が無くなることが分かった。

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（自然科学研究機構分子科学研究所、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（原著論文）発表

- S. Mori, J.-Y. Shin, S. Shimizu, F. Ishikawa, H. Furuta, and A. Osuka, "*N*-Fused Pentaphyrins and Their Rhodium Complexes: Oxidation-induced Rhodium Rearrangement", *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 2417-2425.
- S. Shimizu, R. Taniguchi, and A. Osuka, "*meso*-Aryl Substituted [26]Hexaphyrin(1.1.0.1.1.0) (rubyrin) and [38]Nonaphyrin(1.1.0.1.1.0.1.1.0) from Oxidative Coupling of a Tripyrrane", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2225-2229.
- 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*, **2005**, *109*, 2996-2999.
- N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, Z. S. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, "Giant *meso-meso* Linked Porphyrin Arrays of Micrometer Molecular Length", *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3389-3404.
- H. Sato, K. Tashiro, H. Shinmori, A. Osuka, and T. Aida, "Cyclic Dimer of a Fused Porphyrin Zinc Complex as a Novel Host with Two π -Electronically Coupled Binding Sites", *Chem. Commun.*, **2005**, 2324-2326.
- I.-W. Hwang, D. M. Ko, T. K. Ahn, Z. S. Yoon, D. Kim, X. Peng, N. Aratani, and A. Osuka, "Excitation Energy Migration in a Dodecameric Porphyrin Wheel", *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 8643-8651.
- S. Hiroto and A. Osuka, "*meso*-Alkyl Substituted *meso-meso* Linked Diporphyrins and *meso*-Alkyl Substituted *meso-meso*, β - β , β - β Triply Linked Diporphyrins", *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4054-4058.
- S. Shimizu, Y. Tanaka, K. Youfu, and A. Osuka, "Dicopper and Disilver Complexes of Octaphyrin (1.1.1.1.1.1.1.1): Reversible Hydrolytic Cleavage of the Pyrrolic Ring to a Keto-Imine", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3726-3729.
- T. K. Ahn, Z. S. Yoon, I.-W. Hwang, J. K. Lim, H. Rhee, T. Joo, E. Sim, S. K. Kim, N. Aratani, A. Osuka, and D. Kim, "Effect of Conformational Heterogeneity on Excitation Energy Transfer Efficiency in Directly Linked *meso-meso* Linked Zn(II) Porphyrin Arrays", *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 11223-11230.
- H. Hata, H. Shinokubo, and A. Osuka, "Highly Regioselective Ir-Catalyzed β -Borylation of Porphyrins via C-H Bond Activation and Construction of β - β Linked Diporphyrin", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8264-8265.
- S. Mori, R. Taniguchi, S. Shimizu, and A. Osuka, "Group 10 Metal Complexes of *meso*-Aryl Substituted [26]Hexaphyrins with a Metal-Carbon Bond", *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4127-4129.

- S. Mori and A. Osuka, "Aromatic and Antiaromatic Gold(III) Hexaphyrins with Multiple Gold–Carbon Bonds", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8030–8031.
- T. Ikeue, N. Aratani, and A. Osuka, "Synthesis and Characterization of Fully Conjugated Porphyrin Tapes", *Israel J. Chem.*, **2005**, *45*, 293–302.
- Y. Inokuma, N. Ono, H. Uno, D. Y. Kim, S. B. Noh, D. Kim, and A. Osuka, "Enlarged π -Electronic Network of a *meso-meso*, β - β , β - β Triply Linked Dibenzo porphyrin Dimer that Exhibits a Large Two-Photon Absorption Cross Section", *Chem. Commun.*, **2005**, 3782–3784.
- M. Suzuki and A. Osuka, "Reversible Caterpillar-motion-like Isomerization in a *N,N'*-Dimethyl Hexaphyrin (1.1.1.1.1.1) Induced by Two-electron Oxidation or Reduction", *Chem. Commun.*, **2005**, 3685–3687.
- T. K. Ahn, J. H. Kwon, D. Y. Kim, D. W. Cho, D. H. Jeong, S. K. Kim, M. Suzuki, S. Shimizu, A. Osuka, and D. Kim, "Comparative Photophysics of [26] and [28]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1): Large Two-Photon Cross Section of Aromatic [26]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1)", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12856–12861.
- B. K. Kang, N. Aratani, J. K. Lim, D. Kim, N. Aratani, A. Osuka, and K.-H. Yoo, "Length and Temperature Dependence of Electrical Conduction through Dithiolated Porphyrin Arrays", *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *412*, 303–306.
- H. Sato, K. Tashiro, H. Shinmori, A. Osuka, M. Murata, K. Komatsu, and T. Aida, "Positive Heterotropic Cooperativity for Selective Guest Binding via π -Electronic Communication through a Fused Zinc Porphyrin Array", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13086–13087.
- K. Youfu and A. Osuka, "Phosphonium Ylides from Nucleophilic Addition of Triphenylphosphine to [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)", *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 4381–4384.
- T. Ikeue, K. Furukawa, H. Hata, N. Aratani, H. Shinokubo, T. Kato, and A. Osuka, "Importance of β - β Bond for Long-range Antiferromagnetic Coupling in Directly Linked Cu(II)- and Ag(II)-Diporphyrins", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6899–6901.
- M. Park, S. Cho, Z. S. Yoon, N. Aratani, A. Osuka, and D. Kim, "Single Molecule Spectroscopic Investigation on Conformational Heterogeneity of Directly Linked Zinc(II) Porphyrin Arrays", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15201–15206.
- S. Hiroto, I. Hisaki, H. Shinokubo, and A. Osuka, "Syntheses of 2-Arylated Corroles, a Directly Linked Corrole–Porphyrin Hybrid, a 1,4-Phenylene-bridged Corrole Dimer, and 2-Hydroxycorrole via Regioselective Ir-Catalyzed Direct Borylation of Corrole", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6763–6766.
- V. G. Anand, S. Saito, S. Shimizu, and A. Osuka, "Internally 1,4-Phenylene-bridged *meso*-Aryl Substituted Expanded Porphyrins; Decaphyrin and Octaphyrin Cases", *Angew.*

