

論文内容の要旨

博士論文題目 分子内非共有結合性相互作用を有する高感度フォトクロミックターア
リーレンに関する研究

氏 名 福本 紗世

(論文内容の要旨)

ヘキサトリエン型フォトクロミック分子は光メモリーなどへの応用が期待され、様々な研究がなされてきた。しかし、ヘキサトリエン型フォトクロミック分子は、溶液中において様々なコンフォメーションが平衡状態にあり、 C_2 対称などの条件を満たした特定のコンフォメーションからのみフォトクロミック反応が起こることが知られている。しかし溶液中のコンフォメーションを厳密に制御する事でその反応量子収率を高める分子設計指針については検討が行われてこなかった。ヘキサトリエン型フォトクロミック分子であり、3 つのヘテロ芳香族が連結した構造を有するターアリーレンは、最近、中嶋、河合らにより中央アリール基と両サイドのアリール基間の立体的な相互作用や水素結合などによりコンフォメーションを制御できる可能性が指摘されていることから、モデル系として有望と考えられる。本論文では、分子内非共有結合性相互作用を利用し光反応活性なコンフォメーションを安定化することによる閉環反応量子収率の向上を目的とし、分子の設計、合成およびそのフォトクロミック特性を評価した。第 1 章では、序論として本研究の背景にあるフォトクロミック分子の概説および本論文の目的および構成について述べられている。第 2 章では、中央アリール基としてアセナフチレン骨格を有するターアリーレン誘導体の特性について報告されている。分子内水素結合によりコンフォメーションを制御することが可能であることが示された。第 3 章では中央アリール基としてメチルインドール骨格を有するターアリーレン誘導体の特性について報告されている。2 点の分子内水素結合により反応活性型コンフォメーションが安定化し、高い光閉環反応量子収率を得ることが示された。一方、メチルインドール骨格を有するターアリーレン誘導体は分子の安定性が乏しいという問題点を有することが明らかとなった。これらの知見に基づき、第 4 章ではメチルインドール骨格に類似するメチルアザインドール骨格を中央アリール基として有するターアリーレン誘導体の特性について報告されている。この分子は 3 点の分子内水素結合により反応活性型コンフォメーションが安定化されたため、光閉環反応量子収率が 0.90 という非常に高い値を示した。第 5 章では、弱い非共有結合性相互作用である SN 相互作用を導入したベンゾチオフエン骨格を有するターアリーレン誘導体の特性について報告されている。この分子は SN 相互作用および CH/N 水素結合により反応活性型コンフォメーションが安定化し、ヘキササン中において光反応量子収率が 0.98 (± 0.02) という最高値を達成した。第 6 章では、高い反応量子収率を示したメチルアザインドール誘導体、ベンゾチオフエン誘導体の反応量子収率の温度依存性と分子内相互作用の関係性が検討されている。相互作用の違いによって閉環反応量子収率の温度依存性が変化することが明らかとなり、分子内相互作用が強い場合、反応性が低下する可能性が示唆された。第 7 章では、本研究の結論を提示し本論文が総括されている。

(論文審査結果の要旨)

ヘキサトリエン型フォトクロミック分子は光メモリーなどへの応用が期待され、様々な研究がなされている。ヘキサトリエン型フォトクロミック分子は C_2 対称などの条件を満たした特定のコンフォメーションからのみフォトクロミック反応が起こるのに対して溶液中において様々なコンフォメーションが平衡状態にあることから、大多数の分子の閉環反応量子収率は 0.5 以下にとどまっており、大幅な反応量子収率を達成するための分子設計戦略の提示が待たれていた。本論文では 3 つのヘテロ芳香族がトライアングル状に連結したターアリーレンをヘキサトリエン型フォトクロミック分子の代表的なモデルとして取り上げ、その課題解決を目指している。これまでにターアリーレンは中央アリール基と両サイドのアリール基間に介在する水素結合などの分子内非共有結合相互作用などによりコンフォメーションを制御できる可能性が指摘されてきた。本論文提出者は分子内非共有結合相互作用を利用し光反応活性なコンフォメーションを安定化することによる閉環反応量子収率の向上に取り組んだ。異なる中央アリール基を有する 4 種のターアリーレン誘導体を設計・合成し、分子内水素結合によるコンフォメーションの制御と閉環反応量子収率への効果を評価した結果、光反応活性なコンフォメーションを非共有結合相互作用により安定化することに成功した。これにより系統的に光反応活性型コンフォメーションを安定化することにより高い反応量子収率を有する一群のフォトクロミック分子材料の開発に成功している。このことから、閉環反応量子収率の向上を目指したターアリーレンの分子設計指針として分子内非共有結合相互作用を利用したコンフォメーション制御の有効性を明らかにした。さらに閉環反応量子収率の温度依存性を詳細に検討することにより、強すぎる分子内非共有結合相互作用がフォトクロミック反応性を阻害する可能性を提示しており、閉環反応に伴う分子内相互作用切断の有無が分子設計の重要な指針になることを提唱した。

以上、本論文では、分子内非共有結合性相互作用を有する高感度フォトクロミックターアリーレンに関する研究を通じて、高効率かつ高反応性を有するフォトクロミック分子の合成に成功している。これらの成果は基底状態構造の設計に基づきその光反応性を予測するという画期的な分子設計戦略の可能性を初めて提示するものであり、多様な高効率光反応材料開発の基礎を与えるものである。よって審査員一同は本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。