

分子認識化学に基づいた蛍光性配位子の 分子内光二量化と光化学的緩和過程の制御に関する研究

学位論文内容の要旨

太陽光エネルギーの有効活用に関する研究は、二酸化炭素や大気汚染物質を排出しない環境調和型エネルギーの利用として期待されている。その中で化学の立場からは、光エネルギーを化学エネルギーに変換する技術の開発が望まれている。光エネルギーは、まず物質を励起状態へ導くため、この励起状態に遷移されたエネルギーの緩和の制御が根元的課題であり、高効率で安定性に優れた光反応システムを構築するためには必要不可欠である。

光化学的緩和過程のひとつである光二量化反応は、異なる波長の光を照射することによって可逆的に異性化が起こる反応である。生成した光二量体は歪みを持った構造であるため熱的に不安定であり、高効率な光二量化反応を達成した報告例は少ない。また、光化学的緩和過程の内部変換の一例であるねじれ型分子内電荷移動（TICT）挙動は、その分子内電荷移動によって本来蛍光性物質であるものが無蛍光性を示す。その TICT 挙動を制御することによって無蛍光性から蛍光発光を示すことが可能となる。

本論文は、それらの光化学的緩和過程を制御する方法として、分子同士が静電相互作用や水素結合などの弱い相互作用によって会合することで新たな機能性を発現する、分子認識化学的手法を用いて、分子内光二量化反応や TICT 挙動の制御について検討・評価したものである。

本論文は 6 章から構成されている。第一章では、分子認識化学と光化学の歴史的背景を概説し、本研究の目的とその概要について記述した。第二章では、オキシエチレン鎖の両末端にアミド結合を介してアントラセン 1 位を連結した化合物における光二量化反応とそれらの光二量体について記述した。また、種々の金属イオンとの錯形成を通して、光二量体の生成分布の比較、錯形成定数、蛍光スペクトルの変化、錯形成前後のコンホメーション変化などについて考察した。さらに、置換位置の違いによる光二量化反応の変化を考察するために、アントラセン 2 位を連結した化合物についても議論した。第三章では、異なる長さのオキシエチレン鎖の両末端にアントラセン 1 位を連結した化合物の、それぞれの光二量化反応、金属イオンと錯形成時の光二量体の生成分布の変化などを通して、鎖長による二量化の効率について議論した。第四章では、アントラセン誘導体の分子内光二量化反応を利用して、アキラルなホスト分子と不斉中心を有するゲスト分子との錯形成によるキラルテンプレート効果への試みについて記述した。第五章では、ピレン芳香族アミド体

のアルカリ土類金属イオンとの錯形成による TICT 挙動の制御について記述した。また、それらの蛍光スペクトル変化や錯形成前後のコンホメーション変化などについて考察した。第六章では、本研究を総括した。

以下に第二章から第五章までの概要を述べる。

第二章では、オキシエチレン鎖の両末端にアミド結合を介して 1 位及び 2 位でアントラセンを連結した化合物の分子内光二量化反応を検討した。その結果、それぞれ三種及び二種の光異性体を生成することを見出した。また、それらの光二量化反応の量子収率を算出し、高効率な反応であることがわかった ($\phi=0.3$)。アントラセンの 1 位を連結した化合物においては、種々のアルカリ土類金属イオンのイオンサイズを認識して錯体を形成するため、錯形成前後の光二量体の生成物分布に影響を及ぼすことを見出した。特に、イオン半径の小さい Mg^{2+} と錯形成したときは、*cis* head-to-head 体の生成比を最大にし、イオン半径の大きい Ba^{2+} と錯形成したときは、*trans* head-to-head 体の生成比を最大にした。さらに、 1H NMR スペクトルから基底状態における各金属イオン錯体のコンホメーション変化を考察し、光二量体の生成物分布との関係を説明した。

第三章では、異なる長さのオキシエチレン鎖の両末端にアントラセンの 1 位を連結した化合物を検討し、光二量体の生成分布、光二量化量子収率、蛍光発光強度に鎖長効果を観察した。その結果、鎖長が短いほど、*trans* head-to-head 体及び *cis* head-to-head 体の生成比が増加し、鎖長が長くなるほど *cis* head-to-tail 体の生成比が増加することを見出した。また、鎖長が長くなるほど光二量化量子収率の減少、蛍光発光強度の増加を観察した。これらの変化を立体的作用である鎖長効果の点から説明した。

第四章では、不斉中心を有する光二量体とアミノ酸誘導体との錯形成挙動について検討し、 1H NMR 測定から不斉認識試薬としての有用性を示した。また、オキシエチレン鎖の両末端にアントラセンの 1 位を連結した化合物とアミノ酸誘導体との錯形成挙動について検討し、それらが錯体を形成することを見出した。

第五章では、オキシエチレン鎖に連結した 1 位のピレン芳香族アミド体について検討し、錯形成前は無蛍光性であったが、アルカリ土類金属イオンとの錯形成後は蛍光発光を示すことを見出した。これらの発光システムを TICT 機構の点から説明した。また、錯形成前後のコンホメーション変化などについて考察し、オフオン状態を制御した蛍光指示薬としての有用性を示した。

