

# 博士学位論文審査要旨

2014年 2月 17日

論文題目： テトラピロール系光・電子材料の合成化学的研究

学位申請者： 古田 尚

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 水谷 義

副査： 理工学研究科 教授 東 信行

副査： 理工学部 准教授 人見 穰

要 旨：

本論文は、有機電子材料・有機光機能材料などに利用できる $\pi$ 共役系が広がった分子であり、半導体性や光吸収特性があるポルフィリンおよび、その誘導体であるピリンジオンを有機分子として用い、また、これらと複合化させる無機物として、シリケートガラス、もしくは、シリカゲルを用い、これらの間に安定な界面を構築する手法について検討し、まとめたものである。有機トランジスタなどを製造する過程などにおいて、金属電極表面上に形成した金属酸化物に有機半導体分子を安定に、配向性を制御して結合させることができれば、それらの素子の安定化や再現性の高い機能発現につながると期待できる。また、無機酸化物表面上に有機分子を結合させる手法は、触媒、吸着材、有機-無機複合材料などを設計し、合成する上でも有用な技術であり、幅広い応用の可能性を秘めている。シリカゲルとアルコールとの間にエステル結合が生成することは1960年代にアイラーらがメタノールなどの単純なアルコールが反応することを報告しているのみであり、本論文では、これを拡張し、より複雑なアルコール分子を用いてシリケートガラスとの結合を検討している。特に、ポルフィリンの多価アルコールに着目し、水酸基を発散的に配置させたものと、集積的に配置させたものを有機合成の手法で合成し、これらがシリケートガラスに反応する速度と、その逆反応の結合した多価アルコールが加水分解でシリケートガラスから遊離する速度を比較して、ビスホモトリス構造をもつ集積的な多価アルコールがシリケートガラスに安定な結合をすることを発見している。また、従来の研究では1級アルコールが対象であったが、3級アルコールでも同様にシリケートガラスに結合すること、また、3級アルコールで結合した分子は、1級アルコールで結合したものに比べて塩基加水分解に対して20倍安定であることを発見している。

以上のように、本研究は、有機合成の手法を駆使して、無機表面に安定な結合をさせる方法を系統的に明らかにしており、これからのいろいろな分野で利用される基本的なプロセスとなりうるものである。よって、本論文は、有機-無機ハイブリッド技術に関する先駆的な研究であり、これらの成果はこの分野の発展に多大なる貢献をなすものである。よって本論文は博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2014年 2月 17日

論文題目： テトラピロール系光・電子材料の合成化学的研究

学位申請者： 古田 尚

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 水谷 義

副査： 理工学研究科 教授 東 信行

副査： 理工学部 准教授 人見 穰

要 旨：

本論文提出者は、工学研究科博士課程（後期）に在学中である。本論文の主たる内容は、Bulletin Chemical Society of Japan, 2011, Vol. 84, pp. 794-801, Supramolecular Chemistry, 2011, Vol. 23, pp. 74-82, Thin Solid Films, 2014, Vol. 553 に掲載され、十分な評価を受けている。2014年1月11日午前9時30分から約1時間半にわたり学術講演会が開催され、種々の質疑・討論が行われたが、提出者の説明によって十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により学位論文に関係した諸問題に関して口頭試問を実施した結果、十分な学力が確認できた。

提出者は、英語による論文発表や語学試験にも合格しており、十分な語学能力を有すると認められる。よって、総合試験の結果は合格であると認められる。

# 博士學位論文要旨

論文題目： テトラピロール系光・電子材料の合成化学的研究  
氏名： 古田 尚

## 要 旨：

近年、有機半導体分子のエレクトロニクス分野への応用を目指した研究が盛んに行われている。有機半導体分子であるポルフィリンなどのテトラピロール化合物はユニークな光・電子機能をもつため電子デバイスの材料として注目されている。また、有機デバイスの機能に関する重要な物理現象の多くは界面で起きているため、デバイスの高機能化には有機材料のみならず、化学的・機械的・熱的に安定で構造を分子レベルで制御した界面を構築することが必要不可欠である。

