

氏 名	レダ モハメッド アワード エルシシタウィ Reda Mohamed Awad El-Shishtawy
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 99 号
学位授与の日付	平成 7 年 7 月 20 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	工芸科学研究科材料科学専攻
学位論文題目	Studies on Designing and Synthesis of Photofunctional Aromatic Molecules
審 査 委 員	(主査) 教 授 福 西 興 至 教 授 林 良 之 教 授 山 中 寛 城 助教授 原 田 俊 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は光機能という観点から、主として芳香族分子の光原子価異性に基づくフォトクロミズムに着目して、新規化合物の設計、合成を行い、さらに光原子価異性による可逆的な変換は熱的安定性が維持されるという傾向もあることから、この研究が展開されている。申請者が設計、合成しようとする化合物の一つは芳香環上に π -ブチル基で置換した極めて歪のかかった、 o -キノイダル縮合複素芳香族化合物であり、 π 電子構造への興味、合成中間体としての応用などの点から研究を進めている。さらに、芳香族分子の機能発現の見地から、分子のもつ特性の一つである光の吸収、蛍光に着目して分子の存在する周囲の環境評価のプロープとしてスペクトロスコピックな研究を行っている。

学位論文は 7 章からなる章立てにより構成され、第 1 章では研究の背景、既往の研究の現状および本研究の目的を述べている。

第 2 章で取り上げられたイソベンゾフラノン類はポリアセンや天然物合成の中間体として一般に用いられている化合物である。ここでは構造有機化学、有機光化学の観点から芳香環上に多くのメチル置換を行わせ、非常に込み合った歪のあるイソベンゾフラノン誘導体の合成を試み、成功している。

第 3 章ではベンゾ [c] チオフェンの光化学を研究対象として、非常に歪のかかったベンゾ [c] チオフェン誘導体の合成を試みている。縮合多環芳香族に光原子価異性化が起こるようにするためには生成物に対応した面外歪を与えるような置換基の導入を行えばよいことは解っている。今回、芳香環上に歪を与える 3 つの π -ブチル基の導入を試み、多段階の合成反応を経て、新規な 4.5.7-トリ- π -ブチルベンゾ [c] チオフェンの合成に成功している。また、この化合物の光照射により、熱安定性の良い 3.4.6-トリ- π -ブチルベンゾ [c] シクロブテンスルフィド、即ちデュワー型 (Dewar-type) のベンゾ [c] チオフェンが生成することを見いだした。これは、等電子構造をもつ対応するベンゾ [c] フランとベンゾ [c] チオフェンは、単にフラン環の O 原子を S 原子に変えることによって、光照射により前者はシクロプロペンアルデヒド構造に、後者はデュワー型構造に変化する興味ある例である。

第 4 章では第 3 章との関連において、無置換のベンゾ [c] チオフェンからも光照射によりデュワー型分子の生成が起こることを見いだした。上の例とは異なり、このタイプの化合物は熱的に元のチオフェンに戻る可逆的な現象を報告している。

第 5 章では第 2 章との関連において、芳香環上の π -ブチル置換基の位置を変えた 4.5.6-トリ- π -ブチルベンゾ [c] チオフェンを合成し、光照射したところ光原子価反応が効果的に起こり、対応するベンゾ [c] フラン誘導体の光反応生成物と同様に、バレン型のベンゾ [c] チオフェンが生成した。この光反

応もまたこの研究において新たに見いだされた新規な光原子価異性化反応の例であり、置換基の位置の変化により異なる光原子価反応生成物が得られたことは興味がある。

第6章では、2章から5章までの構造有機化学の見地からの分子設計およびそれらの光反応とは異なり、この章で述べられる機能分子がミセル溶媒系において一つの環境プローブとして作用する例について報告している。具体的には長鎖のアルキル基を有するマラカイトグリーンのロイコ塩基(LMGH)を合成し、この化合物の $\text{Fe} (+3)$ による酸化反応がミセルの種類、ミセル濃度などによって著るしく影響されることをLMGHの蛍光、及び LMG^+ の吸光度変化などから議論している。

第7章、本研究で得られた結果を総括して述べるとともに、将来への展望を述べ、本研究の結論としている。

論文審査の結果の要旨

有機光化学の大きな流れ<物理有機化学の一分野としての発展、光合成のメカニズムの解明、光合成手段による新規化合物の合成>の中であって、光は常にエネルギー源として作用している。申請者は芳香族分子の原子価異性に基づくフォトクロミズム現象に注目し、光に応答する新規な化合物の合成を行っている。本研究では芳香環上に大きな歪を与える π -ブチル基を結合させたベンゾ[c]チオフェン類の合成に成功するとともに、 π -ブチル基の置換位置の変化により光照射生成物であるデュワー(Dewar)型分子(3章)、およびバレン(Valene)型分子(5章)が化学量論的に生成することを見いだしている。これらの多置換多環化合物は熱安定性が高いのに対して、無置換のベンゾ[c]チオフェンもまたデュワー型の分子が生成するが、この分子は熱的(100°C 、 $t_{1/2}=1.85\text{h}$)に元のベンゾ[c]チオフェンに戻る(4章)現象を見いだしている。本研究では、複雑な多段階にわたる合成手法を提案し、光機能をもつ歪のある化合物類の合成に成功した点は評価できる。現在、選択的に光に応答する有機化合物の新たな開発の必要性が迫られており、中でもフォトンモードによる光記録材料や光力学材料などのための新規化合物の開発、利用が必要とされており、本成果はこの分野の研究に基礎的データを与えるものである。また、これらの知見は有機光化学、構造有機化学の分野からも興味ある結果を提供している。

本論文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。なお、このような成果の一部は既に学術雑誌(Bull. Chem. Soc. Jpn., Synthesis, Tetrahedron Lett.)に掲載され、残りは投稿中である。なお、これらの論文はいずれも申請者が筆頭著者となっている。