

令和 4 年 4 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02024

研究課題名(和文) シクロファン型超分子メカノフォアの開拓と高分子材料への応用展開

研究課題名(英文) Development of Cyclophane-based Supramolecular Mechanophores and the Applications for Polymeric Materials

研究代表者

相良 剛光 (Sagara, Yoshimitsu)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：60767292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年、機械的刺激を受けて様々な吸収・蛍光特性変化を示すメカノフォアが盛んに研究されている。本研究では環状分子であるシクロファンをモチーフとした超分子メカノフォアを開発した。環状構造に蛍光団と消光団を一つずつ導入したシクロファン型超分子メカノフォアはポリウレタンに導入すると、製膜して得られるフィルムは、蛍光団と消光団の電荷移動錯体由来の橙色の蛍光色を示す。このフィルムを延伸すると、蛍光団と消光団が離れ、蛍光団からの青色蛍光が観察されるようになる。このレシオメトリックな蛍光色変化は瞬時かつ可逆的に起きることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々がこれまでに報告してきたロタキサンをモチーフとした超分子だけでなく、単純な環状分子であるシクロファンを用いても超分子メカノフォアを構築できることが明らかになった。本成果により超分子メカノフォアの分子設計の自由さが改めて示されたと言え、分野の進展・深化が期待できる。また、これまでに報告されてきたメカノフォアの中で電荷移動錯体を積極活用したメカノフォアはほぼ存在せず、新規性が高いと言える。

研究成果の概要(英文)：Recently, mechanophores that change absorption and fluorescence properties responding to mechanical stimuli have been extensively studied. In this study, we developed a supramolecular mechanophore based on cyclophane. When cyclophane-based supramolecular mechanophores with one fluorophore and one quencher are introduced into polyurethane, the film obtained through solvent casting shows an orange fluorescence color derived from the charge-transfer complex between the fluorophore and quencher. When the film is stretched, the fluorophore and quencher are spatially separated and blue fluorescence from the fluorophore is observed. This ratiometric fluorescence color change is instantly reversible.

研究分野：光機能性超分子

キーワード：超分子メカノフォア シクロファン 蛍光 機械的刺激応答性発光材料 電荷移動錯体

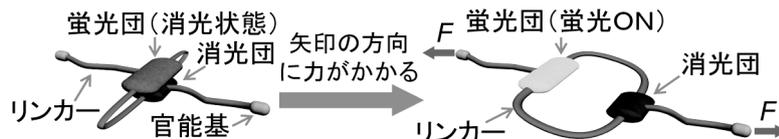
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

近年、機械的刺激に応じて吸収・発光特性変化を示すメカノフォアが盛んに研究されている。このようなメカノフォアを導入すれば、ポリマーが受けたダメージや力を可視化・定量評価できると考えられる。既報のメカノフォアの大半は、吸収・発光特性変化を引き起こすために共有結合を切断する必要があった。一方で、共有結合を切断する必要のないメカノフォアも報告され始めており、弱い力で activation でき、良好な可逆性があるといった利点がある。我々の研究グループにおいてもロタキサンをモチーフとした超分子メカノフォアの開発を行ってきた。このロタキサン型超分子メカノフォアでは、ロタキサンを構成する環状分子に蛍光団が導入され、軸分子に消光団が導入されている。しかし、超分子メカノフォア分野をさらに発展・深化させるためには、ロタキサン以外のモチーフを用いた超分子メカノフォアを開発する必要があった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、シクロファンの環状構造を利用した超分子メカノフォアを創製し、微細な力を可視化するための汎用性の高い分子技術を新たに確立することを目的とした。本研究の開始時に狙っていたシクロファン型超分子メカノフォアの動作原理を上図に示す。この環状構造には電子ドナー性の蛍光団と電子アクセプター性の消光団が一つずつ導入されており、柔軟なリンカー鎖で連結されている。また、蛍光団、および消光団には、引っ張る力が直接伝わるように末端に官能基を持つリンカーがそれぞれ一本ずつ導入される。この分子構造により、力が印加されない状態では、蛍光団と消光団が電荷移動相互作用により会合し、蛍光団からの蛍光が消光団により消光される。しかし、いったん機械的刺激が印加されると、蛍光団から消光団が離れ、メカノフォアは強蛍光状態となる。本研究ではこのような動作機構で機能する超分子メカノフォアを作製し、ポリマーに導入し、機械的刺激に対する応答性を調べることを当初の目的としていた(結果としては、後述のように、蛍光の On/Off スイッチではなく、電荷移動錯体からの蛍光⇄モノマー蛍光をスイッチするメカノフォアが開発された)。



### 3. 研究の方法

まず蛍光団と消光団が一つずつ導入された環状分子の合成法を確立する。その後ポリウレタン主鎖に導入する方法を確立し、実際に導入してフィルムを作製する。その後、フィルムの機械的刺激に対する応答性と、蛍光特性変化を精査し、開発したシクロファンがメカノフォアとして機能するかを明らかとする。

### 4. 研究成果

まず、シクロファン型超分子メカノフォアに導入する蛍光団と消光団を選定した。蛍光団はある程度電子豊富で、かつ高い蛍光量子収率を示すことが知られている 1,6-ビス(フェニルエチニル)ピレンを選択し、そして消光団には強い電子アクセプター特性を持つピロメリット酸ジイミド(PMDI)を用いることにした。実際に合成したシクロファン型超分子メカノフォア **1** の分子構造を図 1 に示す。蛍光団と消光団は柔軟なリンカーによって連結されている。また、蛍光団と消光団にはそれぞれポリウレタンなどのポリマーに導入するための水酸基を末端に持つトリエチレングリコール鎖が導入されている。シクロファン **1** の合成ルートを確立するのに非常に苦労したが、最終的に、アルキンを末端に持つジエチレングリコール鎖が二つ導入された蛍光団と、アジド基を末端に持つアルキル鎖が二つ導入された PMDI との間で Cu(I) 触媒を用いた Husigen 環化付加反応(クリック反応)を行う合成スキームを用いた。また、環状構造を持たない参照化合物として、**1** と同じ蛍光団と消光団を持つ化合物 **2**、さらに蛍光団のみを持つ化合物 **3** も設計・合成した。

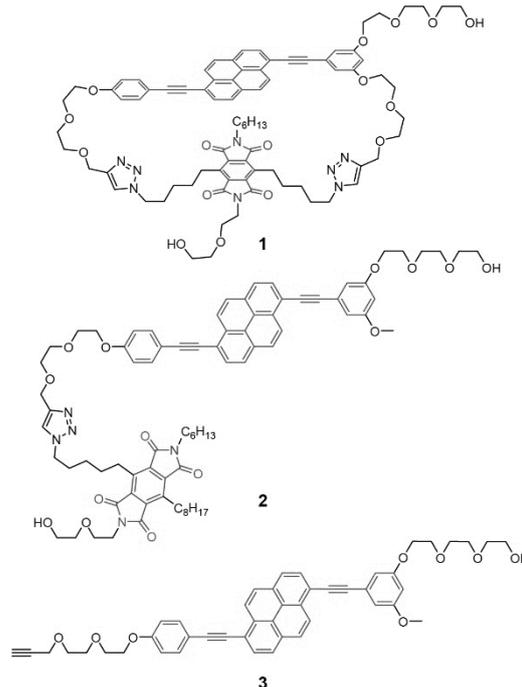


図1. シクロファン**1**、参照化合物**2**、及び**3**の分子構造

それぞれの化合物の溶液中での光物性を明らかにするため、まず化合物 **3** のトルエン溶液 ( $c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) の吸収・蛍光スペクトル測定を行った (図 2、黒線)。吸収スペクトルでは 406 nm と 412 nm にピークを持つ吸収帯を示し、蛍光スペクトルでは振動構造が観察され、438 nm と 466 nm にピークを示した。一方で、**1** のトルエン溶液の吸収スペクトルでは、407nm と 426nm にピークを持つ長波長シフトした吸収バンドが観察された (図 2 左、赤線)。さらに、吸収帯の長波長側には、電荷移動錯体形成に起因すると思われる吸収端が観測された。また、蛍光スペクトルから、蛍光団からの蛍光はほぼ完全に PMDI によって消光されていることがわかった (図 2 右、赤線)。これらの実験事実から、トルエン中で化合物 **1** の多くの蛍光団と PMDI は、基底状態で電荷移動相互作用により電荷移動錯体を形成していることがわかった。一方で化合物 **2** の PMDI は 310 nm から 370 nm の間で吸光度を増加させてはいるが、化合物 **1** で観察されていた吸収バンドの長波長側の CT 吸収はごくわずかであり、非環状化合物 **2** では溶液中で基底状態での相互作用はほとんど起きていないことが分かった。蛍光強度は化合物 **3** の半分以下であったが、これは動的消光効果によるものである。

