

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05247

研究課題名(和文) 光スイッチを持った水素結合性超分子エラストマーの光駆動

研究課題名(英文) Photodynamic effect of hydrogen bonded supramolecular polymer having photoswitch

研究代表者

竹下 道範 (TAKESHITA, MICHINORI)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号：40274534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：光スイッチを持った水素結合性超分子エラストマーの光駆動の検討を行った。エラストマーとしては、両端に水素結合部位を持ち、そのリンカーとしてポリエチレンブチレン鎖を持ったもの、ポリカーボネートを持ったもの、ポリエチレングリコールを持ったものを開発した。光スイッチとしては、フォトクロミックジチエニルエテンを用いた。これらの混合物を成膜することによって、光駆動水素結合性超分子エラストマーを作製した。これらのフィルムの中には、光によって屈曲するものもあり、化学反応を直接動力に変換することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超分子ポリマーは通常の共有結合で形成されているポリマーとは異なり、刺激によって容易に形成・解離することから、可逆的な次世代材料として注目を集めている。本研究で開発した水素結合性超分子ポリマーは、モノマー同士が水素結合によって結ばれており、溶液中では溶媒や温度を変えることによって可逆性が発揮されていたが、エラストマーのような固体にすると、大きな変化は見られなかった。そこで我々は、超分子ポリマーとフォトクロミック光スイッチを組み合わせ、それらの混合物でエラストマーを作製することにより、光駆動するエラストマーを開発した。本成果は、光アクチュエーターなどへの応用が可能になるとと思われる。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the optical actuation of hydrogen-bonding supramolecular elastomers with optical switches. We have developed elastomers with hydrogen bonding sites at both ends and polyethylenebutylene, polycarbonate, and polyethylene glycol chains as linkers. Photochromic dithienylethene has been used as the optical switch. Photo-driven hydrogen-bonding supramolecular elastomers were fabricated by film-forming these mixtures. Some of these films bend when exposed to light, making it possible to convert chemical reactions directly into power of bending.

研究分野：photochemistry

キーワード：光スイッチ 超分子ポリマー フォトクロミズム エラストマー

### 1. 研究開始当初の背景

フォトクロミック化合物は、光照射によって可逆的に構造を変化させるため、様々な分子光スイッチとして用いられてきた。その中でも、光によって動的挙動を示すものは、光アクチュエーターなどへの応用から盛んに研究されてきた。しかしそれは、結晶状態や液晶ポリマーが主で、非共有結合で形成された超分子ポリマーに関する報告はなかった。

### 2. 研究の目的

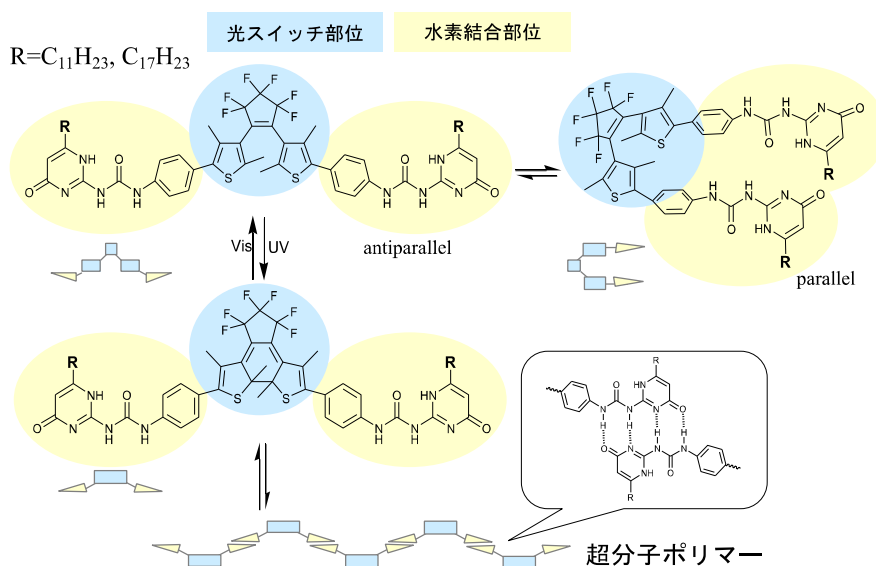
そこで我々は、熱安定性や繰り返し耐久性に優れているジチエニルエテンを光スイッチとして用い、水素結合部位を分子に付与することで水素結合性超分子エラストマーを作成し、その光動的挙動について検討することとした。水素結合部位としては、4点及び3点を検討した。

