

戦略的創造研究推進事業 CREST

研究領域「医療のための化学・生物系分子を利用した

バイオ素子・システムの創製」

研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 平成13年12月～平成19年3月

研究代表者：大須賀 篤弘

(京都大学大学院理学研究科 教授)

1 研究実施の概要

本 CREST プロジェクト開始前に、我々は、ポルフィリンを合成単位として $1 \mu\text{m} = 1000 \text{ nm}$ スケールの単一組成の分子や HOMO-LUMO Gap が 0.3 eV に過ぎない π 電子共役分子の合成に成功していた。マイクロメートルスケールの単一有機単分子は、これまでの常識を破る世界最長サイズであった。また極小の HOMO-LUMO Gap を持つ有機分子では、室温で多数の電導キャリアが発生し、ドープ操作なしに高い電導性を示す可能性があり、有望であると思われた。他にも、風車型ポルフィリンや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おり、形状、大きさ、電子特性のあらゆる面でこれまでの有機合成の限界をうち破ってきた。これらのポルフィリン分子群は、これまでに作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、まさにメゾスコピック物性の宝庫と思われた。更に斬新なポルフィリン関連化合物として、一連の環拡張ポルフィリンの合成法を世界に先駆けて発見し、この化学を強力に推進することにより、ナノテクノロジーに好適な新しい電子物性をもつ材料や調整法を開発することにした。巨大なポルフィリン関連化合物およびその集合体のメゾスコピック物性の評価手段の開発も必要であると考えた。

開発した電子状態や構造の新規なポルフィリン関連化合物を STM や AFM での単一分子観察し、表面に吸着された状態での電子物性を探ることにした。更に、巨大ポルフィリンをナノギャップ電極への接合し、金属/ポルフィリン界面を通した電子移動について調べることにした。また、適切に官能基化した巨大ポルフィリンアレーの集積化や組織化にチャレンジすることにした。

本研究計画では、以下の項目を重点的に取り上げる。

1. 新規ポルフィリノイド分子の合成。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観察とメゾスコピック物性計測。
3. ナノギャップ電極への接合および金属/ポルフィリン界面を通した電子輸送現象の解明。

このように、巨大ポルフィリノイドの電子・光メゾスコピック物性の研究を通じ、将来の分子エレクトロニクス実現の基礎的知見を得ることを研究目的として、研究を展開した。

1. 新規ポルフィリノイド分子の合成

1-1. **メゾ-メゾ結合ポルフィリン関連化合物**。メゾ-メゾ結合ポルフィリンアレーの伸張反応の限界に挑戦し、1024 量体までのポルフィリンオリゴマーの合成に成功した(*Chem. Eur. J.*, **11**, 3389 (2005))。単分散の有機分子としては、群を抜いて世界最長の単一分子である。256 量体以上のポル

フィリンアレーは、合成や分離・精製の間は、なんとか取り扱う事ができるが、固化するとどんな溶媒にも不要な物質に変化してしまうことも分かった。本来、剛直な直線状のポルフィリンアレーが長くなるに連れて、不可逆的に絡み合うためでないかと思われる。メゾメゾポルフィリンアレーのポルフィリン環の2面角を制御することで、電子的相互作用を大きく変化される事ができることを示した(*Chem. Eur. J.*, **9**, 58 (2003); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2754 (2003))。この研究の発展として、ヘリカルポルフィリンアレーを分子間水素結合相互作用で実現した(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 534 (2005))。メゾメゾ結合ポルフィリンアレーは、STM 観測によれば、自由度が予想以上に高く、大きく湾曲した構造を取りうる事がわかった。これらの知見を基に、分子内反応によって、リング上ポルフィリンアレーを合成した。一つは、1,3-フェニレン架橋のポルフィリンリングであり、環状12量体と環状24量体を合成した(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4468 (2004); *Chem. Eur. J.*, **12**, 1319 (2006))。もうひとつは、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である(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 236 (2005))。いずれも、励起エネルギー移動がポルフィリンリング内を高速で進行することを明らかにした。メゾメゾ結合ポルフィリンアレーの一方の端に、エネルギーアクセプターを結合したモデル化合物でも、高速の一重項励起エネルギー移動が進行することを示した(*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9668 (2003))。ニッケルポルフィリンを酸化的にカップリングすることで、メゾベータ縮環ポルフィリンテープの合成に成功した(*Chem. Commun.*, **127**, 1096 (2003))。メゾメゾ結合ポルフィリンリング4量体を穏やかに酸化することで、平面4量体のポルフィリンシートの合成に成功した(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4119 (2006))。この分子の中央には平面シクロオクタテトラエンがあり、反芳香族性を示唆するパラトロピック環電流があることをしめした。イリジウム触媒による C-H 活性化を経由するポルフィリンの直接ホー素化反応を 5,15-ジアリアルポルフィリン基質に適用したところ、空いているメゾ位の隣りの β 位だけで反応が進行することを見つけた(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8264 (2005))。この反応を 5,10,15-トリアリアルコロールに適用したところ、やはり非常に高い位置選択性で反応が高収率で進行することを発見し(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6763 (2005)、更に二重結合コロール2量体の酸化体では、室温空気下でも安定なビラジカルとして存在する極めて例外的な分子であることがわかった(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12380 (2006))。

1-2. 環拡張ポルフィリン。 独自に開発した拡張ポルフィリンの化学を展開した。多くの新しい環拡張ポルフィリンを単離し、その構造を決定し、前例のない反応を発見した。主要な成果を以下に列挙する。N-混乱ポルフィリン銅錯体の水素結合による銅イオンの価数制御(*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11822 (2003))、2重 N-混乱ポルフィリンの合成(*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15690 (2003))、オクタフィリン銅2核錯体のポルフィリン銅錯体への定量的な熱開裂反応(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3046 (2004))、N-混乱ポルフィリン2量体の合成(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5077 (2004))、ヘキサフィリン銅2核錯体とその反強磁性相互作用の解明(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12280 (2004))、ヘキサフィリンの二重N-縮環反応(*Chem. Commun.*, 2682 (2004))、ヘキサフィリンの1,3-双極子付加反応(*Angew. Chem.*

Int. Ed., **44**, 932 (2005))、ベンゾヘキサフィリンの合成と骨格転位反応(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1856 (2005))、N-縮環ペンタフィリンの化学(*Chem. Eur. J.*, **11**, 2427 (2005))、ルビリンの合成とアニオン認識能(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2225 (2005))、パーフルオロオクタフィリンの部分的ピロール加水分解反応(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3726 (2005))、ヘキサフィリン金錯体の合成と芳香族性-反芳香族性のスイッチング(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8030 (2005))、N-アルキルヘキサフィリンの回転異性化反応(*Chem. Commun.*, 3685 (2004))、内部 1,4-フェニレン架橋環拡張ポルフィリンの開発(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7244 (2005))、新規な環拡張ポルフィリンの水中合成(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6568 (2006))。環縮小ポルフィリンとして、多くの研究者の長年の夢であったサブポルフィリンの合成に世界で初めて成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 961 (2006))。これらの π 電子拡張ポルフィリンは非常に大きな2光子吸収断面積を持ち(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12856 (2005); *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6568 (2006))、新しい光電子材料として、PDT 癌治療や、高密度記録材料、3次元高精度加工や大容量光通信などの広範な分野で極めて有望であることを示した。側鎖にピリジンを持つメゾメゾ結合ポルフィリンは、キラル自己識別会合により、キラルなポルフィリンボックスを作ることがわかった(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 236 (2004))。この系を側鎖にシンコメライミドを持つメゾメゾ結合ポルフィリン2量体に展開したところ、キラリティとピリジン窒素の位置の両方を完全に自己識別し、キラルな3量体、4量体、5量体が構築されることを見つけた(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7670 (2006))。

2. 巨大ポルフィリンの単一分子観察とメゾスコピック物性計測

固体表面に吸着した単一巨大ポルフィリンアレーは吸着エネルギーのために分子形状に歪みが生じ、表面構造は溶液中での構造とは、必ずしも一致しない。走査プローブ顕微鏡(超高真空走査型トンネル顕微鏡、非接触原子間力顕微鏡)を駆使して巨大分子の自由度込みの表面構造を明らかにしていくと同時に、空間的に広がったより複雑な構造をもつ巨大ポルフィリン分子の吸着構造も明らかにすることを目的とした。研究開始当初は、超高真空走査型トンネル顕微鏡のみを用い清浄な環境のもとで観察を進め、多くの直鎖状あるいは環状のポルフィリンアレーの観察に成功した。メゾメゾ結合ポルフィリン6量体は、走査トンネル顕微鏡(STM)で2つの点の組として観察された(*Chem. Commun.*, 2986 (2003))。長鎖のポルフィリンアレーのSTMやAFMによる測定では、表面との親和性が低い場合など、直線ではなく湾曲した形状をとることがわかった(*Chem. Eur. J.*, **11**, 3389 (2005))。大型のポルフィリンリングの環状構造をSTM測定で確認した(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4468 (2004); *Chem. Eur. J.*, **12**, 1319 (2006))。単一分子の長さとしてマイクロオーダーに達するような巨大なポルフィリンアレーの観察においては、大気中での原子間力顕微鏡によって、簡便にその長さ・形状を観察することが可能であることがわかった。これらの手法により観察された画像により、分子の長さ・形状などの情報とともに、基板に吸着することで変化した吸着構造が明らかにされた。走査プローブ顕微鏡を用いたメゾスコピック

ク物性計測手段としてナノテスター (PCI-AFM、点接触電流画像化原子間力顕微鏡) を独自に開発し、小川グループでのメゾスコピック物性計測に応用された。また、単一分子に流れうる電流は測定限界以下である可能性を考慮し、単一電子移動による電位変化検出を通じて電気物性を計測できる可能性に着目し、その測定系を形成するために金ナノ微粒子の基板への固定化技術を開発し、直鎖ポルフィリンアレーを金ナノ微粒子に架橋した複合体の構築に成功した。

3. ナノギャップ電極への接合および金属/ポルフィリン界面を通じた電子輸送現象の解明

現有のナノギャップ電極は、ギャップ幅がおよそ 50 nm と既に合成可能な分子の大きさよりも小さく、単分子で電極間を橋渡しすることが可能である。しかし、定量的な議論のためには、分子が電極上でどのような状態になっているのか、いくつの分子がつながっているのかを「見て」その電気特性を計測する必要がある。現在のナノギャップ電極は、ギャップが深すぎる(約 100 nm)ことと、表面の粗さが大きく(約 5 nm)、STM を用いても分子レベルの分解能での観測が不可能である。そのため、ギャップが浅く(約 10 nm)、できるだけ平坦な(約 1 nm の粗さ)ナノギャップ電極を作成し、観測しやすくするために極太アレーを合成し、分子を「見て」、物性を測定することが可能になるシステムを実現する。

有機分子の電導を議論する上で、最も重要な課題は分子のどの部分で電界降下が起こっているかと言うことである。この知見は、低電圧で動作する有機発光ダイオードを実現する上でも重要であるし、単分子電導の理論と実験を結びつける上でも非常に重要なポイントである。既に、走査プローブ顕微鏡を用いて分子中の電荷を高精度で計測する手法が確立しているので、電極に結合した分子に実際に電流を流しながら、分子の各場所の電荷を計測することが可能である。これにより、分子内部の電位差分布を実測する。このような実験は、サブマイクロメートルオーダーの巨大分子において初めて可能になる。

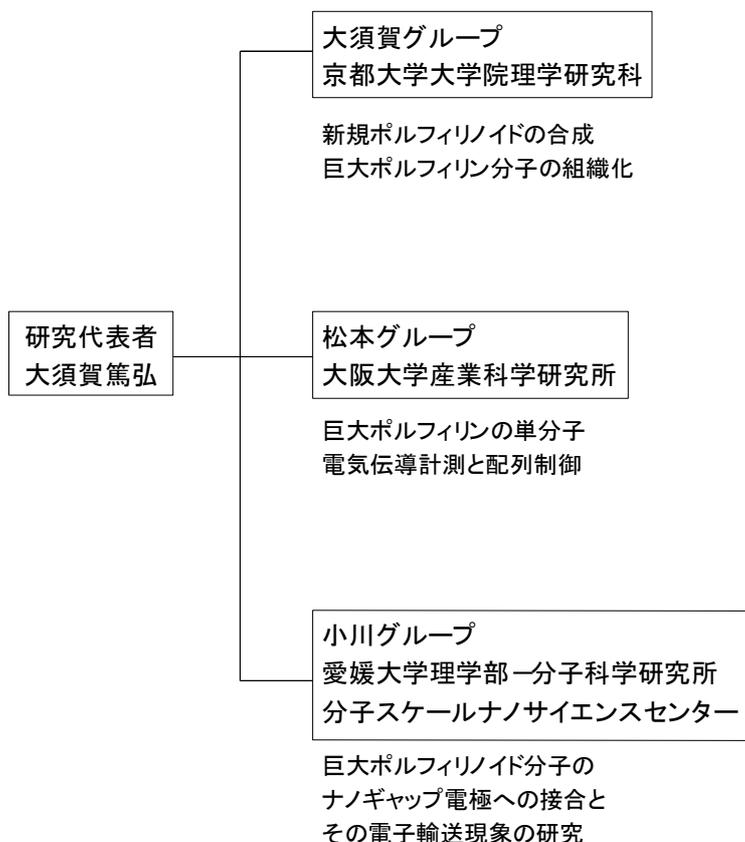
2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

国際的に見てもトップレベルにある超大型ポルフィリン関連化合物の合成法を確立しており、これらのメゾスコピックな物性の研究や、大型ポルフィリンアレーを基盤にしたデバイスの開発を思い立ち、三つのグループからなる共同研究チームを組織した。まず、京大の大須賀グループでデバイス作成に向けた分子デザインと合成を進め、同時に概念的に革新的な電子系をもったポルフィリノイドの開拓を行うことにした。新しい化合物の開拓は、新しい化学の開拓に繋がるのが常であり、重要である。研究対象としては、メゾメゾ結合ポルフィリンアレー関連化合物と環拡張ポルフィリンに焦点を当てた。世界最大のマイクロメートルスケールに達する巨大ポルフィリンアレーの合成や、電子共役が非常に広がっ

たポルフィリンアレーの合成を行うこととした。直鎖状のポルフィリンアレー以外のトポロジーを持った環状のポルフィリンリングの合成をはじめ、概念的に新しいポルフィリン多量体の開発を目指した。最近、大須賀グループで開発された環拡張ポルフィリンは、新しい分子群であり、その物性、反応性、金属錯化挙動などは、全く未知であり、これらの化学を積極的に展開することにした。大阪大学の松本グループでは、こうした大型巨大分子の単分子検出を行い、その後、分子の集積化やデバイス作成に向けた研究を行うこととした。このグループは、超高真空の走査型顕微測定で、独自の噴霧サンプリングなど、世界屈指の優れた技術を持っている。単一巨大ポルフィリンアレーが、様々な素子として機能するには、固体上での配列が必要であるが、一般的に固体表面上での分子の構造は吸着エネルギーのために変形し溶液中での構造とは異なる場合が多い。高分解能で実空間像を観察できる走査プローブ顕微鏡(超高真空走査型トンネル顕微鏡、非接触原子間力顕微鏡)を用いることで、巨大ポルフィリンアレーの固体表面上でのコンフォメーション変化、表面構造を明らかにしていくとともに、空間的に広がったより複雑な構造をもつ巨大ポルフィリン分子の吸着構造も明らかにすることを目標とした。同時に単一分子の電気物性を計測する新たな計測手段の探索を行った。単一分子の電流特性を計測するにあたって、検出しなくてはならない電流は極めて小さいことが予想されるために、単一電子移動による電位変化検出を通じて電気物性を計測できる可能性に着目した。その測定系として直鎖ポルフィリンアレーを金ナノ微粒に架橋した複合体の形成を目指した。愛媛大学-分子科学研究所の小川グループは、有機分子をナノギャップ電極に挟んでその伝導性の測定で、優れた研究を展開しており、分子伝導機構の解明に繋がる研究で独創性が高かった。本研究では、単に電流・電圧特性を計測するのではなく、より信頼性の高い単分子伝導特性を測定するための装置開発から研究を行った。つまり、究極的には「分子が実際に電極に接合しているのを観測」しながら、「電気特性を測る」ことを目指して、研究を行うこととした。その他にも、大須賀グループのポルフィリンアレーの有効利用を見据えて、ポルフィリンポリマーの組織化や金クラスターとチオールを組み合わせによる一次元組織体の生成に代表される巨大ポルフィリンの新しい分子組織化の開発や様々なナノギャップ電極の作成を検討した。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3-1. 新規ポルフィリノイド分子の合成(京都大学 大須賀グループ)

3-1-1. メゾーメゾ結合ポルフィリン関連化合物。

(1)研究実施内容及び成果

a) 長鎖メゾーメゾ結合ポルフィリンアレー

ポルフィリンモノマーからスタートして、銀(I)塩による酸化的カップリング反応を行い、2量体を純品として単離する。これを更に2量化させ、4量体を単離する。この単純な2量化反応の繰り返しで、ポルフィリンアレーの伸張を図った。最終的に、256 量体 (Z256) のカップリング反応により、メゾーメゾ結合ポルフィリンアレー1024 量体 (Z1024) までのポルフィリンオリゴマーの合成に成功した(*Chem. Eur. J.*, **11**, 3389 (2005)、**図 1**)。単分散の有機分子としては、群を抜いて世界最長の単一分子である。Z256 以上のポルフィリンアレーは、合成や分離・精製の間は、なんとか取り扱う事ができるが、一旦固化するとどんな溶媒にも不要な物質に変化してしまうことも分かった。本来、剛直な直線状のポルフィリンアレーが長くなるに連れて、絡み合うためでないかと思われる。長さの異なるポルフィリンアレーを STM や AFM

で観測し、理論値と長さが一致することも確認した。直線上の非常に長いポルフィリンアレー分子のカップリング反応は、配向因子の観点からは、非常に不利な反応であるにも拘わらず、あまり分子長に依存せず、短いポルフィリンアレーと同じ反応時間でカップリング反応が進行する。反応機構的に、大きな謎であり、依然よく理解できていない。

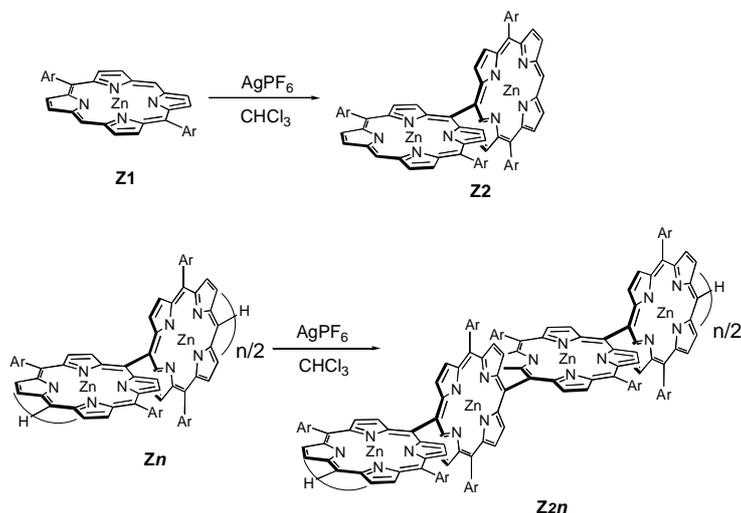


図 1 メゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリン多量体の合成

ナノデバイス構築の素材として十分な分子長を持ったメゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリンアレーの両末端に金電極などの接合性に優れた硫黄官能基の導入を行った。まず、ジフェニルメチル基で保護したパラブロモチオフェノールをホー素エステルに変換し、続いて N-bromosuccinimide (NBS)を用いたホー素化反応により、メゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリンアレーの両末端での臭素化を高い位置選択性で達成した。これを鈴木-宮浦カップリングで、ジフェニルメチルチオエーテルを含む官能基と結合させることができた(*Chem. Eur. J.*, **11**, 3389 (2005)、[図 2](#))。ジフェニルメチルチオエーテルは、穏やかな反応条件下で脱保護可能であり、有用である。

また、一連のメゾーメゾ結合ポルフィリンアレーの単一分子分光を共同研究者である韓国 Yonsei 大学の Dongho Kim 教授の所で行った。**Z2** から **Z8** では、fluorescence intensity trajectory は、多段階の bleaching を示し、個々のポルフィリンモノマーがそれぞれ蛍光発光サイトであることが分かったが、**Z16** 以上のポルフィリンアレーでは、非常に複雑な挙動を示し、アレー全体のコンフォメーションの折れ曲がりなどが、励起状態の失活に関わっていることが示唆された(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15201 (2005))。

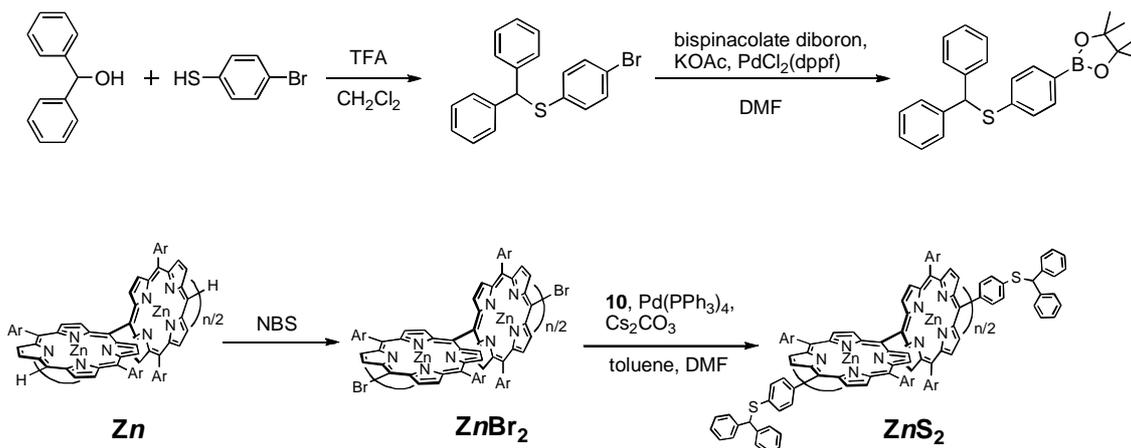


図2 メゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリン両末端メゾ位のチオエーテル官能基化反応

b) メゾーメゾ結合ポルフィリンアレーの2面角制御

メゾーメゾ結合ポルフィリンはその光化学的特性から、光合成捕集アンテナモデルと見なすことのできる興味深い機能モチーフであり、実際に、一重項励起エネルギー移動が高速で進行することを実験的に確認されている。そうした励起エネルギー移動では隣接したポルフィリン間の電子的相互作用が重要な因子である。メゾーメゾ結合ポルフィリンアレーでは直に結合しているものの、電子的相互作用は直交したコンフォメーションのために最小に抑制されている。従って、2面角を 90° から、小さくすれば、それに応じて電子的相互作用が大きくなると考えた。つまり、2面角を変化させることで、メゾーメゾ亜鉛ポルフィリンアレーの隣接するポルフィリン間の電子的相互作用を変化させられると考えた。

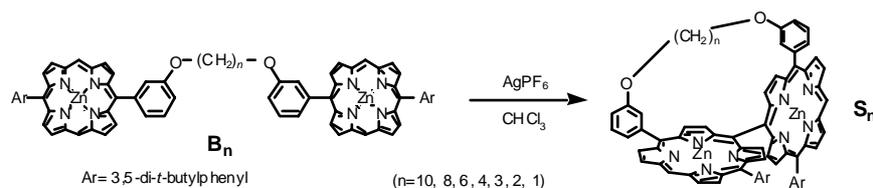


図3 ジオキシメチレンストラップ架橋亜鉛ポルフィリン2量体の合成

まず、いろいろな長さのジオキシメチレンストラップで架橋したメゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリンを系統的に合成し、その電子状態の変化を詳しく調べた(*Chem. Eur. J.*, **9**, 58 (2003), 図3)。ストラップの長さが短くなるに連れて(S_n; n ストラップのメチレンの数)、ポルフィリン2量体の吸収スペクトルが長波長シフトし、且つスペクトル形状が大きく変化し、電子的相互作用が徐々に増大していることが分かった。これら一連の化合物は、メゾーメゾ結合ポルフィリンの光物性を研究するのに適した基質であり、光物性と2面角の関係についての詳細な研究が行った(*J. Phys. Chem.*, **107**, 1897 (2003))。

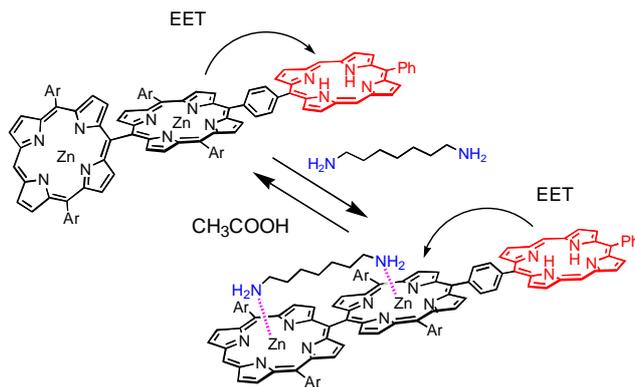


図 4 2面角の変化を利用した励起エネルギー移動方向のスイッチング

共有結合で繋ぐのではなく、長さの異なるジアミンを亜鉛ポルフィリンに配位させて、2面角を変化させることに成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2754 (2003))。ジアミンを配位させることにより2面角を減少させた後、酢酸の添加によりジアミンを除去し、2面角を元に戻すことができることも示した。これを図 4 のモデルに適用し、励起エネルギー移動の方向を正逆両方向に制御できることを示した。即ち、フリーなモデルでは、メゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリンサイトからフリーベースポルフィリンへの励起エネルギー移動が進行するが、1,7-diaminoheptane 存在下では、励起エネルギー移動の方向が逆になる。

この研究の発展として、ヘリカルポルフィリンアレーを分子間水素結合相互作用で実現した (*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 534 (2005))。図 5 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を合成し、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、図 5 に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、隣接し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 や一旦生成したキラル構造は安定でありアミンを除去してもキラル構造が保持される Chiral Memory を実現できることもわかった。

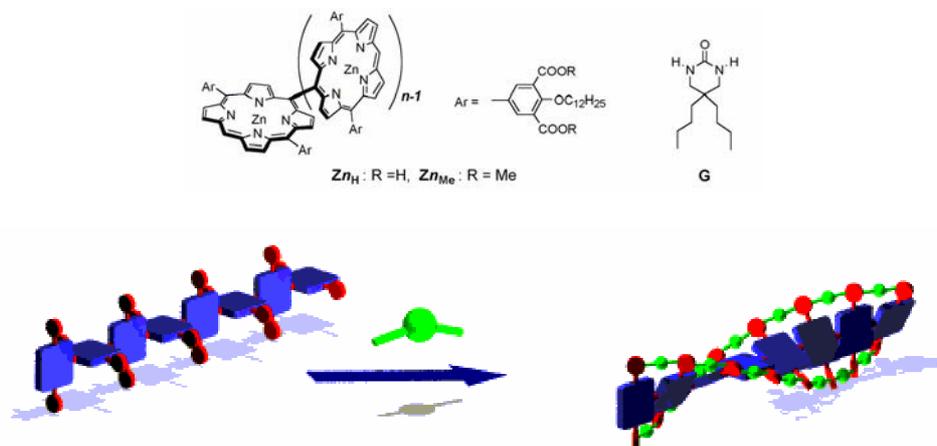


図 5 分子間水素結合を利用したヘリカルなメゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリンの生成

先に合成したストラップド架橋メゾーメゾ結合ポルフィリン2量体(**S_n**)の2光子吸収断面積を評価してみると、2面角の減少とともに、飛躍的に大きくなっていることがわかった(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1700 (2006))。それぞれ、2光子吸収断面積の値は、**S6** (3470 GM)、**S5** (3920 GM)、**S4** (4830 GM)、**S3** (6120 GM)、**S2** (6330 GM)、**S1** (7500 GM)であり、メチレン鎖5および4で繋いだ3量体では、4650 GMと6550 GMとなった。母核のメゾーメゾ結合亜鉛ポルフィリン2量体に、1,7-diaminoheptane を会合させると、2光子吸収断面積の値は100 GM以下から4810 GMに跳ね上がる。また非線形光学効果を可逆にスイッチできる系は他にはなく、非常にユニークな研究である。

この研究との関連で、共役ポルフィリンテープの2光子吸収断面積は異様に大きく、2量体(**T2**)で11900 GM、3量体(**T3**)で33100 GM、4量体(**T4**)で93600 GMにも達する極めて特異な化合物であることがわかった(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1700 (2006))。これは、ディスプレイ有機化合物としては、群を抜いて世界最大の値である。分子軌道の面からも解析を進め、2光子吸収断面積を増強するための分子設計の指針を確立していきたい。

c) ポルフィリンリングの合成

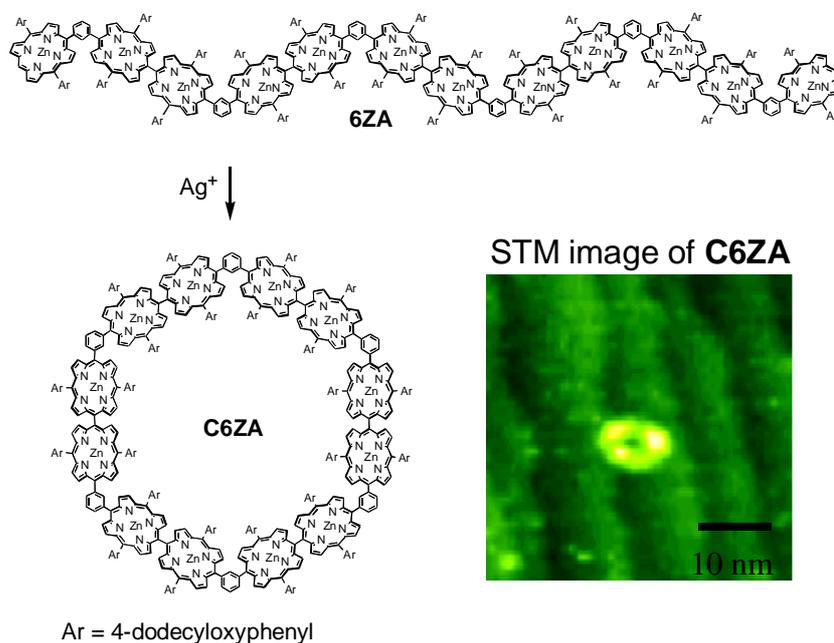


図 6 環状ポルフィリンリング12量体の合成と STM 画像

光合成反応中心では、クロロフィルやバクテリオクロロフィルがタンパク質中で環状構造に配置され光捕集を効率良く行い、引き続いて電荷分離を行う反応中心に励起エネルギーを伝搬することが知られている。われわれの開発した亜鉛ポルフィリンのメゾメゾ結合反応を利用して、環状ポルフィリンリングを合成した。まず、1,3-フェニレンで架橋した亜鉛ポルフィリン2量体を銀(I)塩による酸化カップリングで結合して、直鎖状ポルフィリン12量体 **6ZA** を合成し、次に高希釈条件下、銀(I)塩によるカップリング反応で **6ZA** を分子内環化することにより、環状ポルフィリン12量体 **C6ZA** を60%で合成した(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4468 (2004)、**図 6**)。 **C6ZA** は、一辺がメゾメゾ結合亜鉛ポルフィリン2量体で、コーナーが1,3-フェニレンから成る正六角形である。この対称性の高い環状構造は非常に単純な ^1H NMR スペクトルで支持されたが、その環状構造をSTMによる単分子測定で確認したところ、ポルフィリンリングの半径は予測通り、36-38 Å だった。環状ポルフィリンに沿って高速で進行する一重項励起エネルギー移動の時定数を、レーザー強度を変えた過渡吸収法と蛍光寿命の異方性減衰寿命測定により、1.2 ps と 3.7 ps と決定した。前者は、メゾメゾ結合ポルフィリン内の励起エネルギー移動速度であり、後者はメゾメゾ結合ポルフィリン間の励起エネルギー移動速度と帰属された。

一辺がメゾメゾ結合ポルフィリン4量体である環状24量体 **C24BZ** の合成を行った。まず、ポルフィリン4量体 **4ZB** を銀(I)塩酸化によりカップリングして、ポルフィリン24量体 **24ZB** を合成し、これを高希

積下、分子内環化して **C24ZB** を収率 34% で合成した (*Chem. Eur. J.*, **12**, 1319 (2006)、**図 7**)。このポルフィリンリングの構造決定も STM による単分子測定により行い、半径 70 Å を確認した。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先駆的な研究であり、高い評価を受けた。国際誌 *Chem. Eur. J.* のインサイドカバーを飾った。

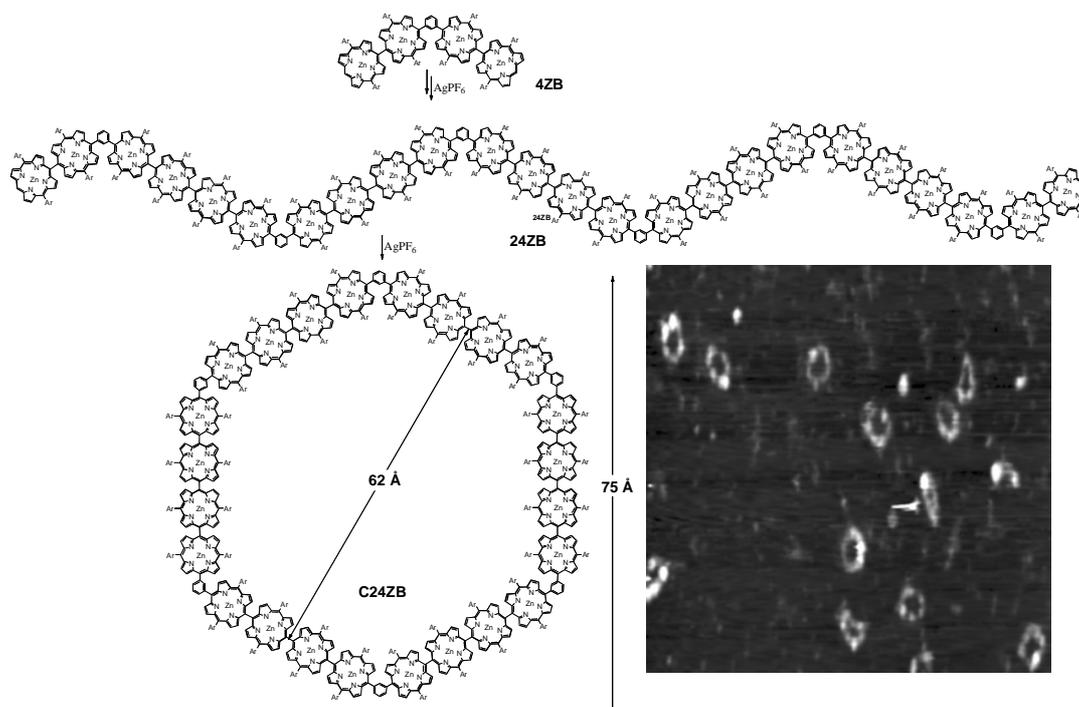


図 7 環状ポルフィリンリング24量体の合成と STM 画像

環状ポルフィリンリング **C12ZA** や **C24ZB** の単分子分光を fluorescence intensity trajectory と coincidence measurement などの手法で検討した。いずれのポルフィリンリングでも高効率励起エネルギーホッピング過程が示された。ポルフィリンリングサンプル **C12ZA** をポリマーにブレンドし、広域 defocused imaging で発光しているサイトを検出したところ、時間と共に、発光サイトが移動していることが示された (論文投稿中、**図 8**)。単分子測定で、励起エネルギー移動に伴う発光位置の変化が直接観測できた意義は大きい。

