

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05482

研究課題名(和文)機能性可視化剤としての柔軟な発光分子の開発とマテリアルイメージング技術の確立

研究課題名(英文)Development of materials imaging technique based on flexible fluorophores

研究代表者

齊藤 尚平(SAITO, Shohei)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30580071

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：柔軟部位と剛直部位のハイブリッドという分子設計コンセプトのもと、従来にない性質を備えた一連の「羽ばたく光機能分子」FLAPを開発し、1) 分子の羽ばたき運動で高感度に局所粘度を感知する蛍光粘度プローブとしての機能、2) 分子にかかる力を敏感に感知するレシオメトリック蛍光応力プローブとしての機能、3) 紫外光照射による反応で融解して剥がれるカラムナー液晶接着材料としての機能という3つの機能を開拓した。

研究成果の概要(英文)：A series of flapping photofunctional molecules have been developed based on the molecular design of rigid-flexible hybridization. Through these studies, a variety of functional materials have been developed, such as polarity-independent ratiometric viscosity probe, ratiometric fluorescent force probe, and light-melt adhesive that can be melt by UV irradiation.

研究分野：光化学、物理有機化学、液晶化学、高分子化学

キーワード：コンフォメーション 液晶 蛍光分子 接着 剥離 励起状態 力学応答 FLAP

# 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

## 1. 研究開始当初の背景

合成  $\pi$  共役分子は、古くから染料や顔料、芳香族系高分子、光記録材料などの構成要素として使われ、近年は有機エレクトロニクス材料、バイオイメージング用の蛍光プローブなど、多岐にわたる分野で応用されている。特に、有機半導体、太陽光発電、有機EL、リチウムイオン電池電極材料などの有機エレクトロニクス材料においては、緻密な分子設計に基づいて熾烈なデバイス効率や耐久性の競争が繰り広げられている。また、 $\pi$  共役系は、狙った構造を構築するための便利なビルディングブロックとして頻繁に用いられる。芳香環やアセチレンといった  $\pi$  共役ユニットは数多くのカップリング合成法が知られており、形の定まった骨格単位を簡単に合成できることから、自己組織化や超分子の化学を展開する上で格好の骨格を提供する。このように様々な使われ方をしている  $\pi$  共役分子であるが、主に芳香環や多重結合から構成されるため、必然的に剛直な構造をもつものが圧倒的に多く、実際、 $\pi$  共役分子をもちいる応用のほとんどは、突き詰めると  $\pi$  電子骨格の剛直性に依拠した技術であることがわかる(図1, 参考:「化学と教育」2017年10月号)。

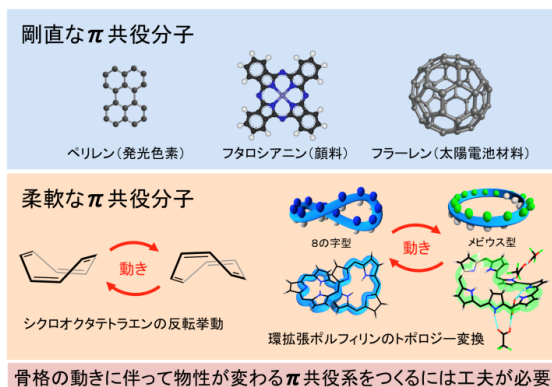


図1. 剛直な  $\pi$  共役分子と柔軟な  $\pi$  共役分子

一方、柔軟にコンフォメーションを変化させる  $\pi$  電子骨格は、これまで基礎科学的な観点から研究が行われ、例としてお椀型分子の反転挙動や螺旋型分子のフリップ挙動について、反転エネルギーや反転速度などを算出した報告が多くなされてきた。しかし、それらのコンフォメーション変化を活用して新たな材料技術を生み出した例はほとんどなかった。これを実現するには、凝集系において柔軟な分子の集積(用途によっては効率的な分散)を制御するとともに、分子の動きを活用できる材料場の設計が不可欠である。

我々は2013年に「柔軟部位と剛直部位のハイブリッド」という独自の分子設計に基づいて羽ばたく発光団を報告し、柔軟部位に由来するコンフォメーション変化と、剛直部位に由来する分子集積を両立させることに成功した(図2, 図3)。この羽ばたく分子骨格は、従来のTICT系分子群とは異なり、電荷移動を

