

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750061

研究課題名(和文)

ロタキサン型ポルフィリン-フタロシアニン一次元アレイのプログラム構築

研究課題名(英文)

Programmable synthesis of porphyrin/phthalocyanine one-dimensional stacked arrays via rotaxane formation

研究代表者：

山田 泰之 (YAMADA YASUYUKI)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・助教

研究者番号：10385552

研究成果の概要(和文)：本研究では、メカニカルな超分子結合である「ロタキサン」を利用して、ポルフィリンやフタロシアニンをお互いにスタッキングさせながら一次元に配列化した分子組織のプログラム構築法を開発した。共有結合に比べて自由度の高いロタキサン結合を利用して超分子会合体を形成することで、銅(II)ポルフィリン-銅(II)フタロシアニン間のスピンスピンコミュニケーションを、酸塩基反応により可逆的にコントロール可能なスタッキング型会合体を構築した。

研究成果の概要(英文)： We have developed the method to arrange porphyrins and/or phthalocyanines inside one-dimensional stacked nanoarrays in a programmable manner by means of multipoint rotaxane formation. We exhibited that the dinuclear Cu^{2+} complex of the porphyrin-phthalocyanine stacked dimer shows unique switchable spin-spin communication between two Cu^{2+} centers induced by protonation and deprotonation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：ポルフィリン、フタロシアニン、ロタキサン、プログラム構築

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリンやフタロシアニンは広い π 平面を持つ機能性色素であり、中心に様々な金属イオンを取り込んで触媒能や光増感能など多様な物性をもつ金属錯体を形成する。これらの分子はまた、自発的にスタッキングして一次元のポリマー状会合体を形成し、導電性や液晶性など分子単独では見られない特異な物性を発現することが知られている。申請者らは、物性の異なる金属ポルフィリンや金属フタロシアニンを、数や空間配置を精密にコントロールしながら一次元にスタッキングさせてプログラム集積化できれば、導

電性・磁性・多重触媒能などの様々な化学機能を持つ分子集合体をデザイン通りに構築できると考えた。

2. 研究の目的

環状分子を軸状分子が貫通した構造を持つロタキサンは、共有結合により構築される構造体とは全く性質の異なる新しい素子・素材への応用が期待される分子群である。本研究では、ロタキサン形成反応を利用したポルフィリンおよびフタロシアニンからなるスタッキング型ナノアレイのプログラム構築

法を確立し、熱・酸塩基などの外部刺激に可逆的に応答して物性が変化するナノ材料の構築につなげることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、ジアルキルアンモニウムとクラウンエーテルとの間のロタキサン形成反応を利用して、金属ポルフィリン **1** 上にあらかじめプログラムした数だけの金属フタロシアニン **2** を集積化し、ディスクリートなスタッキング型ナノアレイ **3** を構築することとした (図 1)。

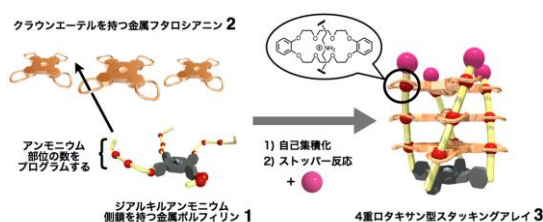
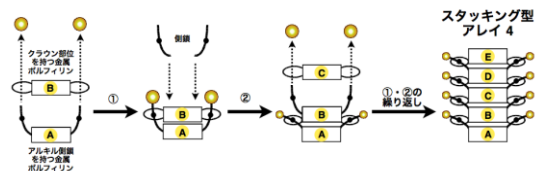


図 1 ロタキサン形成反応を利用したスタッキング型ナノアレイ **3** 構築の概念図

さらに、ロタキサン形成反応を利用して、あらかじめ金属イオンを導入したポルフィリンモノマーをステップワイズに連結することで、異種の金属ポルフィリンの数や配列をプログラムしてスタッキング型アレイ **4** を構築する手法を開発する (図 2)。



4. 研究成果

申請者らは、ジアルキルアンモニウムとクラウンエーテルとの間のロタキサン形成反応を利用して、4本のジアルキルアンモニウム側鎖をもつポルフィリン (**5**) 上に4つのクラウンエーテルユニットをもつフタロシアニン (**6**) を集積化させることで、ロタキサン結合を分子内に4つ持つ4重ロタキサン型ポルフィリン-フタロシアニンヘテロ二量体 (**7**) が収率よく合成できることを見出した (図 3 a)。さらに、図 3 aに示す分子集積化法を拡張して、4つの側鎖にアンモニウムイオンを2つずつ持つポルフィリンテンプレート (**8**) 上に、2分子のフタロシアニン (**5**) がプログラ

ム通りに集積化した4重ロタキサン型ヘテロ3量体 (**9**) が構築できることを明らかにした (図 3 b)。このように、「4重ロタキサン型スタッキングアレイ構築法」を利用すれば、ポルフィリン上にデザインした数だけのフタロシアニンをプログラム集積化できることが分かった。