### 3. 研究の方法

#### 4点水素結合によって結合した超分子ポリマーのエラストマーの検討

この化合物は、図1に示したように、光閉環・開環反応を行うことで、溶液中では単分子状態と超分子状態をスイッチすることが可能である。そこで、この化合物を4点水素結合部位を両端にもったポリマーと混合することで、光反応を行う超分子ポリマーを作成し、そのエラストマーを作製した(図2)。また、ポリ(エチレンブチレン)だけでなく、種々のポリカーボネート(ジオール)やポリエチレングリコール鎖を持ったポリマーともブレンドし(図3)、スピニングでエラストマーフィルムを作製を試みた。

#### 溶液中での光スイッチング機構



1) M. Takeshita, M. Hayashi, S. Kadota, K. H. Mohammed, T. Yamato, *Chem. Commun.*, 2005, 761-763.

図1 4点水素結合部位を持ったフォトクロミックジチエニルエテン

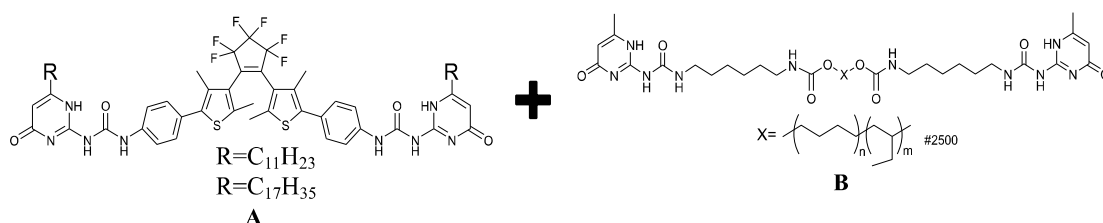


図2 4点水素結合部位をもったフォトクロミックジチエニルエテンとポリマー

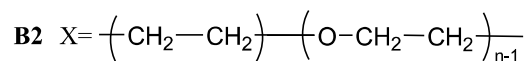
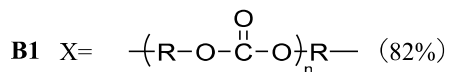
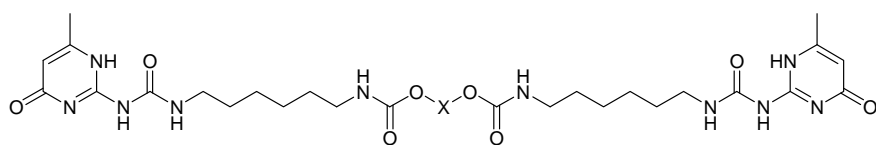


図3 4点水素結合部位をもったポリマー

### 3点水素結合によって結合した超分子ポリマーの溶液中の検討

18-クラウン-6 エーテルは、アンモニウムイオンと錯形成することが知られている。そこで我々は、図6で示したような3点水素結合で超分子を形成する超分子ポリマーの溶液中の挙動について検討した。

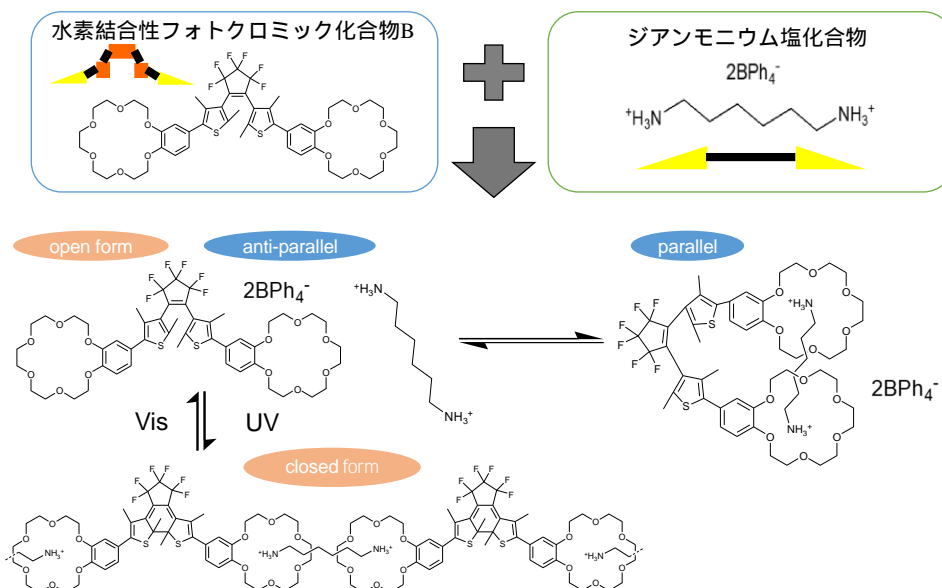


図4 3点水素結合によって超分子ポリマーを形成するジエニルエテン化合物

## 4. 研究成果

図4にジエニルエテンとポリカーボネート鎖を持ったポリマー(B1)で作製した水素結合性超分子エラストマーの形状と、示差走査熱量計を用いて測定したガラス転位点、融点の図を示す。