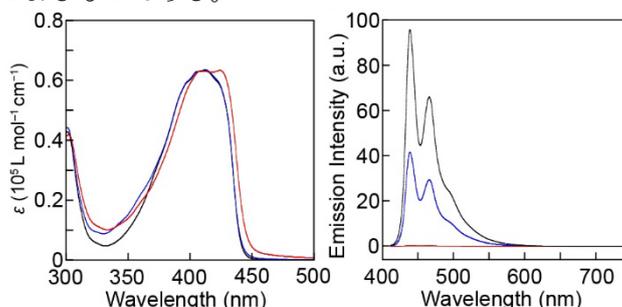


図 2. 化合物 **1**, **2**, **3** の吸収スペクトル(左)、および蛍光スペクトル(右)。赤線:化合物 **1**、青線:化合物 **2**、黒線:化合物 **3**

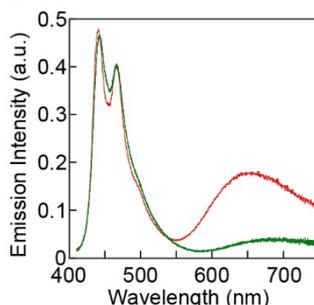


図 3. 化合物 **1** のトルエン溶液(赤線)、クロロホルム溶液(緑線)の蛍光スペクトルの拡大図。

シクロファン **1** の蛍光スペクトルは図 2 では平坦となっているが、拡大して詳細に観察すると、シクロファン **1** が電荷移動錯体由来の蛍光を示すことが明らかとなった (図 3)。**1** のトルエン溶液の蛍光スペクトルでは、モノマー蛍光に由来するピークの外に、650 nm にピークを持つ幅広い蛍光バンドが観察された (図 3、赤線)。種々の測定結果より、このブロードな蛍光は、化合物 **1** の蛍光団と消光団の間で励起状態で相互作用して得られるエキシプレックスの寄与によるものではなく、基底状態で電荷移動錯体を形成し、その錯体そのまま励起されて蛍光を示していることが分かった。

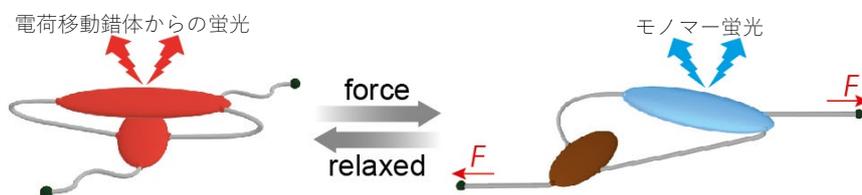


図 4. シクロファン **1** のメカノフォアとしての動作機構。右側の水色の部分が蛍光団、茶色の部分は消光団。

以上の溶液中での測定結果から、本研究で開発したシクロファンは図 4 のような動作機構でメカノフォアとして機能することが期待された。すなわち力を印加していない状態では蛍光団と PMDI は電荷移動錯体を基底状態で形成し、赤橙色の蛍光を示すが、いったんシクロファンに導入されたポリマーを介して力が印加されると蛍光団と消光団が離れ、蛍光団由来の強い青色蛍光が観察されるようになるというものである。力を印加するのをやめると、蛍光団は再度 PMDI と電荷移動錯体を形成し、元の電荷移動錯体由来の蛍光色が回復する。当初目的としていた蛍光の On/Off スイッチではないが、蛍光色がここまで大きく変化するメカノフォアは極めて実用的であると考えられ、このまま研究を推進することにした。

