

氏名（本籍地）	山縣 拓也（茨城県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第6836号
学位授与年月日	平成26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	数理物質科学研究科
学位論文題目	機能性ジケトピロロピロール色素の新規合成法の開拓

主査	筑波大学教授	博士(工学)	神原 貴樹
副査	筑波大学教授	理学博士	木島 正志
副査	筑波大学教授	工学博士	鍋島 達弥
副査	筑波大学准教授	博士(農学)	辻村 清也
副査	筑波大学講師	博士(理学)	桑原 純平

## 論 文 の 要 旨

本博士論文は、「機能性ジケトピロロピロール色素の新規合成法の開拓」と題する研究を行い、機能性色素の合成と物性評価の成果をまとめたものである。研究内容は新規の機能性ジケトピロロピロール誘導体の合成に関する研究(第2, 3章)と配位結合を有するジケトピロロピロール誘導体の合成に関する研究(第4章)、それらの合成法を利用した近赤外領域に発光特性を有するジケトピロロピロール誘導体の合成に関する研究(第5章)から構成されている。

以下に各章の要旨を記述する。

第1章では研究の背景としてジケトピロロピロール色素の優れた特性や機能性ジケトピロロピロール色素の応用に関する研究事例を紹介し、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では電子供与基を有するジケトピロロピロール誘導体の合成について述べている。入手が容易な市販の色素を出発原料とし、クロスカップリング反応を用いたジケトピロロピロール誘導体の合成方法を提案している。また、導入した置換基の電子供与能の強さと光学特性の相関の系統的な評価を行っている。さらに、モルフォリニル基を有するジケトピロロピロール誘導体はプロトンと可逆に反応することを発光スペクトルの測定等から明らかにし、プロトンセンサーとして応用可能であることを示している。

第3章ではテトラシアノブタジエン(TCBD)部位を有するジケトピロロピロール誘導体の合成について述べている。クリック反応を利用してTCBD部位を有するジケトピロロピロール誘導体を設計・合成している。合成したジケトピロロピロール誘導体は5電子分の可逆な還元が可能であり電子受容体として高いポテンシャルを有することを明らかにしている。さらにTCBD部位の還元によって吸収波長が変化することを滴定実験で確認し、化学センサーとしても応用可能であることを示している。

第4章では光吸収・発光の更なる長波長化を目指し、配位結合を導入したジケトピロロピロール誘導体の合成について述べている。芳香環の間のねじれが長波長化を妨げる要因であることに注目し、ホウ素

やプラチナとの配位結合を利用して、高い平面性を付与した誘導体を合成している。得られたジケトピロロピロール誘導体は高い平面性を持つことを明らかにするとともに、配位結合の形成により吸収波長の長波長シフトが起こることを確認している。さらに、配位元素種や置換基を選択することでエネルギー準位を調整できることを示している。

第5章では近赤外領域に発光特性を持つジケトピロロピロール誘導体の合成について述べている。第2章～4章の知見に基づき、ジケトピロロピロール誘導体の  $\pi$  共役を拡張することで、近赤外発光特性を有する化合物を合成できることを示している。

第6章では、本研究におけるジケトピロロピロール誘導体の分子設計・合成並びに物性評価の成果を総括している。ジケトピロロピロール色素の構造と物性を系統的に明らかにすることでエネルギー準位の厳密な調整を必要とする有機太陽電池材料等の有機電子材料の開発に繋がる基礎となる知見が得られたことを述べている。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

本博士論文は、蛍光性色素の一つであるジケトピロロピロールの機能開発を指向した誘導体の合成と物性評価に関するものである。化合物の色調・発光特性・電気化学的特性等を目的に応じて調整するための誘導体の設計指針と合成法を明らかにしており、計算科学に基づく考察も行われていることから、十分な新規性と学術的な意義が認められる。また、この研究成果は学術論文として掲載されており、国内外で行った関連学会においても口頭発表並びにポスター発表をしていることから、本研究を通して学術並びに社会的貢献を十分に行ったと考えられる。

以下、各章における批評をまとめる。

第1章では、ジケトピロロピロールの色素としての特徴並びに最近の国内外の研究動向を説明するとともに、機能性分子の開発に向けた分子設計指針を明記し、本研究の目的と意義を明確に示していると判断する。

第2章では、遷移金属錯体触媒を用いたクロスカップリング反応によるジケトピロロピロール誘導体の合成とそれらの機能評価について明記している。従来とは異なるアプローチによる簡便なジケトピロロピロール誘導体の合成法であり、本研究における根幹をなす意義のある成果であると判断する。

第3章では、クリック反応を利用したジケトピロロピロール誘導体の合成とそれらの基本物性評価について記している。強い電子吸引性置換基の導入により化合物の特性が大きく変化することを明らかにしており、今後の有機n型半導体素材の合成に繋がる意義のある成果であると判断する。

第4章では、ジケトピロロピロール誘導体に配位性部位を導入し、金属との配位結合によって色素の色調・エネルギー準位を調整する分子設計・合成を記している。配位結合による構造制御が色素の機能向上に有効であることを実践するとともに、計算科学に基づくエネルギー準位の変化を計算し、分子構造との相関関係を検証していることから、学術的に意義のある成果であると判断する。

第5章では、近赤外領域に発光特性を持つジケトピロロピロール誘導体の合成について記している。第2～4章で得られた知見に基づく分子設計・合成を行い、近赤外領域に発光を有する色素の合成を実践していることから、今後の近赤外発光材料の開発に繋がる意義のある成果であると判断する。

審査会では、本研究における色素化合物の分子設計及び合成・構造と物性・機能の相関関係について詳細な説明が求められた。第2、3章では、導入された置換基と基本物性並びに機能発現の関係について質疑応答が行われた。また、固体状態と溶液状態の発光特性の違いや発光寿命などの化合物の光学特性に関する詳細な説明が求められた。第4、5章では、配位結合に基づく構造変化やエネルギー準位の変化と色調・発光挙動の関係について議論がなされた。これらの質疑に対して、いずれも自らの実験結果並びに理論計算の結果に基づく論理的な回答をしており、博士の学位にふさわしいレベルのプレゼンテーション能力を備えているものと判断される。

#### 〔最終試験結果〕

平成26年2月21日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。