この4重ロタキサン型スタッキングアレイ構築法を利用すれば、様々な金属ポルフィリンや金属フタロシアニンを一次元に配列化可能である。例えば申請者らは、4重ロタキサン型ヘテロ3量体 (**5**) と酢酸銅(II)との錯形成反応により、3つの銅(II)イオンをアレイ内に配列化した3核銅(II)錯体が合成できることを明らかにした。また、図 4aに示すように、亜鉛(II)フタロシアニンと銅(II)ポルフィリンからなる異種金属配列化二量体 (**11**) が合成できることを示した。さらに、4つのアンモニウムカチオンを持つ4重ロタキサン型2核銅(II)錯体 (**12**) が、4つのスルホニルアニオンを持つ亜鉛(II)ポルフィリン化合物 (**13**) と、スタッキング相互作用と静電的相互作用を介して1:1会合体を形成することを利用すれば、亜鉛(II):銅(II)=1:2型ヘテロ3核錯体 (**14**) がプログラム構築できることが明らかとなった(図4b)。

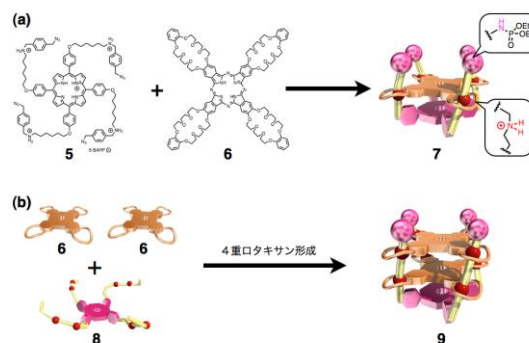


図 3 4重ロタキサン型スタッキングアレイのプログラム構築

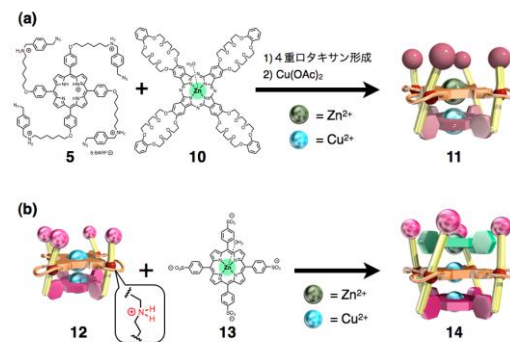


図 4 4重ロタキサン型スタッキングアレイ

を利用した金属イオン配列化

4重ロタキサン型スタッキングアレイは、共有結合に比べて自由度の高いロタキサン結合により連結されているため、熱、pH、酸化還元などの外部刺激により、その物性を容易にチューニングできる。申請者らは、Cu(II) 2核錯体(12)にホスファゼン塩基を作用させることで、アンモニウム基とリン酸アミド基が脱プロトン化した化合物(15)へと可逆的に変換可能であることを明らかにした。EPR 測定の結果、12および15は、それぞれ基底状態で $S = 1/2$ (独立した二つのスピン)と $S = 0$ (反強磁性カップリング)を示したことから、4重ロタキサン型2核銅(II)錯体内の2つの銅(II)イオン間のスピン-スピン相互作用は、酸-塩基反応により可逆にスイッチングできることが分かった(図5)。

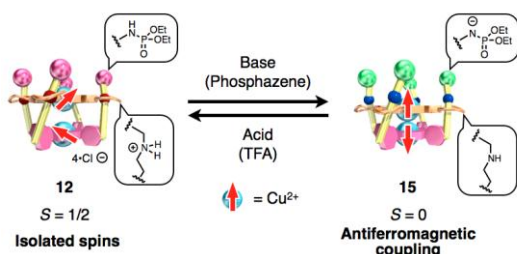


図5 酸・塩基の添加による12と15の可逆的な状態スイッチング

申請者らはまた、図5に示す2つのクラウンエーテルをもつポルフィリンM1と2つのアンモニウム部位をもつポルフィリンM2との2重ロタキサン形成反応をステップワイズに行うことにより、2重ロタキサン結合により連結されたスタッキング型ポルフィリン3量体T1を合成した。このステップワイズな2重ロタキサン形成反応は、金属イオンのプログラム配列化にも利用が可能である。

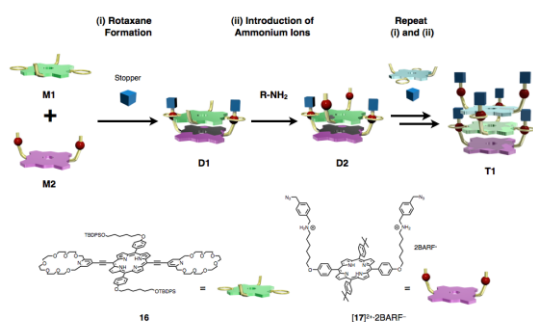


図6 逐次的2重ロタキサン形成反応を利用したポルフィリン3量体の構築

このように申請者らは、ロタキサン形成反応を利用して、金属ポルフィリンおよび金属フタロシアニンをプログラムどおりに一次元に集積化する手法を開発し、外部刺激にตอบสนองして物性の変換が可能な新規な分子システムを構築してきた。

