

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：21750123

研究課題名(和文) 面不斉サブフタロシアニンの樹状配列制御と階層的キラリティーによる不斉協同効果

研究課題名(英文) Controlled Architecture of Dendritic Subphthalocyanine Arrays to Explore Cooperative Effects of Its Hierarchical Chirality

研究代表者

森末 光彦 (MORISUE MITSUHIKO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教

研究者番号：40403357

研究成果の概要(和文): サブフタロシアニン多量体の合成方法の確立およびその評価を行った。鑄型合成法による多量体合成では、大きな立体障害にも関わらず6量体の単離に成功した。この6量体は浅色効果を示し、極性溶媒中で無蛍光エキシマーを形成した。表題の面不斉サブフタロシアニン樹状多量体合成も検討したが、安定性・溶解性および収率の問題を克服できず、不斉分割の試みは成功しなかったが、サブフタロシアニン樹状多量体の合成には成功した。

研究成果の概要(英文): The present study performed multi-subphthalocyanine arrays by using chlorine-to-phenoxy substitution to explore the structural and photophysical properties. A hexameric subphthalocyanine array has been successfully introduced into a hexakis(4-hydroxyphenyl)benzene core despite it being multiple reaction sites with excessive steric hindrance. The hexameric array shows hypochromism and forms non-fluorescent excimer in polar solvents. To construct self-branching subphthalocyanine arrays as a spiral chiral unit, it had been attempted to resolve the enantiomeric mixture. However, it was difficult to overcome the poor solubility and stability of the monomeric subphthalocyanine synthesized in this study. Eventually, the self-branching subphthalocyanine arrays have been obtained even as the enantiomeric mixture. Characterization of the self-branching arrays is ongoing.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：分子組織化学

科研費の分科・細目：複合化学 ・ 高分子化学

キーワード：不斉分子、超分子化学、自己組織化、合成化学

1. 研究開始当初の背景

軸位置に塩素原子を有するサブフタロシアニンの軸配位子交換反応を利用して、サブフタロシアニン多量体の合成を行う試みは報告されていなかった。また面不斉サブフタロシアニンを単離する試みは数例あるものの、

これら不斉サブフタロシアニンを多量化することにより得られる不斉協調効果に関しての研究は行われていなかった。

2. 研究の目的

サブフタロシアニンの軸配位子交換反応に

よる多量体構築および、面不斉サブフタロシアンニンを自己分岐ユニットとして多量体合成したときに、樹状構造全体として有する不斉における不斉協調効果に関しての検討を行うことを目的とした。

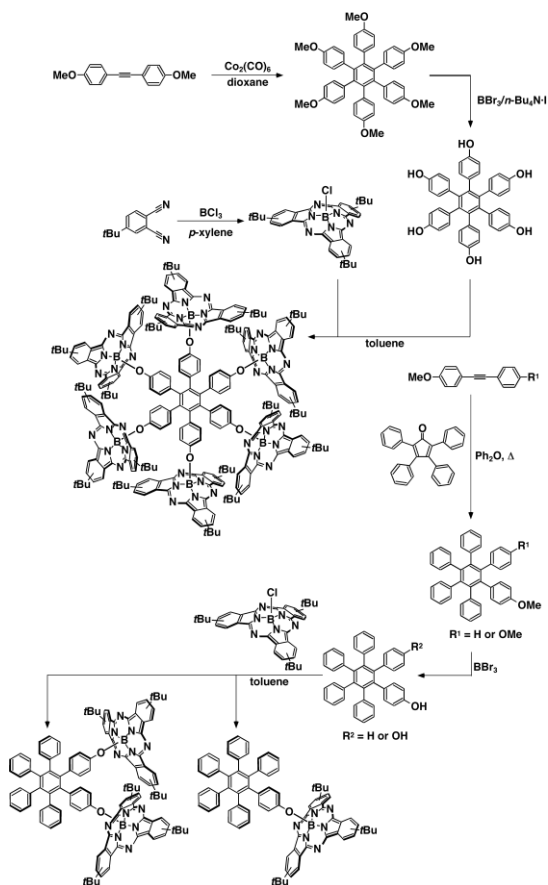
3. 研究の方法

自己重縮合可能なサブフタロシアンニンの合成とこの反応性に関する検討を行った。とくにサブフタロシアンニンの軸配位子交換に関する反応条件の検討および極性基を導入した際の、分子の精製方法について詳細に検討を行った。

4. 研究成果

サブフタロシアンニンの軸配位子交換について、末端に水酸基を有するヘキサフェニルベンゼンを鋳型として検討をおこなった。この結果、非常に高い立体障害にも関わらず6量体が比較的効率よく得られ(単離収率46%)、この反応が非常に効率的に進行することが確認された(スキーム1)。