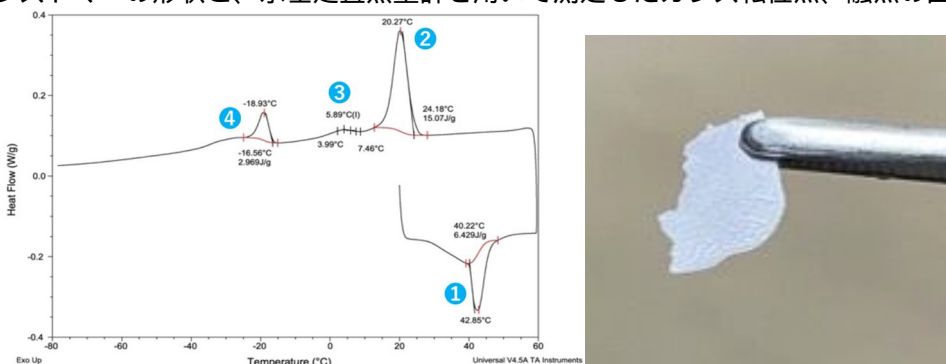


図5 ポリカーボネート鎖を持ったポリマー(B1)と作製したフィルムのDSC測定と形状

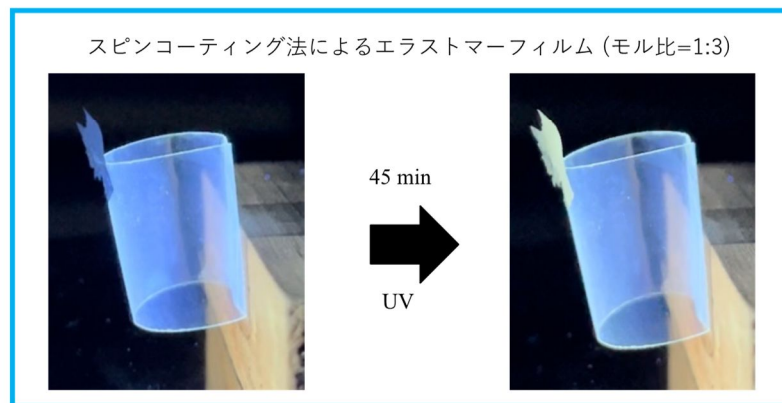
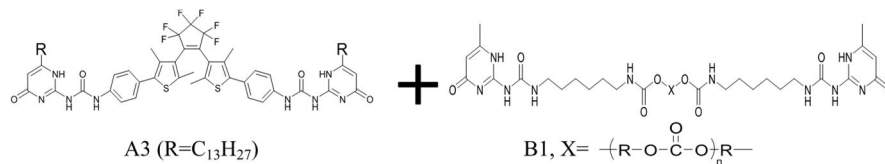


図6 作製したエラストマーフィルムの光動的挙動

図5に示すように、作製したエラストマーは部分結晶構造をもち、粘度の温度依存性も大きいことが明らかになった。

図6に作製したエラストマーフィルムの光動的挙動を示した。4点水素結合部位をもったジチエニルエテンの開環体の溶液と4点水素結合部位をもったポリカーボネートの溶液を混合し、70℃で1時間攪拌した後に、スピニングすることでフィルムを作製した。フィルムは粘着テープに固定し、図の左方向から通常光の紫外光を照射した。フィルムは着色し、閉環体の生成が確認された。また、わずかではあるが光駆動も観測された。今後、ジチエニルエテンとポリマーとの混合比や成膜条件を検討することによって、より大きく光駆動するフィルムの開発を行う。

一方、両端にクラウンエーテルをもったジチエニルエテン化合物を合成し、その溶液中でのフォトクロミズムを検討したところ、フォトクロミズムを示すことが吸収スペクトル変化より明らかとなった(図7(a))。アンモニウムイオンと混合すると、フォトクロミズムが観測されなかった(図7(b))。これは、アンモニウムイオンとジチエニルエテンが、1:1の「分子ピンセット」状の錯体を形成し、光環化しないパラレルコンフォーメーションに固定されたためであると考えられる(図8)。即ち、アンモニウムイオンでフォトクロミック反応を「ロック」することが可能となった。今後、この状態にクラウンエーテルを加えることでアンモニウムイオンとの錯体を解離させ、「ロックの解除」を行う予定である。また、超分子を形成しなかったが、アンモニウムイオンのスペーサーの長さを検討したり、溶媒を検討することによって、超分子の解離・形成が可能になると考えている。