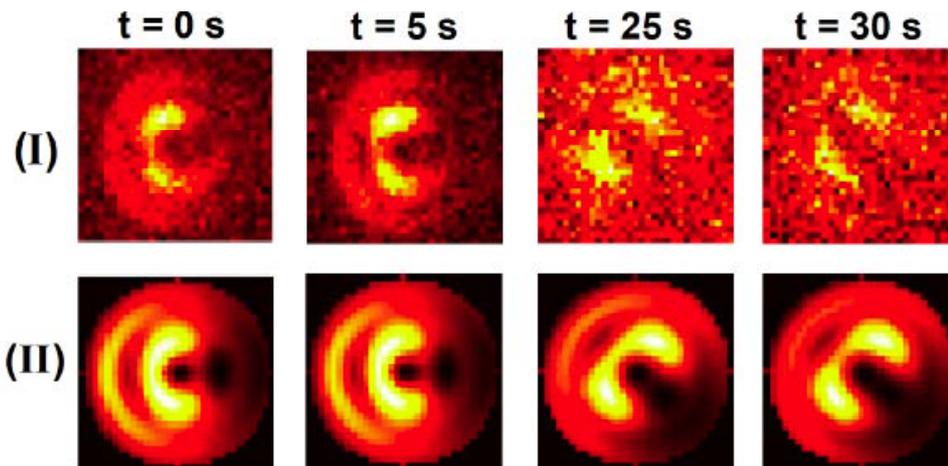


図 8 環状ポルフィリンリング12量体 C12ZA の単一分子蛍光観測。高領域 defocused imaging。(I)実測、(II)計算値

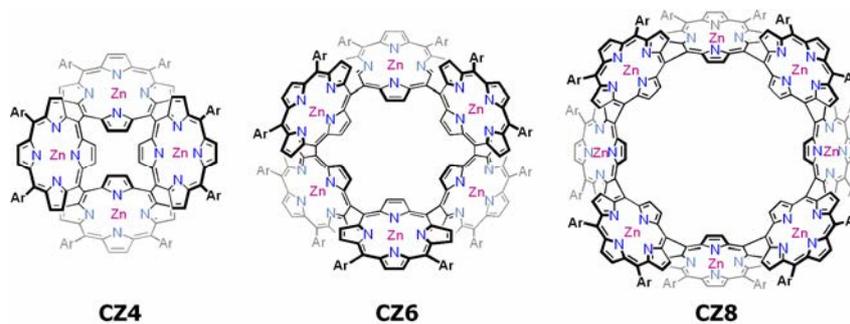


図 9 メゾーメゾ結合ポルフィリンリングの構造。4量体 CZ4、6量体 CZ6、8量体 CZ8。

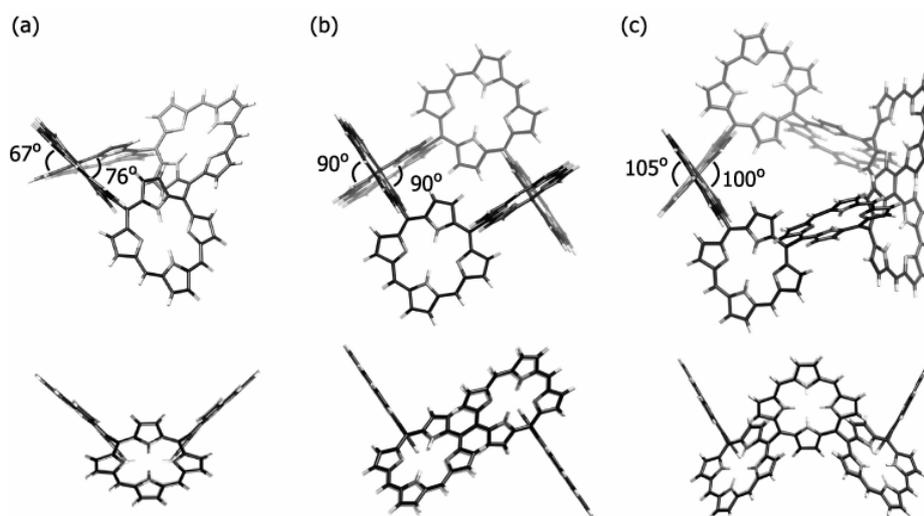


図 10 メゾーメゾ結合ポルフィリンリングの最適化構造。

5,15-ジアリール置換亜鉛ポルフィリンの銀(I)塩酸化では、ポルフィリンアレーは直線上に伸長するのに対し、5,10-ジアリール置換亜鉛ポルフィリンの銀(I)塩酸化では、ポルフィリンリングが生成するのではないかという単純な発想で研究を行った。カップリング生成物が複雑で、なかなか目的化合物の分離に至らなかったが、2量体レベルで一旦光学分割をすることにより、後続のカップリング生成物を単純化し、ポルフィリンリング4量体 **CZ4**、6量体 **CZ6**、8量体 **CZ8** の合成に成功した (*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 236 (2005)、**図 9**)。直鎖状のメゾメゾ結合ポルフィリンアレーでは、Soret 帯が二つに分裂することが知られているが、これは、分子の長軸方向に沿った遷移双極子モーメントだけが励起子相互作用の結果、長波長シフトするのに対し、分子の短軸方向にそった遷移双極子モーメントは直行した配置のため励起子相互作用がなく、対応する Soret 帯がモノマーと同じ波長に留まるためだと理解できる。一方、これらメゾメゾ結合型ポルフィリンリングでは、すべての遷移双極子モーメントはすべて同じ配置にあり、同じように励起子相互作用するために、対応する Soret 帯は、直鎖状メゾメゾ結合ポルフィリンの分裂した Soret 帯の間に観測される。リング内の励起エネルギー移動の速度を過渡吸収減衰のレーザー強度依存性の測定と蛍光寿命の異方性減衰の測定により、**CZ4** ($(119 \text{ fs})^{-1}$)、**CZ6** ($(342 \text{ fs})^{-1}$)、**CZ8** ($(236 \text{ fs})^{-1}$)と決定したが、これらは、隣り合うポルフィリンの2面角と相関があることがわかった。即ち、2面角が 90° の **CZ6** では、電子的相互作用が最小であるために、最も遅く、2面角が減少するにつれて、隣あったポルフィリン間の電子的相互作用が増大し、併せて励起エネルギー移動速度も大きくなることがわかった (**図 10**)。

d) ポルフィリンシート4量体の合成

メゾメゾ結合ポルフィリンリング4量体 **CZ4** を DDQ と $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の組み合わせで穏やかに酸化し、平面4量体のポルフィリンシート **PS** のを 77% の収率で合成した (*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4119 (2006)、**図 11**)。ポルフィリンモノマーと同じ4回対称性を反映して、 ^1H NMR シグナルは単純でポルフィリンの β 位プロトンは、5.98 ppm と 6.14 ppm に2本のシングレットとして観測された。また、ポルフィリン同様に Q-band に対応する電子遷移が禁制になっており、Q-band は低くブロードなバンドとして観測された。

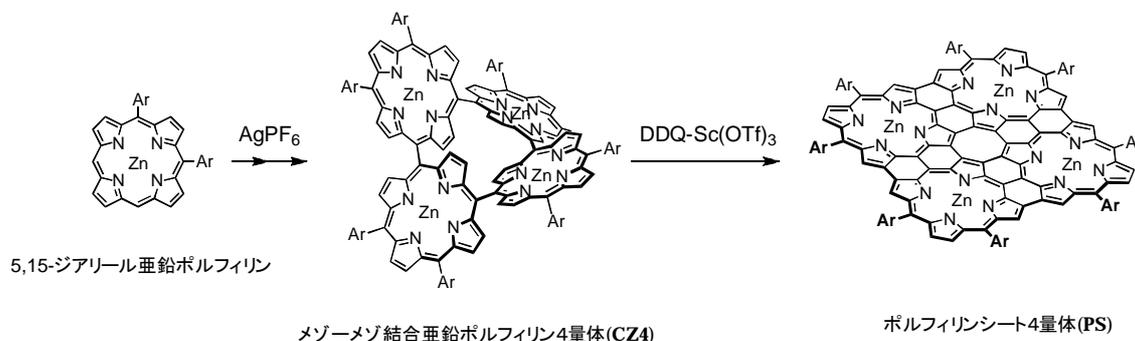


図 11 ポルフィリンシート(**PS**)の合成

この分子の中央には平面シクロオクタテトラエン(COT)があり、その磁氣的性質を調べた。COT は言うまでもなく、 8π 電子系を持つ代表的な環状共役分子であり、溶液状態では平面構造で発現する反芳香属性を避けるために、非平面のバスタブ構造をとることが知られている。PS とピピリジンの錯化挙動を ^1H NMR で詳しく調べたところ、サンドイッチ型の 2:4 錯体を形成することがわかった。錯化したピピリジンのプロトンは、フリーのプロトンに比較してわずかながら低磁場シフトし、通常のポルフィリンの diatropic ring current に由来する遮蔽効果と逆の磁氣的性質を示すことがわかり、paratropic ring current の寄与があることがわかった。

中央の COT 上部の磁氣的性質を調べるために、斜めの亜鉛ポルフィリンに 2 座配位するゲスト分子を設計した。いずれの場合も PS に対し、1:2 錯体が生成し、COT 上部のゲストのプロトンが大きく低磁場シフトし、COT 上部には paratropic ring current が存在することを実証した(図 12)。

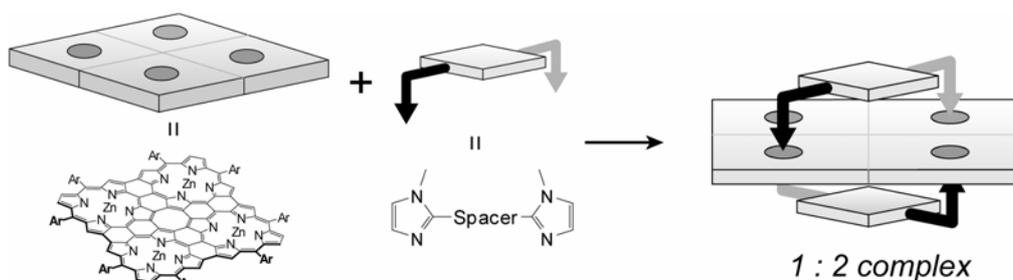


図 12 ポルフィリンシートのゲスト分子の 1:2 錯体生成

e) イリジウム触媒による C-H 活性化を経由したポルフィリンのホー素化反応の開発とビラジカルコロール 2 量体の合成

イリジウム触媒による C-H 活性化を経由する芳香族化合物の直接ホー素化反応は、宮浦や石山らにより開発されたすぐれた反応である (Ishiyama, Miyaura et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 390 (2002))。この反応を 5,15-ジアリールポルフィリン基質に適用したところ、空いているメゾ位の隣りの β 位だけでホー素化反応が進行することがわかった(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8264 (2005))。この反応を徹底的に行くとホー素が 4 個導入された生成物が 73% という高収率で得られた(図 13)。

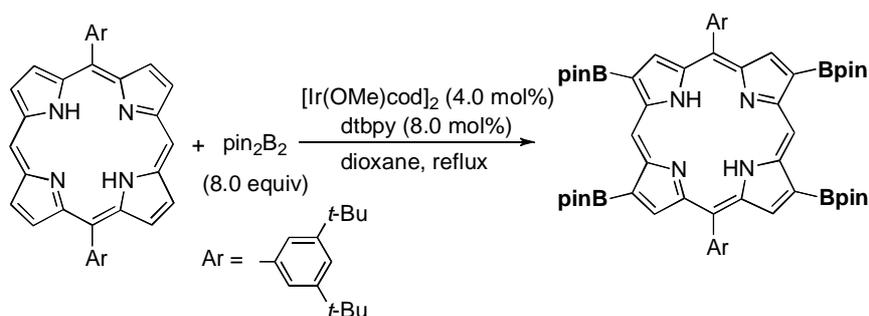


図 13 tetrakis(pinacol)borylated porphyrin の合成

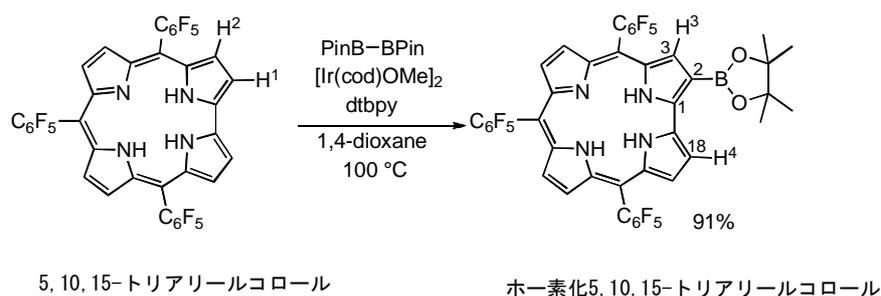


図 14 トリアリールコロールの 2 位選択的ホー素化反応

この反応を 5,10,15-トリアリールコロールに適用したところ、やはり非常に高い収率と位置選択性で反応が進行することを発見した(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6763 (2005)、**図 14**)。この 2-ホー素化-5,10,15-トリアリールコロールは、有用な合成前駆体であり、様々なコロール誘導体の合成に展開できた。

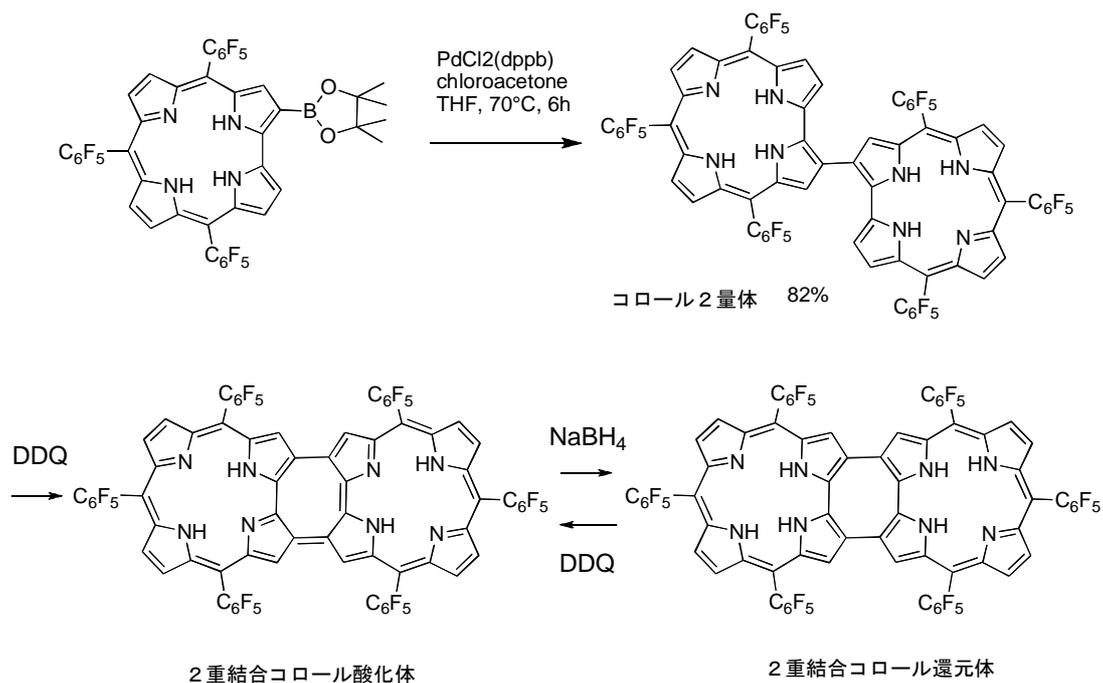


図 15 2重結合コロール2量体の合成との酸化体-還元体の相互変換

2-ホウ素化-5,10,15-トリアリールコロールをパラジウム触媒で2量化し、これを DDQ で酸化すると二重結合コロール2量体の酸化体が生成する。それを NaBH_4 で還元すると二重結合コロール2量体の還元体が得られた(**図 15**)。この還元体の ^1H NMRはシャープで、閉殻構造の電子系であることがわかるが、吸収スペクトルは Q-band が異常に増強されることがわかった。一方、対応する酸化体の ^1H

NMR スペクトルは非常にブロードでまったくシグナルが観測できず、異常であることがわかった。吸収スペクトルも遠赤外領域に亘ってブロードであった。この還元体と酸化体は、 NaBH_4 による還元反応と DDQ による酸化反応で可逆的に相互変換可能であり、酸化体では、コロール内部の水素が2個の構造をとっていることが考えられた。これはコロールの化学では、非常に珍しいことである。そこで、これらのコロール2量体の金属錯体合成を調べたところ、還元体はコバルトイオンを取り込んで、ビスコバルト(III)錯体を生成するのに対し、酸化体は亜鉛(II)イオンを取り込んでビス亜鉛錯体を生成することがわかった。これらの金属錯体の構造は、それぞれ単結晶 X 線解析により決定した。ビスコバルト(III)錯体は還元体と類似のコロール特有の吸収スペクトルを示すのに対し、一方、ビス亜鉛(II)錯体は酸化体と同様に、遠赤外領域に跨がるブロードな吸収を示すことがわかった。酸化体は、室温空気下で ESR シグナルを示し、温度を上げるとその強度が増強され、磁化率もまた上昇することがわかった。これらの温度変化は、Bleaney-Bowers の式でフィッティングでき、基底状態が一重項ビラジカルで、温度上昇に伴い熱励起で三重項ビラジカルに分布するというスキームで理解できることがわかった ((*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12380 (2006))。これは、ポルフィリノイドで、安定なビラジカルが達成された初めてのケースである。今夏ローマで開催された第4回ポルフィリンとフタロシアニンに関する国際会議(ICPP4)の招待講演で、この結果を発表したところ、非常に大きな反響を呼んだ。

f) 空間的に孤立したポルフィリンテープの合成

π 電子系が異常な広がりを見せるポルフィリンテープは、その特異な電子状態から、興味深い化合物である。現在、合成に成功しているポルフィリンテープ12量体では、その HOMO-LUMO Gap が 1500 cm^{-1} にも小さくなっており、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も示唆されている(*Science*, **293**, 79 (2001))。このため、*Angew. Chem. Int. Ed.* のハイライトとして取り上げられた(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5370 (2005))。しかし、ポルフィリン鎖の伸張と共に、溶解性と化学安定性の著しい低下が見られ、特に8量体や12量体では、単離・精製には十分な安定性を持っているものの、暗所低温下に保存しても、数ヶ月で退色して変質してしまう欠点があった。この化学的不安定性の原因としては、HOMO-level の低下のため、酸化されやすくなっていることが考えられた。そこで、ポルフィリンテープの両面を立体保護することでポルフィリンテープの化学安定性と溶解性の両方の向上を図ることとした(*Eur. J. Org. Chem.*, 3193 (2006)); *Chem. Lett.*, **35**, 946 (2006))。図 16 に示すように、バルキーな置換基で両面を保護したポルフィリンテープ (**Bn**) を合成したが、立体障害が大きすぎるために、アレーが長くなるにつれてメゾメゾ結合反応の収率が著しく低下し、4量体までしか合成できなかった。ただ、メゾメゾ結合ポルフィリンをポルフィリンテープに変換する際、末端にフリーなメゾ位があっても縮環反応が問題なく進行することを発見した。

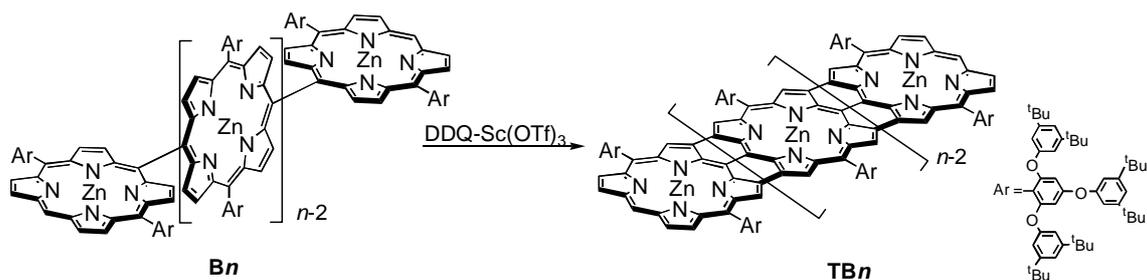


図 16 両面を立体保護したポルフィリンテープの合成(1)

次に、立体障害を和らげる目的で、大きな立体障害を持つポルフィリンと立体障害を持たないポルフィリンを鈴木-宮浦カップリングで結合し、このハイブリッドな2量体を基本ユニットとしてメゾ-メゾ結合亜鉛ポルフィリンアレーの伸張を行った。2量体の銀塩酸化によるカップリングでは、立体障害のないポルフィリン同士のみで、高位置選択的にカップリングが進行した。この際、得られるポルフィリン4量体は、立体障害の大きいポルフィリンを両末端に持つにも拘わらず、銀塩酸化の伸張反応を効率よく行うことができることがわかった(図 17)。現在ポルフィリン12量体までの単離に成功しており、十分な長さを持つポルフィリンテープの合成に有効である可能性が示唆されている。今のところ、ポルフィリンテープの溶解性や化学安定性にも問題はなく、メゾ-メゾ結合反応性の面でも格段の低下は見られていない。今後の展開が期待できる。

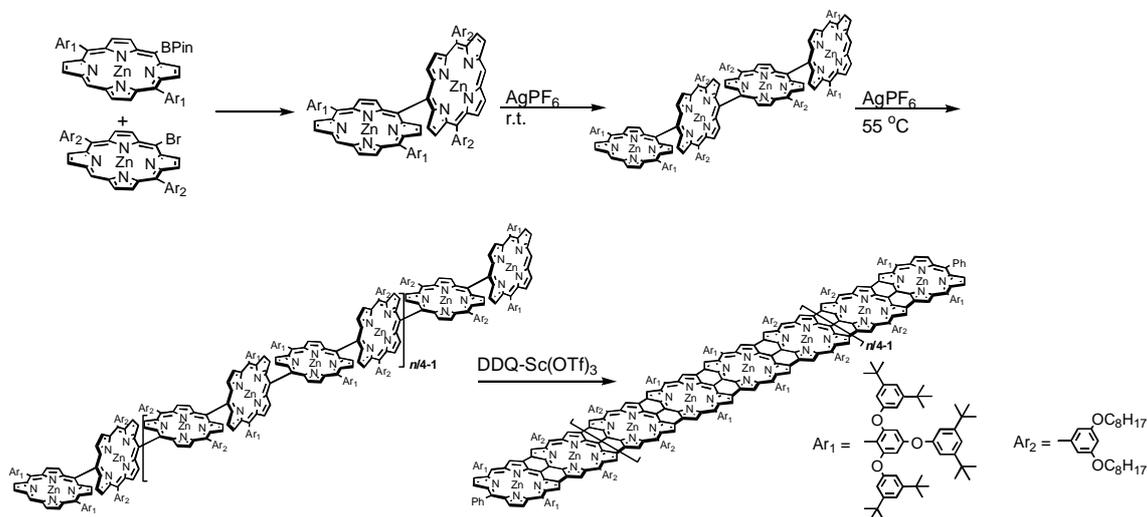


図 17 両面を立体保護したポルフィリンテープの合成(2)

g) キラル自己識別会合によるポルフィリン超分子構造の構築

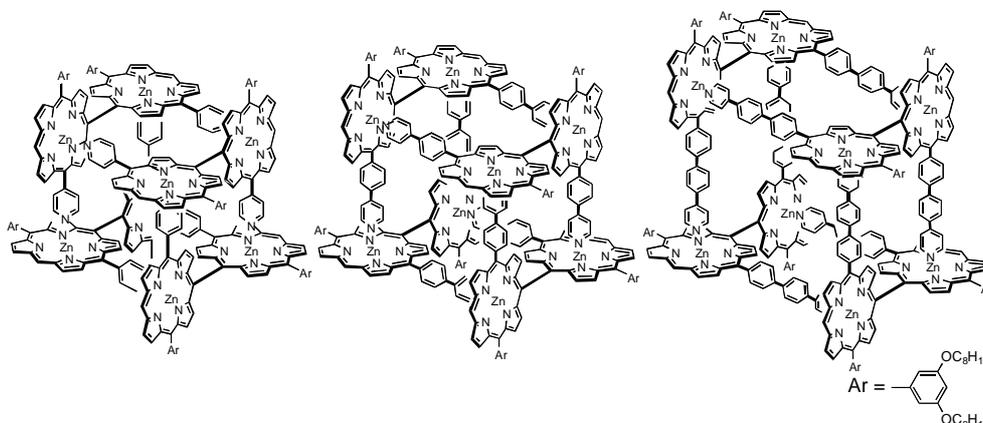


図 18 ポルフィリンボックスの構築

天然の光合成反応中心では、光合成色素であるクロロフィルやバクテリオクロロフィルが配位結合により規則正しい構造に配列して、光エネルギー捕集のアンテナとして機能している。これらを目指して、メゾメゾ結合亜鉛ポルフィリン2量体の短軸方向に 4-pyridyl 基を持つ化合物を合成したところ、クロホルムなどの無極性溶媒中で自己集合して、3次元に広がったポルフィリンボックスを形成することを明らかにした。ピリジンアームの長さの異なるメゾメゾ結合亜鉛ポルフィリン2量体も同様に自己集合して、超分子ポルフィリンボックスを形成する(図 18)。モノマーは、メゾメゾ結合周りの回転障壁が大きいため不斉分子であり、溶液中には *R* 体と *S* 体が同量存在する。これらの *R* 体や *S* 体がランダムに会合すると、構造の特定できないポリマーが生成することになる。実際は、ディスクリートなポルフィリンボックスが定量的に生成しており、これは *R* 体や *S* 体がそれぞれを他の異性体から厳密に識別して、*R* 体だけが4量化して *R*-ポルフィリンボックスを形成し、*S* 体だけが4量化して *S*-ポルフィリンボックスを形成していることを意味する。つまり、完璧なキラル自己識別会合を行っていることがわかった(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16187 (2005))。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わかった。その励起エネルギーホッピングの速度はピリジン基のアームの長さに依存することもわかった(*J. Phys. Chem. B*, **107**, 9977 (2003))。また、より大型のポルフィリンボックス12量体での高速励起エネルギー移動についても明らかにした(*J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **178**, 130 (2006))。

以上の結果をふまえて、現在さらなる超巨大環状化合物の合成を検討した。側鎖にシノメロンイミド(cinchomeronimide, 3,4-pyridinedicarboximide)を持つメゾメゾ結合ポルフィリン亜鉛2量体(図 19)は、分子の対称性が低く、ピリジンの窒素の位置により out-out, in-out, in-in の異性体があり、しかもそれぞれが光学活性でラセミ体であるため、合計6個の異なる化合物の混合物である。

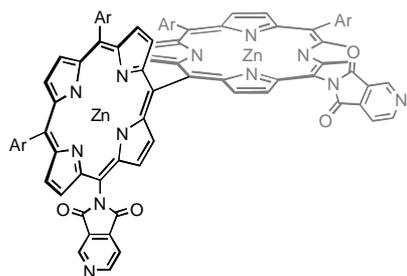


図 19 シンコメロンイミド置換メゾーメゾ結合ポルフィリン2量体

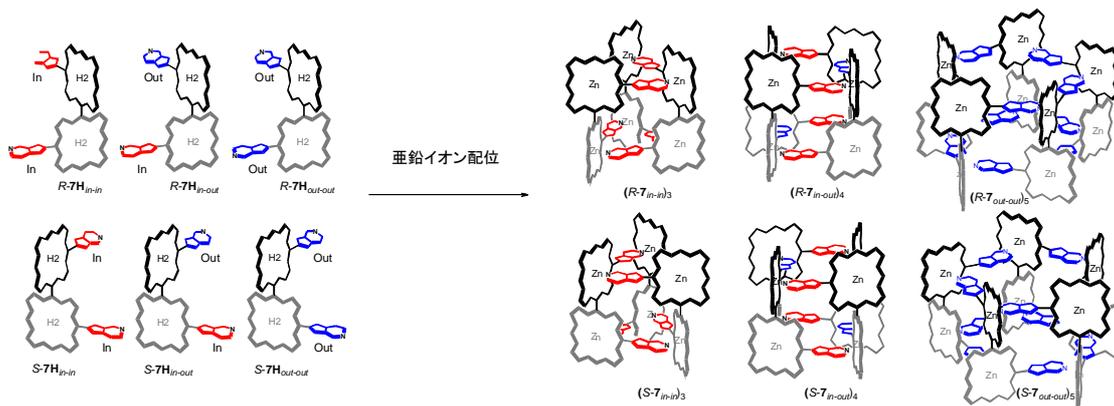


図 20 シンコメロンイミド置換メゾーメゾ結合ポルフィリン2量体のキラル自己識別会合

驚くべきことに、この混合物から、クロロホルムや四塩化炭素のような無極性溶媒中では、それぞれがそれぞれを自己識別して自己会合することがわかった。out-out 体からは環状5量体(ポルフィリン10量体)、in-out 体からは環状4量体(ポルフィリン8量体)、in-in 体からは環状3量体(ポルフィリン6量体)が、それぞれのエナンチオマーだけが集まって会合し、会合定数が大きいためにあたかも共有結合で繋がった化合物のように GPC クロマトグラフィーで単離できる(図 20)。ポルフィリン6量体やポルフィリン10量体の構造(図 21)は、結晶構造解析により決定した。また、得られた会合体は、光学活性な HPLC カラム上でそれぞれ光学分割することがわかった(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7670 (2006))。稀なキラル自己識別会合(Chiral self-sorting aggregation)といえる。

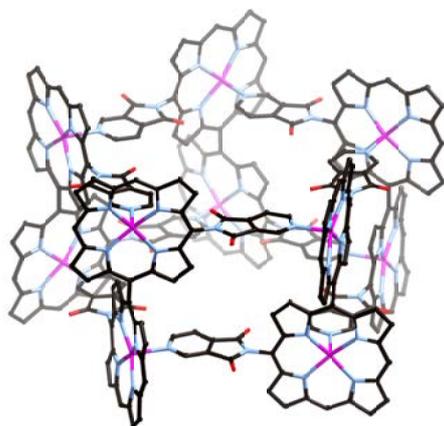


図 21 シンコメロンイミド置換メゾーメゾ結合ポルフィリン2量体の out-out 体のキラル自己識別会合により生成したポルフィリン10量体の結晶構造

h) ポルフィリンアレーの伝導度の測定

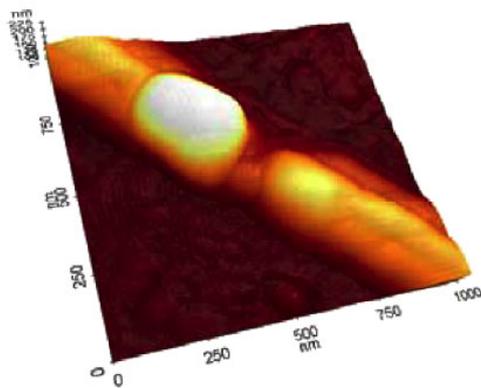


図 22 ナノギャップ電極の AFM 像

ポルフィリンアレーの電気伝導度を測定する目的で、ナノギャップ電極の間にメゾメゾ結合ポルフィリン48量体 (Z48) とポルフィリンテープ8量体 (T8) を挟んで測定を行った。ナノギャップ電極として、金-チタン (Au/Ti) を用いた。Z48 の測定には、リソグラフィで加工したものを使い、T8 の測定にはブレイクジャンクション法で調整したナノギャップ電極を用いた。Z48 は典型的な半導体的挙動を示し、電流を流す方向によりヒステリシスも観測された。ヒステリシスは、200 K まで温度を下げると無くなり、ヒステリシスの原因として熱によりポルフィリンアレーの構造変化が示唆された。抵抗値は、だいたい 120–670 M Ω と見積もられた。一方、T8 は、電流を流す方向に関係なく、対称な電気応答を示し、抵抗値はだいたい 50 M Ω と見積もられた (*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11062 (2003))。

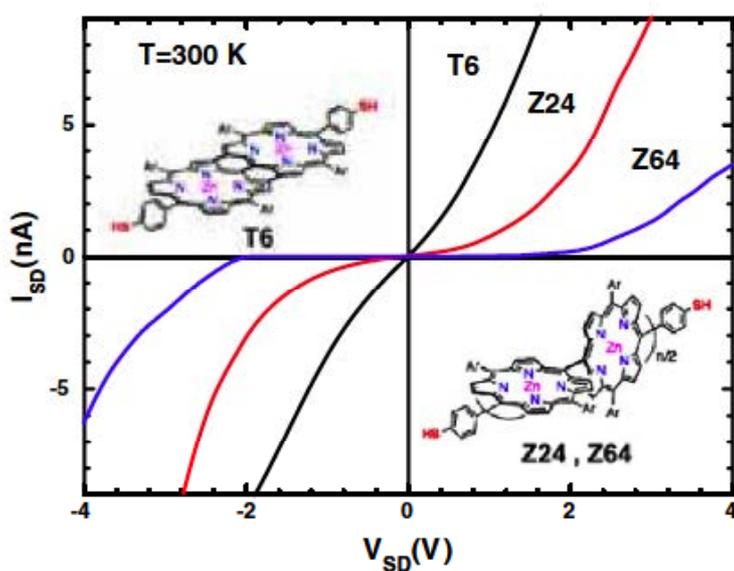


図 23 ポルフィリンアレーの I/V プロット

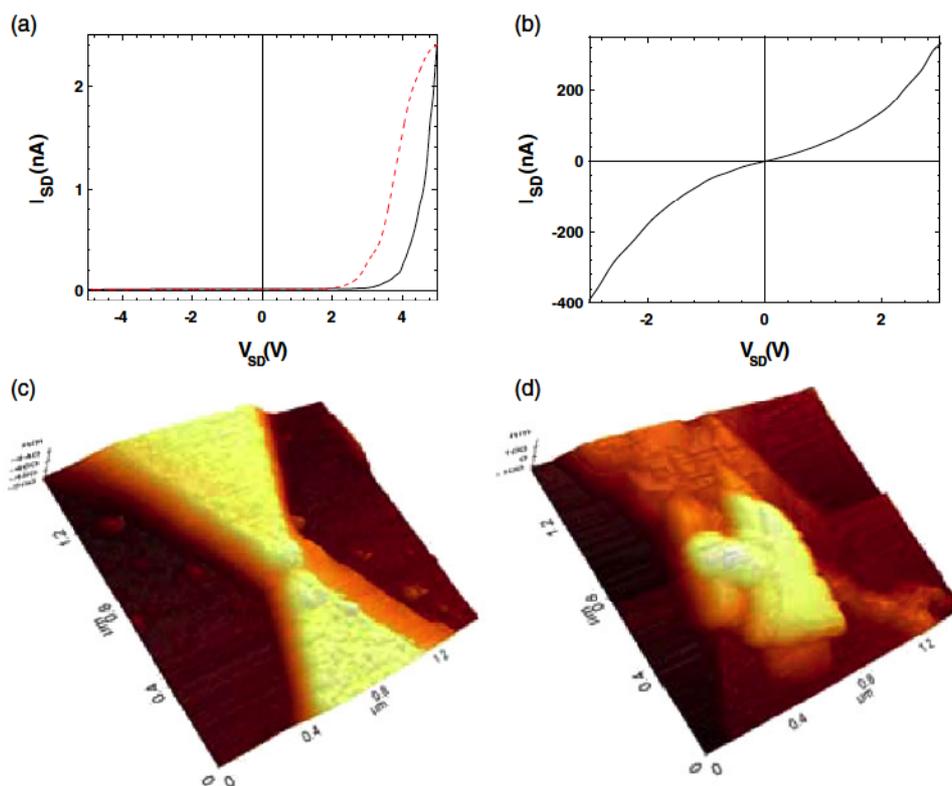


図 24 Z24 の I/V プロット。(a)加熱前、(b)アニーリング後、(c)加熱前のナノギャップ電極の AFM 像、(d) アニーリング後のナノギャップ電極の AFM 像

メゾメゾ結合亜鉛ポルフィリンワイヤーにチオール基を導入する技術を確立した(*Chem. Eur. J.*, **11**, 3389 (2005))。これにより金電極に分子を接合することが可能になった。金のナノギャップ電極にチオール修飾ポルフィリンアレー (**Z24**、**Z64**、**T6**) を挿入し、I-V プロットを観測した(*Chem. Phys. Lett.*, **412**, 303 (2005); *Material Sci. Eng.*, **C 26**, 1023 (2006))。**Z24** と **Z64** の測定には、電子ビームリソグラフィで微細加工した電極を用い、**T6** の測定にはブレイクジャンクション法で作成した電極を使った(図 23)。

やはり、**Z24** や **Z64** は半導体的挙動を示し、**T6** は金属的挙動を示した。メゾメゾ結合ポルフィリンアレーの伝導度の長さ依存性は指数関数よりも穏やかな減少を示した。温度依存性の詳しい検討から、伝導の活性化エネルギーは長さやコンホメーションに依らず、だいたい 0.35 eV と見積もられた。

Z24 の場合、加熱-冷却のサイクルを繰り返すと電気伝導度が上昇することが観測された(図 24)。これは、アニーリングサイクルでポルフィリンアレーが徐々に、電極間に凝集するためであることが、AFM 測定で示された。単にアニーリングを繰り返すだけで、伝導性の高い接合が構築でき、興味深い。

i) その他のポルフィリンアレーの合成

メゾーメゾ結合ポルフィリンアレーの一方の端に、エネルギーアクセプターを結合したモデル化合物で、高速の一重項励起エネルギー移動が進行することを示した(*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9668 (2003)、**図 25**)。強い相互作用を持った色素系からの励起エネルギー移動という機構で相対的な励起エネルギー移動速度の実験値を再現できることを示した。

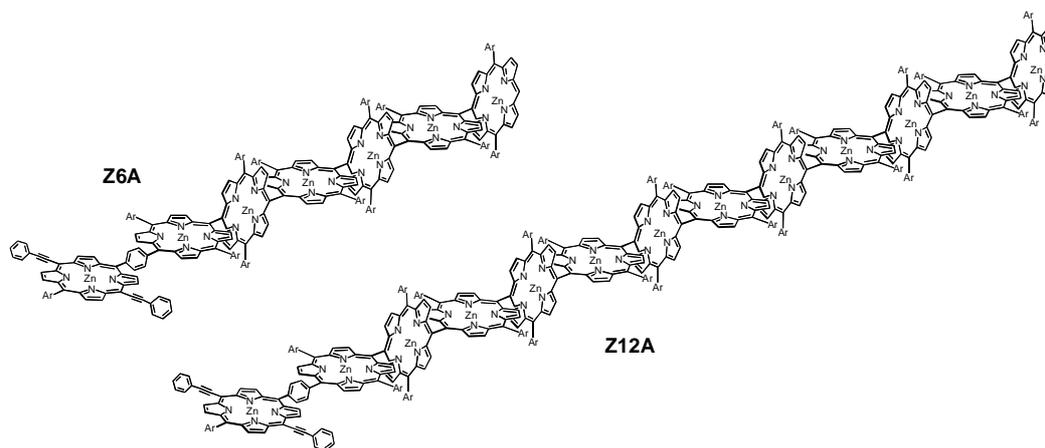


図 25 メゾーメゾ結合ポルフィリン多量体からの励起エネルギー移動

また、ニッケルポルフィリンを酸化的にカップリングすることで、メゾーベータ縮環ポルフィリンテープの合成に成功した(*Chem. Commun.*, **127**, 1096 (2003)、**図 26**)。吸収スペクトルで、Q-band の強度がアレーの伸張と共に、増強されることがわかった。

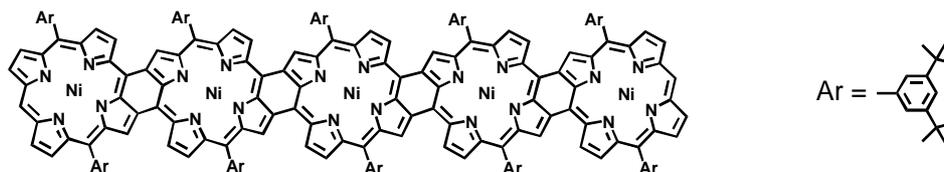


図 26 メゾーメゾ結合ポルフィリン多量体からの励起エネルギー移動

アズレンは電子分極の大きい興味深いユニットであるが、これまで、ポルフィリン-アズレン結合分子の報告はなかった。そこで、まず単結合でポルフィリンとアズレンが直接結合した分子を合成した(*Org. Lett.*, **7**, 1055 (2005))。その後、アズレン縮環ポルフィリンの合成を行い、構造を単結晶構造解析で決定した(**図 27**)。AZ4F-P は、その吸収スペクトルがポルフィリンモノマーとしては異例の 1200 nm まで達する長波長シフトを示すことがわかった。また、1200 nm でモニターした2光子吸収断面積も大きく、AZF-P で 340 GM、AZ2F-P で 2050 GM、AZ4F-P で 7170 GM であることが分かった(*Angew. Chem.*

Int. Ed., **45**, 3944 (2006)).

