

氏名（本籍）	山口 きらら（岐阜県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第520号
学位授与日付	平成29年3月25日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	5-アミノカルコゲナゾールの系統的合成と性状 (5-Aminochalcogenazoles: synthesis and properties)
学位論文審査委員	(主査) 准教授 船曳 一正 (副査) 教授 沓水 祥一 教授 村井 利昭

論文内容の要旨

山口氏の論文では、前例のない5-アミノチアゾールならびにセレナゾールの系統的合成と、光物性、電気化学特性さらには、外部環境や外部刺激に対する応答性の詳細を明らかにしている。すなわち二級カルコゲノアミドから発生できるジアニオンに対してチオあるいはセレノホルムアミドを加え、連続する酸化反応で表題の化合物を合成している。この反応は収束型合成経路であるため、カルコゲナゾールの2,4位さらには5位アミノ基上に様々な置換基の組み込みを実現しており60種類以上の誘導体を導いている。これらは、電子供与部位と受容部位がねじれている構造であること、置換基を選ぶことで青色から橙色の蛍光発光色を示すこと、吸収スペクトルは溶媒には依存しない一方で、蛍光発光スペクトルはそれに依存すること、電気化学的酸化では、可逆な一電子酸化波を示すことを明らかにしている。さらにはルイス塩基性部位を組込んだ誘導体の酸に対する挙動を解明している。HCl や TfOH を加えると 1:1 錯体を形成するとともに、吸収ならびに発光スペクトルいずれも長波長シフトすると共に蛍光量子収率はかなり低下した。一方 Lewis 酸の一つである $B(C_6F_5)_3$ の添加でも同様の錯体形成が進行するものの、量子収率の低下はわずかであり、添加する当量数によって青から橙色の発光を示し、4.5 当量の添加で白色発光を達成している。加えて一電子酸化剤であるマジックブルーの添加でラジカルカチオンを発生させ、ESR により電子状態や寿命を解明した。すなわちチアゾール5位アミノ基上にスピンは局在化し、その窒素上に電子供与性置換基を組込んだ場合に安定性が向上していた。最後に、5-アミノチアゾールからのピリジニウム塩の合成と構造や光物性の解明も行っている。

論文審査結果の要旨

委員会は、四章からなる論文内容について、独自性・新規性・進歩性の観点から内容を精査した。その結果、5-アミノチアおよびセレナゾールの系統的合成とそれらの光物性の解明を端緒として、可逆な酸化・還元、酸、溶媒、応力を加えることで状態ならびに吸収・発光特性が変化すること、またその制御も可能であることを明らかにすることで新しい分野を開拓していることから、十分な内容の博士論文であると判定した。

最終試験結果の要旨

以上、提出された学位論文、ならびに公聴会での質疑応答の結果、本論文は博士の学位に相応しい内容を有しており、山口氏自身博士の学位に相応しい資質を有していることが認められた。よって、最終試験の結果を合格とした。

発表論文（論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ）

1. Murai, T.; Yamaguchi, K.; Hori, F.; Maruyama, T.: Reaction of Selenoamide Dianions with Thio- and Selenoformamides Leading to the Formation of 5-Aminoselenazoles: Photophysical and Electrochemical Properties, *J. Org. Chem.* **2014**, 79(11), 4930-4939.
2. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Hasegawa, S.; Miwa, S.; Kutsumizu, S.; Maruyama, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, : 5-N-Arylaminothiazoles as Highly Twisted Fluorescent Monocyclic Heterocycles: Synthesis and Characterization, *N. J. Org. Chem.* **2015**, 80(13), 10742-10756.

3. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; N. Tokito,,: Acid-Responsive Absorption and Emission of 5-N- Arylaminothiazoles: Emission of White Light from a Single Fluorescent Dye and a Lewis Acid, *ChemistryOpen* **2016**, 5, 434-438.