

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14187

研究課題名(和文) エラストマーを利用した超分子集合体の力学的制御と力学的刺激応答性材料への応用

研究課題名(英文) Supramolecular assembly in elastomer controlled by mechanical stimulus and development for mechano-sensitive materials

研究代表者

雨森 翔悟 (Shogo, Amemori)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・助教

研究者番号：80736736

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ポリジメチルシロキサンエラストマー中における分子間会合体(電荷移動錯体)の会合の強さ(会合定数)の評価を行った。今回用いた分子系において、力学的刺激による会合定数の変化は観測されなかった。一方で、会合定数がエラストマーの架橋の有無、架橋密度に依存しないことが明らかとなった。これは電荷移動錯体の平衡を低分子の溶液中と同様にエラストマー中でも利用可能なことを示している。また、電荷移動錯体の会合定数に及ぼすポリジメチルシロキサン媒体の溶媒効果を世界で始めて明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電荷移動相互作用(芳香族ドナー-アクセプター相互作用)は超分子を形成する駆動力として数多く用いられており、その会合定数が周囲の媒体でどのような影響を受けるかは重要な知見である。本研究成果はポリジメチルシロキサン(エラストマー)が電荷移動相互作用に与える影響(架橋や力学的刺激、溶媒効果)を世界で初めて明らかとした。今後、ポリジメチルシロキサンを媒体とした機能性超分子材料への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Association behavior and mechano-responsiveness of charge-transfer complexes between pyrene and pyromellitic diimide derivatives were evaluated in poly(dimethylsiloxane) (PDMS) elastomers. Association constants of the charge-transfer complexes hardly changed by mechanical stimulus of stretching. On the other hand, the association behavior were independent of a cross-linking density of the PDMS elastomers. It showed that PDMS elastomer is a useful solid solvent for supramolecular systems utilizing charge-transfer interactions. Moreover we revealed the solvent effect of PDMS solvents on aromatic donor-acceptor interaction for the first time.

研究分野：高分子化学、超分子化学

キーワード：電荷移動錯体 エラストマー ポリジメチルシロキサン 刺激応答性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超分子は複数の分子が非共有結合によって集まった分子集合体であり、集合体の形成によって、構成分子とは異なる性質を発現させることが可能である。例えば、集合体形成による色や発光色の変化、ゲル化等のマクロな状態変化が報告されている。一方、超分子を形成する非共有結合は、周囲の環境（温度や光照射、溶媒極性等）によって可逆的な結合と切断（平衡の変化）が生じる。この可逆的な平衡の変化を利用することで、環境変化（いわゆる外部刺激）による超分子形成と崩壊の可逆的制御が可能である。したがって、超分子は外部刺激による集合形成・崩壊制御とそれに伴う特性変化が生じる、スマート材料としての利用が期待されている。

これまで超分子や構成する分子が溶解する媒体として、水や有機溶媒などの低分子の液体媒体が用いられてきた。もし、超分子を溶解する媒体として固体の媒体を利用した場合、超分子の平衡変化に基づく外部刺激応答性を持った新しい固体材料の創製に繋がる。そこで本研究では超分子が溶解する固体媒体としてエラストマーに着目した。エラストマーは弾性のある固体状の高分子であり、柔軟な高分子鎖が架橋された構造を有している。この柔軟な高分子鎖に由来し、固体状態（溶媒を含まない状態）にあっても比較的容易に分子を溶解・拡散させることが可能である。このため、超分子を溶解させる媒体として利用可能である。また、エラストマーは熱や光照射だけでなく、引張や圧縮などエラストマーに由来する外部刺激（力学刺激）を利用可能である。したがって、超分子が溶解する媒体としてエラストマーを用いることで、力学的刺激によって超分子の平衡と性質を制御可能な固体材料の開発に発展可能である。

一方で、そもそもエラストマー中に溶解させた超分子の平衡挙動を評価した例はほとんど無い。例えば、分子間に働く非共有結合の強さ（会合定数）や会合様式がエラストマー中と低分子の溶媒中でどのように異なるか？等不明な点が多い。したがって、超分子の平衡変化による外部刺激（力学）応答性材料の戦略的な分子設計を行うためには、エラストマー中における分子間会合に関する基礎的知見獲得が重要となる。

