

分子内水素結合の切断を鍵とする応力感知メカノクロミックエラストマーの創製

Preparation of mechanochromic elastomers by breaking intramolecular hydrogen bonds

研究代表者 九州大学大学院工学研究院 助教 小野 利和

Porphycene is a constitutional isomer of porphyrin and shows red-fluorescence in solution. However, *meso*-tetraalkylsubstituted-porphycenes exhibit unusual quenching behavior due to the strong intramolecular hydrogen bonding among the N4 core in the framework. Therefore, it has been reported that the photoluminescence properties of porphycenes are influenced by external environments, and the emission properties enhanced in highly viscous solvents or in polymer matrix. Here, we report the synthesis of porphycene derivative bearing reactive sites, for conjugation with macromolecules by covalent-bond and its optical properties.

要旨

機能性色素を高分子材料の架橋点に組み込んだゴム材料を創製し、引張り・圧縮等の巨視的な刺激を与えることで、発光特性がOFF状態からON状態に切替え可能な新規材料の創製を目的としている。本研究では、ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンという青色の機能性色素に着目した。これは修飾する置換基及びその位置により、溶液状態で強い赤色発光や特異的な消光を示すユニークな物性を示す。この発光特性は、置換基導入によるN4空孔中のNH-N間の水素結合強度に依存していると考えられている。本研究では、反応部位を有するポルフィセン誘導体の合成法の開拓に取り組み、高分子材料の複合化材料の創製とその光学特性の評価を行なった。

1. 研究の背景

メカノクロミックポリマーとは、応力や圧力などの機械的刺激にตอบสนองして光物性が変化する高分子材料であり、応力センサー等への応用が期待されている。これまで様々な機能性色素を高分子材料に導入したメカノクロミックポリマーの開発が報告されている。⁽¹⁾しかしそのほとんどは、高分子の伸長によって機能性色素内の共有結合が開裂し、色の変化や発光の変化を示す。

本研究では、メカノクロミックポリマーに組み込む機能性色素としてポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンに着目した。ポルフィセンとは1986

年にドイツのVogelらによって初めて合成されたテトラピロール系色素である(図1)。4つのピロール環の結合様式に特徴を持ち、2つのピロールが直結したビピロール部位とピロールがエチレン部位によって直結したジピロエテン部位から構成される。その対称性より、N4空孔がポルフィリンに比べて小さく長方形の形状を有する。

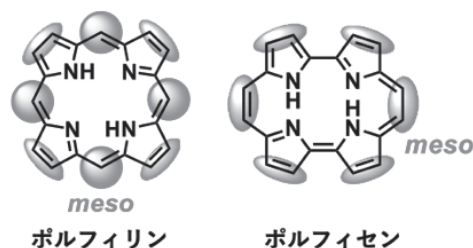


図1 ポルフィリンとポルフィセンの分子構造

これまでの研究より、ポルフィセンの *meso* 位にメチル基やシクロヘキシル基の置換基を導入した **TMPc** や **Cy6Pc** は、溶液中ではほとんど発光を示さない。一方でシクロペンチル基を導入した **Cy5Pc** は、溶液中で強い赤色発光を示す挙動を見出した。⁽²⁾この発光特性は、ポルフィセンの *meso* 位への置換基導入によるN4空孔中のNH-N間の水素結合強度によって生じる。このような構造的特徴は、単結晶 X 線構造解析および溶液中での ¹H NMR により簡単に評価することができる。分子内水素結合の強い **TMPc** や **Cy6Pc** は、光励起状態の構造変化による無輻射失活が生じ発光特性が失われているものと考えられている(図2)。⁽³⁾⁽⁴⁾