今後、単一分子デバイスとして働く分子ワイヤーや超分子触媒など様々な分子システムの機能プログラミングに挑戦していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Yasuyuki Yamada, Mitsuhiro Okamoto, Ko Furukawa, Tatsuhiro Kato, Kentaro Tanaka, 「Switchable Intermolecular Communication in a Four-Fold Rotaxane」、*Angewandte Chemie International Edition*, 51, 709-713, (2012) (査読あり)。
- ② Shinya Kano, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, Yutaka Majima, 「Room-Temperature Single Molecular Memory」、*Applied Physics Letters*, 100, 053101, (2012) (査読あり)。

[学会発表] (計13件)

- ① 山田 泰之、石原 悠、三原 のぞみ、加藤 立久、田中 健太郎「分子素子を目指したロタキサン型ポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイの構築」、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013/3/27、厚木。
- ② 飯田 隼人・山田 泰之・岡本 光弘・古川 貢・加藤 立久・田中 健太郎「4重ロタキサン型ポルフィリン-フタロシアニンヘテロダイマー内における電子的コミュニケーション」、第92日本化学会春季年会、2013/3/23、滋賀。
- ③ 三原 のぞみ、山田 泰之、柴野 慎也、岡本 光弘、古川 貢、加藤 立久、田中 健太郎「ポルフィリン/フタロシアニン4重ロタキサン-TPPS会合体を利用した金属錯体のプログラム配列化」、第92日本化学会春季年会、2013/3/24、滋賀。
- ④ 山田 泰之、石原 悠、飯田 隼人、田中 健太郎「4重ロタキサン型スタッキングアレイ内におけるポルフィリン/フタロシアニン間の電子的相互作用評価」、第92日本化学会春季年会、2013/3/24、滋賀。
- ⑤ Sayaka Ogino, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, Yutaka Majima, 「Room-Temperature Single Molecular Memory」、*Applied Physics Letters*, 100, 053101, (2012) (査読あり)。

- aro Tanaka, 「Supramolecular Association of Porphyrin and Phthalocyanine toward Interlocked Stacking Array」、The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis、2012/12/10、名古屋.
- ⑥ 荻野 沙也佳、山田 泰之、田中 健太郎「4重ロタキサン形成によるポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイの構築」、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012/11/10、名古屋.
- ⑦ Nozomi MIHARA, Yasuyuki YAMADA, Sinya SHIBANO, Kentaro TANAKA, 「Programmable Arraying of Metal Complexes in Porphyrin/Phthalocyanine Four-Fold Rotaxane」、Japan-Germany Bilateral Meeting on Coordination Programming、2012/10/25、Münster, Germany.
- ⑧ Nozomi MIHARA, Yasuyuki YAMADA, Sinya SHIBANO, Kentaro TANAKA, 「Programmable Arraying of Heterogeneous Metal Ions in Porphyrin/Phthalocyanine Four-Fold Rotaxane」、第62回錯体化学討論会、2012/9/22、富山.
- ⑨ 山田 泰之、岡田 賢明、石原 悠、岡本 光弘、古川 貢、加藤 立久、田中 健太郎「4重ポリロタキサン型ポルフィリン/フタロシアニンの構築と分子間相互作用」、第62回錯体化学討論会、2012/9/22、富山.
- ⑩ Kentaro Tanaka, Yasuyuki Yamada, Yu Ishihara, Nozomi Mihara, Shinya Shibano 「Programmable Metal Arraying in Porphyrin/Phthalocyanine Four-fold Rotaxane」、40 International Conference on Coordination Chemistry” (ICCC40)、2012/9/10、Valencia, Spain.
- ⑪ Kentaro Tanaka, Yasuyuki Yamada, Mitsuhiro Okamoto, Ko Furukawa, Tatsuhisa Kato 「Switchable Intermolecular Communication between Porphyrin and Phthalocyanine in Four-fold Rotaxane」、Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines、2012/7/6、Jeju, Korea.
- ⑫ Yasuyuki Yamada 「Synthesis of porphyrin/phthalocyanine supermolecular stacked arrays via rotaxane formation」、13th International Research Training Group Joint Symposium Münster/Germany-Nagoya/Japan、2012/5/7、Münster, Germany.
- ⑬ Kentaro Tanaka, Yasuyuki Yamada, Mitsuhiro Okamoto, Ko Furukawa, Tatsuhisa

sa Kato 「Switchable Intermolecular Communication in Four-fold Rotaxane」、12th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-12)、2012/4/21、Korfu, Greece.

〔図書〕 (計0件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

なし

○取得状況 (計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

http://www3.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/?page_id=102

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 泰之 (YAMADA YASUYUKI)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・助教

研究者番号：10385552

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし