

称号及び氏名 博士（工学） 澤田 隆平

学位授与の日付 2024年3月31日

論文名 「Studies on Squaraine Dyes Bearing Precisely Controlled Intramolecular Exciton Coupling」 (精密に制御された分子内励起子相互作用を有するスクアレン系色素に関する研究)

論文審査委員  
主査 八木 繁幸  
副査 池田 浩  
副査 原田 敦史  
副査 前田 壮志

## 論文要旨

有機色素は染色機能に加えて、クロミズム、光増感作用、半導体特性などの非局在化した $\pi$ 電子系に由来する特性をもち、エネルギー変換、エレクトロニクス、医療診断をはじめとする多様な分野で重要な役割を果たしている。これら分野での技術革新に伴い、有機色素の機能に対する社会的要求が高まると同時に多用途化しており、多様な有機色素の開発を可能とする分子設計が求められている。

有機色素はその構造に固有の電子遷移を起こして基底状態から励起状態へ移行し、電子遷移に相当するエネルギーの光を吸収する。一方、会合や凝集により有機色素どうしが近接した状態では電子遷移の様相が変化する。すなわち、有機色素分子の遷移双極子モーメント間に相互作用が働き、その結果、励起状態は近接した分子間で非局在化するとともに、低エネルギーと高エネルギーの励起状態に分裂する。よって、有機色素が凝集した状態では、基底状態から二つの分裂した励起状態への電子遷移が起こり得るため、分子分散状態とは異なる二つの電子吸収帯が現れる。この現象は励起子相互作用と呼ばれ、二つの吸収帯の強度比や分裂エネルギー差は、発色団間の距離や遷移双極子モーメントの配向に依存することがKashaらによって明らかにされている。

励起子相互作用は、色素の結晶や凝集体において観測されるが、複数の有機色素が共有結合で連結された分子においても発現する。このような分子系では、発色団間距離や遷移双極子モーメントの配向によって励起子相互作用を精密に制御することが可能である。つまり、既存の有機色素を連結することで、多様な電子吸収特性をもつ有機色素を新たに得ることができる。また、分子内励起子相互作用が働く分子は非局在化した励起状態を有することが知られており、単一の発色団と助色団で構成さ

れる従来の有機色素にはみられない物性の発現が期待でき、それら固有の特性に基づく機能化も可能となる。

スクアリン酸と電子豊富な $\pi$ 共役系化合物との縮合で得られるスクアレン色素は大きな遷移双極子モーメントを有している。それらが単結合で連結されたオリゴマーやポリマーでは分子内で励起子相互作用が発現することが知られている。よって、スクアレン色素を様々な配向で連結することにより、分子内励起子相互作用に由来する電子吸収特性を示す多様な有機色素を理論上合成可能である。

以上の背景から、本研究では、分子内励起子相互作用の精密制御に基づく有機色素の分子設計を提示するために、二つのスクアレン発色団が様々な配向で連結した分子（以下、二発色団型色素）を開発した。得られた二発色団型色素において、発色団の連結様式が光物理特性と電気化学特性に及ぼす効果の解明に取り組んだ。そして、それら分子のエレクトロクロミズム、蛍光センサー、および有機光検出デバイスへの応用について検討し、二発色団型色素の機能化を目指した。

