

【学位論文審査の要旨】

1 研究の目的

蛍光は、感度の高さが故、超微量分析手段として広く用いられている。注目する蛍光色素は、その置かれた環境に応じ、発光波長のエネルギー値や強度に変化が誘起されるため、近年では生体組織を染色し、生体の部分構造ごとに異なった色調を示すバイオイメージングのための材料としても注目が寄せられている。不斉な分子構造を有する蛍光色素は、円偏光発光（CPL）を示すことが知られている。この光を利用することにより、さらに多彩な応用、例えば三次元ディスプレイや量子コンピューター等に蛍光色素を用いることが可能であると言われている。しかしながら、CPL を発することが知られている蛍光色素の例は限られており、かつ、発光色素としての性能を現す量子収率の値も、著しく低い。

著者は、本学位論文に於いて、新しい CPL 色素開発を最終目的とし、そのための分子設計指針の提案を行うとともに、それに従った合成研究、評価を行った。著者は、先行研究のビピレノールに注目した。ビピレノールは、蛍光色素として知られているピレンの 2 位に水酸基を導入し、酸化的カップリングによってピレンの 1 位で二量化した化合物である。二つのピレンを結合する軸周りには水酸基やピレン同士の立体障害が働くために自由回転が阻害され、この結合は不斉軸として挙動する。然るべき方法によって光学分割を行うことが可能であり、得られた光学活性なビピレノールは、きわめて明瞭な CPL スペクトルを示すことが明らかにされている。本学位論文の著者は、この分子の化学修飾、具体的にはホルミル基の導入と多量化反応が CPL 特性を向上させるのではないかと考え、以下の実験を行った。

2 研究の方法と結果

本学位論文では、おおむね 3 つの章から構成されている。

まず、先行研究で報告がなされているビピレノールの合成方法の再検討がなされた。既報の方法では、いくつかの不安定な中間体を経なければならず、そのことが収率の低下をもたらし、十分量のビピレノールを研究に供することが出来なかった。そこで、本学位論文では、不安定な中間体をメントール炭酸エステルで保護を行い、かつ、ピレンを二量化させる酸化剤を塩化鉄から銅塩に変換することで解決を図った。様々な条件検討を行った結果、反応操作自体も簡略化させることが出来、かつ、再現性良く、高収率でビピレノールを得ることに成功した。具体的には、二量化に関与する過程の段階の反応が、以前は 19 時間を要し 60% の収率で得られたものが、4 時間の反応時間で 87% の収率で得られた。このようにして十分な量のビピレノールを準備することが出来たので、その官能基化や多量化反応を評価した。

次章では、官能基化に関する考察が行われた。ピレンの十分高い HOMO のエネルギーレベルを考慮すると、芳香族求電子置換反応により官能基を導入することが合理的であると考察された。中でも、その変換が多彩なアルデヒドに注目が寄せられ、導入が試みられた。

具体的には、ヘキサメチレンテトラミンとトリフルオロ酢酸を作用させるダフ反応が利用され、アルデヒドが二つ導入されたビピレノールが高収率で合成できた。この分野の基準物質であるビナフトールで同様な物質を得ようとする、数段階の反応を要する。このことを考慮すると、本学位論文で用いられた手法と物質は、当該分野に大きな波及効果をもたらすと期待される。

このようにして得られたアルデヒドにアミンを作用させることにより、イミンへと導いた。アミンとしては *p*-置換アニリンが用いられ、得られたイミン類の吸収スペクトルは長波長シフトを示した。母体のビピレノールが無色であるのに対し、イミン類は濃黄色～オレンジ色であった。これらの化合物についての発光挙動が調査されたが、母体に比べて量子収率の減少が見出された。この現象は、得られたイミン類の不利な点というわけではなく、例えば、生体系などに取り込んだ際、取り込まれた組織に応じて発光強度が変化する可能性を秘めており、機能性材料としての幅広い応用への期待が議論されている。

