

## 学位論文及び審査結果の要旨

横浜国立大学

氏名	阿久根陽子
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	環情博甲第1895号
学位授与年月日	平成29年3月24日
学位授与の根拠	学位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第4条第1項及び 横浜国立大学学位規則第5条第1項
学府・専攻名	環境情報学府 環境生命学専攻
学位論文題目	ベンジル化ジアミノジシアノピラジン色素の結晶多形析出及び光学 特性に関する研究
論文審査委員	主査 横浜国立大学 教授 松本真哉 横浜国立大学 教授 雨宮 隆 横浜国立大学 教授 大谷裕之 横浜国立大学 准教授 本田 清 横浜国立大学 准教授 中村達夫

## 論文及び審査結果の要旨

結晶多形とは、同一化合物が固体状態において複数の結晶構造をとる現象のことで、有機・無機の幅広い化合物で発生することが知られている。結晶多形間の結晶構造の違いは、それぞれの多形に固有の固体物性をもたらすので、固体物性を利用する医薬品や色材などの産業分野では、結晶多形の発生予測が求められている。しかし現状では、化学構造から計算化学的手法を用いた多形析出予測は難しく、多形の存在を確認するためには、労力を要する多形スクリーニングを実施する必要がある。計算化学や多形スクリーニングを用いずに多形析出予測を行うためには、「多形を析出しやすい構造的要因」を特定することが重要であり、このような知見は、新規化合物開発における多形析出リスクの管理に役立つと考えられる。さらに、多形間は相転移で結び付けられており、多形の中には、熱や蒸気などの外部刺激によって、別の多形に転移する現象を示すものがあること知られている。このような現象を示す化合物は、外部刺激応答材料としての応用が期待できるため、新規材料開発において重要性を増している。「多形を析出しやすい構造的要因」の特定は、このような材料開発における分子設計にも貢献すると考えられる。

本研究では、一連の誘導体で多形を示す、一置換ベンジル化ジアミノジシアノピラジン色素を取りあげて、それらの結晶構造を比較することで、多形析出の構造的要因について検討した。また、本色素の外部刺激応答性を含む光学特性についても検討を行った。本論文は4章で構成されている。第1章では、本研究の背景と目的について述べた。第2章では、各種実験手法についてまとめた。論文の内容の中心は第3章であり、ここでは三つの結果が述べられた。第3章第1節では、ベンジル基の配座自由度及びベンジル基上の置換基が多形析出に及ぼす影響について、パラ置換体の検討結果及びオルト置換体の検討結果を述べた。これらの検討の結果、多形析出には、結晶化の安定化及び不安定化要素のバランスが重要であり、一連の化合物では、ベンジル基とその置換基がそれらに寄与していることを明らかにした。第3章第2節では、*p*-Cl 誘導体で得られた溶媒和結晶を含む複数の結晶多形の吸収及び蛍光特性の検討結果を述べた。特に結晶構造が同じで異なる蛍光量子収率を示す多形間の検討から、局所的な分子の振動要素が関与している可能性を明らかにした。第3章第3節では、*p*-Cl 誘導体の有機溶剤の蒸気刺激による可逆的な色調変化の詳細な検討結果を述べ、この誘導体のセンサー材料などへの応用可能性を示した。最後に第4章で研究成果をまとめ、これらの結果の意義や今後の展望などについて述べた。

阿久根氏のこれらの研究成果は、機能性材料への応用を目指した色素結晶の分子設計について、特に結晶多形現象を活用する上で極めて重要な結果を示している。以上のことから、阿久根氏の学位論文は、学位取得に相応する内容であると全委員が一致して判断した。

注 論文及び審査結果の要旨欄に不足が生じる場合には、同欄の様式に準じ裏面又は別紙によること。