以上本研究では、分子認識化学的手法を用いることで光二量化反応や TICT 挙動などの光化学的緩和過程が制御可能であることを提案した。これらの成果は、光エネルギーの有効活用に関する基礎データとして有用なものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 博

副 査 教 授 太 田 信 廣

副 査 助 教 授 吉 田 登

学 位 論 文 題 名

分子認識化学に基づいた蛍光性配位子の

分子内光二量化と光化学的緩和過程の制御に関する研究

太陽光エネルギーの有効活用に関する研究は、二酸化炭素や大気汚染物質を排出しない環境調和型エネルギーの利用として期待されている。その中で化学の立場からは、光エネルギーを化学エネルギーに変換する技術の開発が望まれている。光エネルギーは、まず物質を励起状態へ導くため、この励起状態に遷移されたエネルギーの緩和の制御が根元的課題であり、高効率で安定性に優れた光反応システムを構築するためには必要不可欠である。光化学的緩和過程のひとつである光二量化反応は、異なる波長の光を照射することによって可逆的に異性化が起こる反応である。生成した光二量体は歪みを持った構造であるため熱的に不安定であり、高効率な光二量化反応を達成した報告例は少ない。また、光化学的緩和過程の内部変換の一例であるねじれ型分子内電荷移動 (TICT) 挙動は、その分子内電荷移動によって本来蛍光性物質であるものが無蛍光性を示す。その TICT 挙動を制御することによって無蛍光性から蛍光発光を示すことが可能となる。

本論文は、それらの光化学的緩和過程を制御する方法として、分子同士が静電相互作用や水素結合などの弱い相互作用によって会合することで新たな機能性を発現する、分子認識化学的手法を用いて、分子内光二量化反応や TICT 挙動の制御について検討・評価したものである。

本論文は 6 章から構成されている。第一章では、分子認識化学と光化学の歴史的背景を概説し、本研究の目的とその概要について記述している。

第二章では、オキシエチレン鎖の両末端にアミド結合を介して 1 位及び 2 位でアントラセンを連結した化合物の分子内光二量化反応を検討し、その結果、それぞれ三種及び二種の光異性体を生成することを見出している。また、それらの光二量化反応の量子収率を算出し、高効率な反応であることを明らかにしている ($\phi = 0.3$)。アントラセンの 1 位を連結した化合物においては、種々のアルカリ土類金属イオンのイオンサイズを認識して錯体を形成するため、錯形成前後の光二量体の生成物分布に影響を及ぼすことを見出し、特に、イ

オン半径の小さい Mg^{2+} と錯形成したときは, *cis head-to-head* 体の生成比が最大に, イオン半径の大きい Ba^{2+} と錯形成したときは, *trans head-to-head* 体の生成比が最大になることを示している. さらに, ^1H NMR スペクトルから基底状態における各金属イオン錯体のコンホメーション変化を考察し, 光二量体の生成物分布との関係を明らかにしている.

第三章では, 異なる長さのオキシエチレン鎖の両末端にアントラセンの 1 位を連結した化合物を検討し, 光二量体の生成分布, 光二量化量子収率, 蛍光発光強度に鎖長効果を観察している. その結果, 鎖長が短いほど, *trans head-to-head* 体及び *cis head-to-head* 体の生成比が増加し, 鎖長が長くなるほど *cis head-to-tail* 体の生成比が増加することを見出している. また, 鎖長が長くなるほど光二量化量子収率の減少, 蛍光発光強度の増加を観察した. これらの変化を立体的作用である鎖長効果の点から説明している.

第四章では, 不斉中心を有する光二量体とアミノ酸誘導体との錯形成挙動について検討し, ^1H NMR 測定から不斉認識試薬としての有用性を示し, また, オキシエチレン鎖の両末端にアントラセンの 1 位を連結した化合物とアミノ酸誘導体との錯形成挙動について検討し, それらが錯体を形成することを見出している.

第五章では, オキシエチレン鎖に連結した 1 位のピレン芳香族アミド体について検討し, 錯形成前は無蛍光性であったが, アルカリ土類金属イオンとの錯形成後は蛍光発光を示すことを見出している. これらの発光システムを TICT 機構の点から説明した. また, 錯形成前後のコンホメーション変化などについて考察し, オフオン状態を制御した蛍光指示薬としての有用性を示している.

第六章では, 本研究を総括している.

以上本研究は, 分子認識化学的手法を用いることで光二量化反応や TICT 挙動などの光化学的緩和過程が制御可能であることを示したものであるが, これらの成果は, 光エネルギーの有効活用に関する有用な基礎データと知見をして有用なものであると考える.

審査委員一同は, これらの成果を評価し, 大学院課程における研鑽や取得単位なども併せて, 申請者が博士 (地球環境科学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した.