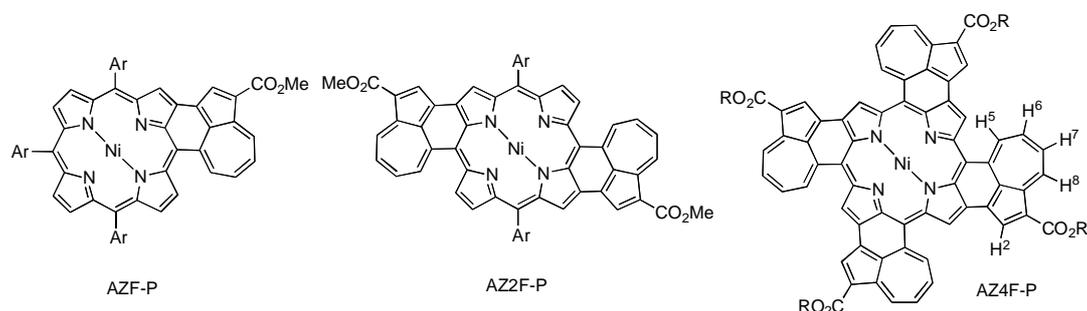


図 27 アズレン縮環ポルフィリン

(2)研究成果の今後期待される効果

この5年間のメゾメゾ結合ポルフィリン関連化合物の化学の進展は、目覚ましいものがある。多くの共役の広がったポルフィリン系分子が合成され、これまでの常識が覆るような興味深い分子が次々と開拓されてきた。特に、安定な化合物での芳香族-反芳香族のスイッチングは、センサーなど様々な応用が考えられる。また、安定なピラジカルポルフィリノイドは、大きな非線形光学材料や高い移動度をもつ FET などへの応用が期待される。ある種の共役ポルフィリンアレーは、非常に大きな2光子吸収断面積を有し、実際にこれらの基づいたレーザー光により3次元書き込みや加工が実現されつつあり、高密度記録材料への展開が期待される。ポルフィリンテープは特異な優れた物性を持ちながら、化学不安定性と低い溶解性のため、特に長いテープの応用展開が難しかったが、上に述べたように適度な立体障害を持ったポルフィリンから合成されたポルフィリンテープでは、こうした問題点が克服されつつあり、いよいよ金属に匹敵する電気伝導度をもつ初めての中性有機化合物の合成も視野に入ってきた。

3-1-2. 環拡張ポルフィリン。

(1)研究実施内容及び成果

環拡張ポルフィリンは概念的に新しい大環状共役分子であり、我々が独自に開発した方法により、ポルフィリンと共に、ペンタフィリン、ヘキサフィリン、ヘプタフィリン、オクタフィリン、ノナフィリン、デカフィリンなどが合成単離されていた(*J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7190 (2001))。それぞれが固有の電気化学・光化学・配位化学を持つことが考えられるが、我々が発見するまで、そうした化合物が存在するのかわか、また安定かどうか、どんな反応性を持つのか、全く未知であった。ポルフィリンは平面正方形の構造で、 18π の安定な芳香属性分子であり、酸化するとそのカチオンラジカルになり、また還元するとそのアニオンラジカルが生成する。一方、環拡張ポルフィリンでは、2電子酸化還元に伴い、窒素上で2

個のプロトンを受容したり解放することにより、中性で安定な化学種を生成できる特徴がある。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では、しばしば構造が大きく異なる。ポルフィリンは多くの金属イオンと安定な1:1錯体を形成する。一方、環拡張ポルフィリン金属錯体の反応性や物性もきわめてユニークで興味深い。また、環拡張ポルフィリンの π 電子系は、アヌレン化学の観点からも非常に興味深く、後述するように、通常は非常に難しい芳香族-反芳香族スイッチが、容易に実現できる電子系が見つかっている。以下、詳しく述べる。

a) 環拡張ポルフィリンの合成法の開発

メゾアリアル置換ジピロメタンを用いたヘキサフィリンの改良合成法の検討を行い、ペンタフルオロフェニル基以外のアリアル基を持つヘキサフィリンの合成ルートを確立した(*Org. Lett.*, **5**, 3943 (2003))。この合成法により、電子吸引性アリアル基以外にも電子供与性や立体障害の大きな置換基有する様々なアリアル基をヘキサフィリンのメゾ位に導入することができるようになった。特に、ヘキサフェニルヘキサフィリンは、Dolphin らが全く異なるルートでの合成を報告している(*Chem. Commun.*, 1689 (1997))が、非常に不安定であるためとして完全な同定が行われていない。我々の合成法では 20%程度の収率で再現性よく合成できることがわかった。Dolphin らの報告のように、溶液中で不安定であるが、異なる物性値を示すこともわかった。この化合物の不安定性は対応するペンタフルオロフェニル置換体とは対照的であり、この不安定化の原因解明は環拡張ポルフィリンの理解に繋がる重要な課題である。

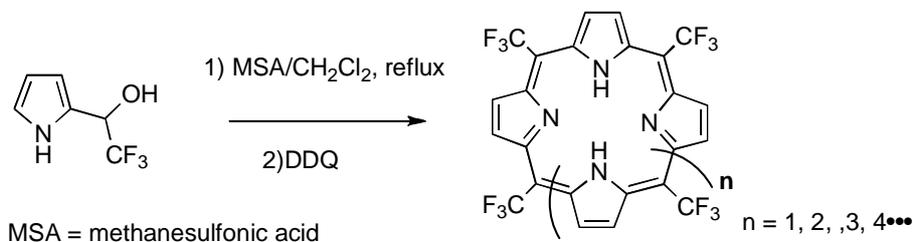


図 28 メゾートリフルオロメチル置換環拡張ポルフィリンの合成

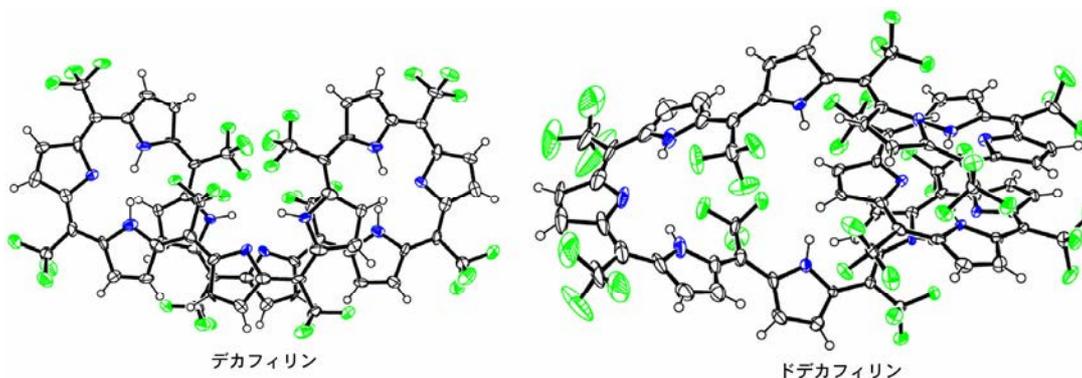


図 29 メゾートリフルオロメチル置換デカフィリン(左)とドデカフィリン(右)の結晶構造

2-(2,2,2-trifluoro-1-hydroxyethyl)pyrrole とメタンスルホン酸(MSA)の反応では、低収率ながら大型の環拡張ポルフィリン分子が生成することがわかった(*Chem. Eur. J.*, **12**, 4909 (2006)、**図 28**)。またこれらの環拡張ポルフィリンはメゾ位にアルキル置換基を導入した最初の例であり、メゾアリーール置換の環拡張ポルフィリンの化学との比較の上でも十分に興味深い。

ペンタフィリン、ヘキサフィリン、デカフィリン($n=7$ 、**図 29** 左)やドデカフィリン($n=9$ 、**図 29** 右)の結晶構造解析に成功しており、デカフィリンは歪んだ半月型構造を取っており、ドデカフィリンは分子内で螺旋を巻く驚くべき構造取っていることを明らかにした。

環拡張ポルフィリン類はリングサイズが大きくなると、立体効果のために平面構造から大きくずれて螺旋状になったり、8の字型になったりする傾向が強まり、平面構造をもった芳香族性の環拡張ポルフィリンの実現は困難であった。この問題を打開する目的で、1,4-フェニレン架橋デカフィリンとオクタフィリンの合成を行った。1,4-フェニレン架橋したデカフィリンの 44π 酸化体と 46π 還元体の結晶構造を決定した(**図 30**)。両者ともに結晶構造では折れ曲がり、非平面構造を取っているが、溶液状態では ^1H NMR スペクトルから、後者でのみ、明確な芳香属性に由来する環電流を示すことがわかった。また、同様の反応で、対応する1,4-フェニレン架橋したオクタフィリンの合成も行った。この場合、2種類の化合物が得られたが、共に対称な構造でメゾ位が2カ所酸化されずに sp^3 炭素のままになっていることが X 線解析によりわかった。このため、この2種類の化合物は sp^3 炭素まわりでペンタフルオロフェニル基の位置の異なる *syn* 体と *anti* 体と帰属できた。更に驚くべきことに、中央の1,4-フェニレン部位がキノジメタン構造をとっていることがわかり、環全体の大きな歪みの結果、中央の架橋部の構造を変化させるとい興味深い事実を明らかにした(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7244 (2005))。

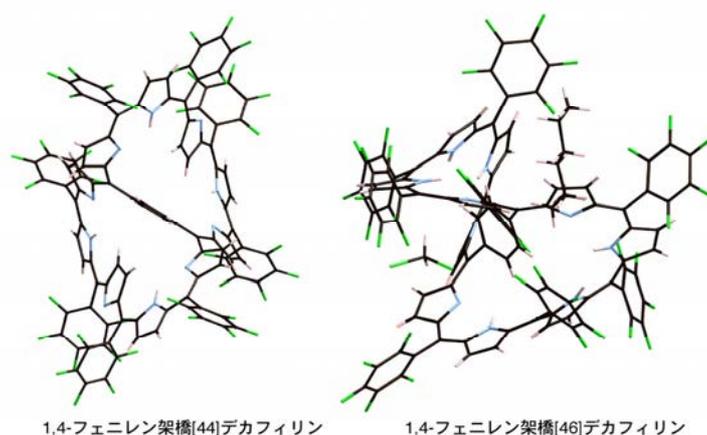


図 30 1,4-フェニレン架橋[44]デカフィリンと1,4-フェニレン架橋[46]デカフィリンの結晶構造

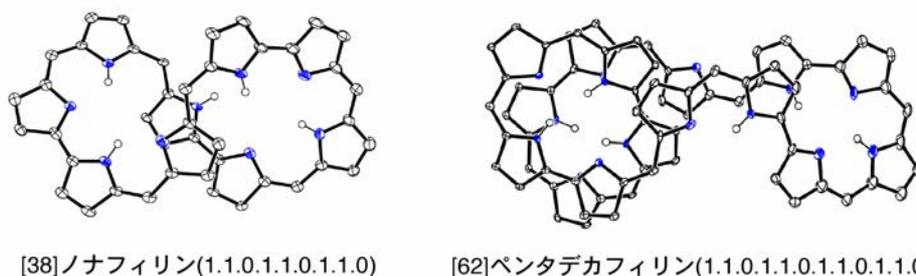


図 31 [38]ノナフィリン(1.1.0.1.1.0.1.1.0)と[62]ペンタデカフィリン(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0) の結晶構造

更に大きな環拡張ポルフィリンを得ることを目的として、ピロール環3個からなるトリピランから直接環化反応を試み、3の倍数のピロールで構成された環拡張ポルフィリンを単離した。このうち6個のピロールからなる[26]ルビリン、9個からなる[38]ノナフィリン(1.1.0.1.1.0.1.1.0)、15個からなる[62]ペンタデカフィリン(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0)の構造を単結晶 X 線解析により決定した(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2225 (2005)、図 31)。

ジプロトン化されたルビリンは、対アニオンの構造に依存した異なった構造を取り、吸収スペクトルもそれにあわせて変化する。即ち、ルビリンのフリーベース体では、Soret 帯は 537 nm に観測されるのに対し、トリフルオロ酢酸との塩では、555 nm へ長波長シフトし、強度も増強されるが、一方塩酸塩では逆に 518 nm へ短波長シフトし、強度は増強されることを見つけた。フリーベースと両方の塩の結晶構造解析を行い、図 32 に示すように、酸のアニオンの構造により、ルビリンのピロールの反転の様子がことなることを明らかにした。このため、ルビリンのアニオンセンサーとしての用途も考えられる。

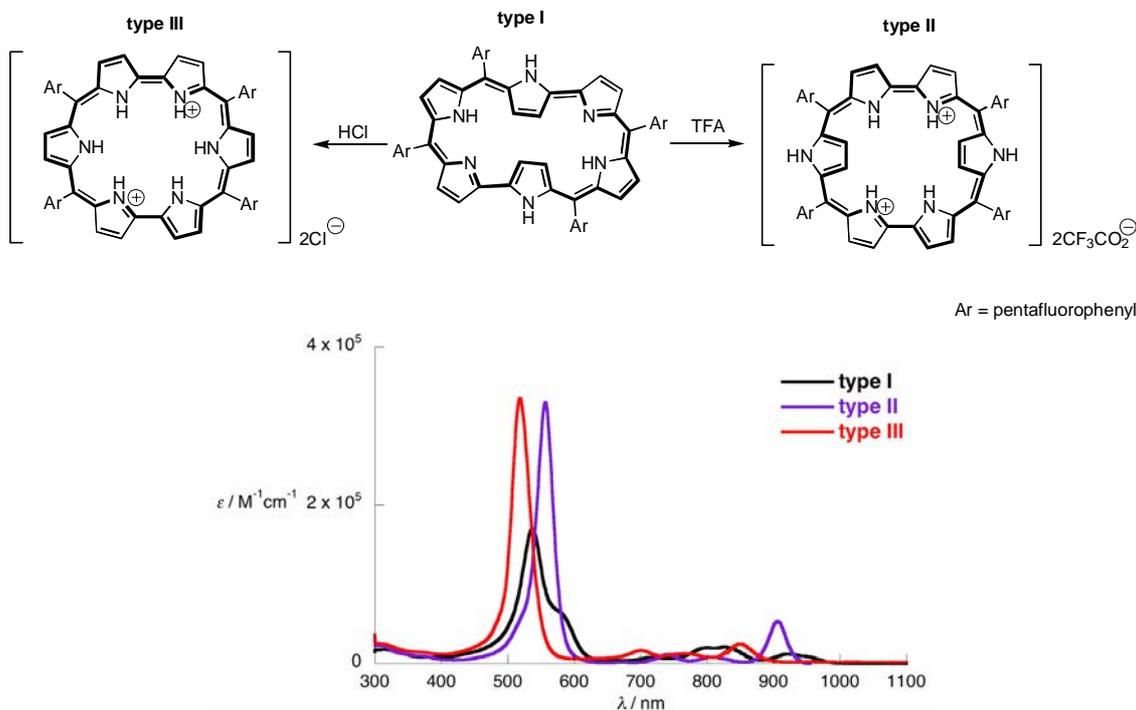


図 32 [26]ルビリンによるアニオン認識

また、ノナフィリンはフリーベースの状態では 8 の字型の非平面構造であるが、メタンスルホン酸でプロトン化すると、一転平面構造となり、 38π の電子系に由来する芳香族性を示すことを ^1H NMR 測定から明らかにした。このプロトン化ノナフィリンの結晶化を試みているが、未だに成功していない。結晶構造が決定されれば、世界最大の芳香族化合物となる。

b) 環拡張ポルフィリンの化学反応性

環拡張ポルフィリンの新しい化学反応性が次々と見つかっている。まずポルフィリンと同様の平面構造を持ち、芳香族性を示す[26]ヘキサフィリンについて反応性を調べた。

ポルフィリンでは共役に関与していない二重結合部位で、Diels-Alder 反応による付加環化反応が起こることは広く知られている。[26]ヘキサフィリンは芳香族性を有し、その骨格にはポルフィリンと同様に共役に関与していない二重結合が存在する。そこで *o*-キシリレンを形成するベンゾサルチンと共に [26]ヘキサフィリンをベンゼン中加熱還流したところ、環化付加反応が進行した。まず、反転ピロール環の二重結合で環化付加反応が起き、続いて環外周部のピロールの二重結合で反応することを見いだした。この結果から、反応が起こる場所は芳香族 π 共役系に関与していないことが考えられる。この位置選択性を利用して、ビス-*o*-キシリレン等価体であるベンゾジサルチンとの二段階の環化付加反応を行い、内部の二重結合からアントラセンを介して繋がった二階建て構造を持つヘキサフィリン二量体を合成した (*Angw. Chem. Int. Ed.*, **44**, 932 (2005)、**図 33**)。

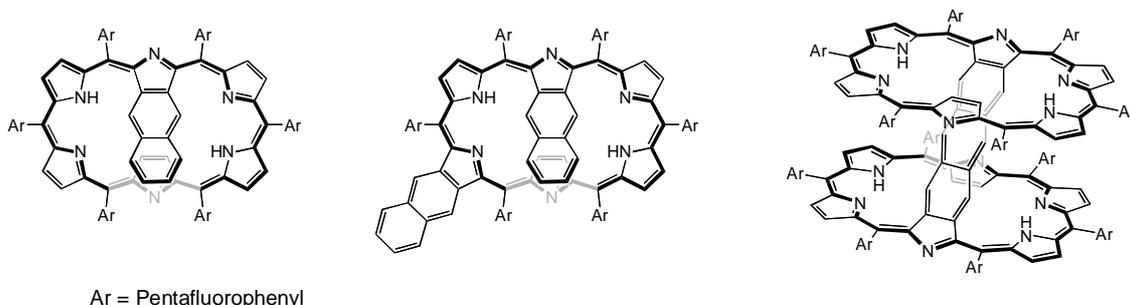


図 33 [26]ヘキサフィリンとオルトキシリレンの Diels-Alder 付加生成物

次に[26]ヘキサフィリンを加熱すると、薄膜クロマトグラフィで赤色のフラクションが現れることを見つけた。この生成物は各種スペクトルデータから、ペンタフルオロフェニル基のオルト位のフッ素が脱離し、ピロール環の窒素原子とオルト位で結合形成した縮環化合物であり、 28π の還元体になっていることがわかった。[28]ヘキサフィリンに同様の反応を行ってもこの化合物は生成しない。X 線単結晶構造解析によって縮環生成物の構造を決定したところ *anti* の位置で 2 箇所縮環し、窒素原子はすべて内側を向いた構造であることを明らかにした。*anti* の位置にペンタフルオロフェニル基を持たないヘキサ

フィリンを反応に用いると *syn* の位置で縮環し、大きく反り返ったサドル型の構造をとった(*Chem. Commun.*, 2682 (2004)、**図 34**)。

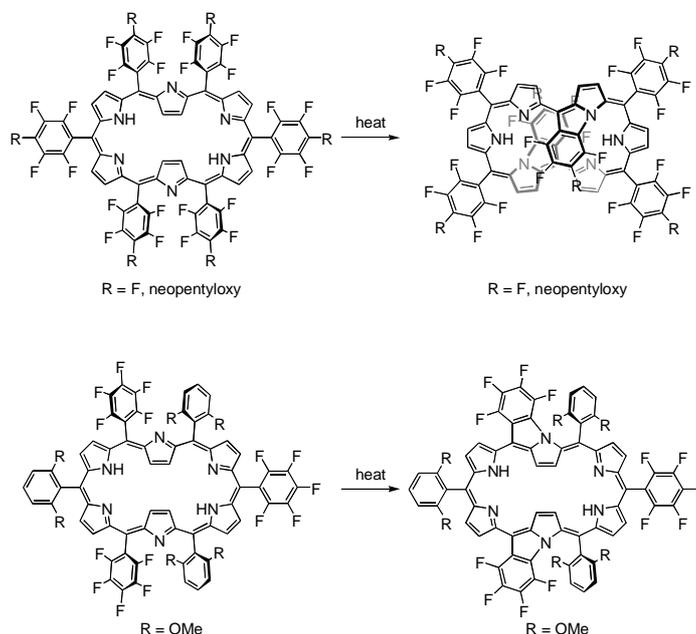


図 34 [26]ヘキサフィリンの N-fusion 反応。アンチ二重 N 縮環反応(上)とシン二重 N 縮環反応(下)

[26]ヘキサフィリンは、塩基存在下でメチル化剤を作用させると、2ヶ所のピロールの窒素上で N-メチル化反応が進行し、N,N-ジメチル[26]ヘキサフィリンが得られた。このメチル化体は[26]ヘキサフィリンと同様に還元剤を用いて容易に対応する[28]ヘキサフィリンにすることができた(**図 35**)。驚いたことに、N-メチル化ピロールは、酸化体ではメチル基を内側に向けてコーナーにあるが、還元体ではメチル基を外側に向けて、長辺中央に移動していることがわかった。還元体の安定構造は、効果的な分子内水素結合のためであると考えられる。しかも、DDQ で再酸化することで酸化体[26]ヘキサフィリンを再生する(**図 36**)。これは、ヘキサフィリンのマクロ環が、2電子酸化還元に伴いあたかもキャタピラーが回転するかのように動きうることを示しており、興味深い(*Chem. Commun.*, 3685 (2005))。

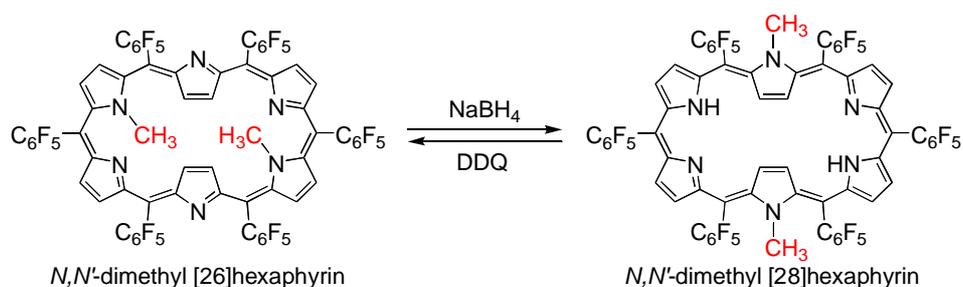


図 35 2電子酸化還元により駆動する [26]ヘキサフィリンの回転異性化反応

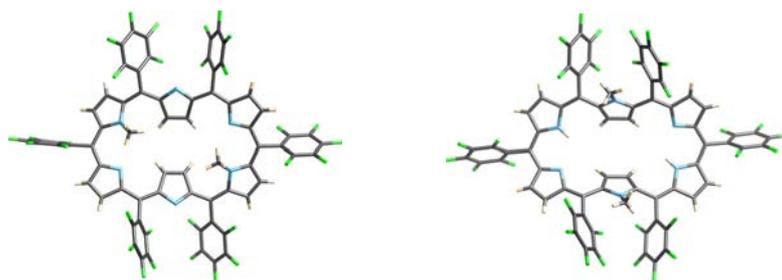


図 36 N,N-ジメチル[26]ヘキサフィリンと N,N-ジメチル[28]ヘキサフィリンの結晶構造。N-メチル化されたピロール環は前者ではコーナーにあり、後者では長辺中央にある。

室温、クロロホルム中で、[26]ヘキサフィリンにトリフェニルホスフィンを加えたところ、ヘキサフィリンのピロールの β 位炭素にトリフェニルホスフィンが付加した化合物がすぐに生成した。生成物は、[28]ヘキサフィリン-トリフェニルホスフィン付加体であり、これを酸化すると対応する [26]酸化体に変換できることがわかった(図 36)。両者の結晶構造解析により、前者は歪んだ構造でリン-炭素結合はイリド構造をとっており、後者は比較的平面性の高い長方形構造を取り、C-P 結合は単結合性が高いことがわかった(*Org. Lett.*, **7**, 4381 (2005))。吸収スペクトルでは共役系が大きく変化することを反映して、母格の[26]ヘキサフィリンと比べて、大きく長波長シフトしていることがわかった。

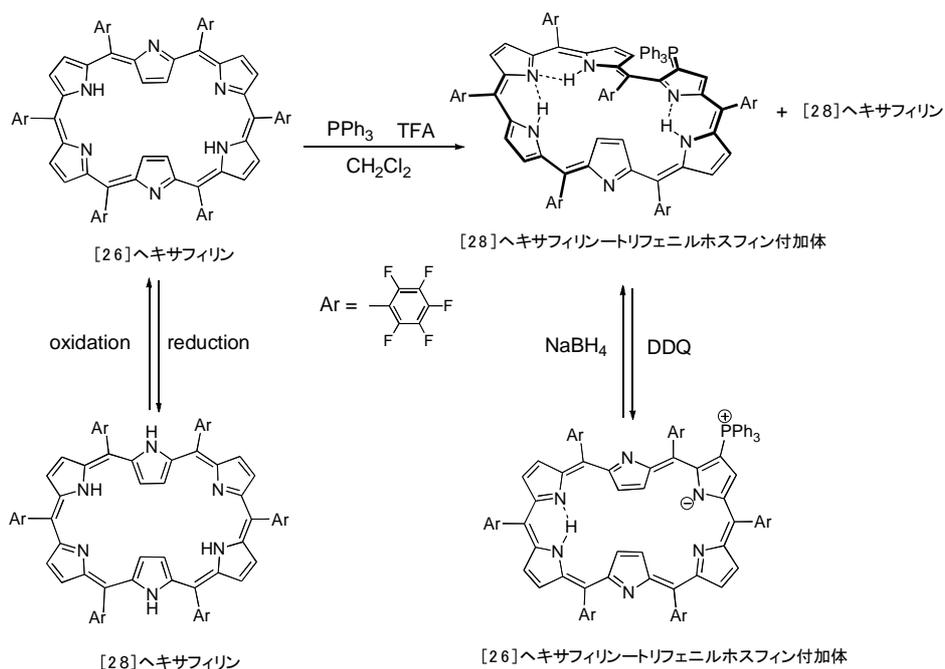


図 36 [26]ヘキサフィリンとトリフェニルホスフィンとの反応

c) 環拡張ポルフィリンの金属錯体合成

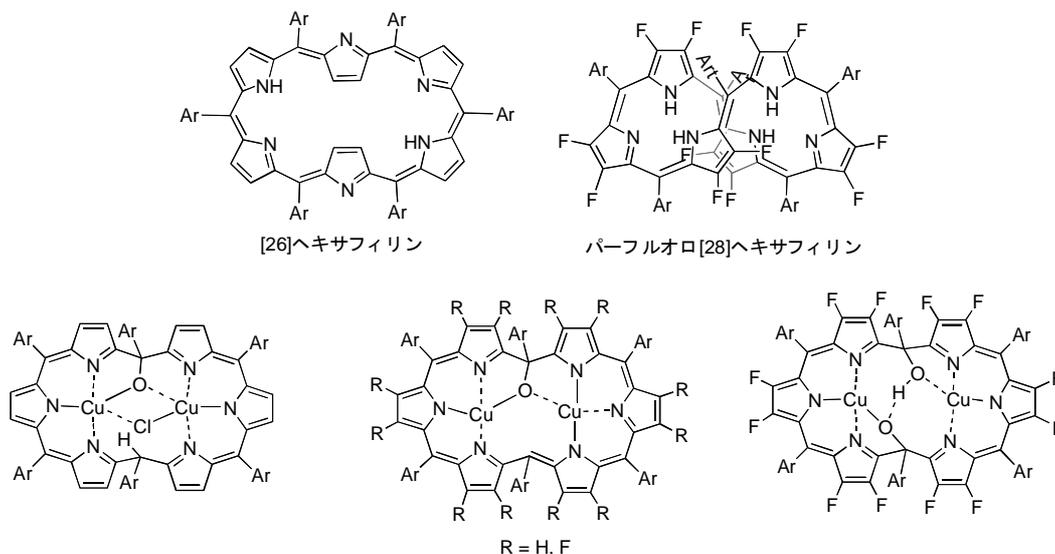


図 37 [26]ヘキサフィリンのその銅2核錯体

[26]ヘキサフィリンとパーフルオロ[28]ヘキサフィリンに銅(II)イオンを反応させると、構造の異なる3種類の銅2核のヘキサフィリン錯体が生成した。その折れ曲がった構造をX線結晶構造解析ですべて明らかにした。興味深いことに、フリーベース体では反転していたピロールが再反転して銅(II)イオンに配位し、メゾ位に付加した水分子の酸素原子が配位して square planar に近い配位形式を取っていることを明らかにした(図 37)。更に SQUID、ESR による磁化率測定から、それぞれに大きさの異なる反磁性相互作用を明らかにした(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3046 (2004))。

次に、[36]オクタフィリンに銅(II)イオンを配位させたところ、段階的に[36]オクタフィリン銅単核錯体、[36]オクタフィリン銅2核錯体が生成し、更に[36]オクタフィリン銅2核錯体から銅ポルフィリンへの定量的開裂反応が進行することを発見した(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3046 (2004)、図 38)。

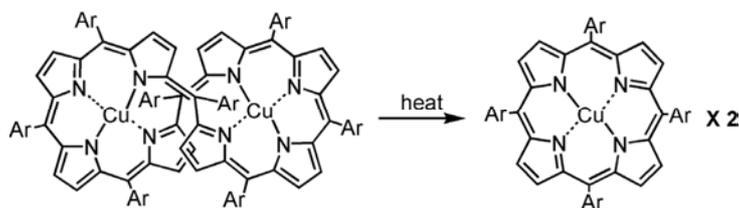


図 38 ビス銅(II)オクタフィリンの銅(I)ポルフィリンへの熱開裂反応

これは少なくとも2つ以上の C-C 結合の開裂と再生成を伴う全く前例のないトポロジカルな反応であり、一種のメタセシスと見なすこともできる。また、この開裂反応は劇的な吸収スペクトルの変化を伴うために、記録媒体等への応用も考えられる。フリーベースや銅単核錯体からは、こうした定量的開裂反

応は全く進行せず、2個の銅イオンの配位が開裂反応に必須であることもわかった。この反応は、その新規性のため、発表直後に、*Angew. Chem. Int. Ed.*誌のハイライトで取り上げられた(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5124 (2004))。反応の熱力学パラメータを吸収スペクトルの変化から見積もったところ、活性化エンタルピーが $+101 \text{ kJmol}^{-1}$ で、活性化エントロピーが $-23.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となった。また、活性化体積は、 $28 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ であり、遷移状態で秩序性が増加したコンパクトな構造となっていることが推定された。以上を総合的に考慮すると、開裂反応は下反応式のように熱による[2+2]の環化反応を経てスピロピシクロブタン中間体が生成し、その後開裂することで2分子の銅ポルフィリンになると考えた(図 39)。

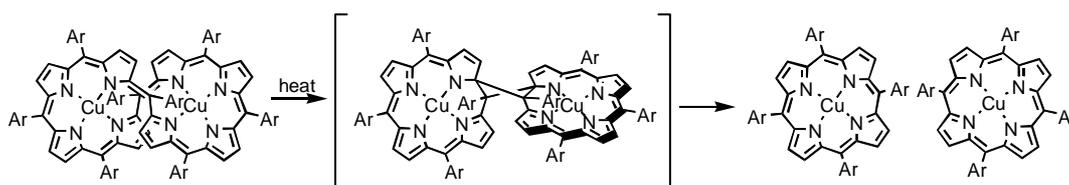


図 39 ビス銅(II)オクタフィリンの銅(I)ポルフィリンへの熱開裂反応の推定機構

一方、パーフルオロ[36]オクタフィリンに銅(II)イオンの錯化を試みたところ、ピロールの一つが加水分解され、ケトイミンになり、それぞれが銅イオンに配位した構造となっていることがわかった。しかも、この錯体を酸処理すると定量的にオクタフィリンが再生される(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3726 (2005)、図 40)。これは、構成ピロールが加水分解されたはじめての例である。

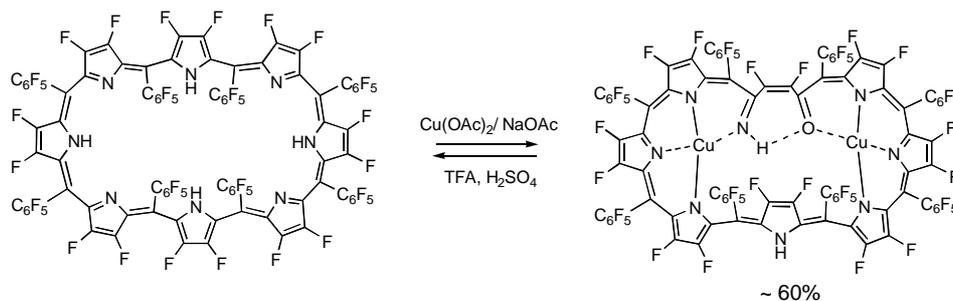


図 40 パーフルオロオクタフィリンの銅(II)配位と部分的加水分解

オクタフィリンに銀(I)塩を作用させると、まず、[36]オクタフィリンが銀塩に酸化されて[34]オクタフィリンになり、その後速やかに銀(I)イオンを取り込んで、銀2核錯体を生成することを明らかにした(図 41)。これら銀錯体は熱的に安定で、酸化状態が異なることから、加熱をしてもポルフィリンに開裂しないことを確認した。

