

Synthesis and Properties of Novel Cyclic Porphyrin Dimers Linked by Phenothiazines and Anthracenes and Their Inclusion of Fullerenes

坂口, 健一

<https://hdl.handle.net/2324/1441028>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

Synthesis and Properties of Novel Cyclic Porphyrin Dimers Linked by Phenothiazines and Anthracenes and Their Inclusion of Fullerenes

(フェノチアジン及びアントラセンを架橋基とする新規環状ポルフィリン二量体の合成とフラーレンの包接)

坂口 健一

論文内容の要旨

機能性材料として、フラーレン類は、電子移動に伴う再配列エネルギーが小さいことから理想的なアクセプター分子の一つである。しかし、材料として応用するには、フラーレン類の配列や配向を精密に制御することが重要であるが、炭素原子のみで構成されるため、その制御が困難である。本研究では、高い親和性とともなフラーレン類を包接する環状ポルフィリン二量体を見出した(1)。さらに、その包接錯体の結晶構造では、ポルフィリンの自己集合によるチューブ状構造と C₆₀ の一次元配列が形成されることを見出した(2)。本論文では、これらに関して記述する。

1. フェノチアジン並びにアントラセンを架橋基とする新規環状ポルフィリン二量体の合成と物性

架橋基にフェノチアジン及びアントラセンを導入することにより、環状ポルフィリン二量体の空孔サイズを約 12.5 Å に最適化した。向かい合うポルフィリンが平行配置でフラーレン(C₆₀,C₇₀)の包接が可能となり、フラーレン(C₆₀,C₇₀)への非常に高い親和性を達成することができた。さらに、C₇₀との包接錯体において、溶液中、フラーレン(C₇₀)は主に side-on 配向性を示すことが判明した。

2. フェノチアジンを架橋基とする新規環状ポルフィリン二量体とフラーレン(C₆₀)の包接錯体

フェノチアジンを架橋基と有する環状ポルフィリン二量体とフラーレン(C₆₀)の包接錯体の単結晶 X線構造解析の結果、ピリジル基の窒素原子とポルフィリンのベータ位 C-H 間の水素結合が誘起するポルフィリンの一次元的自己集合が生じ、ナノチューブ構造が形成されること、さらに、そのナノチューブの内部空間にフラーレン(C₆₀)が直線的に配列されていることが明らかになった。環状ポルフィリン二量体の精密な分子設計により、ポルフィリンの自己集合およびフラーレン(C₆₀)の配列が自在に制御できることを示した。