

氏 名	かんねん ふみひろ 閑念 郁尋
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 1 1 3 号
学位授与の日付	令和 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	Development of Organic Mechanofluorochromic Materials with Extremely Simple Structures (シンプルな構造の有機分子で構築したメカノフルオロクロミック材料の開発)
審 査 委 員	(主査)准教授 楠川 隆博 教授 中 建介 教授 大村 智通

論文内容の要旨

メカノフルオロクロミック材料とは、力学的刺激等の外部刺激を加えることで発光色が可逆的に変化する材料の総称であり、感圧記録材料やセキュリティインク等への応用が期待されている。しかしながら、これまで開発されてきたメカノフルオロクロミック材料では、金属を含む材料や複雑な有機化合物によって構成された材料においてのみ、発光色変化が達成されてきた。本博士論文では、メカノフルオロクロミック特性を示さないアントラセンに、フェニル基と適切な置換基を置換させることでメカノフルオロクロミック特性を発現できることを示している。

本論文は序論を含めた 5 章から構成されており、第 1 章（序論）ではメカノフルオロクロミズムを示す材料開発の研究背景と、本論文の研究を推進するに至った経緯について述べられていると共に、本論文の概要を述べている。本論文の第 2 章から 5 章では、単純な構造のフェニルアントラセンおよびジフェニルアントラセン誘導体のメカノフルオロクロミック特性について、置換基の種類や置換位置による特性の違いについて系統的にまとめられている。

第 2 章ではメカノフルオロクロミズムを示さないアントラセンに、単に一つのフェニル基と置換基を導入することで、置換基の種類に応じた異なるメカノフルオロクロミック特性を以下の 3 種類に大別されることを明らかにした。1) 機械的刺激を加えることで蛍光発光色に変化(深色シフト)し、その発光色は数ヶ月以上も保持されるが、加熱や溶媒蒸気に曝すことで元の発光色へと変化し、くり返し発光色に変化可能な材料、2) 機械的刺激を加えると蛍光発光色に変化するが、数分以内に発光色が自己回復する材料、3) 機械的刺激を加えても蛍光発光色に変化しない材料に大別可能であることを明らかにした。各化合物の単結晶構造解析等からは、アントラセンに置換したフェニル基にシアノ基を置換させることで、数ヶ月以上も発光色を保持可能であり、これら記録された情報は加熱や溶媒蒸気に曝すことで消去可能であることが明らかになった。第 3 章ではアントラセンにフェニル基一つとフルオロ基が置換した化合物において、結晶多形、すなわち同じ化合物であっても、結晶化条件により 2 種類の異なる発光色や物性を発現する発光性材料となることを見出し、これら 2 種類の材料は単に短時間加熱するだけで、変換可能であることも見

出した。即ち、1つの化合物から2種類の蛍光発光特性を発現可能であることを明らかにした。第4章ではアントラセンの1,8位に二つのフェニル基と置換基を導入することで、第2章で述べたメカノフルオロクロミック材料よりも顕著に発光色が変化することを見出した。また、フェニル基を二つ導入することで、一部の化合物については90%近い発光効率を実現する事に成功した。第2章同様にシアノ基を置換させることで、数ヶ月以上も発光色を保持可能であり、これら記録された情報は加熱や溶媒蒸気に曝すことで消去可能であることが明らかになった。第5章ではアントラセンの1,4位に二つのフェニル基と置換基を導入することで、2章から4章で述べた発光色変化とは異なり、機械的な刺激を加えることで発光色が短波長側へ変化(浅色シフト)するメカノフルオロクロミズムを示すことを見出した。これまで報告されているメカノフルオロクロミック材料の殆どが機械的な刺激を加えることで、発光色が長波長シフトするのに対して、本章で見出した材料は非常に興深い材料であることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

本論文は単純な分子構造をもったフェニルアントラセンおよびジフェニルアントラセン誘導体がメカノフルオロクロミック特性を示す事を初めて見出し、置換基の種類や置換位置の異なる数多くの化合物について、メカノフルオロクロミック特性の違いについて詳細にまとめられている。第2章ではメカノフルオロクロミズムを示さないアントラセンに単に一つのフェニル基と置換基を導入することで、置換基の種類に応じた異なるメカノフルオロクロミック特性を示す事を見出し、1) 機械的刺激を加えることで蛍光発光色が変化(深色シフト)し、その発光色は数ヶ月以上も保持されるが、加熱や溶媒蒸気に曝すことで元の発光色へと変化し、複数回くり返し発光色が変わる材料、2) 機械的刺激を加えると蛍光発光色が変わるが、数分以内に発光色が自己回復する材料を作り分けられることに成功している。各化合物の単結晶構造解析等からは、アントラセンに置換したフェニル基にシアノ基を置換させることで、数ヶ月以上も発光色を保持可能であることを明らかにした。第3章ではアントラセンにフェニル基一つとフルオロ基が置換した化合物において、結晶多形、すなわち同じ化合物であっても、結晶化条件により2種類の異なる発光色や物性を発現する発光性材料を見出し、これら2種類の材料は短時間加熱するだけで、変換可能であることも見出し、新たな結晶多形材料の開発における分子の設計指針を提案することができた。第4章ではアントラセンの1,8位に二つのフェニル基と置換基を導入することで、第2章で述べたメカノフルオロクロミック材料よりも顕著に発光色が変化することを見出した。また、フェニル基を二つ導入することで、一部の化合物については90%近い発光効率を実現する事に成功した。第5章ではアントラセンの1,4位に二つのフェニル基と置換基を導入することで2章から4章で述べた発光色変化とは異なり、機械的な刺激を加えることで発光色が短波長側へ変化(浅色シフト)するメカノフルオロクロミズムを示すことを見出した。これまで報告されているメカノフルオロクロミック材料の殆どが機械的な刺激を加えることで、発光色が長波長シフトするのに対して、本章で見出した材料は非常に興深く、新たな材料への応用が期待される。この様に申請者はメカノフルオロクロミック材料における新たな知見を明らかにすることに成功した。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌 4 編に掲載され、うち 2 編は申請者が筆頭著者である。

【発表論文】

- 1) F. Kannen, M. Nishimura, K. Yoza, T. Kusukawa
“Mechanofluorochromic properties of 1-phenylanthracene derivatives with extremely simple structures”
Tetrahedron **2023**, 149, 133710.
- 2) T. Kusukawa, F. Kannen, Y. Kojima, K. Yoza
“Crystal polymorphism-dependent fluorescence of fluoroarene-substituted anthracene derivatives”
Chem. Lett. **2021**, 50, 31.
- 3) T. Kusukawa, Y. Kojima, F. Kannen
“Mechanofluorochromic properties of 1,8-diphenylanthracene derivatives”
Chem. Lett. **2019**, 48, 1213.
- 4) F. Kannen, T. Adachi, M. Nishimura, K. Yoza, T. Kusukawa
“Mechanofluorochromic properties of 1,4-diphenylanthracene derivatives with hypsochromic shift”
Molecules **2024**, 29, 407.

【参考論文】

- 1) T. Kusukawa, S. Shibata, F. Kannen, K. Yoza
“Mechanofluorochromic properties of *N*-alkyl amide anthracene derivatives”
Tetrahedron **2022**, 111 132735.