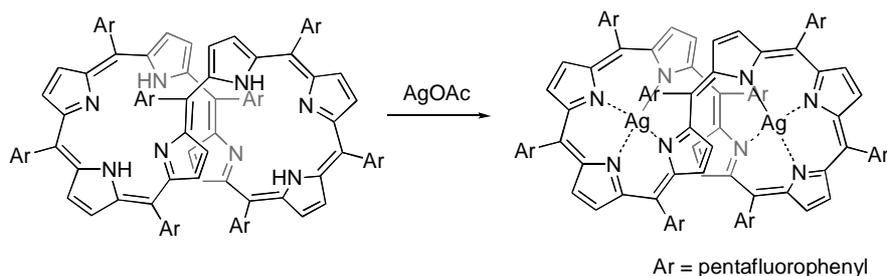


図 41 ビス銀(I)オクタフィリンの生成

ヘキサフィリンやオクタフィリンの銅錯体生成の結果からも明らかなように、環拡張ポルフィリンは有効な金属配位子であるが、同時にその配位様式が極めてユニークで予測できない状況にある。[26]ヘキサフィリンに10族の金属イオンを反応させたところ、フリーベース体では外側を向いていた窒素部位を一カ所反転させ金属に配位し、金属-炭素結合を一つ有する錯体を得られた。加えて、パラジウム2価イオンの配位では、単核錯体の他に複核錯体も生成し、結晶構造解析から下図の右側に示したような非常に奇妙な配位様式を取ることを明らかにした(*Inorg. Chem.*, **44**, 4127 (2005)、図 42)。

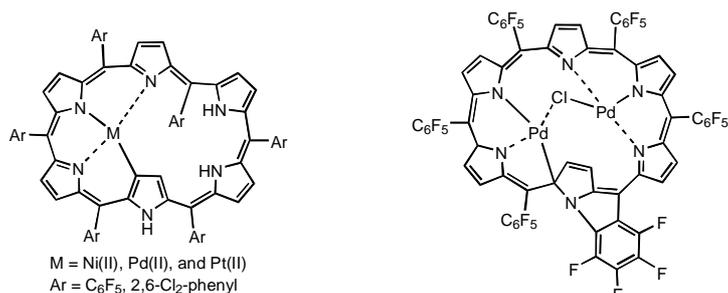


図 42 ヘキサフィリンの10属金属錯体の構造

また、金(III)イオンをヘキサフィリンに反応させたところ、単核錯体と複核錯体を得られ、X線結晶構造解析の結果、各々の金(III)イオンは金属-炭素結合を二つ有する平面構造であることがわかった(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8030 (2005)、図 43 と図 44)。これらの錯体の生成は、ヘキサフィリンと金(III)イオンの絶妙の組み合わせを示していると考えられる。金(III)イオンは、ヘキサフィリンの反転したピロールの二つのβ位水素を同時に活性化し、金-炭素結合を生成する。同時に、金(III)イオンの配位により、平面長方形が強固に保持されることがわかった。

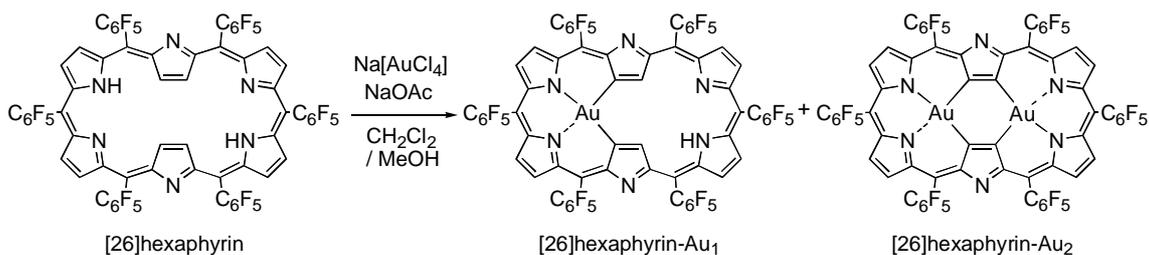


図 43 [26]ヘキサフィリンのモノ金(III)錯体とビス金(III)錯体の合成

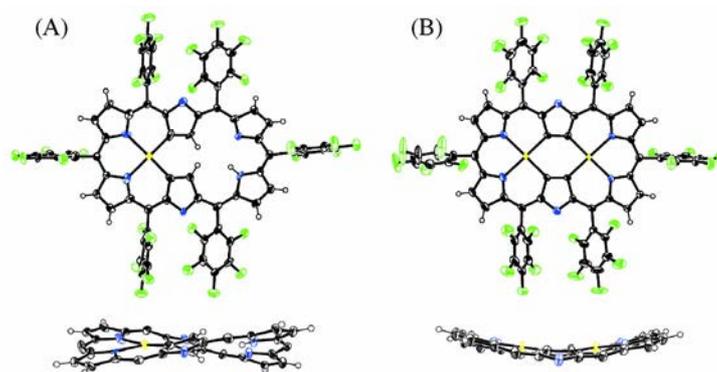


図 44 [26]ヘキサフィリンのモノ金(III)錯体とビス金(III)錯体の結晶構造

芳香族性である[26]ヘキサフィリンモノ金錯体では、反転した内部ピロール性プロトンは -2.93 ppm に、またピロールの NH プロトンは -2.08 ppm に高磁場シフトして観測される。一方、[26]ヘキサフィリンモノ金錯体を NaBH_4 で還元すると安定な還元体である[28]ヘキサフィリンモノ金錯体が得られる。この ^1H NMR スペクトルでは、反転した内部ピロール性プロトンは $+19.39$ ppm に、また、ピロールの NH プロトンは $+24.57$ ppm に著しく低磁場シフトして観測されることがわかり、2電子還元により、可逆的な芳香族-反芳香族のスイッチが可能であることが示された(図 45)。更に、モノ金錯体の空いているサイトに、他の金属を導入することも可能であり、銀塩は銀(III)イオンとして配位し、銅塩も銅(III)イオンとして配位することがわかった。

[26]ヘキサフィリンを、銅(I)塩と作用させると、2つのピロール環が同時に転位反応を起こし、N-2重混乱ヘキサフィリン銅錯体(*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 878 (2003))が生成することがわかった(*Chem. Eur. J.*, **12**, 1754 (2006)、図 46)。この二つのピロールの骨格転位反応と錯化はほぼ同時に速やかに起こり、その収率も24%と比較的良好である。銅イオンが1価から2価に酸化されており、反応には空気中の酸素が関与していることを実験的には確認できた。有機化学の常識からは考えられない不思議な転位反応である。N-2重混乱ヘキサフィリンは金属2核錯体のリガンドとして非常に有用であるが、これまで報告されている合成法は段階的で煩雑なため、本反応を用いることによってより簡便な合成法が達成できたとも言える。

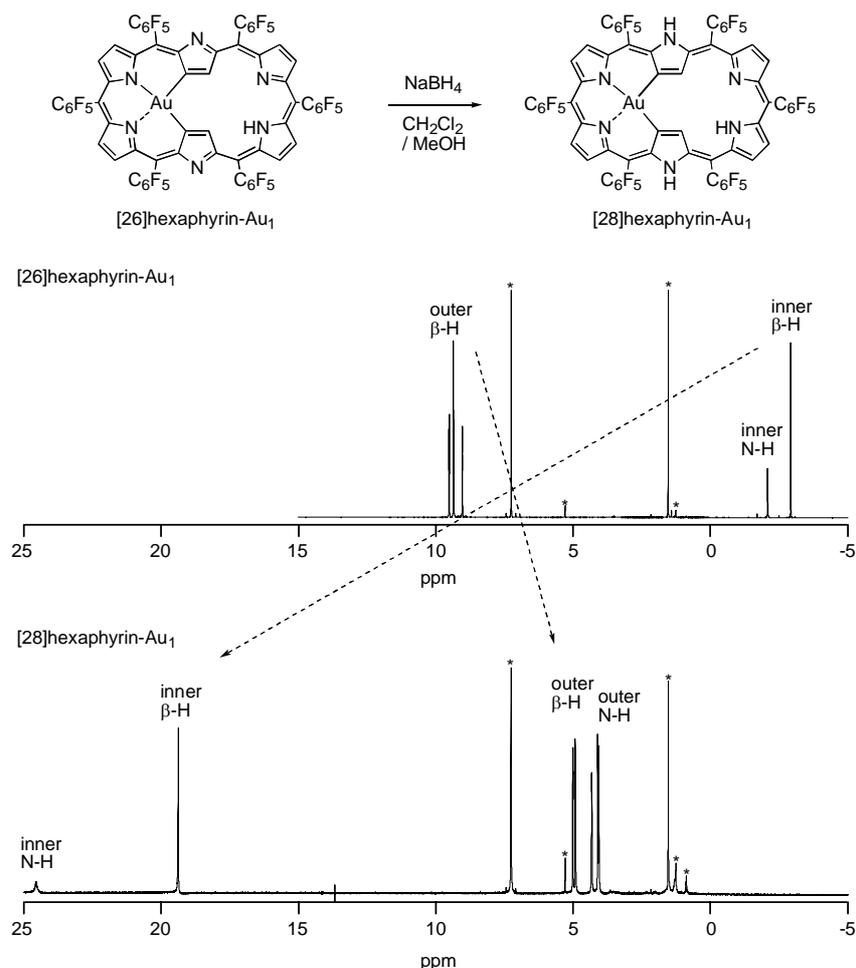


図 45 芳香族[26]ヘキサフィリンモノ金(III)錯体の還元による反芳香族[28]ヘキサフィリンモノ金(III)の生成

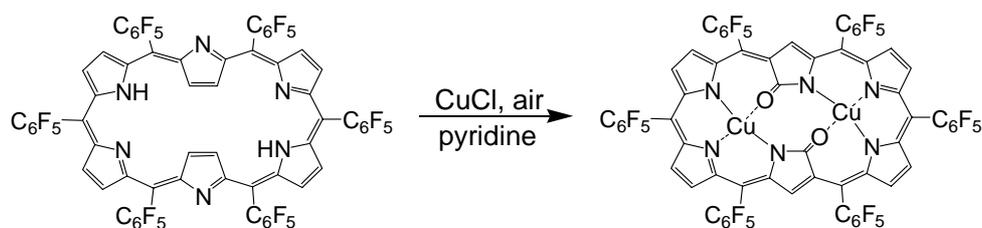
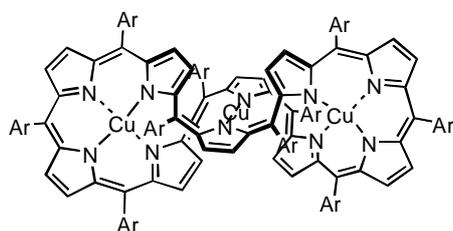
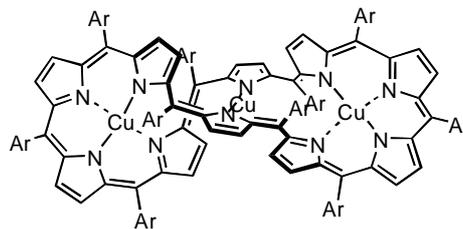
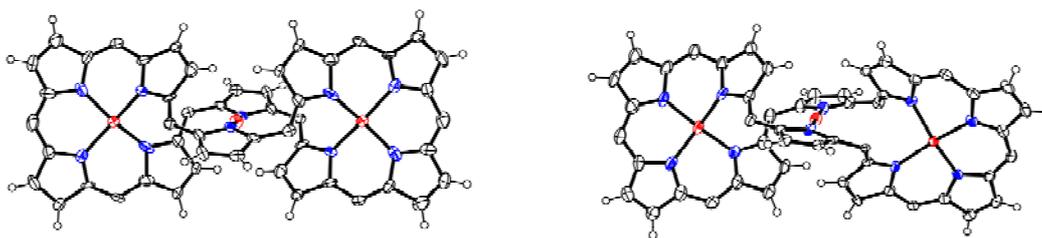


図 46 銅(I)塩の作用による[26]ヘキサフィリンの N-二重混乱ポルフィリンへの転位反応

デカフィリンに銅(II)イオンを作用させると構造の異なる2種類の銅3核錯体が高収率で得られた。環拡張ポルフィリンの金属錯体で、3個の金属イオンを取り込んだ例はこれまでに報告がない。結晶構造から、一方は、*meso* 体で一方は *dl* 体であることがわかった(図 47)。銅の価数はすべて2価であるが、両端の銅イオンはポルフィリンのようなテトラピロールに平面4配位(square planar)している一方、中央の銅イオンは直線状2配位という通常では考えられない希有な構造をとることが分かった(図 48)。また3個の銅イオン間にはスピンの相互作用が見られ、*meso* 体と *dl* 体では、全く異なることがわかった。

Deca-Cu₃-A (*meso* form)Deca-Cu₃-B (*dl* form)図 47 デカフィリン銅(II)3核錯体 (*meso* 体と *dl* 体) の構造図 48 デカフィリン銅(II)3核錯体 (*meso* 体と *dl* 体) の結晶構造

d) 環拡張ポルフィリンの光物性

フリーベースポルフィリンの励起一重項寿命はだいたい 10 ns 程度であるが、芳香族[26]ヘキサフィリンは 1036 nm にシャープな蛍光を示し、その寿命は 125 ps と短い。また[26]ヘキサフィリンの励起三重項寿命もポルフィリンの 1 ms に比較して 1.8 μ s と短くなっている(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12856 (2005))。これらの結果は励起状態のエネルギーレベルが低いために基底状態とのフランクコンドン因子が大きく、無輻射失活が加速されているためとして理解できる。ヘキサフィリンに電子供与基や電子吸引基を含む様々な置換基を導入し、その電子密度、電子状態を変化させて光物性を調べたところ、[26]ヘキサフィリンは2光子吸収断面積が非常に大きな値を示すことを見いだした。2光子吸収は非線形光学特性の一つで、3次元微細加工や3次元メモリーや photodynamic therapy などの分野での応用が期待されるため、近年非常に注目されている物性である。ポルフィリンモノマーの二光子吸収断面積は一般に 100 GM 以下であるが、芳香族[26]ヘキサフィリンの二光子吸収断面積は、単純なモノマーでも 18000 GM に達し、これまでに報告されている共役ポルフィリン多量体を凌駕することが分かった(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14128 (2006))。

また、N-二重混乱ヘキサフィリンの金属錯体も大きな2光子吸収断面積の値を示すことがわかった(*J. Phys. Chem. B*, **110**, 11683 (2006))。遠赤外領域の 1200 nm で評価したところ、フリーベースでは 2250 GM、ビス亜鉛錯体では 3450 GM であった。

e) 環拡張ポルフィリンの水中合成

テトラアリアルポルフィリン合成は通常有機溶媒中で行われ、機構上はピロールとアルデヒドの脱水反応と後続する酸化反応として進行する。これに対し、ポルフィリンや環拡張ポルフィリンの合成を水中ミセル存在下で試みた。水中ミセル存在下では、hydrophobic interaction が強まり、有機物基質同士の特徴的な相互作用が期待できると考えた。その結果、 30π の電子系を持ち、ピロールーピロール結合を含む2種類のヘプタフィリンが5%の収率で単離された(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6568 (2006)、**図 49**)。水中の反応では、高濃度で反応させているにも拘わらず、通常環拡張ポルフィリンの生成は認められず、ピロールーピロール結合を持つ全く斬新なヘプタフィリンが生成したが、これは水中のミセル内で hydrophobic interaction が強調された結果ではないかと推測された。興味深いことに、一方のヘプタフィリンのアセトン中の吸収スペクトルは、水の添加により、大きく変化し、水と特殊な相互作用をすることが示唆された。水中、ミセル存在かで、全く構造の異なる環拡張ポルフィリンが生成する事実は、今後、ポルフィリンや環拡張ポルフィリン合成の新しい可能性を示す結果である。

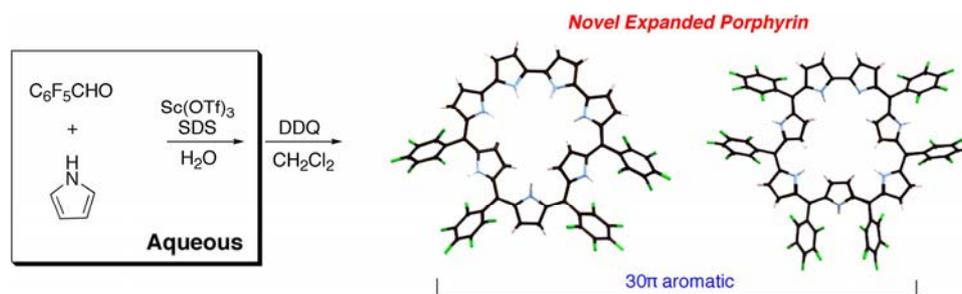


図 49 環拡張ポルフィリンの水中合成

f) 環縮小サブポルフィリンの合成

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の合成は、多くの試みに拘わらず、これまで達成されていなかった。イソインドリノン-3-酢酸をホー素テンプレート存在に、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱するか、電子オープンでマイクロ波照射を行うことにより、1.4%と低収率ながら、ベンゾサブポルフィリンの合成に成功した(**図 50**)。結晶構造解析により、お椀型の丸い 14π の電子系を持っていることが分かった(**図 51**)。ベンゾサブポルフィリンは非平面構造であるにも拘わらず、環電流から芳香族性をもつことも分かった。また、励起一重項状態は比較的長く、3.4 ns の寿命を持つことも明らかにした(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 961 (2006))。単離したベンゾ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、Soret 帯の位置をコントロールできれば、ブルーレイ用の色素としても有望である。この世界初のサブポルフィリン合成は、論文公表後すぐに *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌でハイライトとして取り上げられた(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2834 (2006))。

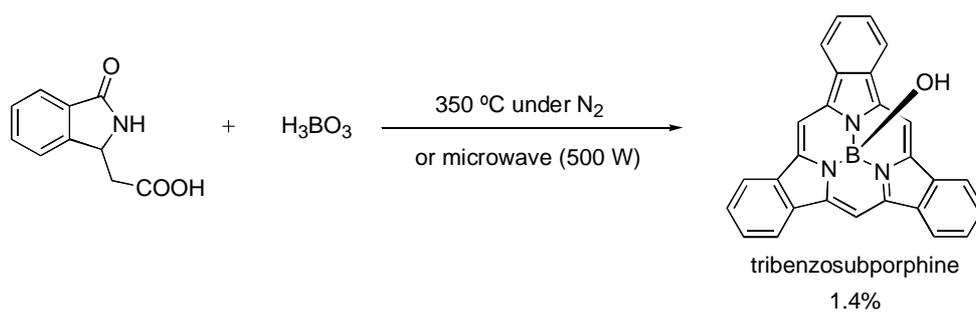


図 50 ベンゾサブポルフィリンの合成

crystal structure (tribenzosubporphine)

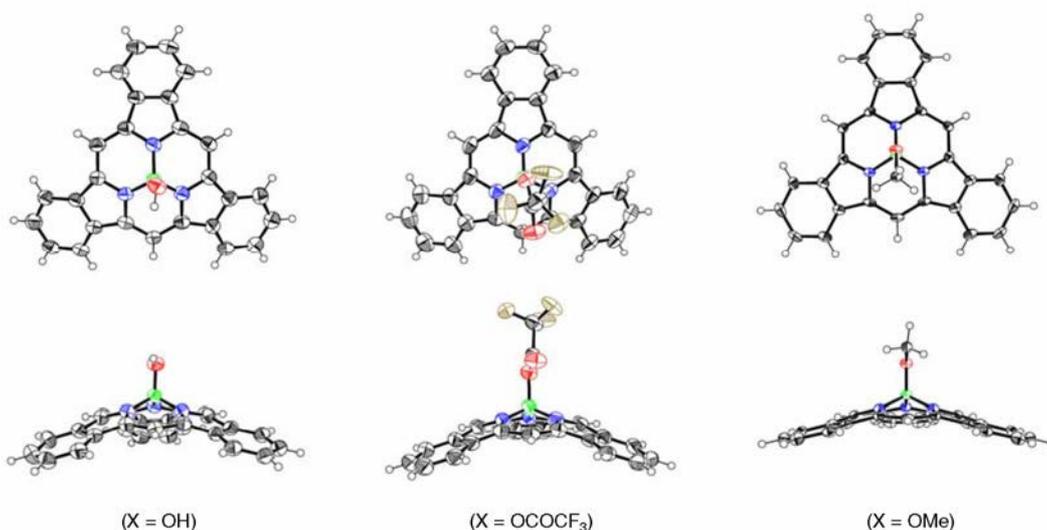


図 51 ベンゾサブポルフィリンの結晶構造

(2) 研究成果の今後期待される効果

本研究期間に、環拡張ポルフィリン化学はその基礎が固まり、大発展したと言える。多くの興味深い物性、反応性、金属錯化挙動が相次いで発見された。通常の有機化学や錯体化学の常識を越えた驚くべき発見が多く、これらは環拡張ポルフィリンのポテンシャルを示すものである。今後、これらをベースに電子移動プロセスを活性化する反応系や遷移金属触媒反応の鍵触媒として機能する化合物の登場が期待できる。実際に、ヘキサフィリンの亜鉛2核錯体はアルドール反応などに、極めて効果的な触媒活性があることが分かりつつある。その他に、センサーや photodynamics therapy などに応用展開できる化合物の登場が期待できる。

3-2. 走査プローブ顕微鏡を用いたメゾスコピック物性の計測および巨大ポルフィリンアレーの組織化(大阪大学 松本グループ)

(1)研究実施内容及び成果

超高真空走査トンネル顕微鏡を用いた測定を行った。巨大ポルフィリンアレーの構造確認、および固体表面での吸着による構造の変化を明らかにするために、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM)を用いた観察を行った。

a) 巨大ポルフィリンアレーの単一分子観察

テープポルフィリン、環状ポルフィリンなどのように、大きさが5 nm程度のポルフィリンアレーについては、超高真空中 (10^{-10} mbar)でSTMを用いてCu(100)基板を用いて表面上における吸着構造の観察を行った。巨大ポルフィリンは分子量が大きいため、熱蒸着法を適用できないため、パルスバルブを用いた真空噴霧法を採用し、溶液状態から固体基板上に展開することで、走査型トンネル顕微鏡での高分解能での観察が可能になった。

直鎖状分子であるメゾメゾ結合ポルフィリンアレーのうち、128量体より大きいものは AFM を用いて大気中で観察を行った。大気中で安定した観察を行うために基板には、マイカ、チタン酸ストロンチウム、サファイアなどの酸化物を用いた。分子は溶液を基板上に滴下し、一定時間後に液滴を取り去って、各固体表面に吸着した分子を観察した(図 52)。

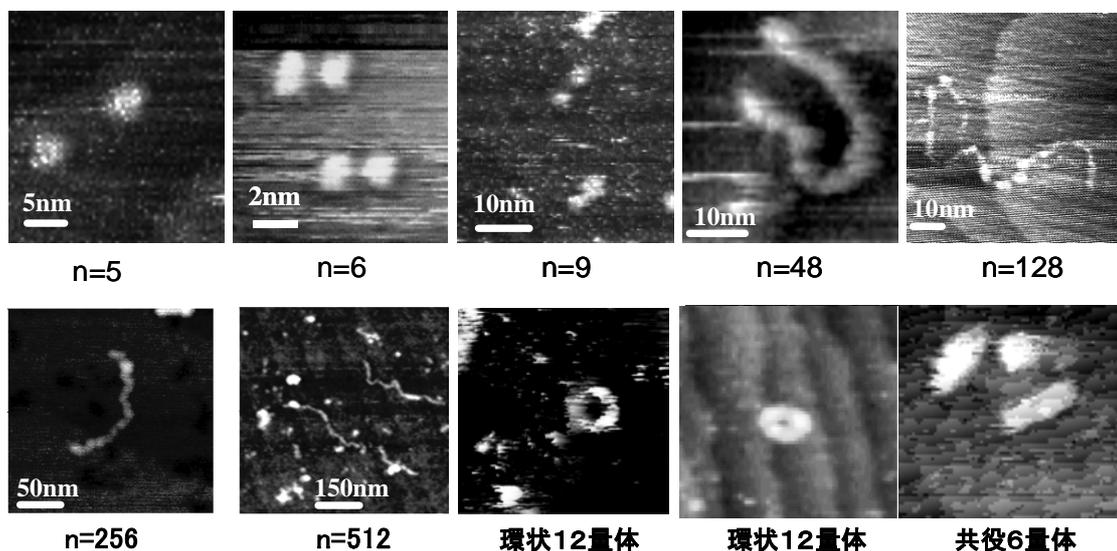


図 52 様々なポルフィリンアレーの STM や AMF による単分子画像

直鎖状メゾメゾ結合ポルフィリンアレーの5、6、9、48、128、256、512量体の単一分子レベルの観測に成功した。観察された分子の長さは予想された長さにはほぼ一致し、目的とした長さの決まった

分子が間違いなく合成されていることを示した。STM 像においては、特に 6 量体では各々の分子が二つの輝点として観察された。このことは分子全体が基板に密着するように吸着することはなく、両端のポルフィリンブロックが強く結合することによりブリッジ構造をとっているものと考えられる。それ以上の長鎖のアレーにおいても、コントラストに分布が見られ、6量体で顕著にみられたブリッジ構造が固体表面への吸着によって多数形成されていることがわかった。特にサブミクロンレベルの長さを持つ分子に関しては、分子内で自己会合しやすい性質があるので、バンドルとなりやすいこともわかった。単一分子またはバンドルの場合においても長いポルフィリンアレー (>100 nm) においては、メゾメゾ結合を挟んだ各ポルフィリンブロックの立体障害を考慮することで予想される剛直さに比べはるかに柔軟性があり、大きく湾曲することが可能であることもわかった。

テープポルフィリン6量体の STM 観察においては、板状構造として観察され、吸着したアレーの上のアレーが吸着し、J 会合体を形成することがわかった。メゾメゾ結合ポルフィリンアレーの STM 観察では長さによらず、高さはおおよそ 0.3 nm であったが、テープポルフィリンにおいては高さは約 0.6 nm であった。メゾメゾ結合ポルフィリンでは各ポルフィリンブロックの立体障害によって、アレーは基板に密着することができずアレーはかさ高くなっていると考えられるが、密着して低いはずのテープポルフィリンの方が STM 像では高く観察されていることになる。STM は電子の状態密度を検知するプローブであることから、この STM 像中での高さの違いは、テープポルフィリンの方がフェルミ準位近傍で多くの状態密度を持っている、つまりより金属的であるということを示している。

メゾメゾ結合2量体もしくは4量体ブロック6つを 1,3-フェニレンで結合した環状ポルフィリンアレー (環状12量体、環状24量体) においては、フェニレンを通して結合するブロック間の自由回転が可能であるため、再現よく環状構造を観察することができた。これらの分子は直径、高さともに一様な値をもっており、均一な吸着構造をもつことがわかった。高さは直鎖状分子とほぼ同様の高さであるが、直鎖アレーにおいて両端に存在する一つのポルフィリンに結合するために他より自由度の高いポルフィリンが存在しないために、直鎖アレーにおいて観察されたブリッジ構造を示唆するような STM 像は観察されなかった。

テープポルフィリン2量体を同様に6つ結合した12量体においては、溶液中では分子面に垂直に板状の2量体が囲む構造をしているために、基板上では多様で大きなコンフォメーションの変化が予想される。STM 観察によると、メゾメゾ結合2量体が結合した環状ポルフィリンアレーと同じ直径を示したが、コンフォメーション違いに対応して高さが一様でないアレーの STM 像が多く観察された。統計的解析によって、このアレーの高さは離散的な3つの高さのみをとりうるということがわかった。基板上では複雑で多様なコンフォメーションをとると考えられたが、この測定からわずかに8種類のコンフォメーションしか存在しないということを見出した。平面構造をとりうる分子に比べ高分解能での画像化が困難である立体的な構造をもつ分子に対して、統計的分析によって吸着分子のコンフォメーションを決定できるという

ことは、分子の STM 観察の有用性を高めるものである。環状18量体 (C18ZA) に関しても、大きなひずみが加わっているにもかかわらず、環状構造が観察されている。

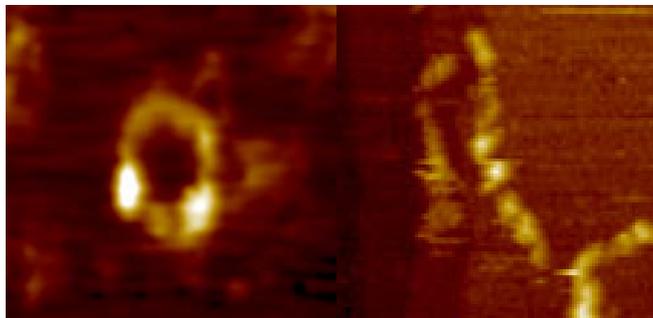


図 53 ポルフィリンアレーの単分子画像。環状ポルフィリンアレーC24ZB(左)とメゾーメゾ結合ポルフィリン49量体(右)。

さらに大きな環状アレーであり、上記のようにフェニル基を含まないメゾーメゾ結合49量体においては、メゾーメゾ結合環状49量体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。

ポルフィリンシート PS 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 0.3 nm 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 0.6 nm あり、これに比べる著しく低く画像化されることが判明した。0.3 nm 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ると理解できる。

b) 単分子電気伝導計測技術開発

単分子の電気物性を計測するためには、単一の分子の両端に電極を接続させなくてはならない。我々は一方の電極は金属蒸着膜を用いるが、もう一方の電極として導電性をもった AFM カンチレバーを用いてナノテスター(点接触電流画像化原子間力顕微、PCI-AFM)を独自に開発した。この手法では、導電性カンチレバーを試料に接触させ電流電圧特性を計測するために、表面形状像と電流像が同時に取得することが可能である。この計測手法は小川グループでの計測に繋げることができた。

c) 電気計測のための分子配列

ケルビンプローブ法に類似する方法で、AFM(周波数シフトモード)による絶縁体上での局所的な

電位を計測する手法が確立されたことから、単一分子における単一電子移動の検出を通じて電気物性を計測できる可能性が考えられた。そこで、その測定系として直鎖ポルフィリンアレーを用いて金ナノ微粒子複合体の形成を行った。

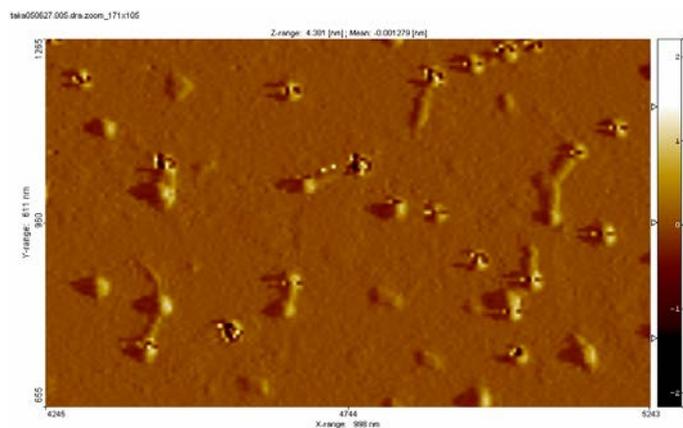


図 54 鎖状ポルフィリンと金属ナノ微粒子の架橋複合体

溶液を混合するだけで、このような複合体形成をすることは不可能であるので、基板上に逐次的に分子あるいは微粒子を加えることで形成する必要がある。しかし、この際にははじめに作製した構造が、次の溶液によって破壊されないことが必要であり、分子・微粒子の基板への親和性ととも、用いる溶液の選択に制限がある。本研究において、マイカ基板上に展開した水溶性金ナノ微粒子に酸素プラズマを照射することで、極性/非極性溶媒に対して安定に固定化することが可能になり、逐次的反応を行う上での溶液の選択の幅は広がった。このような手法で固定化した金ナノ粒子に直鎖状ポルフィリンアレーを架橋するにあたって、架橋が確認することができるほど十分な長さを持ち、かつ STM 観察によって分子のバンドルが起き難く剛直と思われる直鎖状ポルフィリンアレー64量体をもちいた。金ナノ粒子との接続を確実なものとするために、このアレーの両末端にチオールがついたものを大須賀グループで合成してもらった。この溶液を滴下し、溶媒でリンスすることで単一の直鎖ポルフィリンアレーを金ナノ微粒子間に接続することに成功した(図 54)。

(2)研究成果の今後期待される効果

非線型光学効果が溶液中で確認されているが、実際のデバイス応用を考えると固体表面上で効果が得られる必要がある。固体上では溶液中とは分子構造が異なるために、これらの走査プローブ顕微鏡による表面吸着構造の観察はこれらの基礎データとなりうる。分子エレクトロニクスの構成要素として更なる発展が期待できる巨大ポルフィリンアレーにおいて、金ナノ粒子のような金属材料との接合を単一分子の状態を確認できたことは、分子エレクトロニクスの基礎技術として重要である。

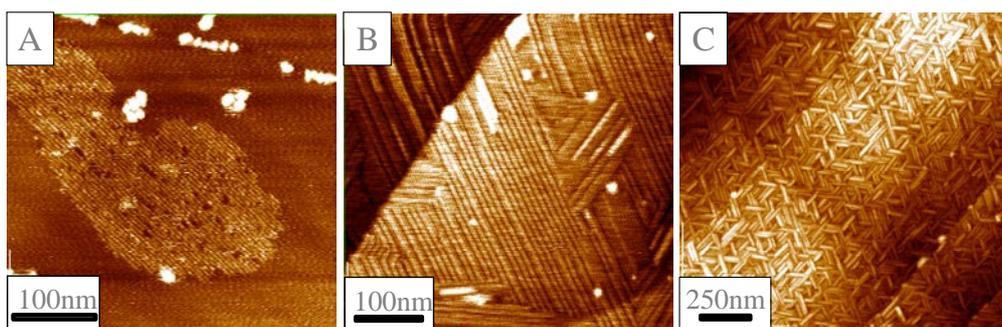
3-3. 巨大ポルフィリノイドのナノギャップ電極への接合とその電子輸送現象の研究(分子研、小川グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

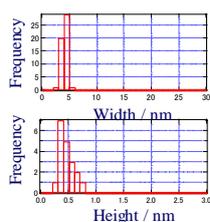
a) ポルフィリンワイヤーの自己組織化

原子レベルの精度の設計が可能で、しかも巨視的な(マイクロメートルからミリメートル)大きさを持つ構造体の作成法の確立は、ナノサイエンスの基盤となる重要な課題である。これを、有機合成的手法と分子の自己組織化能を利用して実現しようとした。まず、直径が約 1 nm、長さが 100~500 nm 程度のポルフィリンワイヤーを合成し、これをキャスト法でグラファイト上に展開し原子間力顕微鏡で観察したところ、展開条件により(1)高さ約 0.4 nm、鎖間距離約 5 nm で並んだ矩形構造体、(2)高さ約 0.4 nm、鎖間距離約 10 nm で並んだ構造体、(3)高さ約 1.0 nm、鎖間距離約 15 nm で並んだ構造体の3種類ができることがわかった。高さが分子力場計算で求めた値(約 1 nm)より低いのは、基盤上での吸着と、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる圧縮のためと考えられる。(1)の構造体は、分子鎖が1本ずつグラファイト表面に並び、表面上で分子鎖が横に広がって横の分子鎖との疎水相互作用により構造体を形成した物と考えている。(2)の構造体は、(1)の構造体の上に2層目の分子鎖が並んだもので、1層目の分子鎖の影響で2層目分子同士の疎水相互作用が減り分子鎖間の反発により、1本おきに並んだ物ではないかと考えている。(3)の構造体は、高さがおよそ2倍になっていること、分子鎖間の距離が(1)のおよそ3倍になっていることなどから、分子鎖が2~3本絡み合いバンドルとなり、これが並んで

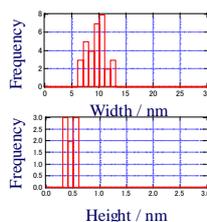
ポルフィリンワイヤーの様々な自己集合形式



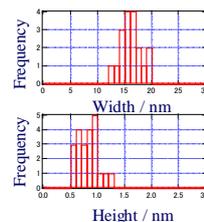
AFM image of polymer on HOPG A) 90,000Da, 100mer B) 180,000~<400,000Da, 200~<400mer C) 50,000Da, 60mer



Width and height of porphyrin wires, (A)



Width and height of porphyrin wires, (B)



Width and height of porphyrin wires, (C)

図 55 様々なポルフィリンポリマーの HOPG 上での自己集合形態。

組織体を作った物と考えている。こうした巨大分子は、1 nm 以下の小さな分子とは異なる複雑な自己組織体を生じる点で大変興味深い。これらのポルフィリンワイヤーの多様な自己集合形態を理解するために、分子動力学計算も行い、ポルフィリンワイヤーが平面でスタックした2重構造を取りやすいことも明らかにした。

b) 1次元の金ナノ粒子集合体

ポルフィリンユニットの中心の亜鉛原子にはピリジン基が配位しやすいため、ピリジン基を持った金ナノ粒子を作成して、これを配位させることで、1次元の金ナノ粒子集合体を作成した。

