

ポルフィリンーイミド分子による金ナノ粒子の機能化と物性評価

Synthesis and property of porphyrin-imide-functionalized gold nanoparticle

阪大院理¹ ○(M2) 大谷 湧也¹, 谷 洋介¹, 山下 健一¹, 小川 琢治¹

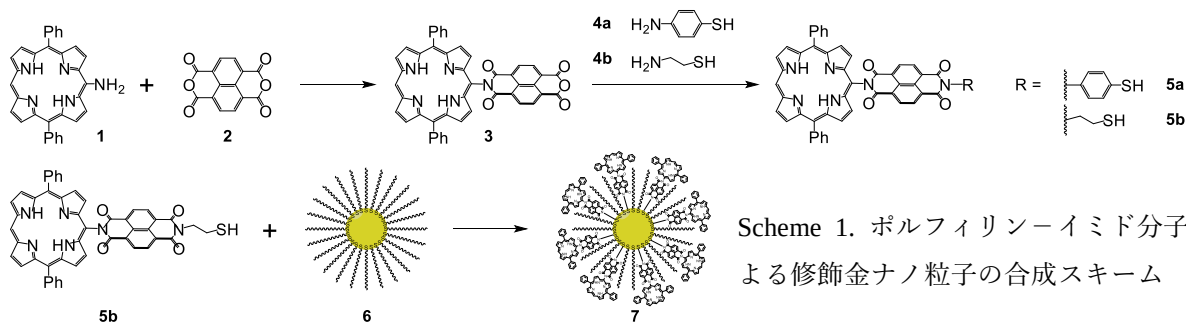
Grad. Sch. Sci. Osaka Univ.¹, °Yuya Ohtani¹, Yosuke Tani¹, Ken-ichi Yamashita¹, Takuji Ogawa¹

E-mail: otaniy15@chem.sci.osaka-u.ac.jp

ポルフィリンのメソ位にナフタレンジイミド（イミド）が連結した分子は、ポルフィリンが電子供与性、イミドが電子受容性を示すこと、さらにそれらの π 平面が直交していることから、独特な電子機能を有する。当研究室では、このポルフィリンーイミド分子と金ナノ電極で単分子接合を形成させ単分子電気測定を行い、これが単分子ダイオードとしてはたらくことを見出した^[1]。すなわち、ポルフィリンーイミドの直交した分子平面は、HOMO と LUMO を局在化させ、一方向にしか電流を流さない特性（整流性）を発現することが分かった。一方、過渡吸収測定の結果からポルフィリンで光励起された電子がイミド側に流れ込み電荷分離状態を実現できることが報告されている^[2]。

本研究では、ポルフィリンーイミド分子によって機能化した金ナノ粒子を合成し、物性を評価することを目的とした。この金ナノ粒子は光を当てることで電荷分離を伴って分子から金に電子が移動して帯電すると予想される。単一分子～ナノ構造体の自己組織化により、高次機能を実現しようとする研究が多数行われているが^[3]、そのような疎結合電子回路においては、外部から電極を通じて電位を供給することが困難であり、内部にナノスケールのバッテリーを持つ事が好ましいと考えている。この系が、そのようなナノスケール・バッテリーとして機能すると期待している。

ポルフィリンーイミド分子による金ナノ粒子の機能化は *tert*-ドデカンチオールで保護した金ナノ粒子 (**6**) と末端にチオール基を持つポルフィリンーイミド分子 (**5**) の間でチオール交換反応を用いて行った (Scheme 1)。**5** の合成はアミノポルフィリン (**1**) とナフタレンテトラカルボン酸無水物 (**2**) の縮合と続くアミノチオール (**4**) との反応により行った。検討の結果、**4a** を用いて反応を行い **5a** の単離を試みたが、ジスルフィド体になり遊離のチオールとしての単離は困難だった。一方 **4b** を用いた反応では、遊離したチオールとして **5b** を単離することに成功した。**5b** はポルフィリンーイミド分子とチオール基との間の距離が短いことから電子移動への影響も最小限に抑えられると予想される。単離に成功した **5b** と **6** を用いたチオール交換反応により **7** を合成し、UV-Vis 測定等により同定を行った。合成に成功した **7** について表面電位測定を行い、その物性について評価を行っている。



【参考文献】 [1] a) M. Handayani, S. Gohda, D. Tanaka, T. Ogawa, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 7655-7664; b) M. Handayani, Doctor thesis of Osaka Univ., 2015. [2] N. Yoshida, H. Miyasaka, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2854-2866. [3] “Molecular Architectonics”, ed. T. Ogawa, Springer, 2017.