

称号及び氏名	博士（工学） 川邊 晶文
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 31 日
論文名	「凝縮系への応用を志向したテトラ（チエン-3-イル）エテン誘導体の基礎特性評価」
論文審査委員	主査 教授 池田 浩
	副査 教授 水野 一彦
	副査 教授 小川 昭弥
	副査 教授 中澄 博行

論文要旨

外部刺激に応答して物質の色が可逆的に変化する現象をクロミズムという。近年、特に光や電気化学的刺激に応答して発現する有機物のフォトクロミズムやエレクトロクロミズムが注目され、有機機能性材料として分子デバイスや分子メモリーへの応用が図られている。

フォトクロミック化合物としては、入江らのジアリールエテンが代表例として挙げられる。開環体とも呼ばれる無色のジアリールエテンは、光励起により 6π 電子系ペリ環状反応を起こして閉環し、有色の開環体を与える。この閉環体が光あるいは熱反応により開環体を定量的に再生することで、フォトクロミズムが達成される。この系の特徴は、高い反応量子収率や光および熱的安定性などであり、これらを活かして最近では、光照射により単結晶の形が可逆的に変化するフォトメカニカル機能の発現が報告されている。

一方、エレクトロクロミック化合物の一つとして、鈴木らが報告したテトラキス(5-メチルチオチエン-2-イル)エテンが挙げられる。平面構造をもつ無色のこの基質は、二電子酸化によりエテン部が直交した青色のジカチオンを与える。このジカチオンが二電子還元により基質を定量的に再生することで、エレクトロクロミズムが達成される。

池田らは、上記の二系に共通する 1,2-ジアリールエテン骨格に注目し、二元応答性、すなわち基質一分子でフォトおよびエレクトロクロミズムを実現する試みとして、テトラキス(2-メチル-5-メチルチオチエン-3-イル)エテン (**1**) の特性評価を行った。その結果、光照射で **1** は開環体 *trans-2* を効率よく与えるが、*trans-2* は **1** を再生するとともに不可逆的に転位体 *trans-3* も与えることが

わかった (以後, このようなフォトクロミズムを「副生成物を伴う不完全なフォトクロミズム」などと呼ぶ). 一方, 鈴木らのテトラキス(5-メチルチオチエン-2-イル)エテンとは異なり, **1**は一電子酸化還元による電解—化学反応—電解 (Electrolysis–Chemical reaction–Electrolysis: ECE) 機構で *trans-2* を与えた. 上記の様に *trans-2* は **1** を再生するため, **1** と *trans-2* の系はエレクトロクロミズムを示すことがわかった. 従って, 不完全ながらも **1** は二元応答性を有している. しかし, **1** の問題点として, 単結晶中における分子構造が光反応性をもつ *antiparallel* 配向ではない *parallel* 配向であることが挙げられ, これが凝集系に応用を図る上で大きな障壁であった.

有機機能性材料の凝集系における応用の一つに, 有機発光素子がある. 凝集によって発光する現象, いわゆる凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission: AIE) を示す有機分子として, シロール誘導体やテトラフェニルエテン誘導体などがあり, 有機発光ダイオード (Organic Light-Emitting Diode: OLED) 素子として期待されている. 上記のテトラ(チエン-3-イル)エテンの骨格はテトラフェニルエテン骨格と酷似しており, その AIE 特性には大いに興味をもたれる.

このような背景をもとに, 本研究では凝縮系においてフォトおよびエレクトロクロミズム, あるいは AIE の発現を目指し, テトラ(チエン-3-イル)エテン誘導体の基礎特性評価を行った. 本論文は, 以下に示す序論, 本論 4 章, および結論からなっており, それぞれの内容は以下の通りである.

序論では, 本研究の背景および本論文の概要を述べた.

第 1 章では, テトラキス(2-メチルチエン-3-イル)エテン (**4**) のフォトおよびエレクトロクロミズムを検討した.