本研究では、アルコールとシラノールとの共有結合形成反応を利用してシリケートガラス表面にポルフィリンの単分子膜を作製し化学的に安定な有機/無機界面の構築を目指した。合成化学の観点から分子構造を系統的に変化させた種々のポルフィリンの単分子膜を作製し、縮合反応や生成したシリルエステル結合の化学的な安定性を検討し、その結果安定な有機/無機界面の構築に必要な分子設計の指針を示すことに成功した。また、ポルフィリンと比べて、周りの環境や外部刺激で構造を変化させることができ、それに付随して光特性も変化するリニアテトラピロールは様々な光・電子材料への応用が期待できる。本研究では、リニアテトラピロールの1つであるピリンジオンの光吸収波長が分子間水素結合によって制御できることをソルバトクロミズムから検討した。ピリンジオンの新たな光特性およびそれを引き起こす相互作用について研究することはリニアテトラピロール類の光機能を有する有機半導体材料への応用につながる可能性がある。

第1章では本研究の背景および目的、概要について述べた。

第2章ではポルフィリンに導入した水酸基の数とその導入位置や融点(1) シリケートガラスとの結合反応速度に与える効果、(2) 生成した単分子膜に与える効果(配向性と化学的安定性)について述べている。導入した水酸基の数や位置の異なる5種類のポルフィリンを合成した。すなわち、アリアル基に水酸基を4つ(1) および2つ(2) および5、1つ(3) 持つテトラアリアルポルフィリンであり、水酸基を2つ持つポルフィリンは、水酸基を分子の同じ側に導入したcis体(2) と反対側に導入したtrans体(5) をそれぞれ合成した。また、cis体については水酸基と反対側に長鎖アルキル鎖を導入した誘導体(4) も合成し、これらとシリケートガラスとの加熱処理による反応の反応速度を調べた。その結果、(1) 反応速度は水酸基の数が増えると増大すること、(2) 加熱温度と同じくらいの融点を持つ4はもっとも反応性が高いことが明らかとなった。次に、作製したポルフィリン単分子膜の酸性条件での加水分解反応に対する安定性を比較するために、50℃の1M塩酸に浸漬し、脱離速度を比較した。脱離速度から、単分子膜の安定性は、 $4 > 1 \approx 2 > 3 \approx 5$  という順になった。したがって、単分子膜の酸性条件での加水分解反応に対する安定性は、導入した水酸基の数を増加させることで向上し、またアルキル鎖により単分子膜表面を疎水的にすることで、シリルエステル結合への水の攻撃が効果的に制限することができ更に向上することが明らかになった。単分子膜のUV-visスペクトルの形状および接触角測定、酸性条件下での耐加水分解性の結果より、1は4つある水酸基のうち数点がシリケートガラスと未反応で、ポルフィリン環が基板に対し平行な配向をしていないことが示唆された。以上のように、シリルエステル結合による有機/無機界面の形成に用いる分子設計についての基本的な指針が得られた。

第3章ではシリケートガラスとポルフィリン単分子膜との耐加水分解性リンカーの開発について述べている。シリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の化学的な安定性を向上させるために、2章で得られた知見をもとに2つの戦略で耐加水分解性のリンカーの開発をした。1つ目

は水酸基を局所的に集積化させて多点でシリケートガラスに固定し安定性を向上させるという戦略のもと tris(hydroxymethyl)methyl 基および tris(3-hydroxypropyl)methyl 基を耐加水分解性のリンカーとして用いた。2つ目は 4 のアルキル基よりシリカの反応点近くに立体障害を導入しシリルエステル結合をアルキル基で保護できると期待される 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基をリンカーとして用いた。Tris(hydroxymethyl)methyl 基および tris(3-hydroxypropyl)methyl 基、1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を有するポルフィリン 6 および 7、8 を合成し、それらの単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性を検討した。3 の単分子膜と比較して tris(3-hydroxypropyl)methyl 基および 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を有する 7 および 8 の単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性が向上したのに対し、tris(hydroxymethyl)methyl 基を有する 6 の単分子膜の安定性はより低下した。分子モデルの研究から、ポルフィリンと水酸基の間に柔軟なスペーサとして propyl 鎖を持つ 7 は 3 つの水酸基の全てがシリケートガラスのシラノールと反応しシリルエステル結合を形成することが可能であるが、6 は立体的な制限によりシリケートガラスとの間で 1 点だけでしかシリルエステル結合を形成せず、その結合の近辺に未反応の水酸基が 2 つ残ることが示唆され、これが 6 の単分子膜の加水分解を促進させたと思われる。

