

氏名	松本 尚人
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第 8468 号
学位授与年月日	平成 30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	数理物質科学研究科
学位論文題目	Studies on Intermolecular Hydrogen Bond and Photochemical Properties of Aromatic Urea Compounds (芳香族ウレア化合物の分子間水素結合と光化学的挙動に関する研究)

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	守橋健二
副査	筑波大学教授	博士(理学)	石橋孝章

論 文 の 要 旨

審査対象論文では、芳香環を導入したウレア化合物をいくつか合成し、ウレア化合物同士の分子間光反応およびアニオン種との光反応に関する研究とその反応機構の解明を行った結果が述べられている。芳香環として、ピレン、アントラセンを導入したウレア化合物に着目し、第1章と第2章ではウレア化合物同士の分子間水素結合に起因するエキシマー形成、光二量化反応およびその反応制御、第3から第5章では励起状態分子間プロトン移動反応の置換位置効果の検討、第6章では光異性化反応と分子間プロトン移動の相互作用の解明と異性化反応のスイッチング制御を課題とした研究が報告されている。

第1章は、水素結合によるピレン-ウレア誘導体の会合エキシマー形成について報告されている。すなわち、ウレア基の両端のN原子上にそれぞれ1-ピレニル基を導入した化合物（1DPU）では、短波長部のピレン部位のモノマー蛍光の他に、超波長部にエキシマー蛍光が観測され、それは1DPUが2分子会合して生成したことを提案されている。極めて低濃度でもウレア部位同士の水素結合相互作用によりピレン部位同士の相互作用による特異な蛍光を観測しているが、アセテートイオンを溶液内に添加することにより、エキシマー蛍光は減少すると述べている。このように、分子間水素結合とアセテートイオンの添加効果により、蛍光挙動を制御できることを述べられている。

第2章では、ウレア基の水素結合によるアントラセン誘導体の分子間光二量化の制御に関する

結果が述べられている。すなわち、ウレア基の両端に置換位置の異なるアントラセンを導入した化合物を合成し、会合体形成と光二量化反応に関して検討している。この場合も、ウレア基部位間の分子間水素結合により会合し、極めて希薄な溶液でも、蛍光消光を観測した。また、アントラセンの9-位で置換したウレア誘導体では、分子間の光二量化反応が進行することを明らかにしている。さらに、アセテートイオンの添加により、分子間二量化反応が抑制される結果を得て、アセテートイオンが水素結合を形成することで分子間エキシマー形成を抑制し、その結果、分子間二量化反応の進行を抑制できることが述べられている。

第3章では、アントラセン-ジウレア化合物の励起状態分子間プロトン移動を利用した ON^1 -OFF- ON^2 蛍光センサーについて検討するため、アントラセンの9、10位にそれぞれウレア基を導入した化合物を2種類合成して、アセテートイオン添加による、蛍光スペクトルの変化を追跡した結果が述べられている。これらの化合物の蛍光は、低濃度のアセテートアニオンの存在下で消光 (OFF) されたが、高濃度のアセテートアニオン (ON^2) の添加により蛍光増強が起こることを観測している。すなわち、これらの化合物は、基底状態で水素結合相互作用を介してアセテートイオンと1:1会合体を形成し、照射により励起状態分子間プロトン移動 (ESIPT) を起こすことで蛍光強度が減少し、OFF状態となったことを、分光学的測定から明らかにしている。アセテートアニオンの濃度をさらに増加させると互変異性体の蛍光強度は減少し、モノマーの蛍光強度が増加した結果も得ている。詳細な分光学的測定の結果、アセテートアニオン1個がアントラセンジウレア化合物に配位した1:1会合体は励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) によって蛍光消光を引き起こすが、2個配位した場合はESIPTが抑制され蛍光増強が起こることを提案している。

第4章では、アントラセン-ジウレア化合物の置換位置に依存した励起状態分子間プロトン移動について述べており、アントラセン環上の置換位置を変えたアントラセン-ジウレア化合物を合成して、アセテートイオンの ON^1 -OFF- ON^2 蛍光センサーとしての機能が置換位置に依存するかどうかを検討した結果が述べられている。各種分光学的測定の結果から、アントラセン-ジウレア化合物の置換位置効果はESIPTの反応と ON^1 -OFF- ON^2 応答に重要な因子であることを明らかにしている。

第5章では、酢酸イオンを用いた芳香族尿素化合物の互変異性体の動力学解析として励起状態分子間プロトン移動の溶媒効果について研究した結果が述べられている。

第6章では、スチルベン-ウレア化合物の *cis* 体と *trans* 体間の光異性化に対するアニオンの効果について検討している。すなわち、アニオンとして、フッ化物イオンを添加した場合に、基底状態の分子間プロトン移動によって、二重結合の光異性化反応の様式が変わり、*cis* 体と *trans* 体間で相互に光異性化を起こす結果が報告されている。

審 査 の 要 旨

[批評]

本博士論文では、芳香族ウレア化合物をいくつか合成、精製して、各種分光学的測定などにより、励起状態におけるプロトン移動反応に関して研究し、これらの化合物の蛍光特性との関連を検討し、十分な実

験結果を得た。ウレア部位を介した芳香環同士の相互作用により極めて低濃度下でもエキシマー蛍光を観測しており、そのエキシマー蛍光をアセテートイオンの添加により、制御できることを報告している。さらに、ウレア部位をアントラセン環の2つの部位に導入して、アセテートイオンの濃度に応じた検出のための ON¹-OFF-ON² 蛍光センサーとして利用可能なことを明らかにしている。また、アントラセンの置換位置効果や電子吸引性置換基の導入効果についても検討した結果を報告している。さらに、二重結合系を導入したウレア化合物を合成して、ウレア基とアニオンとの相互作用が二重結合の光異性化に及ぼす効果についても検討した。これらの結果は、ウレア化合物のアニオンセンサーとしての動力学の理解と高速光反応のコントロールと蛍光特性の制御の指針となる重要な結果であるとして評価された。さらに、置換基や置換位置により水素結合性エキシマーやアニオン認識による蛍光スペクトル特性の変化、プロトン移動反応の起こりやすさを制御できることは、水素結合系分子の励起状態の挙動の制御方法の理解につながる研究として評価された。

〔最終試験結果〕

平成 30 年 2 月 8 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(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。