

氏 名	谷岡 卓
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	薬 科 学
学位記授与番号	博甲 第 5720 号
学位授与の日付	平成 30 年 3 月 23 日
学位授与の要件	医歯薬学総合研究科 薬科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)
学位論文の題目	近赤外固体蛍光を有する有機分子の創製とメカノフルオロクロミック機能に関する研究
論 文 審 査 委 員	教 授 須藤 雄気 (主査) 教 授 好光 健彦 准教授 井上 剛

## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

有機蛍光色素は様々な分野で応用されているため、新たな蛍光特性を有する色素分子を開発は重要である。また、外的刺激に応答して分子の光物性が可逆的に変化するクロミック機能を蛍光色素に付与することは、外的刺激のセンシングなどの新たな応用法や産業の発展、そして光応答性分子の学理の構築に繋がる。そこで本研究では、アミノベンゾピラノキサテン (ABPX) 系色素のスピロラクトン型分子種に着目し、単一分子状態と分子集合状態における光物性と発光メカニズムを解明し、クロミック分子へ機能化することを目的として研究を行った。

第二章では、有機溶媒中および結晶状態でのスピロラクトン型分子種の光物性を調べた。その結果、溶液中では溶媒極性に依存して蛍光波長が変化するソルバトフルオロクロミズム (SFC) が観察され、この SFC 蛍光は、光励起状態でのスピロラクトン型分子種の分極構造に由来することを明らかにした。また、この SFC 蛍光を利用した THF 溶媒中の微量の水を検出する蛍光センサーの開発にも成功した。結晶状態では、*cis*-ABPX-*N*-ethyl (SL) が光反応を起こし、近赤外固体蛍光を示すことを見出した。

第三章では、SL 結晶で観測された近赤外固体蛍光の由来の解明を行った。その結果、SL は紫外光の照射によりフタリド部位が開環し、吸収・蛍光波長ともに長波長シフトした双性イオン型分子種 (Z) を生成することがわかった。この結果から、近赤外蛍光の発光分子種が SL の光異性化によって生成した双性イオン型分子種に由来

することが明らかとなった。また、近赤外蛍光と結晶構造の関係の解明研究から、近赤外蛍光には発色団であるキサントレン環部位が近接した二量体構造を形成することが必要であることがわかった。これらの結果から、**SL** の発色団が密に近接した結晶構造中で、光異性化反応により生成した有色の分子種が近赤外蛍光を示すと結論づけた。

第四章では、**SL** の近赤外蛍光が結晶構造に依存するという知見を基に、すり潰しなどの機械的な刺激で分子の発光色を変化するメカノフルオロクロミック (MFC) 分子へ機能化する研究を行った。その結果 **SL** 結晶は、結晶のすり潰しにより 292 nm にもおよぶ、有機分子で最大の MFC 特性を示した。さらに、この MFC には結晶構造の崩壊が関与していることを解明し、結晶構造を崩壊・再構築する、すり潰しと溶媒蒸気の暴露の外的刺激により可逆的に蛍光波長が切り替えられることを示した。

## 論文審査結果の要旨

予備審査会での質疑応答を踏まえて、申請者より平成30年1月11日に博士論文が提出された。これに対し主査・副査が精読したうえで、個別に審査コメントを作成し、2月1日の審査会(14:00-16:00)にて主査・副査が対面にて審査コメントを直接本人に伝えた。また、それらに対する返答から、申請者自身の発想および結果に基づくものであるかを口頭試問形式で確認した。その後、審査コメントに対応した修正稿が申請者から2月9日に提出された。修正稿では、本研究の目的や結果が明確となり、加えて本論文の主旨(外的刺激に応答し発光特性を変化させる有機分子の開発・確立とそのメカニズムの解明)およびそれにもとづく考察が明確になった。以上を踏まえ、本論文で得られた結果が、質・量ともに十分に担保されたものであり、学術上の高い新規性・進歩性を有することから、本審査委員会は博士の授与に値する論文であると判断した。