

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Chiroptical Complexation and Aggregation of Phthalocyanine Derivatives at the Liquid/Liquid Interface   |
| Author(s)    | 安達, 健太  |
| Citation     | 大阪大学, 2006, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/46471">https://hdl.handle.net/11094/46471</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | 安達健太   |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学)   |
| 学位記番号      | 第 20024 号  |
| 学位授与年月日    | 平成 18 年 3 月 24 日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>理学研究科化学専攻  |
| 学位論文名      | Chiroptical Complexation and Aggregation of Phthalocyanine Derivatives at the Liquid/Liquid Interface<br>(液液界面におけるフタロシアニン誘導体のキラリ錯体及びキラリ会合形成機構) |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 渡會 仁<br><br>(副査)<br>教授 海崎 純男 教授 今野 巧 教授 井上 佳久   |

#### 論文内容の要旨

DNA やタンパク質に代表されるように、自然界において、分子が自己集合的に会合体を形成し螺旋構造を持つことは、よく知られている。この会合体の螺旋構造は、単分子では見られない分子認識、触媒機能、情報伝達などの機能発現と深く関わっている。また、生体高分子の螺旋構造が、どちらか一方の巻き方に偏っているのは構成単位であるモノマーが鏡像体の一方から形成されていることに起因する。結晶成長に関して、分子のキラリティーの重要性は Pasteur の時代から良く知られていたことであるが、会合体形成におけるこれらの現象が実験的に認識されたのは、最近のことである。また、液液界面は、近年、生体膜に類似した二次元ナノ領域として認識され、通常バルク相では見られない特異的反応に関する研究が報告されている。しかし、液液界面に吸着する化学種のキラリティー制御に関する報告例は、未だ皆無に等しい。

本研究では、太陽電池、有機 EL 素子への適用を始めとして、機能性色素として注目されているフタロシアニン化合物に着目し、液液界面におけるフタロシアニン誘導体の光学活性錯体、及び会合体形成機構に関する研究を行った。

まず、末梢にチオエーテル基を有するフタロシアニン誘導体を新規に合成し、トルエン/水界面におけるパラジウムイオン誘起光学活性会合体の形成機構を明らかにした。HSAB 則に従えば、チオエーテル中の硫黄原子は、ソフトな金属イオンであるパラジウムイオンと強く反応する。キラリ源として光学活性配位子 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl(BINAP)、または光学活性末梢置換基 (1-phenylethylthio group) を採用した。両事例においても、パラジウムイオンの添加に伴い、バルク溶液中 (トルエン) では、光学活性 H 会合体を、また、トルエン/水界面では、光学活性 J 会合体を形成することを見出し、その生成機構の相違を考察した。この結果は、光学活性配位子、または、フタロシアニン末梢の置換基のキラリティーがパラジウムイオン誘起フタロシアニン会合体の螺旋構造を変化させる、また液液界面は、フタロシアニン J 会合体を形成するための二次元テンプレートとして作用することを証明した。

また、界面における  $\beta$ -シクロデキストリンと軸位に包接可能な置換基を有するサブフタロシアニン誘導体 (RO-Subpc) との光学活性包接錯体形成挙動について検討した。シクロデキストリンは、D-グルコースから構成さ

れている環状オリゴマーであり、疎水的空隙を有することから、内部に種々の分子を包接することができる。またシクロデキストリンは、光学活性物質であることから、光学不活性な色素分子と包接錯体を作ることによって可視領域に誘起円二色性を示す。バルク溶液（ジメチルスルホキシド）とトルエン/水界面での生成した包接錯体の誘起円二色性スペクトルの相違が確認された。これは、分子モデリング、及び Tinoco-Kirkwood 連成振動子理論による解析の結果、バルク溶液中では $\beta$ -シクロデキストリンのセカンダリー側から、また界面ではプライマリー側から RO-Subpc が包接されるためと示唆された。この結果は、トルエン/水界面上での $\beta$ -シクロデキストリンの配向吸着に起因すると考えられ、液液界面の特異的二次元反応場としての役割を明確に示している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、新規に合成したフタロシアニン誘導体の液液界面における会合体形成反応の機構を、遠心液膜法、円二色性測定、MALDI-TOF/MS 法、電子顕微鏡解析および計算機シミュレーションにより研究したものである。本研究により、末梢にチオエーテル基を有するフタロシアニンと光学活性な BINAP が Pd(II) を介して結合すると、トルエン中では BINAP のキラリティを反映した H-会合体が生成し、トルエン/水界面では J-会合体が生成することが明らかとなった。また、光学活性チオエーテル基を有するフタロシアニン誘導体は、単量体ではフタロシアニンの電子遷移においてキラリティを示さないが、フタロシアニン同士が Pd(II) を介して結合すると、トルエン中ではチオエーテル基のキラリティに支配されるキラルな H-会合体を生成し、液液界面ではキラルな J-会合体を生成することが見出された。このとき界面に生成する J-会合体の SEM イメージはねじれた棒状集合体の形成を示し、MALDI-TOF/MS スペクトルは線形のオリゴマーの生成を示唆した。さらに、中心のホウ素に種々のフェニル誘導体を置換したサブフタロシアニンを合成し、DMSO およびトルエン/水界面において $\beta$ -シクロデキストリンとの包接錯体の生成機構とキラル発現機構を検討した。その結果、DMSO 中ではシクロデキストリンの secondary face 側が、液液界面ではシクロデキストリンの primary face 側がサブフタロシアニンの軸置換基と相互作用することが示唆された。これらの新しい知見は、界面分子集合体のキラル分析化学の発展に寄与するものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。