ポルフィリン環に4つないしは8つのアルキル鎖を付けその末端にジスルフィド基をつけた分子を合成した。その大きさは3-5 nm であり、ジスルフィド基が金に吸着すると最大で5 nm 四方の面積を一つの分子で覆うことが可能になる。今回は、この種の分子を金ナノ粒子に吸着させ、一つないしは二つの分子が金ナノ粒子一つに吸着した化学種を作り、分子同士の相互作用を利用してこの金ナノ粒子を自己組織化させる試みを行った。この組織体の透過電子顕微鏡による解析を行った結果、1次元性の高い金ナノ粒子集合体が形成していることが判った。

金の電極存在下で、金ナノ粒子と有機ジチオールを混合するだけで、二次元金ナノ粒子集合体が電極間に形成できる。例えば、ノナチオフェンジチオールを分子として用いた場合、一つの金ナノ粒子集合体の大きさはおよそ6 nm と見積もられるが、AFM で測定した膜厚が18-24 nm であるので3-4層程度の薄膜で有ることがわかる。単に二つの原料を混合しただけであるのに、不定形の集合体にならずかなり均一な膜になる点が興味深い。その機構についてはまだ明らかになっていない。このデバイスの電流-温度特性から、伝導は分子を通ってのトンネル機構と熱励起型の伝導機構の二つの重ね合わせであると考えている。分子の構造が変わると、できる集合体のモルフォロジーが変わったり、電気特性が変わることも明らかにしており、分子の特性を活かした電子素子作成の一手法として興味深い。

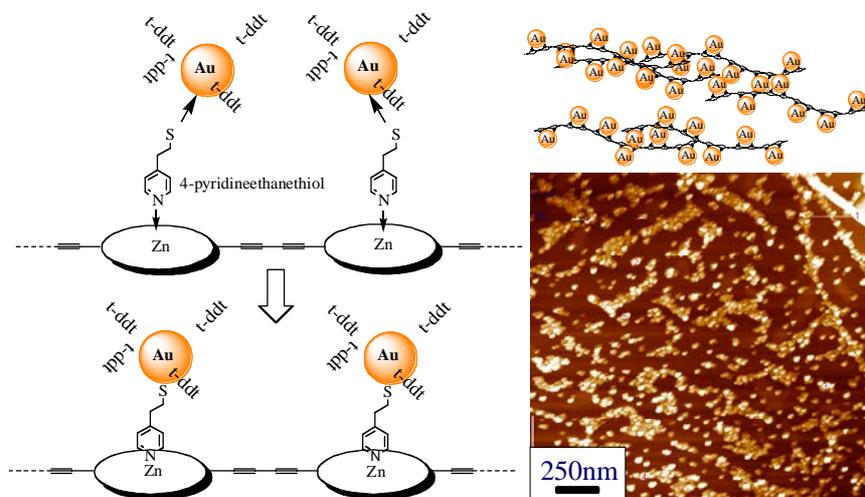


図 56 ポルフィリンポリマーを鋳型にした、金ナノ粒子1次元集合体の形成

c) デンドロン保護されたポルフィリンポリマー

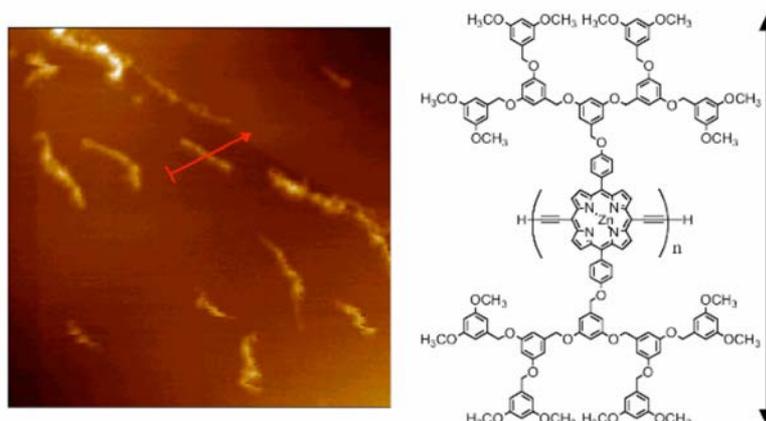


図 57 デンドロン保護されたポルフィリンポリマーの構造と、原子間力顕微鏡像

単一分子の電気伝導度測定は既に研究例が報告されているが、実際に単一分子を計測しているとの証拠は、いずれの場合も間接的なものしかなく、走査プローブ顕微鏡などで単一分子像を確認しながらの電気伝導性の測定例はない。分子像を観察しながら、電気伝導を計測する手法としては、後述する多探針電導性原子間力顕微鏡を用いる方法、蒸着電極および1探針電導性原子間力顕微鏡を用いる方法、ナノギャップ電極を用いる方法を考えた。いずれに方法でも、分子の長さが 100 nm 以上ないと計測が困難である。また、ナノギャップ電極を用いる方法や、ゲート電極を使う実験では、その計測基板が原子レベルでは平坦でなく 1 nm 程度の凹凸がある。そうした粗い表面上でも分子像が観察できるように、分子ワイヤーの直径が分子力場計算による見積もりで約 5 nm の物を設計した。デンドロン保護されたジアセチレン連結ポルフィリンワイヤーの合成を行い、キャスト法、LB トラフを用いる方法によって基板 (HOPG、酸化シリコン) 上に分散させた。原子間力顕微鏡による分子像の観察の結果、キャスト法による HOPG 基板上においては、基板結晶表面に沿った分子の配列が観察された。LB トラフを用いて酸化シリコン基板上に展開した場合は、ネットワーク状の配列構造が観察された。観測された分子の高さは、およそ 2.4 nm であり計算で求めた値のおよそ半分であるが、これも基盤上での吸着と、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる圧縮のためと考えられる。この酸化シリコン基板の凹凸はおよそ 1 nm であり、分子の直径が小さな物では分子像の観察はできなかった。今回合成した分子を用いるとかなりの凹凸がある表面でも分子像の観察が可能であることが明らかになった。(図 57) 更にこの分子を用いると、走査近接場光顕微鏡による単分子蛍光計測が可能であることが分かった。(図 58)。

Single Molecular Fluorescent Image of the Molecular Wire Obtained by SNOM

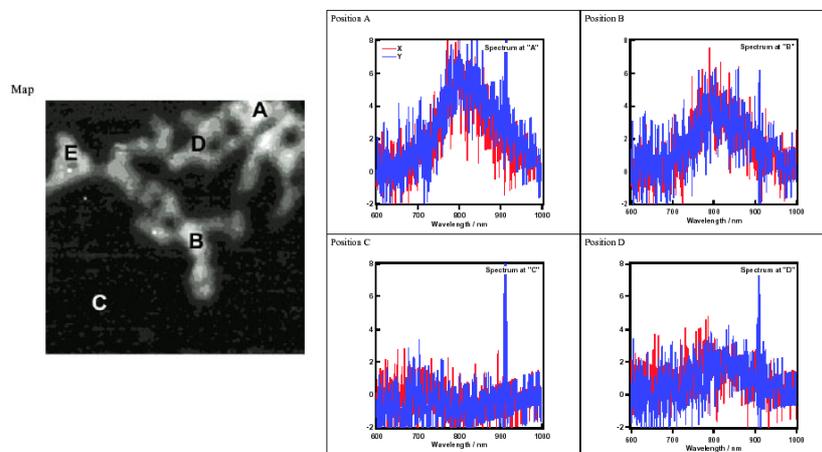


図 58 デンドロン保護されたポルフィリンポリマーの走査近接場顕微鏡による蛍光像と近接場蛍光スペクトル。

d) 分子定規法による微細ナノギャップ電極の作成

もともと自由度が高く一般的なナノ構造の作成方法は、電子線描画装置を用いる方法であり、現在の CPU など用いられている VLSI も元の回路パターンはこの手法で作成されている。最先端の技術では既に 10 nm を切るパターンを作成することも可能であるが、装置が非常に高価である、ランニングコストも高額である、走査によりパターンを作るため複雑なパターンは長時間かかり多量生産には不向きであるなどの欠点がある。そこで、より安価に、電子線描画装置よりも微細なパターンを描画でき、多量生産が可能である手法を開発中である。こうした方法として、ナノ球の自己集合を利用したナノ球リソグラフィーや、分子定規法が既に報告されているが、この手法を発展させた、ナノロッドや様々なナノ構造体の作成を行った。分子定規法と従来のリソグラフィー手法を合わせ用いて、5-10 nm のギャップを持つ電極を作成し、電極間に一定の大きさの金ナノ粒子を入れ電気特性を測定したところ、計算通りのクーロンブロッケード特性が得られた。他の手法で、このレベルのギャップの電極を再現性良く精確なギャップ幅で作成することは困難であり、分子定規法の手法の優秀さが確認できた。(物材機構 長谷川グループとの共同研究) また、一連のポルフィリンオリゴマーを合成し、これを分子定規として用いる事ができることを見出した。(図 59 と図 60)

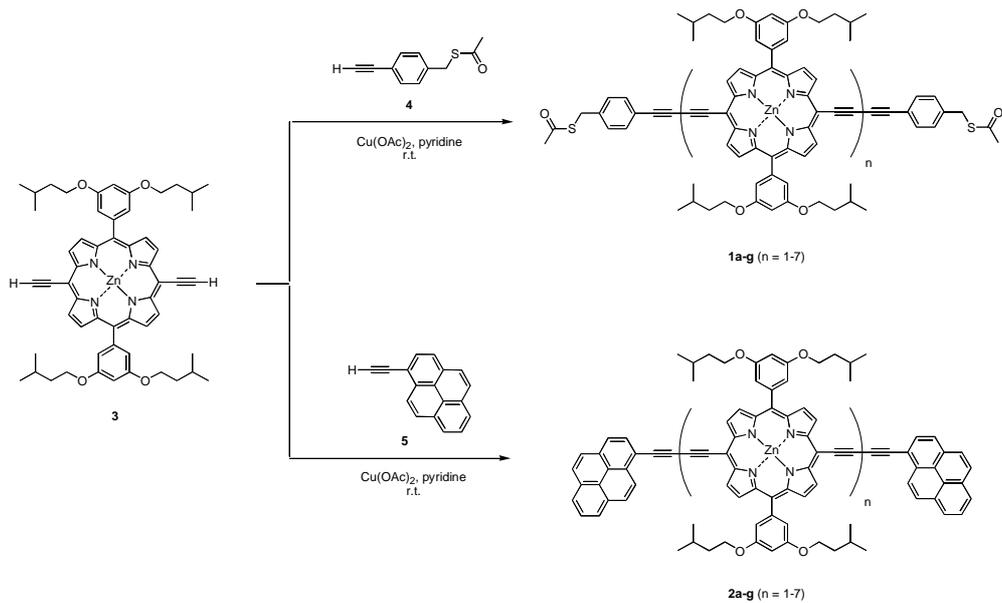


図 59 ナノギャップ電極作成用分子定規に用いたポルフィリンオリゴマーの構造

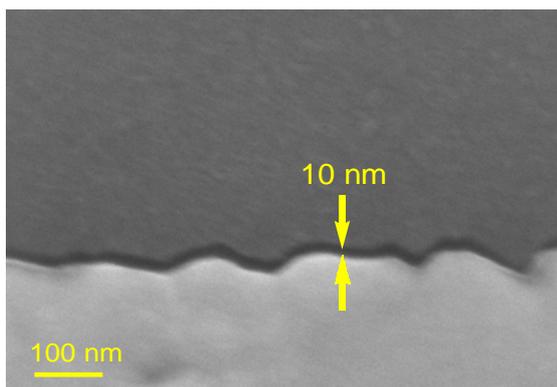


図 60 ポルフィリンオリゴマーを分子定規として用いて作成したナノギャップ電極

e) 多探針電導性原子間力顕微鏡(MP-CAFM)の開発

ナノ構造体の電気特性を再現性良く、高精度で計測する装置として多探針電導性原子間力顕微鏡(MP-CAFM)を開発中である。多探針走査トンネル顕微鏡(MP-STM)は、既に市販品があるが、原子間力顕微鏡はまだ実働している物は世界中で1台もない。しかし、電導性がそれほど高くない単一分子の電気伝導を計測することは、MP-STM では不可能であり、MP-CAFM が必須である。この装置を電導性カンチレバーで使用することで、分子スケールの万能プローバーとすることが目的である。この装置が完成すると、上記で作成した様々な新規ナノ構造体の電気特性が効率よく、高精度で計測することが可能になる。既に、2探針走査トンネル顕微鏡としては完成し、原子間力顕微鏡へと改造中である。トンネル顕微鏡としてはシリコンの 7*7 構造が見えており、多探針走査トンネル顕微鏡としては

世界最高クラスの空間分解能を持っている。

f) 点接触電流画像化原子間力顕微鏡 (PCI-AFM) によるカーボンナノチューブに吸着されたポルフィリンの整流性の説明

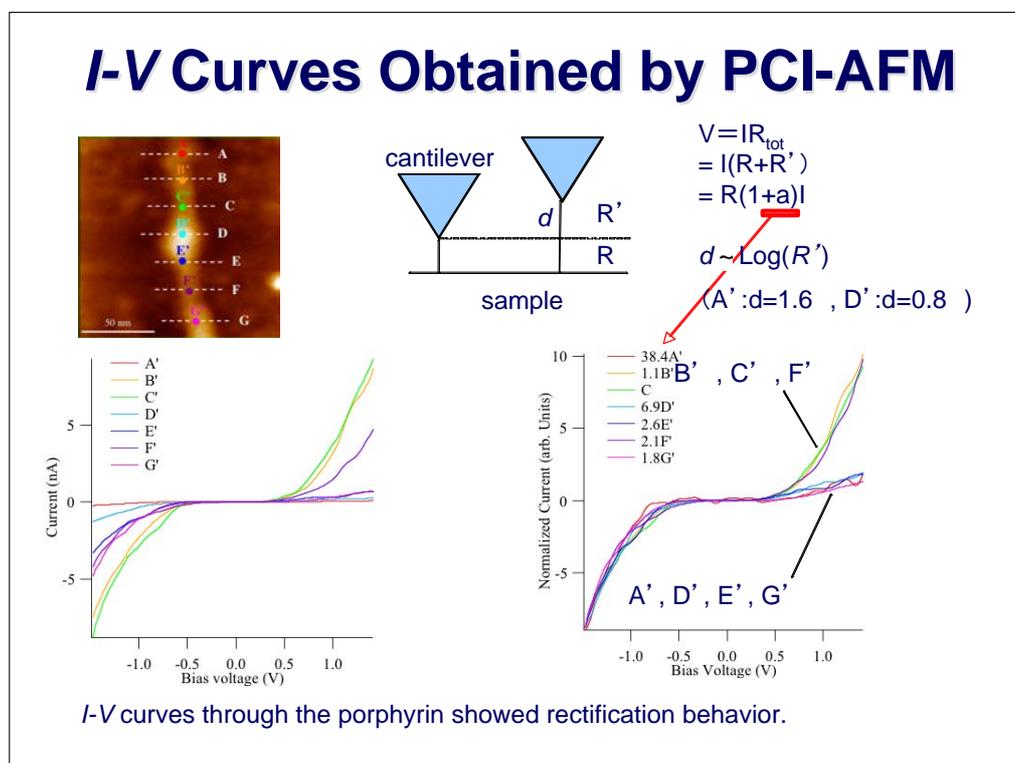


図 61 PCI-AFM 測定により明らかにされたカーボンナノチューブ上のポルフィリン分子の整流性

これまでの単分子電気特性計測の結果のかなりのものが実は分子を計測していなかった可能性が指摘されてきており、分子の電気特性を計測する際に本当に対象分子を計測しているのかどうかの確認が重要である。最も確実な方法は、対象分子の分子像を計測しながら計測する走査プローブ顕微鏡の手法であり、有機自己集合膜を用いた AFM や STM の結果は信頼性の高い結果を与えている。しかし、孤立分子の横方向の電導性を計測することは困難であった。孤立分子の横方向の電導性を計測するには、絶縁性の基板を用いる必要があるが、絶縁性の基板を用いると STM を用いることはできない。また、接触型の AFM を用いると絶縁性基板での計測はできるが、カンチレバーが対象分子に触るので分子が動く可能性が高く計測が困難である。この矛盾を解決する手法として PCI-AFM がある。これは、分子画像を計測する際にはタッピングモードを用いて分子を引きずらないようにし、電気計測を行うときにのみ分子に接触する方法である。この手法を用いると孤立した単一分子の横方向の電気特性を、分子の画像と同時に計測することが可能になる。この手法を用いる場合には、対象分子の片端に電極金属を蒸着する必要がある。しかし、蒸着した金属を電極として用いると最小の膜厚が数

10 nm は必要であり、平均的な分子の大きさ(1-5 nm)よりも遙かに大きいため、電極周辺での計測が困難になる。この問題点を解決するためにカーボンナノチューブを電極として計測することを考えた。カーボンナノチューブは、直径が1 nm 程度であり構造により金属的な電導性を示すものもある。このため、カーボンナノチューブを電極として用いると、電極上から電極から離れている部分まで連続的に単一分子の電気特性の計測が可能になる。これを実証するために、ポルフィリン単分子とポルフィリンワイヤを用いた実験を行った。ポルフィリン分子が吸着した部分と吸着していない部分が区別でき、分子が存在する部分では整流性が現れ、分子が存在しない部分では対称的な曲線となることがわかった(*Adv. Mat.*, **18**, 1411 (2006))。

PCI-AFM の条件を更に検討して、測定ノイズを減らし、非常に高分解能で計測できるようになった。これにより、**図 62** に示すようにこれまでの原子間顕微鏡の 10 倍程度の空間分解能で対象物の電気特性を計測することが可能になった。

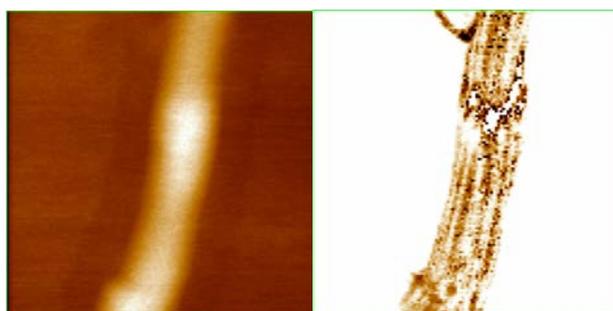


図 62 PCI-AFM で測定した単層カーボンナノチューブバンドルのトポグラフィー像(左)と軸方向の電流像(右)。電流像は色の濃い方が電流量が多いことを示す。画像のサイズは 200nm × 200nm

(2)研究成果の今後期待される効果

PCI-AFM 法の確立により、「有機分子を直接観測しながら伝導度を測る」ことが、すくなくとも原理的にできるようになった。この意義は極めて大きい。今後、AMF で単一分子観測可能な巨大ポルフィリンアレーを適切な電極に接合し、いろいろなサイト間での電流特性を精密に測定せきる可能性があり、それらのデータを分子自体のコンフォメーションなどに関連づけて議論できる可能性が高い。たとえば、カーボンナノチューブに大型のポルフィリンリングをカテナン状に通した場合の電気物性など興味深い。また、分子エレクトロニクス構成要素として更なる発展が期待できる巨大ポルフィリンアレーと金ナノ粒子のような金属材料との複合体でのサイト別電気特性の解明も期待できる。

4 研究参加者

①大須賀グループ(新規ポルフィリノイドの合成の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期	備考
大須賀篤弘	京大院理	教授	研究総括	H13.12~H19.3	
古田弘幸	九大院理	教授	N-混乱ポルフィリンの開拓	H13.12~H18.11	
新森英之	山梨大工	講師	ポルフィリンテープの開拓	H13.12~H18.11	
忍久保洋	京大院理	助教授	ポルフィリン類縁体の合成法の開拓	H16.4~H18.11	
津田明彦	京大院理	博士課程院生	ポルフィリンテープの開拓	H13.12~H14.3	
吉田直哉	京大院理	博士課程院生	メゾ-メゾ結合ポルフィリンの合成	H13.12~H14.3	
荒谷直樹	京大院理	助手	メゾ-メゾ結合ポルフィリンの合成	H13.12~H18.11	
石塚智也	京大院理	博士課程院生	N-混乱ポルフィリンの配位化学	H13.12~H17.3	
前田大光		博士課程院生	二重 N-混乱ポルフィリンの開拓	H13.12~H17.3	
加茂誠	京大院理	修士課程院生	共役ポリノイドポルフィリンの合成	H14.4~H15.3	
谷口竜一郎	京大院理	修士課程院生	環拡張ポルフィリンの合成	H14.4~H15.3	
池田忠作	京大院理	ポスドク	超分子的手法によるポルフィリンアレーの機能制御	H17.4~H17.8	
養父克之	京大院理	博士課程院生	ヘキサフィリン置換反応の開拓	H14.4~H18.3	
勝田貴之	京大院理	博士課程院生	非線形光学特性をもつポルフィリンの合成	H15.4~H18.11	
畑裕士	京大院理	博士課程院生	環拡張ポルフィリンの化学	H15.4~H18.3	
清水宗治	京大院理	D3	環拡張ポルフィリンのアニオン認識	H14.4~H18.11	
森本樹	京大院理	博士課程院生	新規 N-混乱ポルフィリンの合成	H14.4~H17.3	
鈴木優章	京大院理	D3	ヘキサフィリンの反応と化学	H15.4~H18.11	
力石緑	京大院理	修士課程院生	ポルフィリン多量体の合成	H15.4~H17.3	
鎌田大輔	京大院理	修士課程院生	ポルフィリン多量体の合成	H15.4~H17.3	
中村泰之	京大院理	D2	ポルフィリンシートやポルフィリンベルの合成	H15.4~H18.11	
森重樹	京大院理	D2	環拡張ポルフィリンの金属錯体	H15.4~H18.11	
森悟郎	京大院理	D3	かご状ポルフィリンの合成	H16.4~H18.11	
猪熊泰秀	京大院理	D1	バッキーポルフィリンの合成	H16.4~H18.11	
田中泰央	京大院理	D1	オクタフィリンの化学	H16.4~H18.11	
池田俊明	京大院理	D1	両面ストラップ型ポルフィリンテープの合成	H16.4~H18.11	
廣戸聡	京大院理	D1	新規なポルフィリンの合成	H16.4~H18.11	
上村以帆	京大院理	M2	ポルフィリン類縁体の合成法の開拓	H17.4~H18.11	
齊藤尚平	京大院理	M2	大型環拡張ポルフィリンの合成	H17.4~H18.11	
堀高彰	京大院理	M2	ポルフィリンリングの合成	H17.4~H18.11	
前田 千尋	京大院理	M2	キラル自己認識会合による巨大ポルフィリン	H18.4 ~H19.3.30	
	京大院理		リングの構築と人工光合成への展開		
平林 祥		M1	コロール多量体の合成と物性の解明	H18.4 ~H19.3.30	
山口 滋	京大院理	M1	ピンサー型ポルフィリン金属錯体の合成とその機能	H18.4 ~H19.3.30	
Juha Mikael Lintuluoto	京大院理		ポルフィリン多量体の合成	H14.4~H15.3	CREST 研究員

Xiaobin Peng	京大院理		ポルフィリン多量体の合成	H14.7~H15.6	CREST 研究員
黒飛敬	京大院理		アズレン修飾ポルフィリンの合成	H15.4~H18.3	CREST 研究員
中村綾子	京大院理		ポルフィリン多量体の合成	H15.4~H17.12	CREST 研究補助員
Sankar Jeyaraman	京大院理		環拡張ポルフィリンの化学	H18.1~H18.9	CREST 研究員
谷地明子	京大院理		研究事務	H13.12~H14.3	CREST 研究補助員
忍久保智子	京大院理		研究事務	H14.4~H15.10	CREST 研究補助員
小林真希	京大院理		研究事務	H15.10~H18.3	CREST 研究補助員
大田香織	京大院理		研究事務	H18.2~H18.3	CREST 研究補助員

②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の研究)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
松本卓也	阪大産研	助教授	巨大ポルフィリンアレーの単一分子計測	H13.12~H19.3	CREST 研究員
田中秀和	阪大産研	助手	巨大ポルフィリンアレーの単一分子計測	H13.12~H19.3	
高木昭彦			巨大ポルフィリンの走査プローブ顕微鏡観察及び物性測定	H14.4~H19.3	
野木由美子				H15.4~H15.9 H16.6~H18.3	

③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)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
小川琢治	分子研	教授	分子/電極界面の設計と合成	H13.12~H19.3	CREST 研究員
田中啓文	分子研	助手	PCI-AFMおよび2探針伝導性原子間力顕微鏡による分子ワイヤーの伝導特性計測	H16.4~H18.3	
遠藤弘章	愛媛大 (分子研)	修士課程院生 (受託学生)	分子/電極界面の設計と合成	H14.5~H15.5	CREST 研究補助員
Koiti Araki			ナノギャップ電極を用いたポルフィリノイド分子の電気特性の計測	H15.3~H16.7	CREST 研究員
佐藤弘一	愛媛大	博士課程院生	自己集合的手法によるポルフィリノイド分子ワイヤーの作成と伝導特性計測	H16.4~H18.3	
小澤寛晃	愛媛大	博士課程院生	有機合成的手法によるポルフィリノイド分子ワイヤーの作成と伝導特性	H16.4~H18.3	
矢島高志	総研大	博士課程院生	PCI-AFMおよび2探針伝導性原子間力顕微鏡による分子ワイヤーの伝導特性計測	H16.4~H18.3	
水口英輔	愛媛大 (分子研)	修士課程院生		H16.7~H17.3	CREST 研究補助員
河尾真宏	愛媛大 (分子研)	修士課程院生		H16.7~H17.3	CREST 研究補助員
飯田祐子	分子研			H18.5.1~H19.3.31	CREST 研究補助員

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Gerard Simonneaux (レンヌ大学・教授)	環拡張ポルフィリンの化学の進展に伴い、合成に成功した、異常な磁気物性を示すデカフィリン銅3核錯体やヘキサフィリンヘテロ金属錯体などの磁気物性を NMR で詳しく調べ、高次の酸化反応触媒として展開するために、当該分野の世界のトップであるシモニュー教授を招聘し、討議や共同研究を行った。	10月9日～12日 京都滞 10月13日～15日 東京滞	平成18年 10月9日～15日

6 成果発表等

大須賀グループ

(1)原著論文発表 (国内誌 5件、国際誌 138件)

1. H. Furuta, H. Maeda, and A. Osuka, "Regioselective Oxidative Liberation of Aryl-Substituted Tripyrrinone Metal Complexes from *N*-Confused Porphyrin", *Org. Lett.*, **4**, 181-184 (2002).
2. D. H. Jeoung, S. Hahn, Y. H. Kim, M.-C. Yoon, S. C. Jeoung, D. Kim, D. W. Cho, N. Yoshida, N. Aratani, and A. Osuka, "Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Directly Linked Zinc(II) Porphyrin Linear Arrays", *J. Phys. Chem.*, **106**, 2359-2368 (2002).
3. N. W. Song, H. S. Cho, M. -C. Yoon, N. Aratani A. Osuka, and D. Kim, "Energy Relaxation Dynamics of Excited Triplet States of Directly Linked Zinc(II) Porphyrin Arrays", *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 271-276 (2002).
4. H. Shinmori, Y. Yasuda, and A. Osuka, "Control of *Face-to-face* and Extended Aggregations of Crown Ether Appended Metalloporphyrins", *Eur. J. Org. Chem.*, 1197-1205 (2002).
5. H. Furuta, T. Ishizuka, and A. Osuka, "Flexible Inner and Outer Coordination of Zn(II) *N*-Confused Porphyrin Complex", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5622-5623 (2002).
6. H. Shinmori, H. Furuta, and A. Osuka, "Effective *Face-to-face* Dimerization of A Crown Ether Appended *N*-Confused Porphyrin", *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4881-4884 (2002).

7. M. Takase, R. Ismael, R. Murakami, M. Ikeda, D. Kim, H. Shinmori, Hiroyuki Furuta, and A. Osuka, "Efficient Synthesis of Benzene-centered Cyclic Porphyrin Hexamers", *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5157–5159 (2002).
8. N. W. Song, H. S. Cho, M.-C. Yoon, S. C. Jeoung, N. Yoshida, A. Osuka, and D. Kim, "Fluorescence from the Highly Excited States and Vibrational Energy Relaxation in Directly Linked Porphyrin Arrays", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1023–1029 (2002).
9. 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) Zn^{II}-Porphyrin)", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2817–2812 (2002).
10. 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*, **106**, 11054–11063 (2002).
11. T. Miyahara, H. Nakatsuji, J. Hasegawa, A. Osuka, N. Aratani, and A. Tsuda, "Ground and Excited States of Linked and Fused Zinc Porphyrin Dimers: SAC-CI Study", *J. Chem. Phys.* **117**, 11196–11207 (2002).
12. H. S. Cho, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, and A. Osuka, "Photophysics of Porphyrin Tapes", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14642–14654 (2002).
13. N. Mataga, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, Y. Shibata, N. Yoshida, A. Osuka, T. Okada, and T. Kikuzawa, "Ultrafast Charge Separation from S₂-State of Directly Linked Porphyrin-Imide Dyads: First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy Gap Law and Its Solvent Dependencies", *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12191–12201 (2002).
14. H. Ozawa and T. Ogawa, "Synthesis of Thick Porphyrin Molecular Wires by a Palladium Catalyzed Oligomerization", *Internat. J. Nanosci.*, **1**, 483–487 (2002).
15. H. Sato, E. Senbara, and T. Ogawa, "Synthesis and Properties of *meso*-Tetraaryl Rhodium Porphyrin with Axial Ligand of Molecular Wire", *Internat. J. Nanosci.*, **1**, 489–494 (2002).
16. Seisuke Maeda and Takuji Ogawa, "Formation of Gold Nano-particles/Oligothiophene Dithiols Composite Thin Films between Micro-gapped Gold Electrodes and Their Electronic Properties", *Internat. J. Nanosci.*, **1**, 557–562 (2002).
17. Hiroaki Endo and Takuji Ogawa, "Synthesis of Novel Nano-meter Size Ruthenium Complexes for Single Electron Charging Devices and Their Electrochemical Properties", *Internat. J. Nanosci.*, **1**, 631–635 (2002).

18. 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.*, **9**, 58-75 (2003).
19. S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, and A. Osuka, "Perfluorinated *meso*-Aryl Expanded Porphyrins", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 78-82 (2003).
20. H. Furuta, H. Maeda, and Atsuhiko Osuka, "Crystal Structures of Palladium(II) and Copper(II) Complexes of *meso*-Phenyl Tripyridone", *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 162-164 (2003).
21. H. Furuta, T. Ishizuka, and A. Osuka, "Zinc Complex of N-Confused Calyx[4]phyrin", *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 398-401 (2003).
22. A. Srinivasan, T. Ishizuka, A. Osuka, and H. Furuta, "Doubly N-Confused Hexaphyrin: A Novel Aromatic Expanded Porphyrin that Complexes Bis-metals in the Core", *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 878-879 (2003).
23. "Synthesis and Photoreaction of a Porphyrin-Co(III)-Complex Linked Molecule", T. Nagata, Y. Kikuzawa, and A. Osuka, *Inorg. Chim. Acta*, **342**, 139-144 (2003).
24. K. Araki, F. M. Engelmann, I. Mayer, H. E. Toma, M. S. Baptista, H. Maeda, A. Osuka, and H. Furuta, "Doubly N-Confused Porphyrins as Efficient Sensitizers for Singlet Oxygen Generation", *Chem. Lett.*, **32**, 244-245 (2003).
25. S. Shimizu, M. Suzuki, J. Shin, H. Furuta, and A. Osuka, "Ring Size Selective Synthesis of *meso*-Aryl Expanded Porphyrins", R. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2505-2507 (2003).
26. H. Maeda, A. Osuka, Y. Ishikawa, I. Aritome, Y. Hisaeda, and H. Furuta, "N-Confused Porphyrin Bearing *meso*-Perfluorophenyl Groups: A Potential Agent that Forms Stable Square Planar Complexes with Cu(II) and Ag(III)", *Org. Lett.*, **5**, 1293-1296 (2003).
27. A. Tsuda, Y. Nakamura, and A. Osuka, "Synthesis of *meso-β* Doubly-linked Porphyrin Tapes", *Chem. Commun.*, 1096-1097 (2003).
28. H. S. Cho, J. K. Song, J.-H. Ha, S. Cho, D. Kim, Y. Yoshida, and A. Osuka, "Comparative Studies on Energy Relaxation Dynamics of Directly Linked Zn(II) Porphyrin Dimers with Different Dihedral Angles", *J. Phys. Chem. A* **107**, 1897-1903 (2003).
29. H. S. Cho, H. Rhee, J. K. Song, C.-K. Min, M. Takase, N. Aratani, S. Cho, A. Osuka, T. Joo, and D. Kim, "Excitation Energy Transport Processes of Porphyrin Monomer, Dimer, Cyclic Trimer and Hexamer Probed by Ultrafast Fluorescent Anisotropy Decay", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5849-5860 (2003).

30. H. Furuta, T. Morimoto, and A. Osuka, "Synthesis, Structure, and Crystal Packing of *N*-Confused 5,20-Diphenylporphyrin and Ag(III) Complex", *Org. Lett.*, **5**, 1427-1430 (2003).
31. H. Furuta, K. Youfu, H. Maeda, A. Osuka, "Facile Formation of *N*-Confused Porphyrin Dimers by Platinum(II) Coordination to the Outer-Nitrogen Atoms", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2186-2188 (2003).
32. M. Suzuki, S. Shimizu, J.-Y. Shin, and A. Osuka, "Regioselective Nucleophilic Substitution Reaction of *meso*-Hexakis (pentafluorophenyl) Substituted [26]Hexaphyrin", *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4597-4601 (2003).
33. H. Maeda, A. Osuka, and H. Furuta, "2-Allenyl-2*H*-benzotriazole", *Acta Cryst.*, **C59**, 338-339 (2003).
34. N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, and Y. Yoshida, "Ultrafast Charge Separation and Radiationless Relaxation Processes from Higher Excited Electronic States of Directly Linked Porphyrin-Acceptor Dyads", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 493-500 (2003).
35. M. Kamo, A. Tsuda, Y. Nakamura, N. Aratani, K. Furukawa, T. Kato, and A. Osuka, "Metal-Dependent Regioselective Oxidative Coupling of 5,10,15-Triarylporphyrins with DDQ-Sc(OTf)₃ and Formation of an Oxo-quinoidal Porphyrin", *Org. Lett.*, **5**, 2079-2082 (2003).
36. N. Yoshida, T. Ishizuka, K. Youfu, M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, Y. Nagata, A. Itaya, H. S. Cho, D. Kim, and A. Osuka, "Synthesis of Directly Linked Zinc^[II] Porphyrin-Imide Dyads and Energy Gap Dependence of Intramolecular Electron Transfer Reactions", *Chem. Eur. J.* **9**, 2854-2866 (2003).
37. 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", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2754-2758 (2003).
38. I. Yamazaki, N. Aratani, S. Akimoto, T. Yamazaki, and A. Osuka, "Observation of Quantum Coherence for Recurrence Motion of Exciton in Anthracene Dimers in Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7192-7193 (2003).
39. N. Aratani, H. S. Cho, T. K. Ahn, S. Cho, D. Kim, H. Sumi, and A. Osuka, "Efficient Excitation Energy Transfer in Long *meso-meso* Linked Zn(II) Porphyrin Arrays Bearing a 5,15-Bisphenylethynylated Zn(II) Porphyrin Acceptor", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9968-9681 (2003).
40. Y. Nakamura, N. Aratani, A. Tsuda, A. Osuka, K. Furukawa, and T. Kato, "Oxidative Direct Coupling of Metalloporphyrins", *J. Por. Phthal.*, **7**, 264-269 (2003).