第 4 章ではシリケートガラスおよび SiO<sub>2</sub> ゲルと 1 級および 3 級アルコールを有するポルフィリンの間の共有結合形成反応および加水分解反応、エタノリシス反応の挙動を比較し、さらに 3 級アルコールとシラノール間の反応のメカニズムについて検討した。加熱温度 160 °C で、末端に 3 級アルコールを有するポルフィリン 9 は末端に 1 級アルコールを有するポルフィリン 3 と比較してシリケートガラスとの反応が約 12 倍遅かった。<sup>18</sup>O によるラベル実験により、3 級アルコールと SiO<sub>2</sub> との反応は、アルコールの水酸基が Si に求核攻撃した後に Si-O 結合の開裂が生じて縮合反応が進行したと考えられ、この反応機構は 1 級アルコールや 2 級アルコールと同様であることが示唆された。SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着している 3 および 9 の酸性条件下でのエタノリシス反応を行い、脱離したポルフィリンを MALDI-TOF-MS よりキャラクタリゼーションした結果、1 級アルコールから形成したシリルエステル結合は Si-O 結合の開裂を経由してエタノリシス反応が進行するのに対し、3 級アルコールから形成したシリルエステル結合は C-O 結合の開裂を経由してエタノリシス反応が進行することが示唆された。酸性条件下での加水分解も同様のメカニズムで進行すると思われる。一方、30 °C の 1 M NH<sub>3</sub>(aq) にシリケートガラス表面の 3 と 9 のポルフィリン単分子膜を浸漬し、脱離速度から塩基性条件下での加水分解反応に対する安定性を比較した結果、9 の加水分解反応は 3 の加水分解反応より約 20 倍遅く進行することがわかった。塩基性条件下で SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着している 3 および 9 のエタノリシス反応を行うと、ともに 3 と 9 のアルコール構造のポルフィリンが脱離した。このことより、塩基性条件下では 1 級アルコールおよび 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合は共に OH が Si を求核攻撃し Si-O 結合が開裂することで加水分解が進行すると思われる。そのため、3 級アルコールから形成したシリルエステル結合に隣接するメチル基の立体障害の効果が塩基性条件下での加水分解反応とエタノリシス反応で顕著に表れたと思われる。また、エタノリシス反応の結果より 9 はシリケートガラスや SiO<sub>2</sub> ゲル表面にシリルエステル結合を介して結合していることも示唆された。

第 5 章ではシリケートガラス表面上でのポルフィリン単分子膜のメタレーション反応について述べている。シリケートガラス表面の 1 の単分子膜を (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn/MeOH 溶液に浸すことで、固体表面でポルフィリンのメタレーション反応が進行することを確認し、2~4 章で作製したポルフィリンの単分子膜はさらに化学修飾できることを実証した。また、UV-vis 測定によりその反応を追跡することで反応速度を算出し、速度論から固体表面上でのポルフィリンのメタレーション反応のメカニズムについて検討した。塩効果の実験より、静電相互作用を駆動力として反応が進行していることが考えられる。また、Zn<sup>2+</sup> イオンのシリケートガラスへの吸着を考慮した吸着等温式からメカニズムを検討した結果、前駆平衡として Freundlich 型の Zn<sup>2+</sup> イオンのシリケートガラスへの吸着が生じてからシリケートガラス表面での 1 の Zn 錯体の形成反応が起こることが示唆

された。

第6章ではトリアリールピリンジオンのソルバトクロミズムについて述べている。アリール基の4位の位置に電子求引基であるCN基と電子供与基であるOMe基を持つトリアリールピリンジオン**11**と**12**をそれぞれ合成し、種々の溶媒中およびアミンを添加したときのUV-visスペクトルを測定した。無極性溶媒やプロトン性溶媒中では**11**と**12**は天然のphytochromeの赤色光吸収型の $P_r$ に類似したUV-visスペクトルを示したが、DMFなどの非プロトン性アミド溶媒中では天然のphytochromeの遠赤色光吸収型の $P_{fr}$ に類似したUV-visスペクトルを示すことを見出した。**12**と比較して**11**の方が $P_{fr}$ を形成しやすく、DMFと種々のプロトンドナー性の溶媒の混合溶媒中において、プロトンドナー性の強い溶媒ほど $P_{fr}$ の形成を阻害することより、このソルバトクロミズムはピリンジオンと非プロトン性溶媒間の水素結合によるものであると示唆された。一方、MeOH中の**11**にアミンを添加することで $P_{fr}$ の形成が確認された。アミド溶液中のソルバトクロミズムとは異なり、アミンを添加したときは、プロトン性極性溶媒中のほうが $P_{fr}$ の方が形成されやすかった。プロトン性極性溶媒中においてピリンジオンとアミンの間でプロトン移動型の水素結合が形成し、 $P_{fr}$ が形成したと思われる。

第7章では本研究の総括として、今回得られた知見ならびに今後の改良点、展望について述べ、結論とした。