

論文内容の要旨

博士論文題目

Design and characterization of supramolecular materials displaying enhanced circularly polarized luminescence and mechanofluorochromism

(円偏光発光とメカノフルオロクロミズムとその増強効果を示す超分子有機材料の合成と評価に関する研究)

氏名 Panis, Joy Ann Osorio

(要約)

第1章で関連学術分野における研究の進展と知見を総括し研究背景を明らかにしている。円偏光発光やメカノフルオロクロミズムに関するこれまでの研究成果についてまとめている。特にジフルオロボロン系発光分子が顕著なメカノフルオロクロミズム特性を示す一方で円偏光発光に関する研究例が極めて少ないことを指摘し、本研究の意義を明らかにしている。第2章では新規化合物であるジフルオロボロン2量体の合成とその構造同定について述べている。さらに蛍光発光や円偏光発光に関する検討結果をまとめ、それらの超分子ゲルにおける増強効果を論じている。第3章ではジフルオロボロン誘導体における2量体と単量体と比較し、さらにその光照射効果を論じている。2量体に対する光照射に伴い、単量体と類似の発光状態に変化することを報告し、さらに特異な分子会合構造の形成をもたらすことを示している。第4章ではジフルオロボロン誘導体に対する機械刺激に伴う発光特性の変化について検討し、メカノフルオロクロミズム特性が置換基の導入位置に大きく依存することを示している。その起源を量子化学計算から導かれる Hirshfeld 解析や結晶構造における巨視的な分子間相互作用を解析する Energy Framework 解析から検討し、分子構造及び結晶構造とメカノフルオロクロミズム特性の相関を論じている。第5章では研究の成果をまとめ今後の展開について展望を与え本論文の総括としている。第6章では研究データの詳細をまとめている。

氏名	Panis, Joy Ann Osorio
----	-----------------------

(論文審査結果の要旨)

外部刺激に応答して性質が可逆に変化する刺激応答性は分子材料の大きな特徴となっており、特に力学的な刺激に応答する分子材料に注目が集まっている。常温大気圧下で微弱な力学的な刺激で発光色に変調するメカノフルオロクロミズムは力学刺激に伴う分子の集合構造変化にもとづく機構が提唱されているもののその理解は極めて限定的である。一方、円偏光発光はキラルな分子に特徴的な発光現象であり、近年分子会合構造においてその増強が報告され注目を集めている。本論文は本学とパリサクレー大学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博士論文研究について、その背景や意義とともに研究成果がまとめられている。

第1章では研究の背景となる円偏光発光やメカノフルオロクロミズムに関するこれまでの研究を総括し課題を明らかにしている。特にジフルオロボロン系発光分子が顕著なメカノフルオロクロミズム特性を示す一方で円偏光発光に関する研究例が極めて少ないことを述べ、本研究で検討する分子設計の基本的な考え方を提示し研究の意義を明らかにしている。第2章では新規に合成されたジフルオロボロン2量体の合成とその構造同定について述べている。さらに特徴的な蛍光発光特性や円偏光発光に関する検討結果をまとめ、それらの超分子ゲルにおける増強効果を論じている。第3章ではジフルオロボロン誘導体における2量体と単量体と比較したうえで光照射効果を論じている。2量体に対する光照射に伴い、単量体と類似の発光状態に変化することを報告し、さらに特異な分子会合構造の形成をもたらすことを示している。第4章ではジフルオロボロン誘導体に対する機械刺激に伴う発光特性の変化について論じており、さらにメカノフルオロクロミズム特性が置換基の導入位置に大きく依存することを見出している。その起源を量子化学計算から導かれる Hirshfeld 解析や結晶構造における巨視的な分子間相互作用を解析する Energy Framework 解析から検討し、分子構造及び結晶構造とメカノフルオロクロミズム特性の相関を論じている。また第5章では研究の成果を総括し今後の展開について展望を与え、第6章では研究手法について詳細をまとめている。本論文ではフルオロボロン骨格を有する発光性超分子有機材料の設計と合成さらにその円偏光発光と力学刺激応答性に関する物理化学的な意義づけに関する顕著な成果が示されている。これらの研究結果に加えて本候補者はこれまでの研究成果と比較しつつ本研究成果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論文の総括を提示している。

本論文で示されている研究の成果は、関連分野の学理の深化と分子機能材料への展開に顕著な貢献が認められる。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。