

論文内容要旨 (和文)

令和3年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 米沼 遼



論文題目 ジペプチド・凝集誘起発光ポリマーの精密合成と自己組織化による機能発現

凝集誘起発光 (AIE) 材料は、従来の発光材料とは対照的に凝集・固体状態で強い発光を示す新しい発光材料群であり、有機発光デバイス等様々な分野へ応用展開されている。この AIE 材料に光学活性な官能基を導入したキラル AIE 材料は、円偏光発光 (CPL) を示すため、3 次元ディスプレイをはじめとした次世代の光学材料への応用が期待されている。

また、フェニルアラニンのジペプチドであるジフェニルアラニンは、アミロイド繊維の形成に大きくかわる部分として知られており、水素結合や π - π スタッキングをはじめとした多様な相互作用を持つ。ナノチューブやナノファイバー等多様なナノ構造を形成し、得られたナノ構造体は強固な非共有結合形成により高い熱安定性や剛直性を示すことが知られている。

本論文では、新たなキラル AIE 材料として、キラル部分にジフェニルアラニン、AIE 部分にテトラフェニルエチレン (TPE) を選択し、その特異的な挙動・特性を融合させた新規高分子材料の設計と機能発現について記述する。ジフェニルアラニンの強固な非共有結合形成によりキラル・AIE 分子間の相互作用を強化でき、効率よくアキラルな TPE にキラル情報を伝えることが期待できる。博士論文はこれらの研究成果をまとめ、以下に記述する全 6 章構成で執筆作成した。

第一章「序論」では、本研究の背景及び国内外での動向を概観し、本研究の位置づけを記した。

第二章では、フェニルアラニンのジペプチドであるジフェニルアラニンと、修飾が容易な AIE 分子である TPE を一分子内に組み込んだジペプチド・AIE ハイブリッドモノマー (APhePheTPE) とホモポリマー (PAPhePheTPE) の自己組織化挙動と発光挙動についての評価結果を示した。APhePheTPE は、既存のジフェニルアラニンアクリルアミドモノマーとヒドロキシ基を有する TPE のエステル化反応により合成した。SEM 測定より、APhePheTPE は THF/水の混合溶媒中で比率を調整することにより、繊維状の結晶構造やねじれたナノファイバー、らせん状のナノリボン構造といった多様な構造を形成することを確認した。また、ねじれやらせんといったナノ構造の形成に伴い、アキラルな TPE 由来のコットン効果が確認できることから、凝集誘起円二色性 (AICD) の発現を実証した。更に、RAFT 重合により APhePheTPE の単独重合を行い、分子量分布の狭い PAPhePheTPE を合成した。PAPhePheTPE の分子量増加に伴い疎水性が増し、発光強度が増加することを確認した。また、SEM、AFM 測定より、直線状のナノファイバーや針状の構造が観察され、APhePheTPE とは異なる自己組織化挙動を示した。

第三章では、ジフェニルアラニンと AIE 部位を含む 2 種類のビニルモノマーの共重合によりランダム共重合体を合成し、組成の違いによる高次構造形成と発光挙動への影響を明らかにした。得られた共重合体は、組成を調整することによりジフェニルアラニン由来の自己組織化と TPE 由来の AIE 性を制御することが可能になった。また、THF/水 (pH = 12) の混合溶媒にて、共

重合体の組成や混合溶媒の比率を調整することにより、ナノロッド、ナノファイバー、そしてフラクタル構造を形成することを実証した。また、CD 測定より、アキラルな TPE 由来の AICD の発現を確認した。

第四章では、ジフェニルアラニン部分をフェニルアラニントリプトファン、ジトリプトファンに置き換えた2つの新規ジペプチド・AIE ハイブリッドモノマーを構築し、異なる芳香族ジペプチドに起因する特異的な高次構造形成と発光挙動について明らかにした。フェニルアラニントリプトファン、ジトリプトファン含有新規ジペプチド・AIE ハイブリッドモノマー (APheTrpTPE, ATrpTrpTPE)は、第二章の APhePheTPE と同様の手順で合成した。得られたハイブリッドモノマーは、THF/水の混合溶媒中で自己組織化し、ナノファイバーを形成した。また、APheTrpTPE の RAFT 重合により得られたホモポリマー(PAPheTrpTPE)は、THF/水の混合溶媒で自己組織化によりネックレス構造を形成すると共に TPE 由来の AICD を示した。

第五章では、AIE 材料に類似した発光挙動を示すクラスター誘起発光 (CTE) を示す高分子両性電解質の合成と、蛍光色素との FRET による発光色の変化と蛍光色素由来の誘起円二色性の発現について記述した。一級アミンを有するポリビニルアミンとジフェニルアラニンからなる双性イオン型のブロック及びランダム共重合体を合成した。得られた共重合体は、高濃度の水溶液中で、クラスター形成による特異な青色発光を示した。また、ポリマー溶液中に蛍光色素であるチオフラビン T、あるいはローズベンガルを加えると添加量に応じて発光色が青色からチオフラビン T 由来の緑色、ローズベンガル由来の赤色へと変化した。更に、CD スペクトルより、ジフェニルアラニン部位との相互作用形成によってアキラルなチオフラビン T 由来の円二色性が発現することを見出した。

第六章「総括」では、本研究で得られた知見を総括する。また、本知見を基に今後の展望について記述する。

以上、博士論文の計画内容について記述した。

論文内容要旨 (英文)

令和 3 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 米沼 遼



論 文 題 目 Controlled synthesis of dipeptide-AIE polymers
 and functionalization by self-assembly

Manipulation of aggregation-induced emission luminogens (AIEgens) by combining chiral motifs is attracting increasing interest because such manipulation can be used to develop various advanced materials.

