

(論文内容の要旨)

有機エレクトロニクス材料を念頭に置いた機能性有機分子は、その分子特性とともに集合形態が物性発現の鍵を握る。分子の電子的特性とその集合形態との相関に基づく特徴的な電子物性の発現を期待して、電子ドナー性とアクセプター性をもつ二つの部位を“適度な”電子非局在性を備えた共役系でつないだ push-pull 型分子から、高い両性と極性をもつ「高度両性極性分子」を開発する研究が進められている。ドナー／アクセプター双方の部位が各々の性質を保持することによる高い両性と分子内電荷移動が導く極性とが並立すれば、分子の凝集に伴い、この特徴と分子間にもはたらく電荷移動相互作用が協奏して特異な電子系を構築することが可能になる。そのような高度両性極性分子のモデル分子として、 π ドナー性のジチオレンと π アクセプター性のジシアノメチレンを、電子非局在性が抑制された共役系としてのキノイド骨格でつないだ {4-[4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}malononitrile (BMDCM) がある。溶液の電気化学や薄膜の電子分光の測定結果などから高い両性をもつことがわかっている BMDCM について、本論文では、溶液中の分子特性と結晶中の分子集合挙動を調べて、高度両性極性分子の特徴をより明確に捉え、さらなる展開に資する知見の獲得を図った。

BMDCM の電子吸収スペクトルの最長波長吸収帯は、分子内電荷移動遷移に帰属される。この吸収帯は溶液では強く振動構造をもつ一方、気相では構造を示さず位置も異なる。溶媒極性を変えて測定した吸収帯は単純なエネルギーシフトを示さなかったが、その振動構造は溶媒の誘電率に対して規則的に変化した。この点に注目し、Franck-Condon 原理から振動構造の相対強度比がポアソン分布に従うとして、分布パラメーター Z 、振動構造のエネルギー間隔、0-0 遷移エネルギーをパラメーターとする解析の結果、基底状態と励起状態の構造変化を反映する Z が溶媒の誘電率に応じて単調に減少することが分かった。つまり、BMDCM 分子が誘電環境に応じて基底状態・励起状態とも分子内電荷移動度を変え、それに伴う構造変化を起こしていることを明らかにした。幅が広く構造をもたない気相のスペクトルも、分子内電荷移動度の減少が Z の増大と振動エネルギー間隔の減少を導く結果としてこのモデルから解釈できる。かくて、BMDCM の電子吸収スペクトルの振動構造は分子内電荷移動度を反映し、分子の誘電環境によってそれが敏感に変調されることを突き止めた。

BMDCM が環境に敏感な分子であることを踏まえ、溶液法と気相法で単結晶作製を行い、X線構造解析の後それぞれ α 相、 β 相と名づけた異なる結晶を得た。両相とも分子は head-to-tail で a 軸方向に積層カラムを形成し、 α 相では二量化傾向を示すのに対し β 相ではほぼ等間隔に重なっている。一方、カラム間の相互配向は、 α 相では分子長軸の向きが総て等しく、 β 相では隣同士がほぼ直交している。さらに、 α 相の結晶を約 500 K に加熱すると β 相に、 β 相の結晶をクロロホルム蒸気下に置くと α 相に変わり、この多形転移が可逆的であることを明らかにした。積層カラムが回転する構造相転移は有機分子結晶で知る限り例がなく、BMDCM の誘電環境への応答性がこの多形を導いていると考えられる。

以上、本研究により、両性極性分子 BMDCM が顕著な分子特性をもつとともに集合挙動にもそれに基づく特徴を示すことを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

電子ドナー性とアクセプター性の二つの部位を“適度な”電子非局在性をもつ共役系でつないだ push-pull 型分子は、ドナー/アクセプター双方の部位が各々の性質を保つことによる高い電子的両性と分子内電荷移動が導く極性とを兼ね備えた高度両性極性分子として、機能性有機分子の開発の観点から期待されている。本論文では、そのモデル分子である {4-[4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}malononitrile (BMDCM) を採り上げ、溶液中の分子特性と結晶中の分子集合挙動について実験結果を精査し、高度両性極性分子の今後の研究発展に寄与することを目的としている。

BMDCM の分子特性は、主に電子吸収スペクトルの溶媒依存性により論じている。申請者はスペクトルの最長波長吸収帯が分子内電荷移動遷移に帰属できることを確かめた後、その溶媒依存性が単純なソルバトクロミズムとしては捉えられないことを認識し、その振動構造が溶媒の誘電率に対して規則的に変化していることに着目した。そして、振動構造の相対強度比を、ポアソン分布のパラメーター Z 、エネルギー間隔、0-0 遷移エネルギーをパラメーターとして解析し、基底・励起状態間の構造差の規模を反映する Z が溶媒の誘電率に対し単調減少することを明らかにした。これは、BMDCM 分子が誘電環境によって基底・励起状態の分子内電荷移動度を変え、かつ構造変化も起こすためである。この結果は、高度両性極性分子が誘電環境に応じて分子内電荷移動度を変える状況を解明したものであり、分子材料としての適用に当たって要点となる。

次に申請者は、BMDCM 分子が置かれた場に敏感に反応する事実を念頭に置き、その集合挙動に対する興味から溶液法と気相法で調製した単結晶が異なる点に注目した。X線構造解析により、 α 相、 β 相とそれぞれ名付けた結晶中の a 軸方向に形成した分子積層カラムについて、分子長軸の向きが α 相では総て同じで β 相では隣同士が直交した相互配向にあることを見いだした。さらに、 α 相は加熱により β 相に転移し、 β 相は可溶性溶媒に触れると α 相に転移することを確認して、両相間の多形転移の可逆性を明らかにした。結果的に積層カラムの半数が相対的に回転するこのような構造相転移は、有機分子結晶で初めての発見とのものであり、BMDCM の分子特性に負う注目すべき挙動と考えられる。なお、両相の電子吸収スペクトルは分子内電荷移動遷移に基づく強度の大きな吸収帯が高エネルギー側にシフトしており、その程度は α 相の方が β 相よりも大きい。顕微分光法による偏光反射スペクトルの偏光特性とも合せた考察により、 α 相と β 相の結晶構造の比較からも示唆される分子積層カラムに沿っての分子間相互作用の違いにその理由を見いだしており、集合挙動の特徴と電子物性との相関についてもよく捉えている。

以上、申請者が入念な実験に基づく結果を広範な視野から考察して得た高度両性分子に関する分子特性と集合挙動の特徴についての以上の知見は、今後の有機物性化学の展開にとって有意義なものと思われる。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認められる。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。