次に、シクロファン **1** をポリウレタン主鎖に組み込み (**1-PU**)、その機械的刺激に対する応答性を詳細に調べた。非環状化合物 **2** も同様の条件でポリウレタンに共有結合を介して導入した (**2-PU**)。さらに我々は参照ポリマーとして、蛍光団と消光団を一切含まない普通のポリウレタンを合成し、そこに化合物 **1** を単純にドープレしたサンプル **1inPU** も作製した。

まず3種のポリウレタンの **1-PU**、**2-PU** および **PU** の熱的および機械的特性を調べた。熱重量分析、及び示差走査熱量測定から、これらのポリマーがこれまでに報告されてきたポリウレタン同様の熱特性を示すことが分かった。次に、**1-PU**、**2-PU**、**PU** を溶媒キャスト法により製膜し、dog-bone型に切り抜き、厚さ 70~90 $\mu\text{m}$  のサンプルとし、機械的特性を解析した。フィルムが破断するまで測定した応力 - ひずみ曲線の結果から **1-PU**、**2-PU**、**PU** は、これまでに報告されたポリウレタンと同様の機械特性を有することがわかった。すなわち、ポリマー鎖に少量の環状構造を導入しても、ポリウレタンの熱的特性、および機械的特性にはほとんど影響がないことが分かった。

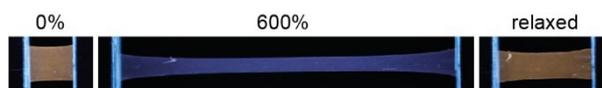


図5. **1-PU** フィルムを伸縮したときの蛍光色変化。(λ<sub>ex</sub> = 365 nm)

**1-PU** フィルムを 600%まで延伸し、除荷して縮めたときの蛍光色変化を図5に示す。力を印加していないフィルムからは橙色の蛍光が観察されるが、延伸すると徐々に青色に蛍光色に変化する。除荷すると、元の蛍光色が回復する。この蛍光色変化は、図4で示した動作機構がきちんと機能していることを意味している。一方で参照ポリウレタンである **2-PU** および **1inPU** フィルムは、変形に伴う明確な蛍光色の変化を示さなかった。明確な蛍光色の変化を誘起するには、環状構造内に蛍光団と消光団が導入されること、そして共有結合を介して力が直接メカノフォアの伝達されることの二点が重要であることがわかった。

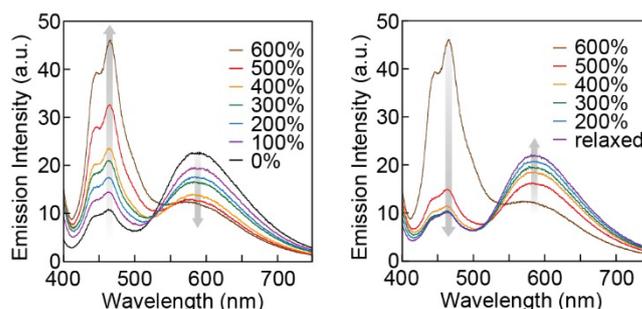


図6. **1-PU** フィルムを伸縮したときの蛍光スペクトル変化。(左) 延伸時 (右) 除荷時 (λ<sub>ex</sub> = 365 nm)

観察された蛍光色変化を詳細に解析するために引張試験と蛍光スペクトル測定を同時に行った。図6に伸縮時の蛍光スペクトル変化の様子を示す。**1-PU** フィルムの蛍光スペクトルでは、電荷移動錯体からの蛍光と考えられる 580 nm にピークを持つ幅広い蛍光と、短波長側にモノマー蛍光が観察された。前者は、トルエン中でシクロファン **1** が示した電荷移動錯体由来の蛍光と比較してブルーシフトしていた。これは、ポリマー中では分子の動きが十分に抑制されるため、励起された電荷移動錯体がポリウレタン中で一重項励起状態の最も安定な相関配置に緩和する前に、蛍光を出して基底状態に戻ったためではないかと考察している。一方で、モノマー蛍光の短波長側の相対蛍光強度は、化合物 **3** のトルエン溶液の蛍光スペクトルと比較して、相対的に小さくなっている。これは、ポリウレタン中の蛍光団の濃度が高いために自己吸収が起きているためである。さて、フィルムが 600%の延伸率まで延伸されると、電荷移動錯体からの蛍光強度は徐々に減少し、モノマー蛍光の強度は同時に増加する様子が観察された (図6左)。除荷すると