伴うことなく、V字型や平面型といったコンフォメーションに依存して電子構造を大きく変えることができる。また、非平面型分子であるにもかかわらず、V字型骨格がカラムナ集積構造を構築する点においても、従来の  $\pi$  電子骨格にはない特徴をもつ。そこで我々は、これら一連の羽ばたく  $\pi$  共役分子骨格をFLAP (FLxible and Aromatic Photofunctional systems) と名付け、 $\pi$  電子骨格の動き(コンフォメーション変化)を活用して新しい材料技術をうみ出すことに挑戦した。

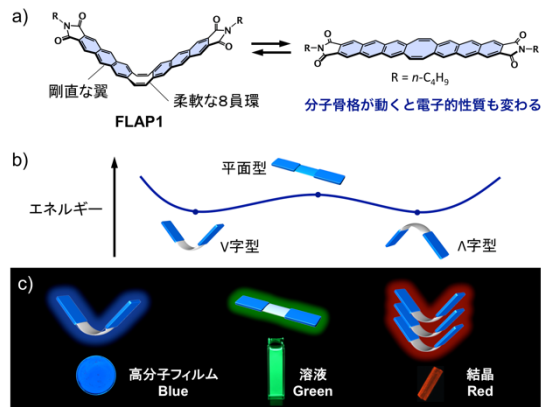


図2 a) 柔軟性と剛直性を兼ね備えた  $\pi$  共役分子 FLAP1, b) 鳥の羽ばたきに似た FLAP 分子の反転挙動, c) FLAP1 が示した環境に依存する RGB 発光現象

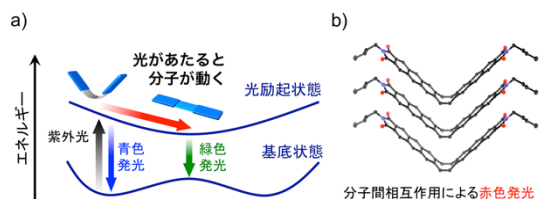


図3 a) FLAP1 に紫外光をあてたときの分子の動き。光があたると平面型からV字型へと形を変える。b) FLAP1 が積み重なった2つ折りの  $\pi$  スタック構造

## 2. 研究の目的

時々刻々と内部環境を変化させる様々な材料系中に、柔軟な分子骨格をもつ独自の有機発光体FLAPをドーブし、発光分子の動きとそれに伴う発光色変化を追跡することで、材料内部の環境変化をリアルタイムに可視化するマテリアルイメージング技術を確立する。具体的には、樹脂の重合に伴う硬化課程の可視化や高分子材料にかかる応力の可視化を実現する新規発光材料を開発する。また、FLAP独自のV字型分子集積を活用し、分子のコンフォメーション変化と材料の機能を連動させることにより新しい材料技術を創出する。これにより、社会と密接に関わる現象の科学を進展させるとともに、上記手法を、社会的価値を生む普遍性の高い技術として体系化する。

### 3. 研究の方法

主に、FLAP のもつ以下の3つの機能を開拓すべく研究を進めた。

- 1) 分子の羽ばたき運動で高感度に局所粘度を感知する蛍光粘度プローブとしての機能
- 2) 分子にかかる力を敏感に感知するレシオメトリック蛍光応力プローブとしての機能
- 3) 紫外光照射による反応で融解する新しいカラムナー液晶としての機能

また、それぞれの機能がもたらす出口として、以下の3つの技術を見据えた。

- 1) 接着材料の硬化が不十分な箇所(分子レベルの動きが許容されている箇所)の分布を蛍光によって可視化する技術
- 2) 高分子材料の応力集中について化学構造を踏まえて実験的に検証し、より強靱な有機材料の化学設計へと活かす技術、
- 3) 紫外光で剥がせる液晶接着材料として、耐熱接着機能と迅速な光剥離機能を両立させる技術

上記3つの技術をゴールとして、量子化学計算(孤立分子および無限周期構造)、精密有機合成(高分子重合を含む)、各種スペクトル・構造解析(フェムト秒時間分解法を含む)、材料の各種性能評価を進め、分子設計へのフィードバックを繰り返すことで、研究コンセプトの立証(基礎科学の深化)と材料性能の向上(応用技術への展開)の両方を推し進めた。