2. 研究の目的

上述のような背景の下、本研究ではエラストマー中における分子間会合の評価と超分子の平衡変化に基づく外部刺激（力学）応答性固体材料の開発を目的とし研究を遂行した。引張に伴う網目構造の変化・高分子鎖の柔軟性変化が超分子の平衡に影響を与えると予想される。したがって、エラストマーの架橋が分子間会合の会合定数にどの程度影響を及ぼすのか？を明らかとする事は、引張に伴う網目構造の変化を利用した超分子の平衡変化を考察する上で重要と考えられる。

3. 研究の方法

エラストマー中の分子間会合の会合定数を評価するために、本研究ではエラストマーとしてポリジメチルシロキサン(PDMS)、分子間の非共有結合としてピレン誘導体とピロメリット酸ジイミド誘導体によって形成される電荷移動相互作用（芳香族ドナー-アクセプター相互作用）を用いた。これは PDMS エラストマーが無色透明であり、且つ電荷移動相互作用が相互作用形成に伴って可視域に電荷移動吸収帯が発現するため、紫外可視吸収スペクトル測定により会合定数の容易な評価が期待できるためである。

まず本研究では PDMS に溶解可能な嵩高い置換基を有するピレン誘導体とピロメリット酸ジイミド誘導体の合成を検討した。これは会合定数を算出するため、一定程度の低分子濃度が必要なためである。その後ピレン誘導体とピロメリット酸ジイミド誘導体を PDMS エラストマーに溶解し、紫外可視吸収スペクトル測定を行うことで会合定数の算出を行った。化学架橋していない PDMS や架橋密度の異なる PDMS エラストマーを媒体として用いることで、電荷移動錯体の会合定数に及ぼす架橋の効果について評価を行った。さらに引張下における吸収スペクトル測定も行った。

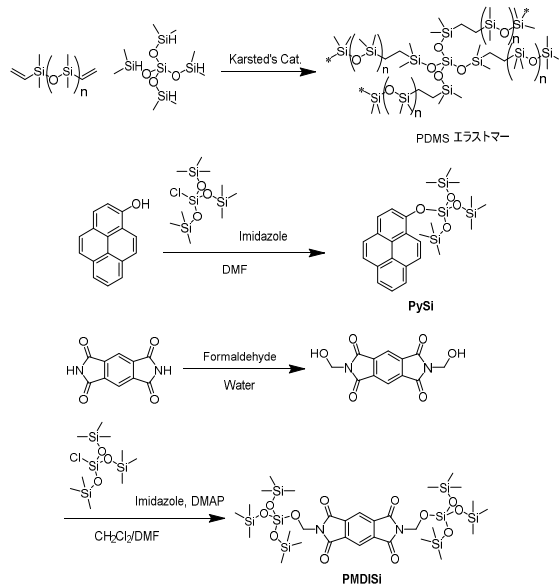
4. 研究成果

(1) エラストマー中における分子間会合の評価と力学刺激応答性の検討

PDMS エラストマーは vinyl 基を有する PDMS と SiH 基を有する架橋剤、Karstedt's 触媒によるヒドロシリル化反応により合成を行った(Schem1)。分子量の異なる PDMS を用いることで、架橋密度の異なる 3 つの PDMS エラストマー (dry: 1.0 M, 1.8×10^{-1} M, 3.5×10^{-2} M) を得た。PDMS に溶解可能な低分子として Tris(trimethylsilyloxy)silyloxy 基を有するピレン誘導体(PySi)とピロメリット酸ジイミド誘導体(PMDiSi)を分子設計し、Schem1 に従って合成を行った。得られた PySi と PMDiSi は PDMS エラストマーに対して mM オーダーの良好な溶解性を示し、会合定数の評価が可能な分子系の構築を達成した。

PySi のみ、PMDiSi のみを含有する PDMS エラストマーが無色であったのに対して、PySi と PMDiSi を両方含有する PDMS エラストマーは着色し、電荷移動錯体形成に伴う電荷移動吸収帯が 470 nm 付近に観測された。また、温度上昇もしくは PySi と PMDiSi の濃度減少に伴って電荷移動吸収帯の吸光度が減少した。さらに吸光度の可逆的な温度変化が観測された。以上の結果は、PySi と PMDiSi が PDMS エラストマー中で電荷移動錯体を形成し、且つ可逆的な平衡状態にあることを示している。

