

論文審査の結果の要旨

氏名 吉野 惇郎

本論文は7章からなり、第1章は序論、第2章はホウ素置換アゾベンゼンの合成、構造、および蛍光特性、第3章はホウ素置換アゾベンゼンの置換基効果、第4章は酸塩基反応によるアゾベンゼンの蛍光の制御、第5章はホウ素置換フェニルイミンの合成、構造、および蛍光特性、第6章はホウ素置換フェニルイミンのシアン化物イオンとの反応、そして第7章は結論および今後の展望について述べている。

第1章では、蛍光性有機分子について、いくつかの代表的な分子を示して構造の特徴と応用例について述べている。また、含窒素二重結合化合物としてアゾベンゼンおよびイミンを対象に、それらの基本的な性質およびほとんど蛍光を示さないという特性について述べるとともに、例外的に蛍光発光する含窒素二重結合化合物について例をあげて説明している。またホウ素-窒素間相互作用を有する有機 π 共役系分子についていくつかの分子を例示し、それらの分子の性質発現におけるホウ素-窒素間相互作用のはたらきを示した上で、ホウ素-窒素間相互作用を活用して含窒素二重結合化合物に蛍光特性を付与する新しい方法を開発するという研究目的を述べている。

第2章では、2位にジアリールボリル基が置換したアゾベンゼンの合成を行い、それらの構造と蛍光特性について述べている。アゾベンゼンの2位にビス(ペンタフルオロフェニル)ボリル基を導入することで、アゾベンゼンに蛍光特性を付与できることを見出している。また、2-(ジアリールボリル)アゾベンゼンの蛍光特性発現の理由について、分子内ホウ素-窒素間相互作用の存在と、ホウ素上のアリール基の両方が重要な役割をはたしていることを、実験結果と理論計算の両面から明らかにしている。

第3章では、蛍光性ホウ素置換アゾベンゼンの物性に及ぼすアゾベンゼン上の置換基効果について述べている。アゾベンゼン上に種々の置換基を導入した化合物を合成し、置換基の違いが紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光特性に及ぼす影響を明らかにしている。特に、4'位にメトキシ基が置換した2-[ビス(ペンタフルオロフェニル)ボリル]アゾベンゼンが史上最高の蛍光量子収率で蛍光発光するアゾベンゼンであることを見出したことは意義深い。

第4章では、蛍光性ホウ素置換アゾベンゼンの蛍光のプロトン化および脱プロトンによる制御について述べている。ホウ素置換アゾベンゼンに酸を加えてプロトン化するとその色および蛍光が消失することと、さらに塩基を加えて脱プロトン化すると色と蛍光が回復し、可逆的に色および蛍光を制御できることを見出している。さらに、理論計算から、プロトン化がアゾ基上で進行することと、アゾ基がプロトン化されることで、最低励起一重項状態から基底状態への遷移が禁制遷移に変化するために蛍光消光することを明らかにしている。

第5章では、フェニルイミンの2位にビス(ペンタフルオロフェニル)ボリル基を導入した化合物の合成を行い、それらの構造と蛍光特性について述べている。まず蛍光性ホウ素置換アゾベンゼンの分子構造から着想した新規なホウ素置換フェニルイミンについて理論計算を行い、その蛍光特性発現の予想を立てるとともに、実際に化合物の合成を行って蛍光発光することを明らかにしている。さらに、イミンの特性のひとつである簡便な合成法を活用してイミン窒素上に様々な置換基を導入し、イミン窒素上の置換基が蛍光特性に及ぼす効果について明らかにしている。特に、イミン上の置換基の π 共役系の伸長および電子供与性基の置換に伴い、発光極大波長の長波長シフトと蛍光量子収率の増大がみられること

を見出している。また、イミン窒素上にヘテロ芳香族置換基を導入した場合に、二重発光という特異な興味深い現象が観測されることを見出している。

第6章では、蛍光性ホウ素置換フェニルイミンとシアン化物イオンとの反応と、それに伴う蛍光特性の変化について述べている。蛍光性ホウ素置換フェニルイミンはシアン化物イオンの作用により、炭素-窒素二重結合部分にシアン化物イオンが付加した付加体を与えることを明らかにしている。その結果蛍光消光することを見出し、蛍光性ホウ素置換フェニルイミンが将来的に蛍光性シアン化物イオンセンサーとなりうることを明らかにしている。

なお、本論文は川島隆幸・狩野直和との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が充分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。