

審査の結果の要旨

氏名 重光 保博

有機機能色素は、光電子材料や医療分野を含めた広範な分野で、新しい用途が拡大しつつある。しかし、新規な用途で要求される光物性や耐久性をはじめとする機能は、従来の色素の性能・機能を越えることが多いため、それを満たす新しい有機色素の開発が活発に進められている。本論文は、合成化学という帰納的手法と量子化学という演繹的手法を有効に組み合わせて、目的とする性能・機能を持つ新規な有機機能色素を効率良く開発するための手法確立を目指した研究を述べたもので、全6章で構成されている。

第1章は序論で、合成化学的手法と量子化学的手法を有効に組み合わせた効率の良い機能性色素の開発手法の重要性を述べた上で、機能性色素に関する合成とその応用研究、および電子計算機の高速度化とダウンサイジングが急速に進展している計算化学手法などを概観し、現状でのそれぞれの課題や問題点、研究の方向性などを整理している。これに基づき、合成化学的視点から新規性が高く優れた合成試薬となることが期待される4-メチルチオマレイミドを用いて、新規アゾメチン系機能色素の合成・開発を進めるとともに、発展著しい密度汎関数法(DFT)法をはじめとする各種量子化学的手法の光物性予測精度を実際の開発過程で検証し、計算コストと予測精度のバランスを意識した実用性の高い計算化学手法の併用が色素開発において有効であることを実証する、という本研究の目的を述べている。

第2章は、メチルチオ基という効率の良い離脱基を持つ求電子試薬4-メチルチオマレイミド誘導体と各種求核試薬とを反応させ、耐久性などに優れた新規なメロシアン系色素の合成を行うとともに、計算コストと予測精度という観点から各種計算化学的手法による光物性予測を行い、計算化学の実用性を検証したもので、本論文の中核部分である。

求核試薬としては、芳香族アミンであるN,N-ジアルキルアニリン誘導体、周辺10 π 電子系芳香族である[2.2.3]シクラジン誘導体、およびジヒドロピリジン誘導体を用いた系で検討をおこなっている。いずれも4-メチルチオマレイミド誘導体との簡便な反応で新規色素群を高収率で合成することに成功しており、4-メチルチオマレイミドが優れた反応試薬であることを実証している。また新規に合成した一連の色素は500nm以上の長波長側に吸収を示し、マレイミド骨格の導入による耐久性向上なども指摘している。次に、このような新規色素について、半経験的分子軌道法、精密な非経験的分子軌道法、密度汎関数法などの各種量子化学的手法を用いて、電子相関効果のために困難とされている可視部 $\pi-\pi^*$ 吸収波長の

定量的予測を、様々な側面から検証している。その結果を総合し、時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法が計算化学の実用性という観点から現状では最も優れた方法であると結論づけている。さらに計算化学的検討からイオウ置換による吸収位置の長波長化などを予測・説明し、実用上重要な近赤外領域に吸収を持つ色素開発への途を開いて折り、計算化学的手法の併用の有効性を実証している。

第 3 章では、4-メチルチオマレイミドの 5 位にアリール基を導入した新規なアリールマレイミド類を合成し、そのうちのいくつかが溶液および固相で強い蛍光を示すことを見いだしている。さらに励起状態の構造最適化をおこなった半経験的分子軌道法や密度汎関数法を用いて、励起状態の解析および発光波長予測を試みており、それぞれの手法の問題点を述べるとともに、発光波長予測においてはより精度の高い量子化学計算の必要性を指摘している。

第 4 章では、光による構造異性化を示し、光機能性分子として注目されているフォトクロミック化合物を対象として取り上げ、スピロオキサジン類の準安定状態として現れるメロシアニン発色系を量子化学的に解析している。各種の計算化学的手法による検討を行い、それぞれの特徴や問題点を指摘しており、精度の高い光物性予測には現状では精密量子化学計算が必要ではあるが、TD-DFT 法の今後の進展が期待されることから将来的に有効な手法となるであろうとの展望を述べている。

第 5 章では以上の結果を総括し、現状における TD-DFT 法を併用した色素開発の有効性を示すとともに、今後の展望を述べている。

第 6 章は各種の計算化学的手法について、その原理や特徴などを述べた補足である。

以上のように本研究は、新規な有機機能色素の効率良い合成法を開発するとともに、実用性という観点から計算化学的手法の有効性を検証したもので、得られた知見は合成化学的および計算化学的に重要な意義を持つだけでなく、合成化学、光化学、理論化学分野の発展に寄与すること大と考えられる。

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。