

論文内容要旨

氏 名	三浦 瑛貴	提出年	平成 26 年
学位論文の 題 目	歪み構造を有するフタロシアニン類縁体を用いた物性発現		

論文目次

- 第一章 序論
- 第二章 光学活性サブナフタロシアニンの合成と物性
- 第三章 光学活性サブトリアザクロリン類縁体の合成と物性
- 第四章 歪みフタロシアニンを用いたフラーレンの配列制御
- 第五章 総括

論文内容要旨

第一章 序論

歪み構造をもつ π 共役分子は平面構造を有する分子には無い特有の物性として、分子の凹凸面を利用したconvex-concave相互作用、置換基の位置によるbowl chiralityの発現、曲面構造の反転 (bowl inversion) 等の物性が報告されており、更に π 共役構造に由来する芳香族性や電子伝導性から広く興味を持たれ、歪んだ π 共役面を有する分子系の合成、応用研究が盛んに行われている。

一方でフタロシアニン (Pc) は四つのイソインドールが窒素によって架橋された剛直な平面構造を有する 18π 電子共役系の芳香族化合物であり、その π 電子共役系に起因して紫外可視領域に Soret 帯、Q 帯と呼ばれる特徴的な強い吸収帯を示す。この Pc について種々の方法で様々な分光特性の制御および発現が可能であることから、様々な分野で用いられる機能性材料として広く基礎および応用研究が進められている。一方で歪んだ π 共役面をもつ Pc については、お椀状構造を有する環縮小型のサブフタロシアニン (SubPc) や、Pc の α 位と呼ばれる位置に嵩高いフェニル基を導入することで立体障害により高度に歪んだ α -オクタフェニルフタロシアニン (α -Ph₈H₂Pc) 等が報告されている。このように Pc 骨格を基盤として歪み構造を構築することで、Pc の優れた分光特性と先に述べたような歪み分子特有の物性が組み合わせられた様々な物性の発現が期待できる。しかし、これまで歪み構造を持つ Pc の構造変化に伴う Soret 帯、Q 帯吸収の変化や電子構造の変化等の基礎的な物性解明については報告がなされているものの、歪み構造を持つことに起因する Pc における convex-concave 相互作用、bowl chirality の発現、bowl inversion 等の物性の発現に関する研究はあまり行われていない。

本論文では、歪み構造を有する種々の Pc 類縁体についてその歪み構造に起因する諸物性の解明を目指し、光学活性な SubPc 類縁体の絶対構造とキラル光学特性の解明と (第二章、第三章)、

歪み構造を利用した convex-concave 相互作用による歪み Pc とフラーレンとの配列構造の構築による共結晶化を行いその物性について調べた（第四章）。

第二章 光学活性サブナフタロシアニンの合成と物性

SubPc は合成時に非対称な位置に置換基を有するフタロニトリルを用いることで C_3 対称性と C_1 対称性を有した構造異性体と、お椀状構造に由来する bowl chirality によって光学異性体が得られることが知られている。これまでこのような光学活性 SubPc についていくつか報告があるものの、溶解性の低さによる単離精製の難しさから絶対構造やキラル光学特性およびその相関関係の解明が出来ていなかった。本章では、光学活性 SubPc 類縁体である 1,2-サブナフタロシアニン (1,2-SubNc) の合成を行い、その絶対構造やキラル光学特性（円偏光二色性 (CD) と円偏光発光 (CPL)）およびその相関関係の解明を目指した。

