

氏名(本籍)	いけ がみ まさ し 池上和志(鹿児島県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第2851号
学位授与年月日	平成14年3月25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	化学研究科
学位論文題目	Photochemical Reactions of Intra- and Intermolecularly Hydrogen Bonded Compounds (分子内及び分子間水素結合系の光化学反応に関する研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 新井達郎
副査	筑波大学教授 理学博士 菊池修
副査	筑波大学教授 理学博士 池田龍一
副査	筑波大学教授 工学博士 鍋島達弥

論文の内容の要旨

本論文は、水素結合が関与する光化学反応系の構築とその反応ダイナミクスに関する研究をまとめたものである。水素結合はDNAの二重らせん構造やタンパク質の高次構造の形成に重要な役割を果たしている。また、分子認識化学の観点からも、水素結合が注目されている。そのため、水素結合を使った超分子構造体の設計や、水素結合による会合体の合成が行われている。一方、水素結合は、有機分子の光反応の制御因子としても重要であり、励起状態水素移動反応やそれにより引き起こされる高選択的な異性化反応に関する報告されている。本研究の主要な部分は、分子内及び分子間水素結合を活用した分子システムの構築に関して、一連の化合物の合成と、光反応効率や励起状態中間体の直接観測等により行った研究である。

第1章は、2-(2-(2-ピロリル)エテニル)ベンゾオキサゾール(1)及び2-(2-(2-ピロリル)エテニル)ベンゾチアゾール(2)の光異性化反応について分子内水素結合の効果を中心に研究したものである。これらの*cis*体は、分子内水素結合を形成しており、例えば、ベンゼン中における*trans*-1の吸収極大が362nmなのに対して、*cis*-1では380nmと20nmほど長波長側にシフトしていたことから確認された。化合物1, 2ともに室温付近ではほとんど蛍光は観測されなかったが、メチルシクロヘキサン中77Kでは、蛍光量子収率は、ほぼ0.5となった。また、室温における異性化量子収率の測定、三重項増感反応などから化合物1, 2の基底状態では分子内水素結合を形成しているが、励起状態では分子内水素結合は切れており、その結果として、*cis*体においても励起状態分子内原子移動は起こらず、二重結合の異性化により失活することを明らかにした。

励起状態分子内水素原子(プロトン)移動を起こす分子系は、紫外線吸収材料や波長変換材料、また、レーザー色素への応用が可能であるが、第2章では、それに関連した2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール(3)と2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール(4)の励起状態における分子内水素原子移動に着目し、励起状態の直接観測や消光実験により、励起状態でのポテンシャル曲面を明らかにした。

第3章では分子内水素結合を有するシッフ塩基である2-ヒドロキシ-3'-メトキシサリチリデンアニリン(5)や2-ヒドロキシ-4'-メトキシサリチリデンアニリン(6)が溶液中でソルバトクロミズムやサーモクロミズムを起こし、さらに、過渡的なホトクロミズム反応を起こすことを明らかにした。

第4章では分子内水素結合を有するヘミインジゴ色素の光異性化反応とホトクロミズム系への応用を研究した。ホトクロミズム分子には、励起波長に依存して吸収スペクトルの異なる異性体間で相互に変換することが求めら

れる。インジゴ類は、可視部に吸収を持つ有機色素であるが、このうち、ピロール環を導入したヘミインジゴ色素，2-(2-ピロリルメチリデン)インドリン-3-オン(7)が、分子内水素結合の効果により、可逆的なホトクロミズムを示すことを明らかにした。さらに、ピロール環へのホルミル基の導入による蛍光の高効率化、長寿命化に成功し、光化学的挙動に及ぼす影響についても明らかにした。さらに第5章ではピロール環へのホルミル基の導入による励起状態特性に関して明らかにした。

第6章では四重水素結合で連結した芳香環におけるエキシマー・エキシプレックス形成及び励起エネルギー移動に関する研究を行った。特に、水素結合部位とピレン環、アントラセン環、ナフタレン環、N,Nジメチルアニリン環を連結した化合物を合成し、蛍光スペクトル、蛍光寿命の測定などにより分子間四重水素結合は、分子集合体の構成要素として、光エネルギー移動、光電子移動系に应用可能であることを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、いくつかの分子内水素結合系の光励起状態における断熱的な水素移動とそれを活用した光反応制御機構を明らかにすると共に分子間水素結合を活用した高効率エネルギー移動系や電子移動系を構築した。さらに、水素結合が分子の動的反応過程や反応性制御に应用できることを化合物の合成から光反応性の検討及び高速分光を駆使した中間体の挙動の観測などから明らかにした。特に、水素結合や水素移動は分子認識、高速光応答分子材料創製のために重要な概念を含むが、分子内水素結合を活用したホトクロミズム系の構築など、適切な分子設計により分子の光反応制御と高効率化が可能な事を明らかにした。これらの観点から、本論文が有する意義は大変深く、今後の当該分野の発展に対する寄与は大きいと判断される。

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。