

論文内容の要旨

博士論文題目 π 共役ホスホールカルコゲニドの合成と光機能性に関する研究

氏名 飯嶋 俊祐

(論文内容の要旨)

ホスホールカルコゲニド骨格は、簡便な合成法が確立している分子団であり、立体化学において強直な光学活性中心を与えること、P/C結合距離がC/C結合に比べて長いためP原子周囲に空隙が発生しやすいこと、P/カルコゲン原子間二重結合が分極していること、比較的低いLUMO準位を有すること、P=O/M型の配位化合物を与えること、カルコゲン原子O,SおよびSeなどのカルコゲン元素を容易に導入できることなどの特徴が期待される。これまでに強直性や電子吸引力を考慮して有機電界発光素子用の発光材料が提案されるなど注目を集めつつあるが、機能性分子材料の構成ユニットとして、その特徴を十分に生かす戦略や学理が十分に確立しているとは言えない。本論文では、ホスホールカルコゲニド骨格を用いた有機機能性色素開発のための設計指針の創出とその有効性の実証を通じて機能性色素材料の学理の深化へ貢献することを目的として遂行された博士研究の成果をまとめている。第1章では、序論として本研究の背景にある π 共役系機能性色素に関する基本的な考え方を概観したのち、ホスホールカルコゲニド骨格の特徴と研究の潮流を展望しさらに本研究の重要な研究対象となるフォトクロミック色素に関する概要をまとめて、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、ホスホールカルコゲニド骨格を有する発光性分子の合成と発光特性について述べている。ホスホールカルコゲニドはその剛直性と電子吸引力に基づくドナー・アクセプター型蛍光分子が提案されている。本研究では、カルコゲン原子としてO,SおよびSeの3種類の誘導体を合成しその光学的性質とカルコゲン原子の影響を明らかにしている。O誘導体は比較的高い発光量子収率を示す一方で、Se誘導体は発光量子収率が低く、短寿命の蛍光成分を示すことを見出している。さらに量子化学計算にもとづきICT発光準位の寄与と π 軌道準位とn軌道準位の相対エネルギーの変化に基づいて説明することで、Se誘導体の光学特性の特徴を明らかにしている。第3章ではジアリーールエテンの中央エテン部としてホスホールカルコゲニド骨格を導入した新規フォトクロミック分子を合成し、そのフォトクロミック特性を検討している。興味深いことにO誘導体は50%程度の光反応量子収率を示したのに対してS誘導体はほぼ100%の反応量子収率を示すことが見出された。近年、ターアリーレン系分フォトクロミック子において光子定量反応、'Photon-Quantitative Reaction'が報告されているが、いずれも中央にアリーール基を有する分子に限定されてきた。これに対して本論文で報告されている分子は、初めての溶液中でほぼ100%の反応量子収率を示すジアリーールエテン系分子であり、その学術的な価値は高い。またS誘導体は特徴的な立体選択的光開環反応を示すことを見出した。これらの性質を量子化学計算やX線構造解析を基に最安定コンフォメーションの制御の観点から考察し、O誘導体とS誘導体の特徴をあらわにすることに成功している。第4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)

機能性色素開発においては、いくつかの特徴的な原子団を組み合わせることで、求められる機能を有する分子材料を設計する場合が多い。本研究で検討されているホスホールカルコゲニド骨格は、簡便な合成法が確立している分子団であり、強直な光学活性中心を与えること、リン/炭素結合距離が炭素/炭素結合に比べて長いこと、リン原子周囲に空隙が存在すること、リン/カルコゲン原子間二重結合が分極していること、比較的低い最低非占有準位を有すること、カルコゲン原子として酸素、硫黄、セレンなどを容易に導入できることなどの特徴が考えられる。これまでに有機電界発光素子用の発光材料が提案されるなど注目を集めつつあるが、機能性分子構築のための原子団として、その特徴を生かす分子設計戦略や学理はいまだ確立していない。本研究は、ホスホールカルコゲニド骨格を用いた有機機能性色素開発のための設計指針の創出とその有効性の実証を通じて機能性色素材料の学理の構築に貢献することを目的として遂行された。本論文では序論として本研究の背景にある π 共役系機能性色素に関する基本的な考え方を概観したのち、ホスホールカルコゲニド骨格の特徴と研究の潮流を展望し、さらに本研究の重要な研究対象となるフォトクロミック色素に関する概要をまとめて、本論文の目的および構成について述べられている。つぎにホスホールカルコゲニド骨格を有する発光性分子の合成とその発光特性について述べている。ホスホールカルコゲニドはその剛直性と電子吸引力に基づきドナー・アクセプター型蛍光分子への導入が提案されている。本研究では、酸素、硫黄およびセレン3種類のカルコゲン誘導体を合成しその発光特性におよぼすカルコゲン原子の影響を明らかにしている。酸素および硫黄誘導体は比較的高い発光量子収率を示す一方で、セレン誘導体は発光量子収率が低いことを見出し、 π 軌道準位とn軌道準位の相対エネルギーの変化に基づいて説明することで、セレン誘導体の特性を明らかにしている。さらにジアリールエテンの中央エテン部としてホスホールカルコゲニド骨格を導入した新規フォトクロミック分子を合成し、そのフォトクロミック特性を検討している。酸素誘導体は約50%の光反応量子収率を示したのに対して硫黄誘導体においてはほぼ100%の反応量子収率が見出された。さらに硫黄誘導体は特徴的な立体選択的光閉環反応を示すことを見出した。X線構造解析や量子化学計算の結果をもとにリン原子/窒素原子間などに介在する非共有結合相互作用と安定コンフォメーションに関して考察し、酸素誘導体と硫黄誘導体の特徴を解明することに成功している。溶液中でほぼ100%の反応量子収率を示すいわゆる光子定量性を有するジアリールエテンが初めて見出されたのは本研究の大きな成果であり、これまで単結晶中で報告されていたジアリールエテンの光子定量反応性の学理の理解を深めるとともに、多様な光反応性材料の可能性を大きく広げるものと期待される。

以上、本論文では、機能性色素開発におけるホスホールカルコゲニド骨格の有効性とこれらを利用した多様な高効率光反応材料開発の学術基盤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。