

氏 名	シャー モハammad ファター ウル ラーマン SHAH MOHAMMAD FATAH-UR-RAHMAN
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 61 号
学位授与の日付	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工学科学研究科材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	Designing of Photoresponsive Thioindigo Derivatives as Poly-functional Molecules (多機能性分子としての光応答性チオインジゴ誘導体の設計)
審 査 委 員	(主査) 教 授 福 西 興 至 教 授 林 良 之 教 授 山 中 寛 城

論文内容の要旨

本論文は色素分子のもつ固有の化学的、物理的諸性質を見だし、あるいは付与することによって、染色以外の新規な機能、物性を有する色素物質の設計とその合成を行い、機能性色素分子としての可能性を探ることを目的としている。化学反応から得られるごく一般的なインジゴイド類縁体の一つであるチオインジゴを色素母体として選び、下記の研究を行い、機能性色素としての提案を行っている。

本論文では 6 章からなる章立てにより構成され、第 1 章は序論で、インジゴ系色素の歴史的展開、本研究の背景となる機能性色素の概念およびその応用分野について述べ、本研究の占める位置、目的を明確にしている。

第 2 章では、ポリエチレンオキシドがメタルイオンを取り込んで、無機塩を溶解させることができるといふ知見から、チオインジゴ骨格にポリオキシエチレン基を導入したチオインジゴ誘導体を設計・合成している。このチオインジゴ誘導体は光照射により構造変化が起こり、それに伴ってポリオキシエチレン基のメタルイオン（特に、銀イオン）の取り込み、およびメタルイオンの放出を任意に起こさせることを見いだした。この大きな結合能力の差、選択性の差を利用して液膜を通るイオン輸送を光によって制御できることを述べている。

次に、チオインジゴがドナー化合物の存在で、光照射すると容易にロイコ体に光還元され、酸素の存在によって元のチオインジゴに戻る分子間の可逆的な酸化還元反応が起こることが既に知られている。第 3 章では、このような分子間の酸化還元反応を分子内で行わせる新しいホトクロミック化合物を設計し、合成に成功している。チオインジゴの二つのベンゼン環上にそれぞれ SH 基を末端に有する側鎖を導入した化合物は光照射すると、二つの SH 基が酸化されてジスルフィド結合を、同時にカルボニル基は還元されて環状のロイコ体化合物が生成する。そして、この無色のロイコ体は熱により元のチオインジゴ誘導体に戻る。この一連の反応は分子内で起こる新しい酸化還元型のホトクロミック分子の挙動を示している。

第 4 章では、オクタデシルシリル基で修飾したシリカゲル固体表面に、長鎖アルキル基を結合したチオインジゴ誘導体を吸着させ、固体表面での光照射による構造変化を蛍光強度の変化として読み取り、光情報記録材料への応用の可能性を検討している。

第 5 章では、側鎖末端に SH 基を有する化合物をクロラニルにより還元すると、ジスルフィド結合を介した環状のチオポリエーテル型のチオインジゴ誘導体が合成できることを報告している。この新規な化合物はチオポリエーテル環に基づくメタルイオンを包接する機能と光照射によってトランス/シスの可逆的

な構造変化を起こす機能を有しているので、第2章で示したようなメタルイオンの取り込みと放出が光制御によって可能になる。また環形成により、トランス体の構造が剛直になっていることを NMR 測定から説明し、シス体からトランス体への熱による異性化反応が極めて起こりにくくなっていることを見いだしている。

第6章では、本研究で得られた成果を総括して述べるとともに、将来への展望を述べ、本論文の結論としている。

論文審査の結果の要旨

本論文において示された内容は色素分子のもつ化学的、物理的性質を利用して、単に染着色以外に種々の機能を有する色素分子を新たに設計・合成し、その機能発現を明らかにして、応用の可能性を提案することである。このような観点から、著者は可逆的な光応答性を有する色素を用いて、その色素分子にポリオキシエチレン連鎖を付与してメタルイオンを取り込むことのできる非環状、環状のクラウンエーテルタイプの光応答性色素分子の合成に成功している。さらに末端に SH 基を有するチオインジゴ誘導体を設計し、分子内光レドックス反応により-S-S-結合を介した大環状化合物の生成、また熱により元に戻る新しいタイプのホトクロミック化合物の合成にも成功している。さらにまた、固体表面に吸着されたチオインジゴ誘導体は繰り返し光照射により可逆的な構造変化が起こり、その変化として読み取り、光記録媒体としての可能性を提案している。これらは多くの新しい知見を含み、その内容は独自性が高く、価値ある研究と認められる。このような成果は次のような学会誌に掲載されている。(Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 3701 (1990). (日本化学会); J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 1740. (英国化学会); Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 1461 (1993). (日本化学会); J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 917. (英国化学会)) なお、この内3編が筆頭著者学術論文である。

以上の審査結果に基づいて、本論文の内容は博士学位論文として価値あるものと認め、審査委員全員一致して博士(学術)の授与に値するものと判定した。