

論文内容の要旨

博士論文題目 光活性化発光性テトラオキシドターアリーレン
の開発と応用

氏 名 田口 真妃

(論文内容の要旨)

ジアリールエテンなどのヘキサトリエン系フォトクロミック分子は、固体状態での高い光反応性や熱反応性の低さから光記録材料や分子エレクトロニクス材料としての応用が検討されてきた。特に蛍光発光を制御することが可能であるため、蛍光検出型の光記録については現在も幅広く研究が進められている。しかし蛍光の読出し時にも光反応が誘起されることが光記録用途の大きな課題となってきた。光記録においては可逆系すなわち書き換え可能型の他、DVD-Rなどの追記型についてもニーズが多い。本論文ではヘキサトリエンの光反応性を化学修飾により抑制することで安定性の高い光応答性発光分子を開発することを目的とした研究成果についてまとめられている。特に固体での光応答性や発光制御性は分子エレクトロニクス材料として必要条件である。そこで、固体状態でも高い光反応性を示すターアリーレン分子の分子構造に着目しつつ、チオフェン骨格のジオキシド化による非芳香族化による閉環状態の相対安定性の増強によりジアリールエテンの特徴であった可逆性を抑制することに成功している。本論文は5章から構成されており、第1章では研究の背景をもとに研究目的を明らかにするとともに論文の構成を示している。第2章では、フェニルチオフェン骨格を有するジアリールエテンおよびターアリーレンについてその芳香族性の抑制を目指しジオキシド化誘導体について、分子合成、光反応性及び発光特性に関して論じられている。特にターアリーレン骨格を基盤とすることにより振動失活が抑制され、発光効率が10倍以上向上したことなどの成果が詳述されている。第3章では、異なる2種類のアリール基を左右に非対称に導入したターアリーレン誘導体とそのジオキシド誘導体を比較することで、光電子環状反応性と蛍光発光特性およびその分子構造依存性を明らかにしている。いずれの分子も薄膜状態で光反応を示し、安定な蛍光パターンニングに成功したなどの成果について論じられている。第4章では、これら分子を発光層に用いた有機ELデバイスの構築、EL特性に関して論じられている。また高分子や有機低分子薄膜への分散と発光特性の相関についても論じられている。有機ELデバイスを構成した後に光照射を行うことで有機ELデバイスの光パターン形成にはじめて成功している。第5章では、本論文の研究成果をまとめるとともに、将来展望を論じて、本論文の総括としている。

(論文審査結果の要旨)

ヘキサトリエン構造を分子骨格に有する化合物は、光誘起電子環状反応によりシクロヘキサジエン骨格へと構造変化を示す。ジアリールエテンやターアリーレンなどは、光可逆な異性化を示すフォトクロミック分子である。これまで可逆な蛍光変調特性を有するフォトクロミック分子は、光記録材料や蛍光型生体イメージング材料などの新機能材料への展開が期待され研究が行われてきた。しかし発光読出し時に分子の光反応が誘起される逆反応の抑制が蛍光スイッチング材料として求められてきた。フォトクロミック機能と発光機能を分離する観点から、蛍光ユニットを導入した分子などが検討されてきたが、固体発光性と蛍光スイッチングの両立については困難とされてきた。本論文では、従来の研究とは一線を画し、ターアリーレンの高固体反応性を保持しつつ非可逆な蛍光スイッチング機能を有する光応答分子の開発を目指し、ターアリーレン分子の分子構造にスルホニル基を導入した分子群を提示している。ターアリーレンにおけるチオフェンやベンゾチオフェン骨格に含まれる硫黄原子をジオキシド化することにより芳香族安定性を消失させ、開環体の相対安定性を低下させることで光開環反応性を抑制することに成功している。まずフェニルチオフェン骨格を有するジアリールエテンおよびターアリーレンのジオキシド誘導体について、分子合成、光反応性及び発光特性に関して詳細に検討している。特にターアリーレン骨格を基盤とすることにより閉環体状態の光励起状態における振動失活が抑制され、閉環体からの発光効率が大幅に向上したことなどの研究成果が示されている。また2種類のアリーール基を左右に導入した非対称型ターアリーレン誘導体とそのジオキシド誘導体を比較することで、光反応性と蛍光発光特性およびその分子構造依存性を明らかにしている。特に基底状態及び励起状態における π 共役系の広がり光反応性に大きく影響することを示している。さらにこれらの分子が安定なガラス状態を形成することと、このガラス状態が室温に対して十分に高いガラス転移温度を有すること、さらに固体薄膜状態で高い光反応と高蛍光性を両立できることを示している。この固体薄膜を用いて安定な蛍光パターンの光形成に成功している。さらに有機ELの発光材料として利用することで発光領域を光で書き込むことができる有機ELを世界で初めて実現している。

以上、本論文では多様な蛍光性ターアリーレンを合成し、その構造物性相関の評価を通じて、フォトクロミック反応と蛍光発光特性の競合を制御するため学理を明らかにし、新たな蛍光スイッチング分子の分子設計指針を提示した。本研究で得られた知見は、光応答分子材料を理解し、より高機能な分子材料を開発するための基盤となる知見を与えるものであり、審査員一同は本論文が博士(工学)として価値あるものと認めた。