

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 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

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名

研究代表者

大須賀 篤弘 ((国) 京都大学大学院理学研究科 教授)

主たる共同研究者

松本 卓也 ((国) 大阪大学産業科学研究所 助教授)

小川 琢治 ((大) 自然科学研究機構 分子科学研究所 教授)

3. 研究内容及び成果：

### 3-1. 研究課題全体

研究代表者は、本研究課題が採択されるまでに、ポルフィリン分子の種々の合成法を検討しており、1  $\mu\text{m}$  を超える単一組成の分子や風車型ポルフィリン、格子状ポルフィリンなどポルフィリンを高度に配列させた複雑な構造の分子も多数合成していた。これらのポルフィリン分子群は、これまでに合成されたメゾスコピック構造体とは、段違いの形状精度と電子状態のファインチューニングの自由度を持っており、メゾスコピック物性の宝庫と期待された。

そこで、本研究課題においては、世界のトップランナーとして評価の高い研究代表者を中心として、共同研究者と分担して以下のように研究を進めてきた。

#### 1. 新規ポルフィリノイド分子の合成(大須賀グループ)

巨大ポルフィリンアレーの合成と環拡張ポルフィリンの合成

#### 2. 巨大ポルフィリノイドの単一分子計測(松本グループ)

金属表面に吸着されたポルフィリンアレーの単分子観測や物性評価

#### 3. ナノギャップ電極接合(小川グループ)

金属表面に吸着されたポルフィリンアレーの単一分子伝導

その成果は、世界初となった数多くのポルフィリン分子の合成に成功している。さらに、光学材料や分子エレクトロニクス等のデバイス化を検討する上で必要不可欠な、基礎物性の測定や、その技術の開発にも展開している。

### 3-2. テーマ毎

#### 1) 新規ポルフィリノイド分子の合成

長鎖ポルフィリンアレー、ポルフィリンリング、ポルフィリンシート、ポルフィリンテープ、環拡張ポルフィリンなど、非常に多くのユニークな分子の合成に成功しており、その優れた合成技術と数多くの成果には世界中の注目が集まっている。

##### (1) 長鎖ポルフィリンアレー

銀塩による酸化カップリングの繰り返しにより種々の長さのポルフィリンアレーを合成し、世界初の1024量体という巨大なメゾ-メゾ結合ポルフィリンアレーの合成に成功している。長さの異なるポルフィリンアレーをSTMやAFMで観測し、長さが理論値と一致することも確認している。

##### (2) ポルフィリンリング

高希釈条件下での分子内環化により、12,24量体の環状ポルフィリンリングの合成、STM画像の撮

影に成功し、合成もさることながら、大型の環状構造をSTMで確認する草分けとなった研究であり、国際的に高い評価を受け、国際誌 *Chem. Eur. J.* のインサイドカバーに掲載されている。これらの単一分子蛍光観測などが行われており、非常に興味深い成果が得られている。

#### (3) ポルフィリンシート、ポルフィリンテープなど

4量体のポルフィリンシートやピラジカルコロール2量体の合成にも成功しており、その特徴ある磁気的特性等が注目される。合成に成功した12量体のポルフィリンテープは、その特異な電子状態から、HOMO-LUMO Gap が非常に小さくなっており、中性の完全な有機物でありながら、金属に近い物性を持つ可能性が示唆されており、極めて広い応用分野が存在する可能性もあり、更なる研究の成果が期待される。

#### (4) ポルフィリンアレーの電気伝導度

ポルフィリンワイヤーにチオール基を導入する技術を開発して、金電極にポルフィリン分子を結合することに成功し、金のナノギャップに6量体のテープ(T6)、24(Z24)、64(Z64)量体を挿入してI-V特性を測定し、T6 が金属特性、Z24,Z64 が半導体特性を示すことを明らかにしている。

#### (5) 環拡張ポルフィリン

ヘキサフィリンや、ヘプタフィリンなどの環拡張ポルフィリンを合成して、その光特性を測定し、三次元の微細加工やメモリーなどの分野への応用が期待される二光子吸収断面積が18,000GM を超えるものを得ている。

### 2) 巨大ポルフィリノイドの単一分子計測

超高真空の走査型トンネル顕微鏡(STM)や、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、巨大ポルフィリンアレーの構造確認、固体表面での吸着による構造の変化を明らかにしている。

#### (1) 巨大ポルフィリンアレーの単一分子観測

5 ～ 512 量体のポルフィリンアレーのSTMやAFMによる観測に成功し、その長さがほぼ計算値に近いことを確認している。環状ポルフィリンについては、18 量体までは環状構造が観測されているが、フェニル基を含まない49 量体においては、直線ひも状になっており、リングがねじれているであろうと推測している。

