

論文内容の要旨

博士論文題目 分子内電荷移動状態を利用した近赤外蛍光分子の設計および合成

氏名 児島 満

(論文内容の要旨)

近年、軽い・しなやか・大面積化が可能などの理由から、有機色素化合物を利用した発光デバイスが盛んに研究されている。なかでも長波長蛍光を有する化合物は短波長蛍光を示す化合物に比べて例が少ないことから、その分子設計に関しては依然として開発の余地が大きい。本研究では分子内電荷移動状態 (ICT) を利用し、比較的小さな分子サイズで長波長に吸収および蛍光を有する分子の設計および合成を目指した。

第1章では著者の研究以前に合成されていた ICT を利用した長波長蛍光分子について概観し、その問題点を精査した。ドナー-アクセプター間が回転可能な置換基で結合していると熱的失活により蛍光量子収率が小さくなるため、多環芳香族化合物を母骨格とし ICT を取り入れることによりこの問題の解決を図る方針を示した。第2章では、ベンゾ [a] アントラセンを母骨格とした indolizino[5,6-*b*]quinoxaline およびその類縁体の設計および合成を行った。得られた一連の化合物のうちピロール部位をひとつもつ分子は、長波長領域の CT 吸収帯をもち高い蛍光量子収率を示した。またふたつピロール部位をもつ分子は CT 性が弱く蛍光も消光していた。ピロール部位をひとつもつ分子について溶媒効果などから ICT 性を議論し、また π 共役拡張を目指した加熱実験で予期せず得られた二量化体について、各種分光測定及び X 線結晶構造解析によってその構造と性質を明らかにした。第3章では、ペリレンビスイミド (PBI) を母骨格とし、電子ドナーとしてジメチルアミノフェニル基を縮環する PBI の合成を行った。ここで PBI では初めてとなるベイエリア置換基の転位反応を発見した。得られた縮環 PBI は、PBI と比較して長波長領域に CT 吸収帯が現れ、近赤外 (NIR) 領域 (> 750 nm) の蛍光を発する分子の合成に成功した。また、従前の ICT 分子と比較して高い蛍光量子収率を示し、ICT 分子に多環芳香族化合物を用いる分子設計の有用性を示した。さらなる長波長化を目指し、電子ドナーとしてフェノチアジンを縮環させた PBI は、トルエン中では期待通り NIR 蛍光を有したものの、その蛍光量子収率は 10% と高くはなく、さらに極性の高い溶媒中では消光したため、光励起後に電子移動による消光をさせない分子設計の必要性を確認した。第4章では、本論文で得られた成果を総括し、本研究で得られた知見は今後の有機蛍光デバイスを作成する上で重要な分子設計指針となる考えと、さらなる発展のために、より安定であり長波長化が可能でドナー部位およびアクセプター部位の組み合わせを開拓することが課題であることについて記述した。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、分子内電荷移動状態 (ICT) を利用し、比較的小さな分子サイズで長波長に吸収および蛍光を有する分子を設計し、合成によって実験的に確認する研究である。ドナー-アクセプター間が回転可能な置換基で結合していると熱的失活により蛍光量子収率が小さくなるため、多環芳香族化合物を母骨格とし ICT を取り入れることによりこの問題の解決を図る方針を示した。

本論文ではまず、ベンゾ[a]アントラセンを母骨格とした indolizino[5,6-b]-quinoxaline およびその類縁体の設計および合成を行った。得られた一連の化合物のうちピロール部位をひとつもつ分子は、長波長領域の CT 吸収帯をもち高い蛍光量子収率を示した。またふたつピロール部位をもつ分子は CT 性が弱く蛍光も消光していた。ピロール部位をひとつもつ分子について溶媒効果などから ICT 性を議論し、またビシクロ部位の π 共役拡張を目指した加熱実験で予期せず得られた二量体について、各種分光測定及び X 線結晶構造解析によってその構造と 1200 nm にまで達する近赤外 (NIR) 蛍光発光を明らかにした。

さらにペリレンビスイミド (PBI) を母骨格とし、電子ドナーとしてジメチルアミノフェニル基を縮環する PBI の合成について報告された。ここで PBI では初めてとなるベイエリア置換基の転位反応を発見した。得られた縮環 PBI は、PBI と比較して長波長領域に CT 吸収帯が現れ、NIR 領域 (> 750 nm) の蛍光を発する分子の合成に成功した。これらは従前の ICT 分子と比較して高い蛍光量子収率を示し、ICT 分子に多環芳香族化合物を用いる分子設計の有用性を示すことに成功した。さらなる長波長化を目指し、電子ドナーとしてフェノチアジンを縮環させた PBI は、トルエン中では期待通り NIR 蛍光を有したものの、その蛍光量子収率は 10% と高くはなく、さらに極性の高い溶媒中では消光したため、光励起後に電子移動による消光をさせない分子設計の重要性を示した。

以上、本論文では、分子内電荷移動状態 (ICT) を利用し、比較的小さな分子サイズで長波長に吸収および蛍光を有する分子の設計および合成に成功した。本研究で得られた知見は今後の有機蛍光デバイスを作成する上で重要な分子設計指針となるため、低分子有機半導体材料や潜在性発光材料を含む機能性有機材料科学の分野に大きく貢献するものである。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。