41. D. H. Jeong, S. M. Jang, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, T. Nakamura, and A. Osuka, "Resonance Raman Spectroscopic Study of Fused Multiporphyrin Linear Arrays", *J. Chem. Phys.* **119**, 5237– 5252 (2003).
42. J.-C. Liu, T. Ishizuka, A. Osuka, and H. Furuta, "Modulation of Axial Coordination in N-Confused Porphyrin-Antimony(V) Dibromide Complex by Proton ", *Chem. Commun.*, 1908–1909 (2003).
43. H. Maeda, A. Osuka, and H. Furuta, "Hydrogen Bonding 1D Chain Network of *Cis*-Doubly N-Confused Porphyrins", *Supramol. Chem.*, **15**, 447–450 (2003).
44. D. H. Yoon, S. B. Lee, K.-H. Yoo, J. Kim, J. K. Lim, N. Aratani, A. Tsuda, A. Osuka, and D. Kim, "Electrical Conduction through Linear Porphyrin Arrays", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11062–11064 (2003).
45. H. Maeda, Y. Ishikawa, T. Matsuda, A. Osuka, and H. Furuta, "Control of Cu(II) and Cu(III) States in N-Confused Porphyrin by Protonation/Deprotonation at the Peripheral Nitrogen", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11822–11823 (2003).
46. M. Suzuki and A. Osuka, "Improved Synthesis of *meso*-Aryl Substituted [26]Hexaphyrins", *Org. Lett.*, **5**, 3943–3946 (2003).
47. I.-W. Hwang, H. S. Cho, D. H. Jeong, D. Kim, A. Tsuda, T. Nakamura, and A. Osuka, "Photophysical Properties of a 3-Dimensional Zn(II) Porphyrin Box", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9977–9988 (2003).
48. A. Takagi, Y. Yanagawa, A. Tsuda, N. Aratani, T. Matsumoto, A. Osuka, and T. Kawai, "STM Images of Individual Porphyrin Hexamers; *meso-meso* Singly Linked Orthogonal Hexamer and *meso-meso*, β - β , β - β Triply-linked Planar Hexamer on Cu(100) Surface", *Chem. Commun.*, 2986–2987 (2003).
49. N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, and N. Yoshida, "Ultrafast Charge Transfer and Radiationless Relaxation from Higher Excited State (S_2) of Directly Linked Zn-Porphyrin (ZP)-Acceptor Dyads: Investigations into Fundamental Problems of Exciplex Chemistry", *Chem. Phys.*, **295**, 215–228 (2003).
50. H. Maeda, A. Osuka, and H. Furuta, "Trans-Doubly N-Confused Porphyrins: Cu(III) Complexation and Formation of Rod-like Hydrogen Bonding Networks", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15690–15691 (2003).
51. J.-H. Ha, H. S. Cho, J. K. Song, D. Kim, N. Aratani, and 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).
52. S. Yoshimoto, J. Inukai, A. Tada, T. Abe, T. Morimoto, A. Osuka, and H. Furuta, “Adlayer Structure of and Electrochemical O₂ Reduction on Co(II) Porphine- and Co(II) Octaethylporphyrin-modified Au(111) in HClO₄”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1948–1954 (2004).
 53. H. Furuta, T. Morimoto, and A. Osuka, “Structures and Ligand Exchanges of N-Confused Porphyrin Dimers with Group 12 Metals”, *Inorg. Chem.*, **43**, 1618–1624 (2004).
 54. Y. Tanaka, W. Hoshino, S. Shimizu, K. Youfu, N. Aratani, N. Maruyama, S. Fujita, and A. Osuka, “Thermal Splitting of Bis-Cu(II) Octaphyrin-(1.1.1.1.1.1.1) into Two Cu(II) Porphyrins”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3046–3047 (2004).
 55. H. Maeda, A. Osuka, and H. Furuta, “Synthesis of cis-Doubly N-Confused Porphyrins from N-confused Dipyrromethanes”, *Tetrahedron*, **60**, 2427–2432 (2004).
 56. H. Maeda, A. Osuka, and H. Furuta, “Anion Binding Properties of N-Confused Porphyrins at the Peripheral Nitrogen”, *J. Inclu. Phenomena*, **49**, 33–36 (2004).
 57. X. Peng, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, I.-W. Hwang, T. K. Ahn, D. Kim, and A. Osuka, “A Dodecameric Porphyrin Wheel”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4468–4469 (2004).
 58. F. M. Engelmann, I. Mayer, K. Araki, H. E. Toma, M. S. Baptista, H. Maeda, A. Osuka, and H. Furuta, “Photochemistry of Doubly N-Confused Porphyrin Bonded to Non-Conventional High Oxidation State Ag(III) and Cu(III) Ions”, *J. Photochem. Photobiol. A*, **163**, 403–411 (2004).
 59. X. Peng, Y. Nakamura, N. Aratani, D. Kim, and A. Osuka, “1,4-Phenylene-bridged *meso-meso* Linked Diporphyrin Array”, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4981–4984 (2004).
 60. T. Ishizuka, A. Osuka, and H. Furuta, “Inverted N-Confused Porphyrin Dimers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5077–5081 (2004).
 61. “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).
 62. S. Shimizu, V. G. Anand, R. Taniguchi, K. Furukawa, T. Kato, T. Yokoyama, and A. Osuka, “*meso*-Porphynyl-substituted Porphyrin and Expanded Porphyrins”, Y. Inokuma and A. Osuka, *Org. Lett.*, **6**, 3663–3666 (2004).
 63. 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).
 64. I.-W. Hwang, T. K. Ahn, D. M. Ko, D. Kim, T. Kamada, T. Nakamura, A. Tsuda, and A.

- Osuka, "Porphyrin Boxes Constructed by Homochiral Self-Sorting Assembly: Optical Separation, Exciton Coupling, and Efficient Excitation Energy Migration", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16187–16198 (2004).
65. K. Araki, H. Endo, G. Masuda, and T. Ogawa, "Bridging Nanogap Electrodes by in situ Electropolymerization of a Bis-terthiophenylphenanthroline Ruthenium Complex", *Chem. Eur. J.*, **10**, 3331–3340 (2004).
66. Koiti Araki, Hiroaki Endo, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa, "Simultaneous Multi Curve Fitting Analysis of Temperature Dependent I-V Curves from Polythiophene Bridged Nanogap Devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L634–L636 (2004).
67. A. Muranaka, M. Yokoyama, M. Uchiyama, A. Tsuda, A. Osuka, and N. Kobayashi, "Magnetic Circular Dichroism Study of Directly Fused Porphyrins", *ChemPhysChem.*, **6**, 171–179 (2005).
68. 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).
69. 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).
70. 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**, 932–935 (2005).
71. 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).
72. H. Shinmori, F. Kodaira, S. Matsugo, S. Kawabata, and A. Osuka, "Photosensitizing Properties of Diazaporphyrin Derivatives for Singlet Oxygen Generation", *Chem. Lett.*, **34**, 322–323 (2005).
73. N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, and K. Kurotobi, "Observations of the Whole Bell-Shaped Energy Gap Law in the Intra-molecular Charge Separation (CS) from S₂ State of Directly Linked Zn-Porphyrin-Imide Dyads: Examination of Wider Range of Energy

- Gap ($-ΔG_{CS}$) for the CS Rates in Normal Regions”, *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 163–168 (2005).
74. K. Kurotobi and A. Osuka, “Synthesis of *meso*-Azulenylporphyrins”, *Org. Lett.*, **7**, 1055–1058 (2005).
75. Y. Inokuma, T. Matsunari, N. Ono, H. Uno, and A. Osuka, “A Doubly *N*-Fused Benzohexaphyrin and Its Rearrangement to a Fluorescent Macrocycle Containing Two Indolo[2,1-*a*]isoquinolin-5-one Subunits Upon DDQ Oxidation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1856–1860 (2005).
76. 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.*, **11**, 2417–2425 (2005).
77. S. Shimizu, R. Taniguchi, and A. Osuka, “*meso*-Aryl Substituted [26]Hexaphyrin(1.1.0.1.1.0) (ruberin) and [38]Nonaphyrin(1.1.0.1.1.0.1.1.0) from Oxidative Coupling of a Tripyrrane”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2225–2229 (2005).
78. D. Y. Kim, T. K. Ahn, J. H. Kwon, D. Kim, T. Ikeue, N. Aratani, and A. Osuka, “Large Two-Photon Absorption (TPA) Cross-Section of Directly Linked Fused Diporphyrins”, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2996–2999 (2005).
79. 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.*, **11**, 3389–3404 (2005).
80. H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, K. Mukai, and N. Ono, “Novel Photochemical Synthesis of Pentacene and Its Derivatives”, *Chem. Eur. J.*, **11**, 6212–6220 (2005).
81. 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.* **70**, 4054–4058 (2005).
82. 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.*, 2324–2326 (2005).
83. 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*, **109**, 8643–8651 (2005).
84. S. Mori and A. Osuka, “Aromatic and Anti-aromatic Gold(III) Hexaphyrins with Multiple

- Gold–Carbon Bonds”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8030–8031 (2005).
85. 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.* **44**, 3726–2729 (2005).
86. 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*, **109**, 11223–11230 (2005).
87. 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.*, **44**, 4127–4129 (2005).
88. 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.*, **127**, 8264–8265 (2005).
89. T. Ikeue, N. Aratani, and A. Osuka, “Synthesis and Characterization of Fully Conjugated Porphyrin Tapes”, *Israel J. Chem.*, **45**, 293–302 (2005).
90. 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.*, 3685–3687 (2005).
91. 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 Dibenzoporphyrin Dimer that Exhibits a Large Two-Photon Absorption Cross Section”, *Chem. Commun.*, 3782–3784.
92. 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.*, **412**, 303–306 (2005).
93. T. Morimoto, S. Taniguchi, A. Osuka, and H. Furuta, “N-Confused Porphine”, *Eur. J. Org. Chem.*, 3887–3890 (2005).
94. 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.*, **127**, 12856–12861 (2005).
95. K. Youfu and A. Osuka, “Phosphonium Ylides from Nucleophilic Addition of

- Triphenylphosphine to [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)”, *Org. Lett.* **7**, 4381–4384 (2005).
96. 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.*, **127**, 13086 (2005).
 97. 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.*, **44**, 6763–6766 (2005), selected as a HOT paper.
 98. 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.*, **44**, 6899–6901 (2005).
 99. 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.*, **127**, 15201–15206 (2005).
 100. V. G. Anand, S. Saito, S. Shimizu, and A. Osuka, “Internally 1,4-Phenylene-bridged *meso*-Aryl Substituted Expanded Porphyrins; The Decaphyrin and Octaphyrin Cases”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7244 (2005).
 101. H. Uno, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Ogawa, H. N. Yamada, and N. Ono, “Photo precursor for pentacene”, *Tetrahedron. Lett.*, **46**, 1981–1983 (2005).
 102. H. Shinokubo, and A. Osuka, “Oxidation of Hydroquinones with *meso*-Hexakis(pentafluorophenyl) [26]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)”, C. Maeda, *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 200–202 (2006).
 103. N. Aratani, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, “Correlation of Fluorescence Anisotropy Decay with Molecular Size and Shape of Covalently and Noncovalently Bound Large Porphyrin Arrays”, *J. Chinese Chem. Soc.*, **53**, 41–46 (2006).
 104. Y. Inokuma, J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, “Tribenzosubporphyrines: Synthesis and Characterization”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 961–964 (2006).
 105. 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.*, **12**, 1319–1327 (2006) (inside cover).
 106. 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 an Unprecedented Double Pyrrolic Rearrangement”, *Chem. Eur. J.*, **12**, 1754–1759 (2006).
107. W. Huang, G. Masuda, S. Maeda, and T. Ogawa, “Molecular Junctions Composed of Oligothiophene Dithiols Bridged Gold Nanoparticles Exhibiting Photoresponse Properties”, *Chem. Eur. J.*, **12**, 607–619, (2006).
 108. 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 Pathway in Porphyrin Arrays Based on Dihedral Angle Control”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1700–1704 (2006).
 109. K. Youfu and A. Osuka, “Regioselective vicinal-Dichlorination of *meso*-Aryl [26]Hexaphyrin (1.1.1.1.1.1)”, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 1381–1384 (2006).
 110. I.-W. Hwang, Z. S. Yoon, J. Kim, T. Kamada, T. K. Ahn, N. Aratani, A. Osuka, and D. Kim, “Excitation Energy Migration in a Dodecameric Porphyrin Box”, *J. Photochem. Photobiol. A*, **178**, 130–139 (2006).
 111. 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”, *Funct. Adv. Mat.*, **16**, 515–519 (2006).
 112. B. K. Kang, N. Aratani, J. K. Lim, D. Kim, A. Osuka, and K.-H. Yoo, “Electrical Transport properties and their reproducibility fro linear porphyrin arrays”, *Material Sci. Eng.*, **C 26**, 1023–1027 (2006).
 113. H. Hata, Y. Kamimura, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Synthesis of Pyrrolidine-Fused [34] and [36]Octaphyrins via 1,3-Dipolar Cycloaddition”, *Org. Lett.*, **8**, 1169–1172 (2006).
 114. 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.*, **128**, 4119–4127 (2006).
 115. S. Hiroto, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Porphyrin Synthesis in Water Provides New Expanded Porphyrins with Direct Bipyrrole Linkages: Isolation and Characterization of Two Heptaphyrins”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6568–6569 (2006).
 116. Y. Mastuzaki, A. Nogami, A. Tsuda, A. Osuka, K. Tanaka, “A Theoretical Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of π -Conjugated Linear Porphyrin Arrays”, *J.*

- Phys. Chem. A*, **110**, 4888–4899 (2006).
117. K. Kurotobi, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka, “Quadruply Azulene–fused Porphyrin with Intense Near IR Absorption and Large Two–photon Absorption Cross Section”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3944–3947 (2006).
118. S. Shimizu, N. Aratani, and A. Osuka, “*meso*–Trifluoromethyl Substituted Expanded Porphyrins”, *Chem. Eur. J.*, **12**, 4909–4918 (2006).
119. T. Kamada, N. Aratani, T. Ikeda, N. Shibata, Y. Higuchi, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. S. Kim, Z. S. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, “High Fidelity Self–Sorting Assembling of *meso*–Cinchomeronimide Appended *meso*–*meso* Linked Zn(II) Diporphyrins”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7670–7678 (2006).
120. I. H. Kwon, T. K. Ahn, M.–C. Yoon, D. Y. Kim, M. K. Koh, D. Kim, H. Furuta, M. Suzuki, and A. Osuka, “Comparative Photophysical Properties of Free–base, bis–Zn(II), bis–Cu(II), and bis–Co(II) Doubly N–Confused Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1)”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11683–11690 (2006).
121. T. Ikeda, J. M. Lintuluoto, N. Aratani, Z. S. Yoon, D. Kim, and A. Osuka, “Synthesis of Doubly Strapped *meso*–*meso* Linked Porphyrin Arrays and Triply Linked Conjugated Porphyrin Tapes”, *Eur. J. Org. Chem.*, 3126–3204 (2006).
122. A. Muranaka, Y. Asano, A. Tsuda, A. Osuka, and N. Kobayashi, “Spectroscopic and Theoretical Studies of Optically Active Porphyrin Dimers: A System Uninterpretable by Exciton Coupling Theory”, *ChemPhysChem.*, **7**, 1235 (2006).
123. T. Ikeda, A. Tsuda, N. Aratani, and A. Osuka, “Synthesis and Characterization of Facially Encumbered and Soluble Porphyrin Tapes”, *Chem. Lett.*, **35**, 946–947 (2006).
124. A. K. Sahoo, Y. Nakamura, N. Aratani, K. S. Kim, S. B. Noh, H. Shinokubo, D. Kim, and A. Osuka, “Synthesis of Brominated Directly Linked Fused Diporphyrins through Gold(III)–Mediated Oxidation,” *Org. Lett.*, **8**, 4141–4144 (2006).
125. T. Kurahashi, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Intermolecular Rhodium–Catalyzed Carbometallation–Heck–Type Reaction in Water”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6336–6338 (2006).
126. S. Hiroto, K. Furukawa, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Synthesis and Biradicaloid Character of Doubly Linked Corrole Dimers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12380–12381 (2006).
127. Z. S. Yoon, J. H. Kwon, M.–C. Yoon, M. K. Koh, S. B. Noh, J. L. Sessler, J. T. Lee, D. Seidel, A. Aguilar, S. Shimizu, M. Suzuki, A. Osuka, and D. Kim, “Nonlinear Optical Properties and

- Excited-State Dynamics of Highly Symmetric Expanded Porphyrins”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14128–14134 (2006).
128. M. Kawao, H. Ozawa, H. Tanaka, and T. Ogawa, “Synthesis and Self-assembly of Novel Porphyrin Molecular Wires”, *Thin Solid Films*, **499**, 23–28 (2006).
129. O. Tsutsumi, H. Sato, K. Takeda, and T. Ogawa, “Synthesis and Photochemical Behavior of Metalloporphyrin Complexes Containing a Photochromic Axial Ligand”, *Thin and Solid Films*, **499**, 219–223 (2006).
130. 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.*, **45**, 2324–2327 (2006).
131. H. Tanaka, T. Yajima, T. Matsumoto, Y. Otsuka, and T. Ogawa, “Porphyrin Molecules Working as Nanodevice on Single-walled Carbon Nanotube Wiring”, *Adv. Mat.*, **18**, 1411–1415 (2006).
132. W. Huang and T. Ogawa, “Spontaneous Resolution of Delta and Gamma Enantiomeric Pair of [Ru(phen)(bpy)₂](PF₆)₂ (phen = 1,10-phenanthroline, bpy = 2,2'-bipyridine) by Racemic Conglomerate Crystallization”, *Polyhedron*, **25**, 1379–1385 (2006).
133. W. Huang and T. Ogawa, “Structural and Spectroscopic Characterizations of Low-spin [Fe(4,4-dimethyl-2,2'-bipyridine)₃](NCS)₂/H₂O Prepared from High-spin Iron(II) Dithiocyanate Tetrapyridine”, *J. Mol. Struct.*, **785**, 21–26 (2006).
134. K. Araki, M. Eisuke, H. Tanaka, and T. Ogawa, “Preparation of Very Reactive Thiol-protected Gold Nanoparticles: Revisiting the Brust-schiffrin Method”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 708–712 (2006).
135. H. Tanaka, T. Yajima, M. Kawao, and T. Ogawa, “Electronic Properties of Single-walled Carbon Nanotube/150mer Porphyrin System Measured by Point-contact Current Imaging Atomic Force Microscopy”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 1644–1648 (2006).
136. T. Ogawa, W. Huang, and H. Tanaka, “Morphology and Electric Properties of Nonathiothiophene/Au Nano-composite Thin Films Formed between 1 mm Gapped Electrodes”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 299–303 (2006).
137. H. Ozawa, M. Kawao, H. Tanaka, and T. Ogawa, “Synthesis of End-functionalized π -Conjugated Porphyrin Oligomers”, *Tetrahedron*, **62**, 4749–4755 (2006).
138. R. Negishi, T. Hasegawa, K. Terabe, M. Aono, T. Ebihara, H. Tanaka, and T. Ogawa, “Fabrication of Nanoscale Gaps Using a Combination of Self-assembled Monomolecular and

- Electron Beam Lithographic Techniques”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 223111 (2006).
139. S. Saito and A. Osuka, “*N*-Fusion Reaction Sequence of Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1); Singly, Doubly, and Quadruply *N*-Fused Heptaphyrin”, *Chem. Eur. J.*, in press (2006).
 140. M. Suzuki and A. Osuka, “Conformational Control of [26]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1) by *meso*-Thienyl Substituent”, *Chem. Eur. J.*, in press (2006).
 141. A. K. Sahoo, S. Mori, H. Shinokubo, and A. Osuka, “Facile Peripheral Functionalization of Porphyrins via Pd-Catalyzed [3 + 2] Annulation with Alkynes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (2006) selected as a VIP paper.
 142. Y. Kamimura, S. Shimizu, and A. Osuka, “[40]Nonaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1.1) and Its Hetero-metallic Complexes with Palladium–Carbon Bonds”, *Chem. Eur. J.* in press (2006).
 143. R. Negishi, T. Hasegawa, H. Tanaka, K. Terabe, H. Ozawa, T. Ogawa, and M. Aono, “Size-dependent Single Electron Tunneling Effect in Au Nanoparticles”, *Surface Science*, in press.

(2)その他の著作物 (国内誌 13 件、国際誌 12 件)

1. A. Tsuda, and A. Osuka, “Directly Linked and Fused Oligoporphyrin Arrays from Oxidations of Metalloporphyrins”, *J. Includ. Phenom. (Accounts)*, **41**, 77–81 (2002).
2. A. Tsuda and A. Osuka, “Discrete Conjugated Porphyrin Tapes with an Exceptionally Small Bandgap”, *Advanced Materials*, **14**, 75–79 (2002).
3. N. Aratani, A. Osuka, H. S. Cho, and D. Kim, “Photochemistry of Synthetic Covalently-linked Multi-Porphyrinic Systems”, *J. Photochemistry Photobiology C*, **3**, 25–52 (2002).
4. H. Furuta, H. Maeda, and A. Osuka, “Confusion, Inversion, and Creation—A New Spring from Porphyrin Chemistry”, *Chem. Commun., Feature Article*, 1795–1804 (2002).
5. 高木昭彦、古川雅士、田中裕行、松本卓也、川合知二、「有機分子／金属界面における電子状態のアライメント」、*表面科学* **23**、616–621 (2002).
6. 小川琢治、「単分子エレクトロニクス」「ナノテクノロジー最前線」、東京教育出版センター (2002).
7. 小川琢治、「単一分子デバイスの設計と合成」「分子ナノテクノロジー」、化学同人(2002).
8. 小川琢治、「分子電子素子のナノ科学技術」、STEP ネットワーク(四国産業技術振興センター)、5月号、(2002).
9. D. Kim and A. Osuka, “Photophysical Properties of Directly Linked Linear Porphyrin Arrays”,

- J. Phys. Chem. A, Feature Article*, **107**, 8791–8816 (2003).
10. N. Aratani and A. Osuka, “Directly Linked Porphyrin Arrays”, *Chem. Record*, **3**, 225–234 (2003).
 11. 小川琢治、「単一分子ないしは少数分子の電気特性の研究の最近の展開」、*Electrochemistry*, **71**, 952–955 (2003).
 12. S. Shimizu and A. Osuka, “*meso*-Aryl Expanded Porphyrins: Synthesis, Structures, and Coordination Chemistry”, *J. Por. Phthalo.*, **8**, 175–181 (2004).
 13. D. Kim and A. Osuka, “Directly Linked Porphyrin Arrays with Tunable Excitonic Interactions”, *Acc. Chem. Res.*, **37**, 735–745 (2004).
 14. 荒谷直樹、大須賀篤弘、「メゾーメゾ結合ポルフィリンおよび縮環ポルフィリン多量体の光物性」、*光化学*、35巻、94–101 (2004).
 15. I. Yamazaki, S. Akimoto, N. Aratani, and A. Osuka, “Observation of Coherent Recurrence Motion of Excitons in Anthracene Dimers”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (Accounts), **77**, 1959–1971 (2004).
 16. 小川琢治、「少数分子の電気伝導特性」、*表面科学*、**25**, 732–737 (2004).
 17. 小川琢治、「少数分子における電子伝導についての最近の話題」、*固体物理*、609–616 (2004).
 18. 荒谷直樹、大須賀篤弘、「新規ポルフィリンの化学」、*Organometallic News*、2–7, 94–101 (2005).
 19. I.-W. Hwang, N. Aratani, A. Osuka, and D. Kim, Excitation Migration in Multiporphyrin Arrays, *Bull. Kor. Chem. Soc. (Accounts)*, **26**, 1–13 (2005).
 20. 小川琢治、実験化学講座、第28巻、「第3章 第1節 第1項 単一分子デバイス」p.179–197 (2005).
 21. 小川琢治、「単分子の電気特性を調べる新たな流れ」、*化学*、9月号、(2005).
 22. S. Shimizu and A. Osuka, “Metalation Chemistry of *meso*-Aryl Substituted Expanded Porphyrins”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1319–1335 (2006).
 23. T. Hori, Y. Nakamura, N. Aratani, and A. Osuka, “Exploration of Electronically Interactive Cyclic Porphyrin Arrays”, *J. Organomet. Chem.*, in press (2006).
 24. 小川琢治、ナノテクノロジー入門シリーズ、「ナノテクのための工学入門」、II. ナノ構造体の応用測定工学、4. 電気物性の測定 (2006).
 25. 小川琢治、「分子配向技術の将来に向けて」、*機能材料(シーエムシー)*「分子配向技術の基礎と応用の可能性」、2月号、28 – 34 (2006).

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

① 招待講演(国内会議 61 件、国際会議 39 件)

1. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Frontier material Science Towards Energy Conversion and Eco Design”From meso-meso Coupled Porphyrin Arrays to Molecular Wire, The 5th Sanken International Symposium, Osaka, Japan, March 2002.
2. 松本卓也、川合知二(阪大産研)、「探針-有機分子-表面間の局所的電荷移動と分子エレクトロニクス」、分子科学研究所 SPM 研究会、岡崎、2002 年 2 月。
3. 松本卓也、川合知二(阪大産研)、「走査プローブ顕微鏡を用いた DNA 及び鎖状有機分子の電子物性計測」、日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会、東京、2002 年 3 月。
4. 小川琢治(分子研)、「分子電子素子のための分子設計と物性評価」、日本学術振興会 ナノプローブテクノロジー委員会、2002 年 3 月 5 日。
5. 小川琢治(分子研)、「平面ギャップ電極による分子電子素子」、分子スケールナノサイエンス研究会、分子科学研究所、2002 年 3 月 18 日。
6. 小川琢治(分子研)、「有機分子・金属複合体系の特性を利用した分子電子素子」、日本化学会第81春季年会、2002 年 3 月 27 日。
7. 小川琢治(分子研)、「ナノ電極と有機分子」、応用物理学会特別シンポジウム、2002 年 3 月 29 日。
8. 松本卓也、川合知二(阪大産研)、特別企画「ナノ金属錯体の化学」金属錯体の表面ナノスケール集積化、日本化学会第81春季年会、早稲田大学、2002 年 3 月。
9. 松本卓也、「分子内電荷分布と単一分子電気伝導」、第一回単一分子エレクトロニクス研究会、京都、2002 年 4 月。
10. 大須賀篤弘(京大院理)、「新しいポルフィリノイドの化学」、CREST“単一分子”領域テーマ別シンポジウム-物理化学の最前線、京都、2002 年 5 月。
11. 大須賀篤弘(京大院理)、「メゾ-メゾ結合ポルフィリンから分子ワイヤーへ」、第1回福井工業大学先端研究所研究発表会、福井工業大学、2002 年 5 月。
12. 小川琢治(分子研)、「単分子単電子素子のための有機金属錯体の設計と合成」、ナノ金属錯体の化学シンポジウム、2002 年 5 月 18 日-19 日。
13. A. Osuka (Kyoto Univ.) , “From meso-meso Coupled Porphyrin Arrays to Molecular Wire”, Fifth International Symposium on Functional π -Electron System, Plenary Lecture, Ulm/Neu-Ulm, Germany, May 30 to June 4, 2002.
14. 小川琢治(分子研)、「ナノ構造体としての有機分子」、第21回電子材料シンポジウム、2002 年

- 6月19日-21日。
15. 大須賀篤弘(京大院理)、「メゾーメゾ結合ポルフィリンから分子ワイヤーへ」、ナノ領域分子集合体研究会、名古屋、2002年7月。
 16. 小川琢治(分子研)、「分子電子素子の化学からのアプローチ」、第4回ダイナミック分光化学ワークショップ、2002年7月4日-5日。
 17. 小川琢治(分子研)、「化学の立場から分子素子の可能性」、日本学術振興会 情報化学用有機材料第142委員会、2002年7月19日。
 18. 小川琢治(分子研)、「単分子電子素子のための合成化学的アプローチ」、京都大学大学院工学研究科、2002年7月24日。
 19. A. Osuka(Kyoto Univ.), “From *meso-meso* Linked Diporphyrin to Molecular Wire”, 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Plenary Lecture, Sapporo, Japan, August 4-8, 2002.
 20. A. Osuka(Kyoto Univ.), “From *meso-meso* Linked Diporphyrin to Molecular Wire”, Supramolecular Chemistry, EURESCO Conference on Molecular Rods and Switches, Invited Lecture, San Feliu de Guixols, Spain, September 14-19, 2002.
 21. 大須賀篤弘(京大院理)、「メゾーメゾ結合ポルフィリンから分子ワイヤーへ」、ナノ・インテリジェント材料/システム国際シンポジウム、東京、2002年10月。
 22. 大須賀篤弘(京大院理)、「メゾーメゾ結合ポルフィリンから分子ワイヤーへ」、物性研短期研究会、東京大学物性研、2002年11月。
 23. 松本卓也(阪大産研)、「無機及び有機材料の STM・MFM」、日本顕微鏡学会関西支部特別企画「SPM セミナー」、京都、2002年12月。
 24. 松本卓也(阪大産研)、「分子デバイスの電子物性と素子機能」、京都大学VBL講義「先端電子材料学」、京都、2002年12月。
 25. 大須賀篤弘(京大院理)、「新しいポルフィリン化学の展開」、山梨大学招待講演、山梨大学、2002年11月。
 26. A. Osuka (Kyoto Univ.), “From *meso-meso* Linked Diporphyrin to Molecular Wire”, Invited Lecture, The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry Supported by 21-COE Program, Taipei, Taiwan January 16-18.
 27. 大須賀篤弘(京大院理)、「新しいポルフィリノイドの化学」、CREST“単一分子”領域最終発表会、東京、2003年1月。
 28. 松本卓也、川合知二(阪大産研)、「表面単一分子系の分極と表面分子機能」、学術創成研究「有機デバイス関連界面の解明と制御」第一回公開シンポジウム、名古屋、2003年1月。

29. T. Matsumoto (Osaka Univ.), "Nanostructures and electronic properties of Macromolecules: DNAs and porphyrins", 3rd Korea-Japan Workshop on Nanostructures on Surface, "Nano-scale molecular systems on surfaces, Seoul, Korea, February 7, 2003.
30. A. Osuka (Kyoto Univ.), "From *meso-meso* Linked Diporphyrin to a Molecular Wire", Invited Lecture at Nanoarchitectonics Workshop 2003, "Nano-Space Engineering for Nanoarchitectonics (NSENA 2003), Tsukuba, Japan, March 6-7, 2003.
31. 大須賀篤弘 (京大院理), 「新しいポルフィリノイドの化学」、ナノスケール機能性有機色素ワークショップ、東京、2003年3月。
32. A. Osuka (Kyoto Univ.), "*meso-meso* Linked Diporphyrin to a Molecular Wire", Invited Lecture at Session on Porphyrins and Supramolecular Assemblies in 203th Electrochemical Society Meeting, Paris, France, April 27- May 2, 2003.
33. 松本卓也、川合知二 (阪大産研), 「ナノ構造・デバイスの電気・電子特性評価法」、第一回近畿産学官連携フォーラム、大阪、2003年3月。
34. 松本卓也、川合知二 (阪大産研), 「走査プローブ顕微鏡で測る」、日本化学会イブニングセッション「先端ウォッチング調査: 21世紀の化学の潮流を探る」、東京、2003年3月。
35. T. Matsumoto, T. Kawai (Osaka Univ.), "Novel Method of Scanning Probe Microscopy/Spectroscopy for Nano-scale Molecular Devices", Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Tokyo, Japan, March 5-7, 2003.
36. T. Ogawa (IMS), "Self-organization in Nanotechnology", Nanotech roundtable organized by Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, at Suigetsu Hotel Ohgaisou, Tokyo, March 7, 2003.
37. 小川琢治 (分子研), 「合成化学からのナノサイエンスへのアプローチ」、ナノ支援京都シンポジウム、京都リサーチパーク、2003年3月8日
38. 小川琢治 (IMS), 「ナノ電極で測る」、日本化学会春期年会・先端ウォッチング、2003年3月20日。
39. T. Ogawa (IMS), "Design and synthesis of organometallic complexes optimized for molecular electronic devices", International Symposium Nano-Science of Advanced Metal Complexes (Okazaki), March 24, 2003.
40. 大須賀篤弘 (京大院理), 「ポルフィリン化学の最近の展開-巨大ポルフィリンアレーと環拡張ポルフィリン」、ファインケミカルズ研究会、大阪市立工業研究所、2003年5月。
41. 小川琢治 (分子研), 「分子ナノサイエンスのための有機合成」、21世紀 COE 講演会、九州大学大学院工学研究科、2003年5月29日。

42. 小川琢治(分子研)、「サブミクロン-ミクロンサイズ p-共役分子系の合成的研究」、学術創成研究費「分子・DNAレベルの素子」研究会、東京工業大学すずかけ台キャンパス、2003年7月30日。
43. 大須賀篤弘(京大院理)、「巨大ポルフィリンの化学」第1回単一分子発光研究会、東京、2003年9月。
44. 小川琢治(分子研)、化学技術戦略推進機構「単一分子発光研究会」、東京、2003年9月4日。
45. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthetic Porphyrinoid Chemistry”, The 9th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan, November 10-14, 2003.
46. 大須賀篤弘(京大院理)、「メゾ-メゾ結合ポルフィリンから分子ワイヤーへ」「ナノバイオワークショップ」日本学術振興会産学協力研究「分子ナノテクノロジー」第174委員会、招待講演、京都テルサ、2003年11月。
47. 小川琢治(分子研)、「分子ナノ科学への有機化学的アプローチ」、産業技術総合研究所、2003年11月10日。
48. 小川琢治(分子研)、「単一・少数有機分子の電気特性計測のための有機化学的アプローチ」東北大学金属材料研究所研究会「ナノカーボンエレクトロニクス」、2003年11月13日。
49. 大須賀篤弘(京大院理)、「新しいポルフィリノイドの化学」、九州大学大学院工学研究科招待講演、2003年12月。
50. T. Ogawa (IMS), “Organic Synthesis for Molecular Nano-Science”, The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, Japan, December 11, 2003.
51. 小川琢治(分子研)、「有機・無機ナノ構造体の創製とナノサイエンス」、機能性有機電子材料専門委員会(JEITA)、東京、2003年12月19日。
52. 小川琢治(分子研)、「無機・有機ナノ構造体の作成とその電気特性」、核融合科学研究所 NIFS セミナー、土岐市、2003年12月26日。
53. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Exploration of Novel Porphyrinoids; Meso-meso Coupled Porphyrin Arrays and Expanded Porphyrins”, Invited lecture in The Third International Symposium of the Kyoto COE Project “Elements Science”, Institute of Chemical Research, Kyoto University, Kyoto Uji, Japan January 9-10, 2004.
54. T. Ogawa (IMS), “Molecular Electronics” The 20th Yokohama City University International Forum (YCUIF-20) Science and Technology in Nanometer-Scale Materials, Yokohama Symposia, Japan, January 25, 2004.
55. 大須賀篤弘(京大院理)、「ポルフィリノイド化学の最近の展開」分子スケールエレクトロニクス研

- 研究会、分子科学研究所、2004年4月。
56. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Exploration of Novel Porphyrinoid”, Plenary Lecture in 39th EuChem Conference on Stereochemistry (Bürgenstock Conference), Bürgenstock, Swiss, April 17-23, 2004.
 57. 松本卓也(阪大産研)、「分子系ナノスケール構造の電気・電子特性計測」、分子スケールエレクトロニクス研究会、岡崎、2004年4月。
 58. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Exploration of Novel Porphyrinoid”, Plenary Lecture in Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP3), New Orleans, USA, July 12-July 16.
 59. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthetic Porphyrinoid Chemistry”, Plenary Lecture in 17th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICOPC-17), Shanghai, China, August 15-20.
 60. T. Matsumoto, T. Kawai (Osaka Univ.), “Electronic properties of biomolecular system: toward the realization of bottom-up molecular scale electronics”, International Seminar on Organic-molecular Materials, Shizuoka, Japan, August 8-9, 2004.
 61. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthetic Porphyrinoid Chemistry”, Plenary Lecture in International Conference on Supramolecular Science and Technology 2004, Prague, Czech, September 5-9, 2004.
 62. 田中啓文(分子研)、「有機分子を利用したナノ構造体の作成と電子物性の評価」、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会、名古屋、2004年9月17日。
 63. 小川琢治(分子研)、「分子ナノ構造体の形成と単一・少数分子計測」、名古屋大学有機・分子エレクトロニクス拠点形成研究会、名古屋、2004年10月7日。
 64. T. Ogawa (IMS), “Preparation of nano-structures for molecular electronics”, International Symposium on Nano-organization and Function, Tokyo, November 12, 2004.
 65. T. Ogawa (IMS), “Preparation of nano-structures for molecular electronics”, The 8th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photo-conduction in Organic Solids and Related Phenomena, Okazaki, November 14, 2004.
 66. 小川琢治(分子研)、「有機分子を利用したナノ構造体の形成と物性の研究」、第25回日本化学会九州支部シンポジウム、福岡、2004年12月11日。
 67. 田中啓文(分子研)、「自己組織化分子多層膜を用いた超高精密ナノリソグラフィ」理研セミナー、和光、日本、2004年。
 68. 田中啓文(分子研)、“New Nanofabrication Methods” Seminar for Atomic Scale Electronics、

