

光の極限制御・積極利用と新分野開拓
2016 年度採択研究者

2018 年度
実績報告書

齊藤 尚平

京都大学大学院理学研究科
准教授

局所応力イメージング技術の限界を突破する「光分子力学」の開拓

§ 1. 研究成果の概要

局所的な微弱応力を解析する技術は、ソフトマテリアルや分子細胞生物学の先端研究において重要な役割を果たしている。対象物の力学的性質や運動現象を1次構造から根源的に理解し、材料開発や医療応用につなげるためには、局所応力の解析は避けて通れない課題であり、レオロジーやメカノバイオロジーの分野でさらに重要性を増している。現在、実際に応用されている主要な局所応力解析技術として、AFMと光ピンセットが挙げられる。しかし、これらの技術は、運用できる対象物や測定環境にいくつかの原理的制約が存在する。そこで本研究提案では、独自に開発した「単一で張力にตอบสนองして発光色が変化する分子群“FLAP”」を独自の研究基盤として、材料およびメカノバイオロジー科学の発展を妨げている「応力イメージング技術の限界」を突破することを目指して研究を進めた。まず、力ตอบสนอง蛍光プローブ(メカノフォア)であるFLAPを架橋ポリウレタンの主鎖と架橋点のそれぞれに導入した高分子エラストマーを作成し、延伸に対する蛍光スペクトルの応答を観察したところ、FLAPを架橋点に導入したものの方が顕著な蛍光スペクトル変化を示した。これは、高分子の応力集中をナノレベルで考えたときに主鎖よりも架橋点に力が集中していることを示唆しており、レオロジー的な観点から興味深い結果である。この成果を受け、2018年レオロジー討論会において、担当学生が初参加にしてポスター賞を受賞した。また、メカノフォアを活性化する方法として従来は高分子の延伸・AFM探針による引っ張り・超音波によるキャビテーションなどが知られていたが、これまでにない活性化手法として結晶中の空隙の崩壊に伴う相転移を見出した(図1)。この成果を受け、2018年光化学討論会において、別の担当学生がマテリアル部門の最優秀講演賞を受賞した。さらに、研究途上の思いがけない発見として、FLAPの発光を長波長化させる目的で π 共役構造を拡張した化合物を合成したところ、溶液中においても200%のシングレットフュージョン効率を示す新しい光機能分子として働くことがわかった。これまでのFLAPに関する研究成果を評価され、研究代表者(齊藤)はアジア光化学協会の若手国際賞(The APA Prize for Young Scientist 2018)を受賞した。これらの成果は次に示す受賞、論文報告、特許出願につながる

った。

[論文報告]

1. “Compression of a Flapping Mechanophore Accompanied by Thermal Void Collapse in a Crystalline Phase”

Takuya Yamakado, Kazuya Otsubo, Atsuhiko Osuka, Shohei Saito*

J. Am. Chem. Soc. 2018, *140*, 6245-6248.

2. “Conformational Planarization versus Singlet Fission: Distinct Excited-State Dynamics of Cyclooctatetraene-Fused Acene Dimers”

Takuya Yamakado, Shota Takahashi, Kazuya Watanabe*, Yoshiyasu Matsumoto, Atsuhiko Osuka, Shohei Saito*

Angew. Chem. Int. Ed. 2018, *57*, 5438-5443.

[特許出願]

1. 「化合物および該化合物を含む高分子化合物」
特願 2018-39162 (出願日 2018年3月5日)
2. 「化合物および該化合物を含む高分子化合物」
PCT/JP2019/008463 (出願日 2019年3月4日)

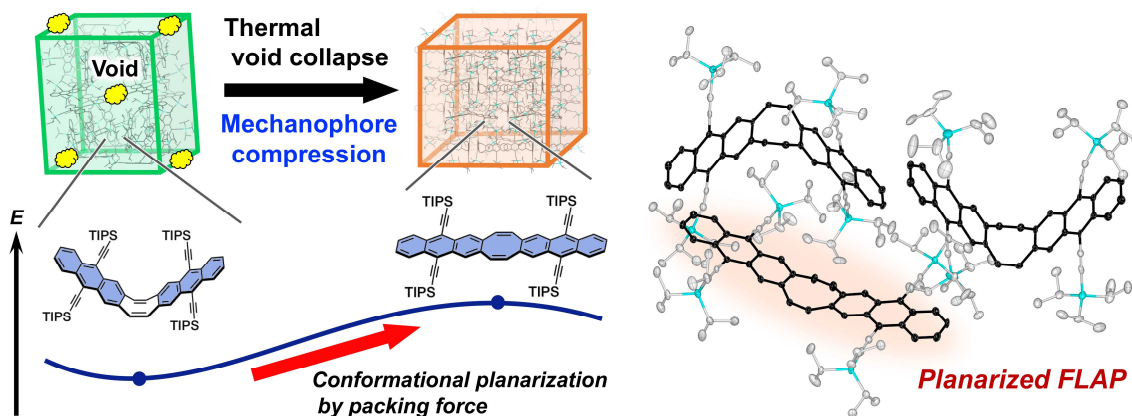


図1. 力に応答して機能発現する分子(メカノフォア)の新しい活性化手法。結晶中の空隙の崩壊に伴う相転移によってV字型分子(FLAP)が強制的に平面化された(論文1)。

§ 2. 研究実施体制

① 研究者: 齊藤 尚平 (京都大学 大学院理学研究科 准教授)

② 研究項目

これまでに、ソフトマテリアル・細胞中での FLAP の局在制御を達成するべく、FLAP 骨格末端の化学修飾を進めてきた。具体的には、重合基(OH, NH₂, COOH など)、親水基(ポリエチレングリコール鎖, 糖鎖など)、バイオ反応基(活性エステル、クリック反応基など)の導入を試み、上記全ての置換基に関して導入法を確立した。さらに、FLAP の骨格構造そのものにバリエーションをもたせることに取り組み、異なる励起および発光波長を示す FLAP、異なる応答力域をもつ FLAP、高い光安定性を備える FLAP を開発することができつつある。開発した新しい FLAP 分子群のうち、応力プローブとして有望なものを順次高分子化してフィルムを作成する。それぞれのフィルム延伸時の蛍光スペクトル変化を調査することで、高分子の主鎖や架橋点にかかる応力集中を評価する。またこれと並行して、新しい合成前駆体を起点として種々の FLAP シリーズを開発できる経路が拓けたことから(特許出願済)、FLAP ライブラリーのさらなる拡充を進める。