

研究助成報告書（終了）

No.1

整理番号	2019-J-042	報告者氏名	小野 利和
------	------------	-------	-------

研究課題名

機能性架橋剤を利用した応力感知メカノクロミックエラストマーの開発

<代表研究者> 機関名：九州大学大学院工学研究院 職名：准教授 氏名：小野利和

<共同研究者> 機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、テトラピロール系色素であるポルフィセンに着目し、ポルフィセンの分子内水素結合の強弱による発光強度変化を利用した応力感知材料の創製に取り組んだ。具体的には、ビニル基やヒドロキシル基等の置換基修飾を行ったポルフィセンを新たに合成し、これを用いて共有結合によってポリシロキサンやポリウレタン等のエラストマー材料にポルフィセンを組み込んだ材料の創製を目指した。結果として、目的とするエラストマー材料創製を達成することはできたが、引張り等の外部応力によって発光強度変化の大きな変化を観測することは現時点ではできない。今後、置換基修飾の方法や他の高分子との複合化等による条件検討が必要であると思われる。

しかしながら本研究を通じて、新たなポルフィセン誘導体の合成法を次々と開拓し、非対称ポルフィセンの合成法の開拓に関して成果を上げつつある。実際、本研究内容に取り組んだ学生が、2020年光化学討論会において関連研究を発表し、英語口頭講演で受賞 (Photochemical & Photobiological Sciences Presentation Prize (PPS賞))している。また当該研究内容について論文投稿中であり、現在、査読中である。近日中に論文公開ができるものと思われる。

今回の研究を通じて、これまで色素合成と光学特性評価を行ってきた自身の研究に対して、高分子合成やエラストマー材料の引張試験などの技術を習得することができた。実際、分光光度計に光ファイバを接続することにより、エラストマー材料の引張過程における発光スペクトル測定、励起スペクトル測定を行える研究環境を構築できた。そのため表題の課題を継続して研究を続けており、現在では、機能性架橋剤として多核ホウ素錯体や多核らせん錯体の合成に取り組んでいる。実際、現時点では多核ホウ素錯体をポリウレタン等のエラストマー材料に組み込んだ材料創製を行うことで、エラストマー材料の引張前後において黄色発光から橙色発光に変化する応力感知材料となる予備的知見を得ている。近日中にデータをまとめ、学会発表および論文投稿ができると期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【国内】2020年web光化学討論会、古賀大貴、小野利和、久枝良雄
題目「Unique emission properties of meso-substituted porphycenes by ring strain effect」、英語
口頭講演、2020年9月9日

【国内】第117回有機合成シンポジウム、古賀大貴、小野利和、久枝良雄
題目「meso位非対称なシクロアルキルポルフィセンの選択的合成法開拓」、日本語口頭講演、2020
年10月29日

【論文】

題目 Hydrogen Bond Engineering Visualized by Picometer-Level Distortion of Planar
Porphyrin Isomers

著者 Daiki Koga, Toshikazu Ono,*Hyuga Shinjo,^[a] Yoshio Hisaeda*, submitted.

論文投稿中

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

<研究の目的>

メカノクロミックポリマーとは、応力や圧力などの機械的刺激に応答して光吸収や発光特性変化が生ずる高分子材料であり、応力センサー等への応用が期待されている。これまで様々な機能性色素を高分子材料に導入したメカノクロミックポリマーの開発が報告されている。しかしそのほとんどは、高分子の伸長によって機能性色素内の共有結合が開裂し、色の変化や発光の変化を示すものであり、可逆性に乏しいものであった。そこで共有結合の開裂ではなく、繰り返し利用できるよう、弱い分子間相互作用を用いた機能性色素の開発が求められている。本研究では、弱い分子間相互作用として、機能性色素の分子内水素結合の利用を着想した。

本研究の目的は、機能性色素（ポルフィセン）を高分子材料の架橋点に組み込んだゴム材料を創製し、引っ張り・圧縮等の巨視的な力学刺激を与えることで、発光特性が OFF 状態から ON 状態に切替え可能な新規材料の創製である。人工のテトラピロール色素「ポルフィセン」は、ポルフィリンの構造異性体であり、紫外光（UV 光）照射下において、一般に強い赤色蛍光を示す色素である。しかし置換基修飾によって分子内の NH-N 水素結合が強くなるような立体効果を生じさせると溶液の蛍光発光が消光する興味深い特性を示す（図 1）。特にピロール環の間を架橋している炭素（meso 位）にアルキル基が修飾されている場合は分子内水素結合が著しく強まり、蛍光発光を示さなくなる。逆に分子内の NH-N 水素結合の弱いものは強発光特性を示すことが分かっている。