Herein, this doctoral thesis proposed newly chiral AIEgen polymers by consisting of diphenylalanine as the self-assembling motif and tetraphenylethylene (TPE) as an AIEgen.

Chapter 1 has summarized the background of chiral AIEgen materials and purpose of this thesis.

Chapter 2 has described the synthesis and self-assembly of a hybrid monomer consisting of diphenylalanine with the self-assembling ability and TPE with AIE properties and homopolymer by reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization. The diphenylalanine-TPE hybrid monomer (APhePheTPE) self-assembled into helical nanoribbons and fiber-like structures and exhibited AIE properties with blue emissions, which originated from the aggregation of TPE units by tuning the water fraction in THF/water mixtures. The APhePheTPE homopolymers showed the feasibility of forming stable assembled structures, such as rod-shaped structures and nanofibers, with characteristic molecular weight-dependent emissions and AIE properties.

Chapter 3 has described that pendant diphenylalanine-TPE copolymers exhibiting the ability for self-assembly and AIE properties were synthesized via RAFT copolymerization. The resulting copolymers bearing diphenylalanine-TPE through-space interactions self-assembled into nanorods and nanofibers, showing blue emissions and AICD originating from the aggregation of TPE side chains in the assembled structures.

Chapter 4 has described the synthesis of newly dipeptide-AIE hybrid monomers (APheTrpTPE, ATrpTrpTPE) using tryptophan. The resulting hybrid monomers were self-assembled into nanofibers. APheTrpTPE homopolymers self-assembled neckless structures and showed AIE and AICD properties.

Chapter 5 has described the synthesis and clusterization-triggered emission behavior of diphenylalanine-based polyampholytes. The resulting copolymers showed blue emission derived from clusterization of vinylamine unit by self-assembling of vinylamine/diphenylalanine copolymers. Furthermore, we observed red-shifted emission by adding fluorescence dye (thioflavin T or rose bengal) into copolymer solution by electrostatic interaction.

Finally, all the studies are summarized in chapter 6.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 6 年 1 月 26 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 森 秀晴

副査 川口 正剛

副査 杉本 昌隆

副査 長峯 邦明

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 米沼 遼		
論文題目	ジペプチド・凝集誘起発光ポリマーの精密合成と自己組織化による機能発現		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 6 年 1 月 19 日～ 令和 6 年 1 月 26 日
論文公聴会	令和 6 年 1 月 26 日	場 所	工学部 2-301 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 6 年 1 月 26 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、新たなキラル・凝集誘起発光 (AIE) 材料として、キラル部分にジフェニルアラニン、AIE 部分にテトラフェニルエチレン (TPE) を選択し、その特異的な挙動・特性を融合させた新規高分子材料の設計と機能発現について記述したものである。ジフェニルアラニンの強固な非共有結合形成によりキラル・AIE 分子間の相互作用を強化でき、効率よくアキラルな TPE にキラル情報を伝え、固体状態で強い円偏光発光を示す材料へと展開している。

第 1 章「序論」では、本研究の背景及び国内外での動向を概観し、本研究の明確な位置づけが記されている。

第 2 章では、ジフェニルアラニンと TPE を一分子内に組み込んだハイブリッドモノマーと RAFT 重合によるホモポリマーの合成について記述している。生成モノマー及びホモポリマー共に選択溶媒中での高次構造体の形成と青色発光、アキラルな TPE 由来の凝集誘起円二色性 (AICD) の発現を明らかにしている。

第 3 章では、ジフェニルアラニンと AIE 部位を含む 2 種類のビニルモノマーの共重合によりランダム共重合体を合成し、組成の違いによる高次構造形成と発光挙動及び AICD への影響について記している。

第 4 章では、ジフェニルアラニン部分をフェニルアラニントリプトファン、ジトリプトファンに置き換えた 2 つの新規ジペプチド・AIE ハイブリッドモノマーを合成し、異なる芳香族ジペプチドに起因する特異的な高次構造形成と発光挙動について記述している。

第 5 章では、AIE 材料に類似した発光挙動を示すクラスター誘起発光 (CTE) を示す双性イオン型共重合体を合成について記述している。得られたポリマーは特異な発光挙動を示すとともに、アキラルな蛍光色素を添加することでエネルギー移動による発光色の変化と蛍光色素由来の円二色性を発現することを明らかにしている。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた知見を総括している。また、本知見を基に今後の展望について記述されている。

本研究成果については、申請者を筆頭著者とした学術論文 2 報が掲載済みであり、当該選考の基準を満たしている。以上、本学位論文の内容は十分な新規性と独自性があり、その成果による工学上の貢献度が十分に認められたため、合格と判定した。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨 公聴会実施後、学位論文を中心とし、関連のある科目について、

最終試験は、学位論文の口頭発表 1 時間と質疑応答 30 分により実施した。発表は論理的かつ明確に構成されており、質疑に関しても的確な応答がなされた。以上より、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断されたため合格と判定した。