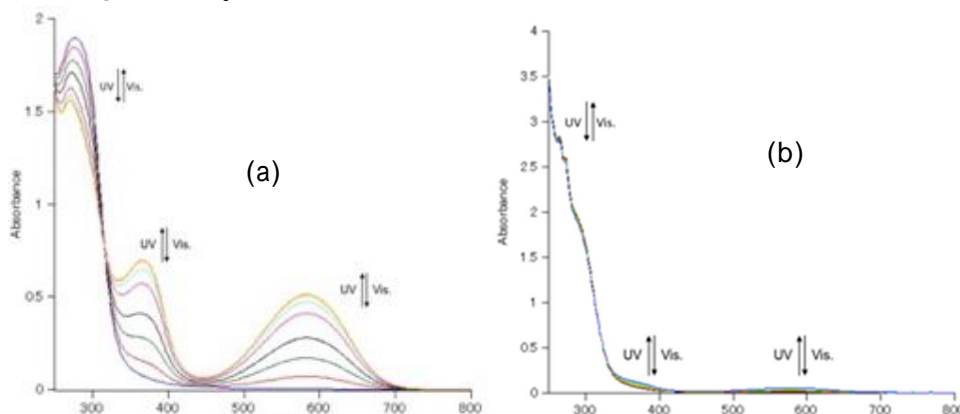


図7 クラウンエーテルをもったジチエニルエテンの溶液中での吸収スペクトル変化  
(a) ジチエニルエテン単独、(b)アンモニウム塩を加えた場合

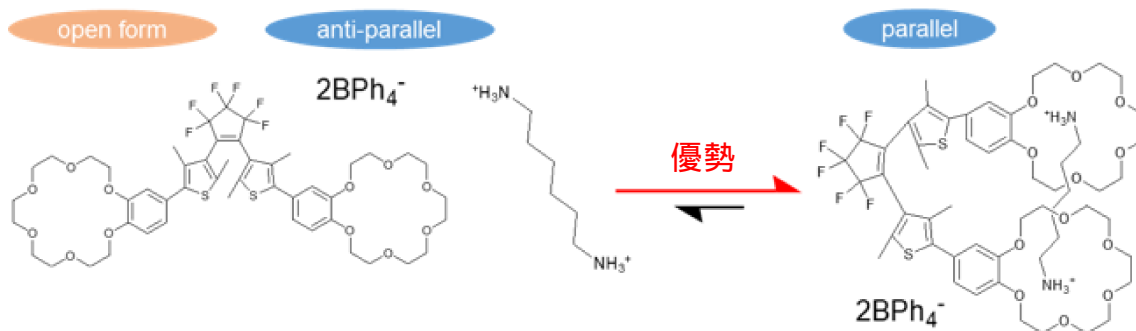


図8 フォトクロミック反応の「ロック」

#### 今後の展開

今のところ、光駆動をする超分子エラストマーの定性的な取り扱いまでとなっているが、今後より大きな光駆動を行うポリマーの開発や条件を検討し、定量的な取り扱いができるように研究を進展させていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Louati, J.-F. Tahon, D. Fournier, G. Stoclet, S. Aloise, M. Takao, M. Takeshita, J.-M. Lefebvre, S. Barrau	4. 巻 228
2. 論文標題 In-situ SAXS/WAXS investigations of ureidopyrimidinone functionalized semi-crystalline poly(ethylene-co-butylene) supramolecular polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123875
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2021.123875	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Louati, S. Barrau, J.-F. Tahon, A. Brosseau, M. Takao, M. Takeshita, R. Metivier, G. Buntinx, S. Aloise	4. 巻 1261
2. 論文標題 Is it possible to maintain photomechanical properties of crystalline diarylethenes after thermal amorphization?	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 132857
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.molstruc.2022.132857	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 L. Le Bras, R. Berthin, I. Hamdi, M. Louati, S. Aloise, M. Takeshita, C. Adamo, A. Perrier	4. 巻 22
2. 論文標題 Understanding the properties of dithienylethenes functionalized for supramolecular self-assembly: a molecular modeling study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 6942-6952
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CP06590C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------