まず, 紫外光を照射して **4** の単結晶中での光反応性を検討したが, それはまったく確認されず, フォトクロミズムを示さないことがわかった. これについては, X 線結晶構造解析の結果から, **4** の分子構造が *parallel* 配向であるためであると考察した. 一方, 塩化メチレン中の **4** は, その閉環体 *trans-5* および転位体 *trans-6* が関与する不完全なフォトクロミズムを示すことがわかった. 基質 **4** が光反応性をもつ理由として, *antiparallel* 配向をとる分子が溶液中に存在することが挙げられる.

次に, **4** のエレクトロクロミズムを, アセトニトリル中でサイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて検討した. その結果, **4** の一電子酸化波は観測されたが, 対応する還元波がなんら観測されないため, 上述した **1** のような ECE 機構によるエレクトロクロミズムを示さないと判断した. 発生した **4**⁺ は, チオフェン環の 5 位に電子供与基がないためにおそらく不安定であり, 電極上で分解したものと考えられる.

第 2 章では, テトラキス[2-メチル-5-(1-メチルピリジン-1-イウム-4-イル)チエン-3-イル]エテン四トリフルオロメタンスルホン酸塩 [**7**⁺(TfO)₄] のフォトおよびエレクトロクロミズムを検討した.

これまで検討してきたテトラ(チエン-3-イル)エテン誘導体の問題点の一つは, 単結晶中の分子

が、光化学反応が可能な *antiparallel* 配向ではなく、不可能な *parallel* 配向をとるために結晶中でフォトクロミズムを示さないことであった。そこで本研究では、分子内での静電反発を期待して、カチオン性置換基を四つ有する $7^{4+}(\text{TfO})_4$ を合成し、結晶中の分子の配向を制御する試みを行った。

基質 $7^{4+}(\text{TfO})_4$ の X 線結晶構造解析は困難であったため、代わりに PM3 計算法によって $7^{4+}(\text{TfO})_4$ の最安定構造が *antiparallel* 配向である確証を得た。しかし、 $7^{4+}(\text{TfO})_4$ の結晶に光照射しても閉環体 *trans-8⁴⁺(TfO)₄* は生成せず、 $7^{4+}(\text{TfO})_4$ は結晶中でフォトクロミズムを示さないことがわかった。この原因として、反応点炭素間の距離が長い (4.2 Å 以上)、あるいはそもそも結晶中の分子構造が *antiparallel* 配向ではない、などの可能性があるかと推測した。

一方、 $7^{4+}(\text{TfO})_4$ のアセトニトリル溶液に紫外・可視光を照射したところ、*trans-8⁴⁺(TfO)₄* は生成したものの、*trans-8⁴⁺(TfO)₄* は $7^{4+}(\text{TfO})_4$ を再生せずに転位体 *trans-9⁴⁺(TfO)₄* を生成したため、 $7^{4+}(\text{TfO})_4$ は溶液中でもフォトクロミズムを示さないことがわかった。

次に、 $7^{4+}(\text{TfO})_4$ のエレクトロクロミズムを、アセトニトリル中で CV を用いて検討した。その結果、 $7^{4+}(\text{TfO})_4$ の二電子還元によって誘起される ECE 機構で転位体 *trans-9⁴⁺(TfO)₄* が生成することがわかった。しかし、*trans-9⁴⁺(TfO)₄* に光を照射しても、 $7^{4+}(\text{TfO})_4$ を再生しないため、*trans-9⁴⁺(TfO)₄* はエレクトロクロミズムを示さないことが明らかになった。

第3章では、様々な凝集状態における **1** のフォトクロミズムを検討した。

その結果、粉末状態あるいは KBr ペレット中で、**1** は閉環体 *trans-2* の他に転位体 *trans-3* も関与する不完全なフォトクロミズムを示すことがわかった。一方、アモルファス状態あるいはポリスチレンフィルム中の **1** の光反応では *trans-3* の生成のみが確認され、*trans-2* の生成や **1** の再生を確認できなかったため、フォトクロミズムと呼べる現象はまったく起きていないと判断した。