第1章では、本論文の緒言として、本研究の背景と目的、および、概要について述べた。

第2章では、二つのスクアレン色素で構成される二発色団型色素の設計と光物理特性、電気化学特性、およびエレクトロクロミック特性を評価した結果についてまとめた。二つの *N,N*-ジブチルアニリン成分が 1-シクロブテン-2,4-ジオン骨格を介して 3*H*,8*H*-ベンゾ[1,2-*b*:3,4-*b'*]ジピロール骨格に連結した二発色団型色素 **BS1** を設計・合成した。さらに、上述のベンゾジピロールの異性体である 3*H*,5*H*-ベンゾ[1,2-*b*:5,4-*b'*]ジピロールおよび 3*H*,7*H*-ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジピロールを中心骨格にもつ **BS2** および **BS3** をそれぞれ合成した。二発色団型色素の単位発色団であるスクアレン色素 **1** は 637 nm を極大とした鋭く強い吸収を示した。一方、二つの単位発色団が共鳴安定化を阻むよう組み合わせられた構造をもつ **BS1** は 683 nm と 601 nm、**BS2** は 689 nm と 601 nm に強い吸収を示した。**BS1** と **BS2** の電子吸収スペクトルに濃度依存性は認められず、これら色素の分裂した電子吸収は分子間ではなく、分子内励起子相互作用に起因することがわかった。**BS1** と **BS2** において、単位発色団の中心を結ぶ距離  $r$  はそれぞれ 10.3 Å と 9.1 Å、二つの単位発色団の遷移双極子モーメントのなす角  $\alpha$  はそれぞれ 59° と 94° であることが量子化学計算で得られた最安定構造より見積もられ、**BS1** と **BS2** では、単位発色団どうしの配向が大きく異なることが示唆された。実際、**BS1** と **BS2** の電子吸収スペクトルでは、分裂後の二つの吸収帯の遷移エネルギーはほぼ同じであるが、吸収強度は大きく異なった。これより、二つの共役系が交差する二発色団型色素では、発色団の空間的配向が電子遷移に大きく影響することを実験的に明らかにした。一方、二つの発色団が共鳴安定化された構造をもつ **BS3** では、振動バンドを伴う単一の吸収帯が近赤外領域に観測された。すなわち、二つの発色団が共役する場合、新たな拡張  $\pi$  共役系が形成された。これら一連の検討から、ベンゾジピロール骨格の構造異性を利用することによって、分子内励起子相互作用が可能な二発色団型色素を構築でき、電子吸収特性の制御が可能であることを明らかにした。

次に、二発色団型色素 **BS1** と **BS2** の電気化学特性を、サイクリックボルタンメトリーにより評価した。単位発色団の酸化電位は本来等価であり、その電位で二つの単位発色団がそれぞれ一電子酸化されるので、それらを足しあわせた一つの酸化波が観測されるはずである。しかし、**BS1** と **BS2** は、単位発色団である **1** に比べてブロードな酸化波を示し、それらについて波形分割を試みたところ、二つの酸化波に分割可能であった。これは二発色団型色素が段階的に酸化されることを示しており、一

電子酸化体では不對電子が二つの単位発色団に非局在化することが示唆された。また、**BS1** と **BS2** は酸化還元によって可逆的に吸収スペクトルが変化するエレクトロクロミック特性を示すことを電気化学分光測定によって明らかにした。

第3章では、二発色団型色素 **BS1** と **BS2** の溶媒極性に依存した特異な蛍光発光挙動についてまとめた。低極性溶媒であるトルエン中では、最低励起一重項状態からの発光が観測された。一方、高極性溶媒であるメタノールおよび2-メチルテトラヒドロフラン中、273 K 下では、電子吸収スペクトルの極大波長よりも短波長側に極端に弱い発光が観測された。これらの二発色団型色素の高極性溶媒中における蛍光励起スペクトルの形状は単位発色団 **1** のものと酷似していたことから、単位発色団に類似した電子状態をもつ励起種の存在が示唆された。さらに、2-メチルテトラヒドロフラン中、77 K の低温条件における **BS1** と **BS2** の蛍光発光はトルエン中と同じ波長域に観測された。この特異な二重蛍光に関して知見を得るために、トルエンおよびメタノールを溶媒として、**BS1** と **BS2** のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトルを測定した。その結果、トルエン中に比べてメタノール中では過渡吸収が著しく早く減衰することが確認された。さらに、メタノール中における過渡吸収スペクトルのグローバル解析から、**BS1** と **BS2** では、励起子相互作用に由来する非局在化した励起一重項状態に加えて、単位発色団に類似した励起一重項状態が形成されることが示唆された。これら一連の検討で判明した **BS1** の溶媒極性に依存した特異な光物理特性を利用して、メタノールの蛍光センシングについて検討した。**BS1** の薄膜をトルエン蒸気に暴露しても蛍光挙動は変化しないが、メタノール蒸気に暴露すると短波長側の蛍光強度が増強し、この蛍光変化からメタノール蒸気を定性的に検出可能であった。このように、**BS1** の特異な光物理特性を利用して、メタノールのセンシングに成功した。