1,2-ナフタレンジカルボニトリルと三塩化ホウ素を用いて 1,2-SubNc を合成したところ、 C_3 と C_1 構造異性体、およびキラルカラムによりそれぞれの光学異性体の分離に初めて成功した。電子吸収および磁気円偏光二色性 (MCD) スペクトルは二つの構造異性体間で吸収波長や形状に違いがほとんど無く、無置換 SubPc と比べても僅かな長波長シフトしかしていなかった。理論計算では二つの構造異性体それぞれの分子軌道 (MO) が無置換 SubPc の MO とよく似た電子密度分布パターンを示し、また対称性が異なるにも関わらず各軌道のエネルギー準位の変化が無く、外部ベンゼン環が電子構造へ与える影響は小さいことを明らかにした。また軸配位に *p*-ブロモフェノキシ基を導入した C_3 構造異性体の光学分離した最初のフラクションの結晶構造から絶対構造が明らかとなり、1,2-SubNc のナフタレン環の向きが軸配位子から見て時計回り構造では Q 帯領域で負の CD シグナルが、反時計回り構造では Q 帯領域で正の CD シグナルが発現することを明らかにした。キラル光学特性において、 C_1 構造異性体の逆向きのナフタレン環によって遷移磁気双極子モーメントが打ち消され、 C_3 構造異性体においては CD、CPL の強度が C_1 構造異性体の倍以上となった。また CD と CPL の異方性因子 *g* 値がそれぞれの構造異性体でほぼ一致することから、基底状態と励起状態間での構造（キラリティ）は変わらず剛直な構造を維持していると推測された。

第三章 光学活性サブトリアザクロリン類縁体の合成と物性

先に光学活性な 1,2-SubNc について絶対構造とキラル光学特性の解明に成功した知見を基に、他の SubPc 類縁体でも同様にキラル光学特性が得られるかという点に興味を持たれる。本章では、構造および電子構造が通常の SubPc と異なるサブトリアザクロリン (SubTAC) 類縁体についてのキラル光学特性の発現を目指し、光学活性ジナフトサブトリアザクロリン (DNSubTAC) の合成を行った。

1,2-ナフタレンジカルボニトリルとテトラメチルスクシノニトリルおよび三塩化ホウ素を反応させることで DNSubTAC を合成した。多量の 1,2-SubNc が生成することと、複数の構造異性体が存在する等の理由で収率が 0.3% と低いものの、目的の光学活性 DNSubTAC を得ることが出来た。またキラルカラムにより光学異性体の分離にも成功した。光学活性 DNSubTAC は既報の SubTAC 類と同様に、対称性の低下と電子構造の変化に伴って分裂した Q 帯吸収と MCD シグナルを観測し、さらに 1,2-SubNc と同様にキラル光学特性が発現した。CD および CPL スペクトル

は 1,2-SubNc の C_3 と C_1 構造異性体の中間程度の強度で観測されており、光学活性 DNSubTAC のナフタレン環二つに相当する遷移磁気双極子モーメントが得られているとすると妥当な値であった。また CD と CPL の g 値がほぼ同じであることから、第二章での結果も踏まえ、光学活性 SubPc 系において基底状態と励起状態間での構造（キラリティ）はほぼ変化していないことを明らかにした。

第四章 歪みフタロシアニンを用いたフラーレンの配列制御

Pc は豊富な π 電子を持つことと可視領域に強い吸収を持つことから、Pc とフラーレンを電子ドナー-アクセプターとして用いた有機分子電子材料の分野で強く興味を持たれている。このような材料においては固体状態で配列構造が重要であるが、配列構造に重要な共結晶化において、Pc の π - π 相互作用の弱さからフラーレンとの共結晶の報告はほとんど得られていなかった。本章では歪み構造を持つ分子における convex-concave 相互作用を利用したフラーレンとの共結晶化の報告を基にし、歪み構造を持つ α -オクタフェニルフタロシアニン (α -Ph₈H₂Pc) に着目しフラーレンとの共結晶化を行った。

α -Ph₈H₂Pc とフラーレン (C_{60} および C_{70}) を bromobenzene/2-propanol の溶媒条件で結晶化を行ったところ、それぞれの共結晶化を得ることに成功した。 C_{60} と C_{70} のどちらの共結晶においても結晶構造はほぼ同じパッキング構造を示し、convex-concave 相互作用によって c 軸上には α -Ph₈H₂Pc とフラーレンの交互積層型の一次元の配列構造が、 b 軸上にはジグザグ構造が、 a 軸上には α -Ph₈H₂Pc、フラーレンが直線的に配列した構造が観測された。また固体吸収スペクトルを測定したところ 900~1300 nm の近赤外領域に α -Ph₈H₂Pc、フラーレンとは異なる新たな吸収帯が観測された。結晶構造において α -Ph₈H₂Pc の歪み面にフラーレンが近接した構造が得られていることから、これは分子間の CT 性の吸収であると考えられ、Pc とフラーレンの電子的相互作用の存在を示唆する結果となった。

