

# 学位論文の要約

題目 Chemistry on Flapping Fluorophores That Bridges Photochemistry and Polymer Mechanochemistry

(光化学とポリマーメカノケミストリーを繋ぐ羽ばたく蛍光団の化学)

氏名 小谷 亮太

## 1. 序論

ポリマー材料の破壊挙動や負荷予測を行うことは、安全で信頼性の高い製品を提供する上で重要であるだけでなく、それらの知見に基づいた高強度材料を開発する設計指針ともなる。ポリマーメカノケミストリーと呼ばれるこの分野は、測定手法の開発だけでなくレオロジー物理、計算化学の発展によりマイクロ、メゾ、マクロスケールにおける階層的な理解がなされてきた。特に近年、力に応答する分子群「メカノフォア」の報告が盛んになる中で、ポリマーのバルク物性とメカノフォアの1分子応答との相関に注目がなされている。申請者が所属する研究室においても、柔軟な骨格を活かした光機能性分子 **FLAP** の報告の中で、環境に応じた特異な二重蛍光性やメカノフォア機能の開拓を行なってきた。そこで申請者は、従来のメカノフォアでは解決できなかった破断直前での局所応力集中の定量や、それらの知見を活かした高強度材料開発を通して、羽ばたく蛍光団 **FLAP** の光化学とポリマーメカノケミストリーを繋ぐ一連の研究課題を以下のように設定した。

## 2. 励起状態芳香族性の調整による $S_1$ のエネルギープロファイルの制御

最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) のエネルギープロファイルを理解・制御することは光機能性材料の特性を決定する上で重要である。申請者は、酸素原子を含む蛍光性の  $\pi$  拡張 7 員環オキセピンに着目し、3 種類の  $\pi$  拡張 (ジベンゾ、ベンゾナフトおよびジナフト縮環) オキセピンが、 $\pi$  拡張に伴って  $S_1$  のエネルギープロファイルが緩やかになる (励起状態芳香族性による安定化エネルギーが減少する) ことを見出した。ここで励起状態芳香族性とは、オキセピンのような環状  $8\pi$  共役系の分子が  $S_1$  においてエネルギー安定化を受けるというものである (Baird 則)。実際に量子化学計算によって、 $\pi$  拡張に伴い  $S_1$  エネルギープロファイルの傾きが緩やかになることを明らかにし、磁気的芳香族性の指標である NICS においてもその傾向が観測された。また、吸収・蛍光スペクトルの実験値から、芳香族安定化エネルギーを 10–20 kcal/mol であると定量した。さらに時間分解蛍光測定によって、 $\pi$  拡張オキセピンの励起状態平面化は 1 ps 以内という極めて速いダイナミクスを示し、障壁のない  $S_1$  エネルギープロファイルの計算結果を支持した。

### 3.ピコナニュートンのギャップを埋める：ナノスケールのポリマー物理のためのレシオメトリックフォースプローブ

ピコナニュートン領域の力はナノスケールのポリマー物理における力の伝達を理解する上で重要である。従来、原子間力顕微鏡や光ピンセットといった単分子力分光法に加えて、力に応答する分子群（メカノフォア）をポリマーに導入することで、力の分布や破壊現象を可視化する解析手法が開発されてきた。本研究では、FLAP の可逆な構造変化と二重蛍光性が、従来の共有結合の開裂や FRET を利用したメカノフォアの応答域では解析できなかった 100 pN という応答閾値（量子化学計算により定量）であることを利用して、架橋ポリマーの局所的な応力集中を定量化するという破断前の物理現象（通常共有結合の開裂は数 nN を要する）の解明に取り組んだ。まず FLAP をポリウレタンの主鎖または架橋点に導入し、ポリマーの延伸試験と同時に蛍光スペクトルをリアルタイムに測定した。この時、二つの蛍光強度比に着目することで、色素濃度や試験片の変形に依存することなく応力集中を直接評価することができる。実際にポリマーの延伸に伴う蛍光強度変化は FLAP を架橋点に導入したポリウレタンで、特にひずみ硬化領域において顕著に増大することがわかった。すなわち、架橋ポリウレタンの局所的な応力集中はひずみ硬化領域において架橋点近傍に集中することを実証した。さらに蛍光スペクトルの変化から、平面化の割合は FLAP を架橋点に導入した場合最大 18%、主鎖に導入した場合 8.7% と見積り、架橋点近傍に 2 倍程度の力がかかることを明らかにした。

### 4. 複線架橋によるエラストマーの高強度化

ソフトマテリアルのうち、溶媒を含むゲルの高強度化はダブルネットワークゲル、環動ゲル、部分的な可塑性の導入といった数多くの報告がなされてきた。一方で溶媒を含まないエラストマーにおいては、犠牲結合を積極的に導入し、「散逸エネルギー」を増大させることで高強度化を図る手法が近年注目を集めている。申請者は 3 章において、応力集中が架橋高分子の架橋点近傍に集中することを定量化した。このことに着目し、本研究では応力集中の大きな架橋点を補強することで新たな高強度エラストマーを開発するだけでなく、ナノスケールの理解に基づいた材料設計指針を示した。具体的には、架橋点を複線架橋にすることで、ポリウレタンエラストマーの最大応力、破壊エネルギーをそれぞれ 6.30 MPa から 9.88 MPa、 $8.9 \text{ kJ M}^{-2}$  から  $16.0 \text{ kJ M}^{-2}$  へと増大させることに成功した。一方でガラス転移温度や剛性率はそれぞれ  $-59 \text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $-58 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、0.33 MPa から 0.39 MPa とポリマーの主鎖構造や有効な架橋点数と関連がある物性はほとんど変化がないことがわかった。さらに延伸のサイクル試験やレオメータをもちいた粘弾性試験によって、従来の犠牲結合を利用した報告とは異なるメカニズムによって、エラストマーの高強度化が達成されたことを明らかにした。