

論文内容の要旨

博士論文題目

Design and synthesis of multifunctional terarylenes for mechano-, radio- and thermo-chemical responses (多機能性ターアリーレンの設計と合成)

氏名 朝戸 良輔

(要約)

本論文は5章から構成されており第1章ではフォトクロミック分子に関するこれまでの研究状況やその反応の基本的な理解および分子設計の考え方などについて記述したうえで、多機能性ターアリーレンに取り組む本研究の意義と研究の概要を述べている。特にその光反応性や熱反応性と分子構造との相関に関するこれまでの知見をまとめ課題を明らかにしている。また分子マシンに関するこれまでの研究状況を俯瞰し、光による分子マシンの制御の可能性と意義を明らかにし序論としている。第2章では分子マシンに対する光制御へのアプローチとして分子ローターに対するフォトクロミック分子の導入と光応答に関する研究成果をまとめている。ルテニウム錯体における配位子の一部にフォトクロミックユニットを導入することでフォトクロミック反応に伴う配位子の回転運動の変化をNMRなどから解明している。第3章においてはフォトクロミック分子の開環反応を酸化連鎖反応により誘導することで、微弱な刺激を増幅できることに着目し、光応答性の増幅や高感度放射線センサーに展開している。5種類のターアリーレン誘導体に関して検討しており、ハロゲン系溶媒中における連鎖開環反応を利用し、光反応量子収率が3000%に達することや、微弱なX線に対して高感度に応答する放射線センサーの可能性を明らかにしている。これらの検討により有機色素化合物としての放射線に対する感度を従来の100倍以上に高める原理実証に成功している。第4章ではターアリーレンの光反応に伴う内部エンタルピー変化に注目し光エネルギーを化学的に貯蔵するエネルギー貯蔵分子を提案し、そのエネルギー貯蔵効率が27%に達することを明らかにしている。また酸化開環反応を利用した熱エネルギー放出による温度上昇を確認し、新しい太陽エネルギー貯蔵の可能性を明らかにしている。また内部エネルギーの変化と熱活性化エネルギーの相関に関する検討を行い、ターアリーレン系化合物の優位性を明らかにしている。第5章ではこれらの研究結果を総括するとともに本研究の意義を明らかにしたうえで今後の課題を示し全体の総括としている。

氏名	朝戸 良輔
----	-------

(論文審査結果の要旨)

外部刺激に応答して性質が可逆に変化するいわゆる分子スイッチに関しては、センサーなどへの応用研究のほか、分子マシンなど新しい概念の分子デバイスへの展開を目指した基礎研究などが活発に進められてきた。特に光に対して可逆に応答するいわゆるフォトクロミック分子の中でも、ジアリールエテンやターアリーレンは光感度が高いことや、多様な分子構造修飾が可能で、広く研究されてきた。特にターアリーレンはジアリールエテンに対して中央部に芳香環が導入された構造を有しているため、光反応前後で芳香族安定化エネルギーや立体的な相互作用が大きく変化することや、荷電状態の安定性が高いことなどの特徴を有している。本候補者はターアリーレンのこのような特徴を生かした多機能性フォトクロミック分子の開発に取り組んだ。本研究論文では本学および Paul Sabatier 大学とのダブルディグリーコースにて実施された研究について、その背景や意義とともに研究成果がまとめられている。主要な研究成果の第一として、ターアリーレンを分子マシンに導入することで、ターアリーレンの光反応に伴う分子の回転運動の変化が調べられている。ターアリーレンは光反応に伴い分子の回転自由度が低下し立体障害が増強される。量子化学計算に基づく構造最適化の検討を踏まえ、新規に合成されたフォトクロミック型の分子ローターはその回転運動が光照射に伴って大きく変化することが NMR スペクトルなどから示されており、分子マシンに対する光制御の可能性が明らかにされた。第二の主要な成果として酸化反応に伴う連鎖異性化反応を利用した紫外線および放射線に対する高感度反応の研究が示されている。ターアリーレン分子の着色状態は酸化反応に伴い連鎖的に開環反応を示すことを利用し、紫外光による光連鎖開環反応を検討し、光量子収率が最大 3000% に達することを見出している。さらに類似の反応系において X 線に対する感受性を明らかにしたうえで微弱な X 線を高感度で検出する放射線感光材料の可能性を提示している。特に有機分子材料としては従来の 100 倍以上の高感度化に成功している。第三の主要な成果としてターアリーレンの光反応に伴う内部エンタルピー変化を利用した光エネルギー貯蔵に関する成果が挙げられる。ターアリーレンは光反応の前後における芳香族安定化の変化が大きく励起光子エネルギーの 30% 以上を内部エンタルピーとして貯蔵することができる。光閉環量子収率が比較的高いことや熱保持性も高いことから光エネルギー効率が 23% に達することが示されている。これは従来検討されてきた分子の 2 倍以上の高エネルギー効率化に相当している。さらに分子設計において立体障害を適切に制御することが特性向上に大きく寄与することを見出している。すなわち本論文では多機能性ターアリーレンの設計と合成さらにその機能実証にとどまらず物理化学的な意義づけについても顕著な成果が示されている。これらの研究結果に加えて本候補者はこれまでの研究成果と比較しつつ本研究の意義を論じたうえで、今後の展望について論じており本論文の総括を提示している。

以上のように本論文で示されている研究の成果は、関連分野の学理の深化と分子機能材料への展開に顕著な貢献が認められる。よって審査委員一同は、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。