

論文内容の要旨

博士論文題目

フォトクロミックターアリーレン誘導体の高機能化に関する研究

論文提出者氏名 河合 重和

(論文内容の要旨)

光照射により可逆に色変化を示す現象はフォトクロミズムと呼ばれ、様々な分子構造と着色反応機構のフォトクロミック分子が開発され、光記録、感光素材や調光材料などへの応用を目指し分子材料開発が進められてきた。最近、芳香環がオルト位で三つ連結したターアリーレン誘導体が報告されその高い光反応性が注目されてきた。ターアリーレン誘導体は、その構造多様性や高度な π 共役スイッチングへの応用が期待されることから興味深いフォトクロミック分子であるが、そのフォトクロミック特性と分子構造に関する系統的な知見は未開拓であった。本論文ではターアリーレン誘導体の高機能化に関して進められた研究の成果がまとめられている。本論文は5章より構成される。

第1章では、本研究に関連するこれまでの研究成果と課題を明らかにし、本研究の目的および構成について概説されている。第2章では、4,5-ジチエニルチアゾール骨格に順次フェニルエチニル基を導入した一群のターアリーレン誘導体に関して、その暗所における熱消色反応を検討した結果が示されている。最大4つのフェニルエチニル基を導入したターアリーレン誘導体は室温半減期 5.4 秒という高速熱消色性を示し、アレニウス型の速度解析の結果と量子化学計算による振動構造解析の結果から、倍音特異的な分子内エネルギー移動が熱消色反応を加速していると考察されている。第3章では分子内水素結合による光反応活性なコンホメーションの安定化を目指し、分子内水素結合に有利なベンゾチオフェン環を導入したターアリーレン誘導体について述べられている。これら誘導体が溶液状態、固体状態においても高い効率で光着色反応すること、結晶構造解析の結果から分子内水素結合により光反応活性なコンホメーションが安定化されていることなどの成果が述べられている。第4章では多点分子間水素結合による光反応特性制御を検討する目的でカルバメート基を導入したターアリーレン誘導体における特徴的なダイマー構造の形成とその光反応量子収率が 94%に達することについて述べられている。第5章では本論文の成果を総括し、その意義と今後の展望について論じられている。

(論文審査結果の要旨)

本論文提出者は三つのヘテロ芳香環から構成された骨格を有するフォトクロミック分子であるターアリーレン誘導体の高機能化に関して研究した。ターアリーレン誘導体は比較的高い反応性を示す化合物が知られているヘキサトリエン型フォトクロミック分子であり、ヘキサトリエン構造とシクロヘキサジエン構造間の光異性化反応を着色メカニズムとするフォトクロミック分子である。しかしこれまでに系統的なフォトクロミック特性の検討や応用研究は未開拓であった。フェニルエチニル基からなる拡張 π 共役系を有するターアリーレン誘導体の熱消色反応を検討したところフェニルエチニル基の導入に伴って、熱消色反応速度の温度依存性を支配するアレニウスパラメーターである頻度因子が増大することを見出した。最大4つのフェニルエチニル基を導入したターアリーレン誘導体は室温における着色体半減期が5.4秒と極めて速い速度で消色した。この現象を量子化学振動計算の結果とアレニウス型の熱消色パラメーターによる解析に基づき考察し、分子内振動の倍音特異的な振動カップリングにより頻度因子が増大し熱消色反応を加速すると結論した。ヘキサトリエン型のフォトクロミック分子の光閉環反応はペリ環状反応に特有のC2対称性のコンホメーションからのみ進行することから着想し、分子内水素結合による光反応活性なコンホメーションの安定化による高光反応活性化を検討した。分子内水素結合に適したベンゾチオフェン環を導入したターアリーレン誘導体を合成したところ、これら誘導体が高い効率で光着色反応することを確認し、結晶構造解析の結果から分子内水素結合により光反応活性なコンホメーションが安定化されていることを見出した。さらに多点分子間相互作用を利用することでより安定なコンホメーション制御と高効率な光反応を目指し、多点分子間水素結合によってダイマー構造を形成するフォトクロミック分子を合成した。その結果、ダイマー形成による光反応活性なコンホメーションの安定化に伴い光着色量子収率94%というこれまでの溶液中におけるフォトクロミック分子としては最大の光着色量子収率を達成した。

以上、本論文ではフォトクロミックターアリーレン誘導体の高性能化に成功した。本研究で得られた知見は、高性能フォトクロミック分子を開発するに重要な分子設計指針を示したものであり、材料化学分野に与える意義は大きい。よって審査員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。