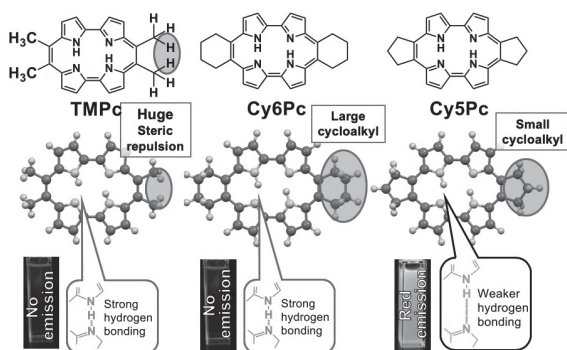


図2 置換基の違いによるポルフィセンの発光特性

本研究では、「ポルフィセンの分子内水素結合を外部応力等によって切断することができるシステム」を構築することができれば、応力に応じて発光特性をOFFからONに切り替えが可能なユニークな材料創製ができるのではないかと着想した。しかしながらポルフィセン誘導体の合成は一般的には困難であり、高分子鎖への架橋点に組みこんだポルフィセンに関する研究例はほとんど未開拓であった。そこで本稿では、機能性色素ポルフィセンをゴム材料の架橋点に導入することを目的として、①事後修飾可能なビニル基を含むポルフィセン誘導体の合成法の開拓を検討した。また②ヒドロシリル化によるポルフィセンのシリコンゴムへの導入を行い光学特性評価を実施したので併せて紹介する。

2. 事後修飾可能なビニル基を含むポルフィセン誘導体の合成法の開拓

①事後修飾可能なポルフィセン誘導体の合成法の開拓として、図3(a)に示す化合物**1**の合成を着想した。これまでの研究より *meso* 位への直鎖アルキル基を導入すれば、通常の状態では **TMPC** と同様に N4 空孔の水素結合による消光が生じると期待されるためである。化合物**1**に導入したビニル基の役割は、白金触媒 (karstedt 触媒) の共存の下でのヒドロシリル化によるシリコンゴムへの導入を狙うためである(図3(b))。

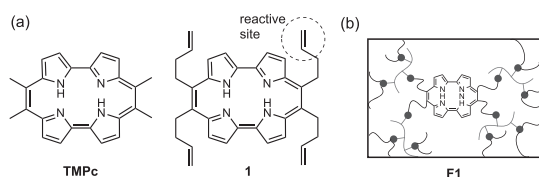


図3 (a) **TMPC** と **1** の構造 (b) **F1** の構造

一般にポルフィセン誘導体の合成法には、図4に示す2通りの方法が主に知られている。⁽⁵⁾ Method Aは、最後に McMurry 反応を用いてジピロエテン部位を構築するものであり、1986年に報告された一般的な手法である。一方で Method Bは、最後に酸化反応を用いてビピロール部位を構築するものであり、2008年に報告された比較的新しい手法である。

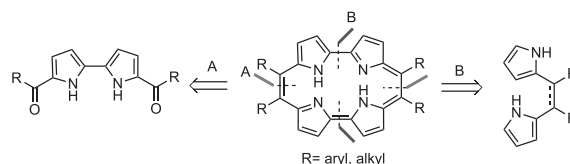


図4 Method A と Method B によるポルフィセンの合成法

本研究では、化合物**1**の合成法として図5,6に示すスキームによる合成を検討した。Method Aでは超原子価ヨウ素(PIFA)を用い合成したビピロール(**2**)とビニル基を含むアミド化合物(**4**)を Vilsmeier-Haack 反応を行い前駆体**4**を得た。続いて McMurry 反応を行い化合物**1**を得た。Method Bでは、ビニル基を含むアミド化合物(**4**)とピロロールを Vilsmeier-Haack 反応を行い化合物**5**を得た。続いて McMurry 反応を行うことで前駆体**6**を合成し、これを PIFA を用いた酸化カップリングを用いて化合物**1**を得た。