第五章 総括

本博士論文では、歪み構造を有する種々の Pc 類縁体についてその歪み構造に起因する諸物性の解明を目指した。第二章および第三章ではお椀状構造によって bowl chirality が発現する光学活性 SubPc 類縁体として光学活性 1,2-SubNc と光学活性 DBSubTAC を合成し、それぞれの光学分離に成功した。それぞれの吸収、蛍光、MCD スペクトルといった分光特性は既報の SubPc、SubTAC 類と変わらず、ベンゼン縮環による電子構造への摂動は小さいことを明らかにした。また 1,2-SubNc において絶対構造が得られ、キラル光学特性との相関関係を明らかにした。またナフタレン環の数および向きにより遷移磁気双極子モーメントが変化し、CD および CPL スペクトルの強度が系統的に変化して観測された。各化合物で CD および CPL の g 値が変わらないことから、光学活性 SubPc 類において基底状態と励起状態間での構造（キラリティ）変化は起こらず剛直な構造を維持していると推測された。第四章では α -Ph₈H₂Pc の歪み構造を利用してフラーレンとの共結晶化に成功し、X 線結晶構造解析により convex-concave 相互作用による配列構造の構築を確認できた。また固体吸収スペクトルにおいて 900~1300 nm の近赤外領域に新たな吸収帯が発現し、Pc とフラーレンの電子的相互作用の存在が示唆された。

本博士論文の結果を基に、他の光学活性 SubPc 類におけるキラル光学特性の発展や、歪み Pc

を用いての他の歪み分子との共結晶化や相互作用の発現といった歪み構造を持つ Pc 類縁体の歪み構造に起因する物性の応用研究へと繋がっていくことが期待できる。

論文審査の結果の要旨

三浦瑛貴提出の論文では、歪み構造を有するフタロシアニン (Pc) 類縁体として、サブフタロシアニン (SubPc) 類縁体および歪み Pc を用いて、その歪み構造に起因する諸物性を解明し報告した。Pc は剛直な平面構造を有する化合物だが、種々の方法により歪み構造を持たせた Pc についても報告がされている。Pc は優れた分光特性を有する機能性材料であり、それに加えて歪み構造に特有の物性を組み合わせることで様々な物性の発現が期待できる。これまでの歪み構造を有する Pc については分光特性や電子軌道の変化等の基礎的物性の報告がなされているが、一方で歪み構造に起因する物性の発現に関する報告は限られている。そこで Pc における歪み構造に起因する諸物性を解明できれば、歪み Pc の応用研究化学の開拓に繋がると期待できる。

第二章ではお椀状構造によって bowl chirality が発現する光学活性 SubPc 類縁体として、光学活性 1,2-サブナフタロシアニンについて報告した。光学活性 SubPc は二種の幾何異性体とそれぞれの光学異性体が存在するが、今回この化合物において計 4 つの異性体全ての分離に初めて成功した。光学異性体については X 線結晶構造解析によって絶対構造を決定し、またキラル光学特性である円偏光二色性と円偏光発光の測定も行い、絶対構造とキラル光学特性の相関関係を明らかにした。

第三章では光学活性ジナフトサブトリアザクロリンについて報告した。この化合物は SubPc の部分還元構造を有するため電子構造および分光特性が大きく変化しているが、同様にキラル光学特性が発現した。また第二章の結果と合わせて、ナフタレン環の数および向きにより遷移磁気双極子モーメントが変化し、円偏光二色性、円偏光発光スペクトルの異方性因子 g 値が系統的に変化することを明らかにした。

第四章ではサドル型に歪んだ構造を持つ α -オクタフェニル Pc (α -Ph₈H₂Pc) とフラーレンとの共結晶化について報告した。X 線結晶構造解析によって convex-concave 相互作用による α -Ph₈H₂Pc とフラーレンの配列構造の構築を明らかにし、固体吸収スペクトルにおいては 900~1300 nm の近赤外領域に Pc とフラーレンの電子的相互作用の存在を示唆する新たな吸収帯を確認した。

以上の内容は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、三浦瑛貴提出の博士論文は、博士 (理学) の学位論文として合格と認める。