以上の背景を踏まえて、本研究では、ゴム材料を引っ張る力学的刺激（ミリメートルオーダーのマクロな動きの変化）によって、ポルフィセンの分子内 NH-N 水素結合の強さが変化し、ポルフィセンの発光 ON・OFF が変化するのではないか？と着想した。すなわちメカノクロミック特性を示すポルフィセン含有ポリマーとなる、機能性色素—高分子ハイブリッド材料の構築を目的とした。

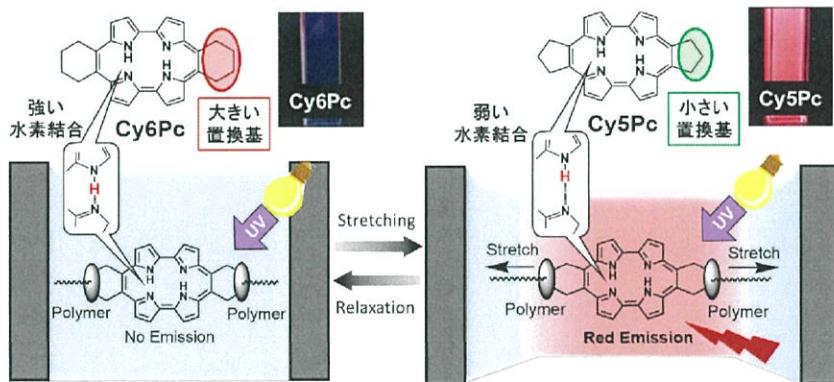


図 1 ポルフィセン meso 位の置換基の立体効果と本研究の概念図

<研究の結果と考察>

研究開始時までに、図 2 に示す meso テトラアルキルポルフィセン（1）を新規合成し、共重合によってシリコンゴムに複合化させた高分子材料（F1）の応力応答性を評価した。本成果は、共重合によってポルフィセンが均一分散したポリマー材料として世界で初めての例であり、学術論文に報告した（T. Ono et al., Eur. J. Org. Chem. 2019, 7578-7583）。しかしながら、得られたポルフィセン含有シリコンゴムは引っ張り・圧縮等の応力に対し発光強度の変化を示さなかった。この理由としては、4 点からポルフィセンを引っ張ったことによる応力分散やシリコンゴムの架橋剤への応力分散、シリコンゴムの強度の不足（伸び率約 100% で破断してしまう）など考えられた。

