

別紙 1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 浅井 健吾

論 文 題 目 π -Electorn Systems Containing 3,3'-Bithiophene as a Key
Skeleton
(3,3'-ビチオフエンを鍵骨格に含む π 電子系の創製)

論文審査担当者

主 査	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教授
		博士 (工学)
		山口茂弘
委 員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教授
		博士 (工学)
		伊丹 健一郎
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教授
		博士 (工学)
		斎藤 進

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

オリゴチオフェンは代表的な π 共役骨格の一つであり、有機エレクトロニクスへの応用の可能性から様々な誘導体が報告されてきた。 π 共役の拡張という点から、 α 位で連結した誘導体が広く研究対象となってきたが、最近 β 位での結合をもつ誘導体が注目を集めている。 β 位での結合は、 π 共役の拡張には不利なものの、多様な分子構造を構築できる点で魅力的である。申請者は、 β 位で連結したビチオフェンを鍵構造に含む新たな π 電子系を創出し、 β 位を介した π 共役の本質の理解や、 β 位結合の特徴を生かした分子設計指針を示した。

まず、二つの α -クォーターチオフェンを β 位で連結した環状オクチチオフェンを合成し、その構造と物性を検討した。単結晶 X 線構造解析により、この分子が大きくねじれた楕円型構造をとることを明らかにした。また、青色蛍光を示す α -クォーターチオフェンとは対照的に、この環状分子が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、この環状分子の一電子酸化種では、不対電子スピンの β 位での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、 β 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 π 共役を有効に拡張できることを示した成果である。

次に、3,3'-ビチオフェン部位にトロピリウムイオンが縮環した骨格が、カチオン性色素の基本骨格として有用であることを示した。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ポリメチン型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。

さらに、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により、刺激応答型の近赤外吸収色素へと展開した。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。それらの吸収は可視から近赤外領域にわたり、特に塩基性条件で生じるアニオン種は強い近赤外吸収を示した。また、この色素が化学酸化により安定な中性ラジカルに変換できることを見出した。このラジカルは電気化学的に可逆な酸化還元挙動を示し、近赤外領域での吸収が変化するエレクトロクロミズムを示した。以上を通して、3,3'-ビチオフェン縮環シクロヘプタトリエンが pH 変化や酸化還元によって、5 つの化学種に相互変換可能な刺激応答型ポリメチン色素として有用であることを示した。

以上のように、申請者はチオフェンの β 位結合を介した π 共役の本質の理解と、これを生かした機能発現に関する知見を見出した。これらの知見はオリゴチオフェンの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 π 電子化学に重要な指針を与えるものである。よって、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があると認められる。