

学位論文の要約

題目 Development of Dual Fluorescent Probes by Controlling Photophysical Properties of Flapping Fluorophores

(羽ばたく蛍光団の光物性制御による二重蛍光性プローブの創出)

氏名 山角 拓也

1. 序論

蛍光プローブは、簡便かつ高感度で測定できることから生体イメージングや微視的な環境の評価に古くから用いられてきた。しかし、蛍光バンドが 1 つの通常の蛍光プローブでは、蛍光強度が濃度や励起光強度などの外部要因の影響を受けて定量評価が困難な場合がある。そこで近年、環境に応じて 2 つの蛍光帯の強度比が変化するレシオメトリック型の蛍光色素が注目を集めており、様々な機構に基づいて二重蛍光を示す系が研究されている。著者が所属する研究室でも、柔軟な環状 8π 共役系を用いた羽ばたく蛍光団 FLAP が V 字型と平面型の 2 つのコンフォメーションから二重蛍光を示すことを報告しており、この性質を用いて溶液中の局所粘度や高分子鎖にかかる力を評価できる蛍光レシオ型プローブを開発している。こうした機能は主として蛍光団にアントラセンを用いた FLAP で実現されてきたが、耐光性等に問題があった。特に、この分子は溶媒が存在する環境では局所粘度への応答が優先してフォースプローブとしては機能しないという制限もある。一方で本論文に先立ち著者は、FLAP のアントラセン骨格を適切に π 拡張することで耐光性が改善し、局所粘度への応答が抑制されることを見出した。この知見をもとに本論文では、羽ばたく蛍光団の光物性を目的に合わせて制御することで二重蛍光性プローブへの応用に展開した。

2. 二重蛍光性の羽ばたく分子の単一分子分光による高分子の動的な自由体積の評価

高分子の自由体積は、高分子物性を微視的に解釈する際に用いられる高分子鎖に占有されていない空間の体積に対する概念であり、その定量評価は分離膜などの材料を開発する上で重要である。特に自由体積の時間変化を定量した研究として、高分子中で起きるペリレンブシミドの構造変化を単一分子分光により追跡した例が知られている。この報告では、蛍光団の蛍光帯が 1 つでスペクトル変化を示さないため蛍光寿命による解析が行われているが、二重蛍光性プローブを自由体積評価へ応用した例はこれまでなかった。そこで本章では、まず窒素原子を含むフェナジン骨格をもつ羽ばたく蛍光団 N-FLAP を開発し、

その光物性を従来のアントラセン骨格をもつ FLAP と比較した。その結果、N-FLAP では従来型の FLAP に比べて可視光領域のモル吸光係数が 10 倍以上となり単一分子蛍光の検出に耐える光安定性を持つことが明らかとなった。この光物性の違いは DFT 計算により裏付けられおり、FLAP の両翼の蛍光団に由来する分子軌道のエネルギーが窒素原子の導入によって低下し、FLAP 中央の共役 8 員環に局在する軌道と入れ替わることで光吸収に対応する遷移の振動子強度が増大することが鍵だと考えられる。この N-FLAP をポリスチレンに添加してガラス転移点よりも高い温度で単一分子の蛍光スペクトルを観察すると、V 字型に対応する短波長型の蛍光と平面型に対応する長波長型の蛍光を時間経過とともに相互に行き来する現象が確認された。この結果を統計的に解析し、計算化学による結果を合わせることで FLAP の励起状態平面化は、少なくとも 280 \AA^3 以上の自由体積が分子の近くに存在する場合に起こり、そのような自由体積は 1.2 秒程度持続することが明らかになった。

3. 高分子ゲル中で機能する羽ばたくレシオメトリック型フォースプローブ

高分子ゲルは、高い溶媒保持能や柔軟性を生かした様々な応用が期待されているが、力学強度が低いという問題がある。そこで近年、材料破壊をもたらす高分子鎖への応力集中を散逸させる狙いで、ダブルネットワークゲルや環動ゲルに代表される強靱化ゲルが精力的に研究されている。こうしたゲルの強靱化戦略は優れた成果を挙げている一方で、分子レベルでの強靱化メカニズムの解明は依然として困難である。これに対し、FLAP はレシオメトリック型フォースプローブとして機能することから、分子レベルでの力の伝達を理解する上で重要な解析手法となる。特に FLAP は、共有結合の開裂を利用した従来のメカノ応答分子群に比べて小さな 100 ピコニュートン(pN)程度の閾値で応答すると予想されており、エラストマーに比べて脆弱なゲルの局所応力集中を定量するのに特に適している。本章では、序論で述べた溶媒存在下における FLAP のフォースプローブとしての制限を分子設計により解決し、新たに開発した FLAP が高分子ゲル中で蛍光レシオ型フォースプローブとして機能することを明らかにした。具体的にはまず、FLAP の両翼を π 拡張することで励起状態平面化が抑えられるという知見に基づき、ピレンイミド骨格を埋め込んだ広い π 平面を持つ羽ばたく分子を合成し、従来型の FLAP とは異なりトルエン溶液中でも V 字型構造由来の蛍光が観測されることを確認した。このピレン型 FLAP フォースプローブは溶媒を含まないエラストマー中でも顕著な応答を示し、蛍光強度比のダイナミックレンジが従来型に比べて大きいこと、ポリウレタンの亀裂進展領域に応力が集中していることを明瞭に可視化することができた。さらに架橋ポリウレタンを膨潤させたゲルにピレン型 FLAP を導入して圧縮試験をすることで、従来型の FLAP では困難だった力学応答を検出し、0–1 MPa の小さな応力範囲でも可逆的に蛍光レシオイメージングができることを実証した。