第4章では、分子内励起子相互作用を示す近赤外吸収色素の開発と有機光検出デバイスへの応用について検討した。二つのインドレニン成分が 1-シクロブテン-2,4-ジオン骨格を介して 3*H*,8*H*-ベンゾ[1,2-*b*:5,4-*b'*]ジピロール中心骨格に連結した二発色団型色素 **BS4** を合成した。さらに、1-シクロブテン-2,4-ジオン骨格の 2 位がジシアノメチリデン基で置換された構造からなる **BS5** を合成した。**BS4** と **BS5** はともに **BS1** や **BS2** と同様、分子内励起子相互作用に起因する分裂型の電子吸収スペクトルを示した。中でも、**BS5** の低エネルギー側の極大吸収は 759 nm に観測され、**BS5** が近赤外吸収能をもつことがわかった。**BS4** と **BS5** のサイクリックボルタンメトリーでは、ブロードな酸化還元波が観測され、**BS1** や **BS2** と同様に、これら二発色団型色素が段階的に酸化されることがわかった。量子化学計算による解析から、**BS4** と **BS5** の一電子酸化体では、不對電子が二つの単位発色団に非局在化することが示唆された。さらに、**BS5** を電子ドナー材料、フラーレン誘導体 (PC<sub>61</sub>BM) を電子アクセプター材料に用いて、バルクヘテロ接合型有機光検出デバイスを作製することに成功し、750 nm 光照射下で  $4.6 \times 10^{11}$  Jones、800 nm 光照射下で  $3.3 \times 10^{11}$  Jones の比光検出能が得られた。以上のことから、近赤外領域に光吸収を示す二発色団型色素の合成に成功するとともに、当該色素を有機光検出デバイスの電子ドナー材料として応用できることを明らかにした。

第5章では、本論文の総括を行った。

## 審査結果の要旨

本論文は、励起子相互作用の精密制御に基づく機能性有機色素の分子設計を提示することを目的として、分子内励起子相互作用を示す二発色団型スクアレン系色素の開発、さらには励起子相互作用に基づく諸物性を利用した機能発現に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 異性体の関係にある3種類のベンゾジピロール骨格を用いて、二つのスクアレン単位発色団が連結された二発色団型スクアレン系色素を合成した。二つの単位発色団が交差共役した2種類の二発色団型スクアレン系色素は、単位発色団間で働く分子内励起子相互作用のために、二つに分裂した電子吸収を示すことを明らかにした。さらに、ベンゾジピロールの構造異性によって、分裂した電子吸収帯の吸収強度比を制御することに成功した。一方、二つの単位発色団が共鳴安定化されるように連結された二発色団型スクアレン系色素では、二つの単位発色団全体に $\pi$ 共役系が拡張された新たな発色団を形成することを明らかにした。得られた二発色団型スクアレン系色素は支持電解質溶液中において、電圧印加によって可逆的に色調が変化するエレクトロクロミック特性を示し、二発色団型スクアレン系色素の電気化学的機能を明らかにした。
- (2) 上述の分子内励起子相互作用を示す二発色団型スクアレン系色素は溶媒極性に応じた二重蛍光発光を示すことを温度可変蛍光測定や過渡吸収分光測定で明らかにした。さらに、それら色素の溶媒極性に応じた特異な光物理特性を利用することで、メタノールの蛍光センシングに成功した。
- (3) 上述の分子設計に基づき、近赤外領域に隣接した深赤色光領域に電子吸収能をもつスクアレン発色団を単位発色団に用いて、二発色団型スクアレン系色素を開発した。それらは、分子内励起子相互作用によって電子吸収帯が長波長化し、近赤外吸収能をもつことを明らかにした。さらに、得られた二発色団型色素を電子ドナー材料、フラーレン誘導体を電子アクセプター材料に用いたバルクヘテロ接合型有機光検出デバイスは近赤外光に対して高い比光検出能を示し、二発色団型スクアレン系色素の光電変換材料としての機能を明らかにした。

以上の諸結果は、有機色素の設計に分子内励起子相互作用に基づくアプローチを提供するとともに、分子内励起相互作用で生じる特異な励起状態を利用した応用展開につながる重要な知見を与えるものであり、有機材料化学分野の学術的かつ産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。