

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	八尾 勝
主 論 文 題 目 : Construction of π -Conjugated Molecular Self-Assemblies Having Electronic Functionality (電子機能を有する 共役分子集積体の構築)				
(内容の要旨) 有機物,特に π 共役分子では,電場・磁場・光などに応答する多様な機能が認められ,これらに関する研究が近年著しく発展してきている。これらの物性・機能を担っているのは空間的広がりをもつ π 電子系である。固体中で分子は可逆的な分子間力で集積しており,分子配列様式が異なれば,集積体の物性・機能が大きく変化する。したがって,有用な物性・機能を発現しうる分子集積体を構築するには,分子間力の特徴を活用し,分子配列を制御することが不可欠である。本研究では特徴的な集積挙動を示すことが期待される π 共役分子としてポルフィリンおよびキノリン骨格に着目し,分子の配列様式が分子集積体の電子機能に与える影響を合成化学的な立場から議論した。 第二章では,一般的なメソ四置換ポルフィリンよりも強い共役平面間の相互作用が期待されるメソ二置換ポルフィリン誘導体に着目した。5, 15-位に親水基と疎水基を併せ持つ一連の非対称型二置換ポルフィリンを合成し,気液界面における製膜特性を議論した。得られた誘導体は気液界面において密度高く集積していることが示唆され,得られた単分子膜の吸収極大は極性基の種類により大きく変化した。このような挙動は二置換体に特有であり, π - π 相互作用が強まったためであると考察した。この研究を通して,溶液-薄膜間の吸収極大のシフト幅と極性基の双極子モーメントの大きさとの間に相関を見出した。第三章では,二置換ポルフィリンの特異な集積特性に着目し,金属錯体における磁気特性を評価した。10-位に安定ニトロキシラジカル骨格を導入したポルフィリンの合成し,構造解析に成功した。導入したラジカル骨格がポルフィリンに及ぼす電子的,磁気的な効果に関する基礎的知見を整理した。 第四章から第六章では, π 共役分子における分子間相互作用の基礎的知見を活用し, π 共役平面全体に磁気軌道が分布した開殻分子である 2,2-diphenyl-1,2-dihydroquinoline-N-oxyl(QN)誘導体に着目し,集積体の磁気特性に及ぼす化学修飾の効果を議論した。芳香族ニトロキシドラジカルは不均化反応しやすく不安定であるため,従来,磁性研究には用いられていない。しかし QN は高高い 2-位置置換基,および不対電子の非局在化の効果より高い安定性を有するため,多数の新規誘導体を合成・単離することができた。固体状態での磁気特性を SQUID 磁束計を用いて精密に評価し,集積形態や結晶多型の有無を赤外分光法ならびに単結晶構造解析の相関から整理した。磁化率測定の結果,極低温域まで孤立した二重項スピンとして振舞った QN に対し,化学修飾したいくつかの誘導体においては分子間に強い磁気的相互作用が見られた。固体中において反強磁性的相互作用の要因となる N-O 部位の接近はすべての誘導体で抑制でき,磁性は隣接する芳香環に分極したスピン同士の相互作用で発現した。密度汎関数法に基づく MO 計算から,構造-磁性相関を計算化学的手法で解析した結果,スピン配列に寄与しうる複数の素構造を見出した。特に,ジメトキシベンゾ骨格およびベンゾチアジアゾール骨格が,スタック構造に大きく寄与することを明らかにした。モノラジカルの知見を発展させ,QN に局在型スピン中心を導入した二種類のヘテロバイラジカルを合成した。得られたヘテロバイラジカルはいずれも分子内において強い強磁性的相互作用を有していることを磁気測定および理論計算より明らかにし,基底多重項分子の設計における QN 骨格の有効性を見出した。 以上,多数の二置換ポルフィリンおよび QN 誘導体の系統的な合成・物性評価から,いくつかの興味深い集積形態を見出し,今後の電子機能を有する π 共役分子集積体の構築において,有用な設計指針を得た。				