

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月20日現在

機関番号：10101
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750117
 研究課題名（和文）凝集誘起型発光を用いた機械的応力の可視化

研究課題名（英文）Visualization of mechanical stress by utilizing aggregation-induced emission

研究代表者

小門 憲太 (KOKADO KENTA)
 北海道大学・大学院理学研究院・助教
 研究者番号：40600226

研究成果の概要（和文）：

本申請研究では、材料に対する外部刺激を可視化する手法として、凝集誘起型発光(AIE)色素を用いることを着想し、ゴム材料に AIE 色素を導入した。得られたゴム材料は、膨潤する溶媒に浸漬すると AIE 由来の発光が消失するのに対し、貧溶媒に浸漬すると発光は保持された。また、このゴム材料は温度に対しても発光強度が劇的に変化し、乾燥状態で低温にすると発光強度が増大する様子が見受けられた。このように、多様な外部刺激に対して鋭敏に応答するゴム材料の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this research, the author conceived the visualization of multi-stimuli on a material by utilizing aggregation-induced emission (AIE) property. An AIE dye moiety was introduced in the cross-linking point of elastomer derived from poly(dimethylsiloxane) (PDMS). The obtained elastomer exhibited photoluminescence due to the AIE function in dried state, while it was readily quenched when the elastomer was immersed in good solvent such as tetrahydrofuran (THF). Further, the emission became stronger with cooling the sample. These results suggested that the author successfully prepared a novel elastomer with multi-stimuli responsiveness.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：凝集誘起型発光、PDMS、刺激応答性材料

1. 研究開始当初の背景

機械的応力や温度、揮発性有機化合物(VOC)蒸気などの外部刺激は、材料の疲労や破断に直接関与する重要な外部刺激であり、社会資本構造物や産業構造物の事故防止や長寿命化のために、材料の状態を分子レベルで直接観測できる技術へのニーズが高まっている。一般に、分子レベルの微視的な環境を高感度に検出する方法として有機発光色素を用いた蛍光法が挙げられる。 π 共役系分子に代表される有機発光色素は、高効率発光、

多彩な色、多様な分子構造を有しており、化学種や熱、光、溶媒極性などの外部刺激に対応するセンサー類への応用が精力的に検討されてきた(*Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.)。

申請者は、外部刺激が材料に及ぼす影響を可視化する手法として、凝集誘起型発光(AIE)色素を用いることを着想した。AIE とは凝集状態や固体状態で発光強度が著しく増大する現象のことであり、一般に芳香環が①高密度に集積し、②分子内回転できる化合物で観測される現象である。申請者は本申請研究が開始されるまでにホウ素クラスター化合物

であるオルトカルボランを用いたAIE色素を開発し、新たなAIE特性制御の方法論についても探索を行ってきた。AIE色素が発光を示すためには、分子の運動性減少が非常に重要であり、凝集形成は分子運動凍結のためのひとつの手法に過ぎない。このことを利用して、ポリ- γ -グルタミン酸からなるヒドロゲルの架橋剤にAIE色素を用いることで、架橋度や膨潤状態、イオン強度など周囲の環境によって発光強度を調節可能なヒドロゲルの合成に成功した(*Macromolecules* **2010**, *43*, 6463)。これは、ゲル架橋点において架橋剤であるAIE色素分子が孤立していても、ゲルを構成するポリマー鎖の運動性のみによって発光強度が調節可能であるということに他ならない。

以上のような背景から、AIE色素を用い、材料を構成するポリマー鎖から受けるパッキングなどの自由体積の変化によって分子運動を凍結することで、外部刺激を受けた材料の状態変化を直接観測する系を構築可能なのではないかと考えた。

2. 研究の目的

AIE色素をポリマー材料中に混合したときに、ポリママトリックス内でどのように運動性が規制されるかを、応答性発光を評価することで明らかにし、刺激応答材料としての基礎的な知見を得る。有機合成的なアプローチによってさまざまな化学修飾を施したAIE色素を用いることによって、外部環境に応答するために最適化された分子設計指針を獲得することを目的とする。

3. 研究の方法

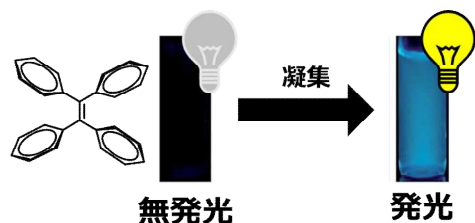


図 1

テトラフェニルエテン(TPE)は代表的なAIE色素であり、高い対称性を有する分子である(図1)。そのAIE特性の発現は、付属する4枚のベンゼン環の回転運動抑制によることが報告されている(*Chem. Commun.* **2009**, 4332)。代表的なAIE分子骨格であるTPE骨格をポリマー鎖中に共有結合的に架橋剤として導入する。TPEは構造が単純で合成が簡便な分子でありながら、典型的なAIEの挙動を示すことからよく用いられる。