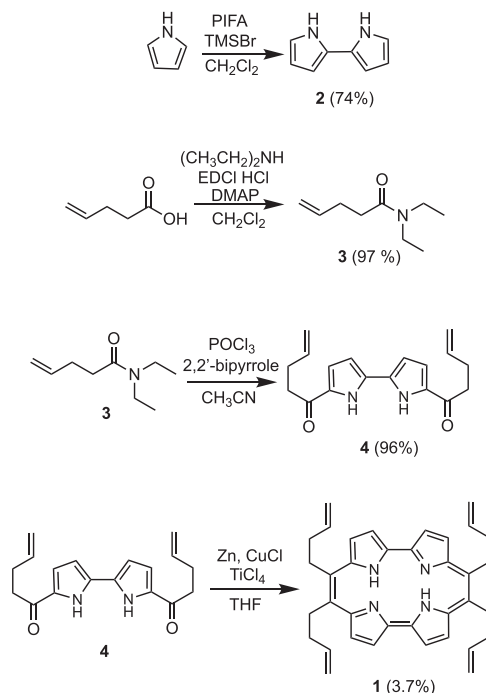


図5 Method A による化合物**1**の合成法

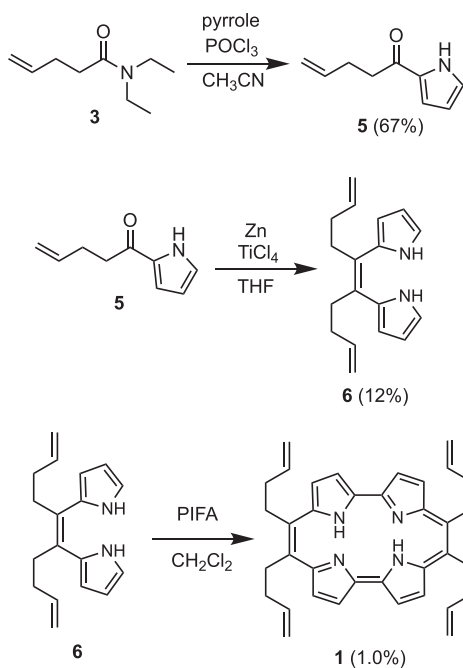


図6 Method Bによる化合物1の合成法

市販品からの総収率を比較すると Method A では2.5%, Method B では0.08%であり, 結論として両 Method ともに目的とする化合物1を得ることができた。Method Bの収率が低い要因としては, 化合物6の収率が12%と低いためである。化合物5の McMurry 反応ではシス体の化合物6だけでなく、トランス体も同時に生成することが要因である。

化合物1の同定は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HI-MS等で行った。また図6に化合物1の単結晶X線構造解析の結果を示す。N1-N2の距離は2.899(4) Å, N1-N4の距離は2.542(4) Åであり, 長方形のN4空孔を有することが明らかとなった。またC23-C24とC31-C32の距離は, 1.222(6) Åと1.293(7)であり, ビニル基であることが示唆された。ビニル基の存在はIR測定によっても同定している(図7)。

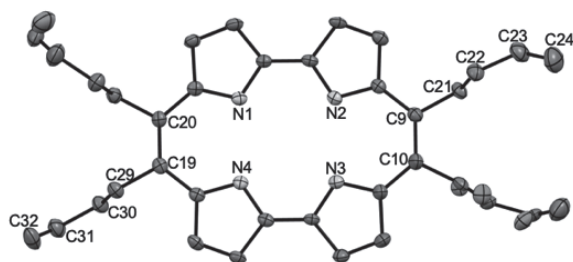


図7 化合物1の単結晶構造@123K

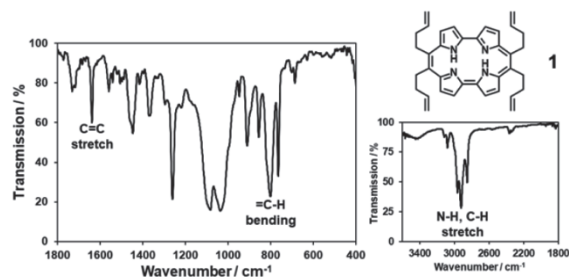


図7 化合物1のIR測定結果

化合物1のジクロロメタン中の吸収スペクトル測定を図8に示す。化合物の *meso* 位がメチル基である **TMPC** と同様に紫外領域に強い Soret 帯と可視光領域に強い Q 帯を示す青色色素であった。

