

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )	氏名	榎 俊昭
学位授与の要件	学位規則第4条第1・2項該当		
論 文 題 目 Synthesis and Optoelectronic Properties of Azine- and Azinium-Based Functional Dyes (アジンおよびアジニウム系機能性色素の合成と光電子特性)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	大山 陽介	印
審査委員	教 授	大下 浄治	印
審査委員	教 授	池田 篤志	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、アジンおよびアジニウム系機能性色素の合成と光電子特性についてまとめたものだった。アジン環は電子吸引性と塩基性を有するため、ドナー-<math>\pi</math>-アクセプター(D-<math>\pi</math>-A)型分子のアクセプターユニットや、ルイス酸およびブレンステッド酸に対するセンサー分子として幅広い応用が検討されている。本論文では、新たな機能を有するアジンおよびアジニウム系色素の開発を目指して、アジン環を有する新規な色素分子を分子設計・合成し、それらの光学・電気化学的特性について調査するとともに、機能の探索を行った結果を報告した。</p> <p>第一章では、ピラジン環の2,5位および2,6位にD-<math>\pi</math>ユニットを導入したD-<math>\pi</math>-A-<math>\pi</math>-D型ピラジン系色素について、光学および電気化学的特性を調査した結果について報告し、置換位置が物性に及ぼす影響について調査した。調査は光学スペクトル測定、サイクリックボルタンメトリー測定およびDFT計算を用いて適切に行われ、2,5-置換体が長波長領域に光吸収、蛍光発光特性を示し、2,6-置換体が顕著な蛍光溶バトクロミック特性を示すことを報告した。</p> <p>第二章では光線力学的療(PDT)に用いる光増感色素として、一重項酸素(<math>^1\text{O}_2</math>)発生特性を有するD-<math>\pi</math>-A-<math>\pi</math>-D型ピラジニウム系色素について報告した。ピラジニウム系色素はピラジン系色素とハロゲン化アルキルを反応させることにより合成され、カウンターアニオンとして臭化物アニオンまたはヨウ化物アニオンを有した。それぞれの色素に対する<math>^1\text{O}_2</math>発生特性の調査は、光吸収スペクトル測定、燐光測定および電子スピン共鳴(ESR)スペクトル測定を用いて丁寧に行われており、カウンターアニオンにヨウ化物アニオンを有するピラジニウム系色素が、ヨウ化物アニオンのより強い外部重原子効果により、良好な<math>^1\text{O}_2</math>発生特性を示すことを報告した。</p> <p>第三章では、二つのブタジインユニットで繋がれた環状ポルフィリン二量体とそのフラ</p>			

ーレン(C<sub>60</sub>)包接錯体について、光照射に伴う<sup>1</sup>O<sub>2</sub>発生特性について調査し、これらの化合物が<sup>1</sup>O<sub>2</sub>発生特性を有し、C<sub>60</sub>包接錯体はポルフィリンの光励起によって生じる電荷分離状態の寿命が短く、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>発生が抑制されることを報告した。

第四章では、β-カルボリン骨格に対してジュロリジン部位を導入することにより、強い電子供与性基を含むβ-カルボリン誘導体の光学および電気化学的特性について調査した。電子供与性基を導入したβ-カルボリンは、基底状態と励起状態の差( $\Delta\mu$ )が大きくなることにより、顕著な蛍光ソルバトクロミック特性を示した。また三フッ化ホウ素およびトリフルオロ酢酸の滴定実験により、この化合物がルイス酸およびブレンステッド酸に対する高感度な光学センサーとして機能することを報告した。

第五章では、第四章で報告したβ-カルボリン誘導体の三フッ化ホウ素錯体について、水に対する光学センサーとしての機能を調査した。これらの水センサーはアセトニトリル-水混合溶媒中において、水分量の増大に伴い錯体の分解、水素結合性錯体の形成、水素結合性のプロトン移動錯体を形成することによって光吸収、蛍光発光特性を変化させ、広い水分濃度に応用可能な水センサーとして機能することが報告された。またこれらのセンシングメカニズムは、光吸収および蛍光発光スペクトル測定の解析と、核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定によって行われた。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（工学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。