

—博士論文—

3つの色素系に着目した有機色素の
結晶構造におけるアルキル置換基の効果に関する研究

**Studies on Alkyl Substitution Effects on
Crystal Structures of Organic Colorants Focusing on
Three Dye Systems**

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府 環境生命学専攻 生命環境コース

松本真哉研究室

神藤 拓実

Takumi JINDO

2016年3月

要旨

本博士論文は6章で構成される。

第1章では、研究の背景と目的について述べる。古くから着色材として利用されてきた有機色素は、近年では、有機半導体や太陽電池などの光電子材料に応用されている。このような用途では、色素は主に結晶性の固体状態で用いられる。結晶性固体の色素の固体物性は、固体中の色素の分子構造や分子配列に起因する。そのため、優れた機能を持つ材料を開発する上で、色素の固体構造を設計することが非常に重要である。光電子材料に応用される有機色素の構造設計においては、色素の可溶化及び π 共役平面から成る分子パッキングの形成を狙い、 π 共役平面にアルキル鎖などの疎水性の置換基を導入する手法が広く用いられる。導入された置換基は、色素の固体構造と、それに起因する固体物性に影響を及ぼす。アルキル置換基の位置や長さが僅かに異なる場合に生じる色素の固体構造の変化を体系的に明らかにすることができれば、色素の構造を設計する際に有用な学術的知見を提供することができる。

そこで本研究では、 π 共役平面構造を有する幾つかの有機色素系に着目し、長さや位置の異なるアルキル置換基を導入した一連の誘導体の結晶構造における置換基の効果について、体系的に理解することを試みた。色素系として、ビスアゾメチン色素、ジケトピロロピロール色素、キナクリドン色素の3つを対象とした。3つの色素系は、平面性の高い π 共役系構造を含んでおり、置換基を導入したそれぞれの誘導体は、分子中心に対してそれぞれ対称の位置に同じ長さの置換基を有する。誘導体の単結晶X線構造解析の結果を基に、置換基の長さや位置が異なる場合の結晶中の分子構造と分子配列の変化を詳細に比較した。また、結晶構造を基にした格子エネルギー計算を実施し、結晶格子の安定化に対するエネルギー寄与が大きい分子配列を示すことで、各色素系の結晶中の特徴的な低次元配列の形成に対する置換基の効果に着目した。

第2章と3章では、真空蒸着膜で色素会合体の形成が報告されているビスアゾメチン色素について、末端のアミノ部位に導入したジアルキル基が結晶中の低次元の分子配列の変化に与える影響を調べた。

第2章では、フェニル環上にアルコキシ基を有するビスアゾメチン色素に着目し、末端のジメチル基及びジエチル基が、結晶中の分子配列の形成に与える効果を調べた。同一のアルコキシ基を有するジエチル誘導体及びジメチル誘導体、各4つずつの単結晶構造中で、分子が階段状に積層した1次元の分子配列が確認された。この1次元配列の構造

は、末端のジメチル基及びジエチル基の影響を受けなかった。一方、末端基の効果により、結晶中の分子長軸方向の分子配列が変化しており、このことが、積層分子によって構成される特徴的な2次元分子配列の様式に影響を与えていることがわかった。

第3章では、アルコキシ無置換ビスアゾメチン色素について、長さの異なる末端のジアルキル基部位が、結晶中の分子配列の変化に与える影響を検討した。5つの誘導体の結晶構造中で、末端のジアルキル基部位の分子平面からの立ち上がり、1次元に積層する分子間のスリップ角に影響を及ぼしていることがわかった。また、アルキル基の長さに応じて、分子長軸方向の分子間距離が広がり、2次元の配列の形成に変化を生じていることがわかった。

第4章及び5章では、ビスアゾメチン色素の結晶中の分子配列に対する置換基効果の検討で使用した、単結晶構造の比較及び格子エネルギー計算を基本とした調査の手法を、代表的な有機顔料で光電子材料にも応用されるジケトピロロピロール色素とキナクリドン色素に適用した。

第4章では、アミノ部位に長さの異なるアルキル基及びアルケニル基を加えたジケトピロロピロール誘導体の結晶多形を含む11の結晶構造について、結晶中で見られる分子構造と低次元配列の特徴を分類した。誘導体によって、結晶構造中でのアルキル基及びアルケニル基と、ジフェニル部位の分子平面に対する立ち上がりが異なっており、このことが、1次元及び2次元の分子配列の特徴と相関していることがわかった。

第5章では、無置換のキナクリドン色素の2つの結晶多形と、アミノ部位及び複素環上にアルキル基を導入した誘導体の結晶構造を比較し、アルキル基の位置や長さが結晶中の分子配列の形成に与える影響について検討した。アミノ部位へのアルキル基の導入により、無置換キナクリドン色素で特徴的な水素結合性の分子配列が消失した。アルキル基部位の長さと分子平面に対する立ち上がりにより、特徴的な1次元及び2次元の分子配列が変化することがわかった。

以上の検討の成果を第6章でまとめ、 π 共役系平面構造を基本とする3つの有機色素の結晶構造におけるアルキル置換基の効果について総括した。アルキル基の導入により、3つの色素系の結晶中で、分子の π 共役平面が1次元及び2次元に積層した構造が多く確認された。アルキル基の長さや、結晶中での分子平面に対する立ち上がりによって、この1次元及び2次元の積層分子による分子配列が特徴づけられることが示唆された。

目次

第1章 研究の背景と目的

1-1 着色材としての有機色素	1
1-2 機能性色素	2
1-3 固体状態での色素の物性	3
1-4 有機分子の分子構造と固体構造の関係	7
1-4-1 有機低分子の結晶構造データの蓄積	7
1-4-2 特定の化合物群における分子構造と結晶構造の相関の検討	7
1-4-3 分子の化学構造からの結晶構造予測シミュレーション	8
1-5 固体状態で用いられる色素の分子設計	10
1-6 研究の目的	11

第2章 アルコキシ置換ビスアゾメチン色素の結晶構造における末端のジエチル基及びジメチル基の効果

2-1 本章における背景と課題	
2-1-1 真空蒸着膜でJ会合体を形成するビスアゾメチン色素	15
2-1-2 末端のアミノ部位にジエチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン 誘導体の結晶構造におけるアルコキシ基の効果	16
2-1-3 末端のアミノ部位にジメチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン 誘導体の結晶構造	17
2-1-4 本章における課題	18
2-2 実験方法	
2-2-1 末端のアミノ部位にジメチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン 誘導体の単結晶構造の再解析	19
2-2-1-1 ジメチル基を有するプロピロキシ、ブチロキシ及びペンチロキシ 置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造解析	

2-2-1-2	ジメチル基を有するデシロキシ置換ビスアゾメチン誘導体の結晶育成	
2-2-1-3	ジメチル基を有するデシロキシ置換ビスアゾメチン誘導体の 単結晶X線回折測定及び構造解析	
2-2-2	ジメチル基及びジエチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン 誘導体の結晶構造の比較	21
2-2-3	格子エネルギー計算	22
2-3	結果と考察	
2-3-1	再解析によって得られた末端にジメチル基を有するビスアゾメチン誘導体の 結晶構造	23
2-3-2	ジメチル誘導体とジエチル誘導体の結晶構造における分子配列の比較	25
2-3-2-1	分子積層方向の1次元配列	
2-3-2-2	分子長軸方向及び短軸方向の配列	
2-3-3	格子エネルギー計算	28
2-3-4	ジメチル誘導体とジエチル誘導体の結晶構造における分子配列の分類と 末端のジメチル基及びジエチル基の効果	29
2-4	本章の結論	30

第3章 アルコキシ無置換ビスアゾメチン色素の結晶構造における末端の ジアルキル基の効果

3-1	本章における背景と課題	
3-1-1	真空蒸着膜で会合体を形成するアルコキシ無置換ビスアゾメチン色素	32
3-1-2	末端のアミノ部位にジメチル基及びジエチル基を有するアルコキシ無置換 ビスアゾメチン誘導体の結晶構造	33
3-1-3	本章における課題	34
3-2	実験方法	
3-2-1	末端のアミノ部位にジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有する アルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の単結晶育成	35
3-2-2	末端のアミノ部位にジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有する アルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の単結晶X線回折及び構造解析	36

3-2-3	末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造の比較	36
3-2-4	格子エネルギー計算	38
3-3	結果と考察	
3-3-1	末端にジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造	39
3-3-2	末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造の比較	42
3-3-2-1	末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶中の分子構造の比較	42
3-3-2-2	末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶中の分子配列の比較	43
3-3-2-3	末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶中の分子構造と積層軸及び長軸方向の分子配列の相関	45
3-3-3	格子エネルギー計算	46
3-3-4	アルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造における分子配列の分類と末端のジアルキル基の効果	48
3-4	本章の結論	49

第4章 ジケトピロロピロール色素の結晶構造におけるアミノ部位に導入したアルキル基及びアルケニル基の効果

4-1	本章における背景と課題	
4-1-1	有機顔料や光電子材料に利用されるジケトピロロピロール色素	51
4-1-2	アミノ部位にアルキル基及びアルケニル基を導入したジケトピロロピロール誘導体	52
4-1-3	本章における課題	54

4-2	実験方法	
4-2-1	アミノ部位にプロピル基及びブチル基を有するジケトピロロピロール誘導体の結晶多形の育成	55
4-2-2	アミノ部位にプロピル基及びブチル基を有するジケトピロロピロール誘導体の結晶多形に関する単結晶X線回折測定及び構造解析	56
4-2-3	アミノ部位に種々のアルキル基及びアルケニル基を有するジケトピロロピロール誘導体の結晶多形を含む11の結晶構造の比較	57
4-2-4	格子エネルギー計算	57
4-3	結果と考察	
4-3-1	アミノ部位にプロピル基及びブチル基を有するジケトピロロピロール誘導体の多形の結晶構造	58
4-3-2	アミノ部位に種々のアルキル基及びアルケニル基を導入したジケトピロロピロール誘導体の結晶多形を含む11の結晶中の分子構造	61
4-3-3	格子エネルギー計算によって特徴付けられる11の結晶中の低次元配列の特徴	63
4-3-4	アミノ部位に種々のアルキル基及びアルケニル基を有する一連のジケトピロロピロール誘導体の結晶中の分子配列における置換基効果	69
4-4	本章の結論	71

第5章 キナクリドン色素の結晶構造におけるアミノ部位に導入されたアルキル基の効果

5-1	本章における背景と課題	
5-1-1	有機顔料や光電子材料に利用されるキナクリドン色素	73
5-1-2	キナクリドン色素の結晶構造	74
5-1-2-1	キナクリドン色素の無置換体の結晶多形にみられる分子配列	74
5-1-2-2	結晶構造データベースに報告されているキナクリドン誘導体の結晶構造	76
5-1-3	本章における課題	77
5-2	実験方法	
5-2-1	格子エネルギー計算	78

5-2-2 無置換キナクリドン色素とアミノ部位及び2, 9位にアルキル置換基を有する一連のキナクリドン誘導体の結晶構造の比較	78
5-3 結果と考察	
5-3-1 データベースから得られたキナクリドン誘導体の結晶構造	79
5-3-2 無置換キナクリドン色素とアミノ部位及び2, 9位にアルキル基を有する一連のキナクリドン誘導体に関する格子エネルギー計算	79
5-3-3 無置換キナクリドン色素とアミノ部位及び2, 9位にアルキル基を有する一連のキナクリドン誘導体の結晶構造の特徴と置換基の効果	88
5-4 本章の結論	90

第6章 ビスアゾメチン色素、ジケトピロロピロール色素、 キナクリドン色素の結晶構造におけるアルキル置換基の効果

6-1 第2章から第5章までの各章における結論のまとめ	92
6-2 アルキル基を有する色素誘導体において特徴的な積層分子の配列	93
6-3 アルキル基の分子平面からの立ち上がり分子配列に及ぼす効果	96
6-4 アルキル基の長さが分子配列に及ぼす影響	97
6-5 本論文の結論	99

参考・引用文献	100
---------------	-----

博士論文を構成する論文と学会発表

1 公表論文（本論文を構成する査読論文）	106
2 その他の参考論文	106
3 国際学会での発表（本論文を構成する内容のポスター発表）	106
4 国内学会での発表（本論文を構成する内容の口頭発表及びポスター発表）	107

謝辞	109
----------	-----

第1章 研究の背景と目的

1-1 着色材としての有機色素

有機色素は、主に炭素、水素、窒素、酸素などの原子で構成される有機化合物である。分子骨格に π 共役系平面で構成される発色団と、電子供与部位及び電子受容部位を有し、主に π 軌道上での電子遷移により可視域の光（約400～700 nm）を吸収する特性をもつ。1857年にW. H. Perkinによって、世界初の合成染料であるMauveが発見されて以降[1]、様々な分子骨格を有する有機色素が合成されてきた。その多くは、主に着色材として染料や顔料に利用されている。

染料に用いられる色素は、主に繊維の染色に用いられる。一般に水または適当な溶媒に可溶である。直接染料は、着色の際に、染料と基質である繊維との間にイオン結合、水素結合、分散力などの化学結合を生じ、基質に吸着することで繊維を染色する。その他に、染色機構の違いにより、染料は建築染料、硫化染料、反応染料、酸性及び塩基性染料などに大別される。代表的な有機染料は、インジゴ系染料（C. I. Acid Blue 74）、アゾ系染料（C. I. Acid Orange 7）、アントラキノン系染料（C. I. Acid Blue 45）、ニトロ染料（C. I. Acid Yellow 1）などである（図1-1）。

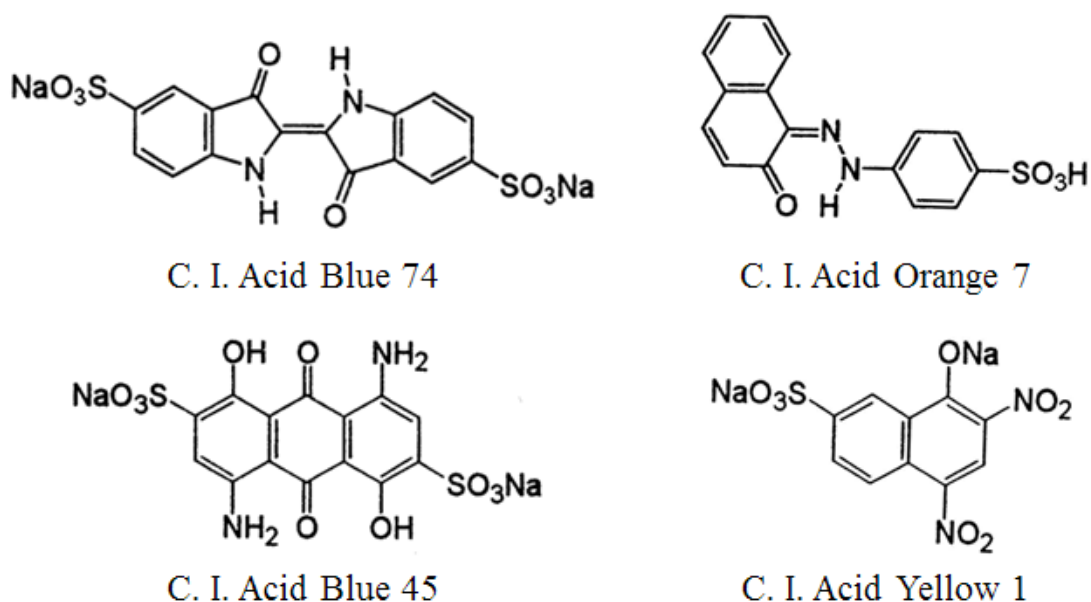


図1-1 代表的な有機染料[2]

顔料に用いられる色素は、主に印刷インクやプラスチックの着色に用いられる。主に室温下で化学的、物理的に安定な微粒子状の固体である。色素の微粒子がビヒクルと呼ばれる水、溶媒、油類などに分散されて基質に固着することで着色する。代表的な有機顔料は、フタロシアニン系顔料 (C. I. Pigment Blue 15)、キナクリドン系顔料 (C. I. Pigment Violet 19)、ペリレン系顔料 (C. I. Pigment Red 149)、ジケトピロロピロール系顔料 (C. I. Pigment Red 254) などである (図1-2)。

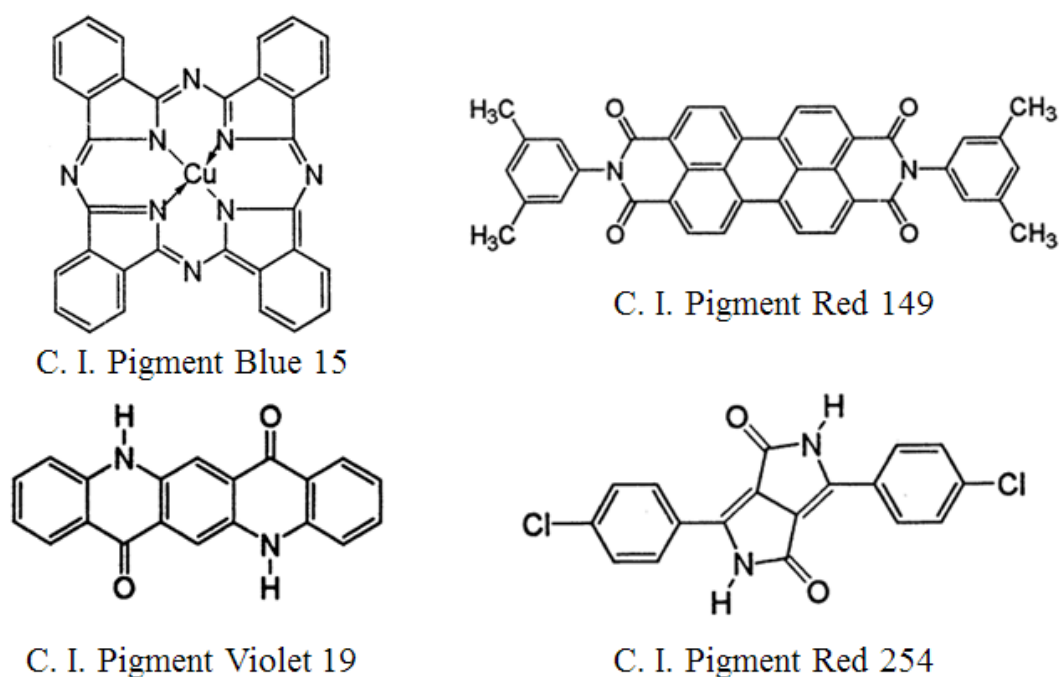


図1-2 代表的な有機顔料[2]

色素の重要な性質である鮮明な色調は、色素の分子骨格や置換基の導入に依存して変化する。その他に、着色力や耐光性、耐熱性、耐摩擦性なども染料や顔料に求められる重要な性質である。顔料においては、色素が粒子状態で使用されるため、結晶形や、粒子の粒度と分布、表面活性などの固体の性質が加えて問題となる[2][3]。

1-2 機能性色素

従来から染料や顔料として展開されてきた有機色素は、その物理化学的性質から、光吸収、光放射、光誘起分極、導電性、エネルギー変換及び増感、反応性などの様々な機能を有する。これらの機能を活かし、色素は着色用途以外の新しい分野に応用されてい

る。このような色素を、染料や顔料と区別して機能性色素とよぶ。

機能性色素の代表的な用途は、インクジェットインクやトナー、感熱記録紙に利用される画像形成材料、CD-RやDVD-R、BD-Rに利用される光記録材料、光輝色材や染髪に用いられる化粧品材料、医療・生物学に応用される染色・プローブ材料、太陽電池や半導体、色素レーザーに用いられる光導電体材料及び非線形光学材料、ディスプレイに用いられる電界発光材料など、様々である。

例えば、ディスプレイとして利用される有機EL素子には、有機発光層の部分に機能性色素が用いられる。有機発光層は、陽極側に積層されたホール注入層及び輸送層と陰極側に積層された電子輸送層に挟み込まれている。電界をかけると外部の電子とホールが有機発光層に注入され、電荷の再結合が起きる。この際に機能性色素分子の励起状態が発生し、発光して失活する。これを繰り返すことで発光を持続させることができる。現在、実用化されている有機ELにおいては、真空蒸着により薄膜の形成が可能な多くの多環芳香族系蛍光色素が利用されている。オキサジアゾール系蛍光色素、イミダゾール系蛍光色素、ペリレン系蛍光色素、キナクリドン誘導体などがその代表例である[3]。

有機色素が用いられる有機半導体太陽電池は、有機薄膜型太陽電池と色素増感型太陽電池に分けられる。有機半導体部分に色素が用いられ、色素の光電変換の機能を応用して発電を行う。有機半導体層の色素が光を吸収して、電子或いは正孔を発生する。有機薄膜型太陽電池では、p型半導体特性を有する色素とn型半導体特性を有する色素の組み合わせが主流である。代表的に、ペリレン系色素がn型半導体として、銅フタロシアニンがp型半導体として用いられている。[2][3][4]

1-3 固体状態の色素の物性

顔料として利用される色素や、機能性色素の多くは結晶性の固体状態で利用される。固体状態での色素の光吸収・発光特性や電子状態などの物性は、固体中の色素の分子構造と分子配列に起因する。

例えば、代表的な有機顔料であるフタロシアニン色素やキナクリドン色素（図1-2）においては、それぞれ同一の分子構造から、複数の結晶構造とそれに応じた固体物性が発現する[5][6][7][8]。このような現象を結晶多形とよぶ。この性質を利用して、フタロシアニン色素やキナクリドン色素においては、一つの誘導体から異なる色調を呈する二つ以上の顔料が製造されている。ジケトピロロピロール色素においては、ジケトン部位をジチオケトンとした青色顔料であるジチオケトピロロピロール[9]において3種の結

晶多形が報告されている[10]。3種の内、1種の多形でのみ光導電性が確認され[11]、この1種の多形は電子写真用感光体[11]や光記録素子[12][13]に応用されている。

同一の分子骨格に対する置換基導入により、結晶構造中の分子構造や分子配列が変化し、その影響で固体の色調が変化する例もよく知られている。ジケトピロロピロール色素のジフェニル部位に異なる置換基を導入した誘導体では（図1-3）、置換基の効果によって結晶中の分子構造と分子配列の特徴が変化し、赤色から橙色の異なる色調が生じる[14][15]。キナクリドン誘導体においては、複素環上の末端の水素を塩素又はメチル基で置換することで水素結合によって特徴付けられる分子配列が変化し、固体の色調が変化する[8]。アミノ部位の水素をブチル基で置換されたキナクリドン誘導体では、4種の結晶多形が報告されており、それぞれで固体状態での蛍光特性や電子特性が異なる[16]。

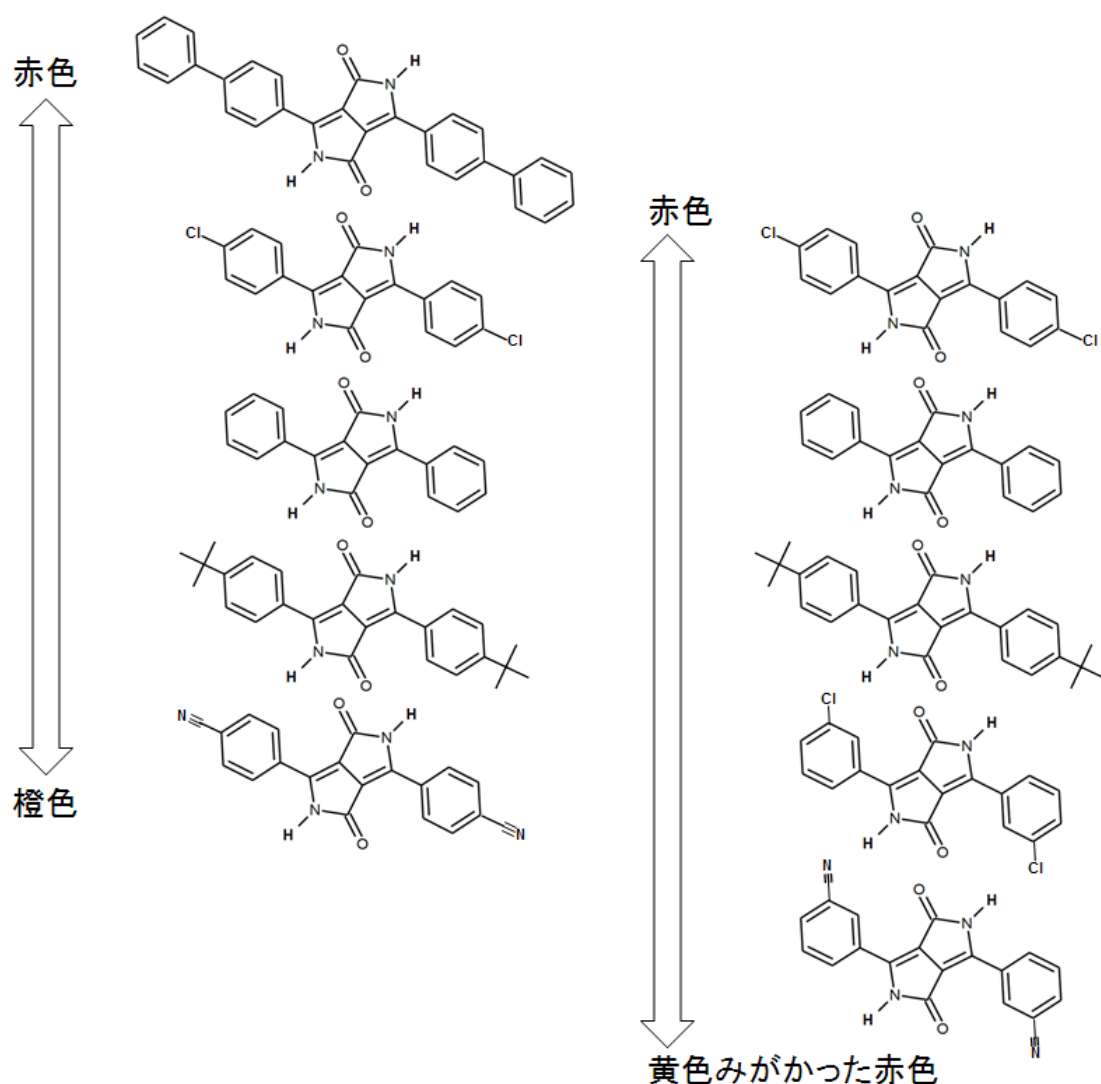


図1-3 フェニル部位に置換基を有するジケトピロロピロール色素の固体の色調変化[14][15]

色素の固体状態での色調や電子状態が変化する具体的な要因の一つは、固体中の分子構造の変化である。有機分子の分子構造は、真空中では単分子のエネルギー状態として最安定（Global minimum）な形状を形成する[17][18]。固体中では、分子間の立体障害や相互作用の影響により、単分子としては局所安定（Local minimum）もしくは不安定なエネルギー状態に該当する分子構造が形成される場合がある（図1-4）[17][18]。固体中で、エネルギー状態が異なる分子構造が形成されることに起因する単分子の分子軌道の変化により、固体の色調や電子物性が変化する。

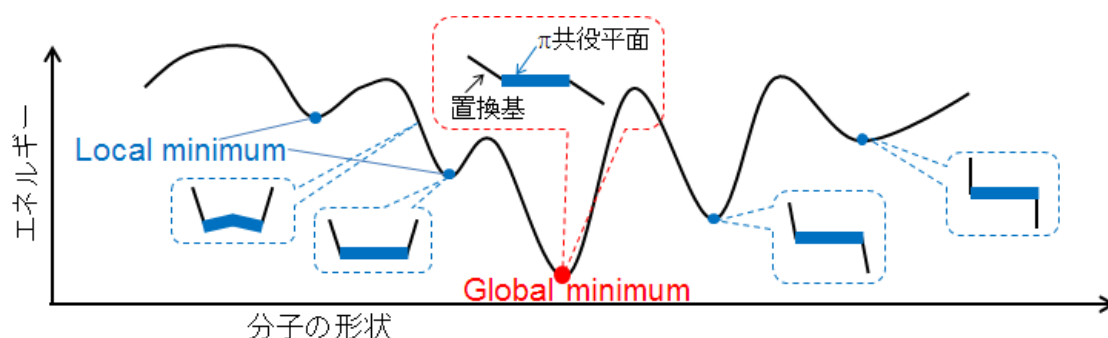


図1-4 単分子の分子形状とエネルギー状態の関係

その他に、特徴的な分子配列で生じる分子間相互作用により、固体の色調や電子状態が変化する場合がある。励起子相互作用は、これらの物性変化の要因となる代表的な分子間相互作用である。有機色素において、単分子に局在した電子励起が、フレンケル励起子として凝集した分子間に伝搬する（図1-5）。2分子は会合体を形成し、単分子の分子軌道のエネルギー準位が安定化する。会合した2分子の各一つの励起準位から、低エネルギー側と高エネルギー側に会合体の二つの殻の励起準位が生じる（図1-6）。現在、提案されている構造モデルでは、色素の遷移双極子モーメントが互いにhead-to-tailに配向した場合に、低エネルギー側の励起準位への電子遷移が許容となる。このとき、会合体の光吸収は単分子と比べて長波長にシフトする。この色素の会合状態をJ会合体とよぶ（図1-6）。色素の遷移双極子モーメントがface-to-faceに配向した場合は、高エネルギー側の励起準位への電子遷移が許容になり、光吸収が単分子よりも短波長にシフトする。この状態をH会合体とよぶ（図1-6）[19][20]。シアニン色素で形成されるJ会合体による光吸収[21][22][23]は、銀塩写真の光増感剤に利用されている[24]。先に挙げたジフェニル部位に置換基を導入したジケトピロロピロール色素の誘導体においては、置換基の種類によって異なる固体の色調変化が、結晶中の励起子相互作用によって説明されている

[15]。その他にメロシアニン[25]やピラジン色素[26][27][28]の他、様々な色素系[29][30]において、結晶や薄膜などの固体中及び高濃度溶液中での色素の会合体形成が報告されている。

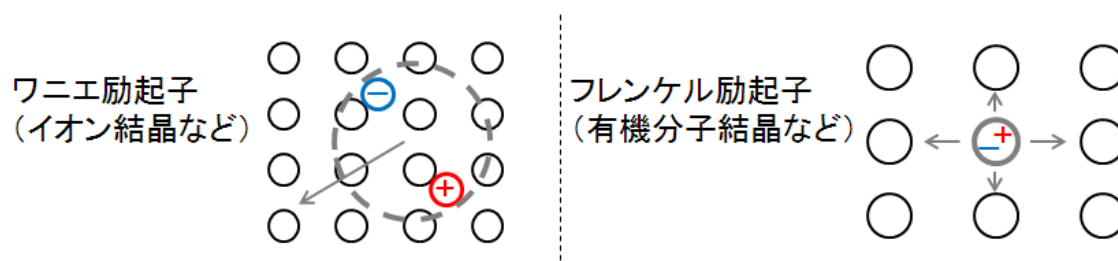


図1-5 ワニエ励起子とフレンケル励起子の伝搬

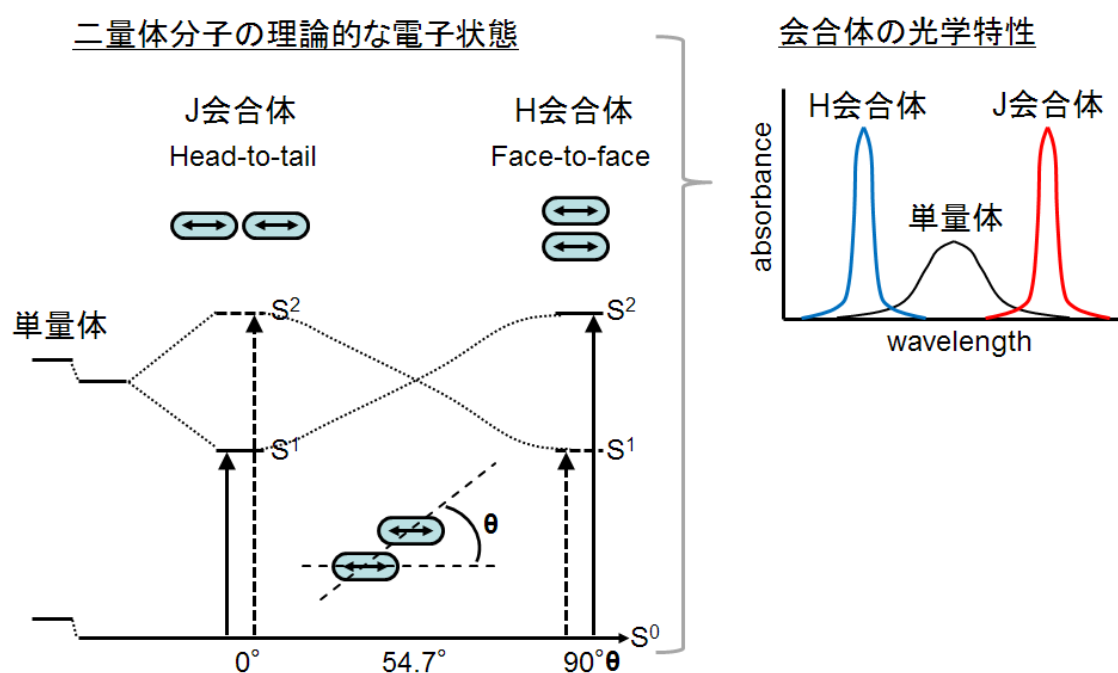


図1-6 励起子相互作用による色素会合体の形成と光学特性の変化

固体中の色素の分子構造や分子配列は、固体の熱力学的な安定性にも影響する。代表的な有機顔料においても結晶多形間で熱力学的安定性が異なる[6][8][10]。同一の分子構造に異なる置換基を導入した色素の誘導体間でも、固体構造の違いによって安定性が変化する[31][32]。

この様に、有機色素の固体状態での物性は、固体中の分子構造と分子配列に強く依存する。そのため、よりよい機能の発現を目指し、顔料や機能性色素の固体材料を開発する際には、色素の物性の要因となる固体構造を設計することが非常に重要である。

1-4 有機分子の分子構造と固体構造の関係

色素の様な有機分子の固体構造を設計するためには、有機合成で構造の設計が可能な分子の化学構造と、固体中の分子構造や分子配列との相関を明らかにしていくが求められる。有機分子の化学構造と固体構造の相関は、主に有機結晶学 (Crystallography of Organic Small Molecules) や結晶工学 (Crystal Engineering) の分野で盛んに調べられてきた。X線を用いた結晶の構造解析により、多様且つ柔軟な化学構造を有する有機分子の固体中の分子構造や分子配列を詳細に議論することが可能である[33]。

1-4-1 有機低分子の結晶構造データの蓄積

世界的な結晶構造データベースであるCambridge Structural Database (CSD) [34][35] には、1965年の設立から現在までに約800,000の結晶構造が蓄積されている。学術誌等では有機分子の結晶構造に関する研究が発表される場合、多くの学術誌で、CSDへの該当する結晶構造データの投稿が義務付けられる。近年のX線回折測定機器と構造解析ツールの発展に伴い、CSDに貯蔵される結晶構造の報告数は指数関数的に増加している[36]。データベースに含まれる結晶構造は、単結晶X線構造解析や粉末X線構造解析の結果に基づいており、そのほとんどは有機低分子のものである。

1-4-2 特定の化合物群における分子構造と結晶構造の相関の検討

特定の化学構造を有する化合物群で、分子構造の一部を変化させた場合の結晶構造を比較することで、分子の特定の部位が固体構造の変化に及ぼす影響を検討することができる。このような手法は、分子中の特定の構造部位と固体構造の相関を体系的に示すことができる点で有用である。

有機色素に類似した化学構造を有する化合物群では、ベンゼンやナフタレン、アントラセンなどの多環芳香族炭化水素で、連結される六員環の数を変化させた場合の結晶中の分子配列の変化が体系的にまとめられている[37]。また、多環芳香族炭化水素の炭素原子を窒素原子で置換した場合に、窒素原子が誘導体の結晶構造形成に及ぼす影響について調査が行われている[38]。

有機顔料においては、キナクリドン色素とジケトピロロピロール色素について、無置換体の結晶構造と、塩素などを基本骨格に導入した誘導体の結晶構造の特徴がそれぞれ比較されている[8][15]。フタロシアニン色素については、一連の誘導体の結晶構造に着目し、フタロシアニン骨格を有する化合物群で特徴的に現れる分子配列や配位子の構造が体系的にまとめられている[39]。これらの研究の事例は、実際に類似した化学構造を有する顔料を設計する際に、有用な知見を与えている。

1-4-3 分子の化学構造からの結晶構造予測シミュレーション

有機分子の化学構造と固体構造の相関を検討する手法としては、その他に、計算化学を用いて、化学構造から結晶構造を予測する結晶構造予測シミュレーション（Crystal Structure Prediction）の手法も盛んに研究されている。指定した分子の化学構造を、結晶の各空間群で配置した単位格子を無数にシミュレーションし、各構造における結晶の格子エネルギーを算出する。シミュレーションされた無数の結晶構造の中から、格子エネルギーが低く且つ密度の大きいものを、予測される構造として導き出す(図1-7) [40]。

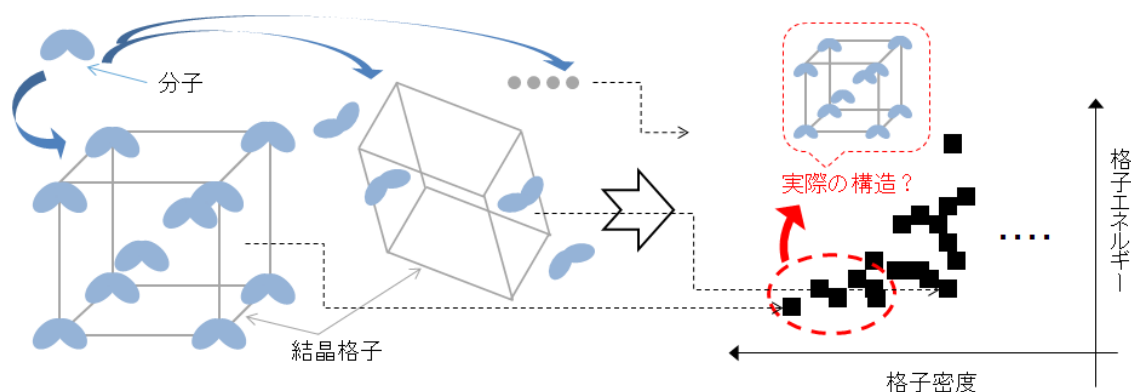


図1-7 結晶構造予測シミュレーションの抽象図

世界的に、約3年に1回のペースで、有機分子の結晶構造予測のブラインドテストが行われている[41][42][43]。従来は、主に分子力学手法や経験的パラメータを加えたシミュレーションが主流であったが、近年では、量子化学に基づく第一原理計算を利用した手法も用いられるようになってきた[40][44]。

有機分子の多様な化学構造に対し、シミュレーションの手法を適用して完全に結晶構造を予測することは、現状では難しい[45]。有機分子の固体形成には、化学構造に起因する分子間相互作用が複合的な要因となる。分子間相互作用の代表的な例は、水素結合、ハロゲン結合、双極子-双極子相互作用、双極子-誘起双極子相互作用、誘起双極子-誘起

双極子相互作用（分散力）などである（図1-8）[46][47][48]。色素のように分子が π 共役平面を含む場合[37][37]には、 π - π 相互作用、NH- π 相互作用、CH- π 相互作用なども知られている（図1-8）[46][47]。固体構造の形成に寄与する多くの複合的な要因は、有機分子の結晶構造の予測を難しくしている。

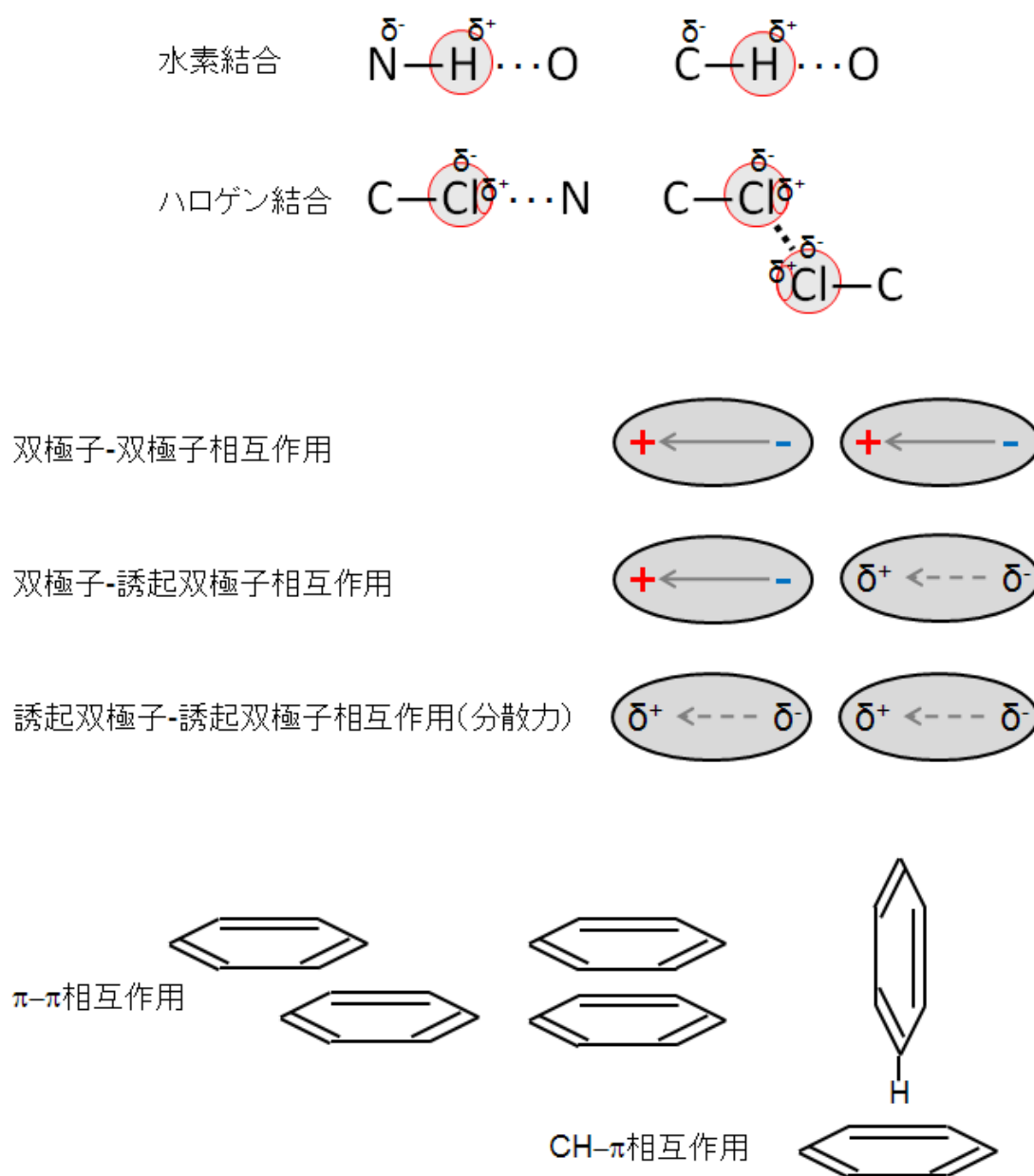


図1-8 有機分子の固体中でみられる代表的な分子間相互作用

σ結合による柔軟な構造部位を有する分子では、σ結合部位の配座自由度が、結晶構造予測シミュレーションの予測精度の低下に影響する[31][32][49]。同一の化学種で結晶多形

が生じる場合には、実際に発現する結晶多形は、結晶格子の内部エネルギーが最安定の構造とは限らない。そのため、結晶多形が発現する場合には、エネルギー状態の異なる一つ一つの構造を、シミュレーションによって完全に予測することは難しい[45]。

1-5 固体状態で用いられる色素の分子設計

多様な化学構造を有する有機分子について、化学構造と固体構想の相関を示すには、現状では、特定の化学構造の変化が固体構造の変化に与える影響を一つ一つ、体系的に明らかにしていくことが求められる。

固体状態で用いられる色素の実際の分子設計には、色素の π 共役平面を中心とした基本骨格に対する置換基導入が広く行われる。顔料においては、同一の色素の化学構造の一部を、置換基として比較的体積の小さい塩素やメチル基などで置換する分子設計が行われている。代表的な有機顔料であるキナクリドン色素やジケトピロロピロール色素においては、強い水素結合によって形成される分子間のパッキングにより、室温下で非常に安定な結晶性固体が形成される。これらの色素に対する塩素やメチル基の導入は、水素結合によって形成される分子配列を維持したまま、その配列様式（図1-7）を変化させることで異なる色調を発現させることができる[8][15]。

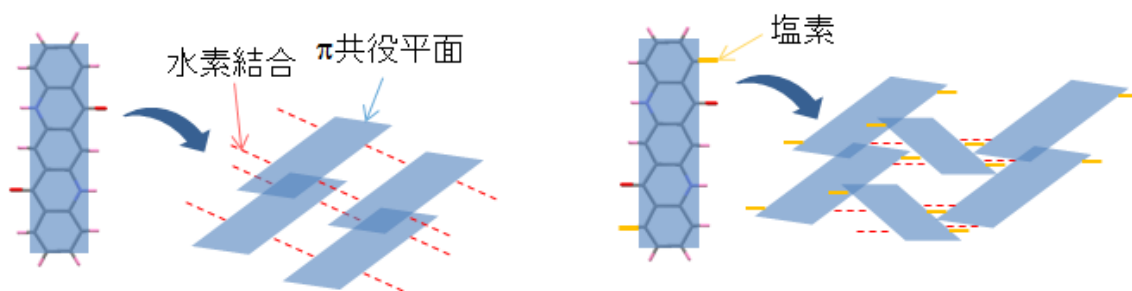


図1-9 キナクリドン色素骨格への塩素の導入による分子配列の変化

有機半導体に用いられる機能性色素においては、 π 共役系平面を含む基本骨格に疎水性のアルキル基を導入する分子設計が一般的である（図1-10）[3][50]。鎖長の長い疎水性のアルキル基の導入は、色素の溶解性を高める。真空蒸着法やスピコート法などの溶液プロセスを用いて製造される有機半導体においては、薄膜を作成する際に色素が溶媒に容易に溶解することは極めて重要である。疎水性の置換基は、 π 軌道の電子状態に影響を及ぼさないため、色素単分子の電子特性を活かした固体材料を設計できる。