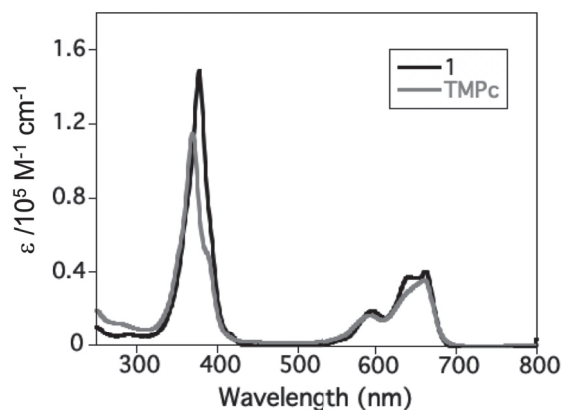


図8 化合物1と **TMPC** のジクロロメタン中での吸収スペクトル

化合物1の種々の溶媒中における光学特性データを表1にまとめた。発光量子収率は, 発光量子収率が既知のポルフィセンとの相対法を用いて算出を行った。THF, CH_3CN , hexane では0.18%, 0.078%, 0.13%と非常に低く, 目視ではほとんど発光は確認できなかった。一方で DMSO 中においては0.33%でありわずかに発光が見られた。これは高粘度溶媒中で無輻射失活が抑制されたためだと考えられる。化合物1は粉末および結晶状態では青色に呈色していたが, 発光特性は示さなかった。これは一般的な色素と同様に濃度消光が原因であると推察される。

以上のように事後修飾可能なポルフィセン誘導体(1)の合成法を開拓し, その構造解析および溶液中での光物性を明らかとした。化合物1では **TMPC** と同様のメカニズムで消光を示していると考えられる。

我々の知る限り Method A と Method B の方法を用いてポルフィセンの合成法を比較した例は世界で初

めてである。

表1 化合物1の光学特性

Solvent	η_{25}^c (mPa · s)	Abs _{max} (nm)	Φ_{PL} (%)
THF	0.456	377, 593, 661	0.18
CH ₃ CN	0.369	374, 589, 657	0.078
hexane	0.300	375, 594, 663	0.13
DMSO	1.987	379, 593, 659	0.33

3. ヒドロシリル化によるポルフィセンのシリコンゴムへの導入

続いて化合物1を用いてポリジメチルシロキサン(PDMS)との複合化によるシリコンゴムの創製を検討した(図9)。⁽⁶⁾具体的には、化合物1のビニル基とP1やP2に含まれるSi-Hのヒドロシリル化反応を利用してフィルム(F1)を得た。参照としてビニル基を含まないポルフィセン(TMPc)を用いて同条件にてフィルム(F2)を得た。色素を含まず作成したフィルム(F3)も同様に調製した。得られたフィルムについての見た目を比較すると、F1は化合物(1)が均一にフィルム中に分散した青緑色の着色が確認された。一方でF2はフィルムの着色が見られず、F3と同様に無色透明のフィルムであった。高分子化の反応途中において化合物(1)はPDMSとこの着色の違いは、F1では1とPDMSの原料とがヒドロシリル化により共有結合を形成しながらフィルムを形成するが、TMPcは反応部位を含まないため分散できずF2のフィルム中に凝集するためだと考えられる。

実際、得られたフィルムF1、F2をトルエン中に浸漬させるとF1ではほとんど化合物1の溶出は観測されなかったが、F2ではTMPcの溶出が確認された(図10)。事後修飾可能な反応部位を有する化合物(1)の利用により、共有結合を介してポルフィセンがシリコンゴムに導入されたことを強く示すものである。なお、F1、F2、F3はピンセットでつまめるほどの強度を有していた(図10)。現段階では詳細な強度の評価等は行なっておらず今後の課題である。

得られたフィルムについて、更なる評価を行うことを目的として、F1、F2、F3の固体中における光学特性を評価した。拡散反射スペクトル測定では、青緑色に着色が見られたF1においてのみ、ポルフィセン特徴である紫外領域のSoret帯(380 nm付近)と可視光領域のQ帯(670 nm付近)が観測された(図11(a))。一方でF2、F3は同様の形状のスペクトルであり、これはPDMSの吸収に由来するものと考えられる。以上のことからF1では化合物1がフィルム中に分子レベルで分散していることが強く示唆された。続いて紫外光照射下でF1の固体発光を評価したところ、670 nmに発光極大を持つ赤色発光が観測された。室温下での発光量子収率は0.4%、発光寿命は1.2 nsであった。前述したDMSO溶液中の発光量子収率と同等のものであり、これはPDMS中に化合物1が固定されることで無輻射失活が抑制されたことに起因するものと考えられる。