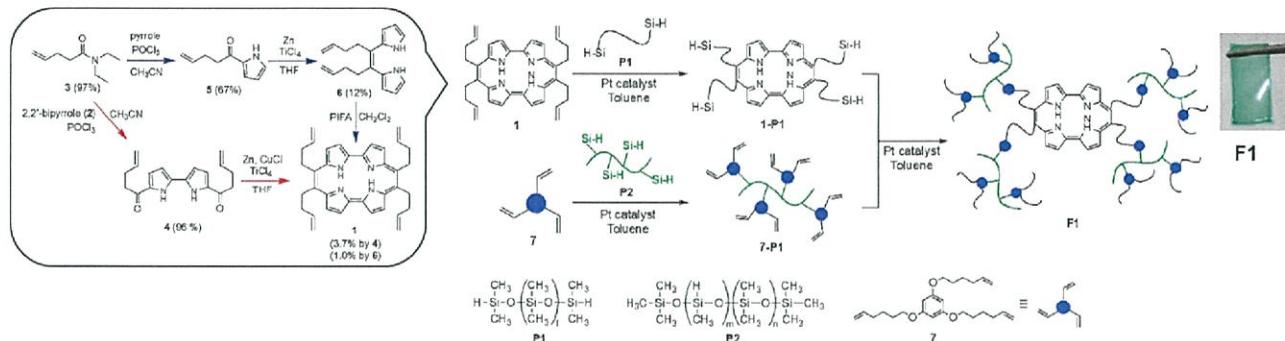


図 2 *meso*-アルキルポルフィセン複合化シリコンゴムの合成法

そこで本研究期間中においては、新たに、2点から *meso*-アルキルポルフィセンの引っ張りが可能な β 位ヒドロキシ修飾ポルフィセン(8)のウレタンゴムへの導入を検討した(図3a,b)。ウレタンゴムは伸縮性に優れ、応力に対し破断しにくいため、ポルフィセンにより強い応力を伝えることができるとして期待した。目的とした化合物8の合成に困難を極めたが、結果としてミリグラムオーダーではあるが、キラルカラムクロマトグラフィー等を用いることにより、化合物の単離に成功した。結果として既存のポリウレタン合成の方法に倣い、化合物8とジイソシアネート、polyTHF、1,4ブタンジオールを触媒下において反応させることにより、所望とするポリウレタンを得た。得られたポリウレタンのTHF溶液をキャスト法を用いることで、ポルフィセン含有のポリウレタンゴム複合フィルムの合成を達成した。しかしながら、得られたポルフィセン複合ウレタンゴム(F2)は、引っ張り応力に対して明確なメカノクロミック特性を示さなかった(図3c)。これは、F2が伸縮前の状態、すなわちポルフィセンの分子内水素結合の強い状態で既に蛍光発光がONになっていることが原因であると考えられる。ウレタンゴムは極性が高く、通常では失活するはずの *meso*-アルキルポルフィセンの光励起状態を安定化したため発光消光せず、伸縮前から蛍光発光が観測されるようになったと考察される。

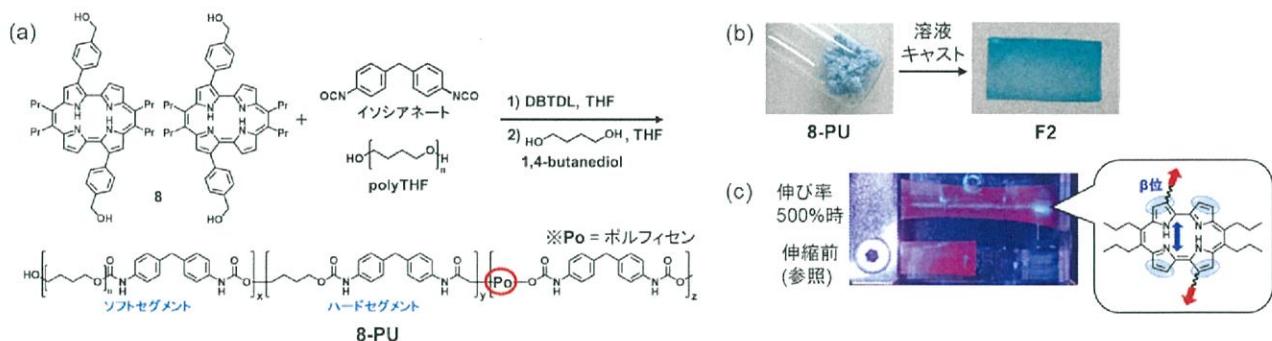


図 3 (a) β 位ヒドロキシ修飾ポルフィセン(8)のウレタンゴムへの導入法と(b) 液体キャスト法によるフィルム形成、(c) 引っ張り応力を加えた際の発光挙動

ポルフィセン複合化ゴムによる応力応答は未だ実現に向けて検討している課題であるが、一方で研究期間中にポルフィセンの分子内水素結合と発光消光に関する新たな学術的な知見が得られたので、紹介する。具体的には、ポルフィセンの *meso* 位に対称、もしくは非対称なシクロアルキル基修飾を施すことによって分子内水素結合を単分子レベルで精密に制御することを着想した。非対称なポルフィセン合成を行うための方法論として、対応するテトラピロール前駆体の合成法を確立した(図4a)。結果として、*meso* 位への5員環シクロアルキル基(Cy5)修飾は発光消光を及ぼさないのに対し、6員環シクロアルキル基(Cy6)やメチル基は劇的な発光消光を及ぼした(図4c)。興味深いことに、消光を及ぼす置換基である Cy6 やメチル基を *meso* 位の片側にのみ修飾した非対称ポルフィセン **Cy6HPo** や **Cy5MePo** は 5% 程度の発光量子収率で明確な蛍光発光を示した。

単結晶 X 結晶構造解析を行ったところ、各ポルフィセン誘導体の N-N 間距離が置換基の違いによって 0.01Å(ピコメートル)のオーダーで異なっていることが確認された。また結晶構造の N-N 間距離が小さいほど、溶液の ¹H NMR スペクトルの NH プロトンのピークが低磁場シフトすることを確認した。すなわち、ピコメートルオーダーの僅かな分子構造の歪みがポルフィセンの分子内水素結合の強さに顕著に影響し、発光強度の違いとして「見える」ことを示している(図 4d)。本研究は、ポルフィセンを用いることにより、ピコスケールでの水素結合エンジニアリングとして非常に興味深い現象である。今後の研究の進展により、必ず今回提案したようなメカノクロミック色素としての機能が果たせると信じ、今後も研究を継続していきたいと考えている。

