

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Cascading and amplified effects in fluorescence  
photoswitching - towards sensitive molecular dosimeters  
for radiation detection  
(高感度分子ドシメーターにむけたカスケード型増幅  
蛍光変調系の構築)

氏名 Ferrer Magin Benedict

(要約)

光励起により可逆的にその分子構造を変える、いわゆるフォトクロミック分子であるターアリーレン誘導体は、紫外線照射下で、無色の開環体が着色した閉環体へ異性化し、可視光照射に伴い無色の開環体へ戻る、特異な反応性を示す。最近、一部のターアリーレン誘導体が溶液中で高効率な酸化的連鎖開環反応を示し、これを利用すると量子収率が100%を大きく超える外部刺激応答が可能であることが示された。紫外線照射だけでなく、さらに高エネルギーの X 線の照射に対しても高感度で反応し、酸化的な連鎖開環反応が実現できることが見いだされた。本博士論文研究では、高感度 X 線検出分子性材料への展開を目指し、まずこの連鎖変色反応をマイクロカプセル内部で実現し、続いて蛍光消光効果と組み合わせることで、制限された微小空間内での連鎖異性化反応とそれに伴う蛍光エネルギー移動現象の解明に取り組んだ。

本研究論文は6章から構成されている。第1章においては、関連分野におけるこれまでの知見や研究成果を概観することで、本研究の背景を明らかにするとともに、フォトクロミック分子であるターアリーレン誘導体とその化学反応性に関する研究状況をまとめ本研究の目的を明らかにしている。第2章においては、ターアリーレン誘導体の酸化を経る増幅開環反応の高効率化をもたらす溶媒効果を明らかにしている。連鎖反応の可逆性を考慮し、クロロベンゼン/トルエンの混合溶媒系を構築することにより、連鎖反応の高効率化に成功している。第3章では、ターアリーレン誘導体の異性化が、共存する蛍光色素に対して蛍光消光し、非線形な蛍光消光現象を示すことを実証している。第4章では、ターアリーレン誘導体と蛍光色素とを同一マイクロカプセル内に封入することで、より顕著な非線形応答性を実現し、さらに共鳴蛍光エネルギー移動機構と蛍光再吸収機構を比較することで、その起源を明らかにしている。加えて、X 線照射に対する応答性についても明らかにしている。第5章では、増感剤としての  $\text{HfO}_2$  ナノ粒子の添加効果を調査している。第6章では、研究成果をまとめ本論文の総括が示されている。

(論文審査結果の要旨)

本博士論文は、本学とパリサクレ大学との協定にもとづくダブルディグリープログラムにおいて本博士候補者が実施した研究について、その背景や意義とともに研究成果がまとめられている。

X線などの有害な放射線の高感度検出に向けて様々な材料開発が進められている。特に、高感度検出の観点から、外部刺激に応答して性質が変化する分子性材料の刺激応答性は不可欠な特徴であり、刺激応答性蛍光発光材料の創製が検討されてきた。本研究では、放射線を検出する、いわゆるドシメータ材料を蛍光性分子で構築するための新規提案が示されている。分子性材料は放射線との相互作用が小さく、高感度検出のためには、様々な工夫が必要となっている。これまで放射線照射に伴い増幅性のある酸化的連鎖開環反応が誘起されるフォトクロミック色素が開発されているものの、固体化、可逆性とともの一層の高感度化が課題とされてきた。本研究では、これらを解決するための新しい重要なアプローチにつながる学理の解明が示されている。

まず、可逆的かつ高効率な酸化的連鎖開環反応の構築に向けた検討の結果が示され、種々の含ハロゲン系炭化水素および混合溶媒を検討の結果、塩化ベンゼンとトルエンの混合溶液中において、可逆性と高効率性の両立に成功している。次に、NileRedを蛍光ユニットとして選定し、非線形かつ高感度な蛍光スイッチング効果を検証し、同効果が共鳴励起エネルギー移動に起因することを明らかにしている。さらに、同ターアリーレン系分子の固体化（材料化）および高濃度条件での機能化に向けて、マイクロカプセル内における光応答性を検証し、非線形蛍光スイッチングと連鎖反応をマイクロカプセル内で両立できることを明らかにし、本連鎖反応に基づく高感度蛍光スイッチングを実証している。さらに本論文ではこれらの研究結果に加えて、これまでの研究成果と比較しつつ本研究の意義を論じたうえで、今後の展望について論じており本研究の総括を提示している。

本論文では、X線などの有害放射線を高感度で検出する新しい分子システムの構築に取り組みその原理の実証に至るとともに、その過程で、共鳴励起エネルギー移動を利用した蛍光スイッチング現象には、これまで検討されてこなかった蛍光分子とスイッチング分子とを非連結型で作用させるために高濃度化とマイクロカプセル化が有効であることを明らかにするなど、基礎学理の理解においても貢献が大きい。よって審査委員一同は、本論文が博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。