

# 論文審査の結果の要旨

氏名 土屋 瑞穂

本論文は全 4 章からなる。第 1 章は研究背景と目的、第 2 章はビス (ジピリン) 亜鉛錯体の固体状態での光物性、第 3 章はイミン架橋 BODIPY の光物性、第 4 章では研究の総括と今後の展開について述べている。以下に各章の概要を記す。

第 1 章では研究背景と目的について述べている。光の入力を捉え、特定の出力を行うような、光機能性分子について例を挙げながら、連結と集積の重要性について述べている。光機能性分子のビルディングブロックとしてジピリンとその錯体、具体的にはジピリン亜鉛錯体や BODIPY (ホウ素錯体) が有用である事を述べている。当該研究では、連結と集積をテーマにジピリン錯体を設計・合成し、光物性を中心とする物性の評価を行っている。

第 2 章では、ビス (ジピリン) 亜鉛錯体の固体状態での発光と結晶構造での考察について述べている。当該研究では、メソ位にメシチル基、9-アントラセニル基、または 4-*tert*-ブチルフェニル基を有するジピリン配位子について合計 7 種類の合成を行い、それらの亜鉛錯体を合成している。合成した各錯体において単結晶 X 線構造解析を行う事により、結晶中での錯体分子の配向および距離を明らかにしている。また、各錯体のトルエン溶液中での光吸収と発光、薄膜での吸収、結晶状態での発光の挙動を比較する事で、メソ位の置換基はジピリン部位の電子構造にはあまり影響しないものの、結晶状態においてはスペーサーとしての役割が大きく異なり、結果として結晶中での発光挙動に影響する事を明らかにしている。

第 3 章では、イミンで架橋した BODIPY の光物性について説明している。ジピリン部位の 2 位および 2,6-位にホルミル基を付加した BODIPY (一置換体、二置換体) を合成している。ジアミンとしてはエチレンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、ヒドラジン水和物、1,4-フェレンジアミンを使用している。まず、2-ホルミル BODIPY に各種ジアミン類を反応させる事により、イミン架橋 BODIPY 二量体を合成している。次に、2,6-ジホルミル BODIPY にも同様にジアミン類を作用させ、オリゴマー体の混合物を得ている。オリゴマー体の混合物はゲル透過クロマトグラフィー (GPC) で処理する事により、一部のオリゴマー体の分離に成功している。合成された二量体については、赤外分光によりイミンおよびヒドラゾン結合が生じた事を確認している。二量体、オリゴマー体について紫外可視分光分光、定常蛍光分光、蛍光量子収率測定、蛍光寿命測定を行う事により、光物性を明らかにしている。架橋に用いたジアミンにより光物性が大幅に変動する事が示されており、アルキルジアミン架橋のものは原料の BODIPY との相違は限定的である一方、ヒドラゾン架橋・フェレンジアミン架橋のものについてはイミン結合を介して  $\pi$  共役系が伸長している事が示されている。特に、ヒドラゾン架橋の BODIPY オリゴマーについては、 $\pi$  共役系がユニット全体に伸長し、比較的高い蛍光量子収率を維持している事が記述されている。光物性に加え単結晶 X 線構造解析、電気化学測定、熱安定性分析も行われている。単結晶 X 線構造解析では、4 種類の二量体について結晶構造が記載されており、イミン結合の生成が示されている。電気化学測定では、各二量体は可逆な還元波と不可逆な酸化波を示す

事が明らかとなった。また、熱安定性については、エチレンジアミン架橋のものについては原料よりも熱安定性が增強される事が記されている。最後に、固相での物性を明らかにするために、アミノ末端としたシリカゲルにホルミル修飾 **BODIPY** を反応させている。反応物の粉体は洗浄時の挙動とスペクトルから、**BODIPY** は表面に化学的に結合している事が記述されている。粉体は比較的高い蛍光量子収率で発光する事が見出されている。

第4章では、本論文全体の総括と今後の展望について述べられている。

以上、本論文では、ジピリンの錯体を集積・連結させた上で、光物性を中心とした物性を解明している。光物性としては、合成されたジピリン錯体は集積・連結した状態でも発光を示す事が解明され、一部では高い蛍光量子収率を達成している。本博士論文の成果は、ジピリンとその錯体の化学および光機能性分子の設計方法、物性の知見を提供するものであり、新規な光機能性分子やデバイスなどの発展に寄与することが期待される。なお、本論文の第2章は坂本良太・島田真樹・服部陽平・山野井慶徳・杉本邦久・西堀英治・西原寛との共同研究であり、一部はすでに学術誌に発表したものであるが、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。