スキーム1. サブフタロシアンニンの6量体の合成経路とその参照化合物。



NMR測定においてサブフタロシアンニンの6量体においてのみ周辺プロトンの顕著な遮蔽効果およびフェニル基の反遮蔽効果が観察され、ヘキサフェニルベンゼンの平面方

向に結合したサブフタロシアンニ同士が互いに入れ子状にスタックして、放射状に配列していることが判った。ROESY NMR測定の結果から、遮蔽されているプロトンと遮蔽を受けていない同一種のプロトン同士の相関が観察されないことから、これらのプロトン間での交換が遅い、すなわち6量体のときだけサブフタロシアンニンの立体障害が大きくなり、分子内運動が著しく抑制されていることが明らかとなった。

またこれらの一連の系統的な化合物に関して、分光学的検討を行ったところ、サブフタロシアンニ分子の数が増加するにつれて浅色効果が観察された。多量体中においてサブフタロシアンニユニットのモル吸光係数が約半分減少していることがわかった。このことはフタロシアンニ環同士がスタックした状態であるにも関わらず、遷移双極子モーメント同士の分散力によりその振動強度が減少することで、励起子分裂が抑制されたことを意味している。この結果、これらの一連の化合物は、極大吸収波長・極大蛍光波長などにほとんど相違は観察されなかった。

また、非極性溶媒中での相対的蛍光強度は、多量体中においてもほとんど差が観察されなかった。しかしながら極性溶媒中では、多量体では蛍光強度が著しく減少しており、無蛍光性エキシマーの形成が示唆された。この結果は、極性溶媒中の励起状態において分子の再配向が起こることで、分子内電荷移動状態が安定化されていることを意味している。NMRの観察からサブフタロシアンニ環の分子内運動が著しく抑制されているが、励起状態において溶媒の極性を支配因子として、分子運動を制御できることが明らかとなった。

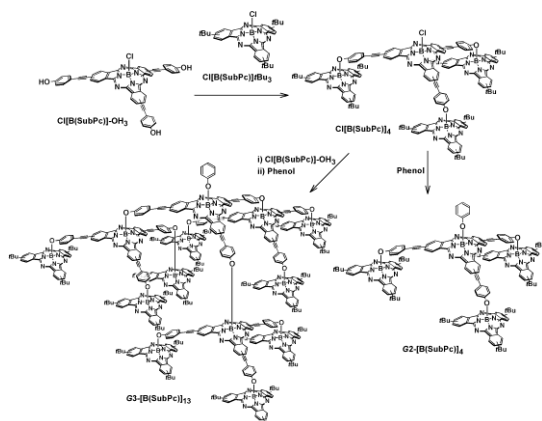
本分子は天然の光合成細菌の光捕集アンテナシステムのモデル分子としても興味深い構造である。これと同様に環状に配列したサブフタロシアンニユニット間を、励起エネルギーが移動していることが、蛍光および励起スペクトルの偏光解消実験から観察されている。また基底状態における電子的相互作用が比較的小さかったのに対して、酸化還元状態において混合原子価状態を形成し、電気化学測定において分裂した酸化還元波を与えた。このことは酸化還元状態におけるカチオンラジカルあるいはアニオンラジカルが、環状に配列したサブフタロシアンニ上を移動していることに起因しており、しかもその分裂幅からアニオンラジカルのほうがより強く安定化していることがわかった。換言すれば、アニオンラジカルのほうが非局在化の度合いが強いことを意味しており、このことはサブフタロシアンニ分子自身が、アニオンラジカルをより安

定化しやすい性質をもった n 型の半導体特性を帯びた分子であることを示していると考えられる。

一方、自己重縮合型のサブフタロシアニンは低い溶解性および低い安定性のために単離が困難であったが、最終的に排除体積クロマトグラフィーにより単離することができた。この分子は低い溶解性のため、軸配位子交換反応に適した溶媒が使用できず、自己縮合反応はほとんど進行しないことが判った。

しかしながら溶解性の高い別のサブフタロシアニンを混合することで自己分岐型のサブフタロシアニン多量体の合成法を確立した(スキーム 2)。この分子は各構成ユニットの足し合わせに相当する吸収スペクトルを示し、サブフタロシアニン間での相互作用が非常に少ないことが判った。また蛍光発光挙動の検討から、励起エネルギーが中心部へ向けて段階的に移動することがわかった。この分子については、現在さらに検討を行っているところである。

スキーム 2. サブフタロシアニン 6 量体の合成経路とその参照化合物。



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 1 件)

Mitsuhiko Morisue, Takefumi Morita, Yasuhisa Kuroda: Ligand-Assisted J-type Aggregates of Zinc Porphyrin: Anticooperative Molecular Organization in Self-Assembled Bolaamphiphile, *Organic & Biomolecular Chemistry* (査読有), **2010**, 8(15), pp3457–3463.