#### (2) ポルフィリンアレーの金ナノ粒子への接合

両末端にチオール基を導入した直鎖状 64 量体のポルフィリンアレーを用いて、金ナノ微粒子間に単一分子を接続することに成功し、STM観察を行った。この技術は、基礎技術として非常に重要なものである。今後は、基礎物性の測定結果を蓄積し、分子エレクトロニクス材料としての可能性を探っていくことになろう。

### 3) ナノギャップ電極への接合と電子輸送現象の研究

ポルフィリンオリゴマーを分子定規として用い、5～10nm の再現性の良いナノギャップ電極の作成に成功しており、ナノ構造体の電気特性測定に道を拓いた。更に、電気特性を高精度に計測する装置として多探針電導性原子間力顕微鏡(MP-CAFM)を開発中であり、この装置によって、電導性がそれほど高くない単一分子の電気伝導を高精度に計測することが可能となる。この装置は、分子像を観測しながら計測できるため、確実に単一分子の電気伝導性が計測でき、分子エレクトロニクスへの貢献が期待できる。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

論文	口頭	講演	その他	特許出願
----	----	----	-----	------

(原著)		(ポスター)				(著作など)			
国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内
143	0	137	136	40	60	12	13	2	14

J. Am. Chem. Soc. や Angew. Chem. Int. 等の著名な学術雑誌に数多くの論文を投稿し、掲載されている。その数は5年間の成果としては驚異的なものである。

巨大ポルフィリンアレー、共役ポルフィリンテープあるいは環拡張ポルフィリンなど、数多くの優れた成果をあげて「超ポルフィリンの化学」とでも言うべき新しい分野を展開しているが、なかでも ①オクタフィリンに銅(Ⅰ)イオンを配位させると形式的にはメタセシス反応により定量的に2つの銅(Ⅱ)ポルフィリンに開裂する反応、② $\pi$ 電子共役が異常に広がった分子であるポルフィリンテープの合成、③ポルフィリン化学の新たな可能性をしめすものとして、世界初のサブポルフィリンの合成が、特に注目すべき成果として J. Am. Chem. Soc. 誌や Angew. Chem. Int. Ed. 誌にハイライトとして取り上げられた。また、これらの化合物が J. Phys. Chem. A や Acc. Chem. Res. あるいは Chem. Eur. J. 等の有力誌の表紙を飾っていることは、この研究の水準の高さを物語っている。また、世界中から化合物の提供依頼や共同研究の申込があることを見ても、その水準の高さは明らかである。新しい化合物や特徴ある物性を示すものについて適切に特許化がなされており、今後の光学材料として注目される2光子吸収材料としても特許化がなされている。

また、合成されたポルフィリン分子の観測・計測にも単一分子計測における金ナノ粒子への架橋技術や、点接触電流画像化AFM(ナノテスター)の開発など優れた成果を得ており、その評価は高いものといえる。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

ポルフィリン化学はそれだけで国際会議が開催されるほどの大きな分野になっているが、研究代表者は、その優れた合成技術によってこの分野をリードする成果をあげ、「超ポルフィリン化学」とでも言うべき新分野を開拓しており、この分野の科学技術へ大きな貢献をしている。

当領域の戦略目標は、「非侵襲性医療システムの実現のためのナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料・システムの創製」であるが、これは平成14年度に変更になったものであり、この課題は、戦略目標「ナノスケールにおける融合的革新技术の構築」で公募したものである。この研究の成果は、医療とは直接関連がないが機能性材料としては、期待を凌駕する成果をあげている。

方針の変更により、ポルフィリンのデバイス化は取り残された形になったが、精力的な研究の結果、この方針変更は適切であったと言えるだけの成果をあげている。また、ナノテスターなどの電氣的・光学的性質の新しい測定法・評価法の開発も注目すべき成果と言え、単一分子評価の方法として今後の発展に大きく寄与するものと思われる。戦略的基礎研究という CREST の誇るべき成果である。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

本研究チームは、新規ポルフィリン化合物の合成を担当する「大須賀グループ」と、その分子の観測、電氣的、光学的性質を測定する「松本グループ」、「小川グループ」から構成された。大須賀グループの成果が突出しており、他のグループがカバーしきれていない部分もあるが、新規ポルフィリン分子の観測や、電気化学的性質の測定法などのすばらしい成果をあげており、新展開への基礎固めに大きく貢献し、グループとしての総合力を発揮している。