

論文審査の結果の要旨

氏名 日下 心平

本論文は六章と付録からなり、第一章では研究の背景と目的、第二章はメソアルキニル BODIPY の合成と物性、第三章はヘテロビスジピリン亜鉛錯体の合成と物性、第四章はヘテロアザジピリン亜鉛錯体の合成と物性、第五章はモノジピリン亜鉛錯体の合成と物性、第六章に研究成果のまとめと展望を述べられている。以下に各章の概要を示す。

第一章では研究の背景と目的について述べている。金属錯体は様々な光機能材料として用いられており、それぞれの目的に応じた異なる光化学過程が利用されている。従って、金属錯体の未知の光化学過程を明らかにすることは、これらを応用する上で必要不可欠であると言える。ジピリンは強い光吸収を有する一価の二座配位子であり、強い蛍光を有するホウ素錯体(BODIPY)で有名である。一方、ジピリン金属錯体は、金属-配位子結合を活用した超分子構造体を構築できる点で BODIPY より優れているが、蛍光特性という点においては極めて劣っている。従って、ジピリン金属錯体の蛍光特性の改善およびそのメカニズムの解明は、これらを光機能性材料に応用する上で重要な課題であると述べている。本論文では、新規な蛍光性ジピリン錯体、特にビスジピリン亜鉛錯体を開発すること、また、それらの蛍光特性の研究を通じてジピリン錯体の光化学過程を明らかにすることを目的としている。

第二章では、メソアルキニル BODIPY について述べている。メソ位にフェニルエチニル基を導入した BODIPY を合成し、吸収・発光の長波長シフトから π 共役系が拡張されていることを示した。電気化学測定および理論計算より、メソ位へのアルキニル基の導入に伴い、HOMO はほとんど変化せず、LUMO は低下することを明らかにした。

第三章では、ヘテロビスジピリン亜鉛錯体について述べている。既報のホモビスジピリン亜鉛錯体の蛍光量子収率が低いことを、配位子間の電荷分離によるクエンチであるという仮説を立て、これを基に、蛍光特性の改善を目的としたヘテロビスジピリン亜鉛錯体を設計している。ヘテロ錯体の性質として、対応するホモ錯体と変わらない吸収・発光波長を有すること、高い蛍光量子収率を示したこと、配位子間で定量的なエネルギー移動が起こること、電気化学により見積もられた電荷分離状態のエネルギーと蛍光量子収率とが妥当な相関を示すことについて述べている。また、時間分解分光による電荷分離状態の直接観測を行うことで、電荷分離仮説を実証したと述べている。

第四章では、第三章を踏まえ、メソ位のメチン炭素が窒素に置き換わったジ

ピリン類縁体であるアザジピリンについて、第三章で用いた戦略が適応できるかどうかを調べることを目的とした、ヘテロアザジピリン-ジピリン亜鉛錯体の合成について述べている。ヘテロ錯体は、量子収率こそ低いものの、ホモ錯体では観測されなかった蛍光が復活し、第三章での戦略がアザジピリンにも適用できたと述べている。

また、第五章でも第三章を踏まえ、最小構成となるジピリン配位子を発光部位とした、安定なジピリン亜鉛錯体を実現しうる補助配位子の探索を行ったと述べている。補助配位子としてイミノピロールおよびビスオキサゾリン配位子を用い、いずれも強い蛍光を有すること、ビスオキサゾリン配位子を用いた場合には高い熱安定性を同時に実現できたと述べている。

第六章では以上の結果を総括し、今後の展望について述べている。

以上、本論文では新規な強蛍光性の π 共役 **BODIPY** およびジピリン亜鉛錯体を開発することに成功し、またこれらの蛍光特性と電子構造との関連性を調べることにより、重要な光化学過程を明らかにしたと記述している。本博士論文においては、これらの光化学過程を制御するためのフロンティア軌道操作についても述べており、エネルギー移動を利用したキャリア輸送、電子移動を利用した光合成模倣システム、配位子-金属結合による光機能性配位性高分子など様々な応用が出来ると期待される。なお、本論文は、第二章は坂本良太、北河康隆、奥村光隆、西原寛との共同研究、第三章は坂本良太、玉井尚登、北河康隆、奥村光隆、西原寛との共同研究、第四章は坂本良太、岸田正彬、高良祐亮、林幹大、土屋瑞穂、柿沼純子、武田拓真、平田圭祐、荻野誠也、河原佳祐、八木俊樹、池平秀、中村智也、磯村真由子、外山未琴、市川早紀、北河康隆、奥村光隆、西原寛との共同研究、第五章は坂本良太、西原寛との共同研究であり、一部は学術誌にて出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十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。