再び元の電荷移動錯体由来の蛍光が支配的となるスペクトルが回復するが 600%から 500%まで除荷したときの変化率が非常に大きくなっている。これは、ポリウレタンの応力緩和を反映している。**1-PU** フィルムのスペクトル変化は、良好な可逆性を示し、伸縮を 25 サイクル繰り返しても保持された。実際にモノマー蛍光と電荷移動錯体からの蛍光の強度比 ( $I_{464}/I_{580}$ ) をサイクルごとにプロットした図7からも **1-PU** フィルムが示す蛍光色変化には良好な可逆性が

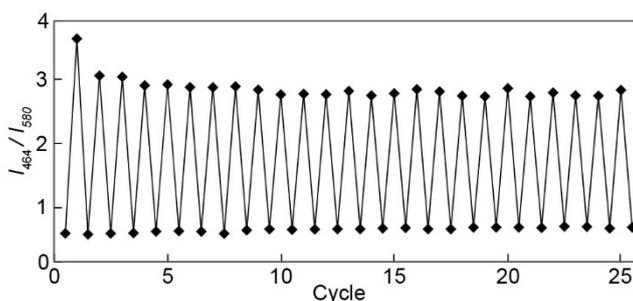


図7. **1-PU** フィルムを伸縮したときのモノマー蛍光と電荷移動錯体由来の蛍光の強度比変化。

あることが分かる。

さらに伸縮時のスペクトルから計算した  $I_{464}/I_{580}$  の値は、応力と強い相関があることがわかった（図8）。興味深いことに、25 サイクル伸縮試験を行った後も、この応力と発光強度比の相関は観察された。

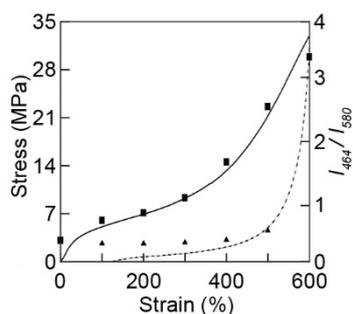


図8. 1-PU フィルムを伸縮したときの応力-ひずみ曲線とモノマー蛍光と電荷移動錯体由来の蛍光の強度比変化との相関。

加えて本研究では、蛍光団を 1,6-ビス（フェニルエチニル）ピレンから 9,10-ビス（フェニルエチニル）アントラセンに変更したシクロファン型超分子メカノフォアの開発にも成功している。ここでは、9,10-ビス（フェニルエチニル）アントラセンと消光団を連結するリンカーの長さを徐々に変えた三種のシクロファン型超分子メカノフォアを作製し、機械的刺激に対してどのような蛍光特性変化を示すか、そして、リンカーの長さの差の影響なども詳細に調べた。

以上、本研究では環状分子に電子豊富な蛍光団と電子不足な消光団を導入することにより明確な蛍光色変化を示すシクロファン型超分子メカノフォアを開発することに成功した。今回得られた研究結果により超分子メカノフォアの持つ分子設計の自由さ、さらに良好な可逆性が改めて確認でき、今後ますます超分子メカノフォア分野が深化・発展し、多様な応用展開が期待できると考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sagara Yoshimitsu, Traeger Hanna, Li Jie, Okado Yuji, Schrettl Stephen, Tamaoki Nobuyuki, Weder Christoph	4. 巻 143
2. 論文標題 Mechanically Responsive Luminescent Polymers Based on Supramolecular Cyclophane Mechanophores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5519 ~ 5525
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c01328	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 Sagara Yoshimitsu, Takahashi Kiyonori, Seki Atsushi, Muramatsu Tatsuya, Nakamura Takayoshi, Tamaoki Nobuyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Two-step mechanoresponsive luminescence and mechanical stimuli-induced release of small molecules exhibited by a luminescent cyclophane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1671 ~ 1677
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC04853D	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 -
1. 著者名 Yoshimitsu Sagara, Kiyonori Takahashi, Takayoshi Nakamura and Nobuyuki Tamaoki	4. 巻 5
2. 論文標題 Crystal structure and thermoresponsive luminescence of a 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene-based cyclophane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mol. Syst. Des. Eng.	6. 最初と最後の頁 205-211
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9me00105k	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 -
1. 著者名 Sagara Yoshimitsu, Seki Atsushi, Kim Yuna, Tamaoki Nobuyuki	4. 巻 6
2. 論文標題 Linearly polarized photoluminescence from an asymmetric cyclophane showing thermo- and mechanoresponsive luminescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8453 ~ 8459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8tc02919a	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 -

