

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目  $\pi$ -Electron Systems Containing 3,3'-Bithiophene  
as a Key Skeleton  
(3,3'-ビチオフエンを鍵骨格に含む $\pi$ 電子系の創製)

氏 名 浅井 健吾

## 論 文 内 容 の 要 旨

オリゴチオフエンは、優れた光物性や酸化還元特性を示す代表的な $\pi$ 共役骨格の一つであり、有機 EL 素子、有機電界効果型トランジスタ、有機薄膜太陽電池などの有機エレクトロニクスへの応用も含め、これまで多くの関心を集め、様々な誘導体が報告されてきた。この化学では、 $\pi$ 共役の効果的な拡張という観点から $\alpha, \alpha'$ 位で連結した誘導体がこれまで広く研究対象となってきた。一方で、チオフエン環の $\beta, \beta'$ 位での連結は、 $\pi$ 共役の拡張においては不利であるものの、多様な分子構造の構築を可能にし、 $\alpha, \alpha'$ 位結合では実現困難な分子骨格を構築できる点で魅力的である。しかし、 $\beta, \beta'$ 位を介した $\pi$ 共役の本質については、明確な構造をもつオリゴチオフエンを用いて詳細な議論をおこなった例も少なく、依然として不明な点が多い。その本質を正確に理解し、機能性 $\pi$ 電子材料の新たな分子設計の指針として展開することは、今後のオリゴチオフエン化学の発展につながる重要な課題といえる。本論文では、 $\beta, \beta'$ 位(3,3'位)で連結したビチオフエンを鍵構造に含むいくつかの新たな $\pi$ 電子系を創出し、それらの構造と物性との相関の理解を通して、 $\beta, \beta'$ 位を介した $\pi$ 共役の本質・特徴の解明を目指したものであり、序論、本論三章、結言により構成されている。

序論では、オリゴチオフエンの連結様式が、分子構造や電子構造、物性に及ぼす効果について概説したのち、本研究の目的および内容を概説している。

第一章では、二つの $\alpha$ -クォーターチオフエンを $\beta$ 位で連結した環状オクチチオフエンを合成し、その構造と物性について論じている。単結晶 X 線構造解析により、この分子が、3,3'-ビチオフエン部位が大きくねじれた配座をとることで、分子全体として楕円型構造をとることを明らかにした。また、 $\alpha$ -クォーターチオフエンが青色蛍光を示すのとは対照的に、この環状オクチチオフエンは緑色蛍光を示すことを見出し、量子化学計算により、その原因がねじれた 3,3'-ビチオフエン部位に起因した励起状態での大きな構造

変化にあることを明らかにした。さらに、環状オクチチオフェンの一電子酸化によって、不対電子スピンの  $\beta, \beta'$  位結合を介して分子全体に非局在化することを、実験と理論の両面から明らかにした。これらの結果は、 $\beta, \beta'$  位結合をもつオリゴチオフェンでは、 $\beta, \beta'$  位結合は、基底状態ではなく、励起状態や一電子酸化状態において  $\pi$  共役を有効に拡張できることを明確に示した成果と位置づけられる。

第二章では、3,3'-ビチオフェン部位に7員環芳香族カチオンであるトロピリウムイオンが縮環した骨格を基本構造とするカチオン性色素の合成および物性について述べている。電子供与性の異なる種々のアミノ基を両末端に導入した一連のジチエノトロピリウムイオンを合成し、それらの構造と物性について比較検討を行った。アミノ基の電子供与性が増すにつれて、カルボカチオンの安定性の指標である  $pK_R^+$  の値が顕著に上昇し、アミノ基の電子供与性が安定性に寄与することを明らかにした。また、アミノ基の電子供与性が高いほど、正電荷が分子全体に非局在化したローダミン様の構造をとりやすく、これらの化合物が可視領域での強い吸収と赤色蛍光をもつことを見出した。これらの結果により、3,3'-ビチオフェン縮環トロピリウムイオンのカチオン性色素の基本骨格としての有用性を明快に示した。

第三章では、3,3'-ビチオフェン縮環シクロヘプタトリエンを基本骨格とする近赤外吸収色素の開発について述べている。3,3'-ビチオフェン縮環シクロヘプタトリエンの両末端にフェノール部位を導入することで、フルオレセイン様の性質を付与できることを見出した。すなわち、この色素は、カチオン種、中性種、アニオン種の三状態間での酸塩基平衡に起因して、pH 依存性の顕著な光物性変化を示した。酸性条件では、特に、安定な芳香族性をもつトロピリウムイオンを生じることから、フルオレセインよりも高い  $pK_a$  値を示し、可視領域での強い吸収と赤色蛍光を示した。一方で、塩基性条件では、この色素の脱プロトン化が進行し、生成したアニオン種の負電荷が分子全体へ非局在化することにより、700 nm から 1100 nm まで広がった近赤外領域で強い吸収を示した。さらに、この色素は、化学酸化や電気化学酸化によって安定な中性ラジカルへも変換でき、このラジカルが 1600 nm 付近の近赤外領域に吸収をもつことを見出した。また、この中性ラジカルは電気化学的に可逆な酸化還元挙動を示し、一電子還元により塩基性条件で得られるアニオン種と同一の化学種を、また、一電子酸化により、前述のトロピリウムイオンとは異なる、近赤外吸収を示すカチオン種を生じることを見出した。以上を通して、3,3'-ビチオフェンを縮環したシクロヘプタトリエン骨格が酸塩基平衡や酸化還元によって、特徴的な光物性を示す5つの化学種に相互変換可能であり、共役拡張型ポリメチン色素の有用な基本骨格になりうることを示した。

結言では、以上の研究成果をまとめるとともに、 $\beta, \beta'$  位結合を介した  $\pi$  共役の本質と、これを生かした機能発現に関する知見を抽出している。得られた知見はオリゴチオフェン化学の発展に貢献するだけでなく、有機エレクトロニクス材料やバイオイメージングへの応用を指向した  $\pi$  電子化学に重要な分子設計指針を与えるものである。