

論文審査の結果の要旨

氏名 荻野 泰代

本論文は4章からなる。第1章は研究背景と目的、第2章は(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカル (PyBTM) への高極性部位の導入による、溶媒の極性に応答性を持つ発光性ラジカル PyBTM が配位した最初の有機金属錯体の達成、第3章は可逆性の Lewis 酸・塩基反応を用いることによる、発光性ラジカル PyBTM の分光学的性質の調節の達成、第4章では研究成果の総括と展望について述べられている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、研究背景と目的が記されている。まず、様々な刺激に応答性を有し、光の吸収・発光の変化としてそれらを検出可能な分子は、現象や物質の可視化が可能であるため、長年注目を集めていることが述べられている。次に、発光分子として通常用いられている発光性閉殻分子とは異なる開殻分子のラジカルに注目し、その発光が項間交差とは無関係の二重項状態からで、特異的であることが説明されている。そして、最近、数少ない発光性ラジカル的一种であるトリス (1,3,5-トリクロロフェニル) メチルラジカル (TTM) やペルククロトリフェニルメチルラジカル (PTM) の誘導体として光安定性や発光量子収率の向上した発光性ラジカルが報告されたことについて記している。さらに、当研究室において、TTM ラジカルや PTM ラジカルよりも高い光安定性や発光量子収率を有する PyBTM ラジカルやその誘導体、それらが配位した錯体が報告されてきていることが述べられている。本研究では、外部刺激を用いてその光学特性を制御した例がほとんど報告されていないことに着眼し、発光性開殻分子による刺激応答性分子を設計し、外部刺激を用いることにより、発光性ラジカル of 光機能の調節を行い、その光学特性を評価した。

第2章では、溶媒を用いた発光性ラジカル錯体の光学特性の調節を行い、その極性の度合いに応じて異なる光物性が得られたことに関して述べられている。発光性ラジカルが配位した最初の発光性有機金属錯体 $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PyBTM})$ を合成した。このとき、高極性部位を導入することで、溶媒の極性の度合いにより、電子状態を変化させ、発光を調節することに成功した。錯体における DFT、TD-DFT 計算において、PyBTM 誘導体とは異なり、フロンティア軌道周辺に対配位子由来の軌道分布が見られ、これらの軌道が、励起状態の性質に関与していることを明らかにした。低極性溶媒である CCl_4 溶液中では、配位子間電荷遷移 (LLCT、ILCT) 由来の高い発光量子収率や長い蛍光寿命を達成した。より高極性溶媒である CH_2Cl_2 や $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 溶液中では、配位子内遷移 (LC) に帰属される、発光ラジカル系で初の二重蛍光を達成した。また、発光スペクトルにおける発光極大の大きさも、溶媒の極性に依存しており、溶媒の極性が低下する程、短波長領域にシフトしていく現象が観測された。錯体の光安定性も調査され、光に対する安定性が TTM よりも非常に高いこ

とが証明された。さらに、非発光のマトリックス錯体の結晶に、非発光の錯体をドーピングすることで、固体状態での発光を実現した。

第3章では、可逆性の Lewis 酸・塩基反応を用いた発光性ラジカルの分光学的性質の調節に関して述べられている。Lewis 酸・塩基反応を用いて、紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトルの形状や、吸収・発光色の可逆変化させることに成功した。また、紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトルの可逆的变化や、吸収色と発光色の化学的变化における、繰り返しに対する高い耐久性に関しても、証明した。これは、外部刺激を用いて発光性ラジカルの吸収・発光色を可逆的にチューニングすることに成功した初例となった。

第4章では、以上の結果を総括し、今後の展望を述べている。

以上、本論文では、発光性ラジカルである (3,5-ジクロロ-4-ピリジル) ビス (2,4,6-トリクロロフェニル) メチルラジカル (PyBTM) とその錯体の化学刺激応答に基づく光学特性の調節と結果の解明について記述している。本博士論文で得られた成果は、発光性の開殻分子を用いた刺激応答性分子を開発する際の基盤となり、閉殻分子と同様に、開殻分子の発光材料としての応用に繋がることが期待される。なお、本論文第2章は、草本哲郎、西原 寛、山野井慶徳、西堀英治、杉本邦久、服部陽平、島田真樹、土屋瑞穂との共同研究、第3章は、草本哲郎、西原 寛、木村舜、大出千恵との共同研究であり、一部はすでに学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できると認める。