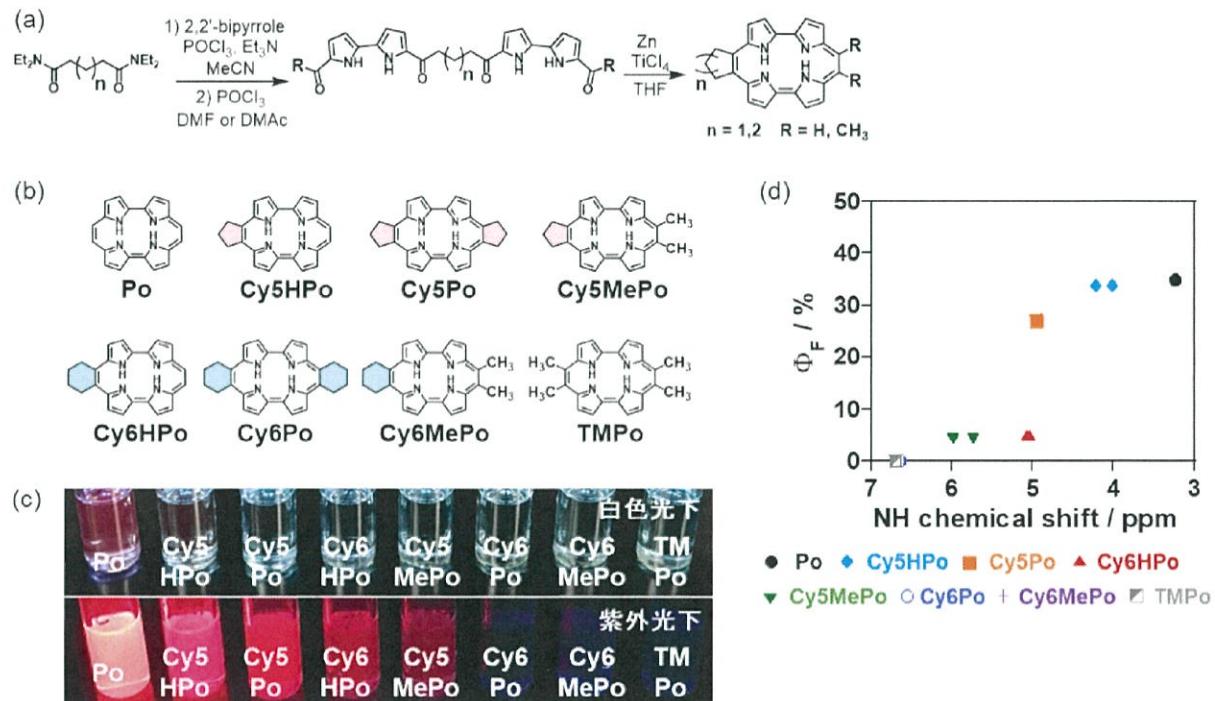


図 4 (a) 非対称ポルフィセンの合成法、(b) 用いたポルフィセンの構造、(c) ポルフィセンの構造に由来する発光挙動、(d) ポルフィセンのクロロホルム中における NH プロトンのケミカルシフトと発光量子収率の比較

以上、今回の研究期間においては、所望とするような、ポルフィセンを用いたメカノクロミックポリマーの開発までは達成できていない。しかしながら研究過程において、機能性色素—高分子ハイブリッド材料の創製が達成でき、これまで取り組んで来なかつた高分子化学や機能性材料の分野に参入することができ、研究者としての視野が広がった。実際、エラストマー材料の引張試験中における発光挙動評価ができる実験環境を確立することができ、他の実験系へと展開することができている。現在までに、ポルフィセンではなく、多核ホウ素錯体をポリウレタン等のエラストマー材料に組み込んだ材料創製に取り組み、その化合物のコンホメーション変化に応じて発光色変化が生じるエラストマー材料の創製に関する予備的知見がでてきてている。また多核らせん錯体をポリウレタン等のエラストマー材料に組み込んだ材料創製にも取り組んでおり、自身の既存の研究とは大きく異なるテーマが開拓できている。研究の継続を通じて、世間をあつと言わせる研究に取り組んでいきたい所存である。

<謝辞>

泉科学技術振興財団の支援のもとで、自由な発想の下で研究課題を遂行することができた。深く御礼を申し上げる。