まず、ポリマー鎖としてポリジメチルシロ

キサン(PDMS)を選択した。PDMSのSi-H基はビニル基とのヒドロシリル化反応により架橋することでエラストマーの作製ができる。また、PDMSはガラス転移温度(T_g)が -120°C と室温に比べて十分低いため、外部刺激により分子の運動性が制御可能であると期待できる。

また、PDMSに代わるポリマー鎖としてアクリル系ポリマーを選択した。モノマーとのラジカル重合により三次元ネットワーク内にAIE架橋剤の導入ができ、側鎖の異なるモノマーを用いることにより容易に物性を制御できることが期待できる。

本研究では、AIE分子を架橋剤に導入したエラストマーの作製を行い、有機溶媒や熱などのさまざまな刺激に対する応答性発光に関して検討を行なった。

4. 研究成果

初年度は、TPEへのさまざまな化学修飾を行い、リビングラジカル重合の開始剤、あるいはポリマーの架橋剤となることのできる官能基を有するAIE色素の合成に成功した。具体的には、4,4'-ジメトキシベンゾフェノンを、四塩化チタンを用いたマクマリーカップリングに付すことにより、テトラメトキシフェニルエテンを合成し、引き続き三臭化ホウ素による脱メトキシ化を経てテトラヒドロキシフェニルエテンを得た。これにWilliamsonエーテル合成やエステル化を施すことにより、架橋剤や開始剤となる骨格を得ることができた。さらにトリ置換体やジ置換体もPetersonオレフィン化反応などを用いることによって達成した。

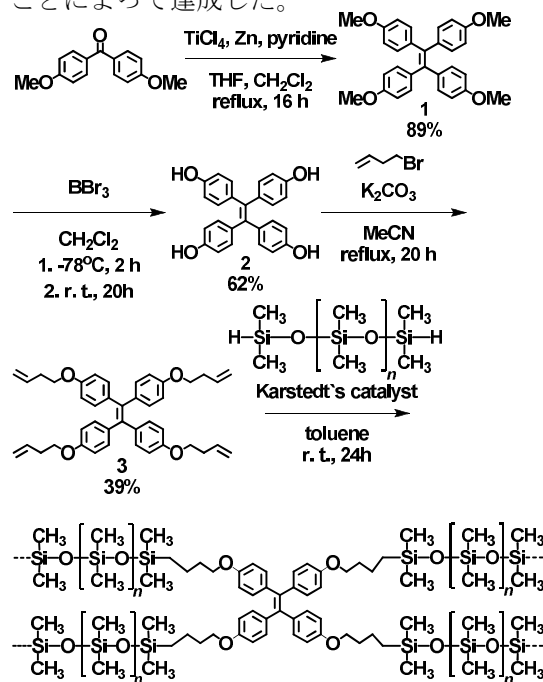


図 2

2年目では、TPEに初年度で得た知見を生かしてビニル官能基を導入し、PDMSの架橋剤として用いることで、AIE色素を導入したエラストマーの作製に成功した。具体的には、4-テトラヒドロキシフェニルエテンにWilliamsonエーテル合成を施すことにより、1-ブテニル基を修飾し、Karstedt触媒を用いたポリシロキサンとのヒドロケイ素化反応を経てエラストマーを得た(図2)。

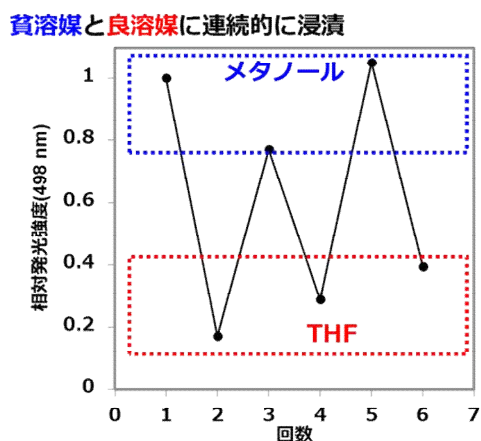
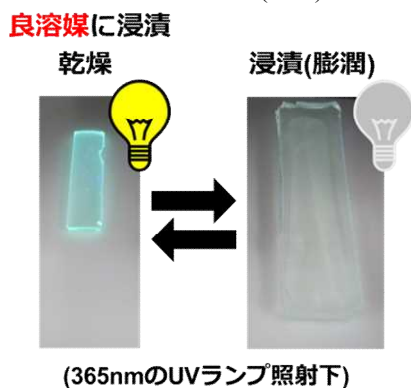