第1章から第3章までに取り上げたテトラ(チエン-3-イル)エテン誘導体のもう一つの問題として、いずれも望まざる転位反応を起こすことが挙げられる。この転位反応は入江らのジアリールエテン類にもよく見られて、その制御が課題となっているが、本研究ではそれが光 1,2-dyotropic 転位であると提唱した。dyotropic 転位を初めて提唱した Reetz によれば、この転位の一般的機構は、二つの σ 結合が、熱反応で生成する遷移状態を経て組み替わる協奏機構である。しかし、*trans-2* から *trans-3* への生成は計算化学より吸エルゴンのこと、暗所では進行しないことなどから、この反応が光 1,2-dyotropic 転位であると考察した。

第4章では凝集状態におけるテトラ(チエン-3-イル)エテン誘導体の AIE について検討した。

まず、**4**、そのフェニル誘導体 (**10**) およびトリメチルシリルエチニル誘導体 (**11**) の発光挙動をテトラヒドロフラン (THF) 溶液中および THF-水 (10/90) 混合溶液中で検討した。その結果、**4** の THF-水混合溶液中の発光強度は THF 溶液中のそれよりも、約 10 倍増大し、**4** は AIE を示すことがわかった。一方、**10** および **11** の THF-水混合溶液中の発光強度は、THF 溶液中のそれよりも小さくなり、AIE を示さなかった。その原因として、**10** および **11** の光反応性などが考

えられる。

結論では本研究を総括した。テトラ(チエン-3-イル)エテン誘導体のフォトおよびエレクトロクロミズムという二元応答性はいずれも不完全なものであったが、その実現のために必要な条件(たとえば置換基の種類と位置など分子修飾の方法)が本研究で明らかになった。また、フォトクロミズムで長年の問題となっていた転位は1,2-dyotropic 転位であることがわかり、その成果は制御の指針に関する重要な情報となると考えられる。また、AIEについても基礎的な知見が得られ、テトラ(チエン-3-イル)エテン骨格を用いた、光反応とAIEの二元応答的な機能発現の可能性も見出された。これらを中心に今後の展望についても最後に記した。

審査結果の要旨

本論文は、テトラ(チエン-3-イル)エテン誘導体(以下、表題化合物)のフォトクロミズム(PC)とエレクトロクロミズム(EC)の発現を目指し、その光化学的挙動と電気化学的挙動を、紫外可視分光法、サイクリックボルタンメトリー法、計算化学などを用いて評価したものである。その結果は、以下の四項目に要約できる。

- (1) 表題化合物の母体の光化学反応と電気化学反応を検討した結果、不完全ながらも可逆的な 6π 環化反応を基盤とするPCが発現することを明らかにした。また、ECを発現するためには少なくともチエニル基の5位に電子供与基が必要であることを明らかにした。
- (2) 結晶状態においてPCを発現する基質の開発を目標とし、表題化合物のピリジニウム誘導体を合成した。計算化学を駆使して、この基質の最安定構造においてビシナル位の二つのチオフェン環が*antiparallel* 配向であるということを示し、結晶状態におけるPCの発現を強く示唆する結果を得た。実際の結晶では光反応性が無かったが、その原因として幾つかの結晶工学的な要因を考察した。一方、この基質の電気化学反応では、 6π 環化反応とそれに続く1,2-dyotropic 転位が進行することを明らかにした。また、表題化合物のピリジル誘導体は、光化学反応で1,2-dyotropic 転位が進行しないことを見出した。
- (3) 凝縮状態において表題化合物のメチルチオ誘導体の光化学反応を検討した結果、不完全ながらもPCが発現することを明らかにした。また、表題化合物や関連するジアリールエテン系化合物でしばしば見られた望まざる不可逆な光反応は光1,2-dyotropic 転位であると提唱し、これにより今後の分子設計の重要な指針を得た。

(4) 表題化合物の様々な誘導体について凝集誘起発光の基礎特性評価を行い、凝集発光性と光化学反応性に関する構造学的な知見を得た。

以上の研究成果は、表題化合物が様々な条件において PC あるいは EC などの機能性を発現するための条件を明らかにするものであり、この分野に対する貢献は大きい。また、その博士論文は申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証するものである。