

論文内容の要旨

博士論文題目 直交交差共役系機能性色素の合成と
その電子励起状態に関する研究

氏名 井内 俊文

【背景と概要】

π 共役系を有する色素の合成とその電子励起状態における緩和や発光現象は光機能性分子材料の分野において重要な研究課題として研究が進められてきた。近年、 π 共役系の広がりがない非線形型の π 共役系分子が注目されている。特に平面内に π 共役系が交差した構造を有する交差型共役系が報告されており、直線共役系とは異なった光学特性に興味をもたれてきたが、研究例が限定されており、その性質と分子構造との相関や分子設計指針については解明が待たれてきた。一方、ドナー、アクセプター型の置換基を導入した π 共役分子は分子内電荷移動状態を形成することが知られており、その電子状態に関して長らく研究が続けられている。特に電荷移動状態における発光機構は、ねじれ型分子内電荷移動モデル (TICT, Twisted Intra-molecular Charge Transfer) をはじめとした各種モデルの提唱とその実験的、理論的研究が活発につづけられている。以上の背景を受け、本論文では、ベンゾイミダゾール基を中心骨格に用いた直交交差型 π 共役系を合成し、交差型共役系における発光励起状態の帰属と分子構造の発光過程との相関解明を目的として行われた研究成果についてまとめられている。

【主要な内容】

第 1 章では、緒言として交差共役分子および電荷移動型励起状態 (ICT) に関するこれまでの研究の背景について論じられており、さらに本研究の目標とその意義が示されている。

第 2 章では、中心骨格にイミダゾール基を用い、プロトン化することで直交交差型共役系を実現するという主戦略に基づき実施された研究の結果についてまとめられている。特にエチニル基を π スペーサーとした直交交差型分子においてプロトン化前後での立体的なねじれの回避を見出し、直交交差共役系分子を達成している。

第 3 章では、直交交差共役系分子の電子励起状態に焦点を当てた研究を行っている。結果はプロトン化により強い電子アクセプターとして振る舞うイミダ

ゾリウム基とチオフェン環により分子内電荷移動状態が形成していることが実験的に観測された。一方、直線型の参照化合物ではこのような電子内電荷移動状態は発現せず、直交交差型共役系に特徴的な電子状態の寄与であることが明らかとなった。

第4章では、ねじれた構造からの ICT 発光 (TICT 発光) の分子構造依存性について議論している。TICT 発光は分子内での励起状態のねじれによって引き起こされるが、ねじれの程度に関して未だ疑問を含んでいる。筆者は直交交差型共役系において、キノイド構造の寄与の大小に着目し TICT 発光への影響を検討している。結果として、キノイド状態をとり易いチエノチオフェン骨格と、キノイド構造の寄与が少ないベンゾチオフェン骨格をそれぞれ導入した分子では電荷移動発光の性質が異なることを明らかにし、それぞれ励起状態において非ねじれ型、ねじれ型の電荷移動状態を形成しているとの結論を導き出している。この結果は電荷移動状態における構造変化が分子構造に影響を受けていることを示しており、キノイド性の電荷移動状態への寄与を実験的に証明している。

第5章では、直線型共役においてキノイド性と電子励起状態の相関について検討している。種々のチオフェン誘導体を連結したイミダゾール誘導体において、プロトン化前後の電子励起状態を検討し、ねじれ型、非ねじれ型の ICT 発光が構造に依存することを前章に続き確認している。

第6章では、本論文で得られた結果を総括している。特に、従来は1次元 π 共役系分子においてのみ報告されてきた TICT や特徴的な非ねじれ型 ICT 発光に帰属される多重蛍光特性を交差共役系 π 共役分子ではじめて見出したことに加えて、分子構造と ICT 発光特性との相関について得られた知見がまとめられている。さらに、従来行われてきた量子化学計算による励起状態における構造緩和に関する研究を踏まえた本研究成果の位置づけと将来の応用に向けた研究成果の意義が論じられ、総括とされている。

氏名	井内 俊文
----	-------

(論文審査結果の要旨)

本博士論文は直交交差型の π 共役系を有する色素の合成とその電子励起状態における光化学的性質を取り扱ったもので6章から構成されている。近年、直線型に限らない交差型共役系の分子が報告されており、直線共役系とは異なった光学特性に興味をもたれている。一方、ドナー、アクセプター型の置換基を導入した π 共役分子は分子内電荷移動状態を形成することが知られており、その電子状態に関して長らく研究が続けられている。特に電荷移動状態における発光機構は、ねじれ型分子内電荷移動モデル (TICT, Twisted Intra-molecular Charge Transfer) をはじめとした各種モデルの提唱とその実験的、理論的研究が今日も続いている。本論文では以上の背景を受け、ベンゾイミダゾール基を中心骨格に用いた直交交差型 π 共役系を合成し、交差型共役系における発光励起状態の帰属と分子構造の発光過程との相関解明について研究を行っている。第1章ではこれらの背景を明らかにし、第2章では中心骨格にイミダゾール基を用い、プロトン化することで直交交差型共役系を実現するという主戦略を立案し、その π スペーサー効果を明らかにした。第3章では、直交交差共役系分子の電子励起状態に焦点を当てた研究を行っている。結果はプロトン化により強い電子アクセプターとして振る舞うイミダゾリウム基とチオフェン環により分子内電荷移動状態が形成していることが実験的に観測された。一方、直線型の参照化合物ではこのような電子内電荷移動状態は発現せず、直交交差型共役系に特徴的な電子状態の寄与であることが明らかとなった。第4章では TICT 発光の分子構造依存性について議論している。結果としてキノイド状態をとり易いチエノチオフェン骨格と、キノイド構造の寄与が少ないベンゾチオフェン骨格をそれぞれ導入した分子では電荷移動発光の性質が異なることを明らかにし、それぞれ励起状態において非ねじれ型、ねじれ型の電荷移動状態を形成しているとの結論を導き出している。第5章では直線型共役においてキノイド性と電子励起状態の相関について検討している。種々のチオフェン誘導体を連結したイミダゾール誘導体において、プロトン化前後の電子励起状態を検討し、ねじれ型、非ねじれ型の ICT 発光が構造に依存することを前章に続き確認している。このような非ねじれ型の電荷移動状態は、TICT 発光と類似の発光特性を示すが、ねじれを必要としないことから蛍光量子収率の低下や発光波長の長波長シフトを呈さず、発光材料の分子設計において今後の応用が期待できる。

これらの研究成果を通じて、交差直交系における特徴的な励起状態緩和に関する重要な知見が明らかとされ、更に強発光性化合物の分子設計指針についても、新たな洞察を与えている。以上より、本論文は関連の学術領域の発展に資するものと認められる。よって、審査委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。