図3

得られたエラストマーは、用いるPDMSの分子量によって弾性率が変化し、PDMSの数平均分子量を400から17200まで変化させたところ、得られるエラストマーの弾性率は0.2から0.8 MPaの範囲内で調整することが可能であった。

また、このエラストマーはテトラヒドロフラン(THF)やヘキサン、クロロホルムなどの有機溶媒中で膨潤挙動を示し、膨潤度は約10であった。エラストマーが膨潤する溶媒に浸漬すると、エラストマーの膨潤とともにAIE由来の発光が消失し、測定用の1×3cmのサンプルでは1時間以内に完全に無発光状態となった。これに対し、メタノールなどの貧溶媒に浸漬すると、エラストマーは膨潤することなく、発光も保持されたままであった(図3)。また、メタノールに浸漬したエラストマーをTHFに浸漬したところ、無発光状態へと変化し、再度メタノールに浸漬すると発光が

回復した。これは溶媒によってエラストマー内部の分子鎖の広がりが増えることで、架橋剤であるAIE分子周りの運動性が変化したことによると考えられ、この特性が可逆的に発現可能であることも確かめられた。

このエラストマーは温度に対しても発光強度が劇的に変化し、乾燥状態で低温にするにつれて発光強度が増大する様子が見受けられた。これも上記のようにエラストマー内部のAIE分子周りの運動性の変化の結果であると考えられる。AIE特性を示さない架橋剤で架橋したエラストマーでは室温で発光特性が見られなかったが、低温にしても発光は観察されなかった。なお、弾性率測定の結果、AIE架橋剤で架橋したエラストマーと非AIE架橋剤で架橋したエラストマーでは、架橋度が同じサンプルではほぼ同じ弾性率を示し、破断ひずみもほぼ同程度であったことから、架橋度によって自在に強度を設計することも明らかになった。

アクリル系架橋剤の設計としては、同じテトラヒドロキシフェニルエテンから、1.直接エステル合成してアクリル基を付与したもの、2. Williamsonエーテル合成でヒドロキシアルキル基を導入した上でアクリル基を付与したもの、の2種類の4官能性架橋剤を合成することに成功した。これにアクリル酸エチルやアクリル酸ブチルなどの比較的低いガラス転移温度を有するポリマーを生成するモノマー類を用いて、エラストマー作製を行なった。

以上、本研究では、エラストマーの架橋剤にAIE色素部位を有する分子を用いることで外部刺激に鋭敏に反応する刺激応答材料の作製に成功した。この研究で得られた考え方は、ポリマー材料や重合反応の種類にかかわらずに適用することができ、今回用いたもの以外のさまざまな外部刺激に応用することができる普遍的な設計指針であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

①“Visualization of the complexation between chloride and anion receptors using volume change of ionomer gels in organic solvents”
Iseda, K.; Haketa, Y.; Kokado, K.; Maeda, H.; Furuta, H.; Sada, K.
Soft Matter **2012**, *8*, 7490. (査読有)

〔学会発表〕(計4件)

①谷口諒輔、山田泰平、小門憲太、佐田和己
AIE分子を架橋剤に用いた刺激応答性エラストマーの作製 第62回高分子学会年次大会

2013年05月29日～2013年05月31日 京都
国際会館

②谷口諒輔、山田泰平、小門憲太、佐田和己
AIE分子を架橋剤に用いたエラストマーの外部刺激による発光制御 化学系学協会北海道支部 2013年冬季研究発表会 2013年01月29日～2013年01月30日 北海道大学学術交流会館 (優秀ポスター賞)

③坂本伸仁、小門憲太、佐田和己 正四面体型5価アニオンの合成とイオン解離能の評価 2012年09月19日～2012年09月21日 第23回基礎有機化学討論会 京都テルサ

④坂本伸仁、小門憲太、佐田和己 クリックケミストリーを用いた正四面体5価ボレート塩の合成 2012年08月04日 日本化学会北海道支部 2012年夏期研究発表会 旭川工業高等専門学校

[その他]

ホームページ等

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/matchemS/>

化学系学協会北海道支部 2013年冬季研究発表会優秀ポスター賞

6. 研究組織

(1)研究代表者

小門 憲太 (KOKADO KENTA)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：40600226

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし