

氏名	須田 祐貴
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記号番号	博理工甲第 1168 号
学位授与年月日	令和2年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Out-of-Plane Anisotropic π -Conjugated Molecules Containing Multiple Anisotropic Units (複数の異方性ユニットをもつ面外異方性 π 共役系化合物)
論文審査委員	委員長 教授 齋藤 雅一 委員 教授 石井 昭彦 委員 教授 吉川 洋史 委員 助教 中田 憲男

論文の内容の要旨

<序> 面外異方性 π 共役系分子は、平面 π 共役系骨格を垂直方向から官能基化することで形成され、 π 共役面に直交した双極子モーメントをもつ。このような面外異方性分子は、固体状態での凝集状態や有機/金属界面での物性発現の観点から興味をもたれており、これらの現象は、分子の電子的な偏りを変化させることで制御できると期待される。しかしながら、既存の面外異方性分子の多くは、異方性の起点となる官能基を骨格内に1つしかもたず、不可逆的な化学修飾によって面外異方性を発現させるため、その双極子モーメントの大きさを制御することは困難であった。そこで本研究では、可逆的に変換可能な複数の異方性官能基をもつ分子を用い、その面外異方性を制御する手法を考案した。具体的には異方性官能基としてホスフィンスルフィドに着目し、これを骨格内の3か所に組み込んだトリホスファスマネントリスルフィド **1** を設計した (Figure 1)。本分子は3つの異方性ユニットの相乗的な効果により、高い面外異方性をもつことが期待される。またホスフィンスルフィドは、還元によりホスフィンへと可逆的に変換できる。ホスフィンには立体反転の活性化エネルギーが低く、容易にその立体を変化させることが可能である。したがって、スルフィド体 **1** より誘導したホスフィン体 **2** の立体を制御した後に再びリン原子上を修飾することで、面外異方性を制御できると期待できる。本博士論文では、1つ目の目標としてスルフィド体 **1** の面外異方性と有機/金属界面で発現する物性の解明を目指した。また2つ目の目標としてホスフィン体 **2** の異性化挙動を調査し、面外異方性制御への応用を検討した。

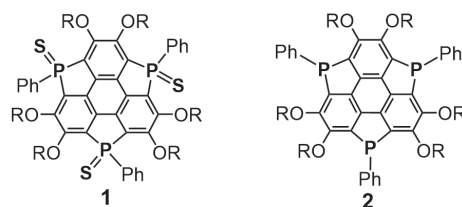


Figure 1 Chemical structures of triphosphasumanene trisulfide **1** and triphosphasumanene **2**

<結果と考察> トリスルフィド **1** が高い面外異方性をもつことを理論化学的手法および分光学的手法により明らかにした。トリスルフィド **1** は、ヘキサアルコキシトリフェニレンのヘキサリチオ化を利用し、3つの異方性官能基の配向がすべてそろった *syn-1* と1つの異方性官能基の配向が異なる *anti-1* を合成した (Figure 2a)。トリスルフィド **1** の ^1H NMR において、酸素に隣接するメチレンプロトンが非等価に観測された。こ

これは、トリスルフィド **1** の π 共役面が硫黄側の面とフェニル基側の面で異なる環境を有していることを示している。本分子の面外異方性を評価するため、モデル化合物 *syn-1'* の双極子モーメントを理論計算より算出したところ、 π 共役系骨格に直交した 12 D の大きさをもつことが明らかとなった (Figure 2b)。これは従来の面外異方性分子よりも 2 倍以上大きな値であり、3 つの異方性官能基の加算的な効果による *syn-1* の高い異方性を表している。

