

## 論文内容の要旨

博士論文題目 ターアリーレン系フォトクロミック分子の  
蛍光スイッチングと励起状態制御に関する研究

氏名 金澤 類

(論文内容の要旨)

ジアリールエテンなどのヘキサトリエン系フォトクロミック分子は光励起状態の緩和過程で、CC結合が形成あるいは解離する光異性化過程が優先的に進行する。しかし一部の分子では蛍光過程と競合する現象が知られており、このような蛍光性とフォトクロミック反応性を両立した分子は、蛍光スイッチング分子としてバイオイメージングなどへの応用が期待されている。本研究では基底状態のコンフォメーション制御容易なターアリーレン系フォトクロミック分子について、光励起状態ダイナミクスを含めた構造物性相関を解明し、新しい蛍光スイッチング分子の創出を目的としている。第1章においては、国内外の関連研究成果と課題を明らかにし、本研究の目的及び内容についてまとめている。第2章ではターアリーレン骨格を基盤とした *S,S*-ジオキシド型ターアリーレンの発光特性と反応性に関して調べている。特にジメチル誘導体とジエチル誘導体の比較からスルホン基とエチル基の特異的な水素結合を明らかにするとともに、励起状態における反応経路上に活性化障壁が介在することを見出し、これが光反応性の低下と蛍光性増強の起源であることを明らかにしている。第3章においては分子内にフェノキサジンおよびフェノチアジンなどのドナーユニットを導入したプッシュ・プル型蛍光性ターアリーレンを開発し、ICT型励起状態が光反応性や蛍光特性に与える影響を過渡吸収分光と量子化学計算を組み合わせで検討している。その結果、蛍光発光性及び反応性に顕著な溶媒極性・励起波長依存性を見出し、局在励起状態からの ICT 型励起状態への緩和と光反応が相補的に競合することを見出した。さらにフェノチアジンにおいて特徴的な構造緩和が蛍光特性に寄与することを明らかにした。第4章においては強いアクセプターユニットであるイミダゾールおよびイミダゾリウム基を導入したターアリーレンにおいて特異な光反応量子収率の励起波長依存性を見出した。特にイミダゾリウム基を導入したターアリーレンの光反応性は極めて顕著な励起波長依存性を示し、CT励起に相当する波長領域ではほとんど光反応性を示さないことを見出した。これは励起状態での光反応および蛍光特性は最低励起状態

の性質に支配されているとする標準的な光化学過程とは大きく異なり、分子構造に応じたエネルギー障壁が励起状態における緩和現象に大きな影響を与えることを明らかにした。第5章においては本論文のかかる研究成果と展望を総括している。

氏名	金澤 類
----	------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、ターアリーレン系フォトクロミック分子について、光励起状態ダイナミクスを含めた構造物性相関を解明することで、新しい蛍光スイッチング原理の提案とそのための分子設計の創出を目的としている。ジアリールエテンなどのフォトクロミック分子による蛍光スイッチング分子はバイオイメージングやセキュリティー分野などの応用展開が期待されるとともに、励起状態におけるフォトクロミック反応と蛍光および蛍光消光過程が競合あるいは協奏するなど、基礎科学的にも興味深い研究ターゲットとして認識されている。実際、本研究以前においては、ジアリールエテンユニットに蛍光ユニットをリンクさせた分子について、多数の研究が報告されてきたが、フォトクロミック分子自体の蛍光性と光反応性の競合を詳細に検討した研究はなかった。

本論文ではまず高い発光効率が期待されるターアリーレン骨格を基盤とした **S,S**-ジオキシド型ターアリーレンについて取り上げ、反応点炭素上の置換基に関してメチル基とエチル基の場合について実験・計算化学双方から検討した。その結果、エチル基誘導体において明確な水素結合とこれに伴う励起状態における活性化エネルギーの形成を発見し、その蛍光増強現象の起源を明らかにしたことは有効な研究成果と判断される。

また分子内にドナー・アクセプターユニットを導入したプッシュ・プル型ターアリーレンを新たに開発し、分子内電荷移動 (ICT) 型励起状態が光反応性や蛍光特性に与える影響を、量子化学計算と共に過渡吸収分光により明らかにした。さらにより強いアクセプターユニットであるイミダゾリウム基を導入したターアリーレンにおいて特異な光反応量子収率の波長依存性を見出し、励起 ICT 状態への遷移ダイナミクスと分子構造の相関の一端を解明した。

以上、本論文では多様な蛍光性ターアリーレンを合成し、その構造物性相関の評価を通じて、フォトクロミック反応と蛍光発光特性の競合を制御するための学理を明らかにし、新たな蛍光スイッチング分子の分子設計指針を提示した。本研究で得られた知見は、光応答分子材料を理解し、より高機能な分子材料を開発するための基盤となる知見を与えるものであり、審査員一同は本論文が博士 (理学) として価値あるものと認めた。