

## 論文内容の要旨

博士論文題目

Multi-stimuli responsive  $\beta$ -diketonate derivatives, from molecules to self-assemblies

(多刺激応答性  $\beta$ -ジケトン誘導体の分子設計と自己組織化に関する研究)

氏名 勝見 志穂

(要約)

外部刺激に応答して性質が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、特に分子構造や分子の集積構造の柔軟性を反映した多刺激応答特性を有する発光性分子に注目が集まっている。例えば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解明とともに分子設計指針の確立が待たれている。第1章ではこのような研究背景を総括し課題を明らかにしている。特にこれまであまり検討されてこなかった  $\beta$ -ジケトン誘導体分子における発光現象について述べ、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では新規に合成されたアミノ基を有する  $\beta$ -ジケトン誘導体の合成とその構造同定ならびに発光特性について述べている。特徴的なメカノフルオロクロミズム等の刺激応答性を結晶構造との相関から考察している。第3章では  $\beta$ -ジケトン3量体の合成と発光特性について述べ、3量体構造における特徴的な構造多形や外部刺激に伴う発光特性の変化を報告し多刺激応答性を明らかにしている。また2量体および単量体の発光特性と比較することで3回対称性を有する3量体分子の特性を明らかにしている。さらに混合溶媒溶液から溶媒留去を行うことで自己組織化構造を誘導する手法を提案し、特徴的な自己組織構造の形成と発光特性の発現に成功している。第4章では混合溶媒溶液からの温度変化による自己組織構造形成に取り組みゲル構造の形成と発光特性の相関について解明している。さらにゲルを構成する分子ファイバーにおける高効率の分子間励起子移動について偏光解消法から明らかにするとともに、ジフルオロボロン誘導体についても検討を展開し、分子の柔軟性と分子間相互作用を起動原理とする多刺激応答性と自己組織構造の相関について明らかにしている。本論文では  $\beta$ -ジケトン骨格を有する発光性分子有機の設計と合成、さらにその力学刺激を含む多刺激応答性に関する物理化学的な解析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。

## (論文審査結果の要旨)

本論文は本学とパリサクレ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。

外部刺激に応答して性質が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、特に分子構造や分子の集積構造の柔軟性を反映した多刺激応答性を有する発光性分子に注目が集まっている。例えば近年注目を集め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解明とともに戦略的な分子設計指針の提示が待たれている。第1章ではこのような研究背景を総括し課題を明らかにしている。特にこれまであまり検討されてこなかった $\beta$ -ジケトン誘導体分子における発光現象について述べ、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では新規に合成されたアミノ基を有する $\beta$ -ジケトン誘導体の合成とその構造同定ならびに発光特性について述べている。特徴的なメカノフルオロクロミズム等の刺激応答性を結晶構造との相関から考察している。第3章では $\beta$ -ジケトン3量体の合成と発光特性について述べ、3量体構造における特徴的な構造多形や外部刺激に伴う発光特性の変化を報告し多刺激応答性を明らかにしている。また2量体および単量体の発光特性と比較することで3回対称性を有する3量体分子の特性を明らかにしている。さらに混合溶媒溶液から溶媒留去を行うことで自己組織化構造を誘導する手法を提案し、特徴的な自己組織構造の形成と発光特性の発現に成功している。第4章では混合溶媒溶液からの温度変化による自己組織構造形成に取り組みゲル構造の形成と発光特性の相関について解明している。さらにゲルを構成する分子ファイバーにおける高効率の分子間励起子移動について偏光解消法から明らかにするとともに、ジフルオロボロン誘導体についても検討を展開し、分子の柔軟性と分子間相互作用を起動原理とする多刺激応答性と自己組織構造の相関について明らかにしている。本論文では $\beta$ -ジケトン骨格を有する発光性分子有機の設計と合成、さらにその力学刺激を含む多刺激応答性に関する物理化学的な解析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。