- 那須、2004 年。
69. 田中啓文(分子研)、「自己組織化分子多層膜を用いた超高精密ナノソグラフィー」、北陸先端大セミナー、辰口、2004 年。
 70. 小川琢治(分子研)、「分子電子素子のためのナノ構造体の形成」、九州大学工学研究院応用化学講演会、福岡、2005 年 1 月 28 日。
 71. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Construction and Photophysics of *meso-meso* Linked Porphyrin Arrays”, Plenary Lecture in Asian Photochemistry Conference 2005, Taipei, Taiwan, January 5-11, 2005.
 72. H. Tanaka (IMS), “Electronic Property of Porphyrin on SWNT Electrode Measured by Point Contact Imaging Atomic Force Microscopy”, Seminar for Atomic Scale Electronics, Gotemba, Japan, January, 2005.
 73. T. Ogawa (IMS), “Construction of Nano-structures for Molecular Electronics”, 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki, March 16, 2005.
 74. 大須賀篤弘(京大院理)、「新しいポルフィリノイドの機能化学」日本化学会中国四国地区講演会、「機能物質化学の最前線」、招待講演、広島大学工学部、2005 年 1 月。
 75. 大須賀篤弘(京大院理)、「ポルフィリノイドの最近の展開」日本化学会イノベーション、招待講演、大阪、2005 年 6 月。
 76. N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Cyclic Architectures of Electronic Interacting Porphyrin Arrays”, 206th Meeting of The Electrochemical Society, Quebec, Canada, May, 18, 2005.
 77. 松本卓也(阪大産研)、「絶縁体上ナノ構造の電気特性・電子状態計測ーナノエレクトロニクスのための SPM 新手法ー」、JST ナノ計測ワークショップ ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ領域横断企画、静岡グランドホテル中島屋、2005 年 8 月。
 78. T. Matsumoto and T. Kawai (Osaka Univ.), “Conduction in Single/Small Number of Molecules Including DNA and Cytochrome c”, The 54th Fujihara Seminar, Tomakomai, Japan, Aug 31-Sep 4, 2005.
 79. 松本卓也、川合知二(阪大産研)、「有機・バイオ材料の分子スケール電子機能計測ーナノテスタの開発と分子エレクトロニクスへの応用ー」、2005 年度精密工学会秋季大会シンポジウム「先端機能材料・表面の原子スケール計測技術」、京都大学総合人間学部、2005 年 9 月。
 80. 小川琢治(分子研)、「有機・無機ナノ構造体の形成と電気特性の計測」、島根大学理工学部講演会、2005 年 9 月 30 日。
 81. T. Ogawa (IMS), “Construction of Molecular Nano-structures and their Electronic

- Properties” (plenary lecture), The Brazilian Society of Materials Research 2005, Recife, Brazil, October, 2005.
82. 田中啓文(分子研)、「ナノ伝導計測と超微細ナノファブ리케이션」オリンパスセミナー、辰野町オリンパス半導体技術センター、2005年10月。
 83. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Discrete Porphyrin Oligomers as Artificial Light Harvesting Antenna”, Invited Lecture in the 12th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, SuZhou, China, December 8-11, 2005.
 84. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Construction and Photophysics of meso-meso Linked Porphyrin Arrays”, Invited Lecture in Pacificchem Conference 2005, Honolulu, Hawaii, December 14-21, 2005.
 85. T. Ogawa (IMS), “Construction of Molecular Nano-Structures and Studies of Their Electronic Properties”, International Symposium on Molecular Scale Electronics, Tsukuba, December 5-6, 2005.
 86. H. Tanaka (IMS), “Organic molecules Working as Nanodevices on Single-Walled Carbon Nanotube Wiring”, Seminar for Atomic Scale Electronics, Karuizawa, Japan, December, 2005.
 87. T. Ogawa (IMS), “Construction of Organic Nano-structures and Studies on Their Electric Properties”, 23rd Japan-India Workshop on Molecular and Supramolecular Materials, Tokyo, February 16-18, 2006.
 88. 大須賀篤弘、「環拡張ポルフィリン化学の最近の展開」、複合系光機能性物質の創製と光科学への展開、招待講演、奈良女子大学学術研究交流センターシンポジウム、2006年3月。
 89. T. Ogawa (IMS), “Construction of Organic Nano-Structures and Studies on Their Electronic Properties”, The Sixth France-Japan Workshop on Nanomaterials, Sapporo, Japan, March.6-8, 2006.
 90. T. Ogawa (IMS), “Construction of Organic Nano-Structures and Studies on Their Electronic Properties”, 台湾-日本二国間シンポジウム, Fukuoka, March 24-25, 2006.
 91. H. Tanaka (IMS), “Electric property of SWNT/naphthalenediimide complex” Seminar for Atomic Scale Electronics, Gotemba, Japan, May, 2006.
 92. 松本卓也(阪大産)、「ナノスケール電気伝導:フタロシアニン、DNA、チトクロムc」、物性研究所短期研究会「有機物質のナノ電子物性」、千葉 物性研究所 柏キャンパス、2006年4月。
 93. 小川琢治(分子研)、「有機物質のナノ電子物性」、東大物性研 短期研究会、2006年4月24-26日。
 94. 大須賀篤弘(京大院理)、「新しいポルフィリン化学にむけて」、SOREST 研究発表会、招待講

演、東京、2006年5月。

95. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Construction and Photophysics of meso-meso Linked Porphyrin Arrays”, Invited Lecture in 11th International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPTO-2006), Uji, Kyoto, Japan, May 22-25, 2006.
96. A. Osuka (Kyoto Univ.), “Regioselective Borylation of Porphyrinods via C-H Bond Activation with Iridium Complex”, Invited Lecture, Fourth International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, July 2- July 7, 2006.
97. 松本卓也(阪大産研)、「有機・バイオ材料のナノスケール電子機能測定」、有機ビジネステクニカルセミナー オルガテクノ2006、パシフィコ横浜アネックスホール、2006年7月。
98. 田中啓文(分子研)、「有機分子でナノ構造やナノデバイスを作る」結晶化学セミナー、京都大学化学研究所、2006年7月18日。
99. Takuji Ogawa (IMS), “Construction of Organic Nano-Structures and Studies on Their Electronic Properties”, International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICNSNT2006), Chennai, India, August 25-30, 2006.
100. 小川琢治(分子研)、「単一分子素子を目指したナノ構造体の生成とナノ計測」、生産開発科学研究会、2006年10月18日。

①口頭発表 (国内会議 102件、国際会議 28件)

1. A. Osuka (Kyoto Univ.), From *Meso-meso* Coupled Diporphyrins to Molecular Wires, Fifth International Symposium on Functional π -Electron Systems, Ulm/Neu-Ulm, Germany, June 2002.
2. D. Kim (Yonsei Univ.), A. Osuka (Kyoto Univ.), “Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Various Zinc(II)Porphyrin Linear Arrays”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
3. 小澤寛晃、小川琢治(分子研)、「デンドロン保護されたポルフィリンワイヤーの合成」、第18回若手化学者のための化学道場愛媛2002、愛媛、2002年7月31日
4. 加茂誠、大須賀篤弘(京大院理)、入江正浩(九州大学)、大野健、野崎浩一(阪大院理)、「ジアリールエテン光異性を利用した分子内電荷シフト反応の制御」、「単一原子・分子レベルの反応制御」3期終了チームシンポジウム(東京)2003年1月
5. 清水宗治、谷口竜一郎、古田弘幸、大須賀篤弘(京大院理)、「パーフルオロ環拡張ポルフィリンの構造と物性」、日本化学会第83春季年会(東京)2003年3月
6. 谷口竜一郎、清水宗治、古田弘幸、大須賀篤弘(京大院理)、酒井尚子、山内淳(京大)、

- 「ヘキサフィリン金属錯体の化学とルビリンの合成」、日本化学会第83春季年会(東京)2003年3月。
7. 加茂誠、新森英之、大須賀篤弘(京大院理)、「キノノイド構造を持つ縮環ポルフィリンの合成」、日本化学会第83春季年会(東京)2003年3月。
 8. 荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体の合成と光物性」、日本化学会第83春季年会(東京)2003年3月。
 9. 高木昭彦、梁川宜輝、松本卓也、川合知二(阪大産研)，“鎖状ポルフィリン多量体の表面吸着構”，第63回応用物理学会学術講演会(新潟)2002年9月。
 10. Y. Naitoh, T. Matsumoto, T. Kawai (Osaka Univ.),” Charge Transfer Force Microscopy/Spectroscopy and their Application for Molecular Systems”, The 10th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Honolulu, November 2002.
 11. A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, and T. Kawai (Osaka Univ.), “Structure of Adsorbed Porphyrin Chains”, The 10th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Honolulu, November 2002.
 12. 高木昭彦・梁川宜輝・松本卓也・川合知二(阪大産研)、“鎖状ポルフィリン多量体の表面吸着構造”、応用物理学会学術講演会、2002年。
 13. H. Sato and T. Ogawa(IMS), “Synthesis and Properties of meso-tetraaryl rhodium (III) porphyrin with axial ligand of molecular wire” ASIA NANO 2002, Tokyo, November 27, 2002.
 14. H. Ozawa, T. Ogawa(IMS), “Synthesis of thick porphyrin molecular wires by a palladium catalyzed oligomerization” AsiaNANO2002, Tokyo, November 27, 2002.
 15. T. Matsumoto, T. Kawai (Osaka Univ.),”Nano-structure and electronic properties of macromolecules: DNAs and Porphyrins”, the 3rd Korea-Japan Workshop on Nanostructures on Surfaces, Korea, February 2003.
 16. T. Matsumoto, T. Kawai (Osaka Univ.), “Novel Method of Scanning Probe Microscopy/Spectroscopy for Nanoscale Molecular Devices”, 第二回有機エレクトロニクス・バイオエレクトロニクス国際会議, Tokyo, March 2003.
 17. 河尾真宏、小澤寛晃、小川琢治(分子研)、「新規ポルフィリン系分子ワイヤの合成とSPMによる観察」日本化学会第83春季年会、東京、2003年3月18日。
 18. 小澤寛晃、河尾真宏、小川琢治(分子研)、「直径の大きなポルフィリンワイヤーの合成とAFMにおける測定」、日本化学会第83春季年会、東京、2003年3月18日。
 19. 佐藤弘一、小川琢治(分子研)、「自立型分子ワイヤーの合成及び特性評価」、日本化学会第83春季年会、東京、2003年3月20日。

20. 松本卓也(阪大産研)、「生体関連分子を利用した分子デバイスの構築と電気特性計測」、「ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究ワークショップ」、兵庫県立淡路夢舞台国際会議場淡路島、2003年4月。
21. 高木昭彦(阪大産研)、「ポルフィリン鎖状多量体の固体表面上での電子状態」、「ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究ワークショップ」、兵庫県立淡路夢舞台 国際会議場淡路島、2003年4月。
22. 松本卓也、田中秀和、谷口正輝、川合知二(阪大産研)、「DNAの電気伝導性とポルフィリン-DNA会合体形成の試み」、「機能性分子の設計・合成戦略と計測技術の現在そして未来」研究会イン沖縄(2003)、琉球大学図書館、2003年4月。
23. 小川琢治(分子研)、「サブミクロン-ミクロンサイズ p-共役分子系の合成的研究」、招待講演、学術創成研究費「分子・DNAレベルの素子」研究会、東京工業大学すずかけ台キャンパス、2003年7月。
24. N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), D. Kim, H. Sumi, “Excitation Energy Transfer from Long meso-meso Linked Zinc(II) Porphyrin Arrays as Excitons,” 21st International Conference on Photochemistry (第 21 回国際光化学会議), July 2003.
25. N. Aratani, Y. Nakamura, and A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis of Directly Linked Cyclo[n]porphyrins as Model of Light Harvesting Antenna,” 21st International Conference on Photochemistry (第 21 回国際光化学会議), July 2003.
26. 大須賀篤弘(京大院理)、「巨大ポルフィリンの化学」、第1回単一分子発光研究会、東京、2003年9月。
27. 高木昭彦、松本卓也、川合知二(阪大産研)、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「巨大ポルフィリンアレーの走査プローブ顕微鏡観察」、第一回バイオ・オプティクス研究会「バイオとオプティクスの融合」、山口大学大学会館、2003年9月。
28. 清水宗治、V. G. Anand、古川貢、加藤立久、大須賀篤弘(京大院理)、「環拡張ポルフィリン金属錯体の合成と物性」、第53回錯体化学討論会、山形大学、2003年9月。
29. 黒飛敬、大須賀篤弘(京大院理)、「アズレニルポルフィリン誘導体の合成と物性」、第33回構造有機化学討論会、2003年10月。
30. 清水宗治、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾアリアル環拡張ポルフィリンの構造と物性」、第33回構造有機化学討論会、2003年10月。
31. H. Ozawa, T. Ogawa(IMS), “Synthesis and characterization of dendrimer protected conjugated porphyrin wires” , New Horizons in Molecular Science and Systems: An Integrated Approach, Okinawa, October 16, 2003.

32. 荒谷直樹、住斉、 Dongho Kim、大須賀篤弘(京大院理、ヨONSEI大学)、「メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体をエネルギードナーとした励起エネルギー移動の解析」、2003 光化学討論会、2003 年 11 月。
33. 小川琢治(分子研)、「有機・無機ナノ構造体の創製とナノサイエンス」、機能性有機電子材料専門委員会(JEITA)、東京、2003 年 12 月。
34. 小川琢治(分子研)、「無機・有機ナノ構造体の作成とその電気特性」、核融合科学研究所 NIFS セミナー、土岐市、2003 年 12 月。
35. T. Ogawa (IMS), “Molecular Electronics”, invited lecture, The 20th Yokohama City University International Forum (YCUIF-20) Science and Technology in Nanometer-Scale Materials, Yokohama Symposia, Japan, January 2004.
36. 河尾真宏、小澤寛晃、田中啓文、小川琢治(分子研)、「サブマイクロメーター共役ポルフィリンワイヤーの合成とそれらの基板上での自己集合」、日本化学会春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
37. 小川琢治、荒木幸一、遠藤弘章(分子研)、「ナノギャップ電極におけるポリ-ビスタ-チェニルフェナントロリンビピリジルルテニウム錯体の合成とその電気特性」、日本化学会春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
38. 小澤寛晃、田中啓文、河尾真宏、大塚洋一、松本卓也、川合知二、小川琢治(分子研、阪大産研)、「デンドロン保護されたサブマイクロメーター長ポルフィリンワイヤーの合成とその単分子物性」、日本化学会春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
39. 水口英輔、小川琢治(分子研)、「自立型分子ジャックの合成および金ナノ粒子との集合体形成」、日本化学会春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
40. 荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体ノ機能化」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
41. 黒飛敬、大須賀篤弘、「アズレンを導入したポルフィリン類の合成と物性」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
42. 清水宗治、大須賀篤弘(京大院理)、「環拡張ポルフィリン類縁体の合成と構造」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
43. 清水宗治、V.G. Anand、古川貢、加藤立久、大須賀篤弘(京大院理)、「環拡張ポルフィリン銅錯体の構造と物性」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
44. 田中泰央、星野渉、養父克行、清水宗治、大須賀篤弘(京大院理)、「オクタフィリン銅錯体の構造と特異的物性」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
45. 森重樹、辛知映、石川史朗、大須賀篤弘(京大院理)、「N-フューズド-ペンタフィリンロジウム

- 錯体の合成と構造」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
46. 池田忠作、井上秀成、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾーメゾ結合ポルフィリン亜鉛錯体のゲスト分子との水素結合によるらせん構造の誘起とキラル増幅効果」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
 47. 鈴木優章、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾリアール置換型[26]ヘキサフィリンの新規構造」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
 48. 養父克行、清水宗治、星野渉、田中泰央、大須賀篤弘(京大院理)、「オクタフィリン-銀複核錯体の合成」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月
 49. 畑裕士、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「環拡張ポルフィリンの反応性」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
 50. 中村泰之、荒谷直樹、D. Kim、大須賀篤弘(京大院理、ヨンセイ大学)、「直接結合型ポルフィリンリングの合成」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
 51. 鎌田泰輔、大須賀篤弘(京大院理)、「超分子メゾ-メゾ結合ポルフィリンボックスの合成」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
 52. 池上崇久、荒谷直樹、古川貢、加藤立久、高橋正(京大院理)「大須賀篤弘常磁性金属を有する縮環ポルフィリン二量体の合成とその物性」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
 53. 新森英之、カイルルモハammad、松郷誠一、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体の光特性を利用した活性酸素種の生成」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月。
 54. 高木昭彦、荒谷直樹、松本卓也、大須賀篤弘、川合知二(京大院理、阪大産研)、「環状ポルフィリン 12 量体の固体表面吸着構造の走査型トンネル顕微鏡による観察」、日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月。
 55. 田中啓文(分子研)、ポール・ワイス、マーク・ホーン、「シャドウコーン法を用いた等間隔配列ナノロッドの作製法」、応用物理学会平成 16 年春季講演会、2004 年 3 月。
 56. 佐藤弘一、小川琢治(分子研)、「新規ロジウムポルフィリンワイヤの合成」、日本化学会第 84 春季年会、兵庫、2004 年 3 月 26 日。
 57. 高木昭彦、荒谷直樹、松本卓也、大須賀篤弘、河合知二(京大院理、阪大産研)、「環状ポルフィリン 12 量体の固体表面吸着構造の走査型トンネル顕微鏡による観察」、「分子スケールエレクトロニクス研究会」(岡崎市)、2004 年 4 月。
 58. 小澤寛晃、河尾真宏、小川琢治(分子研)、「デンドロン保護されたポルフィリンワイヤとその電気伝導性」、分子エレクトロニクス研究会、愛知、2004 年 4 月 9 日。

59. A. Takagi , N. Aratani , T. Matsumoto , A. Osuka, T. Kawai (Kyoto Univ. , OsakaUniv),
“Three Distinct Conformations of Porphyrin Wheels Adsorbed on Cu (100) Observed by
Scanning Tunneling Microscopy”, 8th International Conference on Nanometer Scale Science
and Technology (NANO-8) 16th International Vacuum Congress (IVC-16) , Venice , Italy ,
June 28- July 2, 2004.
60. 小澤寛晃、河尾真宏、田中啓文、小川琢治(分子研)、「AFM observation of dendron
protected porphyrin wires”有機分子材料討論会」、静岡、2004年8月8日。
61. 高木昭彦、荒谷直樹、松本卓也、大須賀篤弘、川合知二(京大院理、阪大産研)、「環状ポル
フィリン 12 量体の表面吸着構造の走査型トンネル顕微鏡による観察」、第 65 回応用物理学会
学術講演会、東北学院大学、2004年9月。
62. 水口英輔、荒木幸一、田中啓文、小川琢治(分子研)、「8本の吸着性を有するポルフィリン誘
導体と金微粒子のクラスター形成反応」、第53回高分子討論会、北海道大学、2004年9月。
63. 河尾真宏、小澤寛晃、田中啓文、小川琢治(分子研)、「ポルフィリンワイヤ／金微粒子集合体
の構築と単分子計測」、第53回高分子討論会、北海道大学、2004年9月。
64. 矢島高志、田中啓文、小川琢治(分子研)、「カーボンナノチューブ/ポルフィリンワイヤー複合
系の構成と伝導性測定」、第53回高分子討論会、北海道大学、2004年9月。
65. 猪熊泰英、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾポルフィリン置換型環拡張ポルフィリンの合成」、
第17回基礎有機化学連合討論会、仙台、2004年9月。
66. 森重樹、辛知映、大須賀篤弘(京大院理)、「N-フェーズド-ペンタフィリンとそのロジウム錯体の
構造と物性」、第17回基礎有機化学連合討論会、仙台、2004年9月。
67. 池田俊明、Lintuluoto J. M, 荒谷直樹、大須賀篤(京大院理)、「ストラップ架橋により立体保
護されたポルフィリンワイヤーの合成」、第17回基礎有機化学連合討論会、仙台、2004年9
月。
68. 黒飛敬、大須賀篤弘(京大院理)、「アズレニル基を有するポルフィリン類の合成と性質」、第17
回基礎有機化学連合討論会、仙台、2004年9月。
69. 廣戸聡、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾアルキル縮環ポルフィリンの合成と物性」、
第17回基礎有機化学連合討論会、仙台、2004年9月。
70. 田中泰央、星野渉、大須賀篤弘(京大院理)、「オクタフィリン金属錯体の合成と物性」、第54
回錯体化学討論会、熊本、2004年9月。
71. 池上崇久、荒谷直樹、古川貢、加藤立久、大須賀篤弘(京大院理)、「常磁性金属を有するポ
ルフィリンオリゴマーの合成と物性」、第54回錯体化学討論会、熊本、2004年9月。
72. 高木昭彦、荒谷直樹、松本卓也、大須賀篤弘、川合知二(京大院理、阪大産研)、「環状ポル

- フィリン 12 量体の表面吸着構造の走査型トンネル顕微鏡による観察」、第 65 回応用物理学会
学術講演会、仙台(東北学院大)、2004 年 9 月 1 日-4 日。
73. 小澤寛晃、河尾真宏、田中啓文、小川琢治(分子研)、「デンドロン保護ポルフィリンワイヤーの
単分子物性計測」第53回 高分子学会、北海道、2004 年 9 月 15 日。
 74. 畑裕士、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「環拡張ポルフィリンの環化付加反応における
反応性」、第34回複素環化学討論会、金沢、2004 年 11 月。
 75. H. Tanaka, T. Yajima, T. Ogawa (IMS), “Conduction properties of single-walled carbon
nanotubes dispersed as porphyrin complex, International Symposium on Nano-organization
and Function”, Tokyo, November 2004.
 76. T. Ogawa, H. Tanaka, H. Sato, H. Ozawa, T. Yajima, M. Kawao, E. Mizuguchi (IMS),
“Preparation of nano-structures for molecular electronics, International Symposium on
Nano-organization and Function”, Tokyo, November 2004.
 77. 高木昭彦、荒谷直樹、松本卓也、大須賀篤弘、川合知二(京大院理、阪大産研)、「環状ポル
フィリン 12 量体の表面吸着構造の STM 観察」、表面科学講演大会、東京(早稲田大学)、
2004 年 11 月 8 日-10 日。
 78. H. Sato, O. Tsutsumi, K. Takeda, H. Tanaka, T. Ogawa(IMS), “Simple preparation of
supramolecular porphyrin wires at air/water interface”International Symposium on
Nano-organization and Function, Tokyo , November 12, 2004.
 79. 田中啓文(分子研)、“Fabrication, Observation and Measurement of Nanostructures”、中国
科学院金属科学研究所、瀋陽、中国、2004 年 11 月 30 日。
 80. H. Sato, O. Tsutsumi, K. Takeda, H. Tanaka, T. Ogawa (IMS), “Simple Preparation Method
of Supramolecular Porphyrin Arrays on Substrates using Air-water Interface” ,The 6th
International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2004), Kobe , December
15, 2004.
 81. H. Ozawa, M. Kawao, H. Tanaka, T. Ogawa (IMS), “The homogeneous deposition of dendron
protected porphyrin wires on various substrates using Langmuir-Blodgett method” ,The 6th
International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, December 15, 2004.
 82. 佐藤弘一、堤治、武田収功、河尾真宏、矢島貴志、田中啓文、小川琢治(分子研)、「サンドイ
ッチ型ポルフィリン二量体を構成単位とする超分子ワイヤーの合成と導電特性評価」、日本化学
会第 85 春季年会、神奈川、2005 年 3 月。
 83. 河尾真宏、小澤寛晃、田中啓文、小川琢治(分子研)、「ポルフィリンワイヤーを用いた金微粒子
集合体の構築と物性測定」、日本化学会第85春季年会、神奈川、2005 年 3 月。

84. 小澤寛晃、河尾真宏、田中啓文、小川琢治(分子研)、「LB 法を用いたポルフィリンワイヤーの基板状での自己組織化」、日本化学会第85春季年会、神奈川、2005年3月。
85. 矢島高志、田中啓文、小川琢治(分子研)、「カーボンナノチューブ／有機分子複合系の輸送特性」、日本顕微鏡学会第61回学術講演会、茨木、2005年6月3日。
86. H. Sato, O. Tsutsumi, K. Takeda, H. Tanaka and T. Ogawa(IMS), “Preparation of Supramolecular Porphyrin Polymer on Surface”, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM’05), Sapporo July4, 2005.
87. H. Tanaka, T. Yajima, Y. Otsuka, T. Matsumoto, T. Ogawa (IMS), “Simultaneous Measurement of Topographic Image and Electric Properties of Porphyrin Molecules on Single-Walled Carbon Nanotube Wiring”, The 54th Fujihara Seminar, Tomakomai, September 2, 2005.
88. 矢島高志、田中啓文、小川琢治(分子研)、「単層カーボンナノチューブ／ポルフィリン複合系の電気特性」、第66回応用物理学学会学術講演会、徳島、2005年9月8日。
89. 中村泰之、荒谷直樹、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「正方形型縮環ポルフィリン4量体における異常な芳香族性」、第35回構造有機化学討論会、大阪市立大学(大阪市)、平成17年9月9日-10日。
90. 佐藤弘一、堤治、武田収功、田中啓文、小川琢治(分子研)、「気／液界面を利用した自己組織化ポルフィリンワイヤーの合成と物性」、第53回高分子討論会、札幌、2005年9月16日。
91. 森重樹、大須賀篤弘(京大院理)、「芳香族性または反芳香族性を有するヘキサフィリン-金(III)錯体の合成と構造」、第55回錯体化学討論会、朱鷺メッセ(新潟)、平成17年9月21-23日。
92. 田中泰央、古川貢、加藤立久、大須賀篤弘(京大院理、分子研、城西大学)、「デカフィリン銅三核錯体の構造と物性」、第55回錯体化学討論会、朱鷺メッセ(新潟)、平成17年9月21-23日。
93. J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.C. Yoon, D. Y. Kim, M. K. Koh, M. Suzuki, A. Osuka, Dongho Kim (Kyoto Univ., Yonsei Univ.), “Photophysical Properties of Free-base, bis-Zn(II), bis-Cu(II) and bis-Co(II) Doubly N-Confused Hexaphyrins (1.1.1.1.1)”, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea 2005.10.7-10.
94. H. Rhee, N. Aratani, A. Osuka, D. Kim, T. Joo (Kyoto Univ., Yonsei Univ.), “Delocalization and localization of excitation in linear porphyrin arrays”, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea 2005.10.7-10.

95. 猪熊泰英、小野昇、宇野英満、大須賀篤弘(京大院理・愛媛大学)、「逆 Diels-Alder 反応を用いた2重N縮環ヘキサフィリン及びテトラベンゾ3重縮環ポルフィリン2量体の合成と物性」、複素環化学討論会、大阪大学コンベンションセンター、平成17年10月26-28日。
96. 佐藤弘一、堤治、武田収功、河尾真宏、田中啓文、小川琢治(分子研)、「サンドイッチ型ポルフィリン二量体を構成単位とする超分子ポリマーの合成と基板上への構築」、第14回ポリマー材料フォーラム、東京、2005年11月15日。
97. H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Highly Regioselective Ir-catalyzed β -borylation of Porphyrins via C-H Bond Activation”, PACIFICHEM 2005 Honolulu, Hawaii, December, 2005.
98. H. Sato, O. Tsutsumi, H. Tanaka, M. Kawao, K. Takeda, T. Ogawa (IMS), “The isolation of Supramolecular Porphyrin Polymers on Surface” International Symposium on Molecular Scale Electronics, Tsukuba, December 5, 2005.
99. H. Sato, O. Tsutsumi, K. Takeda, M. Kawao, H. Tanaka, T. Ogawa(IMS), “Self-organization of supramolecular porphyrin polymers on surfaces prepared at air/water interface”, The Pacificchem 2005, Honolulu, USA, December 17, 2005.
100. 田中 啓文(分子研)、「単層カーボンナノチューブ配線上でデバイスとして働く平面分子」、新プロセミナー、犬山、2006年1月30日。
101. 猪熊泰英、大須賀篤弘(京大院理)、「トリベンゾサブポルフィリンの合成と物性」、日本化学会第86春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成18年3月27日-30日。
102. 清水宗治、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾトリフルオロメチル環拡張ポルフィリンの合成と構造」、日本化学会第86春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成18年3月27日-30日。
103. 森重樹、大須賀篤弘(京大院理)、「ヘキサフィリン金錯体の構造と物性」、日本化学会第86春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成18年3月27日-30日。
104. 池田俊明、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「立体保護基を導入したポルフィリンテープの合成と光物性」、日本化学会第86春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成18年3月27日-30日。
105. 上村以帆、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾアリーール置換ノナフィリン金属錯体の合成」、日本化学会第86春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成18年3月27日-30日。
106. 養父克行・大須賀篤弘(京都大学)、「[26]ヘキサフィリンの求核置換、求電子付加反応」、日本化学会第86春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成18年3月27日-30日。
107. 中村泰之、荒谷直樹、忍久保洋、大須賀篤弘、村中厚哉、小林長夫(京大院理、東北大学)、

- 「平面四角形型縮環ポルフィリン 4 量体の電子的性質」、日本化学会第 86 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成 18 年 3 月 27 日-30 日。
108. 堀高彰、荒谷直樹、D. Kim。大須賀篤弘(京大院理、ヨンセイ大学)、「大環状ポルフィリン多量体の合成と光物性」、日本化学会第 86 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成 18 年 3 月 27 日-30 日。
109. 斉藤尚平、V. G. Anand、清水宗治、大須賀篤弘(京大院理、「分子内フェニレン架橋型環拡張ポルフィリンの合成と物性」、日本化学会第 86 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成 18 年 3 月 27 日-30 日。
110. 田中泰央、大須賀篤弘(京大院理)、「オクタフィリン 10 族金属錯体の合成と構造」、日本化学会第 86 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成 18 年 3 月 27 日-30 日。
111. 廣戸聡、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「Ir 触媒による直接ホウ素化反応を用いたコロール誘導体の合成とその性質」、日本化学会第 86 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成 18 年 3 月 27 日-30 日。
112. 畑裕士、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「Ir 触媒を用いるポルフィリンの直接ホウ素化反応」、日本化学会第 86 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成 18 年 3 月 27 日-30 日。
113. 森悟郎・荒谷直樹・大須賀篤弘(京都大学)“かご型ポルフィリン六量体の合成”、日本化学会第 86 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成 18 年 3 月 27 日-30 日。
114. 鈴木優章、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾアリアル置換ヘキサフィリンの構造における置換基の効果」、日本化学会第 86 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成 18 年 3 月 27 日-30 日。
115. 高木昭彦、小嶋薫、美甘江利子、松本卓也、川合知二(阪大産研)、「ナノ構造体の逐次的形成のための酸素プラズマによる金微粒子のマイカ基板への固定化」、第53回応用物理学関係連合講演会、東京(武蔵工大)、2006 年 3 月。
116. 佐藤 弘一、堤治、武田収功、河尾真宏、田中啓文、小川琢治 (分子研)、「超分子ポルフィリンワイヤの合成及び基板上への単一分子鎖分散」、日本化学会第 86 春季年会、船橋、2006 年 3 月。
117. 河尾真宏・小澤寛晃・田中啓文・小川琢治 (分子研)、「ポルフィリンワイヤと金微粒子を用いたナノ構造体の構築とその物性」、日本化学会第86春季年会、船橋、2006 年 3 月。
118. 小澤寛晃、河尾真宏、田中啓文、小川琢治 (分子研)、「 π -共役ポルフィリンポリマーに化学結合した金微粒子の一次元集合体の作製」、日本化学会第86春季年会、船橋、2006 年 3 月。

119. 矢島高志、田中啓文、小川琢治 (分子研)、「単層カーボンナノチューブ／ナフタレンジイミド複合体の電気特性」、第 53 回応用物理学関係連合講演会、東京、2006 年 3 月 22 日。
120. 田中啓文、矢島高志、松本卓也、小川琢治 (分子研、阪大産研)、「単層カーボンナノチューブ上でデバイス作用するポルフィリン分子」、ナノ学会大 4 回年会、京都大学、2006 年 5 月 27 日。
121. T. Hino (IMS), "Preparation of Ruthenium-Dioxolene-Amine Complexes and Their Catalytic Abilities for Alcohol Oxidation", The 2nd Meeting on Organic Molecular Materials, Numazu, July 30, 2006.
122. Y. Miyake (IMS), "Synthetic study of peri-condensed aromatic donor and acceptor and pyrene substituted porphyrin", The 2nd Meeting on Organic Molecular Materials, Shizuoka, July 30, 2006.
123. 森重樹・大須賀篤弘 (京大院理)、「ヘキサフィリンー金 (III) 錯体の構造と物性」、第 56 回錯体化学討論会、広島大学東千田キャンパス(広島)、平成 18 年 9 月 16-18 日。
124. 田中泰央、大須賀篤弘 (京大院理)、「オクタフィリン 10 族金属錯体の構造と物性」、第 56 回錯体化学討論会、広島大学東千田キャンパス(広島)、平成 18 年 9 月 16-18 日。
125. 上村以帆、清水宗治、大須賀篤弘 (京大院理)、「メゾアリアル置換型ノナフィリンーヘテロ複核錯体の合成」、第 56 回錯体化学討論会、広島大学東千田キャンパス(広島)、平成 18 年 9 月 16-18 日。
126. 佐藤弘一、堤治、田中啓文、小澤寛晃、河尾真宏、武田収功、小川琢治 (分子研)、「超分子ポルフィリンポリマーの構築：液中および基板表面での形成挙動」、第 55 回高分子討論会、富山、2006 年 9 月 20 日。
127. 廣戸聡、古川貢、忍久保洋、大須賀篤弘 (京大院理、分子研)、「二重縮環コロールの合成とピラジカル性についての研究」、第 18 回基礎有機化学連合討論会、九州産業大学(福岡)、平成 18 年 10 月 7-9 日。
128. 森悟郎、荒谷直樹、大須賀篤弘 (京大院理)、「かご型ポルフィリン六量体の合成と物性」、第 18 回基礎有機化学連合討論会、九州産業大学(福岡)、平成 18 年 10 月 7-9 日。
129. H. Shinokubo, S. Hiroto, H. Hata, A. Osuka (Kyoto Univ.), "Regioselective Direct Borylation of Porphyrinoids with Iridium Catalyst", International Kyoto Conference on New Aspects on Organic Chemistry, Rihga Royal Hotel Kyoto (Kyoto), November 13-17, 2006.
130. 猪熊泰英、大須賀篤弘 (京大院理)、「サブポルフィリンの合成と物性」、第 36 回複素環化学討論会、長崎大学文教キャンパス(長崎)、2006 年 11 月 22-24 日。

②ポスター発表 (国内会議 件、国際会議 件)

1. H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Stability of N-Confused Porphyrins”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
2. T. Miyahara, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, A. Osuka, N. Aratani, A. Tsuda (Kyoto Univ.), “Ground and Excited States of Linked and Fused Zinc Porphyrin Dimers Calculated by SAC/SAC-CI Method”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
3. H. Maeda, A. Osuka, H. Furuta (Kyoto Univ.), J. L. Sessler (Univ. of Texas), “Quinoxaline-bridged Porphyrinoid”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
4. H. Furuta, T. Ishizuka, K. Nakahara, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Non-Conjugated N-Confused Porphyrinoids”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
5. M. Kamo, A. Osuka (Kyoto Univ.), M. Irie (Kyushu Univ.), T. Ohno, K. Nozaki (Osaka Univ.), “Control of Intramolecular Photoinduced Charge Shift Reaction in Photosynthetic Models by Photoisomerization of Diarylethenes”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
6. H. Shinmori, H. Furuta, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Dimerization of Crown Ether Appended N-Confused Porphyrins”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
7. H. Furuta, K. Youfu, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Coordination Chemistry of N-Confused Porphyrin with Palladium(II) and Platinum(II) Metals”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
8. R. Taniguchi, J.-Y. Shin, H. Furuta, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and Structures of Bimetal Complexes of Hexaphyrin”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
9. A. Srinivasan, H. Furuta, A. Osuka (Kyoto Univ.), “N-Confused Meso-Aryl Hexaphyrins and Its metal Complexes”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
10. A. Tsuda, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Directly Fused Porphyrin Arrays with Extremely Large π -Conjugated Systems”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.

