

氏 名（本籍）

かね

だ

かほる

金 田 芳（富 山 県）

学位の種類

博 士（理 学）

学位記番号

博 甲 第 4233 号

学位授与年月日

平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件

学位規則第 4 条第 1 項該当

審 査 研 究 科

数理工学科学研究科

学位論文題目

Studies on Photochemistry of Aromatic Compounds Having Intramolecular Hydrogen Bonding and C=C Double Bond

（分子内水素結合及び C=C 二重結合を有する芳香族化合物の光化学に関する研究）

主 査

筑波大学教授

理学博士

新 井 達 郎

副 査

筑波大学教授

工学博士

鍋 島 達 弥

副 査

筑波大学教授

理学博士

齋 藤 一 弥

副 査

筑波大学教授

博士（工学）

寺 西 利 治

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

基本的な光化学反応である分子内水素原子移動に関する研究は、記録材料、色素レーザー等の開発など、実用面からも重要である。また、他の光応答部位との協同効果による新規な機能性材料の構築が期待される。さらに、分子内水素原子移動は、生体内において酵素に触媒される電子移動、水素移動反応のモデルとしても非常に興味深い。

本研究では、分子内水素原子移動をはじめとした水素結合部位の光反応ダイナミクスを明らかにすると共に、水素結合が分子構造全体に及ぼす影響を検討する目的で、水素結合及び C=C 二重結合部位を有する 2'-ヒドロキシカルコン類縁体を扱い、光励起状態における反応を追跡した。また、水酸基及び C=C 二重結合部位を有するヒドロキシスチルベン類の含水溶媒中での光反応性を研究した。さらに、これらを巨大分子系に展開させ、水素移動に関する詳細な反応機構の解明、新規機能性材料の構築を目指した研究を行った。

ヒドロキシスチルベンは、スチルベンの芳香環に水酸基を導入した化合物であり、水酸基と C=C 二重結合部位の光反応性の共同効果について特に検討した。蛍光スペクトル測定の結果による二重蛍光の観測、*trans-cis* 光異性化反応や光環化反応により生じるフェナントレン誘導体およびオレフィン部位への光水付加反応生成物の観測などから、水酸基の置換位置によりスチルベン誘導体の光反応性の制御が可能であることを明らかにした。

2'-ヒドロキシカルコン (HC) 類の光反応の研究では、特に、ナフチル基を置換した HC 類縁体 (1, 2-NHC) の光化学的性質について、過渡分光法などにより検討した。蛍光スペクトル測定の結果、1, 2-NHC はベンゼン中で  $10500\text{cm}^{-1}$  と大きいストークスシフトを示す蛍光を与え、励起一重項状態において分子内水素原子移動を起こすことを明らかにした。過渡吸収スペクトル測定では、*cis-keto* 型互変異性体に帰属される三重項状態と、*trans-keto* 型に帰属される基底状態の吸収を観測し、それらの動的過程を明らかにした。さらに、過渡 IR スペクトル測定なども含めた各種スペクトルと寿命の解析により、詳細な反応のポテンシャル曲面を得た。また、2'-ヒドロキシカルコン類縁体の光反応に関する置換位置、デンドリマー化の効果な

どについても新しい成果を得た。

1, 2-NHC のモデル化合物である 2'-メトキシカルコン類縁体 NMC の研究では, *trans-cis* 光異性化反応を観測した。また, 励起三重項状態において平面型とねじれ型との間に平衡が存在し, 平面型が失活する際, 基底状態 *cis*-NMC にエネルギー移動を起こし, 連鎖的に異性化反応を起こす結果を得た。過渡 IR スペクトルにおいても励起三重項状態に帰属されるシグナルを観測し, また, 特異的に観測されたシグナルのブリーチング信号を解析することにより, *trans* → *cis* 異性化反応量子収率を決定した。このように反応ダイナミクスの詳細について, 各種量子収率測定および過渡 IR 分光により明らかにした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

分子内水素原子移動をはじめとした水素結合部位の光反応ダイナミクスを明らかにすると共に, 水素結合が分子構造全体に及ぼす影響を検討する目的で, 水素結合及び C=C 二重結合部位を有する 2'-ヒドロキシカルコン類縁体を扱い, 光励起状態における反応を追跡した。また, 水酸基及び C=C 二重結合部位を有するヒドロキシスチルベン類の含水溶媒中での光反応性を研究した。さらに, これらを巨大分子系に展開させ, 水素移動に関する詳細な反応機構の解明, 新規機能性材料の構築を目指した研究を行った。その結果, 超高速分子内水素原子移動反応による C=C 二重結合部位の異性化反応の抑制及び水素移動反応をトリガーとした構造変化について明らかにし, 分子内水素結合の関連した光化学反応制御についての顕著な成果を得た。これらの新しい研究成果は, この分野の今後の研究の発展に重要な寄与を与えると高い評価を受けた。

よって, 著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。