

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 山口 達也

ポルフィリンは、生体内における多様な役割のみならず、その骨格が広い $\pi$ 共役平面からなり、可視部に大きな吸収帯を有することから光学素子への応用が期待されている。また共有結合あるいは非共有結合によってポルフィリンを集積化することで、モノマーには存在しない新たな物性が発現することが知られている。

本研究では、水素結合部位を有するポルフィリン誘導体によって超分子的な相互作用からなるナノ構造体を構築し、その構造および光学的性質を評価するとともに、非線形光学材料などへの応用の可能性を検討している。

第0章では研究の背景、研究目的について述べている。

第1章では、フラーレンを内包したポルフィリンナノチューブを水素結合によって形成させた超分子ピーポッドの構築について述べている。カーボンナノチューブ内にフラーレンが一次元的に配列した構造が、ピーポッド（和訳：さやえんどう）に似ているためピーポッドと呼ばれている。近年ピーポッドの構造および物性に対する研究だけでなく分子コンピューティングといった分子素子構築への期待がもたれている。ここでは、超分子的な相互作用により形成する超分子ピーポッドの構築を目的としている。水素結合部位として6つのカルボン酸を導入したコの字型のポルフィリンダイマーを骨格として形成するポルフィリンナノチューブの構造を透過型電子顕微鏡によって観察している。またフラーレン包接に伴うポルフィリンダイマーのコンフォメーション変化を紫外可視吸収スペクトルおよび $^1\text{H NMR}$  スペクトルにより確認し、 $^{13}\text{C NMR}$  スペクトルによってポルフィリンのキャビティ内に包接されたフラーレンのスペクトル変化を測定している。この結果、1,1,2,2-テトラクロロエタン中ポルフィリンとフラーレンを混合し、一旦  $120^\circ\text{C}$  に加熱後、 $40^\circ\text{C}$  において四日間静置することでポルフィリンナノチューブが形成できると述べている。また、ポルフィリンがフラーレンを包接したコの字形の複合型錯体が水素結合によって固定化させることで、フラーレン混合時にのみナノチューブが形成する要因となっていると述べている。

第2章では、水素結合によるポルフィリン J 会合体の構築および非線形光学材料等への応用を目指した構造評価を述べている。また薄膜形成過程において発現するキラリティーとスピニングの回転方向との相関に関して述べている。J 会合体は、 $\pi$ スタックや静電的相互作用によって色素が一次元的に配列した会合状態として知られている。この会合状態において強い双極子間相互作用にもとづく非局在化した励起子が形成するため特に高い3次の非線形光学応答を示す。これまで有機合成的な分子設計によって合理的に J 会合体を形成させるは困難であった。ここでは、赤外吸収スペクトルにより溶液中でのカル

ボン酸の二量体形成を確認し、紫外可視吸収スペクトルにより J 会合体特有の吸収帯を検出している。また、スピコーティング法により作成した J 会合体薄膜の円偏光測定を行っている。この結果は、カルボン酸の二量化を介したポルフィリンの一次元ポリマーが互いに重なり合うことで J 会合体を形成した 2 次元シート構造となると述べている。また、デンドリマーの導入様式によって J 会合体の様式を制御できると述べている。さらに、溶媒が蒸発する過程でこの会合体はキラリティーを発現し、特にスピコーティング法により薄膜形成させた場合には、キラリティーが回転方向によって制御できると述べている。これらの結果は、自然界におけるキラリティーの起源に対する興味のみならず非線形光学材料開拓において端緒となる成果であると述べている。

第 3 章では、全置換ポルフィリンとカルボン酸を有するデンドリマーポルフィリンとの相補的な水素結合形成による環状集積体の構築を述べている。ポルフィリンのピロール  $\beta$  およびメソ位の全てに置換基を有するものを全置換ポルフィリンと称している。これらは中心の窒素原子の高い塩基性により 2 分子のカルボン酸をポルフィリン環の上下に結合させることが知られている。ここでは、紫外可視吸収スペクトルといった分光学的な手法に加えて、分析超遠心や蒸気圧浸透圧法によって集積体構造を評価している。つまり、全置換ポルフィリンがカルボン酸と相互作用することによって、その吸収スペクトルが大きく変化し、カルボン酸はポルフィリン環上に位置するため環電流効果の影響を強く受け  $^1\text{H NMR}$  を測定すると顕著な高磁場シフトが観察できる。また、分析超遠心により分子サイズによる溶液中での分子量分布を知ることが可能であり、蒸気圧浸透圧法により水素結合集積体の分子量を見積もることができる。その結果から溶液中において全置換ポルフィリンとカルボン酸を有するポルフィリンが水素結合を介して単一の環状構造体を形成できていると述べている。また、全置換ポルフィリンの周辺置換基の立体反発によって、形成する環状集積体のリングサイズ自体を変化できると述べている。

第 4 章では、本論文の総括と展望を述べている。

以上、本論文は水素結合部位を有するポルフィリン誘導体によって超分子的な相互作用からなるナノ構造体を構築し、その構造および光学的性質を評価するとともに、非線形光学材料などへの応用の可能性を検討している。これらの成果は、今後の有機材料工学、特に光学材料の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。