### 4. 研究成果

上記の3つの研究テーマを順に記述する。

#### 1) 分子の羽ばたきを利用した粘度プローブ

環境に依存して発光色に変化する分子は、高度な蛍光イメージングに応用することができる。蛍光イメージングとは、肉眼では見えないものを見えるようにする可視化技術の一種である。FLAP 分子の場合は、分子の周囲の粘度が変わると、分子がその環境変化を感じ取って発光色を変え、粘度の情報を我々に教えてくれる。もともと粘度は人間の目に見えないため、これは有用な可視化技術である。また、FLAP 分子のような粘度プローブを用いることの最大のメリットは、場所によって粘度の値にばらつきがあるような不均一な観測対象であっても、粘度の分布を地図のように描くことができるという点である。このような粘度の分布は市販の粘度計では観測できない。たとえば、FLAP2 をほんの少しだけ接着剤や工業用樹脂に混ぜると、固まっていく様子をリアルタイムに目視で追跡できるようになる(図4)。ここで FLAP2 の設計では、翼部分にかさ高い置換基を導入することで分子間相互作用を抑制し、分子が集まりづらく、接着剤や樹脂に分散しやすい構造にしている。実際、FLAP2 を混ぜこむことにより、接着剤の硬化が充分でない箇所を触ることなく診断

したり、内部まで完全に硬化するまでにかかる時間を特定したりすることができた。この粘度可視化技術は、産業用に幅広い用途のあるエポキシ樹脂においても適用できることを示しており、工場において樹脂の硬化にムラがないかをその場で点検するなど、作業の円滑化につながると期待される。また、FLAP 分子は従来の粘度プローブ分子とは異なり、よりダイナミックな分子の動きを活用しているため、低い粘度領域でも敏感に応答することができる。具体的には、水のようなさらさらの液体からトマトジュース程度までの粘度範囲(2-100 cP)において、特に大きな蛍光スペクトルの変化が見られた。今後は、水に溶ける FLAP 分子を細胞に導入し、細胞中の粘度分布の地図を描きたいと考えている。

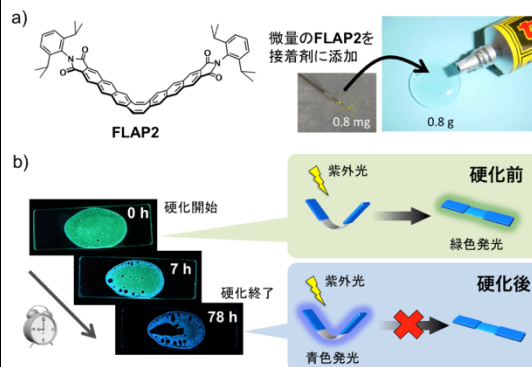


図4 a) 周囲の粘度環境を感じとって発光色を変え分子 FLAP2, b) 接着剤が固まっていく様子を蛍光色の変化で追跡

#### 2) 力に可逆応答する蛍光応力プローブ

開発した発光分子 FLAP は、1つ1つの分子が外部からかかる微弱な張力を感じとって可逆に分子形状と発光波長を変え、理論的には分子分解能の応力イメージングを可能とする。しかも、表面解析しかできない AFM や広範囲イメージングを苦手とする光ピンセットとは異なり、対象物の内部で応力分布を可視化できる。精密有機合成によって FLAP の応答する応力域、励起・発光波長、対象物内部における局在箇所を自在に設計することで、環境を選ばずにナノレベルの応力分布をリアルタイムに広範囲で可視化する革新的な光解析技術の創出を目指す(図5)。

これまでに、東北大学の藪浩准教授との共同研究により、動く発光団 FLAP1 を高分子(ポリノルボルネン)の架橋点に導入することで、高分子フィルムの変形を「迅速かつ可逆」に可視化することに成功し、国内特許出願を終え国外向けの PCT 出願へと移行した。この発光性フィルムは、高分子鎖に張力がかかっている間は、分子が V 字型から平面型へと引っ張られて発光色が青から緑へと変化するが、力を解放すると、分子はもとの安定な V 字型へと戻るため発光色も緑から青へと可逆的に戻るといった特有の発光特性をしめした。フィルムは破断することなく元の6倍の長さまで延伸することができ、延伸部において明瞭な



