

論文内容の要旨

博士論文題目

ターアリーレン誘導体の光縮環反応に関する研究

論文提出者氏名 中川 久子

(論文内容の要旨)

ヘキサトリエン構造を有するターアリーレン誘導体は、光照射によりシクロヘキサジエン構造の異性体を可逆に高い量子収率で生成し、3つのアール基すべてが非芳香族構造へ変化するという特徴を有する。本論文ではターアリーレン誘導体の分子構造変化に注目し、光反応後に化学反応性が大きく増強する可能性を洞察し、ターアリーレン誘導体の反応点炭素に脱離基を導入し、その脱離反応、縮環反応に関しての検討と応用の可能性を示した研究の成果がまとめられている。本論文は5章より構成される。

第1章では、本研究に関連するこれまでの研究成果と課題を明らかにし、本研究の目的および構成について概説されている。第2章では、追記型光記録材料を目指した光応答分子材料に求められる性能要件を論じたのちに、新たな光反応分子の合成と評価について述べられている。ターアリーレン誘導体の反応点炭素にメトキシ基と水素を導入した構造を有する分子の光反応について評価を行っている。その結果、高極性溶媒中、もしくは酸添加により光反応後にメタノール脱離反応が進行し、安定な縮環化合物の生成が確認されている。光吸収・蛍光特性の評価結果より、初期状態分子を励起することなく、光生成分子の選択的な蛍光励起、検出が可能であることが明らかにされた。第3章ではターアリーレン誘導体と既知の抗がん剤であるインドロカルバゾール誘導体の骨格の類似性に着目し、光線力学療法への応用を目指した分子の合成と評価について述べられている。マレイミドとインドール骨格を有し、反応点炭素には脱離基としてエトキシ基と水素を導入したターアリーレン誘導体は低極性媒質中、疎水性環境において、光照射によって縮環分子へと変化することが確認された。第4章では脱離反応の機構を検討した結果について述べられている。反応点炭素にアルコキシ基、メチル基、水素を導入した種々のターアリーレン誘導体を合成し、それぞれの光反応機構について考察が行われている。その中のエトキシ基とメチル基を導入した2種類の分子については、メタノール溶媒中で酸を添加することで、反応点炭素のエトキシ基が脱離し、反応点とは異なる炭素に溶媒由来のメトキシ基が導入された。メトキシ基が導入された位置より、反応過程でカルボカチオンが生成し、カルボカチオンの転位を経てエトキシ基が導入されたと考察されており、本反応がカルボカチオン経由の S_N1 類似の反応機構で進行することが明らかにされた。第5章では本論文の成果を総括し、その意義と今後の展望について論じられている。

氏名	中川久子
----	------

(論文審査結果の要旨)

本論文提出者は反応点炭素に脱離基を有するターアリーレン誘導体の脱離反応、縮環反応に関して研究を行った。ターアリーレン誘導体は高い光反応性を示すヘキサトリエン型フォトクロミック分子であり、ヘキサトリエン構造とシクロヘキサジエン構造間の光異性化反応を着色メカニズムとするフォトクロミック分子である。本論文では、その高い光反応性に着目し、新たな光反応分子材料を創出することを目指して、反応点炭素に脱離基を有するターアリーレン誘導体を合成し、その応用につながる光化学反応特性と脱離反応機構について検討されている。まず光追記型記録材料への応用を目指し、メトキシ基と水素を導入した分子を合成し、照射による置換基の脱離反応、縮環反応による蛍光性縮環型分子の光生成を確認している。光生成分子の光吸収・蛍光特性の結果より、初期状態分子を励起することなく、光生成分子の選択的な蛍光励起が可能であることを示し、追記型光記録材料に要求される重要な性能要件を満たすことが明らかにされた。次にターアリーレン誘導体と既知の抗がん剤であるインドロカルバゾール誘導体の骨格の類似性に着目し、光線力学療法への応用を目指した分子の合成、評価が行われた。マレイミドとインドール骨格を有し、反応点炭素には脱離基としてエトキシ基と水素を導入したターアリーレン誘導体は低極性媒質中あるいは疎水性環境において、照射によって縮環分子へと変化することを確認している。このようなターアリーレン誘導体の光誘起脱離反応は本研究によって初め示されたものでありその反応機構についても検討が行われた。モデル化合物として反応点炭素にアルコキシ基、水素、メチル基を導入した種々のターアリーレン誘導体が系統的に合成され、光反応性を比較検討することで体系化を試みるとともに脱離反応の機構について論じられた。エトキシ基とメチル基を導入した2種類の分子については、メタノール溶媒中で酸を添加することで、反応点炭素のエトキシ基が脱離し、分子内の反応点とは異なる炭素に溶媒由来のメトキシ基が導入された。メトキシ基が導入された炭素の位置より、反応過程でカルボカチオンが生成し、カルボカチオンの転位を経てメトキシ基が導入されたと考察されており、本反応がカルボカチオン経由の S_N1 類似機構で進行することが明らかにされた。

以上のように本論文では、新規な高効率光化学反応系を構築し、その機構の解明と光反応材料としての応用の可能性を示すことに成功しており、学術的に意義深い。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。