

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	小谷 亮太
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>申請者は所属する研究室において開発されてきた羽ばたく蛍光団FLAPを用いることで、その基底状態と励起状態における可逆なコンフォメーション変化と蛍光特性に着目し、新たな光機能性材料の開発に取り組んだ。それによって従来では解決できなかった励起状態芳香族性によるエネルギープロファイルの制御や、材料破壊前の分子レベルの応力集中の評価、さらにその知見を活かして、高分子材料の新しい強靱化メカニズムの提案に取り組んだ。</p> <p>光機能性材料の特性を決定する上で、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・制御することは重要である。まず申請者は、羽ばたく蛍光団FLAPの光機能を分子デザインによって制御すべく、蛍光性のπ拡張7員環オキセピンに着目した。するとπ拡張に伴ってS_1芳香族安定化エネルギーが減少することを見出した。量子化学計算によって、π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、実験的な吸収・蛍光スペクトルの波長から、芳香族安定化エネルギーを10–20 kcal/molの範囲で調整できることを定量的に示した。この知見によりS_1芳香族安定化エネルギーが分子設計によって制御できることを実証した。</p> <p>従来高分子材料のマクロな安全性診断の手法として、偏光解析や高感度カメラによるひずみ解析など汎用的な手法が数多く開発されている。一方で、高分子材料の分子論的な立場から力学的負荷を実験的に評価する手法は確立されておらず、化学構造に基づく高分子材料の強靱化設計に関しては経験的な理解して得られていない。本研究では、FLAPの可逆なコンフォメーション変化と二重蛍光性が、従来の結合開裂や蛍光エネルギー移動を利用した力学応答材料では解析できなかった100ピコニュートンというメカノ応答閾値 (量子化学計算により定量) であることを用いて、架橋高分子の局所的な応力集中の偏りを分子レベルで直接的に定量した。実際に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、蛍光スペクトル形状の変化から、今回のメカノ応答の割合はFLAPを架橋点に化学ドーピングした場合最大18%、主鎖の場合9%と見積ることに成功し、従来の共有結合切断型メカノフォアの1000倍の応答感度を示した。</p> <p>申請者は前章において、分子レベルの応力集中が架橋高分子の架橋点近傍に偏って集中することを実証した。このことに着目し、本研究では応力集中の大きな架橋点近傍を補強することで、化学構造の理解に基づいた新しい高分子材料の強靱化の指針を提示した。具体的には、架橋点を単線架橋から複線架橋に変更することで、ガラス転移温度やヤング率を維持しつつ、架橋ポリウレタンの破断応力、靱性 (材料を破壊するのに必要な仕事に対応) をそれぞれ6.3 MPaから9.9 MPa、24 MJ m⁻³から36 MJ m⁻³へと増大させることに成功し、従来の“犠牲結合”を利用した手法とは異なる強靱化メカニズムを提唱した。</p> <p>以上のように申請者は、羽ばたく蛍光団FLAPの基底状態と励起状態に着目した研究課題を通して、光応答分子の機能開拓および材料開発に重要な知見をもたらした。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、柔軟な発光団FLAPの光化学における理解を深めるために、3種類の π 拡張7員環オキセピンに着目し、その吸収・蛍光特性を調査した。すると興味深いことに、吸収波長は π 拡張に伴い長波長シフトしたものの蛍光波長はほとんど変化がなかった。このことは π 拡張するに従い S_1 のエネルギープロファイルが緩やかになることを意味し、さらにこの現象について、量子化学計算、時間分解分光などを系統的に調査することで S_1 エネルギープロファイルに励起状態芳香族性が与える影響について重要な知見をもたらした。

続いて申請者は、柔軟な発光団FLAPの基底状態におけるコンフォメーション変化と蛍光スペクトル変化に着目した。共有結合の開裂を必要としないメカノ応答が、高分子材料において高分子鎖が破壊される前の弱い力の伝達を評価するのに適用できるのではないかと着想した。その上で、実際にFLAPを高分子鎖に化学ドーブし、高分子試験片を顕微鏡下で観察することで、リアルタイムに亀裂進展前の力の伝達を可視化することに成功した。加えて、量子化学計算を用いることで、従来の共有結合の開裂とともに機能を発現するメカノフォアや、メカノバイオロジーで用いられる2つの発光団からなるFRET型のメカノプローブと比較して相補的な力の応答域をもつことを示した。さらに、架橋高分子の構造のうち、高分子の鎖を構成する主鎖とそれらを繋ぐ架橋点の構造の違いに着目し、FLAPメカノプローブをそれぞれの位置に局在制御することによって、引張試験に伴う分子レベルの応力集中の違いを直接比較検討した。実際に、ひずみが500%を超える“ひずみ硬化領域”において、FLAPを架橋点に導入した高分子の方がより顕著な蛍光スペクトル変化を示したことから、ひずみ硬化領域では架橋高分子の局所応力集中は架橋点近傍に偏っていると結論づけられる。また、FLAPの活性化の割合を蛍光スペクトル変化から見積もると、従来の結合開裂型メカノフォアと比較して1000倍のメカノ応答が確認され、結合開裂を必要としないFLAPメカノプローブの敏感なメカノ応答を実証した。

申請者は、上記課題によって架橋高分子の局所応力集中は架橋点近傍でより顕著であることを独自のメカノプローブを用いることで示した。そこで、応力集中の顕著な架橋部を補強することで新たな高分子強硬化メカニズムの提案に繋がるのではないかと考え、新規複線架橋ポリウレタンの合成に着手した。対照実験として単線架橋ポリウレタンも同時に合成し、熱試験を通してその構造類似性を確認した。一方で力学試験を行うと、複線架橋ポリウレタンは単線架橋のものよりも破断応力や靱性の値が約1.5倍上昇し、複線架橋によって架橋高分子の高強度化を達成した。主鎖を複線架橋した場合の強硬化の度合いを比較することで、架橋点の複線架橋が果たした役割についてより明確になると期待される。

以上のように申請者は、柔軟な発光団FLAPの光化学とポリマーメカノケミストリーにまたがる研究を通して、基底状態と励起状態の二つの電子状態の違いと、コンフォメーション変化に基づく光機能の開拓に取り組んだ。それによって、新たなFLAP分子を基盤とした光応答分子材料の設計指針の提示だけでなく、従来のメカノフォアでは解決できなかった破壊前での局所応力集中の直接評価、その知見を活かした新しい材料強硬化メカニズムの提案など、本論文によってもたらされる波及効果は大きい。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降