

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14230 号
------	---------------

氏 名 小 汲 佳 祐

論 文 題 目

見た目の変化を伴う基底状態メカノクロミズムの定量的測定とセンシング特性を活かした応用展開
(Quantitative investigation of ground-state mechanochromism exhibiting visual color change and application based on sensing properties)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	松尾 豊
委員	名古屋大学	創薬科学研究科	教授	布施 新一郎
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	井藤 彰
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	竹岡 敬和

論文審査の結果の要旨

小汲佳祐君提出の論文「見た目の変化を伴う基底状態メカノクロミズムの定量的測定とセンシング特性を活かした応用展開」は、機械的刺激による分子構造の変化に起因する基底状態のメカノクロミズムをもつ化合物（FA化合物）について、定量的測定およびその応答性を利用した応用事例を報告している。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、一般的な蛍光色の変化を示す励起状態のメカノクロミック化合物について言及し、本研究で扱うFA化合物の主骨格となるBAEs構造(Bis(tricyclic) aromatic enes)について言及した。その後、先行研究を基に、従来のメカノクロミック化合物と比較した際のFA化合物の優位性や合成経路、メカノクロミズムと構造変化の関連について説明した。さらにFA化合物の具体的な応用事例として圧力測定シートを挙げ、本研究の主題となる課題提起をしたのち、本稿の構成について言及した。

第2章では、メカノクロミズムを定量的に測定する際に直面する課題（①サンプルの作製方法、②定量的加圧方法、③定量的検出方法）について、その詳細な説明と実際の解決方法を提案し、実証した。①では、真空蒸着とそれに続くメタノールの蒸気暴露を組み合わせた手法により加圧前（黄色）と加圧後（青色）の均一な膜をそれぞれ得ることに成功した。②では、作製した加圧前の黄色膜に対してナノインプリントを採用し、定量的な垂直応力を加えた。加圧後の膜は、その応力の大きさに応じて黄から緑へと色のシフトを確認できた。膜の状態でメカノクロミズムを確認できた報告例は少なく、本章での観察結果は独創性の高いものである。③では、加圧した膜サンプルに対して、紫外可視吸光分光分析（UV-Vis測定）と表面電位顕微鏡観察（KFM測定）の2通りの検出方法を検討した。UV-Vis測定では、吸収スペクトルから対象とする色の波長範囲のピークの反射率を求めた。KFM測定では、メカノクロミズムを分子構造の変化に起因した表面電位の変化として捉え、その検出感度を見た目の色（UV-Vis測定）と比較した。加圧の強さと、吸収スペクトルの反射率および表面電位差をプロットした相関図を作成すると、どちらの検出方法でも線形的な圧力応答があることを明らかとした。また、KFM測定を検出法としてFA化合物のメカノクロミズムの空間分解能の調査を行った。ここではナノインプリントによる加圧の際に用いるモールドを自作し、加圧範囲を制御した。結果から、FA化合物は50 nm以下の空間分解能をもつことを証明した。この優れた空間分解能は、FA化合物のメカノクロミズムが分子構造の変化に起因しており、ナノメートルサイズの応答性を示すことを証明している。

第3章では、前章で作製した機械的刺激応答前後の膜の調査を行った。AFMによる表面観察やXRD測定により、青色の真空蒸着膜はアモルファスであること、メタノール蒸気暴露後の黄色膜は結晶膜であることが明らかとした。PYSAにより膜のHOMOエネルギー準位の比較を行うと、折れ曲がり型構造の黄色膜よりもねじれ型構造の青色膜の場合にエネルギー準位が高いことがわかった。この傾向はKFM測定による表面電位のシフトとも相補性のある結果であった。従来、メカノクロミック化合物の機械的刺激応答前後の膜を準備し、その物性を測定した例は少なく、本研究の成果はメカノクロミック分野における有益な知見である。また、前章で発見したFA化合物のアルコール応答性について多角的に考察し、メカノクロミズムのリセットとメカノクロミズムの制御という2つの異なる解釈を行い、次章にてその解釈を基に具体的な応用事例について言及した。さらに、FA化合物のメカノクロミズムについて分子の凝集と解離という視点から解釈を試み、量子化学計算によって分子構造の変化と分子の凝集・解離の相関を説明した。

第4章では、前章で言及したアルコールの応答性を基に2つの応用展開例を述べた。1つめは、FA化合物を既存の樹脂に混練し、アルコールとの接触を見た目の色の変化で確認できるメカノクロミック樹脂を開発した。この樹脂は、間接的にアルコール除菌の有無を可視化できる材料であるため感染症対策に貢献し得る材料となる。2つめは、アルコール共存下ではFA化合物がメカノクロミズムを発現しない性質を利用して、FA化合物の粒子径の制御を行った。エタノール中でビーズミル処理を行うことで、メカノクロミズムを起こすことなく機械的加工を施し、微粒子化を成功した。得られた微粒子を用い、メカノクロミック塗料を開発し、インクジェットプリンタへの適用を行った。インクジェットプリンタを用いて印刷したパターンは、粉末の化合物と同様にメカノクロミズムを発現したほか、布に印刷したパターンは水洗いをして圧力応答やアルコール応答を示すことを明らかとした。

第5章では、センシングデバイスへの応用を見据え、ナノメートルスケールの薄膜サンプル作製を目的とし、アルキル鎖を伸長した新規FA化合物の合成を行った。新規合成したFA化合物は第2章で作製した膜の1/10以下の膜厚で、機械的刺激応答前後の2色の薄膜を作製できた。MAIRS法により、得られた2色の薄膜の配向性が異なることを明らかとし、半導体特性にも差異がもたらされることが示唆された。この結果により、FA化合物を有機半導体材料として用いた素子は、圧力に応答するセンシングデバイスとなることが期待される。

以上のように本論文では見た目の色が変わる基底状態のメカノクロミズムをもつFA化合物について、その現象の解析や応用展開の探求を行った。メカノクロミズムの定量的な測定は、従来のメカノクロミック材料においてもほとんど報告されておらず、その評価方法および得られた結果はメカノクロミック分野の発展に寄与する研究である。また、FA化合物のアルコール応答性を基に示したメカノクロミック樹脂の開発やインクジェットプリンタへの適用例は、メカノクロミック材料の具体的な展開を促進する成果であり、本研究が学術的要素のみならず工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である小汲佳祐君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。