

三つ葉型アジンの外部刺激と光学特性との相関解明

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2024-03-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 谷口, 典穂 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/0002000153

博士論文内容の要旨

専攻名.....総合創成工学専攻

分野名.....分子工学分野

氏名.....谷口 典穂

1 論文題目（英文の場合は、和訳を付記すること。）

三つ葉型アジンの外部刺激と光学特性との相関解明

2 要旨（和文 2,000 字程度又は英文 800 語程度にまとめること。）

外部刺激により光学特性が変化する分子は医療や分析の現場で注目されており、これまでに数多くの化合物が分子センサーとして開発されている。サリチルアルデヒドアジンは可視光領域に発光特性を有する材料として検討が重ねられている化合物の1つである。サリチルアルデヒドアジンは良溶媒中では弱い蛍光発光を示し、貧溶媒中では凝集誘起発光（AIEE）を示す。すなわち溶液中ではN-N単結合が自由に回転することで無輻射失活していた過程が、凝集状態や固体状態では抑えられ強い発光を示す。サリチルアルデヒドアジンは凝集および固体状態で蛍光特性が強まるため、固相における蛍光特性の検討、並びに溶液から固体（凝集状態）への変換を用いた応用が数多く報告されている。一方、溶液状態では蛍光特性がそれほど強くはないため報告例は少ないものの、置換基やpH変化によって吸収特性や蛍光強度がある程度増加することが報告されている。これまでに検討されているサリチルアルデヒドアジン誘導体は、対称構造を持つものが殆どであり、また、サリチルアルデヒドアジンが1ユニットに限定されている。そこで私は、非対称なサリチルアルデヒドアジン部を複数持つ分子を設計し、これらを連動させることができれば、外的刺激に対して多段階で吸収・発光波長が制御できると考え、サリチルアルデヒドアジン部を3か所有す三つ葉型サリチルアルデヒドアジン誘導体を実験的に設計し、その合成を行った。本化合物群には、フェノール性プロトンおよびその等価体は構造上6ヶ所あること、またこれらの水酸基が同一共役系に存在することから、塩基に対して段階的な脱プロトン化が進行し、それに伴い段階的な光学特性変化を示すpHセンシングプローブとなるものと考え、その検討を実施した（第一章）。また、合成した三つ葉型アジンでは互変異性体の[6]ラジアレン構造を取ることでジオメトリに関する異性体が共存した。これらの比率について、種々の溶媒を用いて解析し、ジオメト

専攻名	総合創成工学	分野名	分子工学	氏名	谷口 典穂
<p>リ異性体と光学特性変化について検討した(第二章)。</p> <p>第一章では、複数の酸性プロトンを持つ三つ葉型サリチルアルデヒドアジン誘導体の塩基による光学特性変化を検討した。1H NMR 分光分析により、溶液中でのアジンの互変異性化を確認した。1H NMR および UV-vis 吸収・発光分光分析により、塩基の添加によりアジンが脱プロトン化する3段階の過程を明らかにし、第一の過程では三つ葉型アジン中央部に位置する NH プロトンの、第2の過程では外側に位置する OH プロトンの、第3の過程では複数の NH 及び OH の脱プロトン化が進行していることを解明した。また発光色については塩基添加により黄色から弱黄色、強黄色と変わり最終的には青緑色発光となり複数の段階の発光色変化を目視で確認した。蛍光発光スペクトルでは、塩基添加による発光強度と極大発光波長の変化が確認できた。</p> <p>第二章では、三つ葉型サリチルアルデヒドアジン誘導体の種々の溶媒中でのジオメトリに関する互変異性体比への影響と互変異性に伴う光学特性の変化について検討した。第一章で合成した三つ葉型サリチルアルデヒドアジン誘導体は溶解性が低く、溶媒に対する互変異性体の存在比の変化やそれに伴う光学特性に関する検討が困難であった。溶解性を向上させるため、かさ高い置換基を有した三つ葉型アジンを合成し液性応答について検討した。単結晶 XRD 分析により、[6]ラジアレン構造を中心核に持つアジンの3回回転対称性が明らかになった。溶液状態では、アジンは C3h 対称性と Cs 対称性を持つ2つのジオメトリに関する互変異性体の平衡混合物として存在した。様々な溶媒中で 1H NMR スペクトルより2つの異性体の比率は溶媒の影響を受けることを明らかにした。CDCl₃/DMSO-d₆ 溶液中の DMSO-d₆ の割合を増やすと、Cs 異性体比が増加した。また、CHCl₃/DMSO 溶液中の DMSO の割合が増えると、三つ葉型アジン溶液(黄色)の深色が観測された。これらの事実から、非極性溶媒中で分子内水素結合が強まるほど C3h 対称異性体形成比が上がるものと考察した。また極性の高い溶媒を用いた場合の深色効果は、黄色の Cs 対称異性体の存在比が高くなったことに由来するものと結論付けた。</p> <p>以上のように、私はサリチルアルデヒドアジン部を複数有する三つ葉型サリチルアルデヒドアジン誘導体を設計し、内部に存在するフェノール性水酸基とその等価官能基部の特性を活用した機能化を検討した。その結果、pH の変化により段階的に光学特性を変化させることに成功した。さらに、溶媒の変化により互変異性体の存在比が変化することで深色効果を示すセンサーの開発に成功した。</p>					