

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 崔 昌植

効率の良い蛍光、光反応性、光誘起電子/エネルギー移動など、優れた励起状態特性を有する有機化合物は、光電子機能材料として大きな注目を集めている。特に、蛍光性に加えて認識応答能などの機能を併せ持つ高機能蛍光物質の開発は、様々な分野で活発に進められている。機能性蛍光物質の設計は、既存の蛍光物質に機能部位を導入する方法が一般的であるが、より高度な機能性蛍光物質を開発するためには、機能を持つ分子そのものに蛍光性を付与するという新しい視点が必要となる。本論文は、上記の視点から機能性分子に蛍光性を付与するための新しい分子設計を提案し、新規な機能性蛍光物質の開発とその応用について述べており、5章で構成されている。

第1章は序論であり、蛍光性有機化合物や蛍光レセプターについて、分子間相互作用を利用した蛍光制御という視点から整理し、機能性分子に蛍光性を付与するという分子設計の意義を示すとともに、光誘起エネルギー/電子移動系についても概説し、新しい機能性蛍光物質の開発と光誘起エネルギー移動系への応用という本研究の目的・意義を明示している。

第2章では、蛍光性を付与する機能性分子として、優れたポリイミン型キレート配位子である 2,2'-ピピリジンを選択し、非蛍光性のピピリジンに蛍光性アミノフェナジンを縮環するという新しい分子設計で、蛍光性ピピリジン誘導体の開発を試みている。金属配位子に蛍光性を付与することで、金属イオンとの相互作用に基づく蛍光特性の制御が可能となり、蛍光のスイッチングやセンシングへの応用が期待される。この分子設計に従い合成した新規な 7-アミノ置換ジピリドフェナジン (dppz-NH₂) は、500-550nm 付近に比較的強い蛍光を示し、金属配位部位を持つ新規な蛍光物質となることを確認している。蛍光部位の修飾は多くの場合蛍光収率の低下をもたらすが、この例のように縮環で共役系が拡張されたにもかかわらず、蛍光性が保持された理由については、分子軌道法を用いた検討から、ポリイミン部位とフェナジン部位の π^* 軌道が空間的、エネルギー的に分離されているためと説明している。またポリイミン部位に Mg(II)、Ca(II)、Cu(II)などが配位すると、金属イオンの種類により蛍光特性が大きく変化する。これは、金属配位にともなうポリイミン部位の電子状態変化が、蛍光部位であるフェナジンに有効に伝達されることを示すもので、容易に蛍光物性が制御できる機能性の高い蛍光物質であることを実証している。

第3章では、前章で新たに設計・合成した dppz-NH₂ が、剛直で長い π 共役

系を持つこと、励起状態が無輻射遷移による失活を受けにくいこと、両端にポリイミン金属配位部位と反応性のアミノ基を持つことに注目し、Ru(II)ポリイミン錯体を光増感部位とし、アミノ基末端に各種のエネルギー/電子受容部をアミド結合で結ぶという分子設計を行い、dppz-NH₂ 部位を介しての長距離光誘起電子/エネルギー移動系の構築を行っている。

Ru(II)ポリイミン錯体は、配位子部位に励起電子が局在化した寿命の長い³MLCT 状態を持つことから、光誘起電子/エネルギー系構築のための光増感部位として注目されている。dppz-NH₂ をポリイミン配位子として用いた[Ru(bpy)₂(dppz-NH₂)]²⁺のアミノ末端に、アミド結合を介して電子/エネルギー受容性の高いアントラキノンやアントラセンを有するユニットを導入すると、Ru(II)ポリイミン部位からの特徴的な発光が消光されるが、これは受容部位への光誘起電子/エネルギー移動によることを明らかにしている。さらにアミド結合を介して Os(II)ポリイミン錯体を導入したヘテロ二核錯体では、Ru(II)ポリイミン部位から Os(II)ポリイミン部位への光誘起エネルギー移動により、Os(II)ポリイミン部位からの発光が増加するという結果を得ている。以上の結果から、[Ru(bpy)₂(dppz-NH₂)]²⁺は、一段の反応で各種のエネルギー/電子受容部位を容易にアミド結合で導入できるという合成上の有用性を持ち、長距離エネルギー/電子移動系の構築に有用なユニットであると結論している。

第4章では、3章で用いた dppz-NH₂ の末端アミノ基をベンゾイル基に変えた誘導体を用い、アミド結合ではなくイミン結合で電子/エネルギー受容部位を結合させており、全共役系の光誘起電子/エネルギー移動系の構築を行っている。この方法も、一段の縮合で目的の錯体を得られるという特徴を持ち、イミン結合を介して架橋配位子内にのびた共役軌道を介して、アントラキノンなどのエネルギー/電子受容部への長距離光誘起励起エネルギー/電子移動が起きていることを示している。

第5章は、総括である。

以上述べたように、本論文は機能性蛍光物質を設計するための新しい方法論を提案し、その有効性を実証するとともに、合成した新規機能性蛍光物質を用いた光誘起電子/エネルギー移動系の構築を行ったもので、得られた機能性蛍光物質および光エネルギー移動系超分子システムに関する新しい知見は、化学生命工学の分野に寄与するところ大である。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。