1. 著者名 Sagara Yoshimitsu, Muramatsu Tatsuya, Tamaoki Nobuyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 A 1,6-Diphenylpyrene-Based, Photoluminescent Cyclophane Showing a Nematic Liquid-Crystalline Phase at Room Temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 92 ~ 92
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9020092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Shohei, Thazhathethil Shakkeeb, Takahashi Kiyonori, Nakamura Takayoshi, Sagara Yoshimitsu	4. 巻 6
2. 論文標題 Crystal structure of a 1,6-bis(phenylethynyl)pyrene-based cyclophane that exhibits mechanochromic luminescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Systems Design & Engineering	6. 最初と最後の頁 1039 ~ 1046
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1me00131k	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 -

1. 著者名 Muramatsu Tatsuya, Okado Yuji, Traeger Hanna, Schrettl Stephen, Tamaoki Nobuyuki, Weder Christoph, Sagara Yoshimitsu	4. 巻 143
2. 論文標題 Rotaxane-Based Dual Function Mechanophores Exhibiting Reversible and Irreversible Responses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9884 ~ 9892
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c03790	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13件(うち招待講演 5件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 相良剛光
2. 発表標題 環状構造を利用した 外部刺激に応答する有機発光材料
3. 学会等名 北海道高分子若手研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 相良剛光
2. 発表標題 機械的刺激に反応して発光特性が 変化する有機機能性材料
3. 学会等名 生命理工学院セミナー（東工大）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shakkeeb Thazhathethil, Nobuyuki Tamaoki, Yoshimitsu Sagara
2. 発表標題 A Cyclophane-based Supramolecular Mechanophore that Shows Ratiometric Change in Emission Between Monomer and Exciplex
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相良剛光
2. 発表標題 1分子レベルで力を可視化する 超分子メカノフォア
3. 学会等名 日本学術振興会 分子系の複合電子機能第181委員会 第36回研究会「有機材料の力学応答」（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相良剛光
2. 発表標題 1分子レベルで機能する超分子メカノフォア
3. 学会等名 第42回光化学若手の会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshimitsu Sagara
2. 発表標題 Supramolecular Mechanophores Working at Molecular Level
3. 学会等名 2021 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相良剛光
2. 発表標題 蛍光特性変化を示す超分子メカノフォア
3. 学会等名 第30回ポリマー材料フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshimitsu Sagara
2. 発表標題 Supramolecular mechanophores that work at single molecular level
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshimitsu Sagara
2. 発表標題 Supramolecular Mechanophores Working at Single Molecular Level
3. 学会等名 The 2nd International Workshop on Molecular Engine (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shakkeeb Thazhathethil, Nobuyuki Tamaoki, Yoshimitsu Sagara
2. 発表標題 Development of a Cyclophane-based Supramolecular Mechanophore Forming Exciplex
3. 学会等名 the 22nd RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 THAZHATHETHIL Shakkeeb・SAGARA Yoshimitsu
2. 発表標題 A cyclophane-based supramolecular mechanophore changing the ratio of exciplex to monomer emission intensities
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 サザセティル シャキーブ・相良 剛光
2. 発表標題 レシオメトリックな蛍光特性変化を示すシクロファン型超分子メカノフォア
3. 学会等名 第30回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shakkeeb Thazhathethil, Yoshimitsu Sagara
2. 発表標題 Development of A Cyclophane-based Supramolecular Mechanophore Utilizing Charge-transfer Interaction
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

相良剛光の個人ページ  
<https://ysagara-mechano.wixsite.com/mysite>

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
研究分担者	キム ユナ (KIMU YUNA)  (00648131)	北海道大学・電子科学研究所・准教授  (10101)	

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			
スイス	Adolphe Merkle Institute			