

論文内容要旨

報告番号	甲 先 第 415 号	氏 名	星 恵太
学位論文題目	π 共役系分子の動的な電子構造制御を鍵とした反応開発と光機能性材料の創出		
<p>内容要旨</p> <p>化学反応において本質的に重要なことは電子に関しての理解である。有機化学反応を電子の動きで説明することを考えたのがRobinsonとIngoldであり、1930年代から1940年代にかけて矢印を使って電子の動きを示す「有機電子論」を提案した。反応に関与する多くの分子は「分極」によって特定の結合部位に部分的な電荷の偏りを生じ、分子内の正電荷、アクセプター部位と負電荷、ドナー部位が反応して結合を形成する。有機電子論では、共鳴構造で表されるような電子が非局在化している分子においても電子が特定の結合や原子上に留まっていると見なして反応を考える。この考え方は明快であり有機化学反応機構を理解するのに非常に有用であるが、有機電子論のみでは説明不可能な現象も存在する。そこで、今回は電子の動きを点と線のみで考えるのではなく電子構造について動的な動きを鍵とする研究を行った。</p> <p>第一章の「テトラアリアルクムレン類の電子構造を鑑みた反応開拓」では、テトラアリアル[3]クムレンの光二量化反応とテトラアリアル[3]及び[5]クムレンのヨード環化反応を行った。光二量化反応では固体状態でのクムレンに光照射を行うことで二量体を得られるのは、固体状態での光二量化反応の条件であるSchmidt則を満たしていることを明らかにした。更に、得た二量体は動的な電子構造変化により特異的な発光特性を示していることが示唆された。ヨード環化反応では、クムレンの累積二重結合部位にみられるBLA (Bond Length Alternation) 特性による位置選択的なヨードカチオン付加に続く電子豊富な環からの選択的な環化反応により、ベンゾフルベン誘導体を得ることを明らかにした。</p> <p>第二章の「多光子吸収能を示すピリジン誘導体の生物活性評価」では、ドナー・アクセプター構造を持つピリジニウム塩の合成とイミダゾ[1,5-a]ピリジン配位子を持つ三座ホウ素錯体の合成を行った。生体応用に有用な二光子励起能を持つと考えるD-π-A型とA-π-D-π-A型、二種類のピリジニウム塩を設計、合成を行った。いずれのピリジニウム塩も設計通り二光子吸収特性を示し、その後の物性評価により生物活性を示すこともわかった。三座のホウ素錯体も同様に二光子吸収特性を示した。三座ホウ素錯体の光照射によるエネルギーの移り変わりを解析するために過渡吸収スペクトル測定も行った結果、励起三重項からの失活過程が存在することが示唆された。そのことからPDTへの応用を期待し生物活性評価を行った結果、三座ホウ素錯体は二光子イメージングと光照射下での細胞毒性を示し、PDT分子としての利用が期待できることがわかった。</p>			