

論文内容の要旨

博士論文題目

アリールエチニレン骨格を有する π 共役分子のコンフォメーション制御に関する研究

氏 名 寺島 崇

(論文内容の要旨)

アリールエチニレン骨格を有する π 共役分子はその剛直な構造や高い発光性、エネルギー輸送性から注目されておりディスプレイ、センサー、単一分子導電性ワイヤーなどへの応用が期待され盛んに研究されている。アリールエチニレン結合は3重結合の結合軸に関する回転エネルギー障壁が小さく、芳香環同士が様々なコンホメーションをとることができるため、最安定構造である共平面構造と不安定状態であるねじれ構造の間で容易に構造変換が進行することが報告されてきた。このコンフォメーションを制御することで π 共役を ON-OFF する分子スイッチングシステムの構築が検討されてきた。従来、検討されてきたコンフォメーションの制御法としては立体障害を用いたものに限られていた。最近、類似構造分子を用いた単一分子導電性ワイヤーの研究において電荷の導入によりコンフォメーション変化が誘起される可能性が示唆されたが、詳細は未解明であった。

本論文はアリールエチニレン骨格を有する π 共役分子の電荷状態とコンフォメーション並びに π 共役構造の相関を明らかにすると共に、これを利用した分光特性の制御を目的として研究を行ったものであり全6章より構成される。

第1章は緒言であり、本研究に関連する内外の研究成果と課題を明らかにし、本研究の目的及び構成について概説した。第2章では本研究で用いたアリールエチニレン骨格を有する π 共役分子の合成について述べた。第3章ではアリールエチニレン型 π 共役分子の荷電状態とコンフォメーションの相関を明らかにした。すなわち中性の π 共役分子は芳香環同士が共平面上に並んだ構造を最安定構造に持つが、カチオン電荷を導入した π 共役分子は約90度ねじれた構造を最安定構造とすることを種々のスペクトル測定から明らかにした。これにより新たな π 共役系の平面/ねじれ制御法を提案することに成功した。第4章ではアリールエチニレン骨格を有する π 共役分子のコンフォメーションと π 共役長の相関を分光計測の結果から明らかにした。すなわち電荷の導入により誘起されたコンフォメーション変化が π 共役構造を変化させ、分光特性を変化させることを明らかにした。また、コンフォメーション変化の原因について分子軌道計算を元に考察した。第5章では π 共役分子への酸・塩基の添加によるカチオン化、脱カチオン化によりコンフォメーション並びに分光特性の可逆的な制御を行った。これまで酸添加によるカチオン化により分光特性を変化させる分子の報告は数多くなされてきたが、その変化の原因が π 共役系のねじれとする系はなかった。本研究ではアリールエチニレン系分子に特徴的な高い発光量子収率を維持しつつ蛍光波長のスイッチングが可能な色素の新たな分子デザインを示した。第6章は結論であり、本論文の総括を述べた。

(論文審査結果の要旨)

π 共役系分子および高分子は従来から幅広く研究が進められており、最近では有機発光素子など有機エレクトロニクス材料への展開がはかられている。電気伝導性、電荷輸送特性および発光特性などの基本特性はその π 共役系の共平面性に強く影響を受けることから、その平面構造に関しても幅広く研究されている。 π 共役系分子は共平面構造における π 共役系の非局在化による安定化と立体障害による不安定化のバランスで最安定構造が決まり、立体障害が大きく寄与しない場合は共平面構造が最安定構造となると考えられてきた。このような考え方は、 π 共役系分子および高分子の構造や物性を理解し、さらには新たな機能材料を開発する上での指導原理として受け入れられてきた。しかし最近、ジアリールエチニル骨格を有する分子の単一分子レベルの電気伝導現象を理解する上で、この考えを覆す可能性が示唆された。

このような背景のもと、本申請者寺島崇氏は3重結合に関するねじれ現象の解明と制御を目指して、イミダゾール基をアリール基として含有するジアリールエチニル誘導体および正に荷電したイミダゾリウム基をアリール基として含有するジアリールエチニル誘導体について系統的な分子合成に取り組み、その分子構造と分光学的な性質に関して検討を行った。分子構造の決定方法として差NOE（核オーバーハウザー効果）スペクトルにより、特定の水素原子間の溶液中における近接性を評価した。その結果、中性分子であるイミダゾール基を有する分子は共平面構造が安定であるのに対して、陽イオン化したイミダゾリウム誘導体ではほぼ90度ねじれた構造が安定であることを見出した。これを裏付けるため密度汎関数法を用いた量子化学計算によっても、ねじれ構造が安定であることを明らかにするとともに、観測された吸収スペクトルを精度良く再現することに成功し計算の妥当性を裏付けた。さらにこのような電荷の導入に伴う構造変化を利用すれば、酸の添加に伴う陽イオン化により蛍光発光波長の大きな変化を誘起できることを見出し、共平面構造とねじれ構造の間の構造変換を原理とする π 共役系のスイッチングの可能性を提示することに成功した。

以上、本研究ではエチニルイミダゾリウム骨格を有するユニットにおいて共平面構造が不安定化することを明らかにし、従来の考え方に重要な例外の存在を提示した。さらに、ねじれ構造と共平面構造の間の可逆な構造変換を利用した新たな分子スイッチング現象の可能性を提示した。これらの研究成果は幅広い有機化学分野および有機エレクトロニクスに関連した広範な材料化学分野の進展に多大な影響を与えるものと考えられる。特に分子エレクトロニクス分野や分子オプトエレクトロニクス分野へ大きな波及効果が期待できる。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、審査結果を合格と判定した。