〔学会発表〕(計 13 件)

①「水溶性フタロシアニンのシクロデキストリンによる包接および蛍光挙動における特異なサイズ効果」, 植田 俊, 内藤昌信, 黒田裕久, 森末

光彦, 第 60 回錯体化学討論会(2PF-19), 大阪国際交流センター, 平成 22 年 9 月 28 日.

②「軸配位子を有する両親媒性亜鉛ポルフィリンの自己集合体中における組織化挙動」: 竹内悠爾, 森田健文, 黒田裕久, 森末光彦, 第 60 回錯体化学討論会(2Ab-05), 大阪国際交流センター, 平成 22 年 9 月 28 日.

③「両親媒性色素修飾アミロースの非天然型構造制御」: 森末光彦, 森田健文, 黒田裕久, 第 59 回高分子年次大会(2G09), パシフィコ横浜, 平成 22 年 5 月 27 日.

④「放射状に配列したヘキササブフタロシアニンの混合原子価状態の生成と酸化還元種の特異な安定化」: 森末光彦, 鈴木亘, 内藤昌信, 黒田裕久, 第 59 回錯体化学討論会(1Aa-15), 長崎大学, 平成 21 年 9 月 25 日.

⑤「ベシクル中での亜鉛ポルフィリンのエントロピー支配的な配位組織化挙動」: 森末光彦, 森田健文, 竹内悠爾, 黒田裕久, 第 59 回錯体化学討論会(1Aa-14), 長崎大学, 平成 21 年 9 月 25 日–27 日.

⑥「ベシクル形成によって誘起された両親媒性亜鉛ポルフィリンの特異な配位組織化挙動」: 森田健文, 竹内悠爾, 黒田裕久, 森末光彦, 第 58 回高分子討論会(2C07), 熊本大学, 平成 21 年 9 月 17 日.

⑦「放射状集積したヘキササブフタロシアニンにおける電荷共鳴相互作用と安定酸化還元種の生成」: 森末光彦, 鈴木亘, 内藤昌信, 黒田裕久, 第 58 回高分子討論会(2C05), 熊本大学, 平成 21 年 9 月 17 日.

⑧「両親媒性亜鉛ポルフィリンの自己組織化を利用した糖鎖の高次構造制御と機能化」: 竹内悠爾, 森田健文, 黒田裕久, 森末光彦, 第 58 回高分子討論会(1Pd058), 熊本大学, 平成 21 年 9 月 16 日.

⑨「両親媒性亜鉛ポルフィリンの合成と水中における集合挙動」, 竹内悠爾, 森田健文, 黒田

研究者番号：

裕久, 森末光彦, 第 55 回高分子研究発表会
[神戸], 兵庫県民会館, 平成 21 年 7 月 17 日.

⑩「軸配位子交換反応を利用したサブフタロシ
アニン放射状多量体の構築」: 鈴木亘, 黒田裕
久, 森末光彦, 第 55 回高分子研究発表会[神
戸], 兵庫県民会館, 平成 21 年 7 月 17 日.

⑪「配位子によって誘起された両親媒性亜鉛ポ
ルフィリン集合体の構造相転移」: 森田健文, 黒
田裕久, 森末光彦, 第 55 回高分子研究発表会
[神戸], 兵庫県民会館, 平成 21 年 7 月 17 日.

⑫「両親媒性オリゴエーテル鎖をグラフト化した
アミロースの高次構造制御と機能化」: 森末光
彦, 森田健文, 黒田裕久, 第 58 回高分子年次
大会(2F07), 神戸国際会議場, 平成 21 年 5 月
27 日.

⑬「固体界面重合による有機半導体-有機半導
体ヘテロ接合高分子薄膜の構築」: 鄭祐政, 内
藤昌信, 藤木道也, 森末光彦, 第 58 回高分子
年次大会(2F07), 神戸国際会議場, 平成 21 年
5 月 27 日.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 軸不斉フタロシアニン系化合物二量体お
よびその製造方法並びに中間体

発明者: 森末光彦, 牧本真央, 黒田裕久

権利者: 京都工芸繊維大学

種類: 大学保有特許(国内)

番号: 特願 2010-113149

出願年月日: 平成 22 年 5 月 17 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森末 光彦 (MORISUE MITSUHIKO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教

研究者番号: 40403357

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()