官能基化の一方で、ビピレノールの多量化反応についても最終章に於いて詳細な実験と議論が行われている。何らかの材料の機能を向上させる際、前述した官能基の導入とともに、構成分子の多量化も重要な分子設計方法として知られている。そこで、著者はピレノールのさらなる多量化について議論を行っている。この際、モノマーを多量化するよりも、二量体を多量化する方がより高次の多量体が得られるという先行研究の結果を鑑み、ビピレノールを出発原料として反応が行われた。その結果、当初の期待通り、二量体の二量化、即ちピレノールの四量体が高収率で得られた。この化合物には三つの不斉軸が存在するため、様々な立体化学を有した光学異性体の生成が考えられる。立体化学が明確な二量体を用いて反応を行ったところ、単一の異性体のみが選択的に得られることが明らかとなった。すなわち *S* の立体化学を有したビピレノールを用いた際には、*S* の立体化学で二量化し、三つの不斉軸が(*S,S,S*)である四量体を得られた。この立体化学は、*X* 線結晶構造解析によって明らかにされている。一方、*R* の立体化学を有した二量体は *R* の立体化学で二量化し、(*R,R,R*)の立体化学を有する四量体を得られた。ここで、著者は、どのような因子が立体選択的な反応を実現したのかを考察している。反応に用いた基質の水酸基には、保護基を兼ねて(-)-メントール炭酸エステルが置換されているため、この立体化学が選択性に寄与したのではないかと考えられる。そこで、異なった立体化学を有する(+)-メントールを導入して反応を行った。しかしながら、この際にも *S* の二量体は、(*S,S,S*)の四量体を与え、*R* の二量体は、(*R,R,R*)の四量体を与え、水酸基の保護基の立体化学は、多量化反応の立体化学に影響を与えないことを示している。そこで、保護基を除いたビピレノールに対して多量化反応を試みたところ、この場合にも、*S* の二量体は、(*S,S,S*)の四量体を与え、*R* の二量体は、(*R,R,R*)の四量体を与え、ビピレノール自身の立体化学が立体選択的反應の支配因子であることが証明された。

著者は、さらなる多量化反応の条件の探索を行っており、酸化剤としてトリフルオロメタンスルホン酸銅(II)を用いた際に最良の結果が得られた。多量化は二量化、三量化、四量化

まで進行し、すなわちピレノールの四量体、六量体、八量体の生成が確認された。ここで新規に得られた六量体と八量体の生成は質量分析法とともに、 $^1\text{H NMR}$ により帰属がなされている。特に $^1\text{H NMR}$ からは立体化学に関する詳細な情報が得られており、すべての不斉軸の立体化学が完全に制御されたことが明らかにされている、例えば、**S** の不斉軸を有する二量体を出発原料に用いた際に得られる六量体と八量体の立体化学は(**S,S,S,S,S,S**)、(**S,S,S,S,S,S,S,S**)であった。

これらの多量体、すなわち、四量体、六量体、八量体の可視-紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトル、そして CPL スペクトルの測定が行われた。可視-紫外吸収スペクトルでは、スペクトルのエネルギー値、あるいはスペクトルの形状は、ほぼ単量体と同じであり、強度のみがピレンの数に比例して増大して観察された。このことは、ピレン間の結合はほぼ直交しており、 π 電子の共役が途切れたことが原因として挙げられる。量子収率は、ビピレノールが 57%であったのに対し、79%まで向上した。これ以上の多量化は量子収率の減少をもたらし、8量体では 59%であった。又、CPL スペクトルでは明瞭な鏡像関係のスペクトルが得られた。

以上、本学位論文ではピレンを用いた多量体の官能基化と化学修飾が提案され、それに基づいた新規物質の合成と性質の評価、さらにはこれらを利用した新しい機能性材料の開発について議論がなされている。

3 審査の結果

本学位論文は、ピレン多量体の新しい合成方法を確立し、かつ、得られた光学活性な多量体を十分な実験と考察の下に帰属が行われた。これらの多量体は、構成分子のピレンの光学特性を反映し、強い蛍光を発することが明らかとなり、さらには円偏光発光という興味深い性質の発現を見出した。以上の化学に関し、正確な実験結果の記述、それに基づいた十分な考察と議論がなされており、学位論文として十分な内容を有していると判断する。

4 最終試験の結果

最終試験に先立ち、2018年6月10日に主査(杉浦)対して提出された学位論文を副査にも配布し、かつ、2018年7月9日、主査と副査(波田、久富木)対して予備審査会が行われた。ここでは、一時間程度の口頭発表、口頭発表と学位論文の内容に対する質疑応答が行われた。この結果を参考にして学位論文の修正と最終試験に臨むように伝えた。

2018年8月4日、主査、全副査同席のもと、公開で最終試験が行われた。学位論文の内容について40分間の口頭発表を行ったのち、20分間の質疑応答が行われた。口頭発表、および質疑応答の内容は、最終試験に出席した教授会メンバー全員から合格の判定を受けた。以上を鑑み、主査、および副査はモラズボングシー君から申請された学位申請論文が学位授与にふさわしいと判断した。