蛍光色の変化が観測された。延伸時の吸収・蛍光スペクトル解析の結果、確かにフィルムの延伸に伴って一部の発光団の分子配座が平面構造へと変化していることがわかった。さらに繰り返し特性の測定から、10 回程度の伸縮サイクルでは応力に応答した歪みと発光色の可逆性が維持されることが確認された。この歪み検知技術は、着色でなく発光で検出するため感度が高い。また、狙った応力・歪み領域で発光応答が起こるように分子設計することで、微弱応力の検出や高分子破断の予測診断などに自在に用いることが期待できる。

### FLAP as fluorescent mechanophore

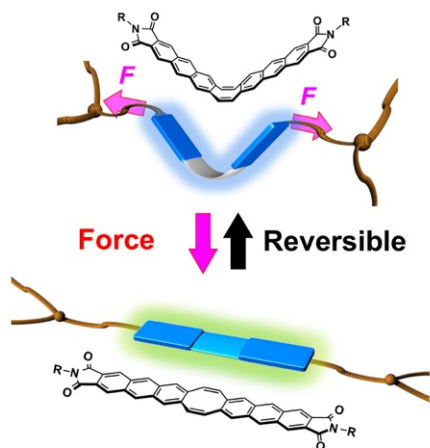


図5 力に応答してコンフォメーションを変え、二重発光性を変化させる FLAP メカノフォアとしての機能

また、研究の途上、メカノフォア（力に応答して機能する分子骨格）が結晶相転移に伴って活性化される現象を発見することができた。従来のメカノフォアの活性化手法は、上記のように高分子化した後に材料に延伸や加圧を施したり、AFM や光ピンセットで高分子鎖を引っ張ったり、高分子溶液をソニケーションにかけたりする手法が一般的であった。しかしながら、これらのいわゆるポリマーメカノケミストリーでは、メカノフォアの活性化度合いや活性化率を定量解析することは困難であった。我々は、嵩高い置換基 (TIPS エチニル基) を導入した FLAP メカノフォアの一部が、結晶格子中の空隙の崩壊に伴って、リラックスした V 字型から、本来ならエネルギー的に不利な平面型コンフォメーションへと構造を変化させ、それに付随して蛍光色を緑からオレンジへと変える現象を発見した。このことは、結晶相転移に伴うパッキングフォースによって FLAP メカノフォアの一部が活性化できたことを意味している。さらに、活性化状態の結晶相を単結晶 X 線構造解析することで、活性化したメカノフォアの比率は正確に 3 分の 1 であることや、活性化の度合い (FLAP の平面性の高さ) が完全ではないことなどを定量的に議論することができた (図 6)。

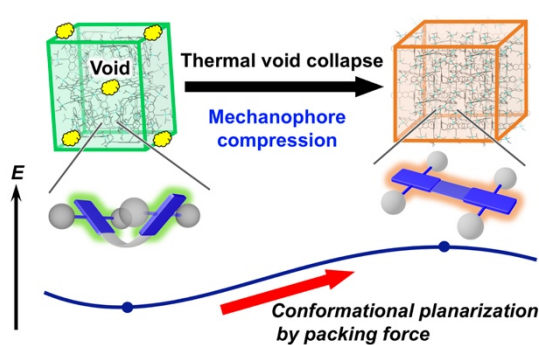


図6 結晶相転移に伴って空隙が崩壊し、パッキングフォースで FLAP メカノフォアが活性化された

さらに、より長波長で発光する FLAP の開発を期待し、従来よりも長いアセン部位を導入したテトラセン FLAP およびペンタセン FLAP を合成したところ、従来のアントラセン FLAP は励起状態で平面化するのに対し、これらの分子では非常に効率の良い一重項分 (Singlet Fission) が観測された。京都大学松本教授、渡邊准教授との共同研究により、フェムト秒過渡吸収スペクトルや蛍光寿命から、これらの分子の励起ダイナミクスの詳細を調査し、FLAP の分子設計と励起ダイナミクスの相関や、励起状態芳香族性に関する基礎科学的な知見を深めることができた (図 7)。