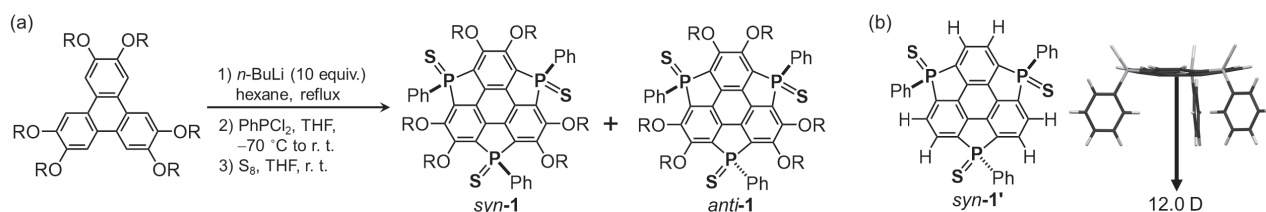


Figure 2 (a) Synthetic method of trisulfide **1** and (b) calculated dipole moment of *syn-1'*

トリスルフィド **1** が Au(111) 面に対して面選択的な相互作用をもつことを各種分光法および理論計算より明らかにした。トリスルフィド **1** が金属基板界面において発現する物性について調査するため、Au(111) 基板上に *syn-1* を塗布し、X 線光電子分光法を用いて吸着挙動を調査した。粉末状態の *syn-1* と比較して Au(111) 基板上に塗布した *syn-1* では、硫黄の内核 2p 軌道の結合エネルギーが低エネルギー側へ変化した。これは金基板と硫黄原子の相互作用を示唆している。また理論計算より、*syn-1* の硫黄原子側の面が金基板へ吸着された場合の安定化エネルギーは (configuration A)、フェニル基側の面で吸着された場合 (configuration B) よりも 93.5 kcal mol⁻¹ 安定であると算出され (Figure 3)、金と硫黄の面選択的な相互作用が裏付けられた。さらにトリスルフィド **1** は配向を制御して基板の表面修飾に用いることで、基板の仕事関数の制御に応用可能であることを見出した。Langmuir-Blodgett 法で作製した 2 種類の配向の単分子膜を金基板上に転写すると、金の仕事関数の変化が観測された。さらに、仕事関数の増減と **1** の双極子モーメントの向きに相関があることが明らかとなった。このように単一の分子の配向を制御することで仕事関数の増減を制御した例は知られておらず、本分子 **1** を用いることで初めて達成できた成果である。

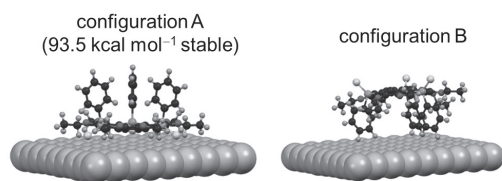


Figure 3 Optimized structures of *syn-1* on Au(111) surface

トリスルフィド **1** の基板界面での物性探索により、**1** のもつ面外双極子モーメントが金属界面での物性制御に有効であることが明らかとなった。そこで、官能基の配向制御による異方性の制御を目指し、ホスフィン体 **2** の異性化挙動を調査したところ、立体選択性があることを見出した。ホスフィン体 **2** は溶液中で異性化し、その異性体混合比は *syn-2:anti-2* = 27:73 に収束した。これは *syn-2* と *anti-2* の全電子エネルギーに差がない場合に収束する統計学的な値 (1:3) とほぼ一致している。そこで、理論計算より異性体間の全電子エネルギーの差を見積もると、その値は 1.7-0.2 kcal mol⁻¹ と算出され、この小さいエネルギー差が、上記の混合比に収束する要因であると判明した。

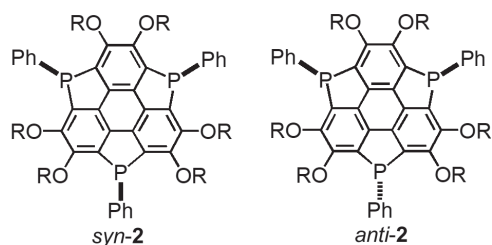
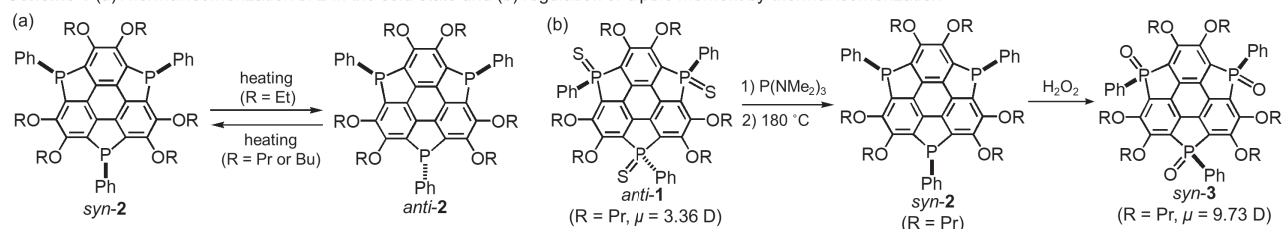


Figure 4 Chemical structures of *syn-2* and *anti-2*

溶液中での異性化とは異なり、**2** の固体状態での異性化は単一の異性体へと収束することを見出した。ホスフィン体 **2** の異性体混合物を固体状態で加熱したところ、アルコキシ基に応じて収束する異性体が異なり、エトキシ基では *anti* 体、プロポキシ基およびブトキシ基では *syn* 体へと異性化した (Scheme 1b)。この異

性化挙動は、DSC 測定より不可逆であることが示された。また、異性体間の全電子エネルギーに差がほとんどないことから、熱力学的に安定な結晶構造への変化が異性化の引き金となっていると言える。さらに、この異性化を利用することで双極子モーメントの小さい *anti*-1 ($\mu = 3.36$ D) から大きな双極子モーメントをもつ *syn*-3 ($\mu = 9.73$ D) を誘導することができ、面外異方性の大きさを化学修飾によって制御することに成功した (Scheme 1b)。

Scheme 1 (a) Thermal isomerization of **2** in the solid state and (b) regulation of dipole moment by thermal isomerization



以上、本博士論文では、面外異方性分子 **1** が基板界面で発現する物性の解明およびホスフィン **2** の異性化を利用した面外双極子モーメントの制御に成功した。

論文の審査結果の要旨

有機 π 共役系化合物のもつ電荷の偏りである異方性は、非線形光学現象や分子認識の観点から興味もたれている。有機 π 共役系化合物のもつ異方性は大きく分けて2つに分類でき、 π 共役面周縁部の化学修飾によって生じる π 共役面に平行な面内異方性と π 共役面に直交した面外異方性がある。面外異方性をもつ化合物は、金属の仕事関数を制御するキーマテリアルとして有機エレクトロニクス分野で注目されている。しかしながら、 π 共役面に直交する部分の化学修飾が困難であるため、面外異方性をもつ化合物の例は限られている。また、骨格内に複数の異方性官能基を導入した化合物は、ほとんど存在しない。

本論文では新規な面外異方性分子を設計・合成し、その金属界面での物性探索と異性化を利用した立体制御について報告している。そのような分子設計に対し、 π 共役系部位として骨格内に3つの異方性官能基が導入可能なスマネン骨格を選定した。異方性官能基には、電子豊富な硫黄原子と比較的電子不足な炭素置換基を併せもつホスフィンスルフィドを選択し、トリホスファスマネントリスルフィドを設計した。本分子は、3つの異方性官能基による高い異方性の発現だけでなく、ホスフィンスルフィドを還元して得られるホスフィンの異性化を利用することで、異方性官能基の配向を制御し、分子のもつ異方性を調節することができる。