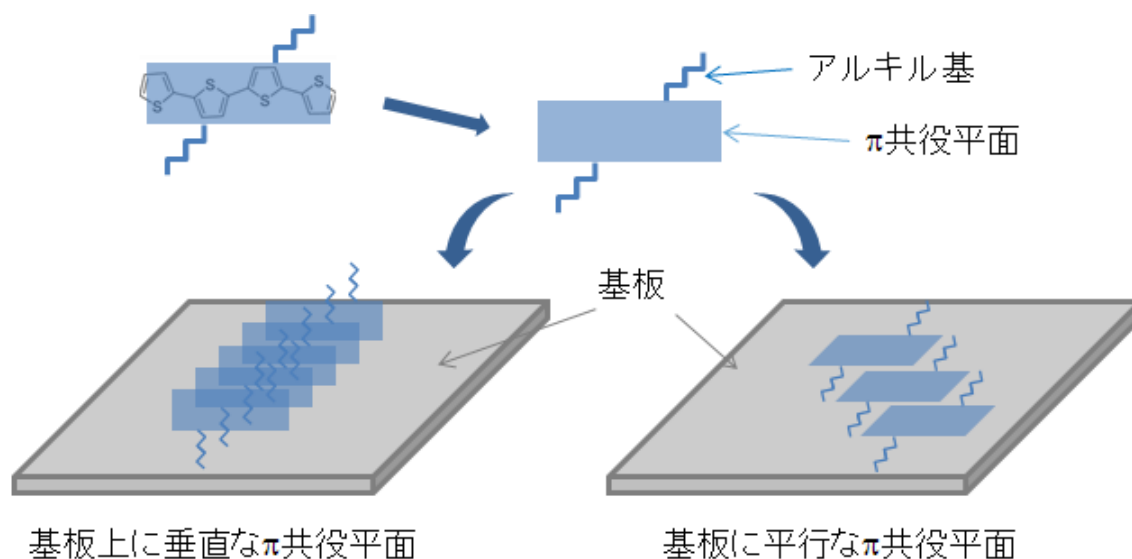


図1-10 オリゴチオフェンへのアルキル基導入による分子設計

有機半導体においては、基板上に並ぶ π 共役平面同士の配列が、素子の電荷移動度や光物性に強く影響を及ぼす[51][52]。例えばオリゴチオフェンのように、分子長軸方向に遷移双極子モーメントを有する分子では、素子の基板に対して π 共役平面が垂直に配向した場合と、平行に並んだ場合とで、素子の電荷移動方向と色調が変化する[50]。基本骨格に導入されるアルキル基は、基板上の色素の低次元の配列に影響する[52]。分子設計の際には、アルキル基の長さや、分子骨格に対する位置を変化させることが可能である。しかし、色素に導入されるアルキル基の長さや位置が、固体構造の形成にどのような影響を及ぼすのかという点については、学術的に明確な知見が示されていない。配座自由度の高いアルキル基は、固体中で様々な局所安定構造を形成する。このような場合、現状では結晶構造予測シミュレーションによる固体構造の完全な予測は難しい[45]。アルキル基の長さや位置を僅かに変えた場合に生じる色素の固体構造の変化をまとめ、置換基部位が固体構造に与える影響を体系的に示すことができれば、機能性色素などの材料開発を行う際に有用な分子設計に関する学術的な知見を示すことができる。

1-6 研究の目的

そこで、本論文では、特定の π 共役系平面構造を有する3つの有機色素系に着目し、アルキル置換基の位置や長さを変えた場合の誘導体の結晶構造を調べることで、アルキル置換基が色素の結晶構造の変化に与える影響を体系的に示すことを目的とした。検討の

対象として、ビスアゾメチン色素、ジケトピロロピロール色素、キナクリドン色素に着目した（図1-11）。ビスアゾメチン色素は、真空蒸着膜で会合体の形成が報告され、機能性色素として光電子材料への応用が期待されている。ジケトピロロピロール色素とキナクリドン色素は、代表的な有機顔料であり、近年では、光電子材料に応用可能な機能性色素としても注目を集めている。これらの3つの有機色素は、基本骨格としていずれも平面性の高い π 共役系構造を有する。3つの色素系の基本骨格に対して、導入するアルキル置換基の位置や長さを変えた場合の一連の誘導体（図1-11）の単結晶構造を調べることで、各色素系の誘導体間で、置換基部位が結晶構造の形成に与える影響を検討した（図1-12）。

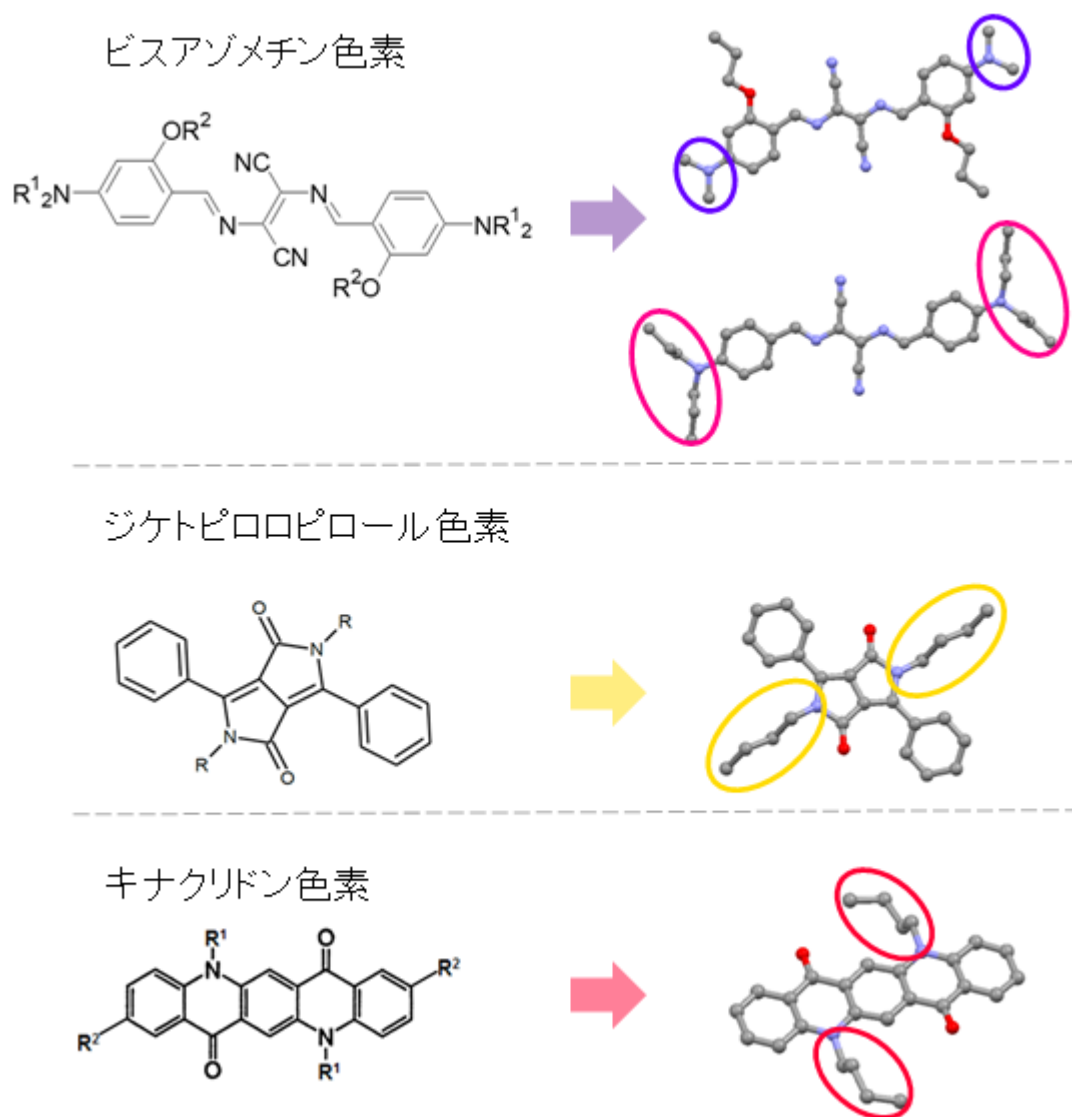


図1-11 検討の対象となる3つの色素系のアルキル置換誘導体の化学構造

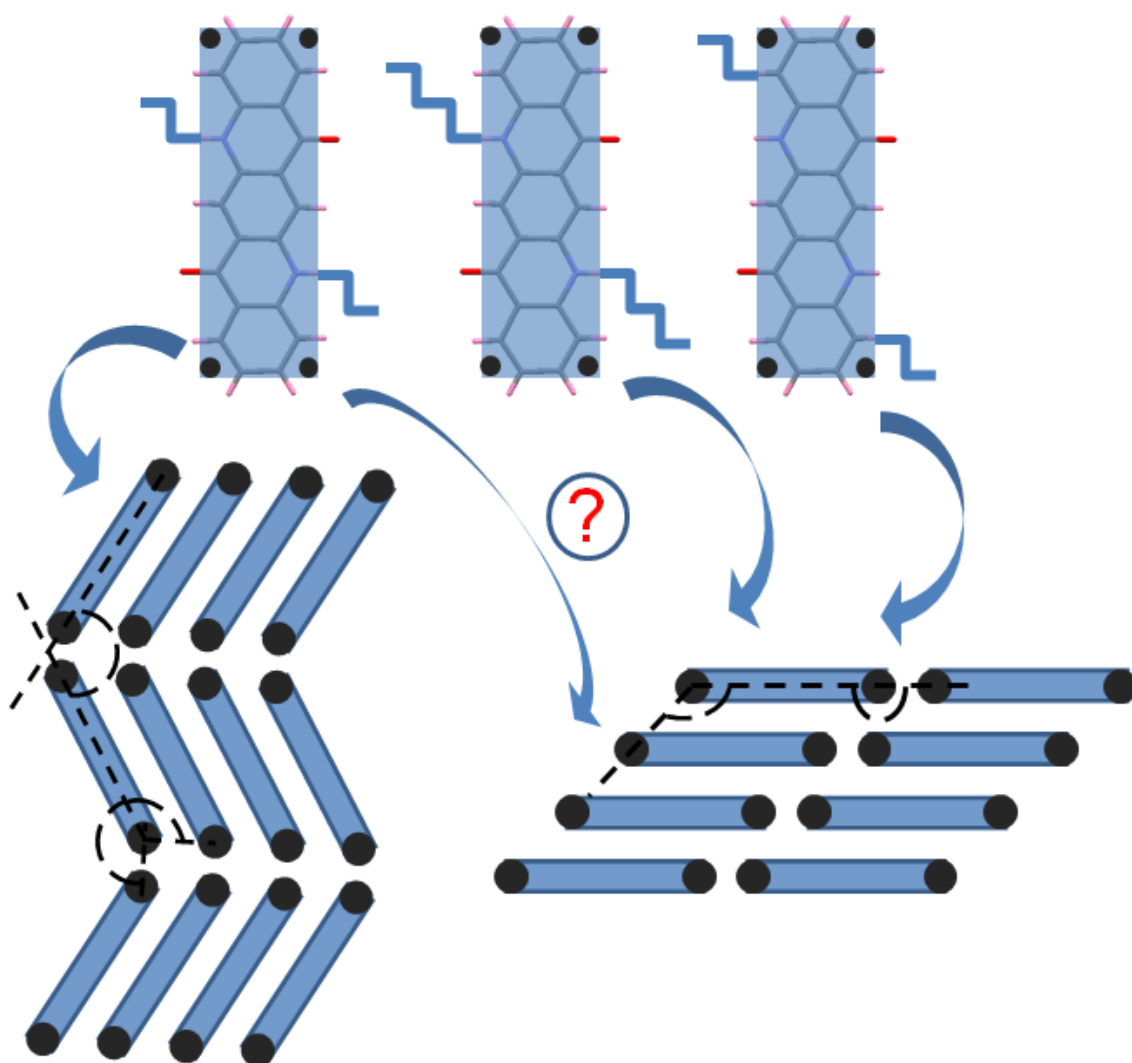


図1-12 アルキル基の位置や長さを変えた色素誘導体の結晶構造の比較

第2章では、一連のアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体に着目し、導入した末端のジメチル基とジエチル基が結晶中の分子配列の変化に与える影響を検討した。第3章では、アルコキシ無置換のビスアゾメチン誘導体について、末端のジアルキル基が結晶中の分子配列に与える影響を検討した。置換基の長さや位置によって変化する結晶中の分子構造の特徴を誘導体間で比較した。また、結晶中の分子配列の特徴を誘導体間で幾何学的に比較し、置換基の長さや位置との相関を探った。さらに、結晶構造を基にした格子エネルギー計算を行い、結晶格子の安定化に対するエネルギー寄与の大きい分子配列を明らかにした。エネルギー的に重要な低次元配列の特徴を各誘導体間で比較することで、置換基の位置や長さの違いがビスアゾメチン色素の特徴的な低次元配列の形成に与える影響を検討した。

第4章と第5章では、ビスアゾメチン色素に適用した単結晶構造の比較及び格子エネルギー計算を組み合わせた置換基効果の検討の手法を、ジケトピロロピロール色素とキナクリドン色素の誘導体それぞれに適用した。ジケトピロロピロール色素については、アミノ位に導入したアルキル基及びアルケニル基が、結晶中の特徴的な低次元配列の形成に及ぼす影響を探った。キナクリドン色素については、アミノ位と複素環上にそれぞれ導入したアルキル基が、結晶中の特徴的な低次元配列の形成に与える効果を調べた。

第6章では、第2章から第5章で得られた研究の成果をまとめ、3つの有機色素の結晶構造の特徴から共通して確認されたアルキル置換基の効果について検討を行った。

第2章 アルコキシ置換ビスアゾメチン色素の 結晶構造における末端のジエチル基及び ジメチル基の効果

本章では、フェニル環上にアルコキシ置換基を有する一連のビスアゾメチン誘導体の結晶中の分子配列の形成に対して、末端のアミノ部位に導入したジエチル基とジメチル基が与える効果について検討した。

2-1 本章における背景と課題

2-1-1 真空蒸着膜でJ会合体を形成するビスアゾメチン色素

ビスアゾメチン色素のジエチルアミノ誘導体（図2-1）は真空蒸着膜でJ会合体を形成する。J会合体特有の長波長域の鋭い吸収スペクトルの他[53]、J会合体に由来する優れた発光特性[54]と3次の非線形光学特性[55][56]が確認されている。J会合体様の特性を示すこの誘導体の蒸着膜は、有機半導体や電界効果トランジスタにも応用されている[57][58][59][60]。真空蒸着膜で確認された誘導体の吸収スペクトルは、短波長領域にブロードな吸収帯を含む[53]。この吸収帯は、固体構造中の非会合部分に起因する。薄膜の厚さに応じた表面形状に関する調査から、非会合由来の吸収帯は、基板上に形成される単結晶核部分によって発現されるものとみられている[61]。純粋なJ会合体のみの特性を有する薄膜の実現を目指すためには、単結晶状態での純粋なJ会合体の形成が重要である。

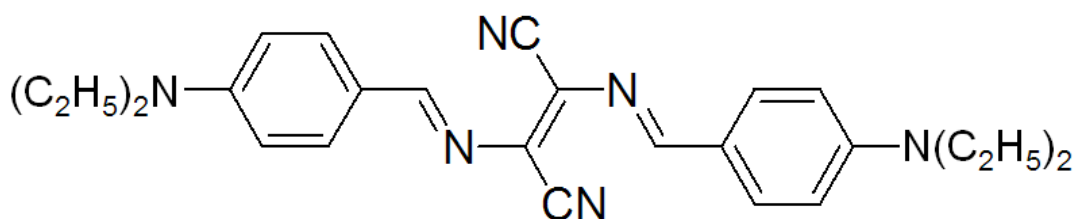


図2-1 真空蒸着膜でJ会合体を形成するビスアゾメチン色素の化学構造

そこで、結晶状態でのJ会合体形成を狙ったビスアゾメチン色素の構造設計が試みられた。J会合体の構造モデルとしては、近接した色素の遷移双極子モーメントが54.7 °以下

の角度で配向した2次元の分子配列が提案されている[19][20][62][63]。ビスアゾメチン色素の誘導体においては、可視域の強い光吸収に該当する遷移双極子モーメントが分子長軸方向に配向する[64]。ビスアゾメチン誘導体の結晶構造で確認されている分子が分子積層軸及び長軸方向に階段型に積層した2次元の配列は、提案されているJ会合体様の2次元の配列に類似している（図2-2）[65][66][67]。そこで、末端のアミノ部位（ R^1 ）とフェニル環上（ R^2 ）に鎖状の置換基を導入し、3次元の結晶構造中でJ会合体様の2次元配列同士の距離を拡げるような（図2-2）分子設計が試行された。

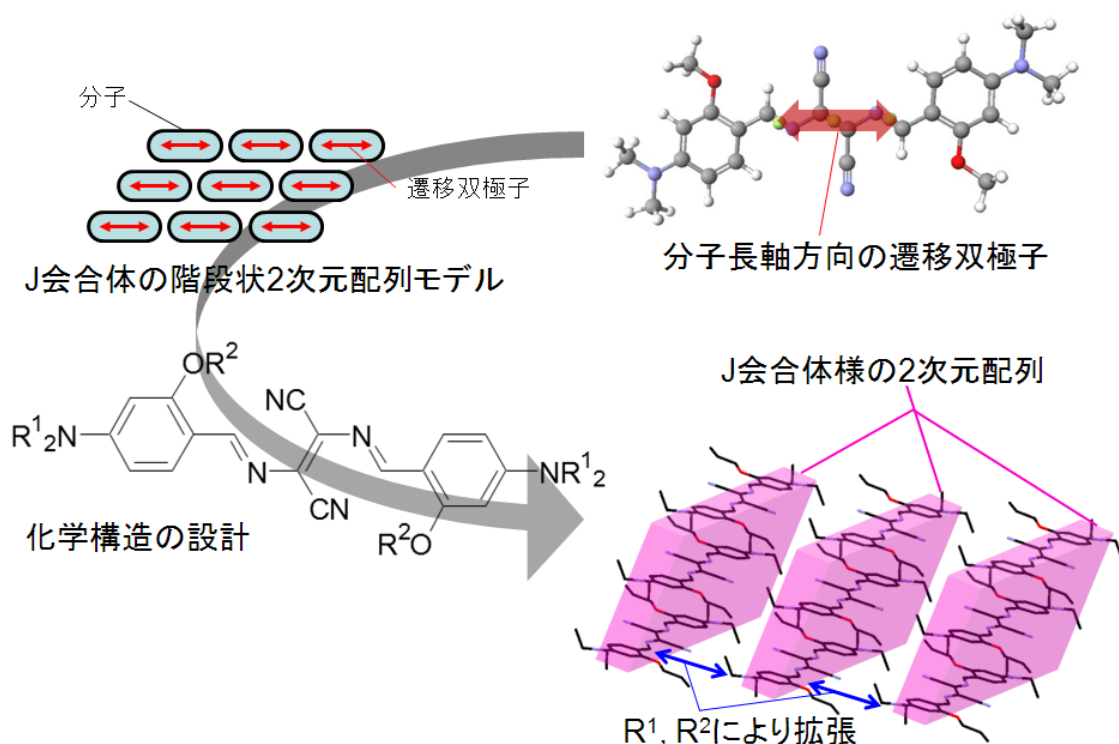


図2-2 結晶状態でのJ会合体形成を目指したビスアゾメチン誘導体の構造設計

2-1-2 末端のアミノ部位にジエチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造におけるアルコキシ基の効果

まず、末端にジエチル基を導入した一連のアルコキシ置換誘導体（図2-3）が合成された。一連の誘導体の結晶構造中で、分子が階段型に積層したJ会合体様の2次元の分子配列が確認された[65][66]。3次元の結晶構造中で2次元の分子層は互いに平行に並んでおり、2次元層同士の距離はアルコキシ基（ R^2 ）の長さに応じて拡張されることがわかった。一方で、 R^2 がデシロキシ基まで長くなると、 R^2 が分子平面から立ち上がった配座

を形成することで、2次元層同士の距離が小さくなった。分子長軸方向から見ると、デシロキシ誘導体では、2次元層を形成する分子の積層軸が短軸方向に傾いたような構造が形成されていた（図2-3）。

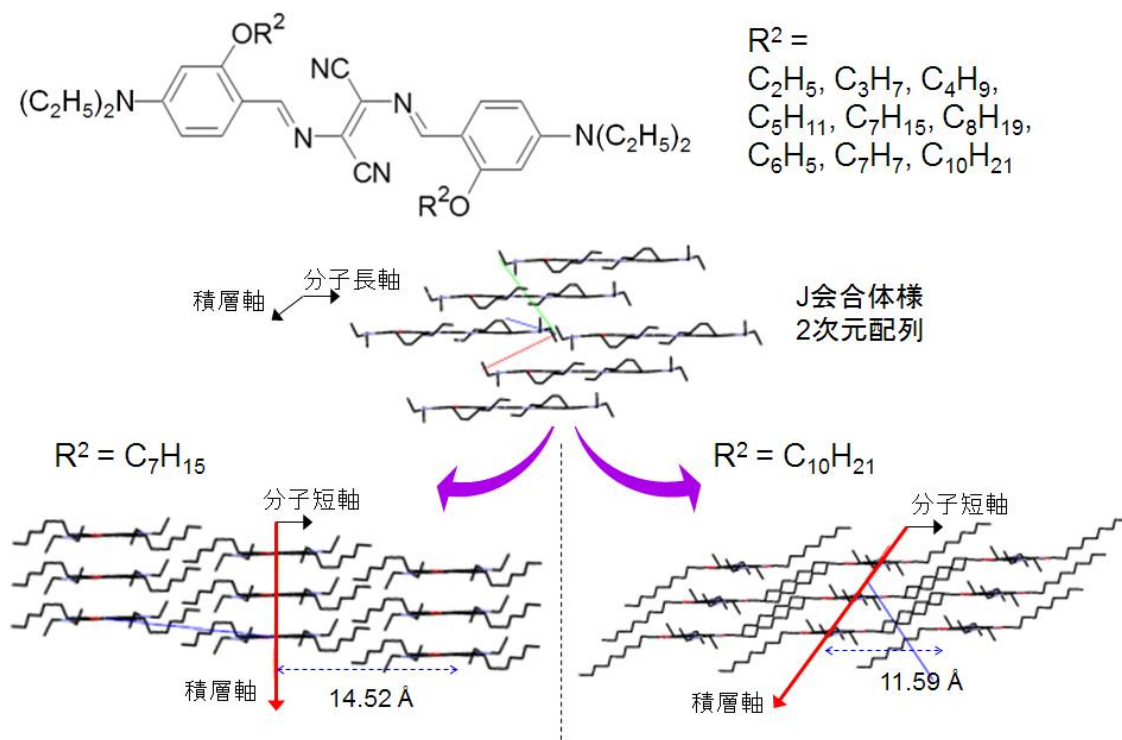


図2-3 末端にジエチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造

2-1-3 末端のアミノ部位にジメチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造

続いて、末端のアミノ部位にジメチル基を有する一連のアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体が合成された（図2-4）。 R^2 にベンジル基を有する誘導体では、結晶構造中で、他の誘導体とは異なるherringbone型の分子配列が唯一、確認された。その他のアルコキシ基を有する誘導体の結晶構造では、分子が階段型に積層したJ会合体様の2次元の分子配列が確認された。3次元の結晶構造中で、2次元層同士は互いに平行に並んでおり、2次元層間の距離は、置換基の長さや形状と相関を示さなかった。末端にジメチル基を有する一連のアルコキシ置換誘導体で確認される2次元の配列においては、全ての場合で、2次元層を形成する分子の積層軸が短軸方向に傾いたような構造が確認された（図2-4）[67]。

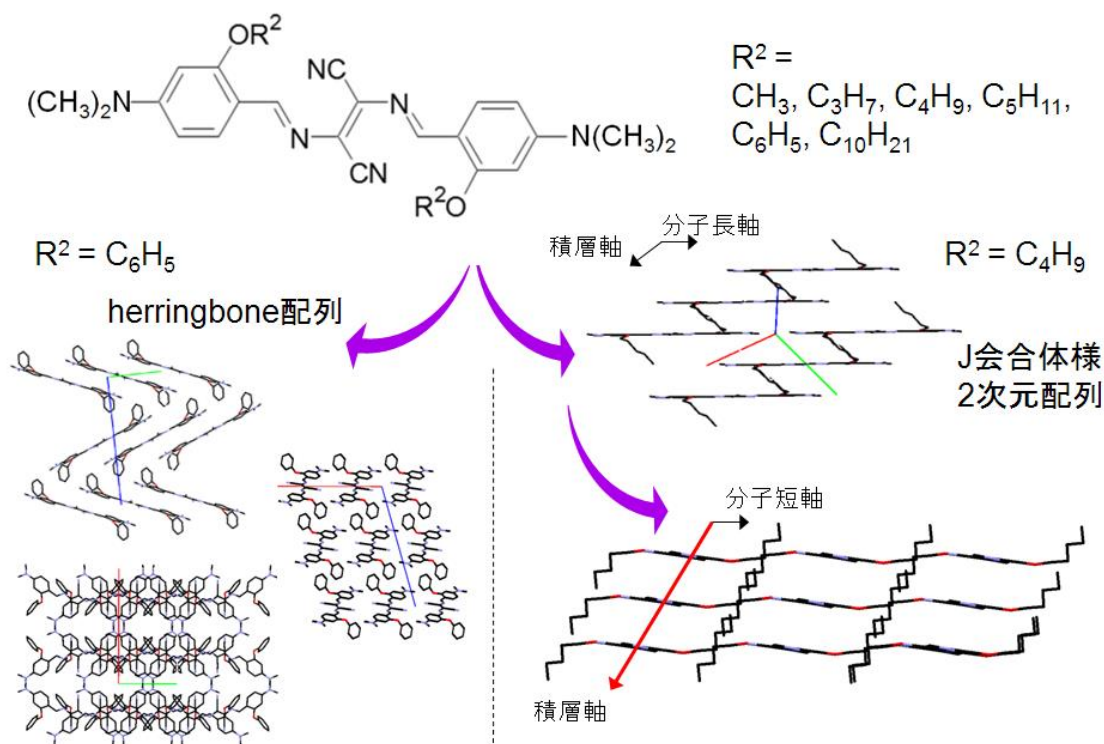


図2-4 末端にジメチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造

2-1-4 本章における課題

末端にジメチル基を有するアルコキシ置換誘導体と、ジエチル基を有するデシロキシ置換誘導体では、J会合体様の2次元層内で分子が短軸方向にスリップしたような構造が確認された[66][67]。一方で、ジエチル基を有する他のアルコキシ置換誘導体では、2次元層内の分子の積層方向が分子平面と垂直に向いていた[65][66]。このような低次元の配列様式の違いは、末端のジメチル基及びジエチル基の効果によって生じている可能性がある。

本章では、同一のアルコキシ基を有するジメチルアミノ誘導体**1a**～**1d**とジエチルアミノ誘導体**2a**～**2d**、各4種の誘導体(図2-5)の結晶構造に着目した。同じ種類のアルコキシ基を有する一連の誘導体において、末端にジメチル基を有する場合とジエチル基を有する場合とで、結晶構造を比較することで、末端のアルキル基が結晶中の2次元の配列様式に及ぼしている影響について体系的に検討を行うことが可能である。**1a**～**1d**の単結晶構造を再解析し、精度の良い結晶構造を同定した。**1a**～**1d**と**2a**～**2d**の結晶中の分子配列を幾何学的に比較した。また、格子エネルギー計算によってエネルギー寄与の大きい低次元配列を明らかにし、末端のアルキル基が分子配列の形成に与える影響を調べた。

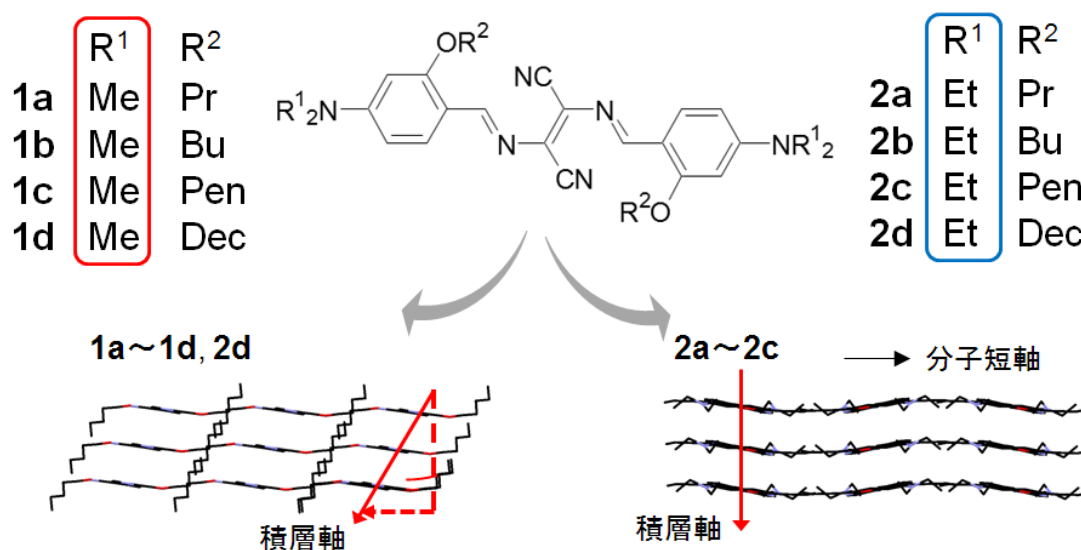


図2-5 末端にジメチル基及びジエチル基を有する一連のアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体の化学構造と、J会合体様2次元層の配列様式の特徴

2-2 実験方法

2-2-1 末端のアミノ部位にジメチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体の単結晶構造の再解析

末端にジメチル基を導入した**1a**~**1d**において、先行研究によって得られていた単結晶構造について、解析結果の精度の指標となるR値が高い構造が得られていたため[72]、**1a**~**1d**の単結晶構造の再解析を行った。

2-2-1-1 末端にジメチル基を有するプロピロキシ、ブチロキシ及びペンチロキシ置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造解析

1a~**1c**については、先行研究によって得られているX線回折像[67]を基に、新たに構造解析の手法を変えることによって、よりR値の低い構造を得た。構造解析にはCrystal Structure 4.0[68]を用いた。SIR2004[69]を用いて初期構造を推定し、構造因子 F^2 に対する最小二乗法 (SHELXL[70]) で構造の精密化を行った。炭素、窒素、酸素原子に対しては、異方性温度因子を適用した。水素には等方性温度因子を適用し、水素ライディングモデルで精密化を行った。

2-2-1-2 末端にジメチル基を有するデシロキシ置換ビスアゾメチン誘導体の単結晶育成

デシロキシ基を有する**1d**については、新しい単結晶の育成とX線回折測定及び構造解析を行った。単結晶育成には溶液拡散法(図2-6)を用いた。良溶媒にジクロロエタン、貧溶媒にジェチルエーテルを用いた。色素を溶解させた良溶媒をサンプルチューブの底に注入し、良溶媒の上から貧溶媒であるノルマルヘキサンを少しずつ滴下した。サンプルチューブに蓋をした後に25°Cの恒温槽に静置した。溶媒の拡散と共に、良溶媒と貧溶媒の界面付近に赤紫色の針状結晶を得た。

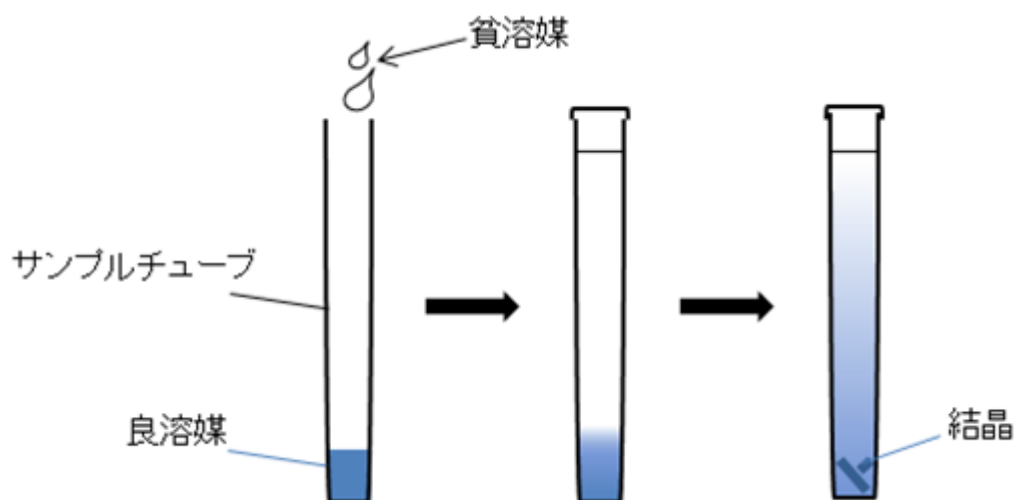


図2-6 溶液拡散法による結晶育成

2-2-1-3 末端にジメチル基を有するデシロキシ置換ビスアゾメチン誘導体の単結晶X線回折測定及び構造解析

1dについて、室温状態でのX線回折測定を試みたが、低いR値で結晶構造が収束しなかった。そこで、低温状態でのX線回折測定を行った。Rigaku XtaLAB P200 ハイブリッドピクセル検出器回折計(線源CuK α : $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, 出力: 40 kV, 30mA)を用い、93 Kで回折測定を行った。得られた回折像を基に、CrystalStructure 4.2[71]を用いて構造解析を行った。SHELXT[72]を用いて初期構造を推定し、構造因子 F^2 に対する最小二乗法(SHELXL[70])で構造の精密化を行った。炭素、窒素、酸素原子に対しては、異方性温度因子を適用した。水素には等方性温度因子を適用し、水素ライディングモデルで精密化を行った。

2-2-2 ジメチル基及びジェチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造の比較

得られた**1a**～**1d**の結晶構造と、先行研究により報告されている**2a**～**2d**の結晶構造の可視化及び比較はMercury 3.5[73][74]を用いて行った。結晶中の分子配列を誘導体間で比較した。**1a**～**1d**及び**2a**～**2d**では、 π 共役平面上の原子間結合距離や角度、平面性についてほぼ同一の形状が確認された。そこで、共役系を構成する24原子を基に最小二乗平均面を描画し分子平面の基準とした。平面上の4つの炭素原子、(C_6 , C_6^i , C_8 , C_8^i)と、分子の重心(C_e)に幾何学パラメータを設定した(図2-7)。**1a**～**1d**及び**2a**～**2d**の結晶中では、J会合体様の2次元の積層分子配列と、分子が分子長軸方向及び短軸方向に並んだ2次元の平面配列が確認された(図2-7)。そこで、基準分子に対して(i)積層方向の近接分子、(ii)分子長軸方向の近接分子、(iii)分子短軸方向の近接分子の、距離と角度を測定することで、1次元、2次元、3次元の分子配列を特徴付けした。J会合体様2次元配列の特徴を調べるために、分子(i)と(ii)は基準分子と同じJ会合体様2次元層に含まれる分子を選定した。分子(iii)は基準分子が含まれる2次元層と異なる近接した2次元層内の分子から選定した(図2-7)。分子対間の距離や角度を測定した数値を誘導体間で比較することで、結晶中の分子配列を詳細に比較した(図2-7)。

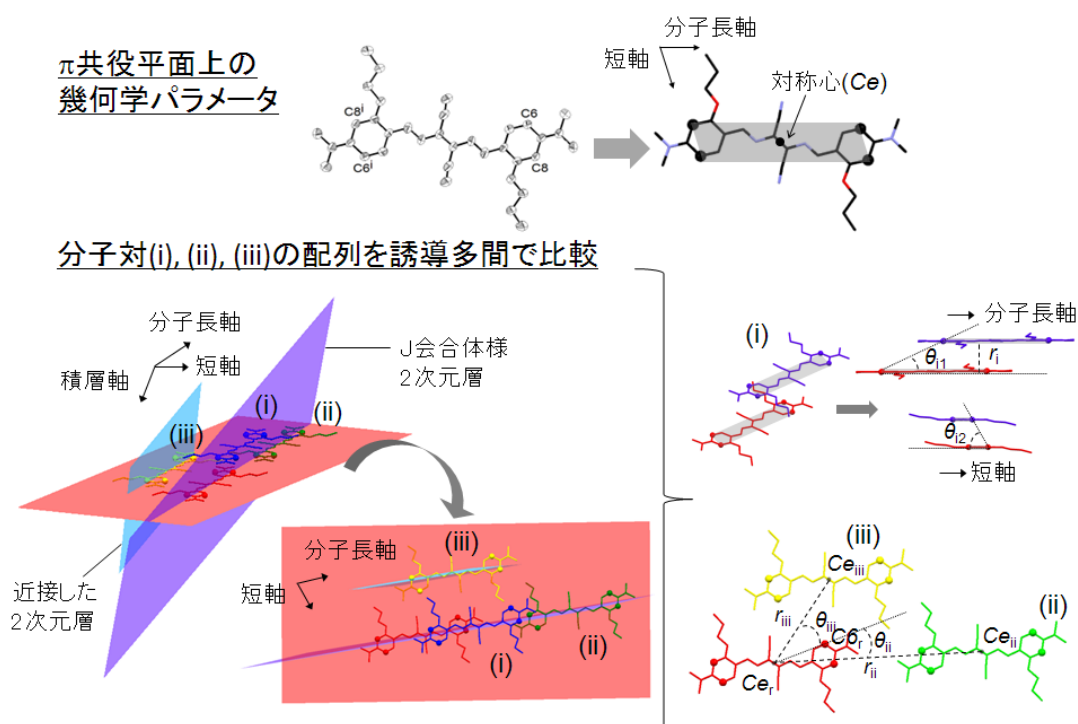


図2-7 **1a**～**1d**及び**2a**～**2d**の分子配列の比較に用いた幾何学パラメータ

2-2-3 格子エネルギー計算

OPiXプログラム[75]のZipOpecモジュール[76]を用いて、格子エネルギー計算を行った。計算は誘導体の結晶構造を基に実施した。結晶構造中の水素の位置は、中性子線回折の結果から報告されている[77]、炭素原子に対する標準的な水素の位置を基に最適化した。atom-atomポテンシャル（UNI力場[76]）を用いた分子間の分子力学計算を行った。

$$E_{ij} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = A \exp(-BR_{ij}) - CR_{ij}^{-6} + q_i q_j / R_{ij} \quad (1)$$

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \sum_j E_{ij} \quad (2)$$

$$E_{\text{latt}} = -\Delta H_{\text{sub}} = 1/2 E_{\text{tot}} \quad (3)$$

E_{ij} は原子間の相互作用エネルギーを表す。iは基準分子に含まれる全ての原子、jは基準分子に対して近傍にある全分子に含まれる全原子である。 R_{ij} はi原子とj原子間の距離で、 q_i 及び q_j はそれぞれ、i原子及びj原子の点電荷を示す。 A 、 B 及び C は、i原子及びj原子の元素種の組み合わせによって決まる経験的パラメータである[78]。基準分子と近傍分子の間の相互作用は、各分子に含まれる原子同士の相互作用を総和して導かれた（式(1)）。基準分子に対して近傍分子との相互作用を総和して合計の安定化エネルギー E_{tot} を算出した（式(2)）。格子エネルギー E_{latt} は、分子性結晶において絶対零度の昇華エンタルピー $-\Delta H_{\text{sub}}$ に対応する[79][80]。格子エネルギー E_{latt} 及び $-\Delta H_{\text{sub}}$ は、 E_{tot} の半数である（式(3)）。本研究においては、各誘導体の E_{tot} に対して、相互作用エネルギー E_{ij} の寄与率の大きい分子対を順位付けすることで、結晶構造中でエネルギー的に重要な低次元の分子配列を調べた（図2-8）。計算によって得られた低次元配列の特徴を誘導体間で比較し、末端のジメチル基及びジエチル基が特徴的な低次元配列に及ぼす影響について検討した。

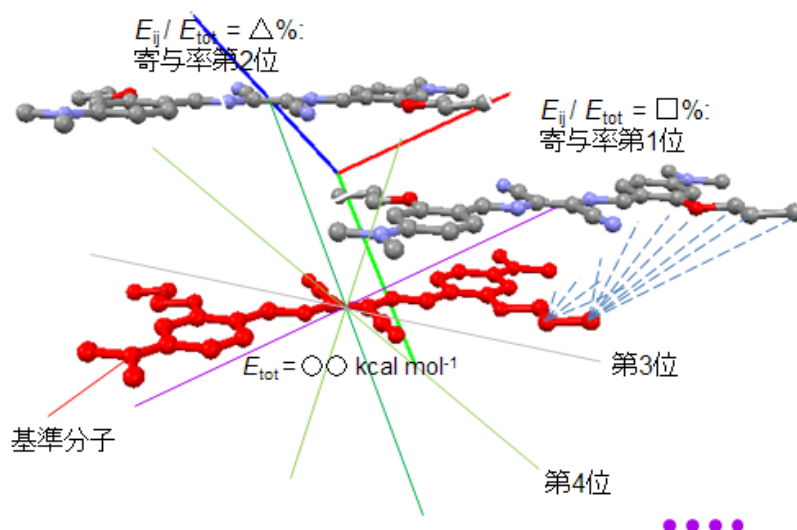


図2-8 格子エネルギー計算による相互作用寄与の大きい分子対の順位付け

2-3 結果と考察

2-3-1 再解析によって得られた末端にジメチル基を有するビスアゾメチン誘導体の結晶構造

1a～**1d**の結晶構造の再解析の結果、先行研究により得られていたものとほぼ同一の単結晶構造[67]が、より良いR値の精度で確認された。新たに得られた**1a**～**1d**の結晶学データを表2-1に示す。

表2-1 **1a**～**1d**の結晶学データ

Crystal data	1a	1b	1c	1d
Crystal size/ mm	0.20, 0.04, 0.04	0.10, 0.08, 0.06	0.60, 0.08, 0.08	0.40, 0.08, 0.04
Chemical formula	C ₂₈ H ₃₄ N ₆ O ₂	C ₃₀ H ₃₈ N ₆ O ₂	C ₃₂ H ₄₂ N ₆ O ₂	C ₄₂ H ₆₂ N ₆ O ₂
Formular weight/ g mol ⁻¹	486.62	514.67	542.72	682.99
Temperature/ K	296	296	296	93
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	8.7038(4)	8.5720(2)	8.4017(2)	8.6252(3)
<i>b</i> / Å	9.2191(5)	9.4914(3)	10.0488(2)	10.9509(5)
<i>c</i> / Å	10.0892(5)	10.6283(3)	10.0892(5)	11.5620(7)
α / °	110.554(3)	115.2669(12)	95.1228(12)	94.067(4)
β / °	110.343(3)	98.1638(14)	102.0454(13)	93.088(4)
γ / °	97.368(3)	102.7069(14)	108.3491(12)	112.605(4)
<i>V</i> / Å ³	681.26(6)	735.06(4)	779.60(4)	1001.74(9)
<i>Z</i>	1	1	1	1
<i>D_x</i> / g cm ⁻³	1.186	1.163	1.156	1.132
μ / mm ⁻¹	0.615	0.595	0.584	0.546
<i>F</i> (000)	260	276	292	372
No. of reflection measured	6311	7020	7416	14895
No. of unique reflections	2333	2516	2671	4000
No. of parameters	166	172	181	229
θ_{\max} / °	68.231	68.16	68.21	75.452
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.0987, 0.3459	0.0619, 0.2556	0.0566, 0.1945	0.0652, 0.1656
GOF	0.879	1.134	1.11	1.036

結晶中で見られる**1a**～**1d**の分子構造は、先行研究で得られたものとほぼ同一であった[67]。存在確率30 %の熱振動楕円体を用いて描画した**1a**, **1c**, **1d**の結晶中の分子構造を図2-9に示す。**1a**～**1d**の全ての誘導体で、*Z'*=0.5の対称心を有する分子構造が確認された。 π 共役系は平面であり、平面上の原子間の分子内結合距離や角度は誘導体間で類似していた。末端のジメチル基は、全ての誘導体で π 共役系平面に対して平行に並んでいた。**1a**, **1b**, **1d**にそれぞれ導入されたプロピロキシ基、ブチロキシ基及びデシロキシ基は分子平面に対して平行な分子配座を形成していた。一方で**1c**のペンチロキシ基は、分子平面

から立ち上がった分子配座を形成していた。先行研究で報告されている末端にジエチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体のシリーズでは、誘導体が有するアルコキシ基の中で最も長いデシロキシ基以外は、分子平面に並行な配座を形成していた[65][66]。一方で、誘導体のデシロキシ基のみが結晶構造中で分子平面から立ち上がった配座を形成していた[65][66]。このように、末端にジエチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体では、アルコキシ基の長さと配座の相関性が報告されている一方、**1a**～**1d**では同じような相関性は見られなかった。

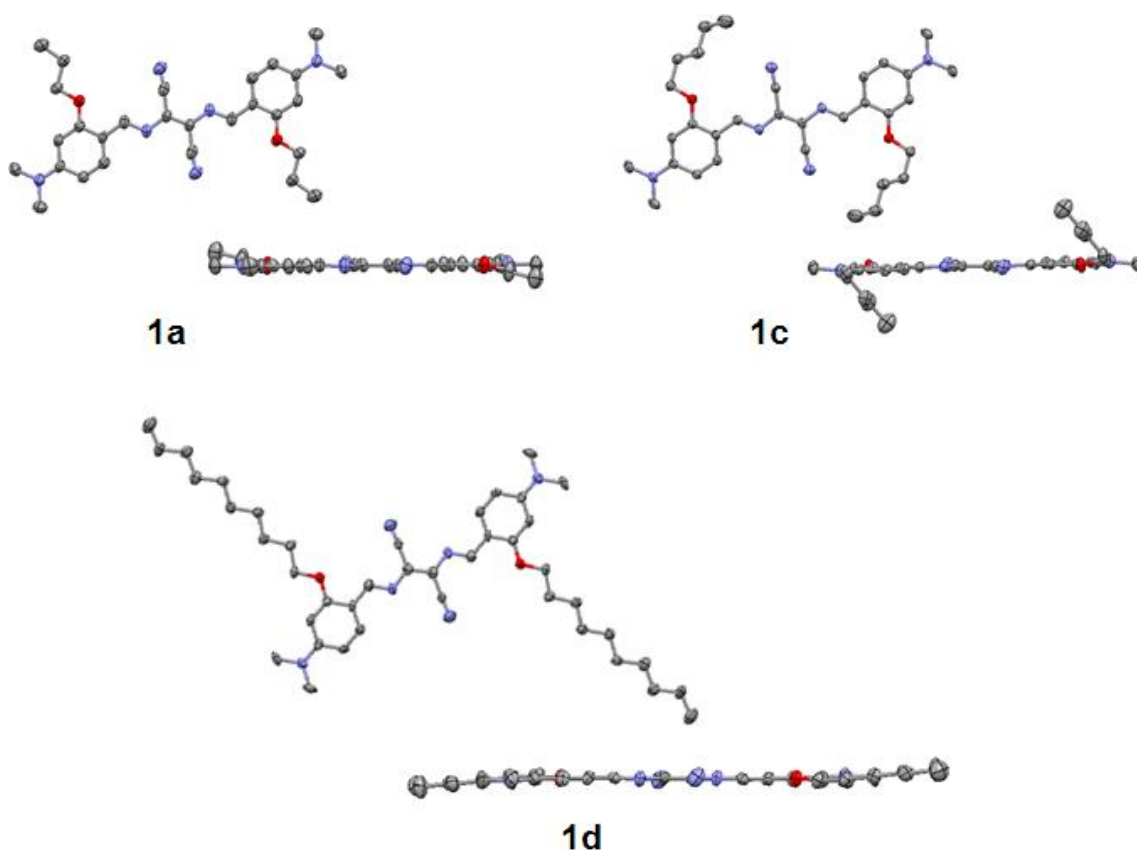


図2-9 **1a**, **1c**, **1d**の結晶中の分子構造

構造解析によって得られた**1a**, **1c**, **1d**の結晶構造を図2-10に示す。**1a**～**1d**のすべての誘導体で、分子が分子積層方向及び長軸方向に階段状に積層したJ会合体様の2次元の分子配列層が確認された。2次元層同士は互いに平行に並んでいた。2次元層同士の距離は、**1a**で8.56 Å、**1b**で8.28 Å、**1c**で10.00 Å、**1d**で8.11 Åで、置換基の長さや形状との相関は見られなかった。2次元層を分子長軸方向からみると、2次元層内の分子の積層方向が、分子短軸方向にスリップしたような構造が確認された。

