

論文審査の結果の要旨

報告番号	生(博)甲第100号	氏名	水山 奈央子
学位審査委員	主査 富永義則 副査 武政剛弘 副査 高良真也		

論文審査の結果の要旨

水山奈央子氏は平成12年3月に長崎大学薬学部を卒業後、同年4月に長崎大学大学院博士前期課程煮入学し、平成14年3月に修了した。同年4月に産業医科大学薬剤部薬剤師として就職した。同氏は平成17年4月同大学に在籍のまま、長崎大学大学院生産科学研究科博士後期課程に入学し、現在に至っている。

生産科学研究科においては、環境科学を専攻して、所定の単位を取得するとともに「蛍光性複素環化合物の合成研究」と題する論文を完成させ、平成18年10月に参考論文4編（審査付論文4編）を添え長崎大学大学院生産科学研究科に博士（環境科学）の学位を申請した。

長崎大学生産科学研究科教授会は、平成18年12月20日の定例教授会において予備審査委員会による予備審査結果及び論文内容の要旨の検討に基づいて、課程修了のための学位論文提出の資格を審査し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選出した。審査委員会は公開論文発表会を行わせるとともに、口頭試問による最終審査した結果、本研究は新規な内容を含み材料化学、特に電子材料化学の発展に学術的かつ実用的に寄与すること大と考え、本研究科規程第18条ただし書きに基づく在学期間短縮に値すると判定し、論文の審査及び最終試験の結果を平成19年2月21日の定例教授会に報告した。

溶液状態での発光する蛍光性色素に比べ、固体状態で発光する蛍光性色素は非常に少ない。エネルギー消費の観点から固体状態で発光する有機発光ダイオード（OLED）が注目されている。同氏も表示用ディスプレイの開発を目的に蛍光性複素環化合物の合成研究を行っている。

本論文は次の7章からなっている。

第1章：6-アリール及び6-スチリール-4-メチルスルファニル-2-オキソ-2H-ピラン誘導体の合成

各種アリール及びスチリールアセチル化合物とケテンジチオアセタールとを塩基存在下反応させ6-アリール及び6-スチリール-4-メチルスルファニル-2-オキソ-2H-ピラン誘導体を簡便に合成した。同様な方法で3位のエステル体やフェニルスルホニル体も合成している。6-アリール-2H-ピロン誘導体の蛍光性に影響を及ぼす置換基効果と立体構造を検討するべく、様々な置

換基を導入した 6-アリール-2*H*-ピロン誘導体を合成している。

#### 第2章：6-ピリジール-2-オキソ-2*H*-ピラン誘導体の合成

$\alpha$ -オキソケテンジチオアセタールとフェニルアセトニトリルを反応させ 4-メチルスルファニル-6-ピリジール-2-オキソ-2*H*-ピラン誘導体を合成している。

#### 第3章：6-アリール- 及び 6-スチリール-4-メチルスルファニル-2-オキソ-2*H*-ピラン誘導体と求核試薬との反応

4位にメチルスルファニル基を持つ 2*H*-ピロン誘導体は親電子性が高く種々の求核試薬と容易に反応する。この反応を利用して各種 4-アミノやアルコキシ-2-ピロン誘導体を合成している。また、炭素鎖の導入も活性メチレン化合物を使用して簡便に行っている。

#### 第4章：6-アリールピリジン誘導体の合成

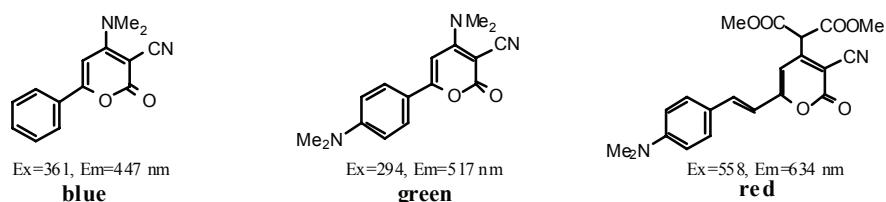
2*H*-ピラン誘導体の酸素原子を窒素原子に換えた新規蛍光性化合物、1,2-ジヒドロピリジン誘導体の合成へと研究を展開している。これらの化合物は活性メチレン化合物と 3,3-ビス(メチルスルファニル)-2-シアノ-アクリルアミドを塩基存在下で反応させて合成している。

#### 第5章：5-アリール-2,2'-ビピリジル 誘導体の合成

$\alpha$ -オキソケテンジチオアセタール(3,3-bis(methylsulfanyl)-1-pyrid-2-yl-2-pronone)とフェニルアセトニトリルを塩基存在下で反応させ、アルコールまたはアミン類を加えて加熱還流し、6-アルコキシ- 及び 6-アミノ-5-アリール-2,2'-ビピリジルの合成にも成功している。

#### 第6、7章：生成物の蛍光性について：その結果と考察

6-アリール-2-オキソ-2*H*-ピラン-3-カルボニトリル誘導体において、6位のアリール基を電子豊富な状態にすると蛍光性が強くなる。2*H*-ピロン誘導体で蛍光を発するには、3位にはシアノ基やエステル基のような電子吸引基を、4位にはメトキシ基やアミノ基のような電子供与基を導入し、5位は無置換にする事が重要であることが明らかにされた。この研究で得られた各種複素環化合物は固体状態で、青色から赤色まで光の色の全領域で非常に強い蛍光を示した。下図にその典型的な3色を示しておく。



以上のように、本論文は 2*H*-ピロン誘導体を中心とした複素環化合物の合成とその蛍光性について詳細に研究し、材料化学を中心とした環境科学の進歩に貢献するものであると認め、博士（環境科学）の学位に値するものとして合格と判定した。