まず、異方性官能基であるホスフィンスルフィドを3つ骨格内に導入したトリホスファスマネントリスルフィドを合成し、理論計算によってこの分子が高い面外異方性をもつことを明らかにした。このトリスルフィドは、当研究室で独自に開発したヘキサアルコキシトリフェニレンのヘキサリチオ化を用いることで合成した。モデル化合物を用いた理論計算より、本分子は、 π 共役面に直交した12.0 Dの双極子モーメントをもつことが明らかになった。この値は面外異方性分子として知られているクロロサブファロシアニンの双極子モーメント(5.40 D)よりも2倍以上大きく、本分子が従来にない高い面外異方性をもつことを明らかにした。

合成したトリホスファスマネントリスルフィドが金基板に対して面選択的な相互作用をもつことをX線光電子分光法(XPS)および理論計算より明らかにした。スルフィド体のクロロホルム溶液をAu(111)基板上にスピンコートし、XPSを用いて硫黄原子の内殻2p軌道の結合エネルギーを測定した。Au(111)基板上に塗布した本分子の硫黄2p軌道の結合エネルギーは粉末状態のときよりも低エネルギー側に観測された。これは、Au(111)基板上に作成したチオフェンの自己組織化単分子膜で観測される傾向と同様であることから、金基板と本分子の硫黄原子が相互作用をもつことが示唆された。Au(111)面に対する syn 体の吸着エネルギーを見積もるため、 syn 体の硫黄原子側の面が金と接している状態およびフェニル基側の面が接している状態の2つの構造について構造最適化を行い、吸着エネルギーを算出した。その結果、Au(111)面に対する吸着エネルギーはフェニル基が金表面に接しているよりも、硫黄原子が接している状態の方が93.5 kcal mol⁻¹安定であり、 syn 体がAu(111)面に対して選択的な相互作用をもつことを明らかにした。

トリホスファスマネントリスルフィドの配向を制御した単分子膜を用いて金基板の表面修飾を行うことで、金の仕事関数を制御することに成功した。単分子膜作製法としてLangmuir-Blodgett(LB)法を選択し、単分子膜の転写方法として垂直浸漬法(VD法)と水平付着法(HL法)を用いて、配向の異なる2種類の単分子膜をAu(111)基板上に転写した。表面修飾を施したAu(111)基板の仕事関数を光電子収量分光(PYS)で測定したところ、VD法で修飾した基板の仕事関数は、低エネルギー側へ変化した。その一方、HL法で修飾したAu(111)基板では、仕事関数が高エネルギー側へと変化した。これは分子の配向を制御し、双極子モーメントの向きを変えることにより、金の仕事関数を制御できることを示している。この結果は、単一の化合物を用いた基板の表面修飾により、金属基板の仕事関数の増減を制御した初めての例である。

トリホスファスマネンは、溶液中での異性化により統計学的な混合比である 1:3 の異性体混合物を与えた。理論計算より、*anti* 体と *syn* 体のエネルギー差は 0.2-1.7 kcal mol⁻¹ と算出され、異性体間でのエネルギー差は小さいことが判明した。したがって、溶液状態での異性化は、*anti* 体と *syn* 体にエネルギー差がない場合の統計的な比率である 3:1 の混合比に収束したと考えられる。ホスフィン体の異性体混合物を真空中で加熱したところ、導入されたアルコキシ基に応じて *anti* 体または *syn* 体へと異性化した。室温への冷却後に異性化が起きないことから、固体状態での異性化は、不可逆であることが示された。トリホスファスマネンの各異性体間のエネルギー差が小さいことを考慮すると、結晶中での熱力学的安定性の差異は、骨格周縁部に結合したアルコキシ基によって分子間相互作用が異なることに起因すると考えられる。

このような成果は、これまでに研究が限られてきた π 面の面外異方性という概念に革新をもたらす成果であり、その一部は化学分野で最高権威の雑誌の一つである *The Journal of the American Chemical Society* に、また当該学生が筆頭著者として発表した論文は日本化学会刊行の *Chemistry Letters* に掲載されることが決定している。従って本論文は、博士（理学）の授与に相応しいものと判断した。