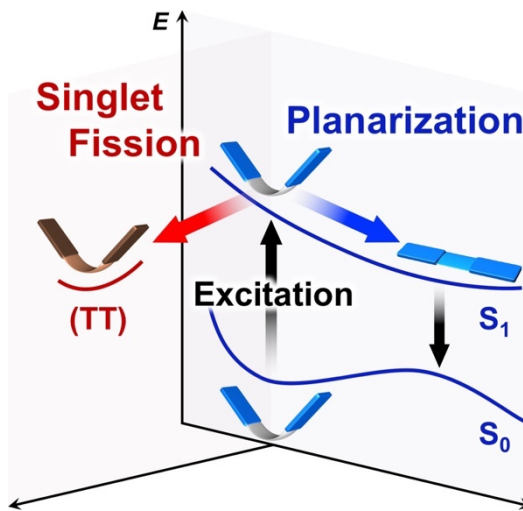


図7 FLAP の  $\pi$  共役長に応じて異なる励起ダイナミクス：一重項分裂と構造平面化

### 3) 紫外光照射で剥がせる耐熱液晶接着材料

FLAP の V 字型集積挙動と柔軟な動きをさらに高度に活用することで、新しい接着材料を開発することができた。紫外光をあてると溶解 (メルト) して剥がせるようになる接着材料であり、我々はこれを「ライトメルト接着材料」と呼んでいる。光をあてると固まる物質は古くから光硬化樹脂として接着、コーティング、封止などの用途で幅広く応用されてきたが、これとは対照的に、光で溶けて柔らかくなる物質は近年になってから急速に注目され、光照射で剥がせる接着材料として用途が期待されている。一般に、何かの作用で剥がせる接着材料というと、熱をかけると剥が

すことのできる接着材料（ホットメルト接着材料）が知られており、既に自動車や家庭用製品を製造する現場に普及している。しかし、加熱で剥がれる接着材料は高温環境では使用できない。これに対して、光で剥がせる接着材料 **FLAP3** は高温でも強い接着力を保つ一方、剥がしたいときはLEDを使って数秒で剥がすことができるため、産業応用が期待されている（図8）。

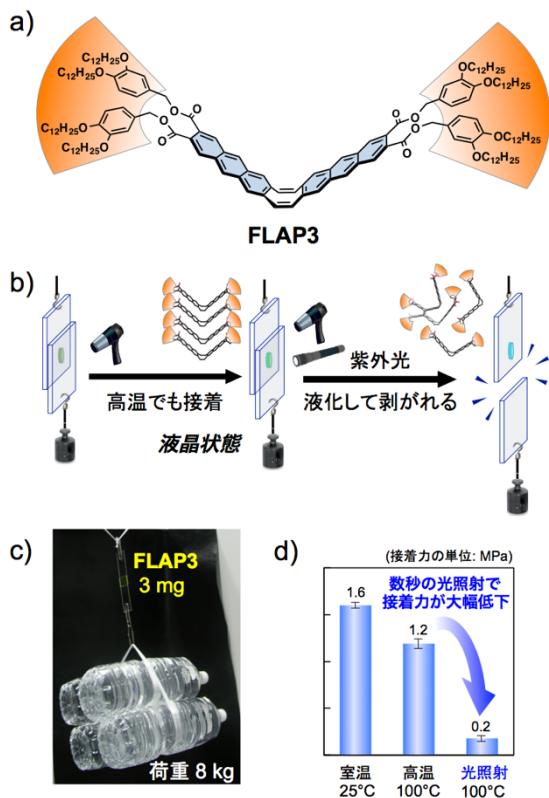


図8 a) 紫外光で剥がせる接着材料 **FLAP3** の分子構造, b) 接着材料 **FLAP3** の耐熱接着機能と光剥離機能, c) 少量の **FLAP3** でも重い荷重に耐えられる, d) 高温でも高い接着力を示す一方で、紫外光を照射すると接着力が大幅に低下する。

**FLAP3** の分子設計では、V字型の  $\pi$  共役骨格の周辺に長い炭素鎖を数多く導入することで、液晶という材料の形態をとれるようにしてある（図8a）。液晶とは、物質の相の一種であり、気体と固体の間の分子集合状態である。一般に液晶というと、ディスプレイに使われている流動性の高い液晶材料が想像されるが、**FLAP3** は液晶であるにもかかわらず流動性が低く、それゆえ高い接着力を実現している。このように **FLAP3** が高温でも流動性が低く粘度の高い接着物質として働くのは、**FLAP3** が高温領域（70-135 °C）で液晶相を示し、強固な  $\pi$  スタッキングによる1次元カラム状の集積構造を形成するためである（図8b）。**FLAP3** をもちいて2枚のガラス基板を接着したところ、3 mg の **FLAP3** を薄く引き伸ばして使えば8 kg 以上の荷重に耐えることができた（図8c）。接着強度は、室温固体状態で1.6 MPa（メガパスカル；1 MPa は1 cm<sup>2</sup> の接着面積で10 kg の荷重に耐える接着力）、