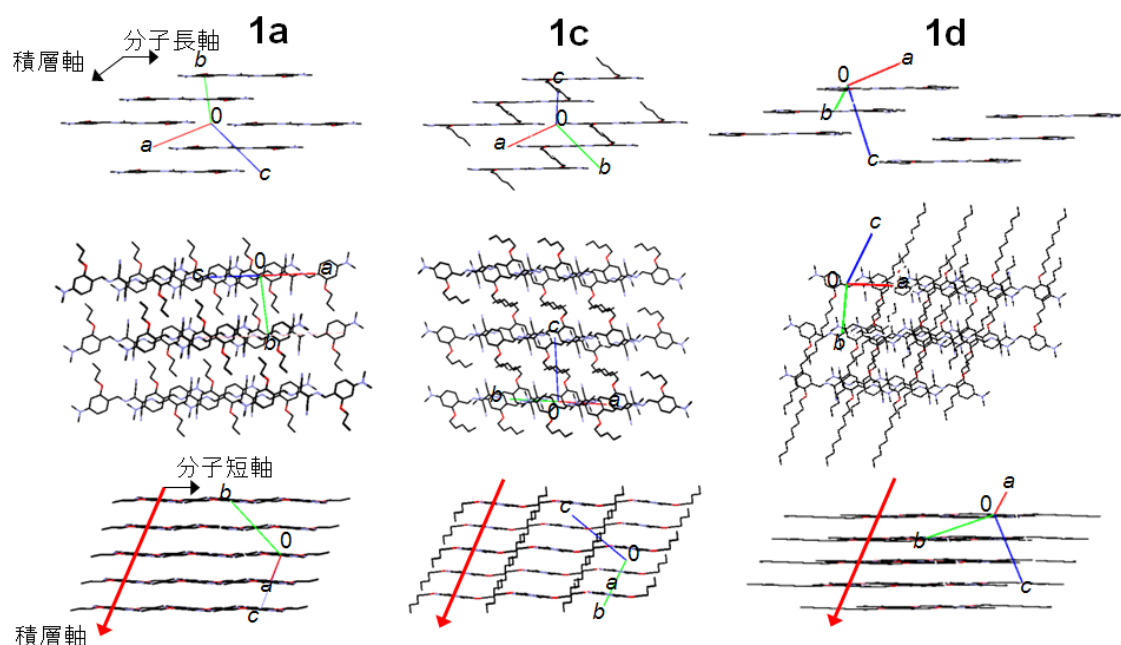


図2-10 1a, 1c, 1dの結晶中の分子配列

1a～1dに見られるJ会合体様2次元層の配列様式と、先行研究で報告されている末端にジエチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体における2次元層の配列様式の違いを詳細に議論するため、1a～1dと2a～2dの結晶中の分子配列を幾何学的に比較し、末端のジメチル基及びジエチル基の効果について着目した。

2-3-2 ジメチル誘導体とジエチル誘導体の結晶構造における分子配列の比較

2-3-2-1 分子積層方向の1次元配列

1a～1dと2a～2dの結晶中で見られる積層分子間の距離と角度を測定した結果を図2-11に示す。 π 共役平面の重なりを伴って1次元に積層する近接分子間の平面同士の距離 r_1 は3.29～3.64 Åで、誘導体間で大きな違いは見られなかった。分子長軸方向のスリップ角に該当する θ_{11} は25～29°で、誘導体間でよく類似していた。分子短軸方向のスリップ角に該当する θ_{12} は1c (80°) で、1a, 1b, 1d, 2a～2d (54～67°) よりも大きな値を取った。1d, 2d (55, 54°) では、1a, 1b, 2a～2c (63～67°) よりも小さな θ_{12} が観測された。1c, 1d及び2dの他と異なる分子短軸方向のスリップ角は、これらの誘導体に導入された長いアルコキシ基の影響によるものである可能性がある。一方、1次元に配列する積層分子対間の関係については、末端のジメチル基及びジエチル基による影響は見られなかった。

	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d
(i)								
$r_i/\text{\AA}$	3.39	3.44	3.40	3.29	3.53	3.52	3.64	3.42
$\theta_{i1}/^\circ$	26	26	25	26	26	27	26	29
$\theta_{i2}/^\circ$	60	67	80	55	64	63	63	54

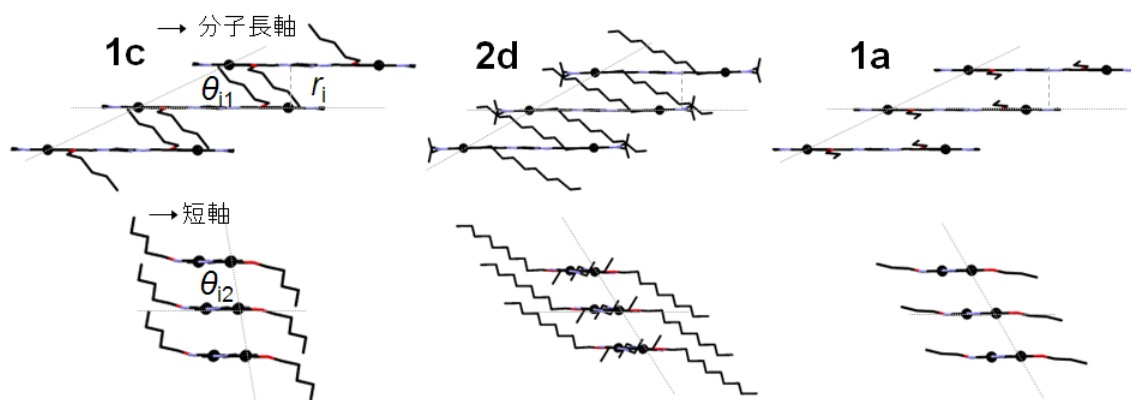


図2-11 1a~1d及び2a~2dの結晶中の積層分子による1次元配列

2-3-2-2 分子長軸方向及び短軸方向の配列

続いて、1a~1dと2a~2dの結晶中で分子長軸方向及び短軸方向に並ぶ分子対間の距離と角度を測定した結果を図2-12に示す。

分子長軸方向に並ぶ分子対間の距離 r_{ii} は、1d (33.053(3) Å) で、他の誘導体 (20.308 (6)~24.357(5) Å) よりも極端に大きな値を取った。1dでは、分子長軸方向の近接分子間の空間に、隣り合った分子の長いデシロキシ基が入り込むような構造が形成されていることから (図2-12)、デシロキシ基の影響で r_{ii} の大きい分子長軸方向の配列を取っていると考えられる。2a~2c ($r_{ii} = 20.308(6) \sim 20.481(3)$ Å, $\theta_{ii} = 28 \sim 29^\circ$) では、他の誘導体 ($r_{ii} = 22.128(4) \sim 33.053(3)$ Å, $\theta_{ii} = 7 \sim 17^\circ$) と比べて、短い分子間距離 r_{ii} と、大きな分子対間の角度 θ_{ii} が確認された。この特徴は、誘導体の末端のジメチル基及びジエチル基が結晶中の空間で占める位置と関係づけられる。分子長軸方向の分子対間で、1a~1d及び2dでは、末端のジアルキル基部位が互いに向かい合うように並んでいる。一方で、2a~2cでは、嵩高いジエチル基が、互いに入り組むように配向している (図2-12)。この効果により、2a~2cでは、他の誘導体と比べて、異なる r_{ii} 及び θ_{ii} が生じていると考えられる。

分子短軸方向の分子対間の関係については、**2a~2c** ($r_{\text{iii}} = 14.347(6) \sim 15.58 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{iii}} = 21^\circ$) で、**1a~1d** ($r_{\text{iii}} = 11.021(9) \sim 13.589 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{iii}} = 29 \sim 46^\circ$) よりも大きな分子間距離 r_{iii} と小さな分子間角度 θ_{iii} が観測された。**1a~1d**では、分子短軸方向に並ぶ分子のアルコキシ基部位が、基準分子のジメチル基の近傍に位置するように配向している。一方で**2a~2c**では、分子短軸方向に並ぶ分子のアルコキシ基は、嵩高いジエチル基の近傍には位置せず、隣り合った分子のシアノ部位近傍の空間に位置している (図2-12)。この効果により、**2a~2c**では**1a~1d**よりも大きな r_{iii} と小さな θ_{iii} が観測されたと考えられる。**2d**では、分子短軸方向の分子対間で、互いに長いデシロキシ基を重ねたような配列が形成されており (図2-12)、この影響から他と比べて極端に大きな θ_{iii} (88°) が観測されたと考えられる。

	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d
(ii)								
$r_{\text{ii}} / \text{\AA}$	22.95(1)	24.357(5)	22.128(4)	33.053(3)	20.308(6)	20.31(1)	20.481(3)	22.558(3)
$\theta_{\text{ii}} / ^\circ$	17	15	7	16	28	28	29	10
(iii)								
$r_{\text{iii}} / \text{\AA}$	11.021(9)	12.671(5)	13.589(3)	11.032(2)	14.347(6)	15.23*	15.58*	14.501(2)
$\theta_{\text{iii}} / ^\circ$	36	29	46	36	21	21*	21*	88

*短軸方向の分子対間に映進対称性

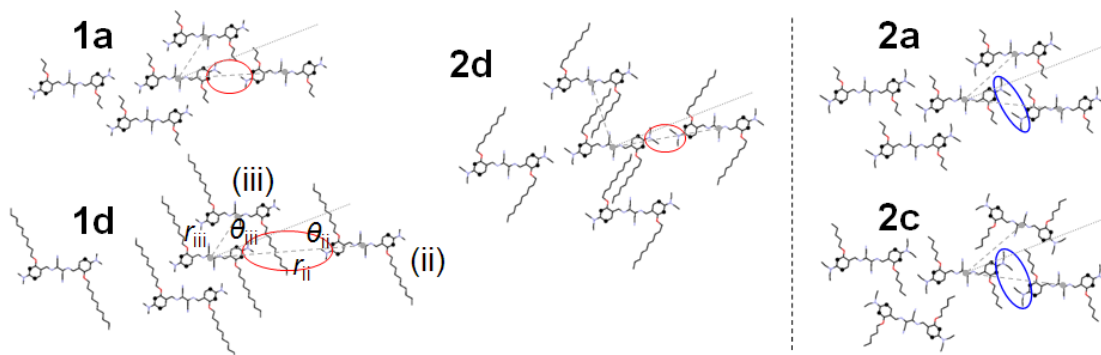


図2-12 **1a~1d**及び**2a~2d**の結晶中の分子長軸方向及び短軸方向に並ぶ分子対間の配列

以上の結果から、**1a~1d**及び**2a~2d**において形成される1次元の積層分子配列には末端のジメチル基及びジエチル基の影響は見られないことがわかった。一方で、末端のジメチル基及びジエチル基の効果により、分子長軸方向及び短軸方向に並ぶ分子対間の配列が変化していることがわかった。

2-3-3 格子エネルギー計算

1a～**1d**及び**2a**～**2d**の結晶構造を基に格子エネルギー計算を行い、結晶格子の安定化に対するエネルギー寄与の大きい分子対を各誘導体で順位付けした（表2-2）。

表2-2 **1a**～**1d**及び**2a**～**2d**の格子エネルギー計算の結果

分子対間の相互作用によるエネルギー寄与													
$E_{\text{tot}}/$ kcal mol ⁻¹	第1位				第1位			第3位			第3位		
	$E_{ij}/$ kcal mol ⁻¹	寄与率/ %	ADC*		$E_{ij}/$ kcal mol ⁻¹	寄与率/ %	ADC*	$E_{ij}/$ kcal mol ⁻¹	寄与率/ %	ADC*	$E_{ij}/$ kcal mol ⁻¹	寄与率/ %	ADC*
1a	-121.4	-27.5	22.7	45501	-27.5	22.7	65501	-11.3	9.3	45601	-11.3	9.3	65401
1b	-126.2	-28.4	22.5	45501	-28.4	22.5	65501	-12.0	9.5	44501	-12.0	9.5	65601
1c	-128.4	-30.4	23.7	45501	-30.4	23.7	65501	-11.8	9.2	45401	-11.8	9.2	65601
1d	-169.0	-27.8	16.5	45501	-27.8	16.5	65501	-15.5	9.2	54501	-15.5	9.2	56501
2a	-137.3	-28.7	20.9	54501	-28.7	20.9	56501	-20.7	15.1	44501	-20.7	15.1	66501
2b	-141.7	-29.5	20.8	45501	-29.5	20.8	65501	-20.5	14.5	45401	-20.5	14.5	65601
2c	-142.5	-27.9	19.6	55401	-27.9	19.6	55601	-21.2	14.9	45601	-21.2	14.9	65401
2d	-173.1	-33.6	19.4	45501	-33.6	19.4	65501	-15.0	8.6	46401	-15.0	8.6	64601

*ADC = (TA, TB, TC, S), TA, TB, TC: 結晶格子の*a* 軸, *b* 軸, *c* 軸方向の並進, S: 対称操作01 (*a*, *b*, *c*), 基準分子のADC: 55501

計算の結果、全ての誘導体で π 共役平面の重なりを伴う積層分子で形成される1次元配列が、格子の安定化に最も寄与していることがわかった（図2-13）。続いて格子の安定化への寄与の大きい分子対は、**1b**～**1d**及び**2d**では分子短軸方向に並ぶ分子対であった（図2-13）。一方、**1a**及び**2a**～**2c**では分子積層方向及び長軸方向に並ぶ分子対間の相互作用が格子の安定化に強く寄与していた（図2-13）。**1a**及び**2a**～**2c**では結晶中で比較的大きい長軸方向の分子間角度 θ_{ii} が観測されている（図2-12）。特に**2a**～**2c**では、ジエチル基の影響により θ_{ii} が大きい配列が形成されることがわかっている。**1a**については、加えて算出したエネルギー寄与第5位（ E_{ij} : -9.6 kcal mol⁻¹, 寄与率: 7.9 %, ADC: 44501及び66501）の分子対が、分子短軸方向に配向している。**1a**における第3位と第5位のエネルギー寄与の差（ ΔE_{ij} : -6.9 kcal mol⁻¹, E_{tot} に対する ΔE_{ij} の割合: 1.4 %）は、他の誘導体の場合（ ΔE_{ij} : -7.9～-71.5 kcal mol⁻¹, E_{tot} に対する ΔE_{ij} の割合: 1.5～12.4 %）と比べて小さい。**1a**においては、他のジメチル誘導体及び**2d**と比べて比較的大きい θ_{ii} による配向により、**2a**～**2c**に類似した2次元配列によるエネルギー寄与を形成したと考えられる。

以上の結果から、末端基の違いによらず全ての誘導体で、1次元の積層分子による配列の形成が結晶構造中で最も重要であることがわかった。末端基の違いが分子長軸方向の分子対間の配列に影響することで、格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい特徴的な2次元の配列が誘導体間で変化していることがわかった。

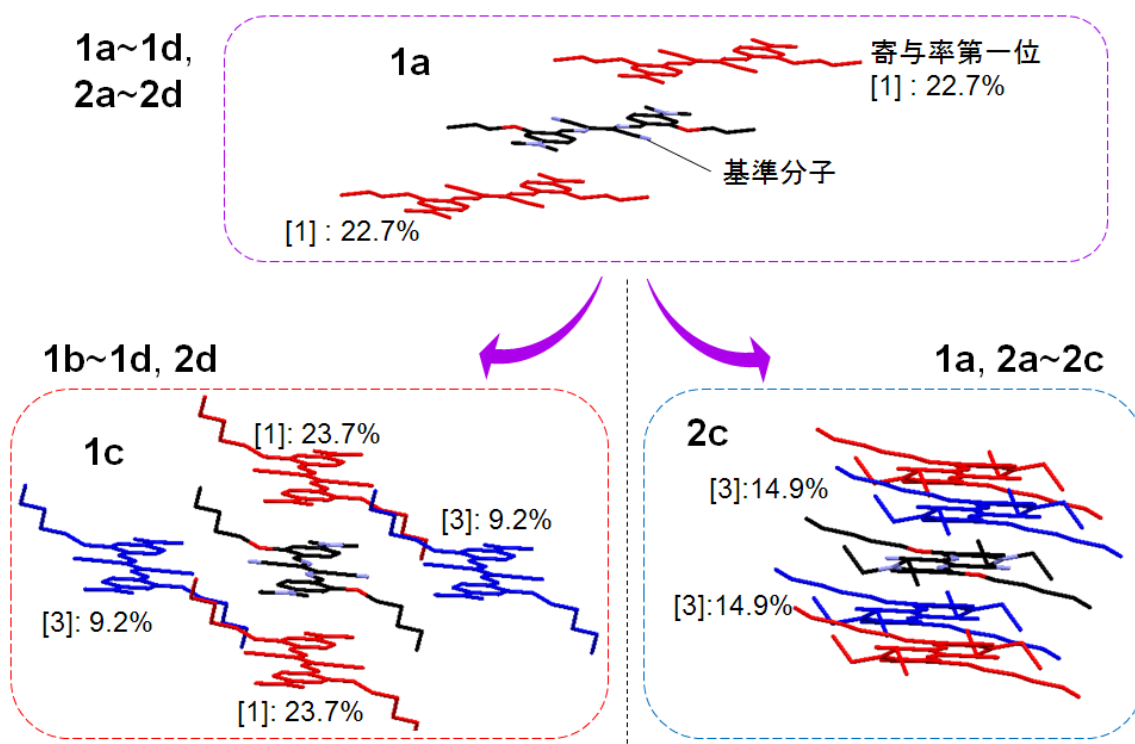


図2-13 1a~1d及び2a~2dにおける格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい分子対

2-3-4 ジメチル誘導体とジエチル誘導体の結晶構造における分子配列の分類と末端のジメチル基及びジエチル基の効果

1a~1d及び2a~2dの結晶構造の比較と格子エネルギー計算の結果から、誘導体の結晶構造中の分子配列の特徴を分類し、末端のジメチル基及びジエチル基の効果についてまとめる。

1a~1d及び2a~2dの全ての誘導体において、平面性の高い π 共役系構造が確認された。 π 共役平面は重なりを伴い1次元の積層分子配列を形成していた (図2-14)。この特徴的な1次元配列は、全ての誘導体で格子エネルギーの安定化に最も強く寄与していた。1次元配列中の積層分子間については、長いアルコキシ基を導入した1c, 1d及び2dでは他の誘導体と比べて僅かに大きな分子短軸方向へのスリップ角が観測されたが、末

端のジメチル基及びジエチル基はこの1次元配列の形成に影響を及ぼさなかった。

1a～**1d**及び**2d**では、分子長軸方向に並ぶ分子対間で、末端のジアルキル基が互いに向き合うように並んでいた (図2-14)。この効果により、特徴的なJ会合体様の2次元の配列が形成された。**2a**～**2c**で見られるJ会合体様の2次元配列においては、2次元内で分子長軸方向に並ぶ分子対間に、末端のジエチル基が入り組んだような構造が見られることがわかった。この効果により、**2a**～**2c**では、分子積層方向及び長軸方向に配向する分子対間の距離が短くなり、同一の2次元層を形成する分子間の強い相互作用が生じていた。

3次元の結晶構造を分子長軸の方向から見ると、**1a**～**1d**及び**2d**では、J会合体様の2次元層中で分子が短軸方向にスリップしたような構造が確認された。一方で、**2a**～**2c**では、ジエチル基の効果で分子長軸方向の分子配列が変化することにより、2次元層中の分子積層方向が分子平面と垂直になるように並ぶことがわかった (図2-14)。

2-4 本章の結論

本章で検討の対象としたアルコキシ置換ビスアゾメチン色素の一連の誘導体において、末端のジメチル基とジエチル基の効果によらず、分子が階段状に積層した1次元の分子配列が結晶中で形成された。末端のジメチル基及びジエチル基の僅かな違いが、結晶構造中の分子長軸方向の分子配列に影響し、会合体様の2次元の分子配列の様式を変化させていることがわかった。

アルコキシ置換ビスアゾメチン色素における末端のジメチル基とジエチル基の効果に関する知見は、結晶状態での会合体形成を目指した構造の設計に寄与する可能性がある。一連の誘導体の結晶構造で確認された2次元の分子配列は、J会合体の構造モデルの特徴を満たしている。2次元配列中で、僅かな構造の違いを生じる末端のジメチル基とジエチル基の効果は、結晶構造中での会合体形成に影響を及ぼす可能性がある。この点については、さらに結晶の分光特性と、2次元配列による光学特性への影響の相関を調べることで、より深い検討が可能である。

末端にジメチル基及びジエチル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン色素で形成された2次元の配列は、 π 共役平面の重なりによる構造部位と、アルキル鎖同士の重なりによる構造部位に部分的に分けられる。このような構造は、近年、フレキシブルディスプレイの分野で注目を集めている[81]。有機半導体の電荷移動特性の要因となる基板上の分子配列を設計する上で、 π 共役平面の末端に導入されるメチル基やエチル基が、2次元に積層する分子の配列を特徴付ける可能性を本章の結果は示唆している。

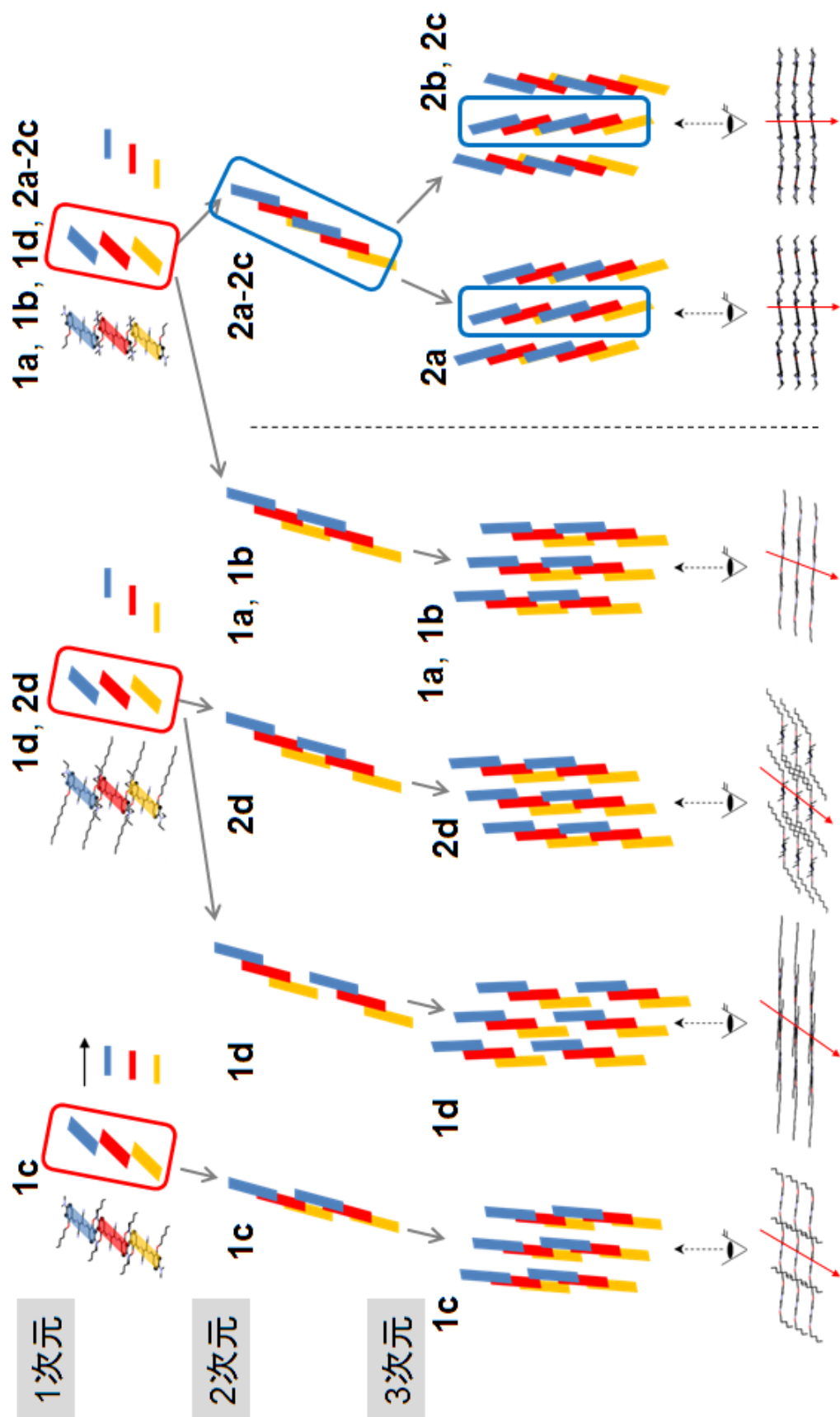


図2-14 1a～1d及び2a～2dの結晶構造中の分子配列の分類と末端のジメチル基とジエチル基の効果

第3章 アルコキシ無置換ビスアゾメチン色素の 結晶構造における末端のジアルキル基の効果

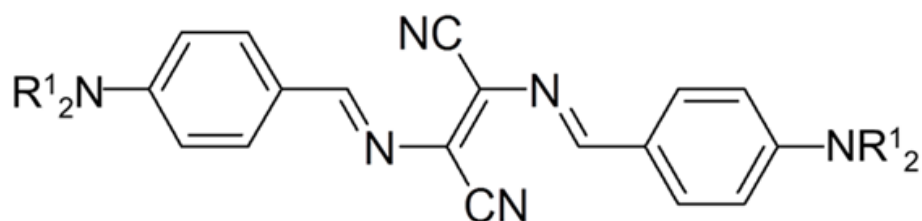
本章では、アルコキシ無置換のビスアゾメチン誘導体の結晶構造中で形成される分子配列に対して、末端のアミノ部位に導入したジアルキル基が与える効果を検討した。

3-1 本章における背景と課題

3-1-1 真空蒸着膜で会合体を形成するアルコキシ無置換ビスアゾメチン色素

末端にジメチル基及びジエチル基を有するアルコキシ無置換のビスアゾメチン色は、真空蒸着膜で溶液状態より長波長側にJ会合体様の光吸収を示す[29]。一方で、末端にジプロピル基、ジブチル基及びジヘキシル基をそれぞれ有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン色素においては、真空蒸着膜で溶液状態よりも短波長側にH会合体様の光吸収が確認されている（図3-1）[29]。

隣り合った分子の遷移双極子モーメントが小さいスリップ角で配向するようなHead-to-tail構造が、J会合体の構造モデルとして提案されている一方、H会合体は、隣り合った分子の遷移モーメントが平行に配向するように並んだFace-to-face構造の会合体であると考えられている（図1-6）[19][20]。アルコキシ無置換のビスアゾメチン色素の蒸着膜における会合体様の吸光物性の違いは、固体中の分子配列の違いに起因する可能性がある。そのため、これらのビスアゾメチン色素の結晶構造の違いと、末端のジアルキル基部位が分子配列の形成に与える効果について強い興味を持たれている。



$R^1 = 1: CH_3, 2: C_2H_5, 3: C_3H_7, 4: C_4H_9, 5: C_6H_{13}$

図3-1 蒸着膜で会合体を形成するアルコキシ無置換ビスアゾメチン色素の化学構造

3-1-2 末端のアミノ部位にジメチル基及びジエチル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造

現在までに、末端にジメチル基及びジエチル基を有する**1**と**2**の単結晶構造が報告されている[82]。**1**の結晶構造は、triclinicの*P*-1に属し、 $Z' = 0.5$ で、対称心を有する平面性の高い分子構造を含んでいた（図3-2）。末端のジメチル基部位は、分子平面と平行に並んでいた。平面分子が、結晶中で1次元（*a*軸方向）及び2次元に積層した分子配列を形成していた（図3-2）[82]。

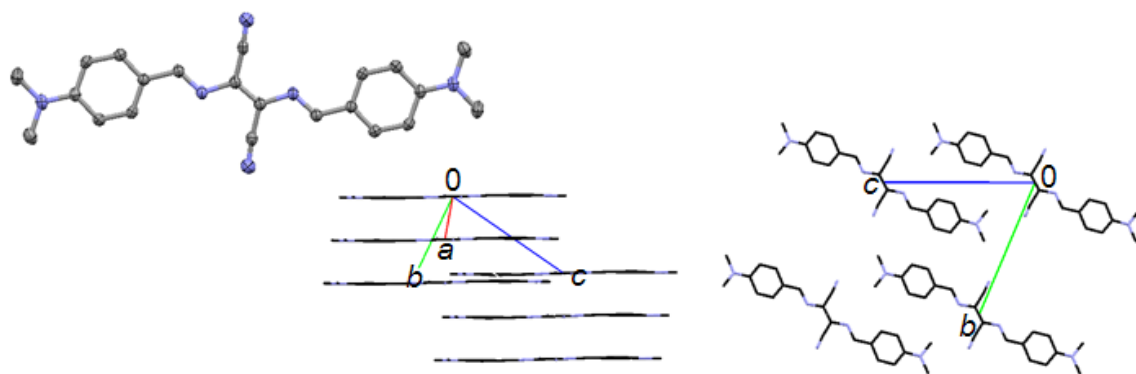


図3-2 **1**の結晶中の分子構造と分子配列

2においては、室温でのX線回折測定の結果から、triclinicの*P*-1に属する $Z' = 1.5$ の結晶構造が確認された（図3-3）。対称心を含む平面性の高い分子Aと、対称心を含まない非対称の分子Bが、2つの互いに対称独立な分子として格子中に含まれていた（図3-3）。分子Aにおいては、末端のジエチル基が分子平面に対して同じ方向に立ち上がっていた。分子Bにおいては、分子平面に対して、末端の片方のエチル基がもう片方と別の方向に立ち上がっていた（図3-3）。分子AとBの末端のジエチル基部位には、大きな異方性温度因子と、炭素原子間の一重結合で、通常、見られる結合距離及び結合角とは僅かに異なる形状が観測された。この部位の構造を収束させるため、低温状態（93 K）でのX線回折測定が行われた。低温状態では、triclinicの*P*-1に属する $Z' = 3$ の結晶構造が観測された（図3-3）。結晶格子の体積は室温での体積の2倍であった。3つの対称的に独立した分子の内、1つの分子のエチル基部位はdisorderした構造[82][83]であった（図28）。disorderした構造部位を除き、3つの対称的に独立した分子のジエチル基の分子配座は、室温で観測された分子A及びBのものと類似していた。また、 π 共役平面の形状と、その配列についても、室温と低温の間で違いは見られなかった[82]。

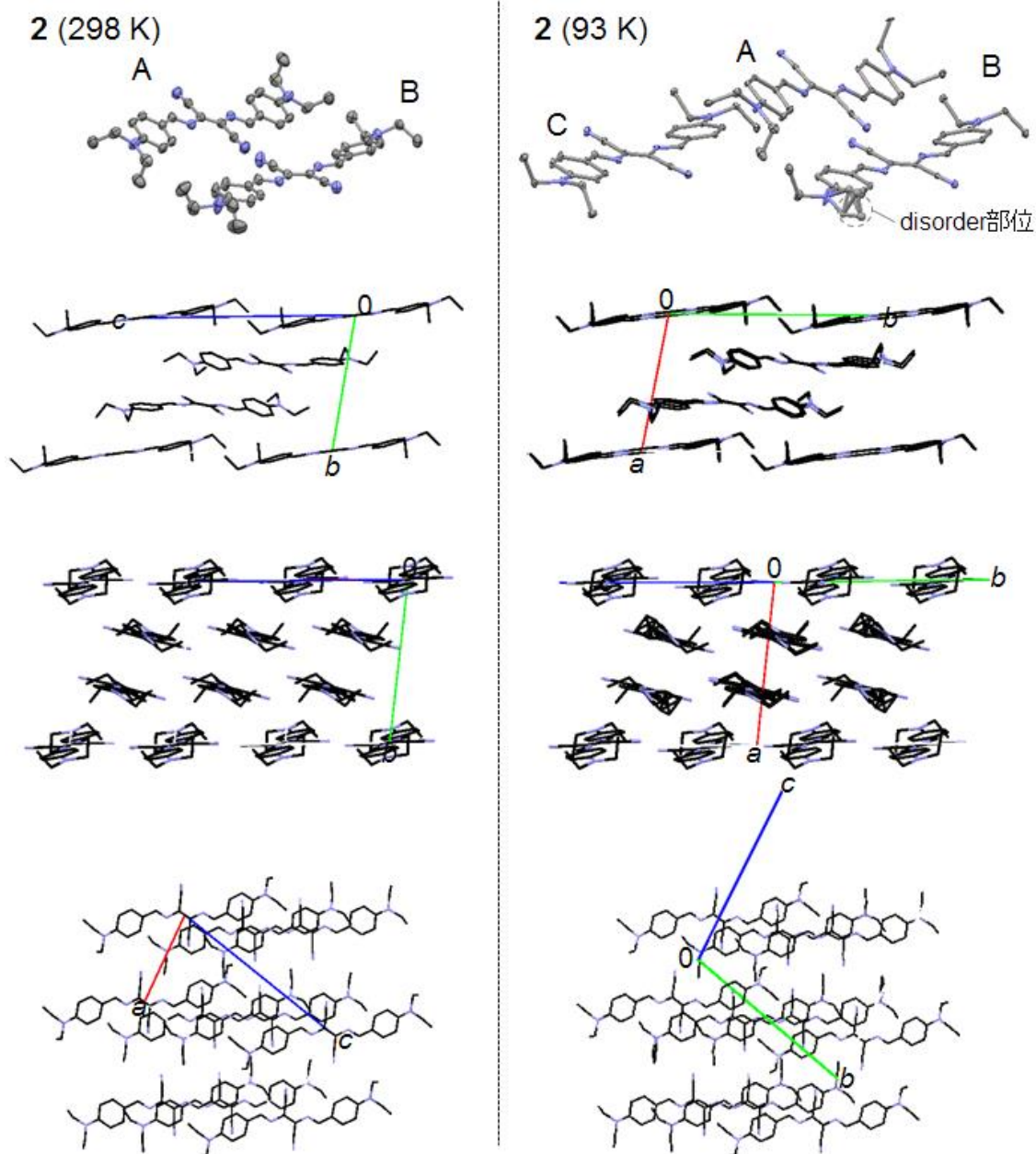


図3-3 2の室温（298 K）及び低温状態（93 K）での結晶中の分子構造と分子配列

3-1-3 本章における課題

本章では、新たにジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基をそれぞれ有する**3**, **4**, **5**の結晶構造を報告し、以前に報告されている**1**及び**2**の結晶構造[82]との違いに着目した。**1**～**5**の一連の誘導体の単結晶構造中の分子構造と分子配列を幾何学的に比較し、末端のジアルキル基部位が誘導体の固体構造の変化に及ぼす影響を調べた。第2章と同じ

く、格子エネルギー計算を実施し、結晶中でエネルギー寄与の大きい低次元の配列形成に対する末端のアルキル基の効果を探った。

真空蒸着膜で異なる会合体の形成が確認されている**1**～**5**では、末端のアルキル基の効果により、固体中で形成される低次元の分子配列に変化が生じている可能性が示唆されている。本章における検討により、**1**～**5**のビスアゾメチン色素の低次元配列の形成に対して、末端アルキル基の長さが与える影響を体系的に示すことができる可能性がある(図3-4)。

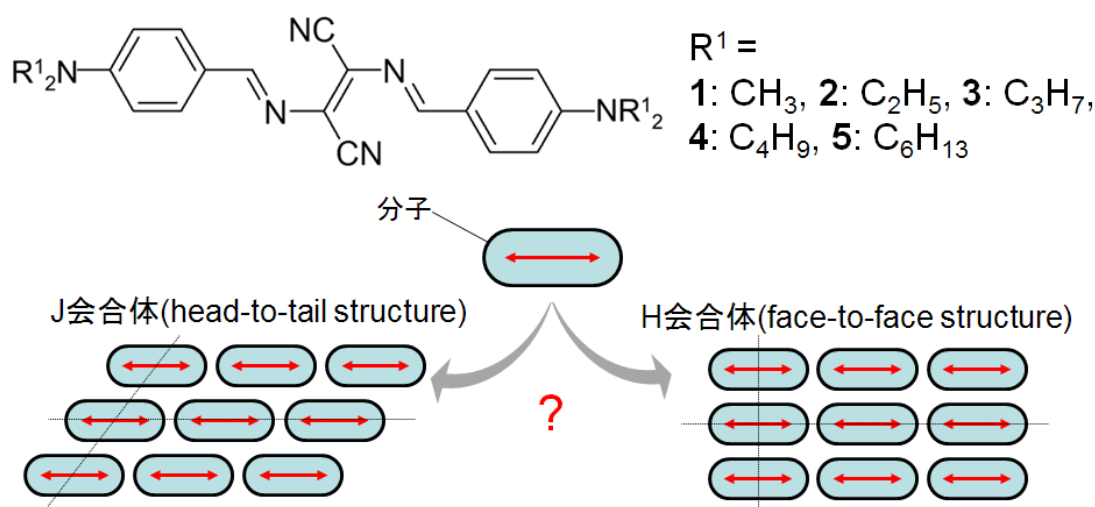


図3-4 末端に異なるジアルキル基を有する一連のアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の化学構造と低次元分子配列の評価

3-2 実験方法

3-2-1 末端のアミノ部位にジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の単結晶育成

3, **4**及び**5**の単結晶育成には、溶液拡散法(図3-5)を用いた。**3**及び**4**の良溶媒にはトルエンを、**5**の良溶媒にはテトラヒドロフランをそれぞれ用いた。貧溶媒には**3**, **4**及び**5**のそれぞれにノルマルヘキサンを用いた。溶媒を注入したサンプルチューブは、 $25^{\circ}C$ の恒温槽に静置した。溶媒の拡散に伴い、**3**及び**5**で堇色のブロック状結晶、**4**で青みがかった堇色の針状結晶をそれぞれ得た。

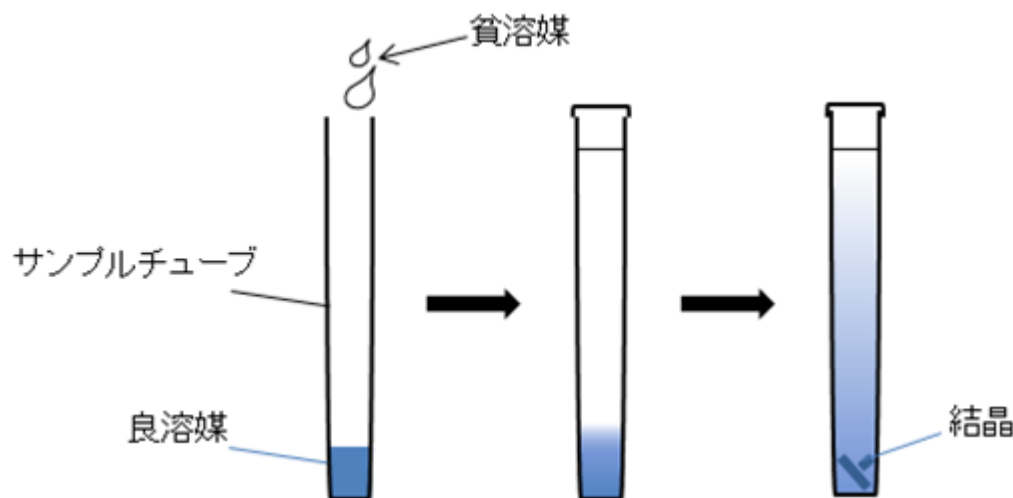


図3-5 溶液拡散法による結晶育成

3-2-2 末端のアミノ部位にジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の単結晶X線回折及び構造解析

3, 4及び5のX線回折像はRigaku R-Axis RAPID F イメージングプレート検出器回折計（線源CuK α ; $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, 出力: 40 kV, 30mA）を用い、室温下で測定を行った。得られた回折像を基に、CrystalStructure 4.0[68]を用いて構造解析を行った。3に対してはSHELX97[70]、4及び5に対してはSIR2004[69]を用いて初期構造を推定し、構造因子 F^2 に対する最小二乗法（SHELXL[70]）で構造の精密化を行った。炭素、窒素、酸素原子に対しては、異方性温度因子を適用した。水素には等方性温度因子を適用し、水素ライディングモデルで精密化を行った。

5については、対称心を有する分子のジヘキシル基部位の片方のヘキシル鎖の末端に位置する炭素原子において、大きな異方性温度因子が確認された。末端の3つの炭素原子間の結合距離を $1.54(2) \text{ \AA}$ 、結合角を 109.5° （末端の結合角を形成する3つの炭素原子の内、端の2つの炭素原子間距離の標準偏差 0.04 \AA ）に抑制（restraint）し[83][84]、構造の精密化を行うことで収束した5の結晶構造を得た。

3-2-3 末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造の比較

得られた3, 4及び5の結晶構造を、以前に報告されている1及び2の結晶構造[82]と幾何学的に比較した。

比較の際に、**2**では室温状態で観測された結晶構造[82]を対象とした。低温での回折測定によって得られた**2**の結晶構造では、末端のエチル基にdisorderした構造がみられる[86]。このdisorder部位を除いて、**2**の低温での結晶中の分子配座及び分子配列は、室温で得られたものと同一である（図3-3）[82]。そのため、非対称単位が少なく、エチル基のdisorder処理を含まない室温での結晶構造を、**2**の結晶構造として比較の対象とした。

1～**5**の結晶構造の可視化及び幾何学的な比較にはMercury 3.5を用いた[73][74]。まず結晶中の分子構造の評価を行った。 π 共役平面を形成する24原子を基に最小二乗平均面Iを算出し、面Iから24原子の座標に対する距離の偏差を調べることで、分子の平面性を評価した（図3-6）。次に、末端のジアルキル基部位の分子配座と分子平面からの立ち上がりを調べるために、アミノ部位の窒素を中心とした近傍の4原子を基に最小二乗平均面IIを算出した（図3-6）。IとIIの成す角 θ を測定し、末端のアミノ部位の π 共役平面からのねじれを評価した（図3-6）。また、面IとIIに対する、ジアルキル基部位の末端の炭素分子の立ち上がり角（ φ_{1I} , φ_{2I} , φ_{1II} , φ_{2II} ）と距離（ d_{1I} , d_{2I} , d_{1II} , d_{2II} ）をそれぞれ測定することで、ジアルキル基の分子平面からの立ち上がりを評価した（図3-6）。

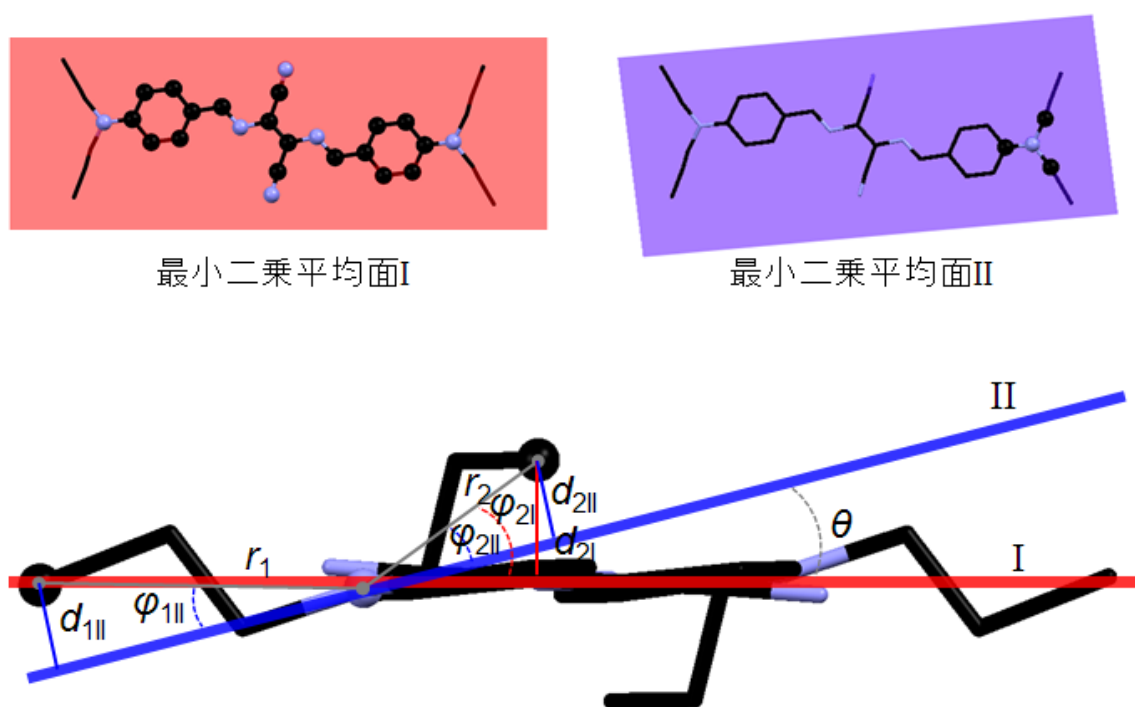


図3-6 **1**～**5**の分子構造の評価の基準となる幾何学パラメータ

1～5の結晶中の分子配列の比較は、面Iと、遷移双極子モーメントの配向を基に設定した分子構造上の幾何学パラメータを基準に行った（図3-7）。ビスアゾメチン誘導体の遷移双極子モーメントは、炭素原子C8とC8ⁱを結ぶ分子長軸方向の直線上に配向する[64]。近接した分子におけるC8とC8ⁱを結ぶ直線同士の距離や角度を測定することで、誘導体の結晶構造中の分子配列を評価した。積層する分子対については、分子間のスリップ角の他に、平面分子間の距離を、面Iを基準に測定した。分子長軸方向及び短軸方向に配向する分子対についても、C8とC8ⁱを結ぶ直線を基準として距離や角度を測定した（図3-7）。

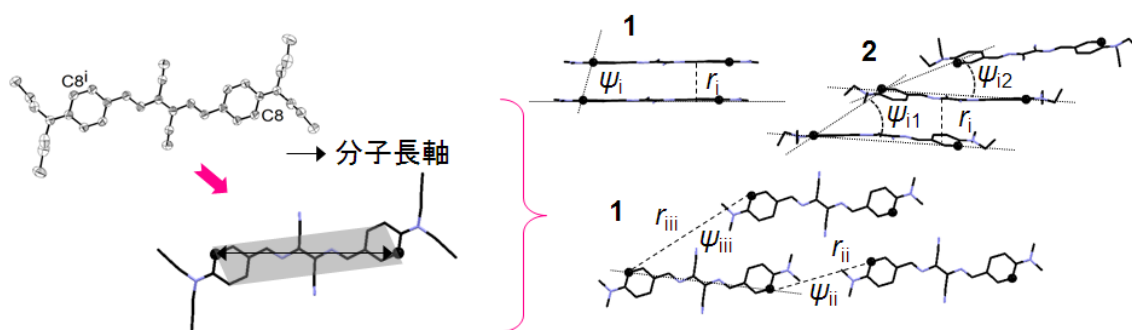


図3-7 1～5の結晶中の分子配列を比較する際の幾何学パラメータ

3-2-4 格子エネルギー計算

1～5の格子エネルギー計算には、The Coulomb - London - Pauli (CLP) modelのプログラムを利用した[85]。計算は、誘導体の結晶構造を基に実施した。結晶構造中の水素の位置は、中性子線回折の結果から報告されている[84]、炭素原子に対する標準的な水素の位置を基に最適化した。CLP modelでは、OPiX[75]のZipOpecモジュール[76]と同様に、atom-atomポテンシャル（UNI力場[76]）を用いて分子間の相互作用エネルギー E_{ij} を算出する（式(1)）。

$$E_{ij} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = A \exp(-BR_{ij}) - CR_{ij}^{-6} + q_i q_j / R_{ij} \quad (1)$$

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \sum_j E_{ij} \quad (2)$$

$$E_{\text{latt}} = -\Delta H_{\text{sub}} = 1/2 E_{\text{tot}} \quad (3)$$

iは基準分子に含まれる全ての原子、jは基準分子に対して近傍にある全分子に含まれる全原子である。 R_{ij} はi原子とj原子間の距離で、 q_i 及び q_j はそれぞれ、i原子及びj原子の点電荷を示す。 A 、 B 及び C は、i原子及びj原子の元素種の組み合わせによって決まる経験

的パラメータである[78]。ここで、CLP modelにおいては、原子の点電荷に該当する q_i 及び q_j の値を、拡張ヒュッケル法[86]を用いた電子密度計算の結果を基に算出した[85]。基準分子に対して近傍分子との相互作用を総和して得た合計の安定化エネルギー E_{tot} を、結晶格子に含まれる一分子辺りに算出した。 E_{tot} に対する相互作用エネルギー E_{ij} の寄与率の大きい分子対を順位付けすることで、結晶構造中でエネルギー的に重要な低次元の分子配列を調べた(図3-8)。計算によって得られた低次元配列の特徴を誘導体間で比較し、末端のジアルキル基が特徴的な低次元配列に及ぼす影響について検討した。

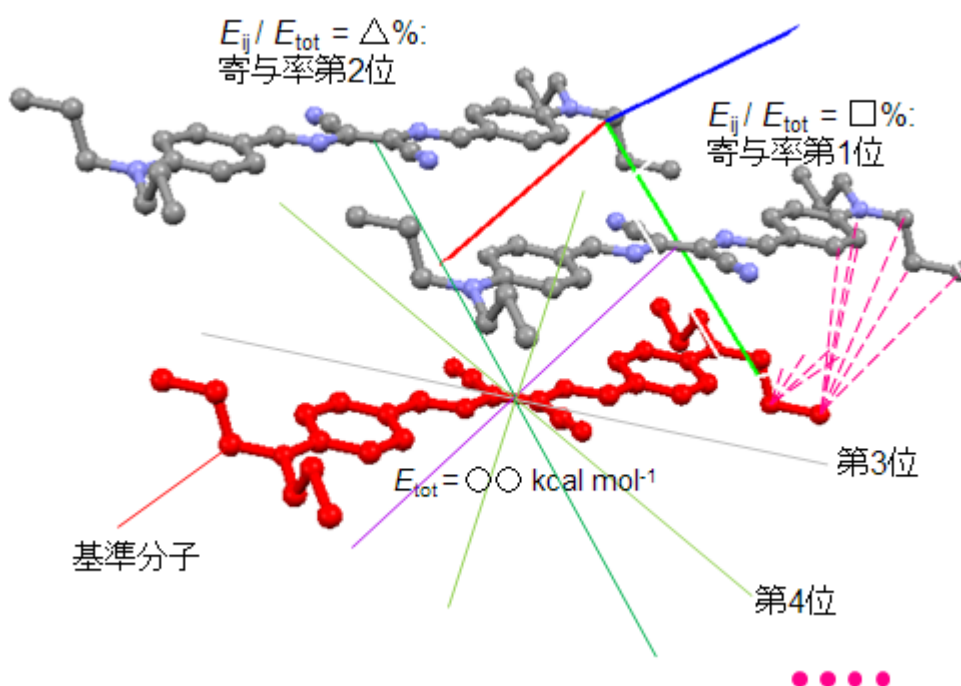


図3-8 格子エネルギー計算による相互作用寄与の大きい分子対の順位付け

3-3 結果と考察

3-3-1 末端にジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造

3, 4及び5の単結晶育成及びX線構造解析によって得られた結晶学データを表3-1に示す。3～5の全ての誘導体で、triclinic, $P-1$, $Z' = 0.5$ の単結晶構造が確認された。格子定数の値については、3～5の間で特徴的な類似性は見られなかった。これらの格子定数の値は、以前に報告されている1及び2のもの[82]と比較しても類似していなかった。

表3-1 3～5の結晶学データ

Crystal data	3	4	5
Chemical formula	C ₃₀ H ₃₈ N ₆	C ₃₄ H ₄₆ N ₆	C ₄₂ H ₆₂ N ₆
Formular weight/g mol ⁻¹	482.67	538.78	650.99
Crystal size/ mm	0.180, 0.260, 0.340	0.060, 0.120, 0.300	0.100, 0.120, 0.260
Crystal form, color	Block, violet	Needle, blue-violet	Block, violet
Temperature/ K	296	296	296
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	7.4020(4)	4.9850(7)	5.0641(3)
<i>b</i> / Å	9.3914(5)	10.1736(14)	11.1249(6)
<i>c</i> / Å	11.7117(6)	16.703(3)	18.6573(10)
α / °	68.767(3)	85.982(6)	92.002(2)
β / °	88.304(3)	89.427(7)	92.818(2)
γ / °	71.346(3)	77.777(6)	96.127(2)
<i>V</i> / Å ³	715.56(7)	825.8(2)	1042.98(10)
<i>Z</i>	1	1	1
<i>D_x</i> / g cm ⁻³	1.120	1.083	1.036
μ / mm ⁻¹	0.526	0.500	0.466
<i>F</i> (000)	260.00	292.00	356.00
<i>T</i> _{min}	0.732	0.739	0.632
<i>T</i> _{max}	0.910	0.970	0.955
No. of reflection measured	6553	7375	8747
No. of unique reflections	2375	2752	3451
No. of parameters	164	181	218
θ_{\max} / °	66.50	67.00	66.50
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.0716, 0.2845	0.0789, 0.2542	0.0880, 0.3219
GOF	1.176	1.079	0.940
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	0.550, -0.250	0.170, -0.200	0.190, -0.150

存在確率30 %の熱振動楕円体を用いて描画した3～5の結晶中の分子構造を図3-9に示す。3～5の結晶中の分子構造は、対称心を有する π 共役平面の平面性の高い構造であった。3～5の全ての誘導体で、 π 共役平面に対して同じ側に大きく立ち上がったジアルキル基の構造が確認された（図3-9）。この特徴は、以前に報告されている2の分子Aに見られるジエチル基部位の分子配座の特徴と類似していた（図3-3）[82]。5については、末端のジヘキシル基部位に温度因子の異方性の大きな構造が確認された。

3～5の結晶中の分子配列を図3-10に示す。全ての結晶構造中で、分子が1次元方向（*a*軸方向）に階段状に積層した分子配列が確認された。この特徴は、以前に報告されている1の結晶構造と類似していた（図3-2）[82]。3～5でそれぞれ見られる1次元配列同士の関係は、*b*軸及び*c*軸の長さによって特徴付けられた（図3-10）。この関係については、triclinicの結晶系に属する3～5の結晶構造間で、特徴的な相関は見られなかった。

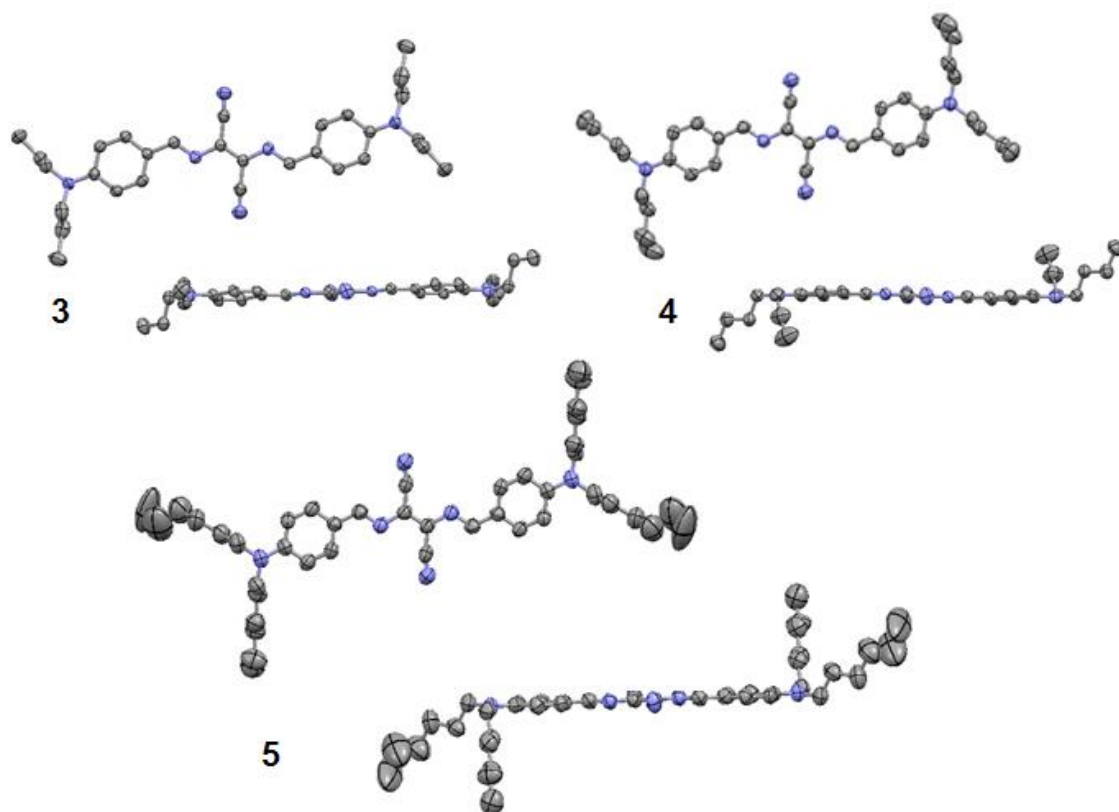


図3-9 3～5の結晶中の分子構造

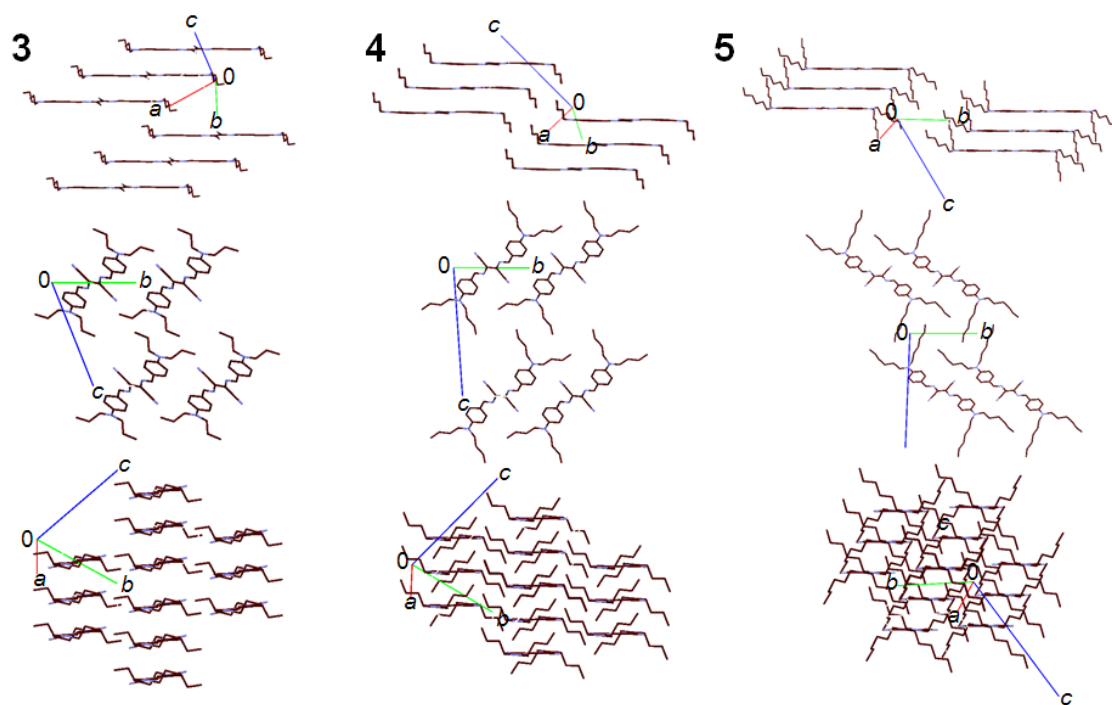


図3-10 3～5の結晶中の分子配列

3-3-2 末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造の比較

設定したパラメータ（図3-6及び3-7）を基に、**1**～**5**の一連のアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造を幾何学的に比較した。

3-3-2-1 末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶中の分子構造の比較

面I（図3-6）から、 π 共役平面を形成する24原子の偏差は、**1**及び**3**～**5**と、**2**の分子Aにおいて、0.000～0.201 Åと類似していた。これらの分子においては、平面性の高い π 共役平面が確認された。**2**の分子Bにおいては、24原子の面Iからの偏差は0.007～0.430 Åで、他の誘導体の分子の場合と比べて僅かに大きな値であった。対称心を有する**1**及び**3**～**5**の分子と、**2**の分子Aでは、両端のフェニル環同士の2面角は0°であった。一方、**2**の分子Bにおける、両端のフェニル環同士の2面角は22°であった。以上のことから、**2**の分子Bにおいてのみ、 π 共役平面が僅かに捻じれた構造が見られることがわかった。

末端のアミノ部位の窒素と、近傍の3つの炭素がそれぞれ成す角の合計は、**1**～**5**で358.7～360.0°であった。このことは、**1**～**5**の末端の窒素原子が、 sp^2 様の混成軌道を形成していることを示す。末端のジアルキル基の形状に関する幾何学パラメータ（図3-6）を用いた測定の結果を表3-2に示す。

表3-2 ジアルキル基部位に関する幾何学測定の結果

	1	2	3		4	5	
		分子A	分子B				
$\theta / ^\circ$	1.9	10.8	15.3	28.7	14.2	2.8	7.8
$r_1 / \text{\AA}$	1.437	2.321	2.247	2.472	3.808	4.919	6.961
$r_2 / \text{\AA}$	1.458	2.505	2.392	2.474	3.813	5.402	7.411
			*	*			
$d_{1\parallel} / \text{\AA}$	0.087	1.340	0.567	0.248	0.007	2.545	3.509
$d_{2\parallel} / \text{\AA}$	0.099	0.770	1.185	0.473	1.417	2.884	4.729
$\varphi_{1\parallel} / ^\circ$	3.5	35.3	14.6	5.8	0.1	31.2	30.3
$\varphi_{2\parallel} / ^\circ$	3.9	17.9	29.7	11.0	21.8	32.3	39.7
			*	*			
$d_{1\parallel\parallel} / \text{\AA}$	0.002	1.323	1.330	1.377	1.006	2.643	4.000
$d_{2\parallel\parallel} / \text{\AA}$	0.002	1.326	1.286	1.366	1.070	2.441	4.115
$\varphi_{1\parallel\parallel} / ^\circ$	0.1	31.9	33.8	33.8	15.3	29.3	32.7
$\varphi_{2\parallel\parallel} / ^\circ$	0.1	34.8	34.9	33.5	16.3	29.8	36.2

***2**の分子Bにおいては、エチル基がもう片方のエチル基と分子平面に対して逆側に伸びる

面Iと面IIの成す角 θ (図3-6) は、アミノ部位の π 共役平面に対する捻じれを表す。**1**と**4**及び**5**では、 θ は1.9~7.8 °であったのに対し、**2**及び**3**では、 θ は10.8~28.7 °と、**1**と**4**及び**5**の場合と比べて大きくなっていることがわかった。この結果から、**2**及び**3**においては、末端のアミノ部位が、 π 共役平面から少し捻じれた様な構造を形成していることがわかった。

面IIとアルキル基が為す角 φ_{III} , φ_{2II} (図3-6) は、**2**, **4**, **5**では、29.3~36.2 °の類似していたのに対し、**3**では**2**, **4**, **5**の場合よりも小さい値 (15.3及び16.3 °) であった。このことは、アルキル基に含まれる炭素数の偶奇性と関連している。**2**, **4**, **5**のエチル基、ブチル基、ヘキシル基においては、鎖上の炭素の数は偶数である。この場合、アルキル基の末端の炭素は、一重結合を介して誘導体の分子平面に対して垂直の方向に配向する。一方で、**1**及び**3**のメチル基及びプロピル基においては、末端の炭素原子は一重結合を介して分子平面と平行に配向する。この効果により、**3**では、**2**, **4**, φ_{III} , φ_{2I} の値が観測されたと考えられる。**3**における、**2**よりも小さい d_{III} , d_{2II} の値 (表3-2) も、このアルキル基上の炭素数の偶奇性と関連付けられる。

面IIに対するアルキル基部位の立ち上がりを表す φ_{II} , φ_{2I} , d_{II} , d_{2I} の値 (図3-6) は、**1**と**4**及び**5**では、それぞれの φ_{III} , φ_{2II} , d_{III} , d_{2II} の値 (図3-6) と類似していた。一方で、**2**と**3**では、それぞれの φ_{III} , φ_{2II} , d_{III} , d_{2II} に対して異なる φ_{II} , φ_{2I} , d_{II} , d_{2I} の値が観測された。これには、**2**と**3**における大きい θ の値が起因している。 π 共役平面の基準となる面Iに対する末端の炭素原子の距離 d_{II} , d_{2I} は、**2**及び**3**では、それぞれ最大で1.340及び1.417 Åと類似していた。一方、**4**及び**5**では、それぞれ最大で2.884及び4.729 Åと大きな値が観測された。このことから、**4**及び**5**のジブチル基及びジヘキシル基は、**2**及び**3**のジエチル基及びジプロピル基と比べて、分子平面に対する立ち上がりの大きい構造を形成していることがわかった。

3-3-2-2 末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶中の分子配列の比較

1~**5**の結晶中の分子配列について、設定した幾何学パラメータ (図3-7) を用いて比較を行った。まず、**1**~**5**の結晶中で特徴的に見られる1次元の積層分子間の配列について、比較を行った。**1**及び**3**~**5**では、各結晶格子の a 軸方向に、対称心を有する分子が1次元に積層した分子配列が見られる。**2**においては、結晶格子の (1-12) 面上に、**1**及び**3**~**5**のものと類似した1次元の積層分子配列が確認された[82]。**2**の1次元の積層分子配列は、2種類の分子AとBによって形成されている。**1**~**5**のこれらの1次元配列を図3-11

に示す。1次元配列中で、積層する分子の平面間の距離は、3.43～3.85 Åであり、誘導体間で大きな差異は見られなかった（図3-11）。一方、積層する平面分子間のスリップ角が、**1**～**5**の間でそれぞれ異なっていた。**1**では、平面分子間のスリップ角が79 °と他のものよりも大きくなっていた。末端にジエチル基及びジプロピル基をそれぞれ有する**2**及び**3**では、平面分子間のスリップ角が25, 38及び34 °と類似していた。一方、末端に長いジブチル基及びジヘキシル基を導入した**4**と**5**では、平面分子間のスリップ角が50 °及び61 °と、**2**及び**3**の場合と比べて比較的大きくなっていることがわかった（図3-11）。

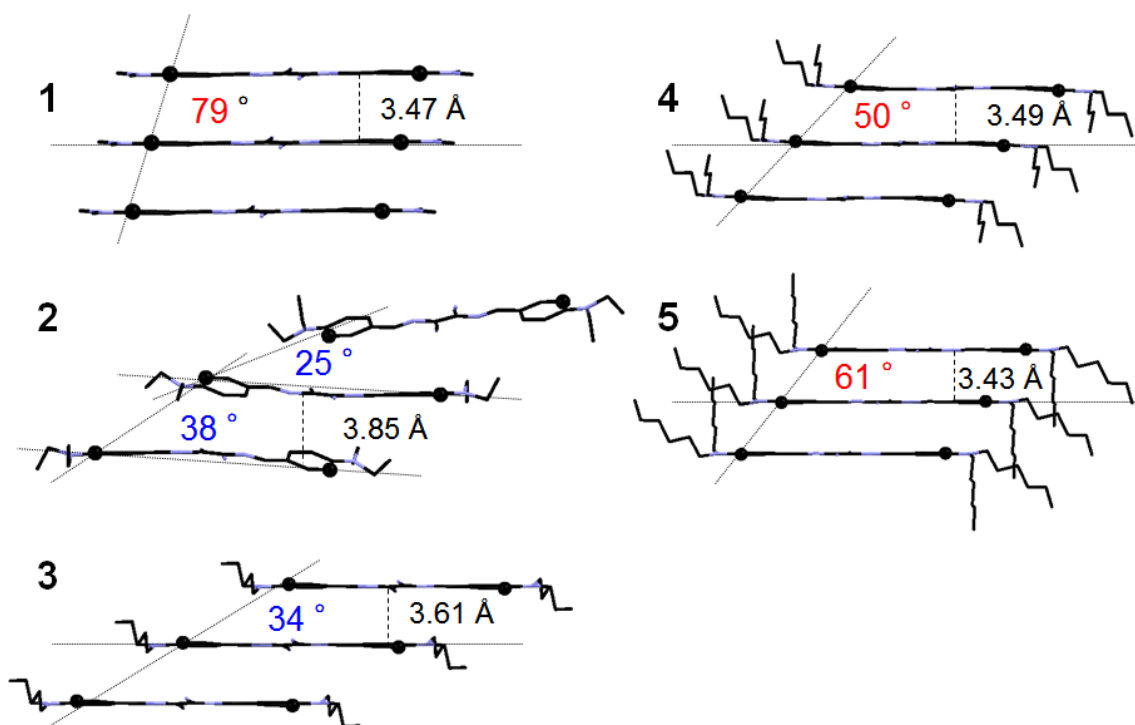


図3-11 **1**～**5**の結晶構造中の1次元積層分子間の配列

続いて、結晶中で分子長軸及び短軸方向に並ぶ分子対間の配列を**1**～**5**の間で比較した（図3-12）。分子対の対象には、基準分子に対して最近接のものを選定した。**2**では、互いに非対称な分子AとBが、互いに対称独立な分子長軸及び短軸方向の配列を形成した（図3-12）。分子短軸方向に並ぶ分子間の距離と角度については、**1**～**5**の間で特徴的な相関は見られなかった（図3-12）。また、分子長軸方向に並ぶ分子について、分子間の角度に関しては**1**～**5**の間で特徴的な相関は見られなかった。一方で、長軸方向の分子間距離は、末端基が長くなるにつれて増大していくことが確認された（図3-12）。特に、長いジブチル基及びジヘキシル基を有する**4**及び**5**では、長軸方向の分子間距離が26.02 Å及び36.85 Åと、**1**～**3**の場合（22.48～22.82 Å）と比べて大きくなっていた。

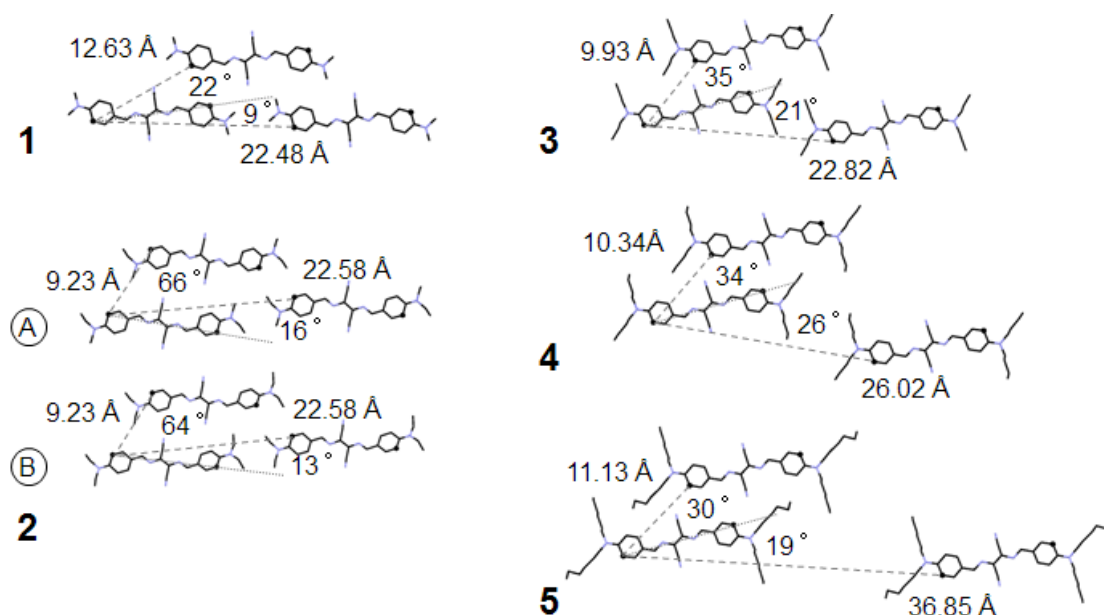


図3-12 1～5の結晶構造中の分子長軸方向及び短軸方向の分子配列

3-3-2-3 末端にジメチル基、ジエチル基、ジプロピル基、ジブチル基、ジヘキシル基を有するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶中の分子構造と積層軸及び長軸方向の分子配列の相関

1～5の間で特徴的な違いが見られた、1次元に並ぶ積層分子間のスリップ角と、分子長軸方向の分子間距離について、ジアルキル基の効果に着目した。基準分子に対して、1次元の積層分子及び長軸方向の分子から成る配列を、分子のファンデルワールス半径に該当するSpace-fillモードで可視化したもの[73][74]を図3-13に示す。

ファンデルワールス半径を考慮した場合、1では、末端のジメチル基は、分子平面と同じ高さに配向しており（図3-13）、積層分子間の配列に立体的な障害を生じない。この効果により、1の積層分子間のスリップ角が大きくなったと考えられる。2及び3では、ジエチル基とジプロピル基が分子平面から僅かに立ち上がっている（図3-13）。2及び3の基準分子のジアルキル基は、分子積層方向と長軸方向にそれぞれ並ぶ2つの近接分子のジアルキル基と、互いに入り組むような位置に配向している（図3-13）。この効果により、2及び3では、1、4、5と比べてスリップ角の小さい積層分子間の1配列が形成されたと考えられる。一方、4及び5では、長いジブチル基とジヘキシル基が分子平面から大きく立ち上がっている（図3-13）。分子間で2及び3の場合と同じような空間に4及び5のジアルキル基が配向する場合、積層する分子間に立体障害が生じる。そのため、4と5

では**2**及び**3**と比較して、積層分子間のスリップ角が大きくなるような配列が形成されたと考えられる（図3-13）。

分子長軸方向の分子間距離についても、末端のアルキル基による影響が考えられる。ファンデルワールス半径を考慮した場合に、**1**～**3**では、ジアルキル基部位が分子長軸方向に大きく張り出していない（図3-13）。一方で、**4**と**5**におけるジブチル基とジヘキシル基は、長軸方向の分子間の空間に向かって大きく伸びている（図3-13）。この効果により、**4**と**5**では、分子長軸方向の分子間距離が大きく拡張されたと考えられる。

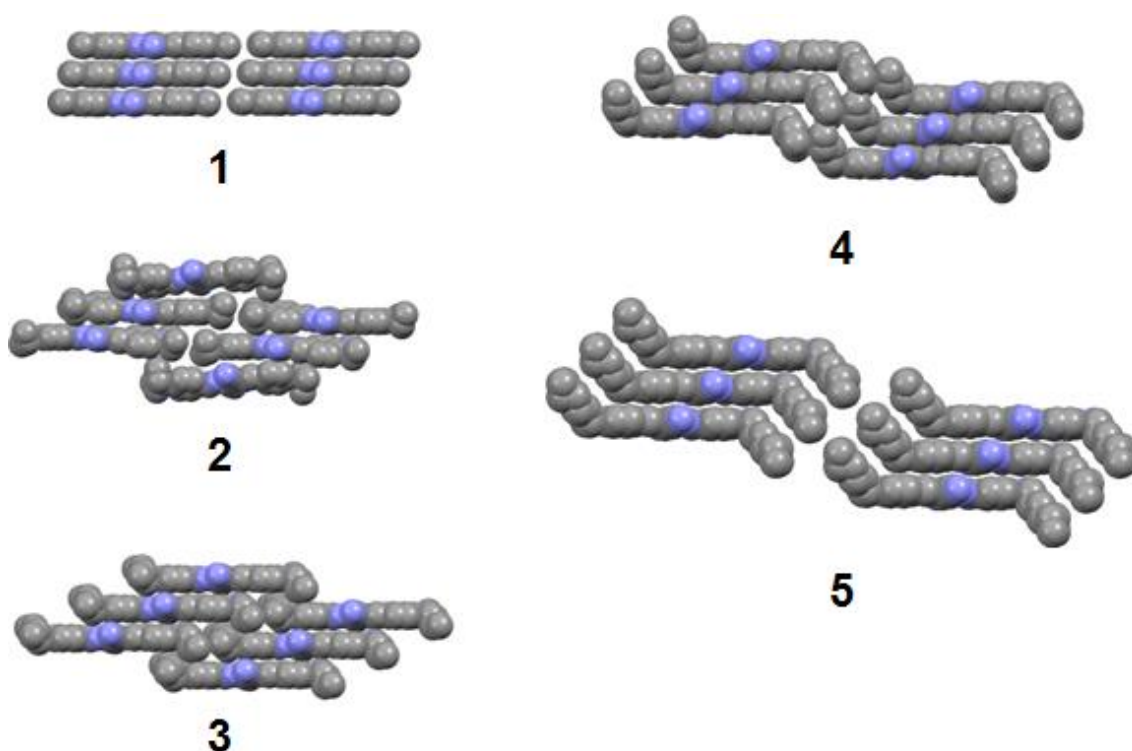


図3-13 Space-fillモードで描画した**1**～**5**の積層方向及び長軸方向の分子配列

3-3-3 格子エネルギー計算

CLP model[85]を用いて行った格子エネルギー計算の結果を表3-3に示す。ここで、 $Z' = 1.5$ で、非対称な二つの分子を結晶格子中に含む**2**については、1つの分子Aと2つの分子Bを基準分子として全体の安定化エネルギーが合計され、その後、他の誘導体と同じく一分子辺りに E_{tot} が、一分子あたりに算出されている[85]。相互作用寄与を比較する際に、**2**では、1つの分子Bを基準として、近傍分子との相互作用を順位付けした。

表5 1～5の格子エネルギー計算の結果

分子対間の相互作用によるエネルギー寄与													
第1位				第1位及び第2位			第3位			第3位及び第4位			
$E_{tot}/$ kcal mol ⁻¹	$E_{ij}/$ kcal mol ⁻¹	寄与率/ %	ADC*	$E_{ij}/$ kcal mol ⁻¹	寄与率/ %	ADC*	$E_{ij}/$ kcal mol ⁻¹	寄与率/ %	ADC*	$E_{ij}/$ kcal mol ⁻¹	寄与率/ %	ADC*	
1	-98.3	-19.1	19.4	45501	-19.1	19.4	65501	-8.2	8.3	45601	-8.2	8.3	65401
2	-106.4	-18.5	17.4	55503	-14.4	13.5	55502	-9.4	8.8	45602	-9.2	8.6	65502
3	-113.9	-21.7	19.1	45501	-21.7	19.1	65501	-7.7	6.8	34601	-7.7	6.8	74601
4	-125.8	-26.2	20.8	45501	-26.2	20.8	65501	-8.8	7.0	54501	-8.8	7.0	56501
5	-147.1	-27.9	19.0	45501	-27.9	19.0	65501	-11.6	7.9	54501	-11.6	7.9	56501

*ADC = (TA, TB, TC, S), TA, TB, TC: 結晶格子のa軸, b軸, c軸方向の並進, S: 対称操作01; (a, b, c), 02; 2における分子B, 03; 2における分子Aに対する(-a -1, 1-b, 1-c), 基準分子のADC: 55501

計算の結果、格子の安定化に最も寄与する第1位の分子対は、**1**と**3～5**で、1次元の積層分子配列を形成する分子対であることがわかった（図3-14）。**2**では、基準分子に対して、格子の安定化に寄与する第1位及び第2位の分子対によって、1次元の積層分子配列が形成されていた（図3-14）。このことから、**1～5**の全ての結晶構造において、積層分子間のスリップ角の違いに関わらず、1次元の積層分子配列が、格子の安定化に最も強く寄与していることがわかった。

続いて、**1**, **4**及び**5**では、分子短軸方向の分子対間の相互作用が格子の安定化に寄与していた（図3-14）。一方で、**2**及び**3**では、分子積層方向及び長軸方向に並ぶ分子対間の相互作用が、格子の安定化に強く寄与していた（図3-14）。**2**及び**3**では、分子平面に対するジアルキル基部位の類似した立ち上がりの特徴により、1次元配列中で積層分子間の小さいスリップ角が確認されている。積層分子配列中で、分子平面から僅かに立ち上がったジエチル基とジプロピル基が、互いに入り組んだような空間の配置を形成することにより（図3-13）、分子積層方向及び長軸方向に並ぶ分子対間の距離が小さくなる。この影響から、**2**及び**3**では分子積層方向及び長軸方向の強い相互作用の形成が可能になったと考えられる。

以上のことから、末端のジアルキル基の長さと、それに起因する分子平面からの立ち上がり効果により、結晶中で形成される、エネルギー寄与の大きい2次元の分子配列の様式に変化が生じていることがわかった。

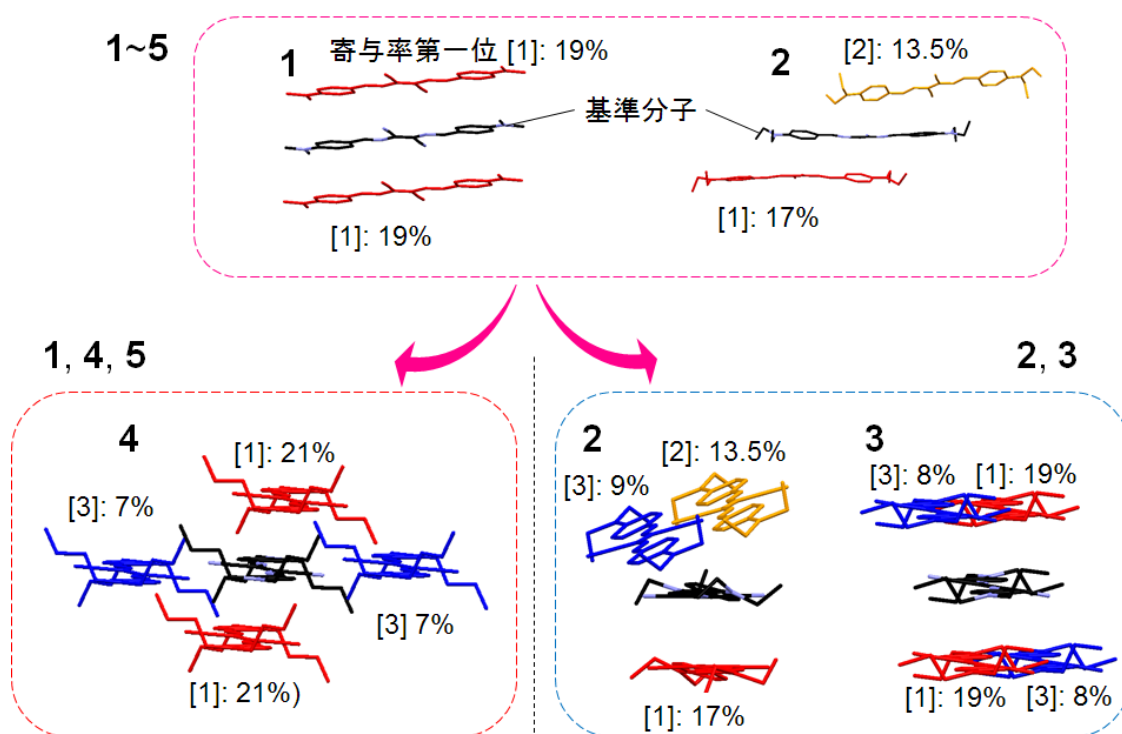


図3-14 1～5における格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい分子対

3-3-4 アルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造における分子配列の分類と末端のジアルキル基の効果

1～5の結晶構造の幾何学的な比較と格子エネルギー計算の結果から、1～5の結晶中の分子配列の特徴を分類し、末端のジアルキル基が分子配列に対して与える影響についてまとめる。

1～5の全ての結晶構造中で、 π 共役平面の重なりを伴って分子が1次元に積層した分子配列が確認された (図3-15)。この1次元配列は、各結晶構造中で格子の安定化に最も寄与する分子配列であった。1次元配列中の分子平面間のスリップ角は、末端のジアルキル基の影響によって特徴付けられた。分子平面に対して平行にジメチル基が位置する**1**と、長いジブチル基及びジヘキシル基が分子平面から大きく立ち上がった**4**及び**5**では、**2**及び**3**と比べて分子平面間の大きなスリップ角が1次元配列中で確認された。末端のジエチル基部位とジプロピル基部位の分子平面に対する立ち上がりが類似している**2**及び**3**では、他のものと比べて小さい分子平面間のスリップ角が確認された図3-15。

末端のジアルキル基の長さに応じて、分子長軸方向の分子対間の距離が拡張された (図3-15)。1次元配列中で分子平面間の小さいスリップ角が観測された**2**及び**3**では、ジ

アルキル基の空間配置と、1次元配列中の小さいスリップ角の影響によって分子積層方向及び長軸方向の分子対間の距離が他のものと比べて近くなっており、分子長軸方向の相互作用の強い分子配列の形成が可能になっていた。

3-4 本章の結論

アルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体の結晶構造において、末端のアルキル基の長さに応じて、分子平面からの異なる立ち上がりが確認された。このジアルキル基の立ち上がりが、1次元の配列を形成する分子対間のスリップ角に影響し、結晶中でエネルギー的に重要な2次元の分子配列の形成に変化を生じていることがわかった。

誘導体の1次元配列中で見られる積層分子間の関係は、現在、提案されている色素会合体の構造に類似していた[19][20]。隣り合った色素の遷移双極子モーメント同士の配向の基準角を 54.7° とする構造モデル[19][20]に照合すると、ジエチル及びジプロピル誘導体で見られる積層分子の1次元配列はJ会合体、ジメチル、ジブチル、ジヘキシル誘導体のものはH会合体に類似している。先行研究で報告されている蒸着膜での光吸収は、ジメチル及びジエチル体でJ会合体、それ以外でH会合体様の性質を示している[29]。今回、結晶中で確認された1次元配列と、蒸着膜の光学特性の相関を検討するためには、1次元配列を基にした励起子相互作用の理論的な計算を行うと共に、蒸着膜の固体構造に関する調査を加えることが求められる。一方で、本章の調査においては、積層分子による1次元配列が、最も会合体様の構造に類似しており、この配列の特徴がアルキル基の長さの効果によって変化することが確認された。

第2章で検討の対象としたアルコキシ置換基ビスアゾメチン誘導体においては、末端のジメチル基とジエチル基は、結晶中で1次元に積層する分子間のスリップ角に影響を及ぼさなかった。一方で、本章の検討対象であるアルコキシ無置換の誘導体では、末端のジアルキル基が積層分子間のスリップ角に影響を与えていた。第2章と3章の結果を比較すると、ビスアゾメチン色素のアルコキシ基部位と末端のジアルキル基部位によるそれぞれの効果を分けて考えることは難しい。アルコキシ置換誘導体では、アルコキシ基と末端のジアルキル基のバランスによって分子配列が特徴付けられている可能性がある。本章では、ジエチル体とジプロピル体でJ会合体様のスリップ角を含む1次元及び2次元の配列が確認された。新たに、末端にジプロピル基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体を合成した場合に、J会合体様の2次元配列の形成を維持したまま、アルコキシ基の効果によって2次元層同士の距離を拡張するような構造の設計が期待される。

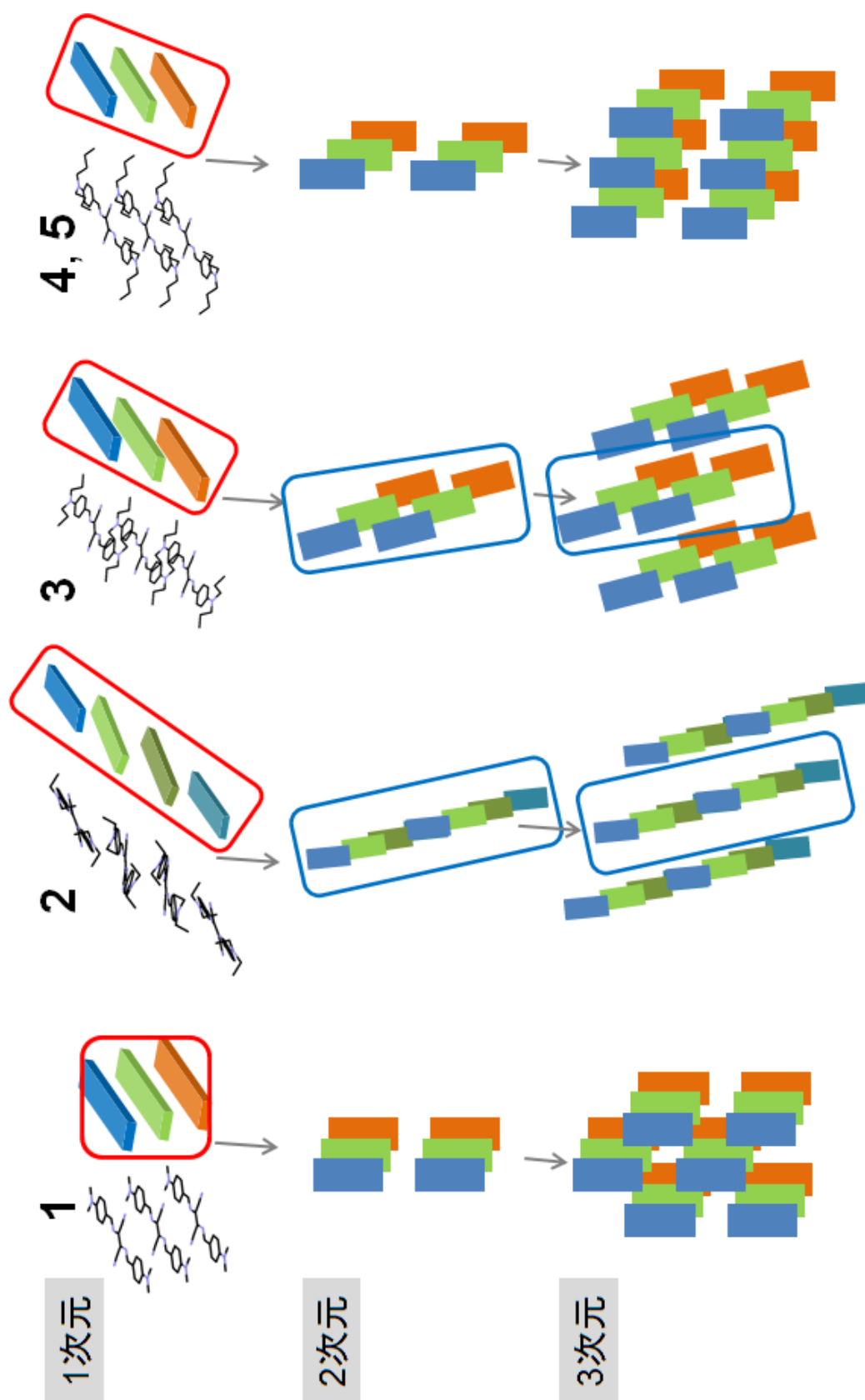


図3-15 1～5の結晶構造中の分子配列の分類と末端のアルキル基の効果

第4章 ジケトピロロピロール色素の結晶構造に おけるアミノ部位に導入したアルキル基及び アルケニル基の効果

本章では、アミノ部位にアルキル基及びアルケニル基を有するジケトピロロピロール誘導体の一連の結晶構造を比較し、鎖状の置換基部位が結晶中の低次元配列の形成に対して与える影響を検討した。

4-1 本章における課題と背景

4-1-1 有機顔料や光電子材料に利用されるジケトピロロピロール色素

ジケトピロロピロール (DPP) 発色団を有する有機色素は、赤色有機顔料として代表的な化合物である。フェニル部位を有するDPP色素 (図4-1) は、固体状態での鮮やかな赤色の光沢と、350度以上の融点及び難溶性を有する[87]。顔料としての優れた性質から、インクや塗料、プラスチックなどの着色に利用されてきた[2][87]。

DPP色素は光電子材料にも利用されている。代表的な用途として、フェニル部位のパラ位を塩素で置換したC. I. Pigment Red 245 (図4-1) は、液晶ディスプレイの赤色カラーフィルターに利用されている[3][93]。DPPのケトン部位をチオケトンとしたジチオジケトピロロピロール (図4-1) の3つの結晶多形の内の一つは、光伝導性を示し[9][10]、感光体材料や光ディスク材料に応用されている[11][12][13]。有機薄膜太陽電池や、有機太陽電池に利用されるp型半導体においては、ポリチオフェン主鎖構造内にDPP色素の骨格を導入することで (図4-1)、高い電荷移動度を記録する例も報告されている[87][88]。

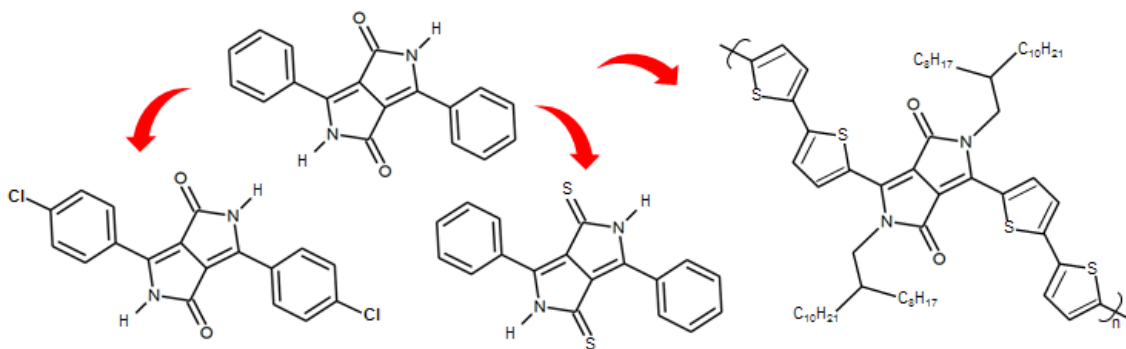


図4-1 ジケトピロロピロール色素の基本骨格と誘導体の合成展開

4-1-2 アミノ部位にアルキル基及びアルケニル基を導入したジケトピロロピロール誘導体

DPPのアミノ部位に様々な種類の置換基を導入した誘導体の合成展開も盛んに行われている。このような誘導体では、置換基の効果により、NH-Oの強い水素結合が阻害され、溶解性が向上する。アミノ部位に適当なアルキル基やベンジル基を導入した場合、溶液状態での強い蛍光が報告されている[87]。さらにフェニル部位のオルト位にメトキシ基を併せて加えた場合、固体状態でも強い蛍光性が発現される[87][89]。アミノ部位にオクチル基を導入し、フェニル部位のパラ位を臭素で置換した誘導体では、固体状態での強い蛍光が確認されている[90]。特徴的な点としてこの誘導体は、凝固点よりも100 °C以上低い温度で安定な過冷却液体を形成する[90][91]。20 °Cから160 °Cの間で繰り返される昇温及び降温のサイクルにおいて安定な過冷却状態を維持し、-50°Cまで冷却した後、昇温することで結晶を析出する[90][91]。アミノ部位にさらに異なる長さのアルキル基を導入した場合、過冷却液体の安定性は、アルキル基の長さの影響を受ける。アルキル鎖長が短い時には、過冷却状態から、芳香族部位の強い相互作用によって結晶化が起きる。アルキル鎖長が長くなると、アルキル基同士の疎水性相互作用が優勢となり、過冷却液体の安定性が低下する。このことは、一連の誘導体の液相及び固相での安定なエネルギー状態が、アミノ部位に導入されたアルキル鎖による疎水性相互作用と、芳香族部位による相互作用の絶妙なバランスによって特徴付けられることを示している[90][91]。

DPP色素のアミノ部位をアルキル基及びアルケニル基で置換した一連の誘導体**1**～**9** (図4-2) は、溶液状態で優れた蛍光特性を示す[92]。**1**～**9**の内、特定の誘導体において、固体状態での強い蛍光強度と、高い光量子収率が確認された[92]。DPP色素系においては、結晶構造の違いによって、その固体の色調が変化する例が報告されている[14][15][93]。**1**～**9**における、固体状態の光物性の違いは、置換基効果による結晶構造の変化の可能性を示唆している。先に挙げたように、DPPにおけるアミノ部位の鎖状の置換基は、疎水性相互作用と芳香族部位による相互作用の絶妙なバランスを生むことが示唆されている[90][91]。**1**～**9**に導入した鎖状の置換基部位がDPPの結晶構造の形成に及ぼす効果を体系的に調べることは、このような π 共役平面を含む特徴的な分子の化学構造と固体構造の相関を検討する上でも非常に重要である。そこで、**1**～**9**のアミノ部位のアルキル基及びアルケニル基が、DPP色素の結晶構造の変化に対して与える影響が調べられている。

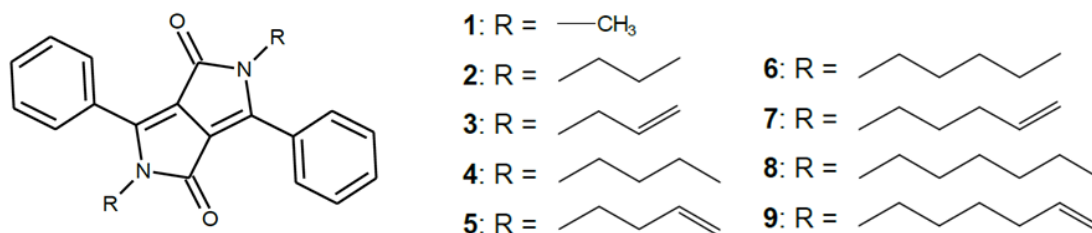


図4-2 アミノ部位にアルキル基及びアルケニル基を有するDPP誘導体の化学構造

現在までに、**1**～**9**のそれぞれ単一の単結晶構造[94][95][96][97]の比較と、簡易的な格子エネルギー計算により、**1**～**9**の結晶中の分子構造と特徴的な低次元分子配列との相関が報告された[97]。単結晶構造中の**1**～**9**の分子構造は、分子の点群対称性と、置換基部位及びフェニル部位の分子平面に対する配座の特徴によって5つに分類された（図4-3）[97]。**1**及び**7**～**9**の結晶中の分子構造は対称心を含む点群 C_i に属し、分子平面に対して両側に伸びる置換基の立ち上がり、フェニル部位の捻じれが小さな構造であった。**2**の分子構造は、点群 C_i に属し、フェニル部位が**1**及び**7**～**9**の場合と比べて大きく分子平面から捻じれていた。**3**及び**6**では、点群 C_i に属する分子の置換基が、分子平面に対して両側に大きく立ち上がっていた。その内、**6**ではフェニル部位が**3**と比べて大きく捻じれていた。**4**及び**5**の結晶中では、 π 共役平面に垂直な2回軸を含む点群 C_2 に属する分子の置換基が、分子平面に対して片側に大きく立ち上がっていた。

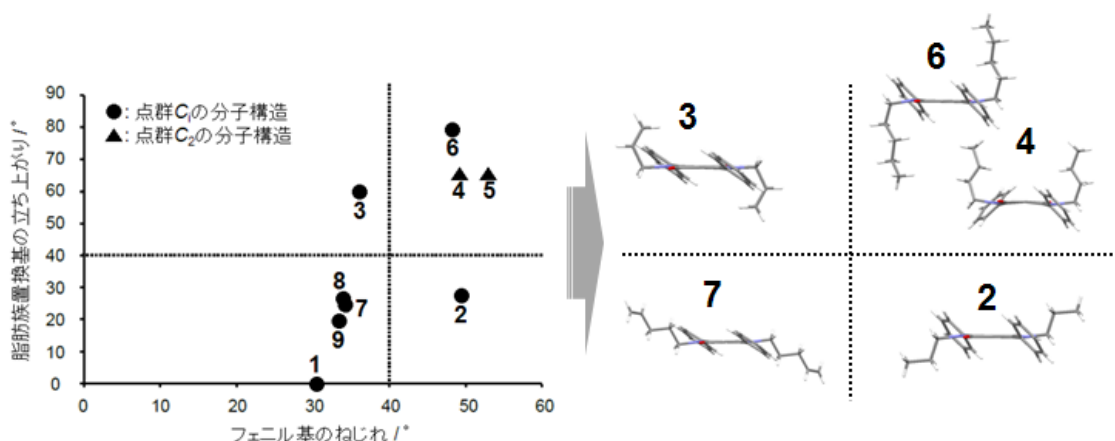


図4-3 **1**～**9**の結晶構造中の分子構造の分類

このような**1**～**9**の結晶中の分子構造に関する分類は、格子エネルギー計算によって特定される結晶中でのエネルギー寄与の大きい低次元配列の特徴と相関していた[97]。例えば、**1**及び**7**～**9**においては、積層分子によって形成される1次元の分子配列が、格子の

安定化に最も寄与していた（図4-4）。4及び5においては、 π 共役平面の重なりを形成する積層分子が分子長軸の方向に平行に配向することで、格子の安定化に寄与する1次元の配列を形成していた。1次元カラム同士の配向により、特徴的な2次元の配列が形成された（図4-4） [97]。

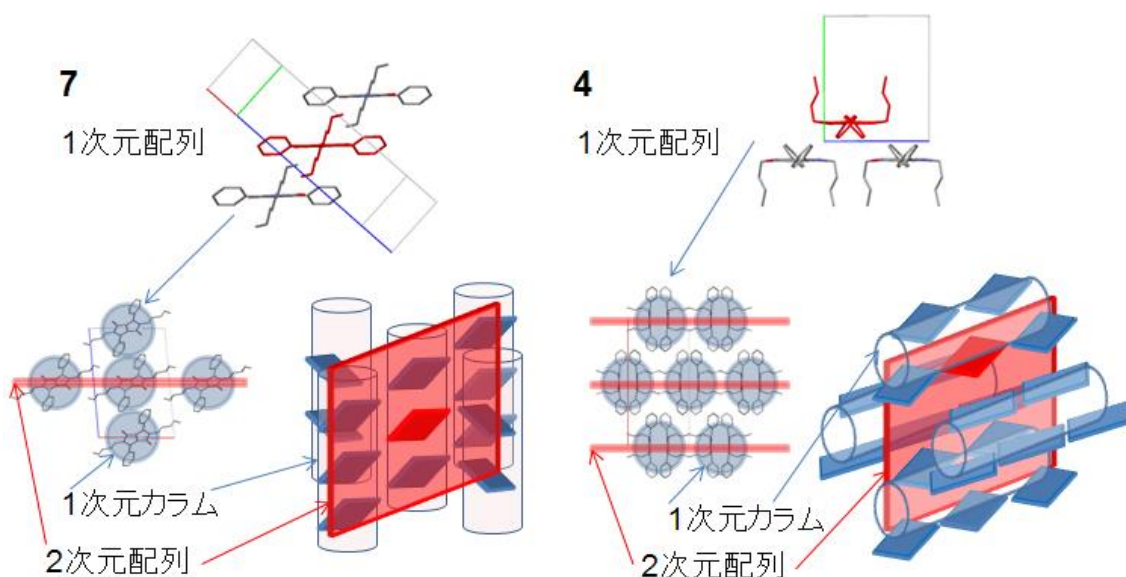


図4-4 7と4のそれぞれの結晶中でエネルギー寄与の大きい低次元の分子配列

4-1-3 本章における課題

1～9の内、2, 4について、色調の異なる新たな結晶多形の存在が確認された。多形の結晶構造についても、以前に報告されている1～9の結晶構造と同様に、分子構造と分子配列の相関を有するかという点で興味を持たれる。

本章では、新たに得られた2, 4の結晶多形の構造と、1～9の既に報告されている結晶構造を合せた合計11の構造について、結晶中の分子構造と分子配列の相関を調べた（図4-5）。第2章と3章で、ビスアゾメチン色素におけるアルキル基の効果を検討した場合と同様に、結晶構造を基にした格子エネルギー計算を行うことで、結晶中でエネルギー寄与の大きい重要な低次元の分子配列を明らかにした。結晶中の分子の点群対称性の他、アミノ部位に導入したアルキル基及びアルケニル基の形状とフェニル部位の分子配座に着目し、誘導体の分子構造の特徴を分類した。分子構造の分類と、格子エネルギー計算で特徴付けられる低次元配列との相関を探ることで、アミノ部位の鎖状の置換基が、誘導体の結晶中の分子配列の形成に対して与える影響を検討した。

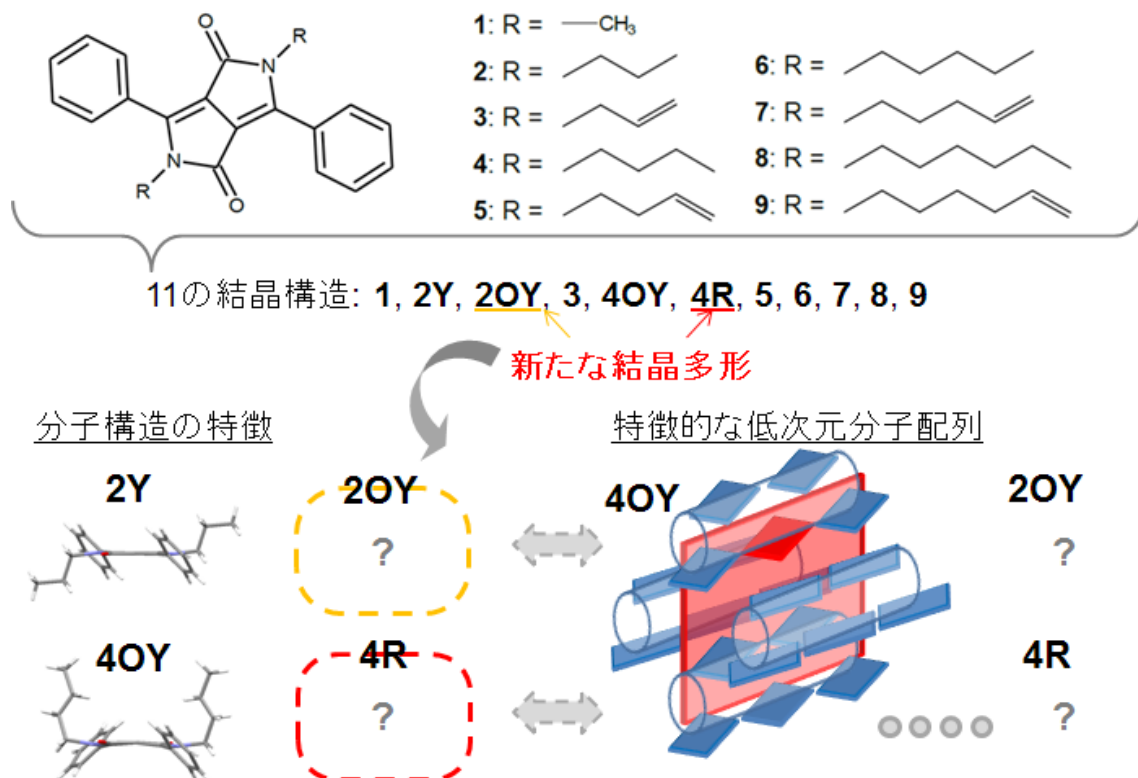


図4-5 2と4の新たな結晶多形を含む11の結晶中での分子構造と分子配列の相関の検討

4-2 実験方法

4-2-1 アミノ部位にプロピル基及びブチル基を有するジケトピロロピロール誘導体の結晶多形の育成

2及び4については、現在までに溶液拡散法によって、それぞれ黄色の単結晶2Yと、黄橙色の単結晶4OYが得られている[97]。

2について、新たに、良溶媒にトルエン、貧溶媒にノルマルヘキサンとシクロヘキサンを用いた気液拡散法（図4-6）を用い、黄橙色の単結晶2OYを育成した。

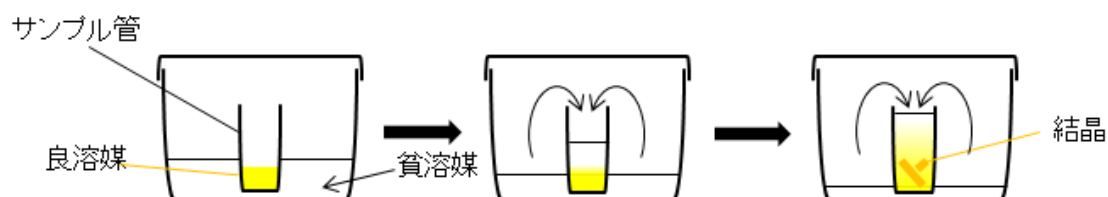


図4-6 2OYの結晶育成に用いた気液拡散法の模式図

4については、良溶媒に酢酸エチル、貧溶媒にノルマルヘキサンを用いた溶液拡散法（図4-7）により、新たに赤色の単結晶4Rを育成した。

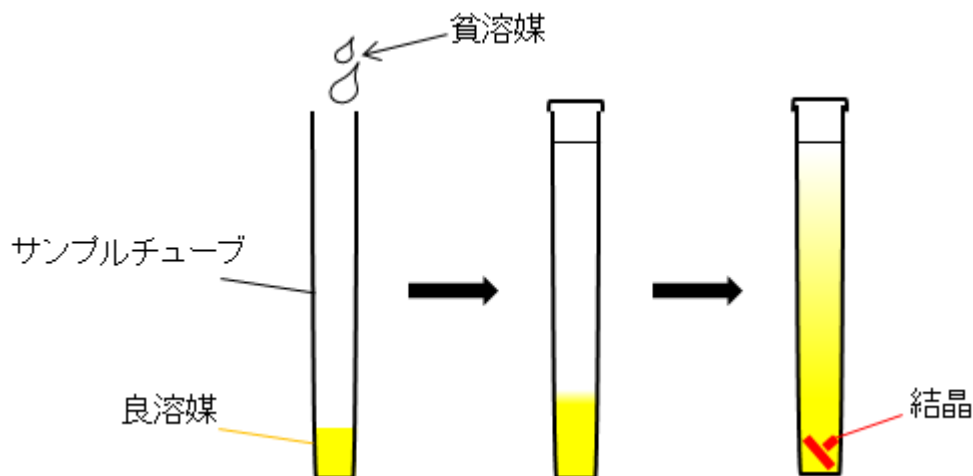


図4-7 4Rの結晶育成に用いた気液拡散法の模式図

以前に得られている2Y及び4OYと比較して、異なる色調を呈する結晶多形2OY及び4Rをそれぞれ得た（図4-8）。

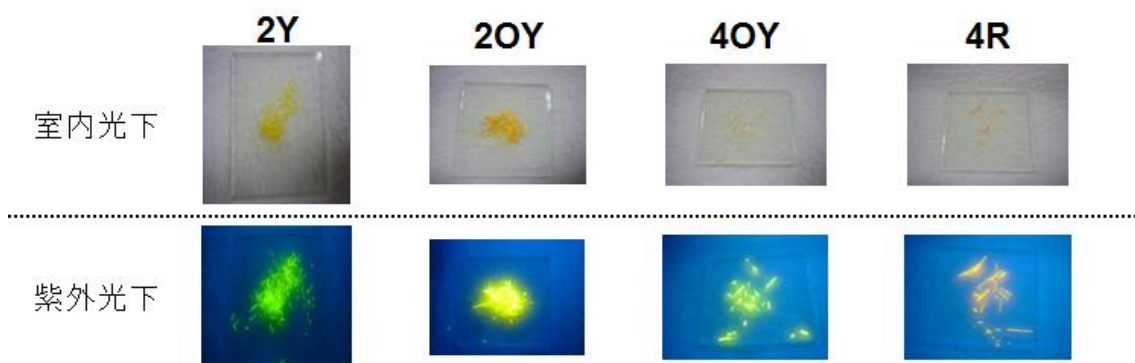


図4-8 2及び4の結晶多形の色調

4-2-2 アミノ部位にプロピル基及びブチル基を有するジケトピロロピロール誘導体の結晶多形に関する単結晶X線回折測定及び構造解析

2OYと4RのX線回折像はRigaku R-AXIS RAPID F イメージングプレート検出器回折計（線源CuK α : $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, 出力: 40 kV, 30mA）を用い、室温下で測定を行った。

得られた回折像を基に、CrystalStructure 4.0[68]を用いて構造解析を行った。SIR2004[69]を用いて初期構造を推定し、構造因子 F^2 に対する最小二乗法（SHELXL[70]）で構造の精密化を行った。炭素、窒素、酸素原子に対しては、異方性温度因子を適用した。水素には等方性温度因子を適用し、水素ライディングモデルで精密化を行った。

4-2-3 アミノ部位に種々のアルキル基及びアルケニル基を有するジケトピロロピロール誘導体の結晶多形を含む11の結晶構造の比較

新たに得られた2つの結晶多形の構造を含む、一連のDPP誘導体の計11の結晶構造について、Mercury 3.5[73][74]を用いて結晶構造の可視化及び比較を行った。

まず、結晶中の分子構造を、幾何学パラメータを設定して比較した（図4-9）。DPP色素の基本骨格である π 共役発色団を形成する10原子の座標を基に、最小二乗平均面を算出した（図4-9）。フェニル部位の6個の炭素原子の座標を基にした最小二乗平均面を算出し、 π 共役平面について算出した最小二乗平均面との二面角 θ を測定した（図4-9）。 θ を、 π 共役平面に対するフェニル部位の捻じれを表す値として評価した。アミノ部位に導入した置換基の末端の炭素原子と、アミノ部位の窒素原子を結ぶ線の長さ r 、その線が π 共役平面と成す角 ϕ を測定し、置換基部位の分子平面に対する立ち上がりを調べた（図4-9）。得られた θ 、 r 及び ϕ の値と、分子の点群対称性を基に、11の結晶中の分子構造の特徴を分類した。

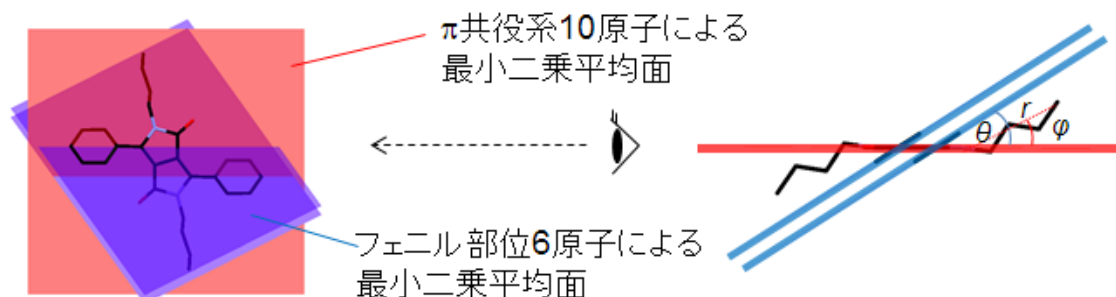


図4-9 11の結晶構造における置換基部位の立ち上がりとフェニル部位の捻じれの評価

4-2-4 格子エネルギー計算

11の結晶構造を基に新たにCLP model[85]を用いて、格子エネルギー計算を行った。

$$E_{ij} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = A \exp(-BR_{ij}) - CR_{ij}^{-6} + q_i q_j / R_{ij} \quad (1)$$

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \sum_j E_{ij} \quad (2)$$

$$E_{\text{latt}} = -\Delta H_{\text{sub}} = 1/2 E_{\text{tot}} \quad (3)$$

結晶格子に含まれる一分子あたりに算出した全体の安定化エネルギー E_{tot} (式 (2)) に対する相互作用エネルギー E_{ij} (式 (1)) の寄与率の大きい分子対を順位付けすることで、11の結晶中で特徴的な低次元の分子配列をそれぞれ明らかにした。分子構造の分類の結果と、エネルギー寄与の大きい低次元配列の特徴との相関を探ることで、一連の誘導体の結晶中の分子配列に対する置換基部位の効果を検討した。

4-3 結果と考察

4-3-1 アミノ部位にプロピル基及びブチル基を有するジケトピロロピロール誘導体の多形の結晶構造

新たに得られた**2OY**及び**4R**の結晶学データを表4-1に示す。**2OY**の結晶構造は、以前に報告されている**1**, **4OY**, **5**と同じOrthorhombicの結晶系に属していた[94][97]。**4OY**及び**5**では、 b 軸及び c 軸に対して a 軸が長く (**4OY**: a 22.5944(6) Å, b 10.9933(5) Å, c 9.2139(4) Å, **5**: a 23.0418(7) Å, b 10.1784(1) Å, c 9.1820(1) Å) 異方性のある、 $Z = 4$ の結晶格子が現在までに確認されている [95]。**2OY**では、 a 軸及び b 軸と比べて c 軸が極端に長い (**2OY**: a 9.48017(10) Å, b 9.14901(10) Å, c 47.0405(8) Å)、 $Z = 8$ の結晶構造が形成された (表4-1)。**4R**においては、**2Y**, **3**, **6**~**9**のようにMonoclinicの結晶系[94][96][97]に属する結晶構造が確認された (表4-1)。

Mercury 3.5[80][81]を用いて存在確率30%の熱振動楕円体で可視化した**2OY**及び**4R**の結晶中の分子構造を図4-10に示す。**2OY**の分子は、恒等操作以外の対称要素を持たない C_1 点群に属する構造を形成していた (図4-10)。アミノ部位のプロピル基は、分子平面に対して同じ側に立ち上がっており、フェニル部位は分子中心に2回軸を有するかのよう互いの面の向きが交わる方向に配向していた (図4-10)。プロピル基とフェニル部位におけるこの2点の構造の特徴は、**4OY**及び**5**で以前に報告されている結晶中の分子構造の特徴に類似していた (図4-3) [97]。**4R**の結晶中の分子は、分子の重心位置に対称心を有する構造を形成していた (図4-10)。アミノ部位のブチル基は、分子平面に対して両側に伸びており、フェニル部位は互いに平行に配向していた (図4-10)。この点について、**4R**の結晶中の分子構造は、以前に報告されている**1**, **2Y**, **3**, **6**~**9**の場合と類似していた (図4-3) [97]。

表4-1 **2OY**及び**4R**の結晶学データ

Crystal data	2OY	4R
Chemical formula	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₂
Formular weight/g mol ⁻¹	372.47	400.52
Crystal size/ mm	0.686, 0.168, 0.112	0.310, 0.110, 0.080
Crystal form, color	Platelet, orange yellow	Block, red
Temperature/ K	296	296
Crystal system	Orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	9.48017(10)	5.22962(10)
<i>b</i> / Å	9.14901(10)	13.6671(3)
<i>c</i> / Å	47.0405(8)	15.3945(3)
α / °	90	90
β / °	90	97.0446(8)
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	4080.02(10)	1091.99(4)
<i>Z</i>	8	2
<i>D_x</i> / g cm ⁻³	1.213	1.218
μ / mm ⁻¹	0.614	0.607
<i>F</i> (000)	1584.00	428.00
<i>T</i> _{min}	0.912	0.763
<i>T</i> _{max}	0.934	0.953
No. of reflection measured	68046	10103
No. of unique reflections	3687	1941
No. of parameters	254	137
θ_{\max} / °	68.21	68.23
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ,	0.0740, 0.1894	0.0498, 0.1596
GOF	1.385	1.011
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	0.420, -0.320	0.220, -0.230

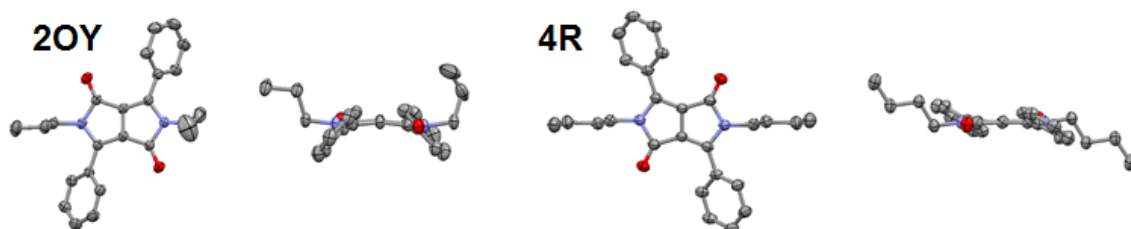


図4-10 **2OY**及び**4R**の結晶中の分子構造

可視化した**2OY**及び**4R**の結晶中の分子配列を図4-11に示す。**2OY**の結晶構造は、対称心を有する分子が1次元に積層する**2Y**の結晶構造とは異なっていた。**2OY**では、対称性

を持たない分子構造を有する分子間で、結晶の[110]方向に π 共役平面の重なりを伴って積層する分子の配列が確認された（図4-11）。積層する分子対同士は b 軸方向の映進対称性を有していた。積層分子による部分構造は、映進面、螺旋軸及び対称心による対称性を伴って c 軸方向に配列し、 $Z = 8$ の結晶格子を形成していた。**2OY**で見られるこの積層分子による配列は、**4OY**及び**5**で以前に報告されているものと類似していた（図4-4）[97]。**4R**では、**4OY**とは異なり、 a 軸方向に1次元に積層した分子の配列が確認された（図4-11）。この1次元の配列は、映進面、螺旋軸及び対称心による対称性を伴って b 軸及び c 軸の方向に配向していた。**4R**で見られるこの1次元の配列は、**1**, **2Y**, **7~9**に見られるものと特徴が類似していた（図4-4）[97]。

以上の結果から、**2OY**及び**4R**は、それぞれの同一分子の結晶多形である**2Y**及び**4OY**とは全く異なる結晶構造を形成していた。一方で、**2OY**と**4R**の結晶中でそれぞれ見られる分子構造と分子配列の特徴は、他のDPP誘導体の結晶構造で報告されているものと類似していた。このことから、**2OY**と**4R**においても、アミノ部位にアルキル基及びアルケニル基を有する他のDPP誘導体と同様に、結晶中の分子構造と分子配列の関係を相関付けられる可能性が示唆された。

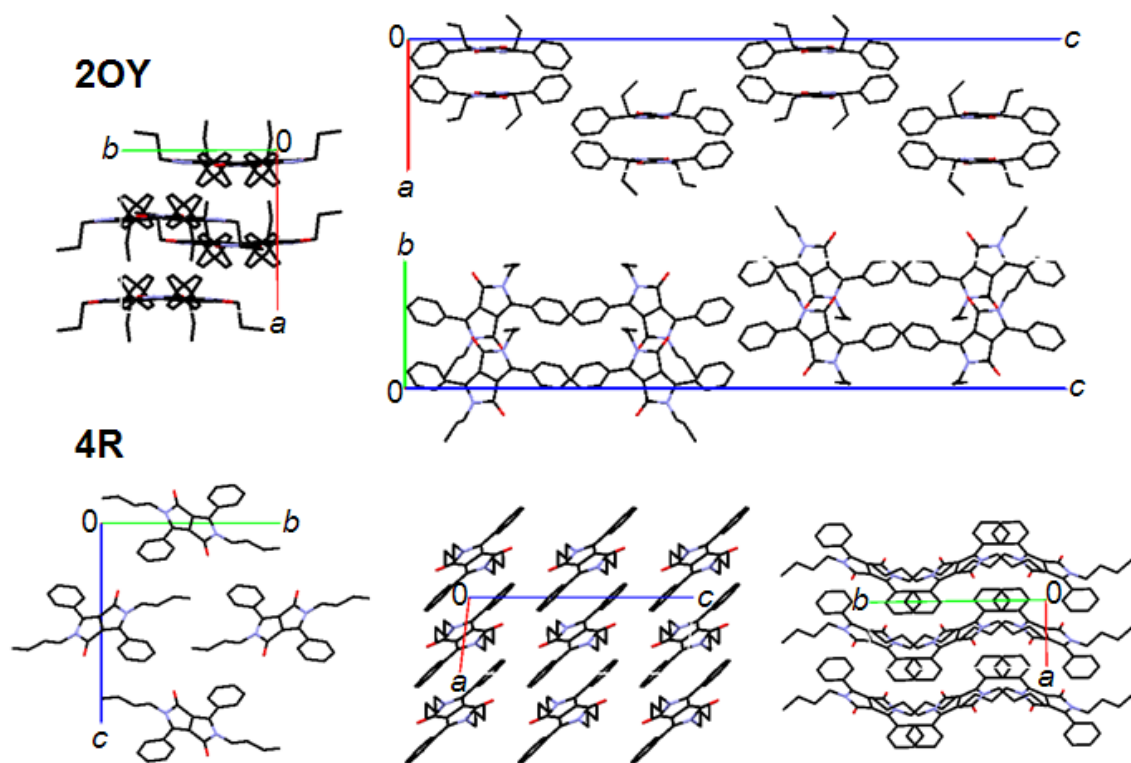


図4-11 **2OY**及び**4R**の結晶中の分子配列

4-3-2 アミノ部位に種々のアルキル基及びアルケニル基を導入したジケトピロロピ ロール誘導体の結晶多形を含む11の結晶中の分子構造

新たに得られた結晶多形を含む、一連のDPP誘導体の11の結晶構造（**1**, **2Y**, **2OY**, **3**, **4OY**, **4R**, **5**～**9**）中の分子構造について、設定したパラメータ（図4-9）を基に幾何学的な構造の分類を行った。結晶中で分子が属する点群と共に、分子平面に対するフェニル部位の捻じれを示す θ と、置換基部位の立ち上がりを示す d 及び φ （図4-9）を測定した結果を表4-2及び図4-12に示す。

表4-1 一連のDPP誘導体の11の結晶中の分子構造に関する幾何学的な測定の結果

	1	2Y	2OY		3	4OY	4R	5	6	7	8	9
点群	C_i	C_i	C_1		C_i	C_2	C_i	C_2	C_i	C_i	C_i	C_i
$\theta/^\circ$	31	49	47	50	36	49	33	53	48	34	34	33
$r/\text{\AA}$	1.459	3.806	2.93	3.814	2.858	4.382	5.026	3.564	5.282	5.977	7.534	7.23
$\varphi/^\circ$	0	27	62	24	59	65	25	65	78	24	25	19

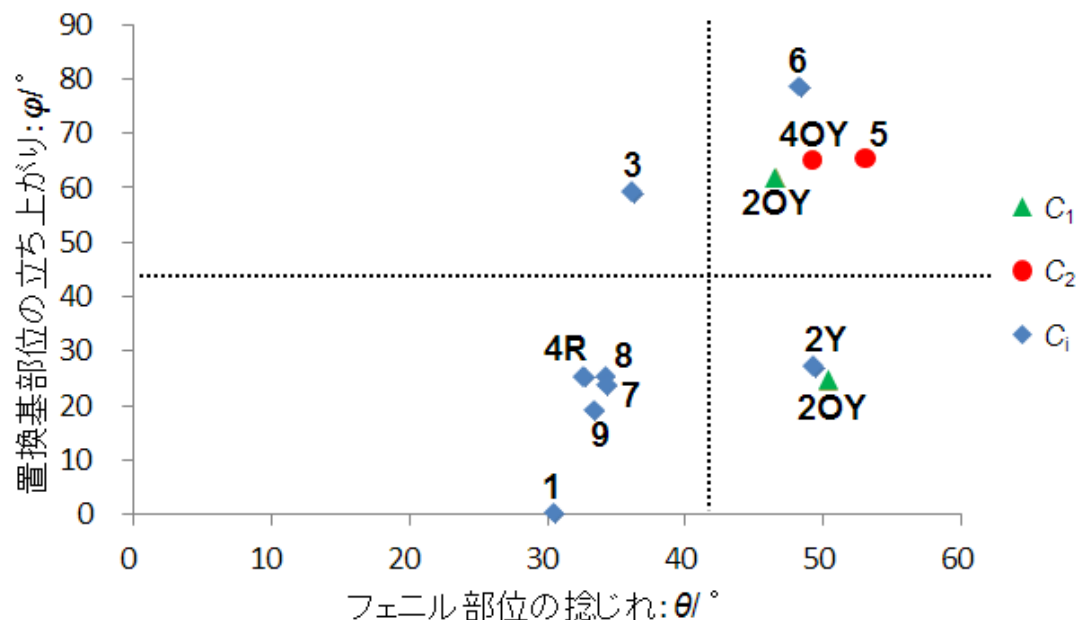


図4-12 一連のDPP誘導体の11の結晶中の分子構造における幾何学的な特徴の分布

1, 2Y, 3, 4R, 6~9の結晶中では、分子は対称心を有する C_i 点群に属していた。4OYと5の分子は分子平面に垂直な2回軸を含む C_2 点群に属し、2OYは対称性を持たない C_1 点群に属していた（表4-2）。2OY以外の分子は、互いに対称なジフェニル部位と、置換基部位の形状を有していた。 θ は、1, 3, 4R, 6~9では21~36 °で、互いに類似していた。2Y, 2OY, 4OY, 5, 6では、47~53 °の大きな θ の値が見られた。 r の値は、各誘導体の置換基の長さとおおよその相関を示した。 ϕ は、1, 2Y, 2OYの片側のプロピル基、4R, 7~9では、0~27 °と値が小さく、2OYのもう一方のプロピル基、2, 4OY, 5, 6では、59~78 °と値が大きくなっていた（表-2）。以上の結果を基に、11の結晶中で見られる分子構造をA0~F0の6つのカテゴリーに分類した（図4-13）。

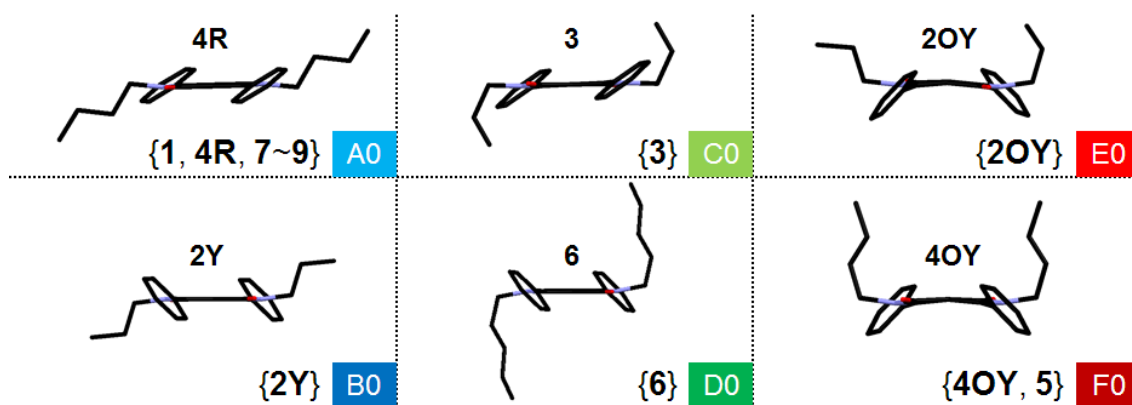


図4-13 6つの幾何学的な特徴に分類される一連のDPP誘導体の11の結晶中の分子構造

まず、1, 4R, 7~9の分子は、 C_i 点群に属する。これらの分子構造においては、置換基部位の立ち上がりが小さく、またフェニル部位の捻じれも他と比べて小さくなっている。これらの分子構造を、カテゴリーA0として分類した（図4-13）。2Yの分子は、 C_i 対称性と立ち上がりの小さい置換基部位を有する点で、A0と類似している。しかし、2Yにおいては、A0のものよりも捻じれの大きなフェニル部位の構造が確認されることから、2Yの分子構造はB0に分類された（図4-13）。3及び6は、 C_i に属する分子の置換基部位が分子平面の両側に大きく立ち上がっている点で類似している。6では、3よりも大きなフェニル基の捻じれが確認された。そこで、3の分子構造をC0、6の分子構造をD0にそれぞれ分類した（図4-13）。2OY, 4OY, 5の分子では、互いに平行でないジフェニル部位の捻じれが大きく、置換基部位は、分子平面から片側に大きく立ち上がっている。2OYの分子は、4OY及び5で見られる C_2 対称性を有さない。そこで、2OYの分子構造をE0に、4OY及び5の分子構造をF0にそれぞれ分類した（図4-13）。フェニル部位の立ち上がりが小さいA0及びC0では、フェニル部位は分子平面から伸びる置換基がある方向に傾いて

いるのに対し、フェニル部位の立ち上がりの大きなB0及びD0ではフェニル部位は、置換基部位に対してA0及びC0とは反対の方向に傾いている(図4-13)。このような結果は、置換基部位とフェニル部位のバランスによって生じる分子の局所安定的(Local minimum)な幾何学構造が、一連の誘導体の結晶中の分子構造を特徴付ける可能性を示唆している。置換基部位が分子平面の両側に伸びるA0~D0では、 π 共役系の最小二乗平均面(図4-9)から、 π 共役系を構成する原子座標の偏差が0.000~0.022 Åであったのに対し、置換基部位が分子平面の片側に伸びるE0及びF0では、同種の偏差が0.001~0.126 Åの範囲で全体に大きくなっていた。このことは、E0やF0で見られる分子の配座が、 π 共役平面の平面性に影響を及ぼすことを示唆している。

以上の結果から、一連のDPP誘導体の結晶多形を含む11の結晶中の分子構造は、分子点群と置換基及びフェニル部位の特徴を基に、6種類に分類できることがわかった。

4-3-3 格子エネルギー計算によって特徴付けられる11の結晶中の低次元配列の特徴

格子エネルギー計算の結果から、11の結晶中でエネルギー的に重要な低次元の分子配列を明らかにした。前節で分類された分子構造の6つの分類に従って、格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい低次元配列の特徴をそれぞれ調べた。

分子構造がA0に分類された1, 4R, 7~9においては、基準分子に対して1次元に積層する分子の配列が、結晶格子の安定化に最も強く寄与していることがわかった(図4-14)。

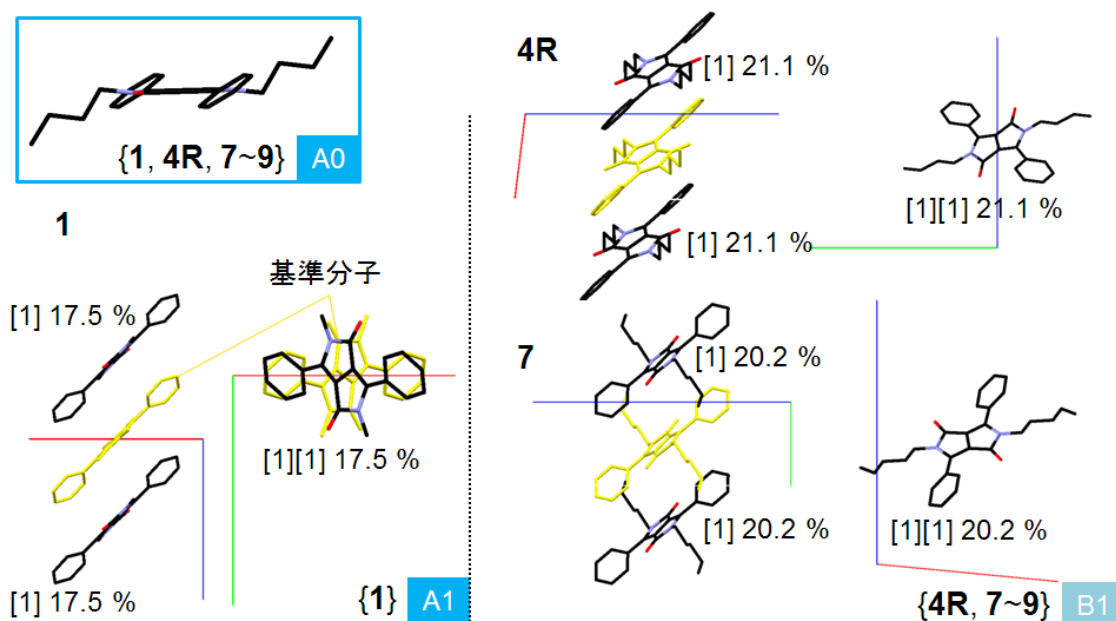


図4-14 1, 4R, 7~9における格子の安定化へのエネルギー寄与第一位の分子配列

1では、1次元方向（*c*軸方向）に積層する分子対間に2回軸対称性が存在した。**1**に見られるこの特徴的な1次元の配列を、1次元構造のカテゴリー分類としてA1に分類した（図4-14）。**4R**及び**7~9**においては、格子の安定化に最も寄与する分子対によって、1次元の積層分子配列が形成された。この1次元配列中で、積層方向に並進する分子平面間の距離は、**4R**及び**7~9**において、3.887~4.036 Åであった。また、分子長軸方向及び短軸方向のスリップ角は78~89 °及び45~50 °で、**4R**及び**7~9**の間でよく類似していた。そこで、**4R**及び**7~9**において見られる特徴的なこの1次元の配列をB1に分類した（図4-14）。

続いて相互作用のエネルギー寄与の大きい分子対は、**1**では、基準分子に対して*a*軸及び*b*軸方向に配向する4つの分子対であった。エネルギー寄与の最も強い積層分子によって形成される1次元のカラム構造と、続いて寄与の大きい4つの分子対の配列によって、**1**では二つの直行した特徴的な2次元の分子配列が形成された（図4-15）。**1**で見られる、エネルギー的に重要なこの2次元の配列を、A2として分類した（図4-15）。また、直行したA2から成る**1**の3次元の結晶構造を、A3としてそれぞれ分類した（図4-15）。

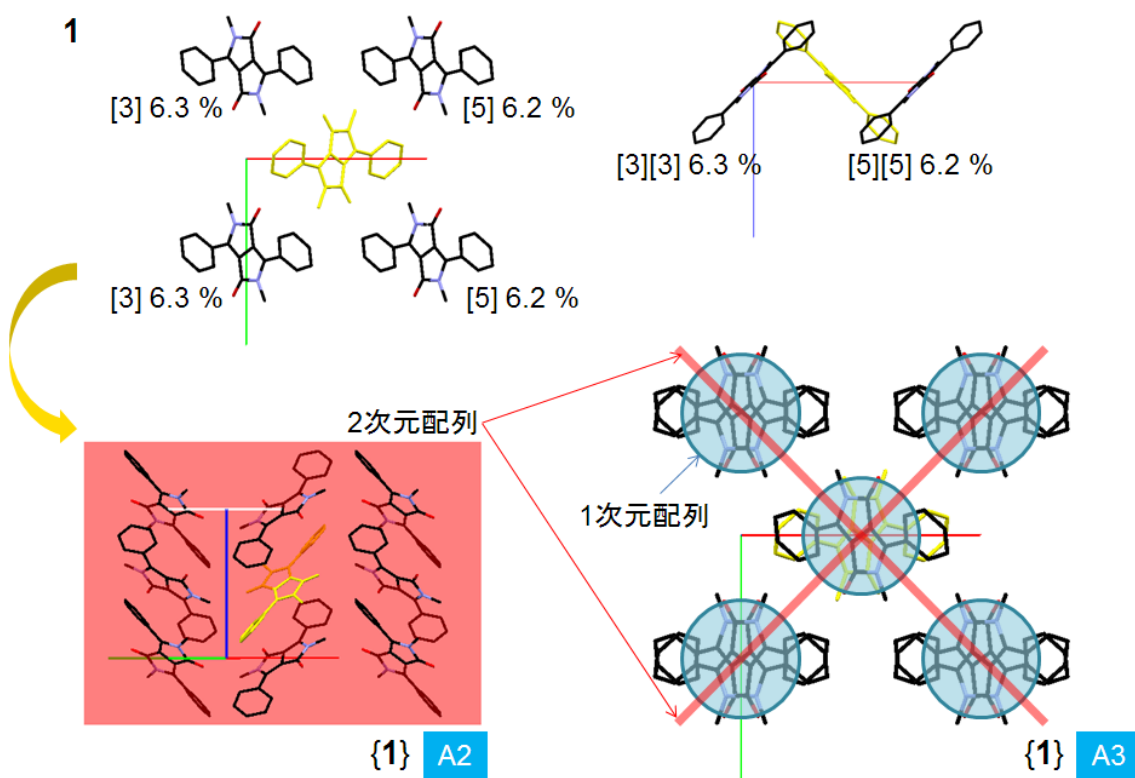


図4-15 **1**における格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい2次元配列と3次元構造

4Rでは、エネルギー寄与が最も大きい積層分子によって形成される1次元カラム構造と、続いて相互作用の大きい分子による**b**軸及び**c**軸方向の配向によって、二つの直行した2次元配列が形成された(図4-16)。**4R**で見られたこの2次元配列を、B2に分類した(図4-16)。また、直行したB2によって形成される**4R**の3次元構造をB3に分類した(図4-16)。

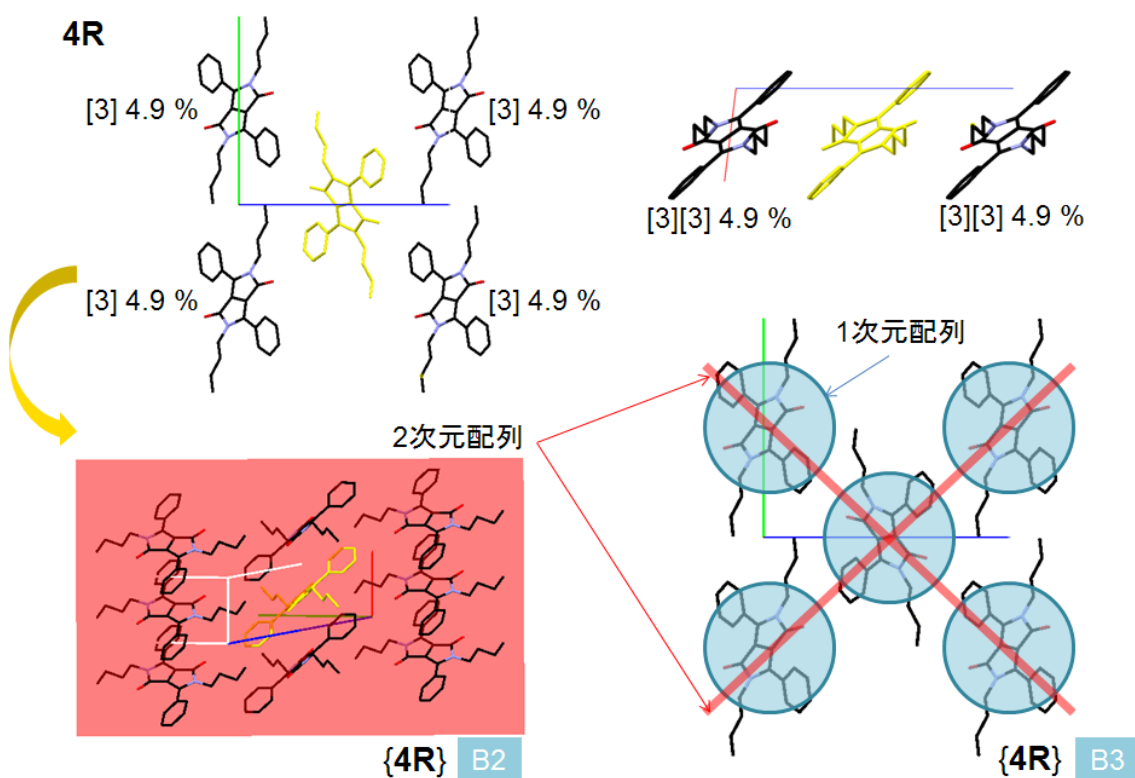


図4-16 **4R**における格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい2次元配列と3次元構造

7～**9**の間では、エネルギー寄与の大きい2次元配列と、3次元構造の特徴が類似していた。**b**軸及び**c**軸方向に配向する4つの分子対と、エネルギー寄与の最も大きい**b**軸方向の1次元カラム構造によって、互いに平行な2次元の配列が形成された(図4-17)。**7**～**9**で見られたこの2次元配列を、C2に分類した。また、互いに平行なC2から成る**7**～**9**の3次元構造をC3に分類した(図4-17)。

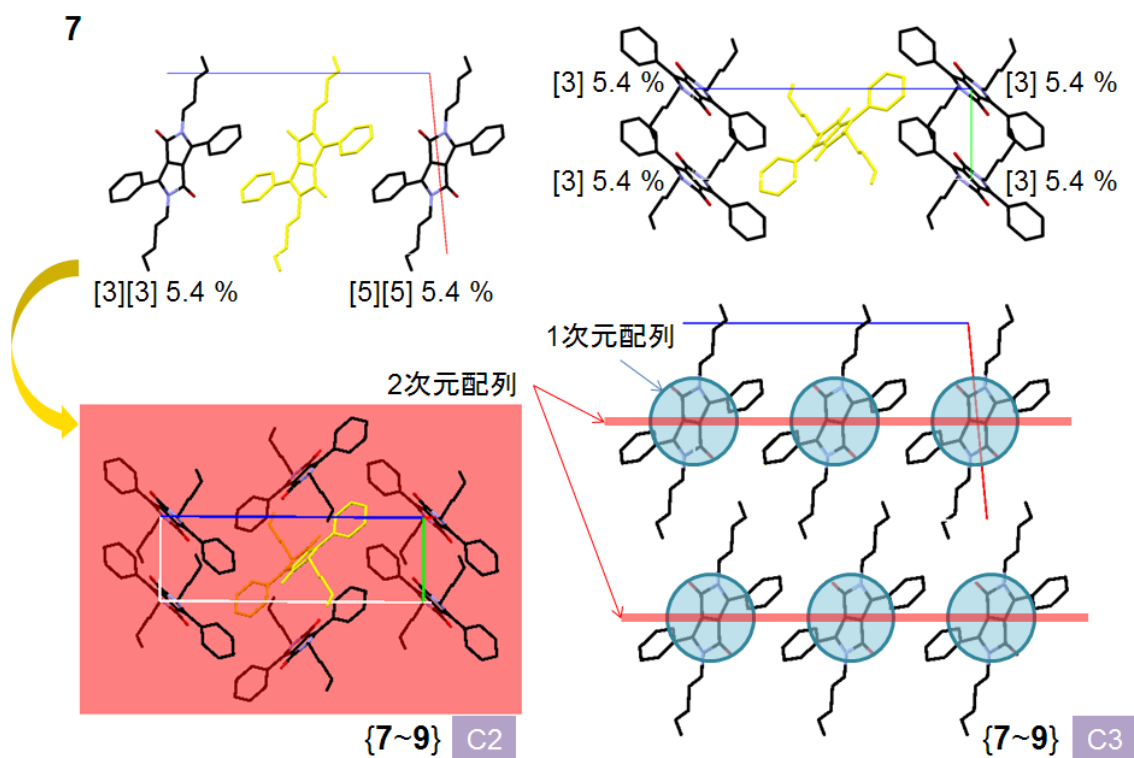


図4-17 7における格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい2次元配列と3次元構造

結晶中の分子構造がB0に分類された**2Y**では、基準分子に対して a 軸方向に1次元に配列する分子同士の相互作用が格子の安定化に最も寄与していた（図4-18）。この分子間で、平行な π 共役平面同士の距離は3.242 Åであるものの、分子長軸方向に互いに大きくスリップした分子間に、 π 共役平面同士の重なりは見られなかった。この分子対間の分子長軸方向及び短軸方向のスリップ角は、31 °及び63 °で、**4R**及び**7~9**の1次元積層分子配列B1の場合と大きく異なっていた。そこで、**2Y**で見られるエネルギー寄与の大きい1次元の配列をC1に分類した（図4-18）。**2Y**では、このC1の1次元カラム構造と、続いて相互作用の大きい4つの分子との配向によって、互いに交わる2次元の配列が形成された（図4-18）。エネルギー寄与の大きいこの**2Y**の2次元配列をD2に分類し、互いに交わるD2から成る**2Y**の3次元構造をD3に分類した（図4-18）。

分子構造がC0に分類された**3**では、基準分子に対して周りに配向する4つの分子が、格子の安定化に対して第1位のエネルギー寄与を有していた（図4-19）。そこで、この4対に分子対の内、2対によって形成される1次元配列をD1に分類し、4対によって形成される2次元配列をE2に分類した（図4-19）。互いに平行なE2によって形成される3の3次元構造をE3に分類した（図4-19）。

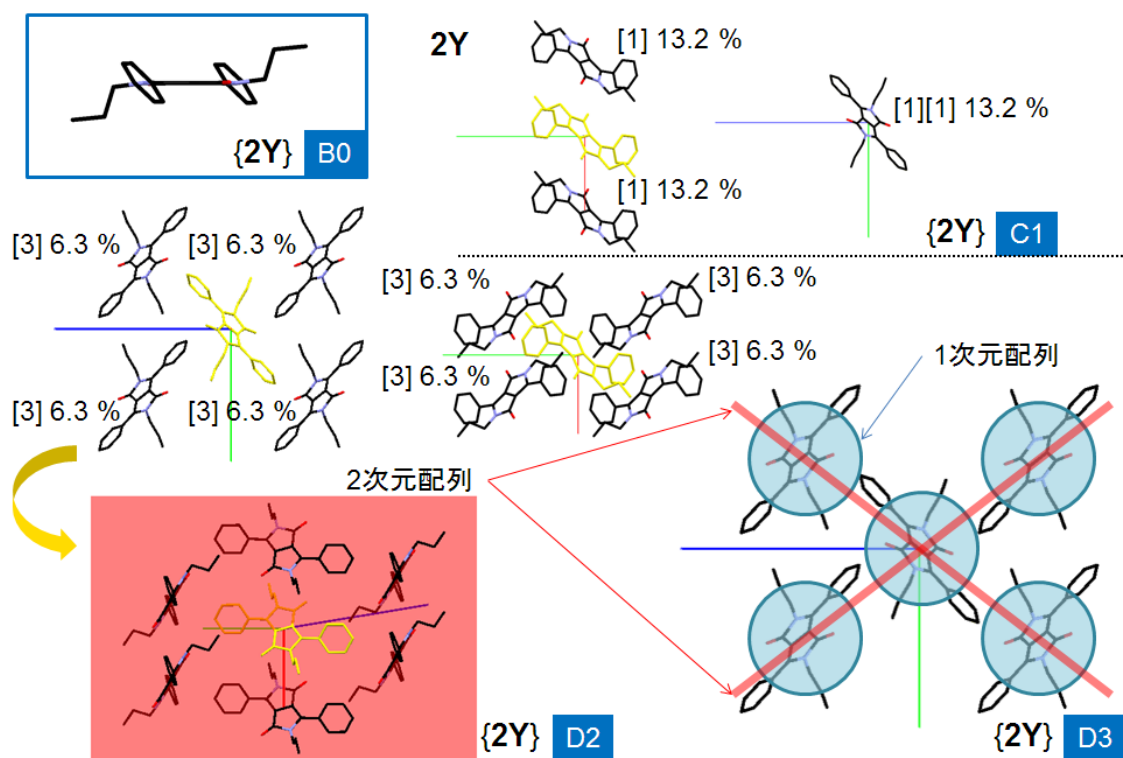


図4-18 2Yにおける格子の安定化への寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元構造

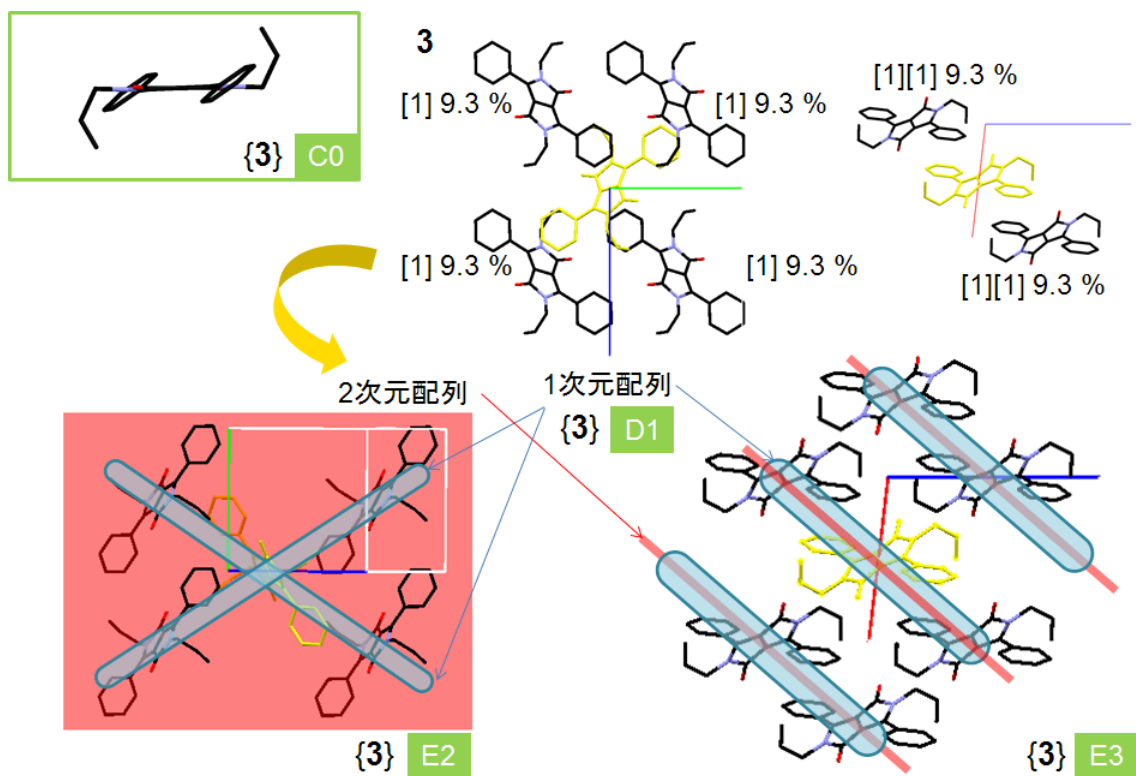


図4-19 3における格子の安定化への寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元構造

D0に分子構造が分類された**6**では、*c*軸方向に1次元に並ぶ分子間の相互作用が、格子の安定化に最も寄与していた（図4-20）。この1次元配列中の分子間の重心同士の距離は8.487 Åで、互いの π 共役平面同士の2面角が39.49 °であった。**3**で見られたD1の1次元配列では、分子間の重心同士の距離は8.143 Åで、**6**の場合と類似している一方、 π 共役平面間の2面角は62.28 °で**6**の場合と大きく異なっていた。そこで、**6**で見られたこの1次元の配列を新たにE1として分類した（図4-20）。続いて、基準分子に対して*b*軸方向に並ぶ二つの分子対が、**6**の格子の安定化に寄与していた（図4-20）。*c*軸方向の1次元配列と*b*軸方向の分子対の配向によって形成される**6**の2次元配列をF2として分類し、F2が平行に並ぶ**6**の3次元構造をF3に分類した（図4-20）。

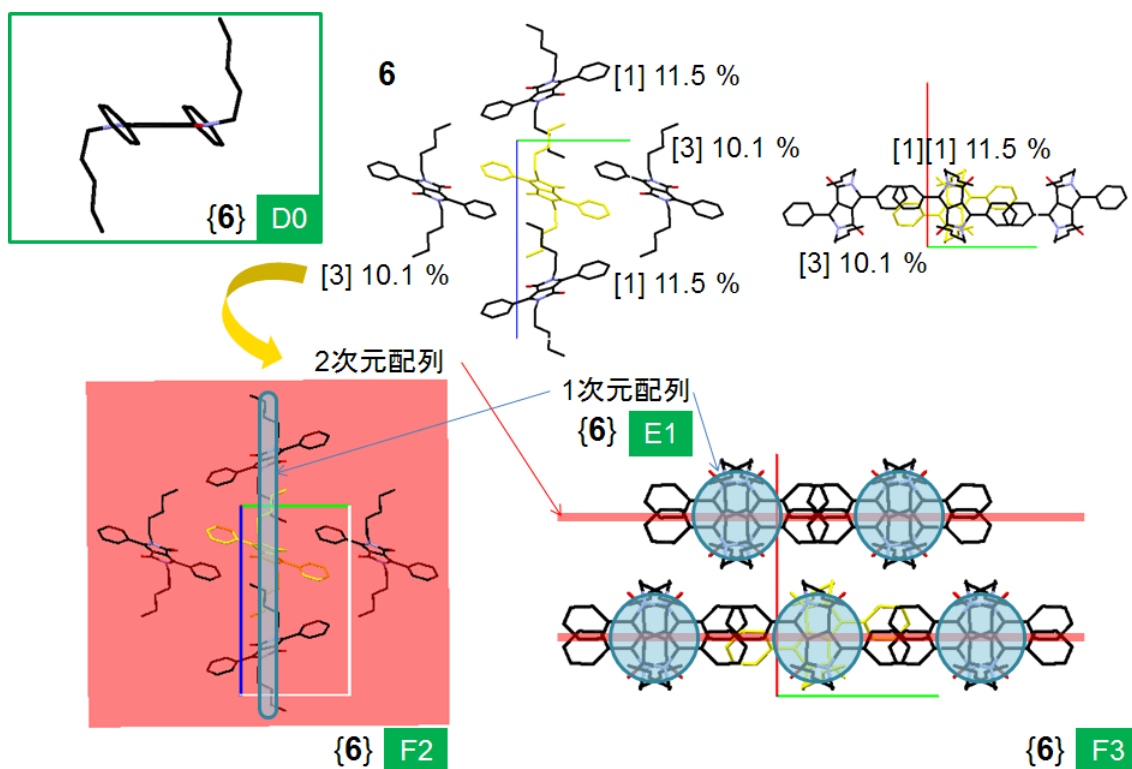


図4-20 **6**における格子の安定化への寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元構造

結晶中の分子構造がE0とF0にそれぞれ分類された、**20Y**と、**40Y**及び**5**では、格子の安定化へのエネルギー寄与が大きい類似した1次元及び2次元の配列が確認された。**20Y**では*b*軸方向、**40Y**及び**5**では*c*軸方向の映進面に沿って積層しながら並ぶ1次元の配列が、格子の安定化に最も寄与していた（図4-21）。この**20Y**、**40Y**、**5**の1次元配列を、F1に分

類した（図4-21）。F1の一次元配列と、続いてエネルギー寄与を有する分子対の配向により、2次元配列G2が形成された（図4-21）。**20Y**では、互いに平行なG2が*b*軸方向に僅かにずれて配向していた（図4-21）。この**20Y**の3次元構造をG3に、**40Y**及び**5**の3次元構造をH3にそれぞれ分類した（図4-21）。

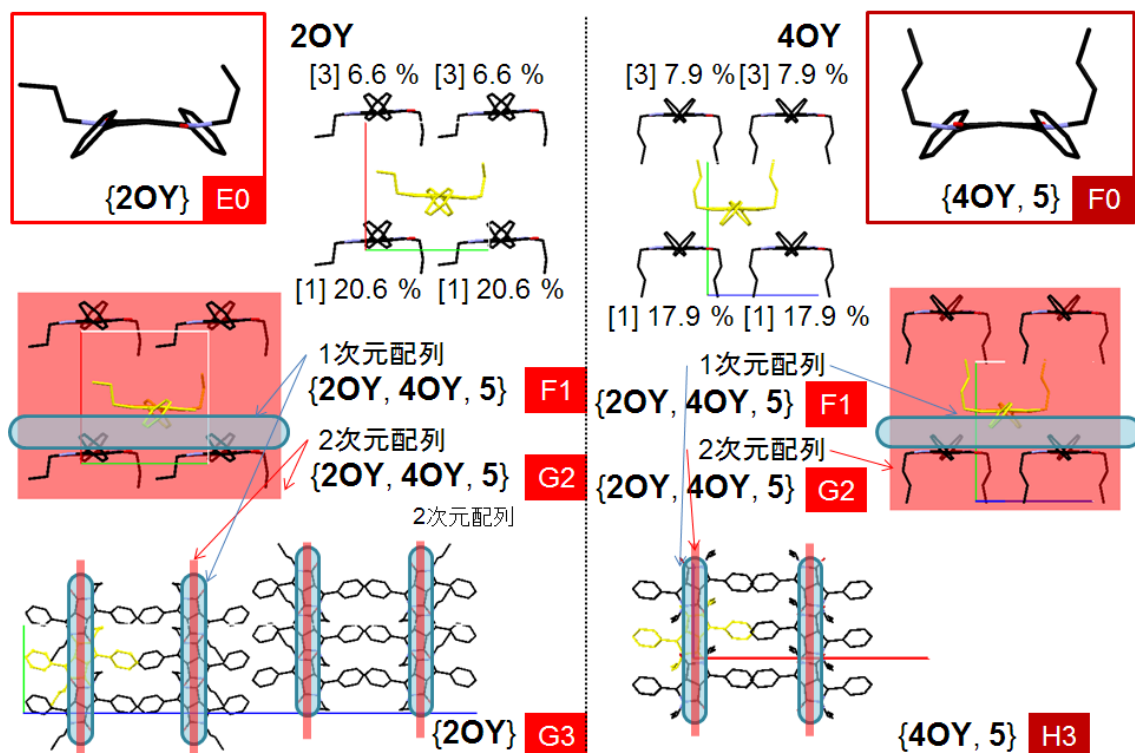


図4-21 **20Y**と**40Y**におけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元構造

4-3-4 アミノ部位に種々のアルキル基及びアルケニル基を有する一連のジケトピロピロール誘導体の結晶中の分子配列における置換基効果

一連のDPP誘導体の結晶多形を含む11の結晶中の、分子構造の分類と、格子エネルギー計算の結果から、一連の結晶における分子構造と結晶構造の相関が調べられた。

分類された分子構造と、格子エネルギー計算によって明らかになった、エネルギー寄与の大きい1次元、2次元及び3次元の配列の相関について、図4-22及び図4-23にまとめる。

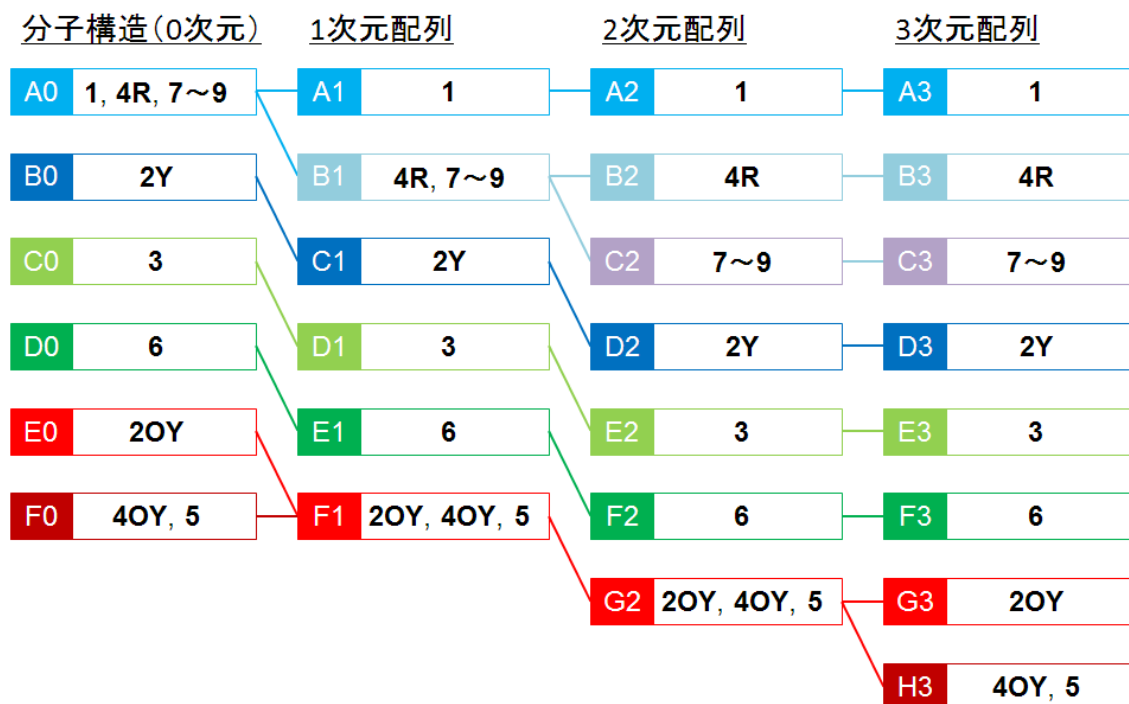


図4-22 11の結晶における分子構造(0次元)、1次元、2次元、3次元の分子配列の分類

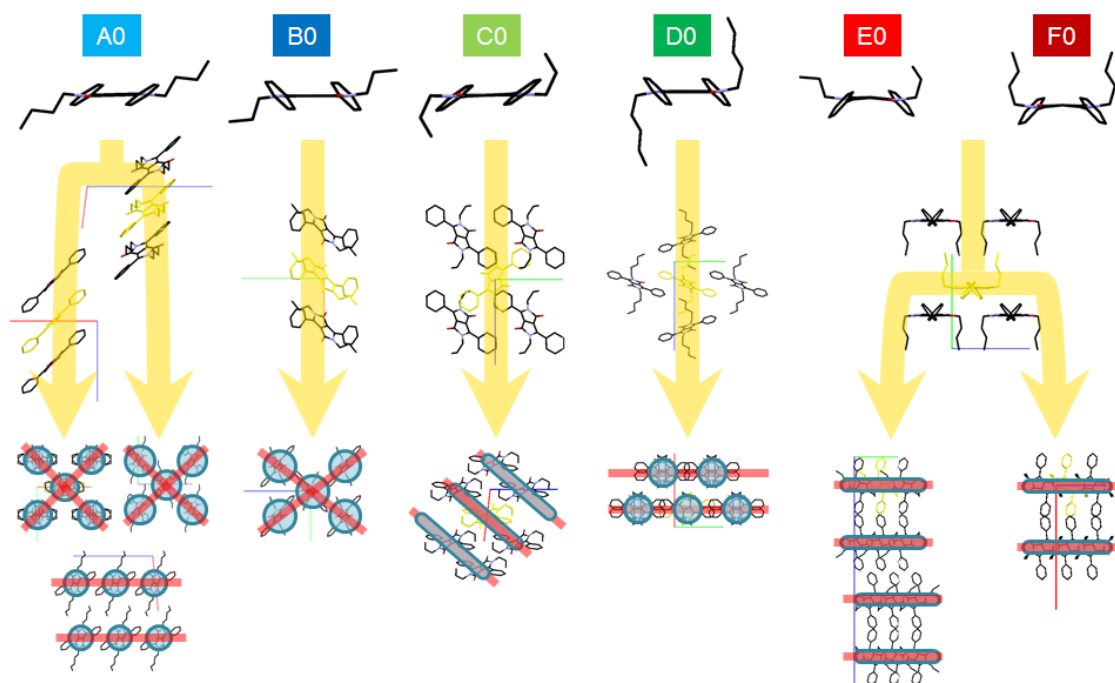


図4-23 11の結晶における分子構造(0次元)の分類と、結晶中の分子配列への影響

分子の点群対称性及び、アミノ部位に導入したアルキル基及びアルケニル基とフェニル部位の分子平面に対する配座の違いによって、結晶中の特徴的な分子構造が6つに分類された。A0～D0の分子は対称心を有し、置換基とフェニル部位が分子平面から対称に伸びていた。A0, B0では分子平面に対する置換基の立ち上がりが小さく、B0ではジフェニル部位の立ち上がりが大きい。C0, D0では置換基の立ち上がりが大きく、B0ではジフェニル部位の立ち上がりが大きい。E0及びF0では、置換基部が分子平面に対して片側に大きく立ち上がっており、ジフェニル部位は互いに交わる平面間の2面角が交わるように配向していた。置換基とジフェニル部位の分子配座に特徴付けられるこれらの6種類の分子構造は、それぞれ、一連の誘導体における局所安定的 (Local minimum) な分子の安定構造の存在を示唆した。

A0の分子は、特徴的に1次元の積層分子配列を形成し、それが基となっていくつかの2次元及び3次元の配列を形成した。B0の分子は、フェニル部位の大きな立ち上がりにより、平行な π 共役平面間の重なりが阻害された1次元の構造を形成した。置換基が分子平面の両側に大きく立ち上がるC0及びD0の分子では、 π 共役平面が平行に配向しない1次元の分子配列と、それに応じた2次元及び3次元の分子配列が形成された。置換基部位が分子平面の片側に大きく立ち上がるE0及びF0の分子では、映進対称性を伴って1次元に積層する特徴的な分子配列が形成された。この構造が基となって、E0及びF0では、互いに平行に並ぶ特徴的な2次元配列が形成された。

以上の結果から、一連のDPP誘導体の結晶構造において、結晶多形を含む場合でも、アルキル基及びアルケニル基と、フェニル部位の分子配座の影響により、結晶中の特徴的な分子配列が変化することがわかった。

4-4 本章の結論

本章における検討の結果から、アミノ部位にアルキル基及びアルケニル基を有するDPP誘導体の結晶多形を含む11の結晶構造について、鎖状の置換基部位とフェニル部位の分子配座が、結晶中の低次元配列の形成に影響を及ぼすことがわかった。

一連のDPP誘導体の低次元の配列が、アミノ部位の鎖状置換基と、フェニル部位の配座によって作り分けられることが示唆された。例えば、DPP色素の固体材料を設計する際に、固体中で特定の低次元配列の形成を目指す場合、本章で示された分子配列と、分子配座の関係を参考に、アミノ部位の置換基とフェニル部位の配座を調整することで、所望する低次元配列を設計できる可能性がある。

DPP誘導体の類似した化学構造に対して、本章による知見を活かすためには、データベースを用いた統計的な解析が必要である。CSD[34][35]を用いて、今回、検討の対象としたDPP誘導体と類似した化学構造を有する化合物の結晶構造を調べる。検索した結晶構造に、今回の検討で明らかになったような、分子構造の分類のパターンがみられる場合、その分子構造を基にして、低次元配列の作り分けが可能である可能性を検討できる。

本章において分類された結晶中の6つの分子構造のパターンは、それぞれ、アミノ部位の鎖状置換基とフェニル部位のエネルギー状態及び空間配置のバランスによって生じるものと考えられる。結晶中、もしくは単分子状態で、これらの6つの分子形状のパターンが局所安定的に存在することを確認するには、今後、結晶場中、もしくは真空状態をそれぞれ想定した分子の構造最適化計算[17][18]が必要である。

アミノ部位の置換基の長さ、結晶中で取りうる配座のパターンについては、本章では検討の結果が示されていない。結晶中で分類された6つの分子構造に関する構造最適化計算の結果から、分子のそれぞれの局所安定的な構造が明らかになる。例えば、結晶多形を生じ、二つの分子形状のパターンを形成するブチル誘導体では、この二つの局所安定的な構造の間のエネルギーギャップが小さい可能性が考えられる。アミノ部位の鎖状置換基の長さが長く、分子形状としても一つのパターンしか形成しないペンテニル、ヘキシル、ヘキセニル誘導体では、結晶中で観測される分子構造と、その他の局所安定構造の間のエネルギーギャップが大きい可能性がある。このような点について、量子化学計算を用いた構造最適化計算を実施することにより、アミノ部位の置換基の長さによって異なる分子形状の安定性を議論することが可能であると考えられる。

本章で得られた結果を基に、さらにDPP誘導体に関する構造の作り分けに関する知見が得られれば、一連の誘導体の材料開発における選択的な構造設計に資することが可能である。

第5章 キナクリドン色素の結晶構造におけるアミノ部位に導入されたアルキル基の効果

本章では、キナクリドン色素のアミノ部位に導入されたアルキル置換基が、結晶構造中の分子配列の形成に与える影響を検討した。

5-1 本章における背景と課題

5-1-2 有機顔料や光電子材料に利用されるキナクリドン色素

キナクリドン顔料は、鮮明な色調と優れた耐光性を有する代表的な赤色顔料で[98]古くから、自動車用塗料や、インキ、プラスチックなどの着色に利用されている。縮合環で形成される基本骨格に置換基を導入することで、色調を橙色から青紫色まで展開できる[98]。顔料として実用化されているものには、無置換のキナクリドン色素 (C. I. Pigment Violet 19) の他に、メチル基や塩素原子を2,9位に導入した誘導体 (C. I. Pigment Red 207及びC. I. Pigment Red 202) や、塩素を1,10位、1,8位及び3,10位に導入した構造異性体の混合物 (C. I. Pigment Red 209) が知られている (図5-1)。機能性色素としては、電子写真のカラー化に伴ってマゼンタ用トナーへの利用が報告されている[99][100]。また、光導電性を有することから有機感光体への応用も検討されている[101][102]。

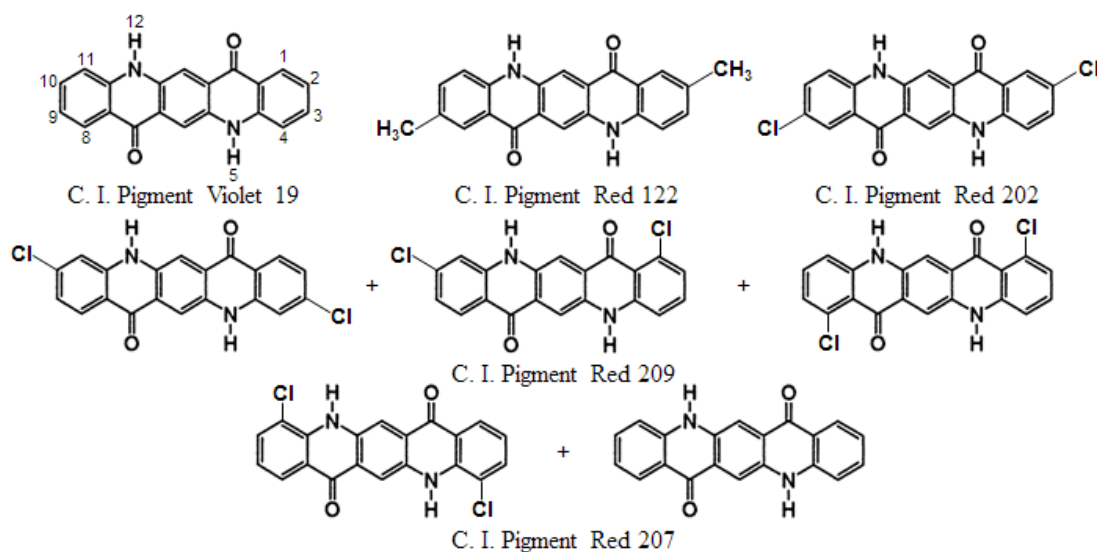


図5-1 代表的なキナクリドン顔料の化学構造[8][98]

5-1-2 キナクリドン色素の結晶構造

キナクリドン色素については、特に無置換体の結晶多形における特徴的な分子配列と、置換基を有する誘導体の結晶構造が幾つか報告されている。

5-1-2-1 キナクリドン色素の無置換体の結晶多形に見られる分子配列

キナクリドン色素の無置換体 (C. I. Pigment Violet 19) は、それぞれ色調の異なる α^I , α^{II} , β , γ の、4種の結晶多形を形成することが知られている[8]。中でも、 β 及び γ の2種類は、顔料として重要な結晶系である[8][98]。

結晶系 β においては、一つの分子に対して、分子短軸方向に並ぶ二つの分子対が、それぞれ二つの強いNH-O水素結合によって分子間のネットワークを形成する(図5-2)。 b 軸方向に π 共役平面が積層し、 c 軸方向に投影すると、分子長軸方向に並ぶ分子の平面同士がherringbone型に並ぶような結晶構造が報告された[8]。 γ においては、一つの分子に対して、隣り合う4つの分子が、それぞれ一つのNH-O水素結合から成るネットワークを形成する(図5-3)。 b 軸方向に π 共役平面が積層し、 c 軸方向に投影すると、分子短軸方向に並ぶ分子の平面同士がherringbone型に並ぶような結晶構造が報告された[8]。 β 及び γ の結晶系では、この様にそれぞれ特徴の異なる水素結合のネットワークが形成される。固体の色調は、 β では紫色、 γ では赤色を呈する[8][98]。

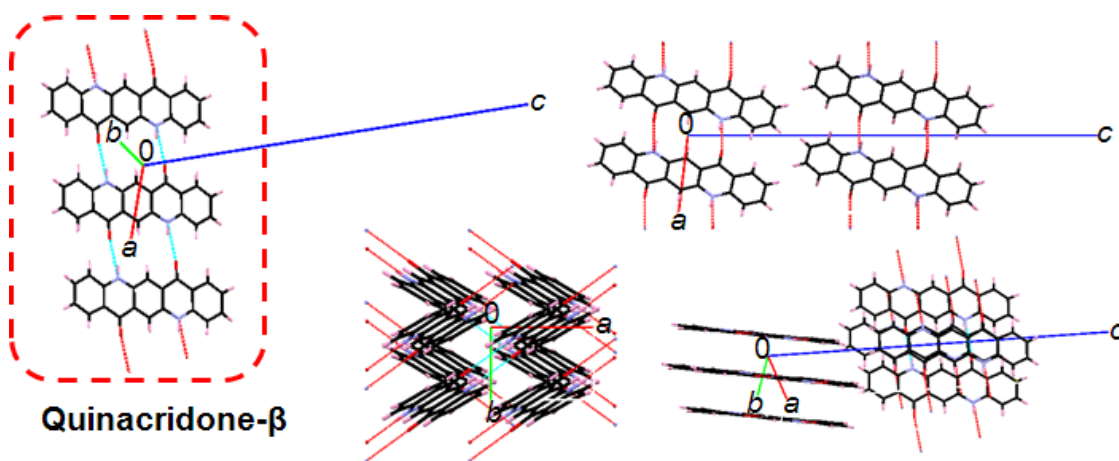


図5-2 無置換キナクリドン色素の結晶多形 β の結晶構造と水素結合ネットワーク[8]

β に見られる水素結合の特徴は、無置換キナクリドン色素と、2,9位や3,10位に置換基を有する誘導体に特有のものであると考えられている[8]。1,8位や4,11位に置換基が導入されると、5,12位の水素結合の方向に置換基による立体障害が生じる。その結果として、1,8位や4,11位に置換基を有する誘導体では、 γ 型の水素結合ネットワークが形成される

[8]。実際に、2,9位に置換基を有するC. I. Pigment Red 122及びC. I. Pigment Red 202と、3,10位に置換基を有する異性体のみのC. I. Pigment Red 209は、それぞれの結晶構造中で、 β と同じ型の水素結合ネットワークを有する。これらの顔料の色調は、より紫色に近い[8]。一方で、4,11位に置換基を有するC. I. Pigment Red 207や、構造異性体を含むC. I. Pigment Red 209は、より赤みがかった色調を呈する[8]。4,11位を塩素で置換した誘導体の結晶構造からは、 γ と同じ型の水素結合ネットワークが確認された(図5-4)[8][103]。

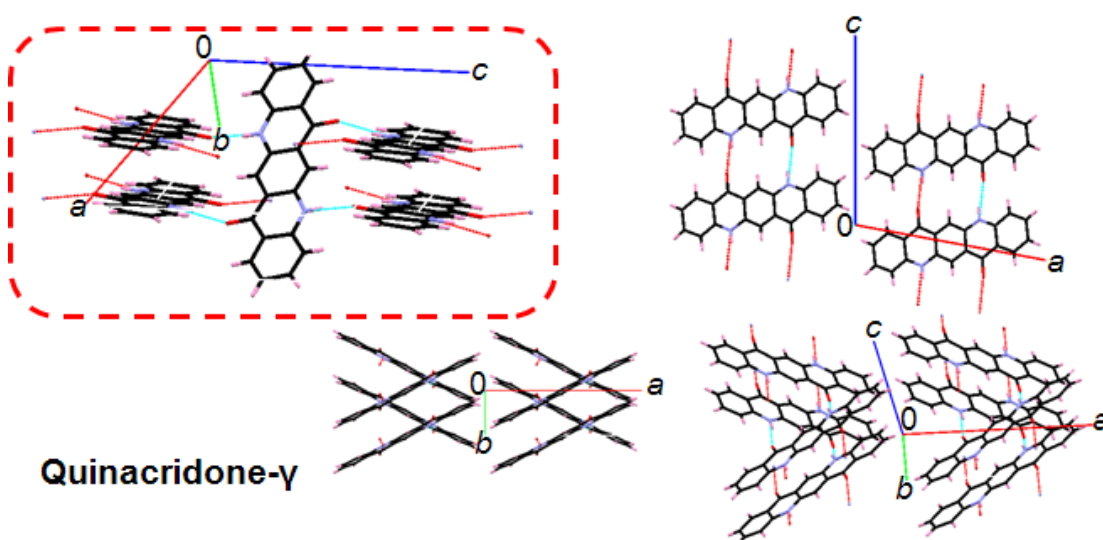


図5-3 無置換キナクリドン色素の結晶多形 γ の結晶構造と水素結合ネットワーク[8]

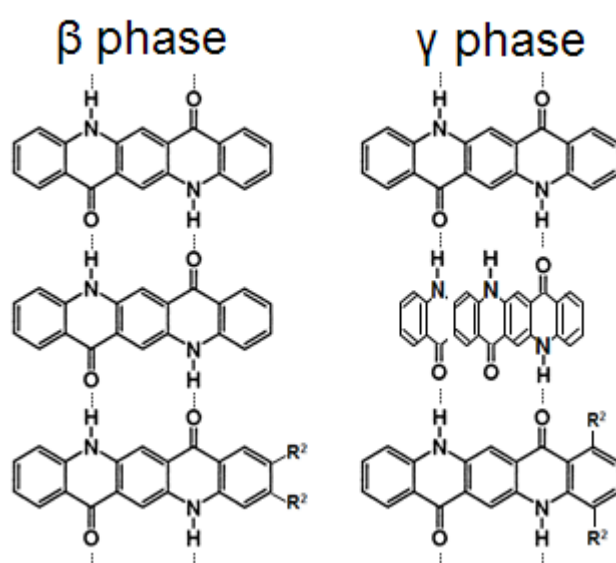


図5-4 キナクリドン色素の置換基位置と水素結合ネットワークの関係[8]

5-1-2-2 結晶構造データベースに報告されているキナクリドン誘導体の結晶構造

有機分子の構造を基本とする世界的な結晶構造データベースであるCambridge Structural Database (CSD) [34][35]には、さらにその他のキナクリドン誘導体の結晶構造が収蔵されている。

無置換キナクリドン色素の結晶構造について、 β 及び γ の報告に加えて、 α^I の結晶系の構造が1件報告されている[8]。この α^I の結晶構造は粉末X線回折の結果に基づいており、 β と同じ水素結合ネットワークの特徴を有している。一方で、この α^I の構造においては、分子内結合の距離や角度について、最適化が必要な幾つかの形状の異常が見られた[8]。

置換基を有する誘導体では、2,9位や3,10位を塩素及びメチル基で置換した場合の結晶構造がCSDに含まれている[104][105][107][108][109]。3,10位を置換した誘導体の構造異性体である、1,10位及び1,8位を置換した誘導体については、結晶構造の報告が見られない。これには、代表的なキナクリドン誘導体の合成経路（図5-5）[8][98]において、これらの構造異性体の作り分けが難しいことが関連していると考えられる。

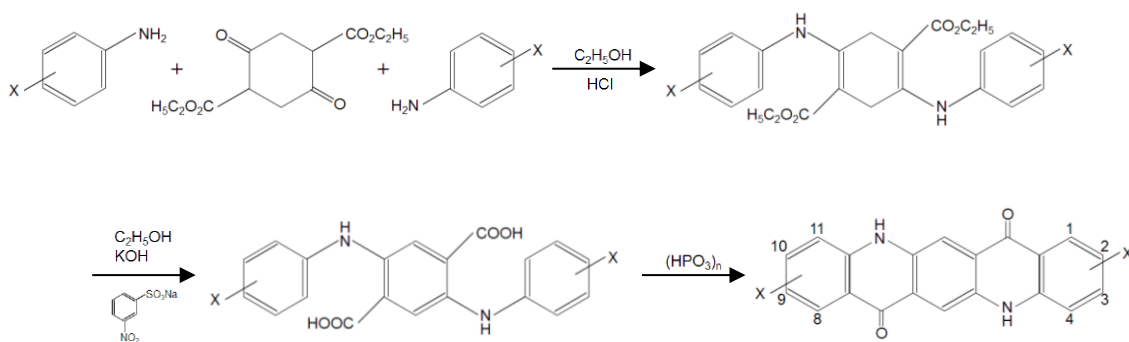


図5-5 キナクリドン誘導体の代表的な合成経路[8]

その他に、5,12位のアミノ部位に幾つかの長さの異なるアルキル基を導入した誘導体の結晶構造が多数、報告されている[109][110][111][112][113][114][115][116]。このような化合物は、無置換キナクリドン色素と臭素化アルキルとの反応によって合成される[111]。アミノ部位の置換基の効果により、NH-O水素結合が阻害されることで、分子間のパッキングが弱まる。結果的に、これらの誘導体は可溶化し[111]、蒸着膜などの作成が容易になる[112]。そのため、これらの誘導体について、有機EL素子などへの応用が検討されている[112][114][115][116]。アミノ部位にブチル基及びヘキサデシル基を有する誘導体においては、それぞれ結晶多形の報告も確認された[112][113]。

5-1-3 本章における課題

本章では、キナクリドン色素において、結晶構造におけるアルキル置換基の効果を調べるために、CSDで結晶構造が報告されている誘導体の中から、骨格にアルキル基を含んでいるものに着目した(図5-6)。キナクリドン色素は、ビスアゾメチン色素やジケトピロロピロール色素と同様に、平面性の高い π 共役系構造を有する。アルキル置換基を有する一連のキナクリドン誘導体の結晶構造に着目することで、本論文の目的である有機色素の結晶構造におけるアルキル置換基の効果を、第2章、3章、4章と同様に検討し、知見を拡張させることが可能である。

CSDにおいては、無置換のキナクリドン色素(1)の他に、2,9位にメチル基を有する誘導体(2)と、ジアミノ部位にメチル基、ブチル基及びヘキシルデシル基を有する誘導体(3, 4及び5)の結晶構造が報告されている。無置換キナクリドン色素においては β 及び γ の結晶多形が、ジアミノ部位にブチル基及びヘキシルデシル基を有する誘導体ではそれぞれ、4種(A, B, C, D)及び2種(A, B)の結晶多形が確認されている[8][112][113]。これらの誘導体の結晶多形を含む計10の結晶構造(1 β , 1 γ , 2, 3, 4A~4D, 5A, 5B)を対象として、結晶中の分子配列におけるアルキル基の効果を検討した(図5-6)。アミノ部位にアルキル基を有する3, 4A~4D及び5A, 5Bの結晶構造と、1 β , 1 γ , 2の結晶構造の特徴を比較することで、特にアミノ部位に導入したアルキル基の影響を体系的に明らかにすることを試みた。ビスアゾメチン色素やジケトピロロピロール色素における第2章、3章、4章の検討と同様に、結晶構造を基にした格子エネルギー計算を行うことで、結晶中でエネルギー寄与の大きい特徴的な低次元配列を明らかにした。1~5の分子構造と、10の結晶構造中の特徴的な低次元配列との相関を調べ、キナクリドン誘導体の結晶構造において、アルキル置換基が果たす影響を検討した。

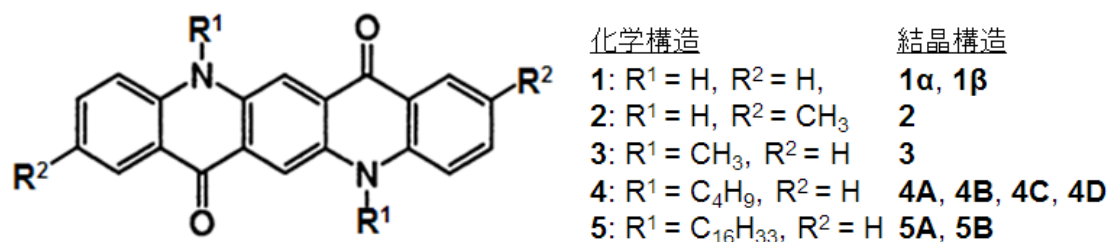


図5-6 無置換キナクリドン色素とアミノ部位及び2,9位にアルキル基を有する
誘導体の化学構造

5-2 実験方法

5-2-1 格子エネルギー計算

結晶多形を含む10の結晶構造を基にCLP model[85]を用いて、格子エネルギー計算を行った（式 (1)～(3)）。

$$E_{ij} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = A \exp(-BR_{ij}) - CR_{ij}^{-6} + q_i q_j / R_{ij} \quad (1)$$

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \sum_j E_{ij} \quad (2)$$

$$E_{\text{latt}} = -\Delta H_{\text{sub}} = 1/2 E_{\text{tot}} \quad (3)$$

式 (1) に含まれる A 、 B 及び C の経験的パラメータについて、CLP modelでは、計算の際に、化学構造と原子間距離から、水素結合性の原子を判別して最適なパラメータを適用する[85]。結晶格子に含まれる一分子あたりに算出した全体の安定化エネルギー E_{tot} （式 (2)）に対する相互作用エネルギー E_{ij} （式 (1)）の寄与率の大きい分子対を順位付けすることで、結晶中で特徴的な低次元の分子配列をそれぞれ明らかにした。分子構造と、エネルギー寄与の大きい低次元配列の特徴との相関を探ることで、一連のキナクリドン誘導体の分子配列に対するアルキル基の効果を検討した。

5-2-2 無置換キナクリドン色素とジアミノ部位及び2, 9位にアルキル置換基を有する一連のキナクリドン誘導体の結晶構造の比較

格子エネルギー計算によって明らかになった低次元の分子配列の特徴を、Mercury 3.5 [73][74]を用いて幾何学的に比較した。特に、多くの結晶中で確認される1次元の積層分子配列については、キナクリドンの分子骨格に幾何学パラメータを設定し、詳細な比較を行った（図5-7）。

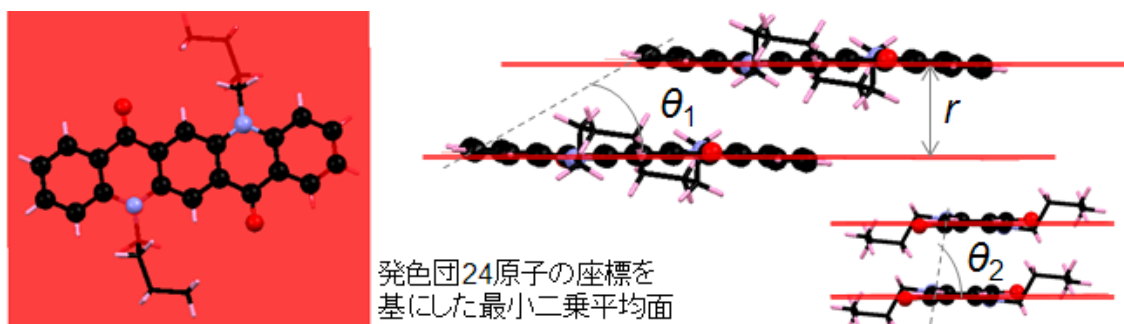


図5-7 キナクリドン誘導体の結晶中の1次元配列の幾何学的な比較

5-3 結果と考察

5-3-1 データベースから得られたキナクリドン誘導体の結晶構造

CSDから引用された誘導体**1**～**5**の結晶多形を含む10の結晶構造[8][105][110][112][113]に関する結晶学データを表5-1に示す。

表5-1 **1β**, **1γ**, **2**, **3**, **4A**～**4D**, **5A**, **5B**の結晶学データ

	1β	1γ	2	3	4A	4B	4C	4D	5A	5B
REFCODE	QNACRD07	QNACRD08	MHQACD02	NMEQAC02	WAMFAS01	WAMFAS02	WAMFAS03	WAMFAS04	NULTIY	NULTIY01
Formula	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₂	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₂	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂	C ₅₂ H ₇₆ N ₂ O ₂	C ₅₂ H ₇₆ N ₂ O ₂
Crystal System	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Z	2	2	1	2	4	2	4	2	2	2
<i>a</i> / Å	5.692(1)	13.697(9)	3.865(3)	4.928(3)	13.443(3)	7.2362(14)	7.5410(15)	7.1938(14)	21.731(4)	16.912(3)
<i>b</i> / Å	3.975(1)	3.881(3)	6.372(3)	11.103(3)	11.745(2)	14.737(3)	14.766(3)	10.337(2)	7.2815(15)	9.830(2)
<i>c</i> / Å	30.02(4)	13.402(1)	15.78(2)	14.462(2)	15.632(3)	10.360(2)	20.209(5)	15.022(3)	14.910(3)	15.129(3)
<i>α</i> / °	90	90	93.94(6)	90	90	90	90	94.67(3)	90	90
<i>β</i> / °	96.76(6)	100.44(1)	91.51(8)	98.39(2)	114.52(3)	106.60(3)	108.08(3)	90.58(3)	101.49(3)	114.41(3)
<i>γ</i> / °	90	90	100.00(6)	90	90	90	90	101.87(3)	90	90
R-factor / %	8.98	20.9	5.62	4.41	4.88	4.21	4.8	7.46	5.72	4.68
Temperature / K	293	293	123	223	293	293	293	293	293	293
Density / g cm ⁻³	1.538	1.48	1.481	1.444	1.256	1.332	1.318	1.295	1.093	1.104
Polymorph	β	γ			A	B	C	D	A	B
Colour	red-violet	dark red	red	red	red	red	red	red	red	red
Reference	[8]	[8]	[111]	[116]	[118]	[118]	[118]	[118]	[119]	[119]

2及び**4D**では、triclinicに属する*P*-1の空間群が確認された。その他の8の結晶構造では、monoclinicに属する結晶格子が確認された。空間群と格子定数に関しては、10の結晶構造間で特徴的な相関は見られなかった。また、**1β**及び**1γ**、**4A**～**4D**、**5A**及び**5B**のそれぞれの結晶多形に関しても、多形間で結晶格子の形状は大きく変化していることが確認された（表5-1）。

5-3-2 無置換キナクリドン色素とジアミノ部位及び2, 9位にアルキル基を有する一連のキナクリドン誘導体に関する格子エネルギー計算

10の結晶構造を基にそれぞれ格子エネルギー計算を行った。各結晶中で、格子の安定化に対するエネルギー寄与の1次元及び2次元の分子配列の特徴を順に調べた。

無置換キナクリドン色素の結晶多形βである**1β**では、特徴的な水素結合ネットワーク

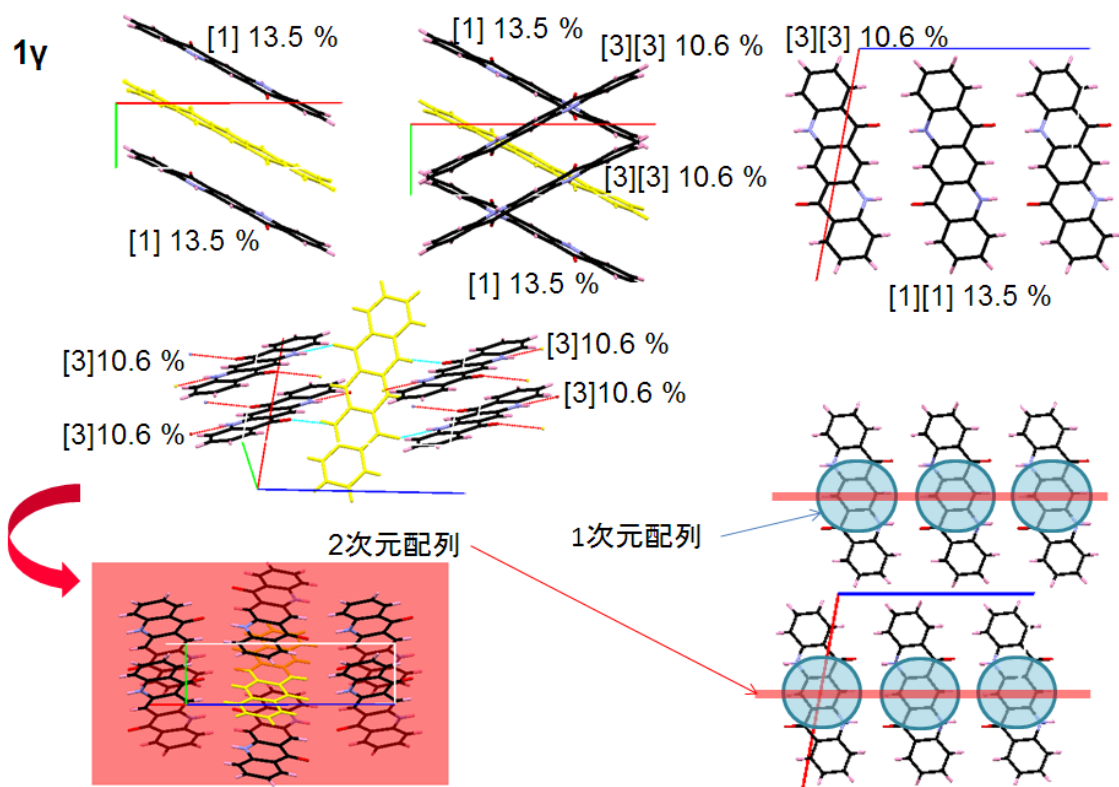


図5-9 **1γ**におけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元結晶構造

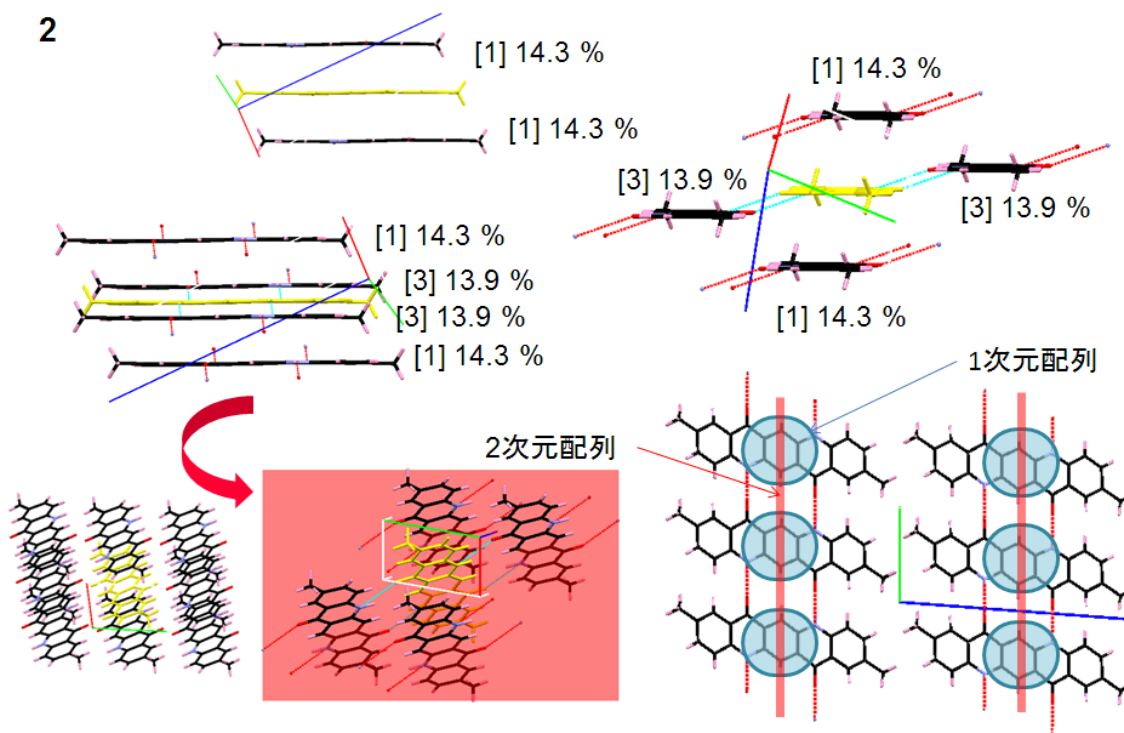


図5-10 **2**におけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元結晶構造

2,9位にメチル基を有する**2**では、**1β**と類似した水素結合ネットワークの形成が報告されている[8][105]。**2**における相互作用寄与第一位の分子対は、基準分子に対して1次元に積層した分子対であることがわかった (図5-10)。積層分子に続いて、**1β**と類似した水素結合ネットワークを形成する分子対が強く相互作用していた (図5-10)。積層分子及び**1β**と同型の水素結合により特徴的な2次元配列が形成された。2次元配列は互いに平行に並んでいた。一方、**2**の配列を分子長軸方向に投影した場合、**1β**とは異なって、 π 共役平面は平行に並ぶような構造を形成していることがわかった。

1β, **1γ**及び**2**では、それぞれ特徴的な水素結合のネットワークが確認された。一方で、格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい分子対に着目すると、**1β**では、水素結合性の分子配列が第一位の寄与を示した一方、**1γ**及び**2**では水素結合性の配列よりも、積層分子間の相互作用の寄与率が大きくなっていた。**1β**, **1γ**及び**2**で見られる積層分子対間の平面間距離は、それぞれ、3.333, 3.407及び3.389 Åであった。分子長軸方向及び短軸方向の角度は、**1β**で74及び57 °、**1γ**で60及び74 °、**2**で64及び73 °であった。積層分子間の関係は、**1γ**と**2**で類似性が見られる。**1γ**と**2**では水素結合の特徴が異なる一方、類似した配列を有する積層分子は、格子の安定化に最も強く寄与していた。 π 共役平面を有する有機分子においては、互いに平行に重なる分子平面間で、僅かに平面がスリップしたような配向が、最安定なエネルギー状態を取る場合が報告されている[47][48]。積層分子間の相互作用と、水素結合による相互作用を定性的に比較する場合には注意が必要であるが、**1β**, **1γ**及び**2**に見られる計算結果は、これらの水素結合性の結晶構造が、水素結合によるエネルギーの安定化と、 π 共役平面の積層による安定化の二つの微妙なバランスによって特徴付けられることを示唆した。

アミノ部位にメチル基を導入された**3**では、水素結合が阻害された構造が確認された (図5-11)。水素結合によって形成される分子配列によるエネルギー寄与は無く、*a*軸方向に1次元に積層する分子間で最も強い相互作用が生じていた。続く相互作用の強い分子対は、基準分子に対して平面同士がherringbone型に並ぶ4対の分子対であった。1次元の積層分子による配列と、この4対の分子対の配向により、互いに交わる二つの特徴的な2次元配列が形成された (図5-11)。

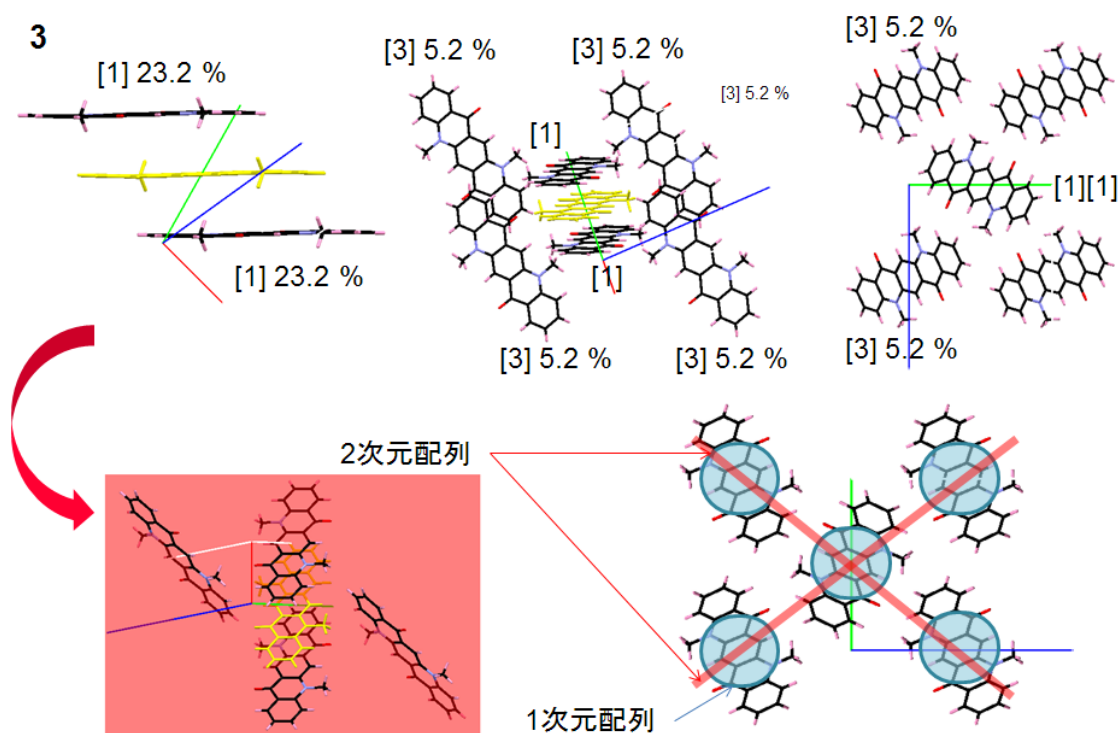


図5-11 3におけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元構造

続いて、アミノ部位にブチル基を導入された4種の結晶多形**4A**～**4D**に着目した。

4Aでは、対称性を持たない分子構造上で、ブチル基が分子平面に対して同じ側に大きく立ち上がっていた（図5-12）。この影響から、**4A**では、ブチル基を互いに反対の方向に向けるようにして積層する分子対が、強い相互作用を持って形成されていた（図5-12）。積層分子対による2量体が、**4A**の結晶構造中で互いに独立して配向している（図5-12）。続くエネルギー寄与の大きい分子対は、基準分子の分子平面に垂直に平面が配向するような2対の分子であった（図5-12）。**4A**の結晶中では、エネルギー寄与の大きい2量体が、結晶中での0次元の構造体のように存在する。この場合において、特徴的な2次元の配列は特定できなかった（図5-12）。

4Bでは、対称心を有する分子が**a**軸の方向に積層し、最も強いエネルギー寄与を与えていた（図5-13）。続いてエネルギー寄与の大きい分子対は、基準分子に対して**b**軸及び**c**軸方向に配向した4対の分子対であった。**a**軸方向の1次元配列と、4対の分子対の配向により、互いに交差する特徴的な2次元の配列が形成された（図5-13）。

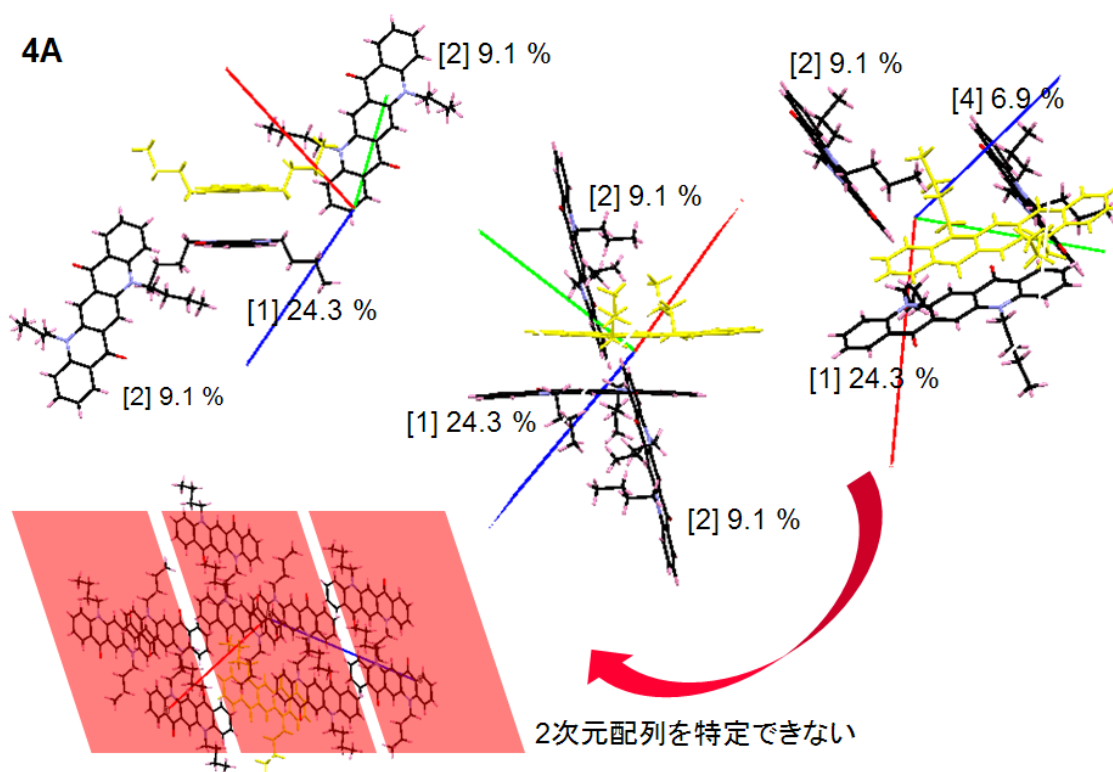


図5-12 4Aにおけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元結晶構造

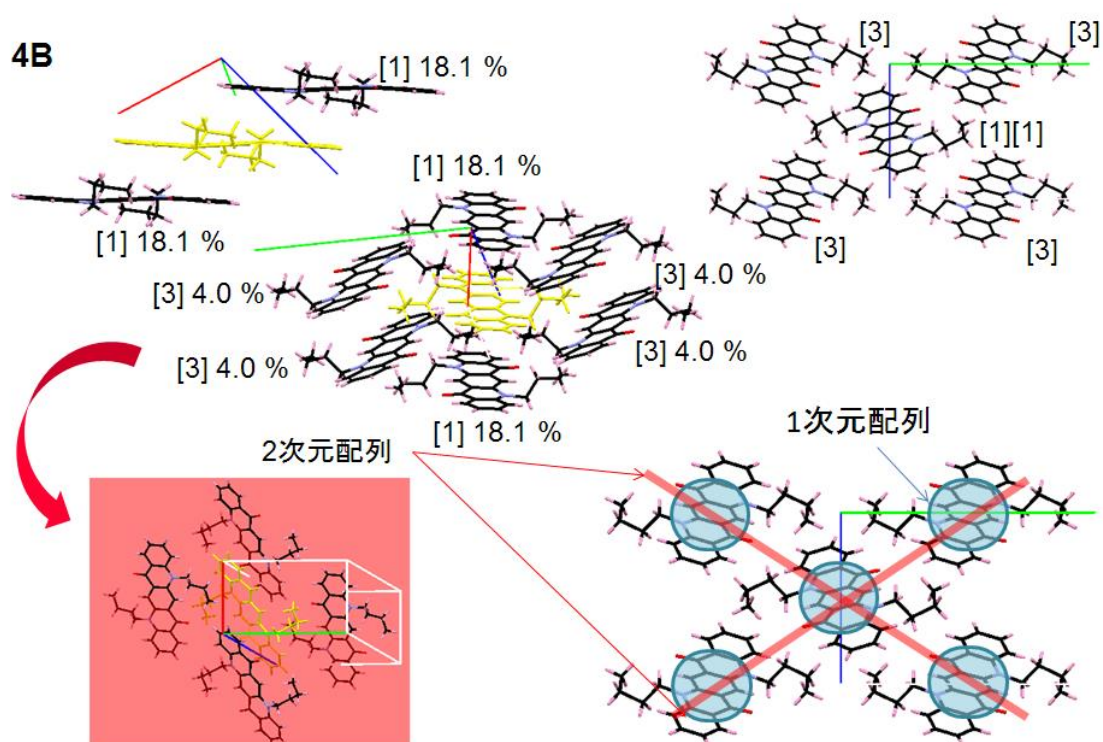


図5-13 4Bにおけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元結晶構造

4Cでは、分子構造中に対称要素を持たない構造が確認された。基準分子に対してそれぞれ異なる平面同士のスリップ角を有し積層する2種類の分子対が、それぞれ、格子の安定化に対して第一位及び第二位のエネルギー寄与を与えていた。これらの分子対は、*a*軸方向にエネルギー的に重要な1次元の配列を形成する。*b*軸及び*c*軸方向に配向するエネルギー寄与第三位の分子対との関係から、互いに交差する特徴的な2次元の配列が形成された（図5-14）。

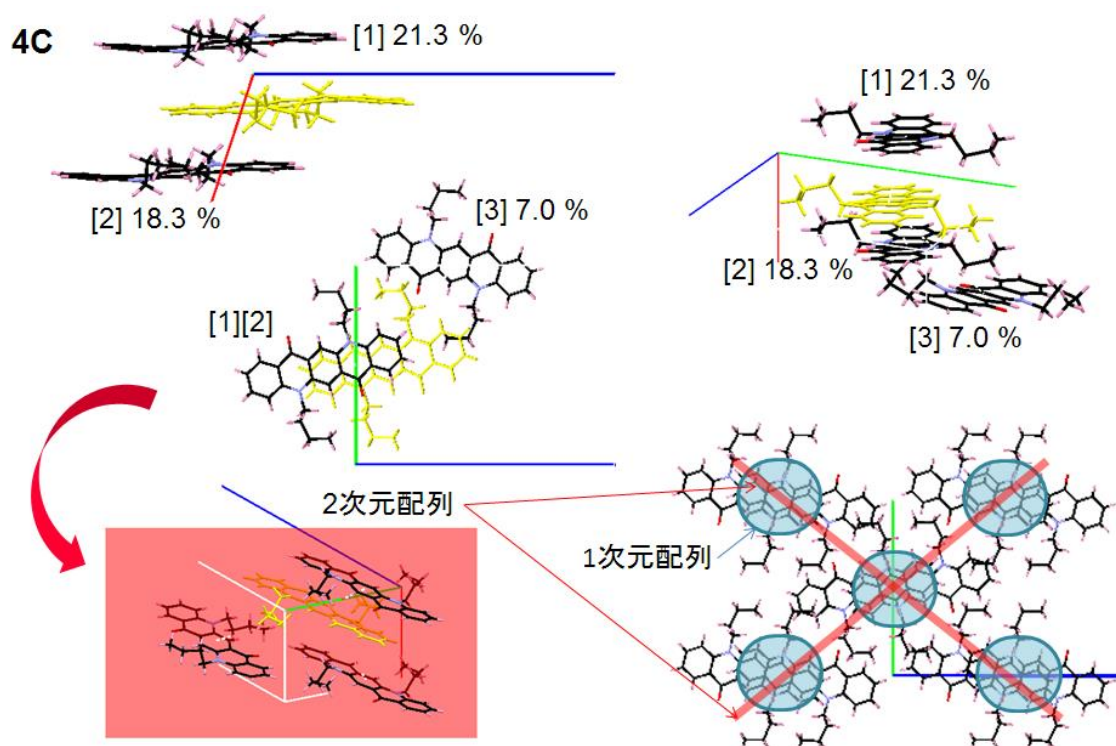


図5-14 **4C**におけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元構造

4Dは、結晶格子中に互いに独立な2つの分子を含んでいた（図5-15）。独立した2つの分子のそれぞれに対して、エネルギー寄与第一位の積層分子対との相互作用が確認された（図5-15）。これらの積層分子によって形成される1次元の配列は、結晶中で互いに対称独立の関係にある（図5-15）。続いて相互作用の強い分子対は、対称独立した一方の分子に対して、長軸方向に配向する分子対であった。この配向に該当する分子においては、1次元配列同士の関係によって、特定の2次元の配列を特徴付けることができた。一方で、互いに対称独立な二つの1次元配列を同等に評価して、2次元配列を特徴付けることはできなかった（図5-15）。

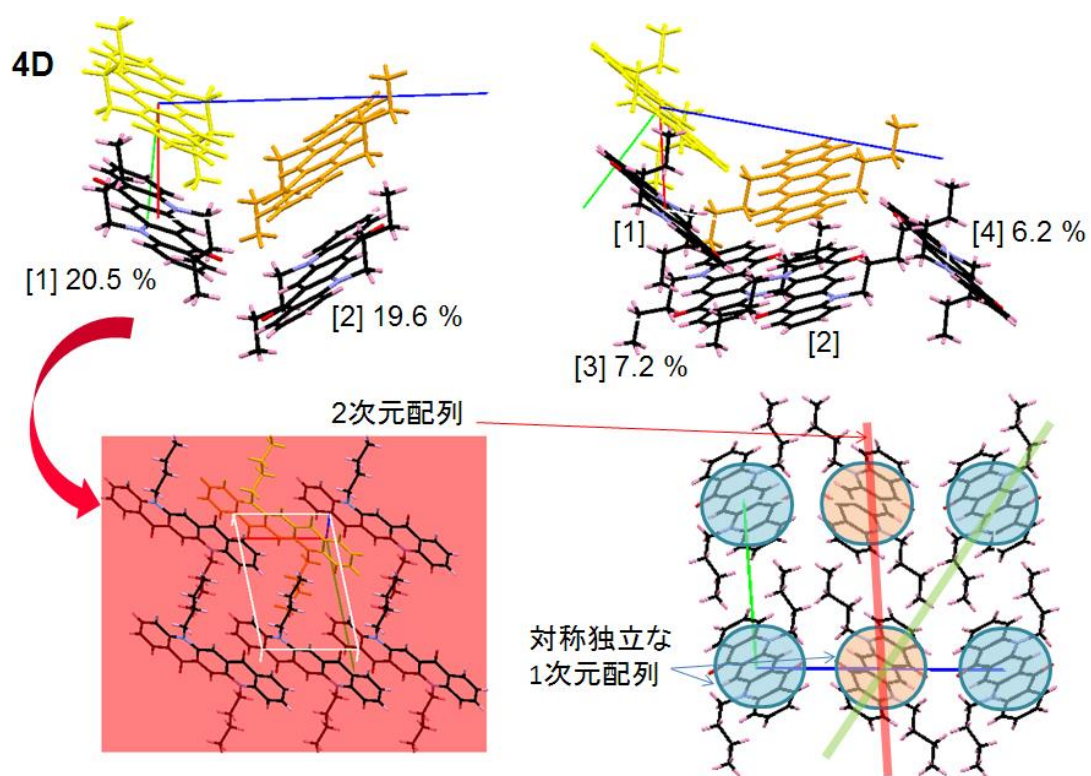


図5-15 **4D**におけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元結晶構造

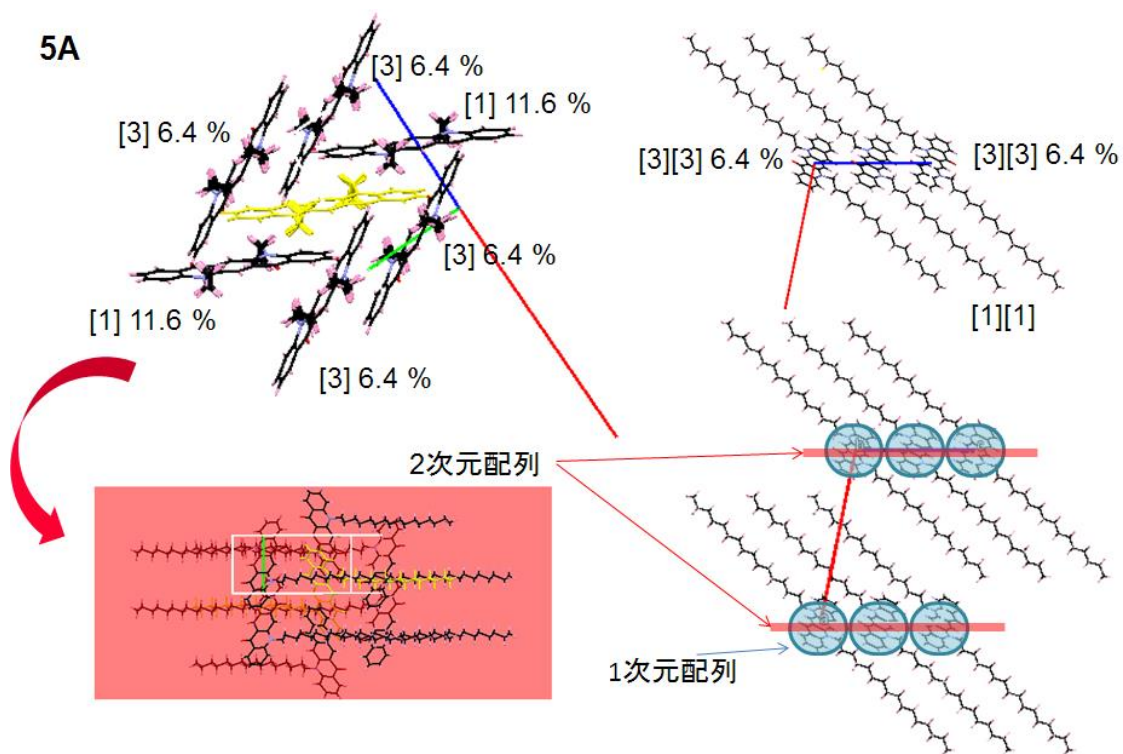


図5-16 **5A**におけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元結晶構造

最後に、アミノ部位にヘキシルデシル基を有する誘導体の結晶多形**5A**及び**5B**に着目する。

5Aでは、対称心を有する分子が***b***軸方向に積層した1次元配列が格子の安定化に最も寄与していた（図5-16）。続いてエネルギー寄与の大きい分子対は、基準分子に対して***b***軸方向及び***c***軸方向に配向する4対の分子対であった。これらの4対の分子対のヘキシルデシル基は、基準分子のヘキシルデシル基を互いに重なり合うように配向していた（図5-16）。***b***軸方向の1次元配列と、4対の分子対の配向によって、互いに平行に並ぶ特徴的な2次元の配列が形成された（図5-16）。

5Bでは、**5A**と比べて、ヘキシルデシル基が分子平面からより立ち上がった構造を形成していた（図5-17）。**5B**では、基準分子に対して***b***軸及び***c***軸方向に配向した4対の分子対が、格子の安定化に最も寄与していた（図5-17）。これらの分子対は、長いヘキシルデシル基を基準分子の π 共役平面に平行に重ね合すように配向していた。**5B**では、積層分子による配列は見られなかった。4対の分子対から成る、互いに平行な2次元の配列を、エネルギー寄与の大きい2次元配列として特徴付けた（図5-17）。

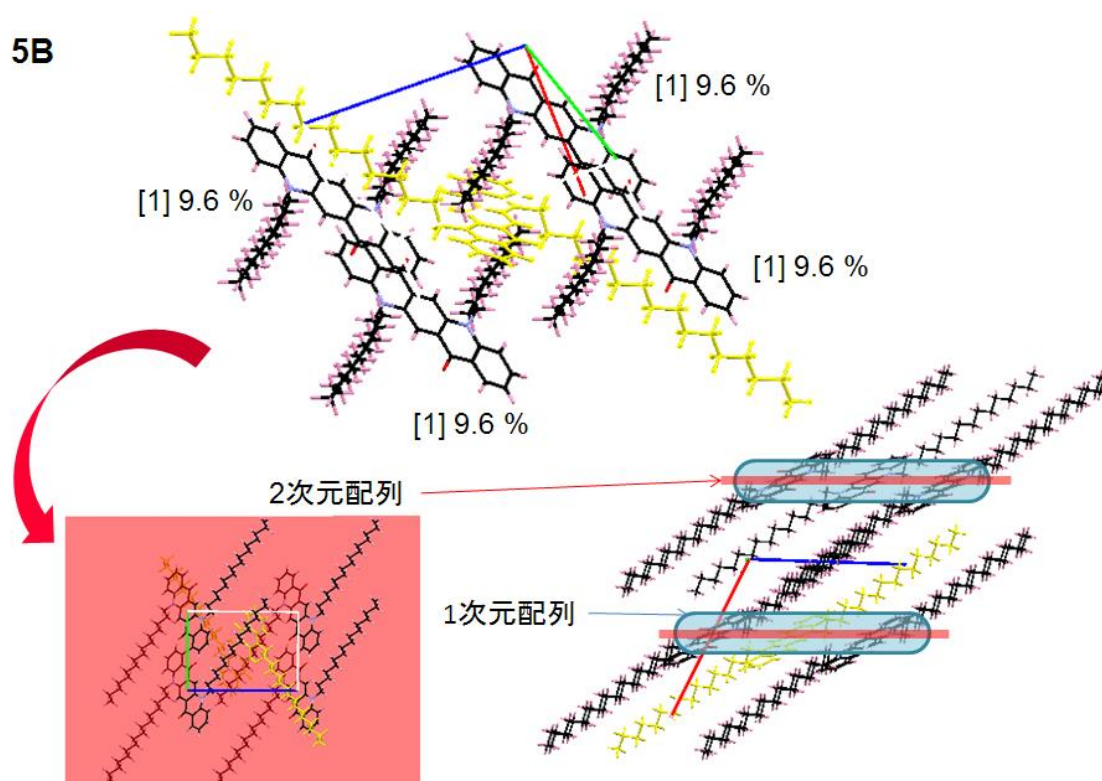


図5-17 **5B**におけるエネルギー寄与の大きい1次元及び2次元の配列と3次元結晶構造

5-3-3 無置換キナクリドン色素とアミノ部位及び2, 9位にアルキル基を有する一連の キナクリドン誘導体の結晶構造の特徴と置換基の効果

格子エネルギー計算の結果から、明らかになった10の結晶構造の特徴を分類し（図5-18）、キナクリドン色素に導入されたアルキル置換基の位置や長さの効果について検討した。

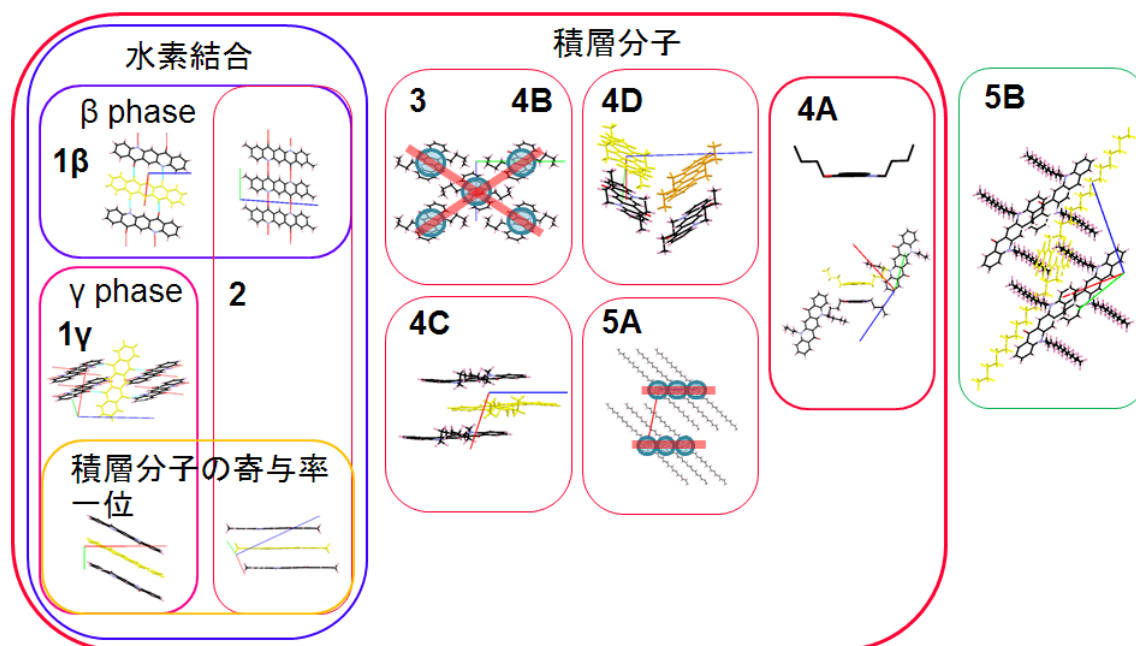


図5-18 10の結晶構造における特徴的な分子配列の分類

まず、置換基を有さないキナクリドン色素の結晶多形**1β**及び**1γ**と、2,9位にメチル基を有する誘導体**2**の結晶構造においては、水素結合と π 共役平面の重なりによって形成される特徴的な分子配列がそれぞれ確認された。**2**における水素結合ネットワークは、**1β**のものに類似していた。一方で、格子の安定化に最も寄与する分子配列は、**2**と**1γ**で類似していた。**2**に関する格子エネルギー計算と構造の比較の結果から、2,9位のメチル基は水素結合の形成に対して影響を及ぼさないことがわかった。

アミノ部位にアルキル基を導入した一連の誘導体では、結晶中で水素結合は形成されなかった。**4A**では、分子平面に対して同じ側に立ち上がるアミノ部位のブチル基の効果により、特徴的な積層構造を有する2量体が形成された。アミノ部位に長いヘキシルデシル基を導入した誘導体の結晶多形の内、**5B**では、 π 共役平面同士の重なりが確認されず、ヘキシルデシル基が π 共役平面の両側に対して平行に配向したような特徴的な構造が形成された。このことは、長いヘキシルデシル基の効果により、アルキル基部位の

疎水性相互作用が、キナクリドン色素の π 共役平面による相互作用よりも優勢に働いた可能性を示唆した。

アミノ部位にアルキル基を有するその他の結晶系**3**, **4B**~**4D**, **5A**においては、結晶構造中で1次元の積層分子による配列がそれぞれ確認された。無置換キナクリドン色素及び2,9位にメチル基を有する誘導体の場合と共に、一連の結晶構造の中から確認された1次元積層分子の配列を幾何学的に評価した結果を表5-2に示す。

表5-2 結晶中で見られる1次元積層分子配列の特徴

	1β	1γ	2	3	4B	4C		4D	5A
π 共役平面間の距離 $r/\text{\AA}$	3.33	3.41	3.39	3.37	3.50	3.50	3.52	3.42	3.47
分子長軸方向のスリップ角 $\theta_1/^\circ$	74	60	64	43	29	30	44	29	29
分子短軸方向のスリップ角 $\theta_2/^\circ$	57	71	73	80	73	85	70	77	77

キナクリドン色素の分子構造上に設定した幾何学パラメータ（図5-7）を基に、1次元配列中の積層分子対間の π 共役平面の距離と、分子長軸方向及び短軸方向の平面間のスリップ角を測定した。結果、 π 共役平面間の距離については、結晶構造間で大きな差は見られないことがわかった。分子短軸方向の角度についても特徴的な変化は見られなかった。一方で、分子長軸方向のスリップ角は、アミノ部位に置換基を導入した場合（29~44 $^\circ$ ）では、そうでない場合（60~74 $^\circ$ ）と比べて、値が小さくなっていることがわかった。表5-2に示した8の結晶構造中で、1次元の積層分子配列は、結晶格子の安定化に対してエネルギー的に重要な役割を果たしていた。この構造の形成に対するアルキル基部位の影響は、キナクリドン誘導体の固体構造を検討する上で重要である。

以上の結果から、アミノ部位に導入されたアルキル置換基は、キナクリドン誘導体の水素結合を阻害することがわかった。2つのブチル基が分子平面に対して片側に立ち上がる**4A**の構造では、特徴的な積層構造を有する2量体が形成された。アルキル基部位がヘキシルデシル基まで長くなると、積層分子間の相互作用による配列形成に変化が生じていた。一連の結晶中の多くでは、格子の安定化へのエネルギー寄与の大きい1次元の積層分子配列が確認された。アミノ部位にアルキル基を導入した誘導体では、この1次元配列中の分子長軸方向のスリップ角が、他の結晶構造の場合と比べて小さくなっていることがわかった。

5-4 本章の結論

本章における検討から、キナクリドン色素のアミノ位にアルキル置換基を導入することで、水素結合による分子配列の形成が阻害されることがわかった。1次元に積層する分子のスリップ角が、アルキル基の導入により小さくなっていた。アミノ位にブチル基を有する誘導体の1種の結晶多形で、分子平面から同じ側に2つのブチル基が立ち上がった特徴的な分子構造が形成された。アミノ位にヘキシルデシル基を有する誘導体では、唯一、積層分子による1次元配列が形成されなかった。アミノ位のアルキル基は、水素結合を阻害し、誘導体の低次元配列の形成に影響を与えていた。

本章においては、アルキル基の長さをメチル基、ブチル基、ヘキシルデシル基に限定している。データベース[34][35]に含まれているキナクリドン誘導体の結晶構造には、これらと異なる長さのアルキル基を有する誘導体の例が報告されていない。アルキル基の長さが、結晶中の分子配列に与える影響を体系的に調べるためには、今後、長さの異なるアルキル基をアミノ位に導入した誘導体のシリーズを合成し、その結晶構造を調べることが求められる。

アルキル基の位置の効果についても興味を持たれる。今回の検討ではNH-O水素結合を完全に阻害するような位置に導入されたアルキル置換基の効果に着目した。キナクリドン色素においては、他に、2,9位、1,8位、4,11位、3,10位などへのアルキル基の導入が可能である。特に、1,8位、1,10位、3,10位にそれぞれ置換基を有する誘導体の場合では、NH-Oの水素結合の影響と、導入した置換基による効果の微妙なバランスによって、特徴的な分子配列が作り分けられる可能性がある。今後、これらの位置にアルキル基を導入した同位体の結晶構造をそれぞれ比較することで、さらに、アルキル置換基を用いてキナクリドン色素の結晶中の分子配列を様々に設計するような構造設計に資する知見が得られるかもしれない。

本章では、アミノ位にブチル基を有する誘導体で、4つの異なる結晶多形が確認された。また、その内の1つは、分子平面から同じ側に2つのブチル基が立ち上がった特徴的な構造を形成していた。このようなブチル基部位の構造の特徴は、第4章のジケトピロロピロール誘導体の場合にも見られている。ブチル基は、分子骨格中にcis体とtrans体の変化を生じる。このような要因が、ブチル基の様々な局所安定的な構造に寄与している可能性がある。

ヘキシルデシル基を有する誘導体では、長いヘキシルデシル基が分子配列の形成に対して支配的であるかのような特徴的な構造が形成された。アルキル基のある長さに置いて、急激な分子配列の変化が見られる例や、その基準となる知見は明確には示されていない。

ない。今後、ブチル基から徐々に鎖長を長くしたアルキル基をアミノ位に導入し、誘導体の結晶構造が調べられることで、キナクリドン色素のような発色団を有する化合物において、分子配列の急激な変化をもたらすアルキル鎖長の基準点を検討できる可能性がある。

第6章 ビスアゾメチン色素、ジケトピロロピロール色素、キナクリドン色素の結晶構造におけるアルキル置換基の効果

本章では、第2章から第5章までの結果をまとめ、ビスアゾメチン色素、ジケトピロロピロール色素、キナクリドン色素の3つの色素系の結晶構造の形成に対して共通して見られるアルキル置換基の効果について、検討した。

6-1 第2章から第5章までの各章における結論のまとめ

第2章から第5章までの各章で明らかになった、ビスアゾメチン色素、ジケトピロロピロール色素、キナクリドン色素の3つの各色素系の結晶構造におけるアルキル置換基の効果を図6-1にまとめる。各色素系において、アルキル基が結晶中の特徴的な分子配列に与える影響が示された。

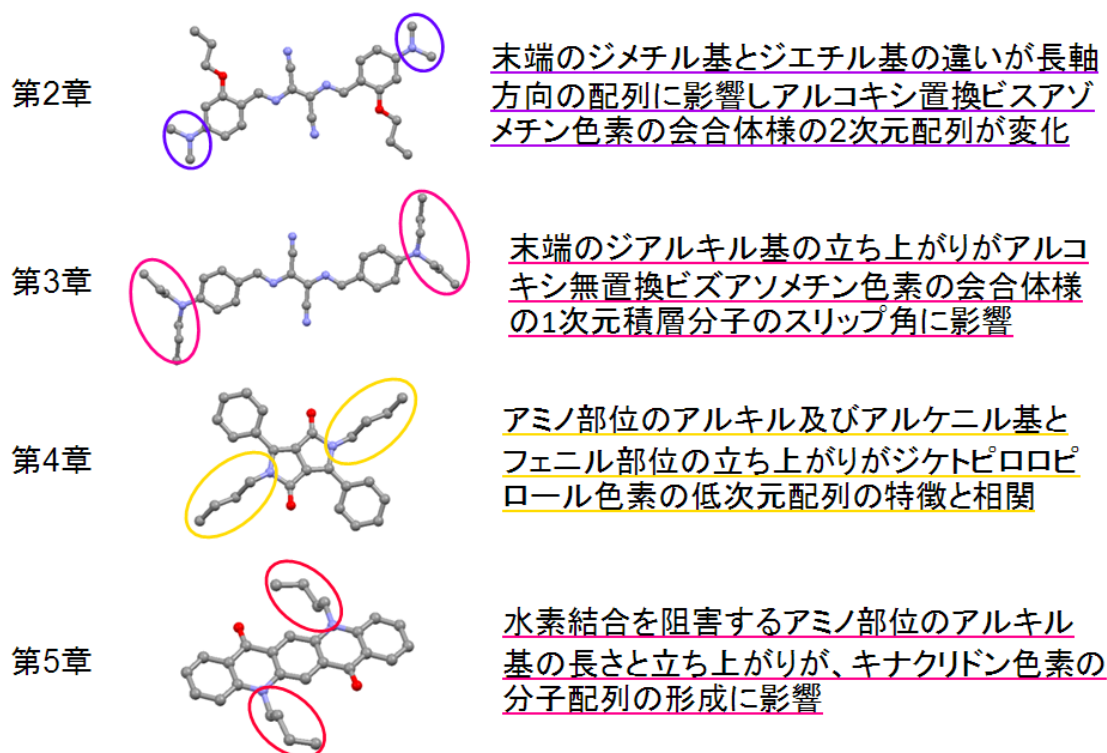


図6-1 第2章から第5章までの検討による各色素系の結晶構造におけるアルキル基の効果

6-2 アルキル基を有する色素誘導体において特徴的な積層分子の配列

アルキル基を導入した3つの色素系に共通して、1次元及び2次元に π 共役平面が積層した分子の配列がよく確認された。

ビスアゾメチン色素においては、第2章及び第3章で、アルコキシ基を有する誘導体とアルコキシ無置換の誘導体の結晶構造について議論した。これらの誘導体は、どちらも末端にアルキル置換基を有する。一連のビスアゾメチン色素の誘導体で、1次元に積層する分子の配列が、格子の安定化に最も寄与する配列として確認された。さらに、アルコキシ置換誘導体や、アルコキシ無置換のジエチル及びジプロピルアミノ誘導体では、分子長軸方向に分子が積層し、特徴的な積層分子から成る2次元の配列が確認された。この分子配列は、現在、提案されている会合体にも類似した構造であり、特徴的な構造を有していた (図6-2)。

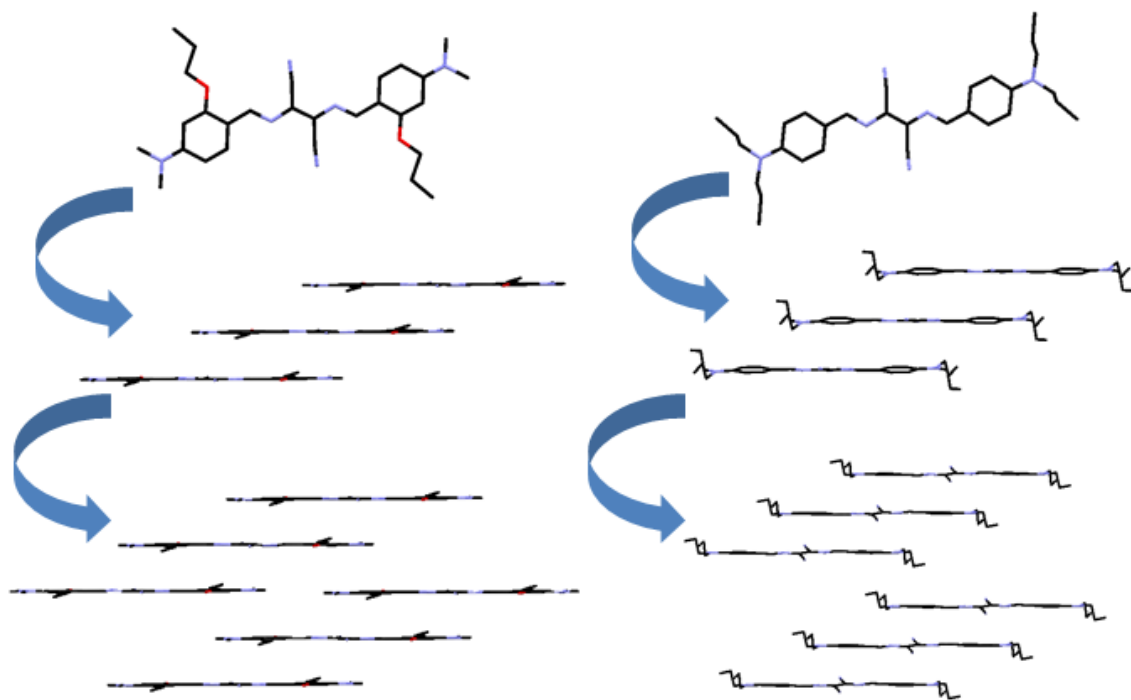


図6-2 ビスアゾメチン誘導体における結晶中の1次元及び2次元の積層分子配列

ジケトピロロピロール色素の誘導体では、アルキル基及びフェニル部位の分子配座によって、積層分子配列の特徴が分類された。分子に対称心を有する誘導体で、アルキル基及びフェニル部位の立ち上がりが小さい場合には、平行な平面間で分子が僅かにスリップしながら、1次元に積層するような分子構造が形成された。分子が C_2 対称性もしくは C_1 対称性を有し、アルキル基が分子平面に対して片側に大きく立ち上がるような誘導体では、分子間に映進対称性を有する積層分子の配列が確認された。これらの1次元の