会合定数は電荷移動吸収帯の吸光度の低分子濃度依存性により、1:1 会合をモデルとした式を用いて算出した。得られた会合定数は架橋の有無、架橋密度に依らず、 $1.1-1.4 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ となった。今回用いた架橋密度の範囲において、架橋の有無や架橋密度による会合定数への大きな影響はないことが明らかとなった。さらに電荷移動錯体の構造依存性を評価するために、ナフタレンジイミド誘導体と PySi による電荷移動錯体を、分子内会合の影響を評価するために、分子内にピレンとピロメリット酸ジイミド部位を有する電荷移動錯体を用いて会合定数の評価を行った。結果として、同様に架橋の有無や架橋密度は会合定数に大きな影響を与えないことが明らかとなった。これらの結果は PDMS エラストマーの内部の運動性が架橋に依らず殆ど変わらないためと予想される。本研究結果は媒体のマクロな流動が抑制された環境中(エラストマー中)においても、液体中と同様に分子間の会合定数を議論できること



Scheme 1. PDMS エラストマー、ピレン誘導体 PySi、ピロメリット酸ジイミド誘導体 PMDiSi の合成

を示している。

PySi と PMDISi による電荷移動錯体を含む PDMS エラストマーに関して引張下（力学的刺激）による会合状態の評価を行った。結果、引張前後で電荷移動吸収帯の吸光度に大きな変化は観測されなかった。上述のように架橋構造が電荷移動錯体の平衡にほとんど影響を与えておらず、このため引張による平衡変化が生じなかったと考えられる。また今回、破断距離の短いフィラー無配合の PDMS エラストマーを用いており、引張による高分子鎖の運動性や架橋構造の変化が少なかったためとも予想される。本研究結果より、今後超分子の力学的制御を行うためには、架橋構造によって分子間会合が変化する分子系の構築、破断距離の長い高分子エラストマーを用いた系の構築の必要性が示された。

（２）電荷移動相互作用(芳香族ドナーアクセプター相互作用)に対する PDMS 溶媒の溶媒効果

電荷移動相互作用（芳香族ドナーアクセプター相互作用）は超分子形成の駆動力の一つとして数多く用いられており、会合定数の溶媒依存性は超分子の安定性や刺激応答性を考察・設計する上で極めて重要である。これまでに様々な溶媒中における芳香族ドナーアクセプター相互作用の溶媒効果が報告されているが、PDMS を媒体として用いた例は報告されていなかった。本研究では PySi と PMDISi、またアルキル基を有するピレン誘導体(PyC6)、ピロメリット酸ジイミド誘導体(PMDIC6)を用いて、PDMS 媒体の溶媒効果を評価した（Figure 1）。結

果として、同様に疎水性の溶媒であるヘキサンなどの脂肪族炭化水素系の溶媒と比べて、PDMS 媒体中では芳香族ドナーアクセプター相互作用が強くなることが明らかとなった。溶解性試験等より、PDMS 媒体と各分子間の低い相溶性がピレン-ピロメリット酸ジイミド間相互作用の強化の原因であることが示された。

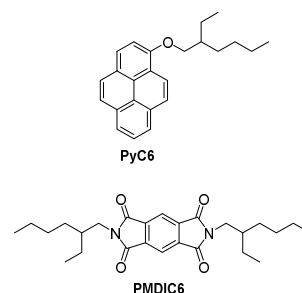


Figure 1. PyC6 と PMDIC6 の構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Amemori Shogo, Kikuchi Kyoka, Mizuno Motohiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Poly(dimethylsiloxane) and oligo(dimethylsiloxane) solvent effects on aromatic donor?acceptor interactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1141 ~ 1144
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CC06638A	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 深田智哉, 水野元博, 井田朋智, 雨森翔悟, 重田泰宏, 栗原拓也
2. 発表標題 架橋密度の異なるPDMSエラストマー中における電荷移動錯体の会合特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 深田智哉, 雨森翔悟, 重田泰宏, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 PDMSエラストマー媒体中におけるピレン誘導体とピロメリット酸ジイミド誘導体間の会合挙動
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 雨森 翔悟, 菊池 叶佳, 水野 元博
2. 発表標題 PDMS媒体中における電荷移動錯体の会合挙動
3. 学会等名 第17回ホストゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kyoka Kikuchi, Shogo Amemori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno
2. 発表標題 Association Behavior of Charge-Transfer Complex in PDMS Elastomer
3. 学会等名 4th International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菊池叶佳、雨森翔悟、水野元博
2. 発表標題 PDMSエラストマー中における電荷移動錯体の会合挙動
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

〔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