100 °C の液晶状態でも1.2 MPa と、実用上十分に高い値を示した（図8d）。

また、我々は **FLAP3** 骨格の翼にあたる部位が、光励起状態で分子間の結合をつくる反応（アントラセンの光2量体反応）を利用して、液晶 **FLAP3** に光応答性を付与した（図9）。まず、液晶状態を示す高温環境で紫外光を当てると **FLAP3** が光励起状態で形を変えて平面型になる（Fig. 9a）。ここで、光2量化する相手となる分子がすぐ近くにいない場合は単独で緑色の蛍光を発してそのまま基底状態へと戻るが、隣の分子が反応できる位置にいる場合にはこれと結合することで、2量体を形成する。こうして生成する一部の2量体は、秩序だった集積には不向きな形をしているため不純物として働き、V字型 **FLAP3** の集積構造を壊す（Fig. 9b）。これにより、流動性の低い液晶構造が崩れ、液体となった混合物は大幅に接着力が下がる。実際、紫外光を液晶膜に照射すると接着力は0.2 MPa まで大幅に低下し、LED 光源をもちいれば2-3秒の短時間で光剥離が起きた（図8d）。また、光剥離が起こった後の流動性の混合物を解析したところ、約半分の **FLAP3** が光2量化しているものの、多くの **FLAP3** が未反応で残っていることがわかった。これは、光2量化した分子が液晶内部に発生して「不純物」として働くことで自発的に **FLAP3** の液晶構造が崩壊して混合物が液化したことを示している。さらに、160 °C まで加熱することで2量体は元の **FLAP3** へと戻ること確認しており、接着材料をリサイクルして使用できることが示された。本研究結果は、液晶化合物の新たな応用技術になるものと期待されており、2018年2月に国内特許に登録された。現在も産業界からの期待が高く、液晶接着という概念が普及するきっかけを作った。

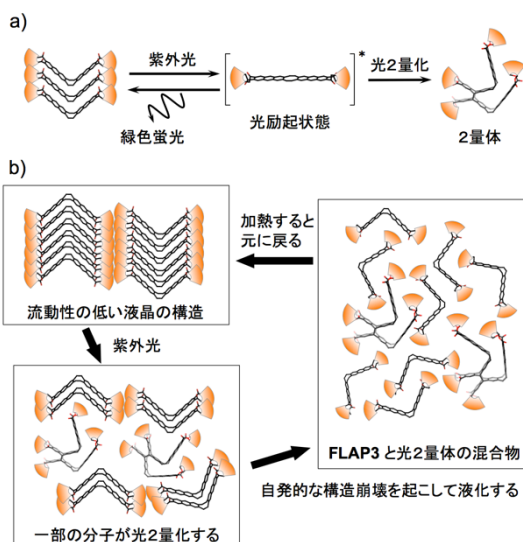


図9 **FLAP3** の液晶が紫外光照射で溶ける機構  
a) 液晶状態で光があたると **FLAP3** は平面型に形を変えてから分子間反応を起こし、2量体を与える。  
b) 光で2量体が生成すると、うまく集積できないため、自発的な液晶構造の崩壊が起こり、液化する。

さらに我々は、光応答カラムナー液晶が機能を発現する瞬間の液晶構造を捉えるため、時間分解電子線回折、時間分解 IR、分子動力学シミュレーションを相補的に組み合わせて解析することにより、室温でカラムナー液晶相を示す 4 本腕の FLAP が、紫外光パルス照射後 10 ps 以内の超高速で平面化し、さらに数百秒かけて回転することで周囲のパッキング構造を変化させるという励起ダイナミクスを突き止めた (図 10)。これは励起状態芳香族性が液晶相で発現する様子を捉えた初めての例であるとともに、カラムナー液晶中においても光応答分子がダイナミックに構造変化できることを示した結果であり、今後カラムナー液晶を材料として実用化する上で重要な知見である。さらに本成果は、時間分解回折法から「分子の動画」を起こす技術をソフトマターに応用した初めての例であり、共同でプレスリリースを行った。