積層分子による配列は、一連のジケトピロロピロール誘導体の結晶構造中で、格子の安定化へのエネルギー寄与が最も大きい分子配列であった（図6-3）。

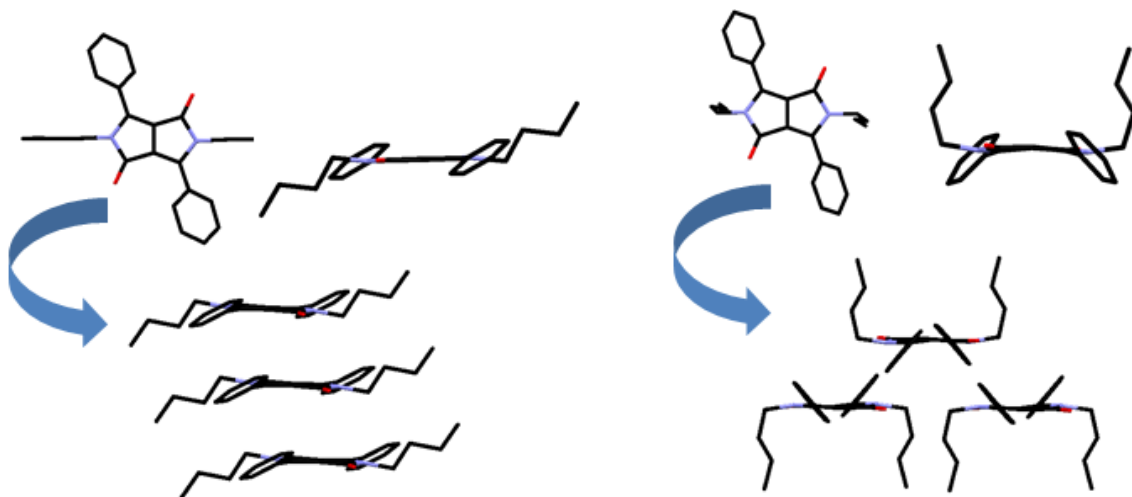


図6-3 ジケトピロロピロール誘導体における結晶中の1次元の積層分子配列

キナクリドン色素の結晶構造においては、無置換体と、ジアミノ部位及び2,9位にアルキル基を導入した多くの誘導体で、1次元の積層分子配列が確認された。このような配列は、多くの誘導体で、格子の安定化へのエネルギー寄与が最も大きい分子配列であった（図6-4）。

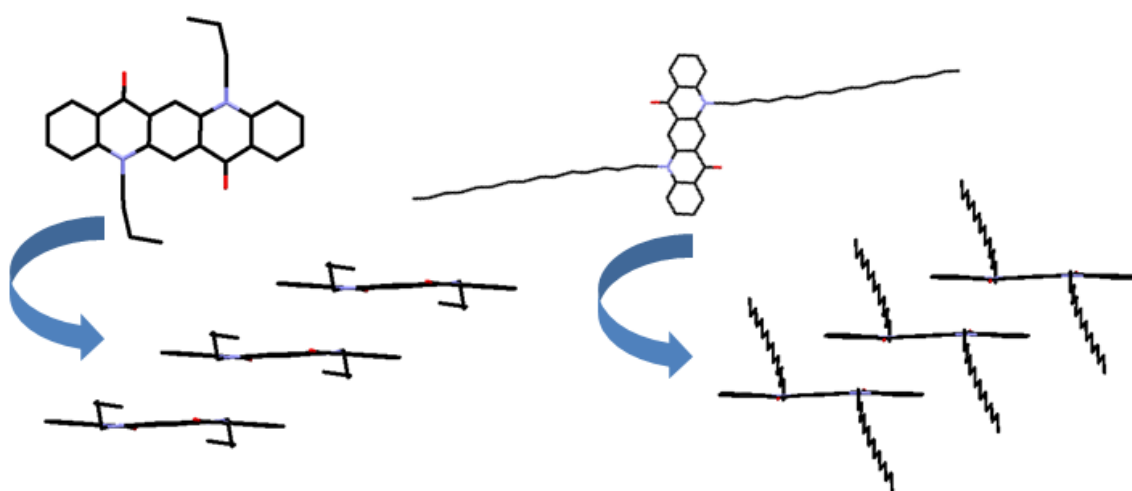


図6-4 キナクリドン誘導体における結晶中の1次元の積層分子配列

3つの色素系の誘導体のそれぞれで、調査した結晶構造の中から、1次元及び2次元の積層分子配列が確認された件数を図6-5に示す。

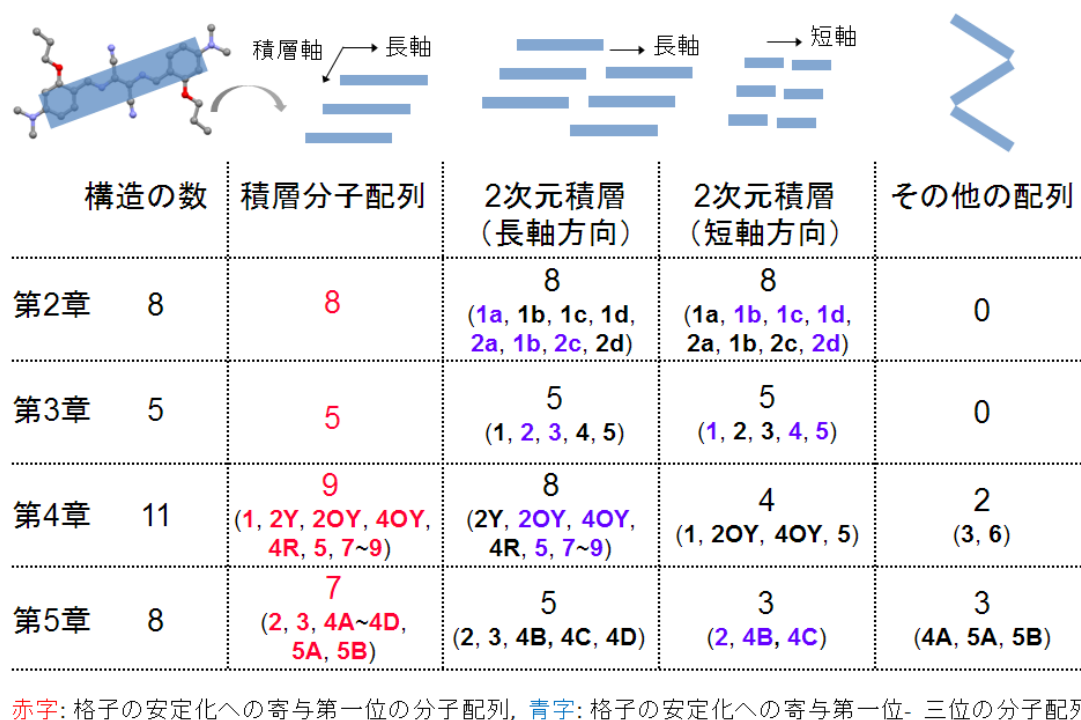


図6-5 3つの色素系の結晶構造でみられる低次元の積層分子配列

有機分子の結晶構造においては、このような積層分子が1次元及び2次元に平行に並ぶような分子配列だけでなく、3次元の結晶構造中で、多様な分子配列による部分構造が形成される。ベンゼン環などの平面を含む分子では、herringbone型の分子配列の形成もよく知られている[47][48]。実際に、アルキル置換基を有さない場合のキナクリドン色素や[8]、フェニル環などの置換基を有するビスアゾメチン色素においても[67]、herringbone型の構造が報告されている。

本論文における検討の中で、アルキル基を有する一連の誘導体においては、積層分子による配列を基本とする結晶構造が多く確認された。 π 共役平面から成る基本骨格に対するアルキル基の導入は、このような積層分子の配列を基本とする構造の形成と関連を持つ可能性がある。現在、 π 共役系化合物の基本骨格にアルキル基を導入することで、 π 共役平面が2次元に積層した配列を形成し、フレキシブルディスプレイの開発に活かす研究が進められている[117]。 π 共役平面の配列から成る2次元層が、柔軟なアルキル基の重なりによって形成される2次元層に挟まれたような構造が作られる。このような場合に、 π 共役平面の積層による優れた電荷移動特性を保ったまま、柔軟なアルキル基の

効果により、曲げて壊れないフレキシブルな素子を作成できる[117]。本論文における検討の結果から、アルキル基の導入は、このようなフレキシブルディスプレイの分野で期待される、 π 共役平面同士の低次元の積層配列の設計に有用である可能性が示唆された。さらに、アルキル基の長さや位置が、これらの低次元配列に与える影響を詳細に調べることで、アルキル基の導入による低次元配列の設計に資することができる。

6-3 アルキル基の分子平面からの立ち上がりが分子配列に及ぼす効果

強直で平面性の高い色素の π 共役平面に対して、アルキル置換基は柔軟な形状を有している。本論文の検討において、アルキル置換基の配座の変化と、その結果生じる分子平面からの立ち上がりの違いが、結晶中の分子配列に影響を及ぼすことが示唆された。

ビスアゾメチン色素においては、特にアルコキシ無置換の誘導体で、末端のアルキル基部位の立ち上がりによって、積層分子間のスリップ角が特徴付けられた（図6-6）。

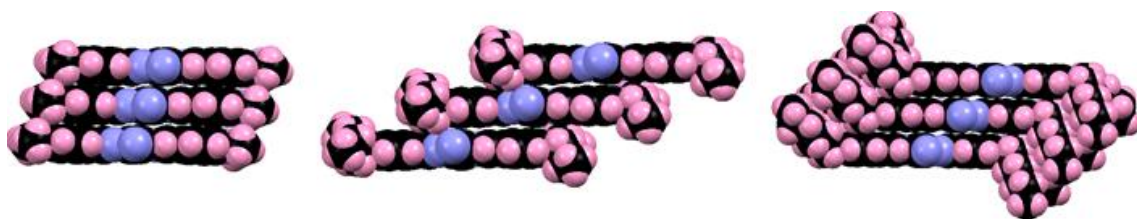


図6-6 Spacefillで描画するアルコキシ無置換ビスアゾメチン誘導体のアルキル基部分の立ち上がりと積層分子間の配列

ジケトピロロピロール色素とキナクリドン色素の誘導体においては、アミノ位にそれぞれブチル基を導入した誘導体において、二つのブチル基が分子平面に対して同じ側に立ち上がった分子構造が確認された。この場合、互いのアルキル基を反対に配向させて積層する分子間の特徴的な積層配列が形成された（図6-7）。ブチル基は、炭素鎖の中にcis体とtrans体を交互に形成することができる。ジケトピロロピロールとキナクリドンの誘導体においては、アミノ位にブチル基を導入した場合に、cis体とtrans体のそれぞれの形状に起因する結晶多形が確認された。ブチル基における鎖長の長さ、それに起因する配座自由度が、分子の多様な局所安定構造を形成し、結晶多形や特徴的な分子配列の形成に寄与している可能性がある。このことについては、鎖長の異なる誘導体間で、安定な局所安定構造を探索し[17][18]、各構造のエネルギーを比較することでより詳細な検討が可能である。

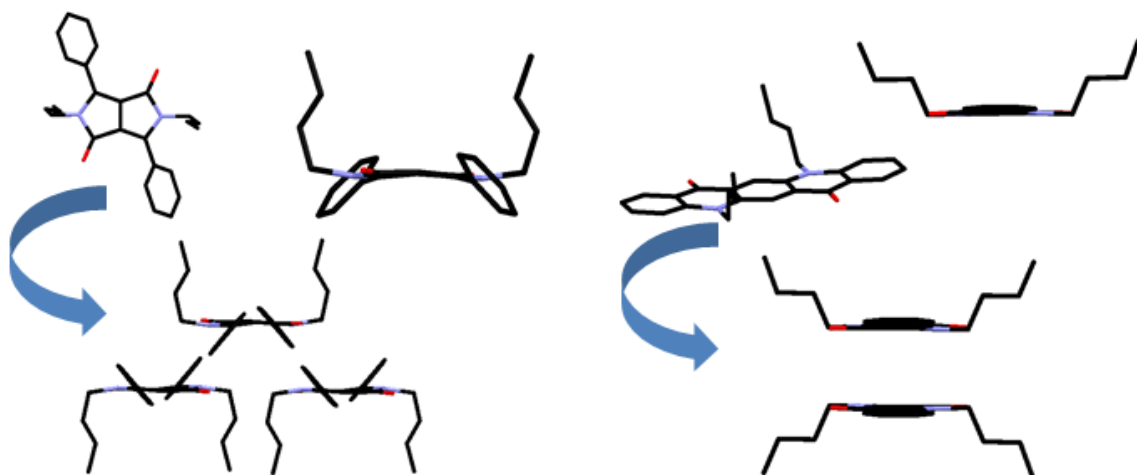


図6-7 ブチル基が同じ側に立ち上がるジケトピロロピロールとキナクリドン誘導体の構造

6-4 アルキル置換基の長さが分子配列に及ぼす影響

アルキル置換基の長さの違いは、3つの色素系の結晶構造における分子配列の形成に影響を及ぼした。

特に、アルコキシ置換ビスアゾメチン色素の誘導体においては、末端に導入されたジメチル基とジエチル基の炭素鎖1つ分の僅かな長さの違いが、分子長軸方向の分子配列に影響し、それが原因となって会合体様の2次元の分子配列が変化していた（図6-8）。

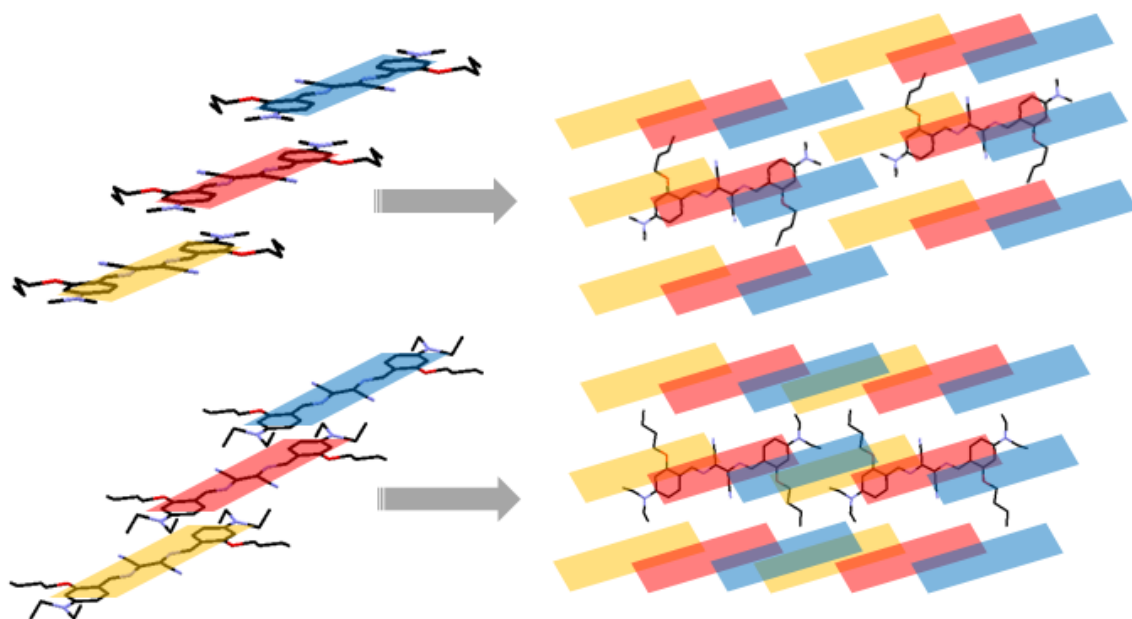


図6-8 末端のジメチル基及びジエチル基の長さの違いで変わるアルコキシ置換ビスアゾメチン誘導体の分子長軸方向の配列と2次元積層配列への影響

3つの色素系に導入されたアルキル置換基の中で、アルキル基がデシル基以上まで長くなると、アルキル鎖部位の疎水性相互作用に支配されるかのような分子配列の大きな変化が確認された (図6-9)。末端にジメチル基を有するデシロキシ置換ビスアゾメチン誘導体では、長いデシル基が隣り合ったJ会合体様の配列の中に入り込んでいた (図6-9)。末端にジエチル基を有する誘導体においても、デシロキシ置換基を有するものだけが、異なる系統の分子配列を形成した (図6-9)。また、キナクリドン誘導体においては、アミノ部位にヘキシルデシル基が導入された場合に、積層分子による配列が形成されず、他の結晶とは大きく異なる構造が形成されることが確認された (図6-9)。

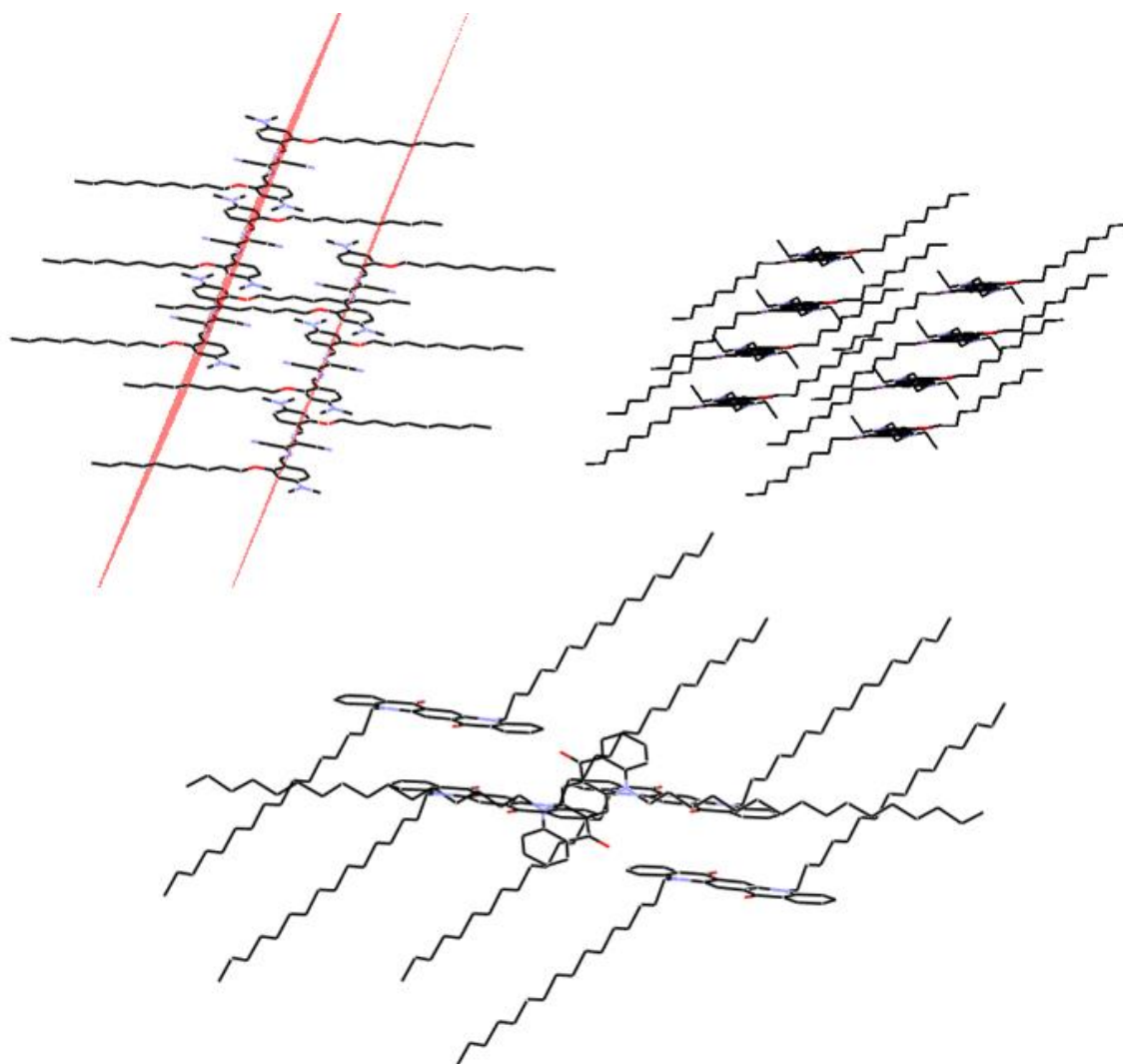


図6-9 デシル基以上の長さを有する置換基の導入により大きく変化するビスアゾメチン誘導体やキナクリドン誘導体の結晶構造

このことは、3つの一連の基本骨格を有する有機色素において、デシル基以上の長い置換基の導入が、固体構造の形成に関わるエネルギー状態のバランスを劇的に変化させる可能性を示唆した。

6-5 本論文の結論

ビスアゾメチン色素、ジケトピロロピロール色素、キナクリドン色素の結晶構造において、分子骨格に導入された鎖状のアルキル置換基は、1次元及び2次元に積層する分子の配列に影響を及ぼした。アルキル置換基の長さの僅かな違いによって、低次元の積層分子の配列に変化が生じる例が確認された。また、アルキル置換基部位の分子平面に対する立ち上がりは、積層分子間のスリップ角や、特徴的な低次元の配列を形成する上で重要な要素になることが示された。

アルキル基の長さが、特徴的な分子平面からの立ち上がりや、それに起因する分子配列の形成に与える影響をより詳細に議論するために、各誘導体の結晶構造で局所安定的な分子構造を探索することが求められる。アルキル鎖長がわずかな変化に応じて、単分子のエネルギー状態として安定な状態に対応する分子配座の形状が異なる時、結晶中で特徴的な分子構造と分子配列が作り分けられる。アルキル基の長さが局所安定的な分子配座の形成に与える影響を量子化学計算によって求めることで、より具体的に、アルキル鎖の長さと分子配列の相関を明らかにすることが可能であると考えられる。

本論文における検討の中で、アルキル基の長さがブチル基からヘキシルデシル基まで揃っていないような場合については、該当するアルキル鎖長を有する誘導体の結晶構造が得られていない。今後、アルキル鎖長を炭素鎖1つずつ順番に伸ばしていった誘導体を揃え、その単結晶構造をすべて明らかにすることで、例えば、急激な分子配列の変化が生じる際の基準となるアルキル鎖長を検討することが可能である。

検討の対象としたビスアゾメチン色素とジケトピロロピロール色素、キナクリドン色素は、異なる化学構造を有する一方で、平面性が高い π 共役平面を有する点で分子構造が類似している。 π 共役平面の面積に関して、3つの色素系の間で違いが考えられる。単純にアルキル鎖長を比較するだけでなく、 π 共役平面の大きさに対するアルキル鎖長の割合を議論することで、有機色素の結晶構造におけるアルキル鎖の効果について、新たな見解を示すことができる可能性が残っている。

本論文における検討は、有機色素の結晶構造及び結晶中の分子配列に対するアルキル置換基の効果について、ある種の特徴を示すことに繋がった。

参考・引用文献

- [1] O. Meth-Cohn and M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, 5
- [2] 坂本恵一, <発色・着色メカニズムから各種応用製品まで> 色材・顔料・色素の設計と開発, 情報機構, **2008**, 第一部 第1章.
- [3] 中澄博行 編, 機能色素の科学—色素の基本から合成・反応、実際の応用まで—, 東京化学同人, **2013**.
- [4] 大河原信, 松岡賢, 平嶋垣亮, 北尾悌次郎, 機能性色素, 講談社サイエンティフィク, **1992**.
- [5] 田中正夫, 駒省二, フタロシアニン, ぶんしん出版, **1991**.
- [6] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever Ed., *Phthalocyanines: properties and applications*, VCH, 1989-1996.
- [7] G. Lincke, *Dyes Pigm.*, **2000**, 44, 101.
- [8] E. F. Paulus, F. J. J. Leusen and M. U. Schmidt, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 131.
- [9] J. Mizuguchi and A. C. Rochat, *J. Imag. Sci.*, **1988**, 32, 135.
- [10] J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs, *Acta Cryst. C46*, **1990**, 1899.
- [11] A. C. Rochat, A. Iqbal, R. Jeanneret and J. Mizuguchi, Ciba-Geigy, EP187, 692, **1985**.
- [12] J. Mizuguchi and A. C. Rochat, *J. Imag. Sci.*, **1991**, 17, 123.
- [13] J. Mizuguchi, G. Giller and E. Baeriswyl, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 75, 514.
- [14] O. Wallquist and R. Lenzen, *Macromol. Symp.*, **2002**, 187, 617.
- [15] J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104 (9), 1817.
- [16] Y. Fan, Y. Zhao, L. Ye, G. Yang and Y. Wang, *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9, 1421.
- [17] 櫻井実, 猪飼篤, 生物工学基礎コース計算機化学入門, 丸善株式会社, **1999**.
- [18] J. B. Foresman and Æ. Frisch, 田崎健三 訳, 電子構造論による化学の探究 第二版, ガウシアン社, USA, **1998**.
- [19] H. Kuhn and C. Kuhn, *J-aggregates*, ed. T. Kobayashi, World Scientific, **1996**, Chap. 1.
- [20] P. O. J. Scherer, *J-aggregates*, ed. T. Kobayashi, World Scientific, **1996**, Chap. 4.
- [21] G. Scheibe, *Angew. Chem.*, **1939**, 631.
- [22] D. L. Smith, *Photogr. Sci. Eng.*, **1974**, 18, 309.
- [23] 中津 和三, 吉岡 寛, 西垣 敏, 日本写真学会誌, **1983**, 46, 89.
- [24] 速水正明監修, 感光色素, 日本感光色素研究所編, 産業図書, 1997, 53.

- [25] N. Kato, K. Yuasa, T. Araki, I. Hirosawa, M. Sato, N. Ikeda, K. I. Iimura and U. Uesu, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94, 136404.1.
- [26] S. Matsumoto, Y. Uchida and M. Yanagita, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 654.
- [27] S. Matsumoto, E. Horiguchi-Babamoto, R. Eto, S. Sato, T. Kobayashi, H. Naito, M. Shiro and H. Takahashi, *Dyes Pigm.*, **2012**, 95, 431.
- [28] N. Okada, R. Eto, E. Horiguchi-Babamoto, T. Kobayashi, H. Naito, M. Shiro, H. Takahashi and S. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, 88, 716.
- [29] K. Kinashi, K. P. Lee, S. Matsumoto, K. Ishida and Y. Ueda, *Dyes Pigm.*, **2011**, 92, 783.
- [30] X. Liu, J. M. Cole and K. S. Low, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 14723.
- [31] A. Nangia, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41(5), 595.
- [32] Y. Akune, H. Gontani, R. Hirosawa, A. Koseki and S. Matsumoto, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 5789.
- [33] 松本真哉, <発色・着色メカニズムから各種応用製品まで> 色材・顔料・色素の設計と開発, 情報機構, **2008**, 第1部 第4章 第1節.
- [34] F. H. Allen, *Acta Cryst.*, B58, **2002**, 380.
- [35] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Cryst.*, B58, **2002**, 389.
- [36] C. R. Groom and F. H. Allen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53: 662.
- [37] A. Gavezzotti and G. R. Desiraju, *Acta Cryst.*, B44, **1988**, 427.
- [38] L. Loots and L. J. Barbour, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 300.
- [39] M. K. Engel, Rep. Kawamura, *Inst. Chem. Res.*, **1997**, 8, 11.
- [40] S. M. Woodley and R. Catlow, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 937.
- [41] G. M. Day, *et al.*, *Acta Cryst.*, B61, **2005**, 511.
- [42] G. M. Day, *et al.*, *Acta Cryst.*, B65, **2009**, 107.
- [43] D. A. Bardwell *et al.*, *Acta Cryst.*, B67, **2011**, 535.
- [44] R. Caputo, A. Kupczak, W. Sikora and A. Tekin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 1471.
- [45] S. L. Price, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 1996.
- [46] R. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics Fifth edition*, Oxford University Press Inc., New York, Chap. 12, **2011**.
- [47] 西尾元宏, 有機化学のための分子間力入門, 講談社サイエンティフィク, **2000**.
- [48] 都築誠二, 有機分子の分子間力—*Ab initio*分子軌道法による分子間相互作用エネルギーの解析, 東京大学出版会, **2015**.

- [49] Y. Shimada, E. Horiguchi-Babamoto and S. Matsumoto, *Dyes Pigm.*, **2015**, 121, 336.
- [50] 吉田郵司, 池上敬一, <発色・着色メカニズムから各種応用製品まで>色材・顔料・色素の設計と開発, 情報機構, **2008**, 第1部 第1章 第3節.
- [51] S. Nagamatsu, K. Kento, R. Azumi, M. Matsumoto, Y. Yoshida and K. Yase, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 9374.
- [52] J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6724.
- [53] S. Matsumoto, T. Kobayashi, T. Aoyama and T. Wada, *Chem. Commun.*, 2003, 1910.
- [54] T. Kobayashi, S. Matsumoto, T. Tanaka, H. Kunugita, K. Ema, T. Aoyama and T. Wada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 1726.
- [55] T. Kobayashi, S. Matsumoto, T. Aoyama and T. Wada, *Thin Solid Films*, **2006**, 509, 145.
- [56] T. Hosokai, S. Kera, K. K. Okudaira, N. Ueno and S. Matsumoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2007**, 472, 43.
- [57] T. Hosokai, T. Aoyama, T. Kobayashi, A. Nakao and S. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 487, 77.
- [58] T. Tanaka, M. Satoh, M. Ishitobi, T. Aoyama and S. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 1170.
- [59] T. Tanaka, S. Matsumoto, T. Kobayashi, M. Satoh and T. Aoyama, *J. Phys. Chem.*, **2011**, 115, 19598.
- [60] J. C. Ribierre, M. Sato, A. Ishizuka, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Matsumoto, S. Matsumoto, M. Uchiyama and T. Aoyama, *Org. Electron.*, **2012**, 12, 999.
- [61] S. Matsumoto, M. Satoh, D. Tsuchida, T. Kobayashi, T. Aoyama and T. Wada, *Trans. MRS-J*, **2005**, 30, 345.
- [62] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [63] V. Czikkely, H. D. Forsterling and H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, 6, 11.
- [64] B.-S. Kim, D. Kashibuchi, Y.-A. Son, S.-H. Kim and S. Matsumoto, *Dyes Pigm.*, **2011**, 90, 56.
- [65] Y. A. Son, S. Matsumoto, E. Mi. Han, S. Wang and S. H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2008**, 492, 46.
- [66] B.-S. Kim, T. Jindo, R. Eto, Y. Shinohara, Y.-A. Son, S.-H. Kim and S. Matsumoto, *CrystEngComm.*, **2011**, 13, 5374.
- [67] B.-S. Kim, *Development of Novel Bisazomethine Dyes for High Performance Fluorescent Solids*, 博士論文, 横浜国立大学大学院, **2011**.
- [68] *CrystalStructure 4.0*: Crystal Structure Analysis Package, Rigaku Corporation (2000–2010), Tokyo 196–8666, Japan.

- [69] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. D. Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **2005**, 38, 381.
- [70] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A64, **2008**, 112.
- [71] *CrystalStructure 4.2*: Crystal Structure Analysis Package, Rigaku Corporation (2000-2015). Tokyo 196-8666, Japan.
- [72] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, C71, **2015**, 3.
- [73] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, **2006**, 39, 453.
- [74] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **2008**, 41, 466.
- [75] A. Gavezzotti, *OPiX: a Computer Program Package for the Calculation of Intermolecular Interactions and Crystal Energies*, University of Milan, Milan, Italy, **2003**.
- [76] A. Gavezzotti, *Z. Kristallogr.*, **2005**, 220, 499.
- [77] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1–S19.
- [78] G. Filippini and A. Gavezzotti, *Acta. Crystal.*, **1993**, B49, 868.
- [79] A. Gavezzotti and G. Filippini, *Energetic aspects of crystal packing: experiment and computer simulations*, in *Theoretical Aspects and Computer Modeling of the Molecular Solid State*, ed. A. Gavezzotti, Wiley & Sons, Chichester, **1997**.
- [80] A. Gavezzotti, *Molecular Aggregation: Structure Analysis and Molecular Simulation of Crystals and Liquids*, Oxford University Press, New York, **2007**.
- [81] R. H. Kim, H. J. Kim, I. Bae, S. K. Hwang, D. B. Velusamy, S. M. Cho, K. Takaishi, T. Muto, D. Hashizume, M. Uchiyama, P. Andre, F. Mathevet, B. Heinrich, T. Aoyama, D.-E. Kim, H. Lee, J.-C. Ribierre and C. Park, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3583.
- [82] S. Matsumoto, K. Shirai, K. Kobayashi, T. Wada and M. Shiro, *Z. Kristallogr.*, **2004**, 219, 239.
- [83] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider and M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, ed. P. Müller, Oxford University Press, New York, **2006**.
- [84] 大場茂, 植草秀裕, *X線結晶構造解析入門—強度測定からCIF投稿まで—*, 化学同人, **2014**.
- [85] A. Gavezzotti, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1360.
- [86] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 1397.

- [87] 山本宏, <発色・着色メカニズムから各種応用製品まで> 色材・顔料・色素の設計と開発, 情報機構, **2008**, 第2部 第1章 第2節.
- [88] Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, M. S. Soh, M. van Meurs, and J. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (7), 2198.
- [89] H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth and G. Linti, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 478.
- [90] K. Chung, M. S. Kwon, B. M. Leung, A. G. Wong-Foy, M. S. Kim, J. Kim, S. Takayama, J. Gierschner, A. J. Matzger and J. Kim, *ACS Cent. Sci.*, **2015**, 1, 94.
- [91] 小林洋一, 月刊化学, 化学同人, **2015**, Vol. 70, No. 9, 60.
- [92] 戸田明宏, 関根利成, 今井健吾, 岡田直也, 松本真哉, 日本化学会第94春季年会, 2E6-31, 名古屋, **2014**.
- [93] 水口仁, 日本写真学会誌, **2007**, 70 (5), 268.
- [94] J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden and G. Rihs, *Acta Crystallogr.* B48, **1992**, 696.
- [95] R. Sevinçek, S. Çelik, M. Aygün, S. Alp and Ş. Işık, *Acta Crystallogr.* E66, **2010**, o1546.
- [96] G. Colonna, T. Pilati, F. Rusconi, G. Zecchi, *Dyes Pigm.*, **2007**, 75, 125.
- [97] 岡田直也, 脂肪族置換基を有するジケトピロール誘導体の結晶構造の分類, 修士論文, 横浜国立大学大学院, **2014**.
- [98] 蔵本暢浩, <発色・着色メカニズムから各種応用製品まで> 色材・顔料・色素の設計と開発, 情報機構, **2008**, 第2部 第1章 第3節.
- [99] 丸田将幸, 色材, **1999**, 72 (6), 397.
- [100] 長尾幸徳, 色材, **2000**, 73 (2), 67.
- [101] C. Wang, D. Chen, W. Chen, S. Chen, K. Ye, H. Zhang, J. Zhang and Y. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 5548.
- [102] C. Li, B. Xiao, X. Li, Y. Zhao, J. Hou and S. Liu, *J. Lumin.*, **2007**, 122, 623.
- [103] F. H. Chung and R. W. Scott, *J. Appl. Crystallogr.*, **1971**, 4, 506.
- [104] 大高好久, 日本化学会誌, **1975**, 10, 1838.
- [105] J. Mizuguchi, T. Senju and M. Sakai, *Z. Kristallogr.*, **2002**, 217, 525.
- [106] T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi, *Acta Crystallogr.*, E61, **2005**, o1061.
- [107] T. Senju, N. Nishimura, T. Hoki and J. Mizuguchi, *Acta Crystallogr.*, E61, **2005**, o2596.
- [108] T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi, *Acta Crystallogr.*, E62, **2006**, o261.
- [109] V. E. Zavodnik, L. A. Chetkina and G. A. Val'kova, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)*, **1981**, 22, 188.
- [110] J. Mizuguchi and T. Senju, *Acta Crystallogr.*, E59, **2003**, o232

- [111] K. Ye, J. Wang, H. Sun, Y. Liu, Z. Mu, F. Li, S. Jiang, J. Zhang, H. Zhang, Yu. Wang and C.-M. Che, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8008.
- [112] Y. Fan, Y. Zhao, L. Ye, G. Yang and Y. Wang, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 1421.
- [113] Y. Fan, W. Song, D. Yu, K. Ye, J. Zhang and Y. Wang, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 1716.
- [114] Y. Zhao, X. Mu, C. Bao, Y. Fan, J. Zhang, Y. Wang, *Langmuir*, **2009**, 25, 3264.
- [115] J. Wang, Y. Zhao, C. Dou, H. Sun, P. Xu, K. Ye, J. Zhang, S. Jiang, F. Li, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5082.
- [116] J. Wang, Y. Zhao, J. Zhang, J. Zhang, B. Yang, Y. Wang, D. Zhang, H. You, D. Ma, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9177.
- [117] R. H. Kim, H. J. Kim, I. Bae, S. K. Hwang, D. B. Velusamy, S. M. Cho, K. Takaishi, T. Muto, D. Hashizume, M. Uchiyama, P. Andre, F. Mathevet, B. Heinrich, T. Aoyama, D. E. Kim, H. Lee, J. C. Ribierre and C. Park, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3583.

博士論文を構成する論文と学会発表

1 公表論文（本論文を構成する査読論文）

- 1) Takumi Jindo, Byung-Soon Kim, Naho Sasaki, Yohei Shinohara, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, Shinya Matsumoto, “The effect of terminal dimethyl and diethyl substituents on the J-aggregate-like molecular arrangement of bisazomethine dye molecules”, *CrystEngComm.*, Royal Society of Chemistry (United Kingdom), **17**, 7213-7226, 2015.
- 2) Takumi Jindo, Byung-Soon Kim, Yoko Akune, Emi Horiguchi-Babamoto, Kyun-Phyo Lee, Kenji Kinashi, Yasukiyo Ueda, Shinya Matsumoto, “Effects of terminal dialkyl substituents on the low-dimensional arrangement of π – π stacked molecules in the crystal structures of five bisazomethine dyes”, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, R. Oldenbourg Verlag (Germany), Submitted.

2 その他の参考論文

- 1) Byung-Soon Kim, Takumi Jindo, Ryohei Eto, Yohei Shinohara, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, Shinya Matsumoto, “Effects of alkoxy substitution on crystal structure of 2,3-bis[(E)-4-(diethylamino)-2-alkoxybenzylideneamino]fumaronitrile derivatives”, *CrystEngComm.*, Royal Society of Chemistry (United Kingdom), **13**, 5374-5383, 2011.

3 国際学会での発表（本論文を構成する内容のポスター発表）

- 1) Byung-Soon Kim, Takumi Jindo, Ryohei Eto, Yohei Shinohara, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, Shinya Matsumoto, “Crystal Structures of a Series of Bisazomethine Dyes Derived from 4-(Diethylamino)-2-alkoxybenzaldehydes”, *IUCr2011*, MS24.P78, Madrid, Spain, August, 2011. (査読無, ポスター発表)

- 2) Takumi Jindo, Byung-Soon Kim, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, Shinya Matsumoto, “Effects of alkyl-substitutions of terminal amino groups on crystal structure of 2,3-bis[(E)-4-(dialkylimino)-2-alkoxybenzylideneamino]fumaronitrile derivatives”, *AsCA 12 / CRYSTAL 28*, 2995, Adelaide, Australia, December, 2012. (査読無, ポスター発表)
- 3) Takumi Jindo, Byung-Soon Kim, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, Shinya Matsumoto, “Interpretation of crystal structure in two series of bisazomethine dyes”, *The 12th conference of the Asian Crystallographic Association*, P-052, Hong Kong, December, 2013. (査読無, ポスター発表)
- 4) Takumi Jindo, Byung-Soon Kim, Naho Sasaki, Yohei Shinohara, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, Shinya Matsumoto, “Effects of terminal methyl and ethyl substituents on crystal structures of bisazomethine derivatives”, *1st European Crystallographic School*, Pavia, Italy, September, 2014. (査読無, ポスター発表)
- 5) Takumi Jindo, Byung-Soon Kim, Yoko Akune, Emi Horiguchi-Babamoto, Kyun-Phyo Lee, Kenji Kinashi, Yasukiyo Ueda, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, Shinya Matsumoto, “Effects of terminal dialkyl substitution on the crystal structures of bisazomethine dyes”, *The 48th crystallographic course*, Poster 36, Erice, Italy, June, 2015. (査読無, ポスター発表)
- 6) Takumi Jindo, Byung-Soon Kim, Yoko Akune, Emi Horiguchi-Babamoto, Kyun-Phyo Lee, Kenji Kinashi, Yasukiyo Ueda, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, Shinya Matsumoto, “Effects of terminal dialkyl substituents on the crystal structures of bisazomethine dyes”, *The 22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State*, P13, Niigata, Japan, July, 2015. (査読無, ポスター発表)

4 国内学会での発表（本論文を構成する内容の口頭発表及びポスター発表）

- 1) 神藤拓実, Byung-Soon Kim, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, 松本真哉, “末端置換基の異なるアルコキシ置換ビスアゾメチン色素の結晶構造における分子間相互作用”, 平成23年度日本結晶学会年会及び総会, PB-15, 北海道, 2011年12月. (査読無, ポスター発表)

- 2) 神藤拓実, Byung-Soon Kim, 馬場本（堀口）絵未, Kyun-Phyo Lee, 木梨憲司, 上田裕清, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, 松本真哉, “末端アミノ置換基の異なるビスアゾメチン色素の結晶構造における分子間相互作用”, 日本化学会第92春季年会, 2K3-46, 横浜, 2012年3月. (査読無, 口頭発表)
- 3) 神藤拓実, Byung-Soon Kim, Young-A Son, Sung-Hoon Kim, 松本真哉, “アルコキシ置換ビスアゾメチン色素の結晶構造における末端アルキルアミノ置換基の影響”, 第3回CSJ化学フェスタ, P4-11, 東京, 2013年3月. (査読無, ポスター発表)
- 4) 神藤拓実, 岡田直也, 戸田明宏, 今井健吾, 関根利成, 松本真哉, “脂肪族置換基を有するジケトピロロピロール誘導体の分子構造と結晶構造の関係”, 平成27年度日本結晶学会年会及び総会, PB-019, 大阪, 2015年10月. (査読無, ポスター発表)
- 5) Takumi Jindo, Naoya Okada, Akehiro Toda, Kengo Imai, Toshinari Sekine, Shinya Matsumoto, “The molecular geometries and the arrangements of the molecules in the crystals of *N,N*-dialkylated and *N,N*-dialkenylated diketopyrrolopyrrole derivatives” 日本化学会第96春季年会, 2E7-13, 京都, 2016年3月. (査読無, 口頭発表)

謝辞

本研究に取り組むに辺り、指導教官としてご指導下さいました横浜国立大学大学院環境情報研究院の松本真哉教授に心から、深甚なる謝意を申し上げます。幅広い見識と、機能性色素化学、有機結晶学などに関する深い知識のもと、いつも正しく私を導いて下さいました。不出来な私をいつも信頼して下さい、教官の指導の下で本当に多くの貴重な学びと経験を与えて下さいました。私が学部生の頃から6年半、常に新しく学び、研究を進めていくことができたのも、松本真哉教授からのご指導とご信頼によるものであると痛感致しております。ここに深く感謝し、重ねて御礼申し上げます。

本研究の題材となるビスアゾメチン色素の合成や、単結晶の育成及び構造解析に多大なるご助力を賜りました横浜国立大学大学院環境情報学府の金柄淳博士に、深く感謝致します。博士課程に進学後、先輩である金柄淳博士の研究成果を追いかける日々でした。

デシロキシ基を有するアルコキシ置換ビスアゾメチン色素の結晶構造解析について、ご助力下さいました株式会社リガクの佐藤寛泰博士に深く感謝申し上げます。高度なX線回折計を用いた精度の良い結晶構造の同定に指導と重大なご助力を賜りました。

アルコキシ無置換のビスアゾメチン色素の合成において、ご助力下さいました武蔵野大学の馬場本（堀口）絵未博士、木梨憲司博士と李建杓博士をはじめとする神戸大学大学院工学府上田裕清教授の研究グループの皆様に深く感謝致します。本論文第3章における研究の成果を故上田裕清教授に捧げます。

末端にジエチル基を有するアルコキシ無置換のビスアゾメチン色素に関する格子エネルギー計算において、ご指導とご助力を賜りました横浜国立大学大学院環境情報学府の阿久根陽子氏に感謝申し上げます。研究者の先輩としての阿久根陽子氏の姿を拝見する中で、また新たに自分が学ぶべきことを気付かせて頂きました。

ジケトピロロピロール誘導体の合成及び結晶育成と、結晶構造の同定について多大なるご助力を賜りました東京インキ株式会社の戸田明宏氏と、横浜国立大学大学院環境情報学府の岡田直也氏、佐方拓馬氏に深い謝意を申し上げます。戸田明宏氏には、松本真哉研究室でのゼミ発表や、ジケトピロロピロールの結晶構造に関する学会発表の際に、幅広い見識に基づく議論を提供頂きました。結晶構造中での低次元配列の特徴付けに関して岡田直也氏と共に議論を重ねることで、色素の結晶構造に関する知見を深めることができました。佐方拓馬氏は、本論文における議論の他にも、量子化学を基盤とする色素のエネルギー状態の考察について、深く議論して下さいました。

博士後期課程2年次にベルギーでの1年間の研究留学を行うに辺り、留学先をご紹介下さった理化学研究所の村中厚哉博士と、ベルギーで私を受け入れて下さったKatholieke Universiteit Leuven, Quantum Chemistry and Physical Chemistry SectionのArnout Ceulemans教授にこの場をお借りして、深い謝意を申し上げます。勝手な私の希望を快く受け入れて下さり、異国の新しい環境での数多くの新しい経験と、計算化学に関する新たな知識を与えて下さいました。

留学から帰国後に、計算化学に関するご教示を下さいました横浜国立大学大学院工学研究院の上田一義教授に深く感謝申し上げます。計算化学に関する相談をお聞き下さり、また上田一義教授の研究室における勉強会に参加させて頂くことで新たな学びを得ることができました。

松本真哉教授の研究室における私の生活を共に過ごして下さいました松本研究室の先輩、同期、後輩に心より、深い感謝を申し上げます。同じ研究室の学生として出会った皆々から学ぶことができました。研究や生活がうまくいかない時、また調子の良い時も共に高め合いながら松本研究室での日々を過ごすことができたことに大きな喜びを感じます。ありがとうございました。

博士課程の道を選んだ私とも常に横に並び、前を向いて一歩ずつ共に歩んでくれた私の友人達に心より深く感謝致します。

最後に、いつも私を見守ってくれる家族、私の同胞であり良きライバルとして、肩を組むように一緒に歩んでくれる兄弟、私を育て、助け、励まし、常に支えとなってくれる両親に、心から、深く感謝を申し上げます。

2016年3月

神藤拓実