11. A. Muranaka, M. Yokoyama, N. Kobayashi (Tohoku Univ.), A. Tsuda, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Magnetic Circular Dichroism Spectra of Fused Oligoporphyrins”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
12. D. H. Jeong, D. Kim (Yonsei Univ.), A. Osuka (Kyoto Univ.), “Interporphyrin Charge Resonance Character of Meso-meso Linked Porphyrin Dimers Studied by Mo Calculation and Raman Spectroscopy”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
13. S. M. Jang, D. H. Jeong, D. Kim (Yonsei Univ.), A. Tsuda, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Triply Linked Fused Zinc(II) Porphyrin Arrays”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
14. H. S. Cho, J. H. Ha, S. Cho, D. Kim (Yonsei Univ.), A. Osuka (Kyoto Univ.), “Intramolecular Energy Transfer Reaction between Directly Linked Zn(II) Porphyrin Array and Diphenylethynyl-Substituted Zn(II)-Porphyrin”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
15. H. S. Cho, J. H. Ha, S. Cho, D. Kim (Yonsei Univ.), A. Osuka (Kyoto Univ.), “Ultrafast Dynamics of Molecular Wires Based on Multiporphyrin Linear Arrays, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines”, Kyoto, Japan, July 2002.
16. Y. Matsuzaki, A. Nogami (Nippon Steel Corporation), D. Kim (Yonsei Univ.), A. Tsuda, A. Osuka, K. Tanaka (Kyoto Univ.), “Electronic Structures and Nonlinear Optical Properties of Fused Porphyrin Arrays”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
17. S. Shimizu, S.-Y. Shin, H. Furuta, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and Properties of Perfluorinated Expanded Porphyrins”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
18. N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis of *meso-meso* Linked Giant Porphyrin Arrays”, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, Japan, July 2002.
19. A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, ”Structure of Adsorbed Porphyrin Chains”, The 10th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Honolulu, October 2002.
20. H. Endo, K. Araki, T. Ogawa (IMS), “Linear Functionalized Terthiophene Phenanthroline Polymer for Nanodevices,” Symposium “New Horizons in Molecular Sciences and Systems: An

- Integrated Approach”, Okinawa, October 2003.
21. H. Ozawa, T. Ogawa (IMS), “Synthesis and characterization of dendrimer protected sub-micrometer length conjugated porphyrin wires,” Symposium “New Horizons in Molecular Sciences and Systems: An Integrated Approach”, Okinawa, October 2003.
 22. E. Mizuguti, T. Ogawa (IMS), “Synthesis of self-standing molecular jacks bearing long anchoring arms,” Symposium “New Horizons in Molecular Sciences and Systems: An Integrated Approach”, Okinawa, October 2003.
 23. M. Kawao, T. Ogawa (IMS), “Synthesis and self-assembly of novel porphyrin molecular wires” New Horizons in Molecular Science and Systems: An Integrated Approach, October 16, 2003.
 24. N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), H. S. Cho, T. K. Ahn, S. Cho, D. Kim (Yonsei Univ.), H. Sumi (Tsukuba Univ.), “Light Harvesting Antenna Models Based on meso-meso Directly Linked Porphyrin Arrays,” 第 9 回国際有機化学京都会議(ICKOK-9), 京都パークホテル, 2003 年 11 月。
 25. S. Shimizu, V. G. Anand, K. Furukawa, T. Kato, A. Osuka, “Structures and Properties of meso-Aryl Expanded Porphyrins and Metal Complexes,” 第 9 回国際有機化学京都会議(ICKOK-9), 京都パークホテル, 2003 年 11 月。
 26. 池田俊明, J. M. Lintuluoto, 荒谷直樹, 大須賀篤弘 (京大院理), 「ストラップ架橋により立体保護されたポルフィリンワイヤーの合成と光物性」, 日本化学会第 84 春季年会, 関西学院大学, 2004 年 3 月。
 27. 松成恭博, 荒谷直樹, 大須賀篤弘 (京大院理), 小野昇, 宇野英満 (愛媛大理), 「 π 拡張ポルフィリンの合成と物性」, 日本化学会第 84 春季年会, 関西学院大学, 2004 年 3 月。
 28. 猪熊泰英, 大須賀篤弘 (京大院理), 「ポルフィリン置換基をメソ位に持つ環拡張ポルフィリンの合成」, 日本化学会第 84 春季年会, 関西学院大学, 2004 年 3 月。
 29. 廣戸聡, 荒谷直樹, 大須賀篤弘 (京大院理), 「メゾアルキル縮環ポルフィリンの合成」, 日本化学会第 84 春季年会, 関西学院大学, 2004 年 3 月。
 30. 河尾真宏, 小澤寛晃, 田中啓文, 小川琢治 (分子研), 「サブマイクロメートル長共役ポルフィリンワイヤーの合成とそれらの基板上での自己集合」, 分子エレクトロニクス研究会, 愛知, 2004 年 4 月 9 日。
 31. K. Kurotobe, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Syntheses and Properties of Porphyrins Bearing Azulene”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.

32. N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), T. K. Ahn, D. Kim (Yonsei Univ.), H. Sumi (Tsukuba Univ.) , “Excitation energy transfer in long meso-meso linked porphyrin arrays bearing a 5,15-bisphenylethynylated porphyrin energy acceptor”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
33. H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Reactivity of expanded porphyrins”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
34. Chusaku Ikeda, Hidenari Inoue, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Helicity induction in zinc(II) meso, meso-coupled porphyrin oligomers via hydrogen bonding interaction with guest molecules”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
35. T. Ikeue, N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), K. Furukawa, Tatsuhisa Kato (IMS), “Synthesis and magnetic properties of singly and triply linked porphyrin dimers metalated with paramagnetic metal ions”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
36. T. Ishizuka, A. Srinivasan, M. Toganoh, H. Furuta (Kyushu Univ.), A. Osuka (Kyoto Univ.) “N-Fused systems”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
37. S. Kawabata (Toyama Prefectural Univ.), A. Osuka, K. Youfu (Kyoto Univ.), “Synthesis and characterization of 5,15-diazaporphyrins and 10,20-diaryl-5,15-diazaporphyrins”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
38. S. Mori, J.-Y. Shin, F. Ishikawa, H. Furuta, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Structures and properties of N-fused pentaphyrins”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
39. H. Furuta, T. Morimoto, A. Osuka, “Syntheses and metal complexation of meso-unsubstituted N-confused porphyrins”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
40. Y. Nakamura, N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, “Synthesis and photophysical properties of directly linked cyclic porphyrin arrays”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
41. H. Sato, K. Tashiro, T. Aida, K. Saigo, H. Shinmori, A. Osuka, K. Komatsu, “Design and

- properties of cyclic dimers of fused porphyrins as novel host molecules for fullerenes”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
42. S. Shimizu, N. Aratani, A. Osuka, “Structures and properties of meso-alkyl substituted expanded porphyrins”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
 43. S. Shimizu, V. G. Anand, A. Osuka (Kyoto Univ.), K. Furukawa, T. Kato (IMS) “Structures and properties of hexaphyrin bis-copper complexes”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
 44. M. Suzuki, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Improved synthesis and reactivities of meso-aryl substituted [26]hexaphyrin”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
 45. Z. S. Yoon, I.-W. Hwang, T. K. Ahn, D. M. Ko, D. Kim (Yonsei Univ.), T. Nakamura, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Excitation energy migration processes within three-dimensional zinc(II) porphyrin boxes probed by exciton annihilation and transient absorption anisotropy”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
 46. Z. S. Yoon, T. K. Ahn, D. Kim (Yonsei Univ.), N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Conformational heterogeneity and excitation energy transfer efficiency in meso-meso directly linked zinc(II) porphyrin arrays”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
 47. K. Youfu, Y. Tanaka, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis of bis-silver octaphyrin complex”, ICPP-3 (Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans, USA, July 2004.
 48. Y. Inokuma, A. Osuka (Kyoto Univ.), “meso-Porphyrinyl Substituted Porphyrin and Expanded Porphyrins”, 17th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Shanghai, China, August 2004.
 49. Y. Tanaka, W. Hoshino, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Thermal Splitting Reaction Of Bis-Cu(Ii) Octaphyrin Into Two Cu(Ii) Porphyrins”, 17th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Shanghai, China, August 2004.
 50. 河尾真宏、小澤寛晃、田中啓文、小川琢治(分子研)、「ポルフィリンワイヤー／金微粒子集合体の構築と単分子計測」、第53回 高分子学会、北海道、2004年9月15日。

51. 矢島高志、田中啓文、小川琢治(分子研)、「カーボンナノチューブ／ポルフィリンワイヤー複合系の構成と伝導性測定」、第 53 回高分子討論会、2004 年 9 月 16 日。
52. 荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾ-メゾ結合環状ポルフィリン多量体の合成と光物性」、2004 年光化学討論会、つくば、2004 年 11 月。
53. 鎌田泰輔、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「超分子メゾ-メゾ結合ポルフィリンボックスの合成と光物性」、2004 年光化学討論会、つくば、2004 年 11 月。
54. 高木昭彦、松本卓也、川合知二(阪大産研)、大須賀篤弘、荒谷直樹(京大院理)、「環状ポルフィリン 12 量体の表面吸着構造の STM 観察」、表面科学講演大会、東京、2004 年 11 月 8 日-10 日。
55. H. Tanaka, "Fabrication of Periodic Standing Rod Array by Shadow Cone Method", AsiaNANO 2004, 200411/26, China, November 21, 2004.
56. M. Kawao, H. Ozawa, H. Tanaka, T. Ogawa, "Synthesis and self-assembly of novel porphyrin molecular wires" The 6th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2004), Kobe, December 15-17, 2004.
57. A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai (Osaka Univ.), N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.) "Observation of Various Porphynoids Adsorbed on a Substrate by Using AFM/STM", 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in conjunction with 13th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sapporo, Japan, 2005, 7. 3-8.
58. H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka (Kyoto Univ.) "Highly Regioselective Ir-Catalyzed beta-Borylation of Porphyrins via C-H Bond Activation", Recent Advances in Organometallic Chemistry and Applied Catalysis, Paris, 2005 年 7 月 15-16 日。
59. H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka, (Kyoto Univ.) "Highly Regioselective Ir-Catalyzed beta-Borylation of Porphyrins via C-H Bond Activation", IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis, Geneva, 2005 年 7 月 17-21 日。
60. T. Yajima, H. Tanaka, T. Ogawa (IMS), "Conduction properties of single-walled carbon nanotube/porphyrin complex measured by point contact current imaging atomic force microscopy", 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques in conjunction with 13th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 北海道、2005 年 7 月 5 日。
61. N. Aratani, Z. S. Yoon, T. K. Ahn, I.-W. Hwang, D. Kim, A. Osuka, (Kyoto Univ. and Yonsei

- Univ.) “Linear and Cyclic Architectures of Electronic Interacting Porphyrin Arrays”, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea 2005, 10, 7-10.
62. 荒谷直樹、堀高彰、大須賀篤弘(京大院理)、「大環状ポルフィリン多量体の合成と物性」、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学、平成 17 年 9 月 9-10 日。
 63. 村中厚哉、吉田健吾、小林長夫(東北大院理)、鈴木優章、大須賀篤弘(京大院理)、「ヘキサフィリンの磁気円二色性スペクトル」、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学、平成 17 年 9 月 9-10 日。
 64. 黒飛敬、大須賀篤弘(京大院理)、「拡張共役型アズレニルポルフィリン類の合成と物性」、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学、平成 17 年 9 月 9-10 日。
 65. 廣戸聡、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「C-H 結合の直接ホウ素化を用いたコロール修飾反応とその応用」、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学、平成 17 年 9 月 9-10 日。
 66. 斉藤尚平、V. G. Anand、清水宗治、大須賀篤弘(京大院理)、「分子内フェニレン架橋型環拡張ポルフィリンの合成とその構造」、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学、平成 17 年 9 月 9-10 日。
 67. 森悟郎、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「かご型ポルフィリン六量体の合成研究」、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学、平成 17 年 9 月 9-10 日。
 68. 中村泰之、荒谷直樹、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、村中厚哉、小林長夫(東北大院理)、「正方形縮環ポルフィリン 4 量体(ポルフィリンシート)の物性」、2005 年光化学討論会、アクロス福岡(福岡市)、平成 17 年 9 月 12-14 日。
 69. 池田俊明、荒谷直樹、大須賀篤弘((京大院理)、「ストラップ架橋により立体保護されたポルフィリンテープの合成と光物性」、2005 年光化学討論会、アクロス福岡(福岡市)、平成 17 年 9 月 12-14 日。
 70. 森重樹、大須賀篤弘(京大院理)、「芳香族性または反芳香族性を有するヘキサフィリン-金(III)錯体の合成と構造」、第 52 回有機金属化学討論会、同志社大学(京田辺)、平成 17 年 9 月 15-16 日。
 71. 畑裕士、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「イリジウム触媒によるポルフィリンの β 位選択的ホウ素化反応の開発」、第 52 回有機金属化学討論会、同志社大学(京田辺)、平成 17 年 9 月 15-16 日。
 72. 清水宗治、田中泰央、養父克行、大須賀篤弘(京大院理)、「オクタフィリン金属錯体の合成と構造」、第 55 回錯体化学討論会、朱鷺メッセ、平成 17 年 9 月 21 日-23 日。
 73. 上村以帆、大須賀篤弘(京大院理)、「メゾアリアル置換ノナフィリンの合成と性質」、第 55 回錯体化学討論会、朱鷺メッセ、平成 17 年 9 月 21 日-23 日。

74. N. Aratani, T. Hori, A. Osuka (Kyoto Univ.) “Synthesis and Photophysical Properties of Giant Porphyrin Wheels”, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea 2005, 10, 7-10.
75. S. B. Noh, D. Y. Kim, D. Kim, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka, (Yonsei Univ. and Kyoto Univ.) “Investigation of Nonlinear Optical Properties by Various Porphyrin Derivatives”, 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan, Korea 2005, 10, 7-10.
76. Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka, N. Kobayashi, A. Muranaka, D. Kim, (Kyoto Univ., Tohoku Univ. and Yonsei Univ.) “Chemistry of A Planar Porphyrin Sheet”, The International 21st Century COE Symposium of BINDEC Chemistry Network (BINDEC 2005), 千里阪急ホテル(大阪府豊中市), 平成 17 年 10 月 11 日-13 日。
77. N. Aratani A. Osuka, (Kyoto Univ.) “Cyclic Architectures of Electronic Interacting Porphyrin Arrays”, The International Symposium on Dynamic Complexes 2005, 仙台, 平成 17 年 10 月 24-25 日。
78. 斉藤尚平、V. G. Anand、清水宗治、大須賀篤弘(京大院理)「分子内フェニレン架橋型環拡張ポルフィリンの合成と物性」、第25回有機合成若手セミナーー明日の有機合成を担う人のためにー、神戸大学百年記念館、平成 17 年 11 月 24 日。
79. T. Kamada, N. Aratani, A. Osuka, (Kyoto Univ.) “Construction of Porphyrin Rings via Size- and Enantio-selective Self-sorting Assembly”, First International Symposium on Chemistry of Coordination Space, 愛知県岡崎市, 平成 17 年 11 月 14-15 日。
80. 柴田直樹、鎌田泰輔、荒谷直樹、大須賀篤弘、樋口芳樹(兵庫県立大学・京都大学)、「メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体の X 線結晶構造解析」、日本結晶学会 2005 年度年会、兵庫県姫路市、平成 17 年 12 月 6-7 日。
81. S. Shimizu, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and Structures of Rubyrin and its Higher Homologues and Novel Conformational Changes upon Protonation”, PACIFICHEM 2005 Honolulu, Hawaii, 平成 17 年 12 月 15-20 日。
82. M. Suzuki, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Syntheses of meso-Aryl Substituted Hexaphyrins Bearing Various Aryl Substituents”, PACIFICHEM 2005 Honolulu, Hawaii, 平成 17 年 12 月 15-20 日。
83. T. Yajima, H. Tanaka, T. Ogawa (IMS), “Morphology Observation of Plane Molecules Absorbed on Single-Walled Carbon Nanotube towards Future Nanodevices”, 分子スケールエレクトロニクス国際シンポジウム(兼 第6回分子エレクトロニクス研究会)、茨城、2005 年 12 月 5 日。

84. H. Tanaka, T. Yajima, T. Matsumoto, T. Ogawa (IMS), “Plane Molecules Working as Nanodevice on Single-Walled Carbon Nanotube Wiring”, 分子スケールエレクトロニクス国際シンポジウム(兼 第6回分子エレクトロニクス研究会)、茨木、2005年12月5日。
85. M. Kawao, H. Ozawa, H. Tanaka, T. Ogawa (IMS), “Construction of Nano-Structure Consisted of Gold Nanoparticles and The Porphyrin Wires”, 分子スケールエレクトロニクス国際シンポジウム(兼 第6回分子エレクトロニクス研究会)、茨木、2005年12月5日。
86. H. Ozawa, M. Kawao, H. Tanaka, T. Ogawa (IMS), 分子スケールエレクトロニクス国際シンポジウム(兼 第6回分子エレクトロニクス研究会)、茨木、2005年12月5日。
87. T. Yajima, H. Tanaka, T. Ogawa (IMS), “Morphology Observation of Plane Molecules Absorbed on Single-Walled Carbon Nanotube towards Future Nanodevices,平成17年度総研大国際シンポジウム,神奈川、2006年1月21日。
88. 前田千尋、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「環拡張ポルフィリンによるヒドロキノン類の酸化」、日本化学会第86春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成18年3月27-30日。
89. 黄偉、田中啓文、小川琢治(分子研)、「金微粒子とフェナントロリン誘導体ジチオールから成る自己集合膜による金電極間の架橋」、日本化学会第86春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成18年3月27-30日。
90. I. Hisaki, S. Hiroto, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, D. Y. Kim, S. B. Noh, and D. Kim (Kyoto Univ., Yonsei University), “Synthesis and Photophysical Properties of Doubly Butadiyne-Bridged Diporphyrin”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 平成18年4月2-7日。
91. N. Aratani, Z. S. Yoon, T. K. Ahn, D. Kim, A. Osuka (Kyoto Univ., Yonsei Univ.), “Electronic Interacting Linear and Cyclic Porphyrin Arrays”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 平成18年4月2-7日。
92. T. Hori, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, M.-C. Yoon, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka (Kyoto Univ., Osaki Univ., Yonsei Univ.), “Synthesis and Photophysical Properties of Giant Porphyrin Wheels as Models of Light-Harvesting Photosynthetic Antenna”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 平成18年4月2-7日。
93. S. Mori, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and Properties of meso-Aryl Hexaphyrin Gold Complexes”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 平成18年4月2-7日。
94. Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim,

- (Kyoto Univ., Tohoku Univ., Yonsei Univ.), “A Fused Planar Tetrameric Porphyrin Sheet”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, Kyoto, Japan 平成 18 年 4 月 2-7 日。
95. T. Ikeda, N. Aratani, A. OSUKA, (Kyoto Univ.), “Synthesis and Photophysical Properties of Insulated Porphyrin Tapes”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 平成 18 年 4 月 2-7 日。
96. M. Suzuki, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and photochemistry of meso-aryl substituted hexaphyrins”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 平成 18 年 4 月 2-7 日。
97. G. Mori, N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis of a cage-like porphyrin hexamer”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 平成 18 年 4 月 2-7 日。
98. M. Park, J. Yang, T. Hori, N. Aratani, A. Osuka, J. Hotta, H. Ujii, J. Hofkens, D. Kim (Yonsei Univ. Kyoto Univ. Kotholieke Univ.), “Single Molecule Spectroscopic Investigatipn on Energy Migration Processes of Cyclic Porphyrin Arrays”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan.
99. Z. S. Yoon, J. H. Kwon, M.-C. Yoon, M. K. Koh, S. B. Noh, A. Osuka, J. L. Sessler, D. Kim (Yonsei Univ. Kyoto Univ. Univ. of Texas), “Photophysical Properties of Highly Symmetric Expanded Porphyrins Containing Six Pyrrole Rings: Relationship between Structural Planarity and Excited-State Dynamics”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan.
100. J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoon, D. Y. Kim, M. K. Koh, M. Suzuki, A. Osuka, D. Kim (Yonsei Univ. Kyoto Univ.), “Photophysical Properties of Free-base, Bis-Zn(II), bis-Cu(II) and bis-Co(II) Doubly N-Confused Hexaphyrins (1.1.1.1.1.1)”, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 平成 18 年 4 月 2-7 日。
101. T. Hori, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, M.-C. Yoon, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka (Kyoto Univ., Osaki Univ., and Yonsei Univ.), “Synthesis and Photophysical Properties of Giant Porphyrin Wheels as Models of Light-Harvesting Photosynthetic Antenna”, The Seventh International Symposium on Functional π -Electron Systems, Osaka, Japan, 平成 18 年 5 月 15-20 日。
102. Y. Inokuma, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and properties of tribenzosubporphine (1.1.1)”, The Seventh International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π 7), Grand Cube Osaka(大阪), 平成 18 年 5 月 15-20 日。
103. S. Mori, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Structures and properties of meso-aryl hexaphyrin

- gold(III) complexes”, The Seventh International Symposium on Functional π -Electron Systems, Osaka, Japan, 平成 18 年 5 月 15-20 日。
104. Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, (Kyoto Univ.), “A Fused Planar Tetrameric Porphyrin Sheet Containing Planar COT Core”, The Seventh International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π 7), Grand Cube Osaka(大阪), 平成 18 年 5 月 15-20 日。
 105. H. Shinokubo, H. Hata, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Ir-catalyzed regioselective borylation of aromatic substituents of porphyrins”, The 4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP4), Rome, Italy, 2006 年 7 月 2-7 日。
 106. N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis of meso-meso Linked Porphyrin Squares”, 4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
 107. T. Hori, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, M.-C. Yoon, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka (Kyoto Univ. Osaki Univ. and Yonsei Univ.), “Giant Porphyrin Wheels as Models of Light-Harvesting Photosynthetic Antenna”, Forth International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
 108. Y. Inokuma, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and properties of tribenzosubporphine”, The 4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP4), Rome, Italy, 2006 年 7 月 2-7 日。
 109. S. Mori, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Structures and properties of meso-aryl hexaphyrin gold(III) complexes”, The Fourth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
 110. Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, A. Muranaka, N. Kobayashi, (Kyoto Univ. and Tohoku Univ.), “A Planar Porphyrin Sheet”, 4th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-8 日。
 111. Y. Tanaka, A. Osuka, (Kyoto Univ.), “Syntheses and properties of metal complexes of octaphyrin”, 4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
 112. Y. Kamimura, S. Shimizu, A. Osuka (Kyoto Univ.), “meso-Aryl [40]- and [42]-Nonaphyrins (1.1.1.1.1.1.1.1.1) and Their Metal Complexes”, Fourth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
 113. T. Ikeda, N. Aratani, A. Osuka, (Kyoto Univ.), “Synthesis and photophysical properties of

- insulated porphyrin tapes”, the 4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
114. M. Suzuki, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and structural properties of meso-aryl substituted hexaphyrins”, 4th International conference on porphyrins and phthalocyanines, Rome, Italy 平成 18 年 7 月 2-7 日。
115. S. Cho, J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoon, D. Y. Kim, M. K. Koh, M. Suzuki, A. Osuka, D. Kim (Yonsei Univ. Kyoto Univ.), “Photophysical Properties of Free-base, Bis-Zn(II), bis-Cu(II) and bis-Co(II) Doubly N-Confused Hexaphyrins (1.1.1.1.1.1)”, The Forth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
116. S. Kawabata, A. Osuka, (Kyoto Univ., Toyama Prefectural Univ.) “Synthesis and Characterization of meso- and beta-aryl-5,15-diazaporphyrins”, The Forth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
117. K. S. Kim, S. B. Noh, A. Osuka, D. Kim (Kyoto Univ., Yonsei Univ.), “Relationship between two-photon absorption and π -conjugation pathway in porphyrin arrays based on dihedral angle control”, The Forth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
118. H. Sato, K. Tashiro, A. Osuka, Y. Murata, K. Komatsu, T. Aida (Univ. of Tokyo and Kyoto Univ.), “Cooperatively for selective guest binding via electronic communications through a fused zinc porphyrin array”, The Forth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 平成 18 年 7 月 2-7 日。
119. A. Takagi, N. Aratani, T. Matsumoto, A. Osuka, T. Kawai, (Kyoto Univ., and Osaka Univ.), “Observation of Various Porphyrinoids Adsorbed on a Substrate by using AFM/STM”, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques, Sapporo, Japan, July 3-8, 2005.
120. A. Takagi, K. Ojima, E. Mikamo, T. Matsumoto, T. Kawai, (Osaka Univ. and Kyoto Univ.), “Anchoring Gold Nanoparticles onto Mica Surface by Oxygen Plasma Irradiation for Sequential Nanocomponent Assembly”, International Conference on Nanoscience and Technology (NANO9 meets STM’06), Basel, Switzerland, July 30-August 4, 2006.
121. 堀高彰、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「大環状ポルフィリン多量体の光物性」、光化学討論会、東北大学(仙台)、平成 18 年 9 月 10-12 日。
122. 中村泰之、田中隆之、大須賀篤弘(京大院理)、「付加反応による縮環ポルフィリン2量体の修

- 飾」、2006年光化学討論会、東北大学(仙台市)、平成18年9月10-12日。
123. 山口滋、加藤泰祐、忍久保洋、大須賀篤弘(京大院理)、「ポルフィリンピンサー型白金錯体の合成」、第56回錯体化学討論会、広島大学(広島)、平成18年9月16-18日。
 124. 井上光憲、河田融司、池田忠作、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「カリックスジピリン金属3核錯体の合成とその銅錯体の磁氣的性質」、第56回錯体化学討論会、広島大学(広島)、平成18年9月16-18日。
 125. 池田俊明、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「かさ高い置換基によって立体保護されたポルフィリンテープの合成と物性」、第18回基礎有機化学連合討論会、九州産業大学(福岡)、平成18年10月7-9日。
 126. 斉藤尚平、大須賀篤弘(京大院理)、「ヘプタフィリンの連続的N縮環反応」、第18回基礎有機化学連合討論会、九州産業大学(福岡)、平成18年10月7-9日。
 127. 前田千尋、鎌田泰輔、荒谷直樹、大須賀篤弘(京大院理)、「超分子3-ピリジルメゾ-メゾ結合ポルフィリン亜鉛錯体の合成と物性」、第18回基礎有機化学連合討論会、九州産業大学(福岡)、平成18年10月7-9日。
 128. 平林 祥、面手 真人、荒谷 直樹、忍久保 洋、大須賀 篤弘、「コロール多量体の合成および物性」、第18回基礎有機化学連合討論会、九州産業大学(九州)、平成18年10月7-9日。
 129. S. Hiroto, K. Furukawa, H. Shinokubo, A. Osuka (Kyoto Univ.), "Synthesis and Biradicaloid Character of Doubly Linked Corrole Dimers", 2006 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Seoul(Korea), 平成18年11月3-6日。
 130. T. Hori, N. Aratani, A. Osuka (Kyoto Univ.), "Synthesis and Photophysical Properties of Giant Porphyrin Wheels", 2006 Korea-Japan Symposium on Photoscience, Seoul, Korea, 平成18年11月3-6日。
 131. G. Mori, N. Aratani, A. Osuka, (Kyoto Univ.), "Synthesis and property of cage-like porphyrin hexamer", 2006 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Seoul, Korea, 平成18年11月3-6日。
 132. C. Maeda, T. Kamada, N. Aratani, A. Osuka (Kyoto-Univ.), "Self-sorting Assembling of Meso-3-pyridyl meso-meso linked Zn diporphyrins and Entropy-driven One way Atropisomerism", 2006 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Seoul, Korea, 平成18年11月3-6日。
 133. S. Hirabayashi, M. Omote, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka (Kyoto Univ.), "Synthesis and Properties of Corrole Oligomers", 2006 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Seoul, Korea, 平成18年11月3-6日。

134. S. Yamaguchi, T. Katoh, H. Shinokubo, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Syntheses and Characterization of Porphyrin Pincer Type Complexes”, 2006 Korea–Japan Symposium on Frontier Photoscience, Seoul, Korea,平成 18 年 11 月 3–6 日。
135. H. Tanaka, T. Yajima, T. Matsumoto, T. Ogawa (IMS), “Nanodevices of porphyrin molecules wired by single-walled carbon nanotube”, AsiaNANO 2006, Busan, Korea, 2006/November 2, 2006.
136. T. Hino, H. Tanaka, W. Huang, T. Ogawa (IMS), “Newly Utilized Organic Molecules for Molecular Ruler Method”, AsiaNANO 2006, Busan, Korea, November 2, 2006.
137. Y. Miyake, H. Tanaka, T. Yajima, T. Ogawa (IMS), “Direct Observations of Naphthalene Diimide N-alkyl Derivatives on Graphite”, AsiaNANO2006, Busan, Korea, November 3, 2006.
138. M. Kawao, H. Ozawa, H. Tanaka and T. Ogawa (IMS), “Construction of Ordered Porphyrin Wires on HOPG” AsiaNANO 2006, Busan, Korea, November 4, 2006.
139. A. K. Sahoo, H. Shinokubo, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis of Brominated Directly Fused Diporphyrins through Gold(III)-mediated Oxidation”, International Kyoto Conference on New Aspects on Organic Chemistry, Rihga Royal Hotel Kyoto (kyoto), 平成 18 年 11 月 13–17 日。
140. Y. Inokuma, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and Properties of Subporphyrins”, The 10th International KYOTO Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Rihga Royal Hotel Kyoto (Kyoto), 平成 18 年 11 月 13–17 日。
141. S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Synthesis and properties of novel corrole derivatives through Ir-catalyzed direct borylation”, The 10th International KYOTO Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Rihga Royal Hotel Kyoto (Kyoto), 平成 18 年 11 月 13– 17 日。
142. S. Saito, V. G. Anand, S. Shimizu, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Internally 1,4-phenylene-bridged meso aryl-substituted expanded porphyrins”, The 10th International KYOTO Conference on New Aspect of Organic Chemistry (IKCOC-10), Kyoto, 平成 18 年 11 月 13–17 日。
143. Y. Tanaka, A. Osuka (Kyoto Univ.), “Syntheses and Properties of Metal Complexes of Octaphyrin”, 10th International KYOTO Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, 平成 18 年 11 月 13–17 日。

(4)特許出願

①国内出願（13件）

1. 発明の名称:「ヘキサン可溶性ヘキサフィリン」

発明者:大須賀篤弘

出願人:科学技術振興事業団

出願日:平成 14 年 9 月 10 日

出願番号:2002-263601

2. 発明の名称:「パーフルオロ環拡張ポルフィリン類およびその製造方法」

発明者:大須賀篤弘

出願人:科学技術振興事業団

出願日:平成 14 年 9 月 10 日

出願番号:2002-263602

3. 発明の名称:「オクタフィリン誘導体」

発明者:大須賀篤弘

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日:平成 15 年 12 月 1 日

出願番号:2003-401923

4. 発明の名称:「カーボンナノチューブ及びその精製方法」

発明者:小松直樹、大須賀篤弘、磯田正二、中島直敏、村上裕人

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日:平成 16 年 1 月 6 日

出願番号:2004-001309

5. 発明の名称:「ジポルフィリン誘導体及びポリポルフィリン誘導体」

発明者:大須賀篤弘

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式

会社、ローム株式会社、京都大学

出願日：平成 16 年 1 月 30 日

出願番号：2004-023334

6. 発明の名称：「ヘリカルポルフィリンからなる2光子吸収材料」

発明者：大須賀篤弘

出願人：日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日：平成 16 年 11 月 24 日

出願番号：2004-338856

7. 発明の名称：「発光素子及び有機エレクトロルミネセンス発光素子」

発明者：大須賀篤弘

出願人：日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日：平成 16 年 11 月 24 日

出願番号：2004-339191

8. 発明の名称：「拡張ポルフィリン類からなる2光子吸収材料」

発明者：大須賀篤弘

出願人：日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日：平成 16 年 12 月 28 日

出願番号：2004-380447

9. 発明の名称：「ベンゾヘキサフィリン誘導体」

発明者：大須賀篤弘

出願人：日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日：平成 16 年 12 月 28 日

出願番号：2004-380348

9. 発明の名称:「ベンゾヘキサフィリン誘導体」

発明者:大須賀篤弘

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日:平成 16 年 12 月 28 日

出願番号:2004-380348

10. 発明の名称:「拡張ポルフィリン類からなる2光子吸収材料」

発明者:大須賀篤弘

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日:平成 17 年 6 月 10 日

出願番号:2005-171125 (特願 2004-380447 の国内優先)

11. 発明の名称:「ポルフィリンアレーからなる2光子吸収材料」

発明者:大須賀篤弘

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日:平成 17 年 8 月 5 日

出願番号:2005-227989 (特願 2004-338856 の国内優先)

12. 発明の名称:「ポルフィリンアズレン縮合体および2光子吸収材料」

発明者:大須賀篤弘

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日:平成 17 年 6 月 10 日

出願番号:2005-286210 (特願 2004-338856 の国内優先)

13. 発明の名称:「ポルフィリン系化合物および2光子吸収材料」

発明者:大須賀篤弘

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日:平成 17 年 9 月 30 日

出願番号:2005-286211

②海外出願 (1件)

1. 発明の名称:「カーボンナノチューブ及びその精製方法」

発明者:小松直樹、大須賀篤弘、磯田正二、中島直敏、村上裕人

出願人:日本電信電話株式会社、パイオニア株式会社、株式会社日立製作所、三菱化学株式会社、ローム株式会社、京都大学

出願日:平成 16 年 12 月 28 日

出願番号:PCT/JP2004/019606

(5)受賞等

①受賞

なし

②新聞報道

なし

③その他

(6)その他特記事項

1. オクタフィリンに銅(II)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、定量的に二つの銅(II)ポルフィリンに開裂する反応(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3046 (2004))の非常に斬新な反応形式が評価され、国際誌 *Angew. Chem. Int. Ed.*誌にハイライトとして取り上げられた。

Angew. Chem. Int. Ed., **43**, 5124 (2004).

2. π 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(*Science*, **293**, 79 (2001))が、国際誌 *Angew. Chem. Int. Ed.*誌にハイライトとして取り上げられた。同時に、中性分子の HOMO-LUMO Gap としては、依然として群を抜いて世界一の分子であることが紹介された。

Angew. Chem. Int. Ed., **44**, 5370 (2005).

3. 世界初のサブポルフィリン合成が、ポルフィリン化学の新たな可能性を示す研究として、国際誌 *Angew. Chem. Int. Ed.*誌にハイライトとして取り上げられた。世界で多くの研究者がサブポルフィリン合成を狙っていたことも紹介された。

7 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

特になし。

8 結び

平成13年度戦略的基礎研究(CREST)の研究領域「化学生物系の新材料等の創製」に応募して、幸運にも採択された。本課題の採択に関係の諸先生がたに心から感謝申し上げたい。それから、あつという間の5年間であった。研究領域名がすぐに「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」に変更され、少々驚かされた。概念的に新しい巨大ポルフィリンや環拡張ポルフィリンを自由自在に合成し、それらのメゾスコピックな物性を調べ、デバイス開発への基礎研究を展開する目的で研究を開始した。表面や界面では、巨大ポルフィリンの構造や物性は溶液状態にある場合とは必ずしも一致しない可能性が高い。このため、メゾスコピックなスケールでの巨大ポルフィリンの組織化や、表面や界面にあるポルフィリンの観測や物性研究も同時に行った。

CREST プロジェクトが提供してくれた研究環境は理想に近い素晴らしいものであった。振り返って、大学や研究所が本来持つポテンシャルを再認識するに至った。この5年間で、次々と新しいポルフィリン関連化合物を合成して斬新な発見を行った結果、通常のポルフィリン化学を超えた「超ポルフィリンの化学」とでもいべき新しいジャンルを開拓できたと自負できる。この分野で世界をリードしていける実力をつけることができた。様々な巨大ポルフィリンを単一分子で観測できたし、実際にポルフィリンを観測しながら伝導度を測定することもできた。基礎研究としては、ほぼ初期の目的を達成することができた。しかし、デバイス開発までの道は未だ遠いと言わざるを得ない。巨大ポルフィリンの構造多様性と柔軟な電子物性はデバイス応用に最適であるとの信念の基に、本研究期間中に発見された様々な電子物性に基づいて、今後も研究を続けて行きたい。

本プロジェクトの成果は CREST のバックアップのお陰であり、これがなければ、このような成果はえられなかったことを強調しなければならない。研究期間を通じて研究統括の相澤益男先生をはじめ領域アドバイザーの諸先生がたには、暖かい理解とご支援をいただき、また山本文人技術参事や飯嶋征二事務参事をはじめ JST の方々には、大変にお世話になった。心から感謝申し上げたい。最後に、本プロジェクトに参加してくれた共同研究者や学生諸君および事務を担当してくれた谷地さん、忍久保さん、小林さん、大田さんに御礼を申し上げたい。



研究室恒例の大文字登山(2006, 4)



大須賀研メンバー-Stefan Matil 教授ご家族を囲んで(2006,8,4)