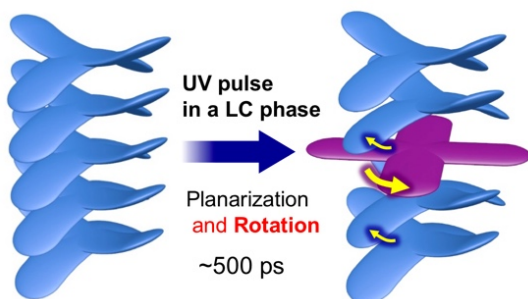


図 10 4 本腕の FLAP がカラムナー液晶相において紫外パルスで励起された後の超高速ダイナミクス。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

1. "Compression of a Flapping Mechanophore Accompanied by Thermal Void Collapse in a Crystalline Phase"  
Takuya Yamakado, Kazuya Otsubo, Atsuhiko Osuka, Shohei Saito\*  
[J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 6245-6248.](#)
2. "Conformational Planarization versus Singlet Fission: Distinct Excited-State Dynamics of Cyclooctatetraene-Fused Acene Dimers"  
Takuya Yamakado<sup>†</sup>, Shota Takahashi<sup>†</sup>, Kazuya Watanabe\*, Yoshiyasu Matsumoto, Atsuhiko Osuka, Shohei Saito\*  
[Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 5438-5443.](#)
3. "Structural monitoring of the onset of excited-state aromaticity in a liquid crystal phase"  
Masaki Hada<sup>\*†</sup>, Shohei Saito<sup>\*†</sup>, Sei'ichi Tanaka, Ryuma Sato, Masahiko Yoshimura, Kazuhiro Mouri, Kyohei Matsuo, Shigehiro Yamaguchi, Mitsuo Hara, Yasuhiko Hayashi, Fynn Röhricht, Rainer Herges, Yasuteru Shigeta\*, Ken Onda\*, R. J. Dwayne Miller  
[J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 15792.](#)
4. "Flapping viscosity probe that shows

polarity-independent ratiometric fluorescence"

Ryota Kotani, Hikaru Sotome, Hajime Okajima, Soichi Yokoyama, Yumi Nakaike, Akihiro Kashiwagi, Chigusa Mori, Yuki Nakada, Shigehiro Yamaguchi, Atsuhiko Osuka, Akira Sakamoto,\* Hiroshi Miyasaka,\* Shohei Saito\*

[J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 5248-5256.](#)

5. "Light-melt adhesive based on dynamic carbon frameworks in a columnar liquid-crystal phase"

Shohei Saito\*, Shunpei Nobusue, Eri Tsuzaka, Chunxue Yuan, Chigusa Mori, Mitsuo Hara, Takahiro Seki, Christopher Camacho, Stephan Irle, Shigehiro Yamaguchi  
[Nature Commun. 2016, 7, 12094.](#)

6. 分子骨格を動かして材料技術を創出する 齊藤尚平、[京都大学物性科学センター誌 2017, 30, 3-9.](#)

以下省略 (ホームページ参照)

[学会発表] (計 45 件 (招待・依頼のみ))

省略 (ホームページ参照)

[図書] (計 15 件)

省略 (ホームページ参照)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

省略 (ホームページ参照)

[その他]

ホームページ等

<https://shohei-saito.webnode.jp>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 尚平 (SAITO, Shohei)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 30580071

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

東北大学 藪 浩 (Hiroshi YABU) 准教授

大阪大学 宮坂博 (Hiroshi MIYASAKA) 教授、

五月女光 (Hikaru SOTOME) 助教

青山学院大学 坂本章 (Akira SAKAMOTO) 教授、

岡島元 (Hajime OKAJIMA) 助教

京都大学 松本吉泰 (Yoshiyasu MATSUMOTO)

教授、渡邊一也 (Kazuya WATANABE) 准教授

京都大学 大坪主弥 (Kazuya OTSUBO) 助教

岡山大学 羽田真毅 (Masaki HADA) 助教

九州大学 恩田健 (Ken ONDA) 教授

筑波大学 重田育照 (Yasuteru SHIGETA) 教授、

佐藤竜馬 (Ryuma SATO) 博士

大阪大学 信末俊平 (Shunpei NOBUSUE) 助教

名古屋大学 関隆広 (Takahiro SEKI) 教授、

原光生 (Mitsuo SEKI) 助教