Chem. Int. Ed., **2005**, *44*, 7244–7248.

- Y. Inokuma, J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, "Tribenzosubporphyrines: Synthesis and Characterizations", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 961–964.
- W. Huang, G. Masuda, S. Maeda, T. Ogawa, "Molecular Junctions Composed of Oligothiophene Dithiols Bridged Gold Nanoparticles Exhibiting Photo Response Properties", *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 607–619.
- M. Kawao, H. Ozawa, H. Tanaka, and T. Ogawa, "Synthesis and Self-assembly of Novel Porphyrin Molecular Wires", *Thin Solid Films*, **2006**, *499*, 23–28.
- C. Maeda, H. Shinokubo, and A. Osuka, "Oxidation of Hydroquinones with *meso*-Hexakis(pentafluorophenyl) [26]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)", *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 200–202.
- T. Hori, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, M.-C. Yoon, Z. S. Yoon, S. Cho, D. Kim, and A. Osuka, "Giant Porphyrin Wheels with Large Electronic Coupling as Models of Light-harvesting Photosynthetic Antenna", *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1319–1327.
- O. Tsutsumi, H. Sato, K. Takeda, T. Ogawa, "Synthesis and Photochemical Behavior of Metalloporphyrin Complexes Containing a Photochromic Axial Ligand", *Thin and Solid Films*, **2006**, *499*, 219–223.
- D. Y. Kim, T. K. Ahn, S. B. Noh, D. Kim, N. Aratani, C. Ikeda, and A. Osuka, "Relationship between Two-Photon Absorption and π -Conjugation Pathing in Porphyrin Arrays Based on Dihedral Angle Control", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1700–1704.
- M. Suzuki, M.-C. Chul, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, D. Kim, and A. Osuka, "A New Entry to Doubly *N*-Confused [26]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1) from Normal [26]Hexaphyrins- (1.1.1.1.1.1) via Unprecedented Double Pyrrolic Rearrangement", *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1754–1759.
- K. Youfu and A. Osuka, "Regioselective Vicinal-Dichlorination of *meso*-Aryl [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)", *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 1381–1384.
- M. Ikai, F. Ishikawa, N. Aratani, A. Osuka, S. Kawabata, T. Kajioka, H. Takeuchi, H. Fujikawa, and Y. Taga, "Enhancement of External Quantum Efficiency of Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices with Facially Encumbered and Bulky Pt(II) Porphyrins", *Adv. Funct. Mat.*, **2006**, *16*, 515–519.
- H. Sato, O. Tsutsumi, K. Takeda, H. Tanaka, and T. Ogawa, "Simple Preparation Method for Supramolecular Porphyrin Arrays on Mica Using Air–water Interface", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, *45*, 2324–2327.
- W. Huang, T. Ogawa, "Structural and Spectroscopic Characterizations of Low-spin

- [Fe(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)₃](NCS)₂·3H₂O Prepared from High-spin Iron(II) Dithiocyanate Tetrapyrroline, *J. Mol. Struct.* **2006**, 785, 21-26.
- Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, Z. S. Yoon, D. Y. Kim, T. K. Ahn, D. Kim, A. Muranaka, N. Kobayashi, and A. Osuka, "A Directly Fused Tetrameric Porphyrin Sheet and Its Anomalous Electronic Properties That Arise from the Planar Cyclooctatetraene Core", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4119-4127.
- H. Hata, Y. Kamimura, H. Shinokubo, and A. Osuka, "Synthesis of Pyrrolidine-Fused [34]- and [36]Octaphyrins via 1,3-Dipolar Cycloaddition", *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1169-1172.

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 3 件)