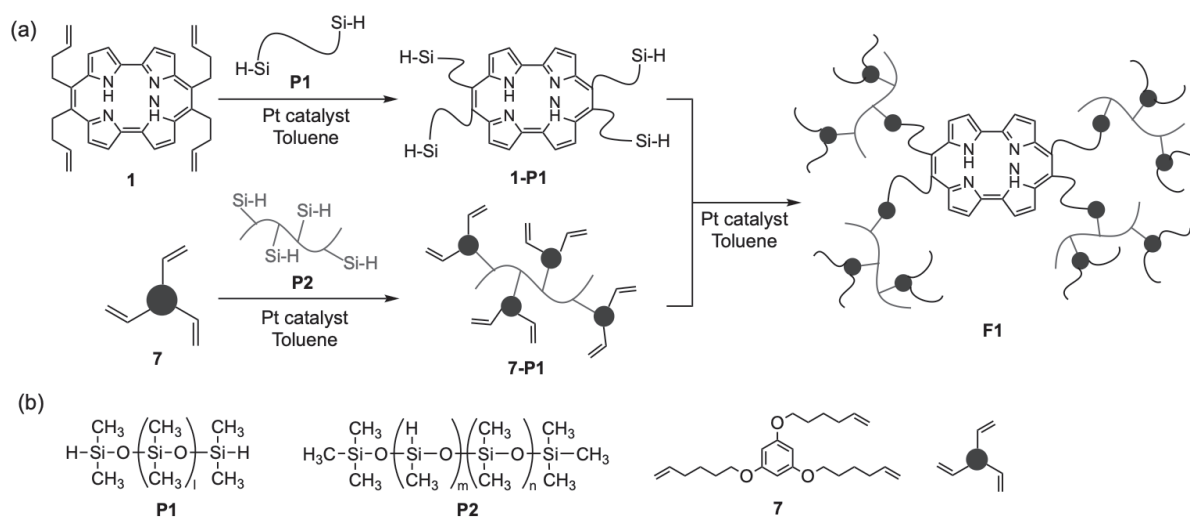


図9. (a)ポルフィセン-ポリジメチルシロキサン複合体の合成スキーム (b)P1, P2, 7の分子構造



図 10. F1 のフィルムの様子

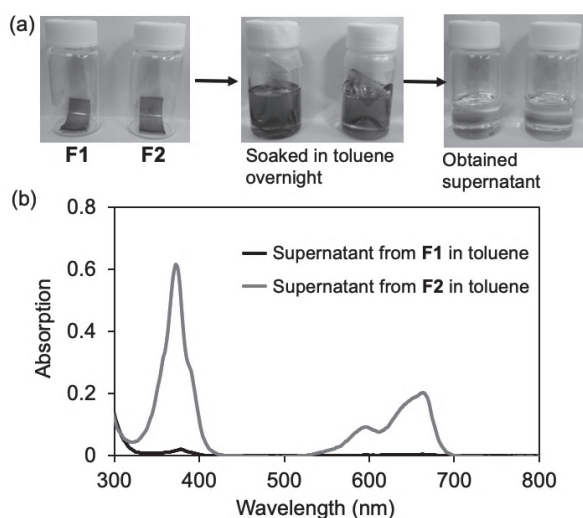


図 11 (a) F1 と F2 の安定性評価, (b) 上澄み溶液の吸収スペクトル測定結果

さらに興味深いことに F1 の液体窒素に浸漬し、液体窒素温度 (77K) での発光特性評価を行ったところ、劇的な発光強度と発光寿命の増大が確認された (図 12(b))。発光量子収率は 6.7% であり発光寿命は 9.7 ns であった。低温 (77K) にすることで分子振動が抑制され、無輻射失活が低減したためと考えられる。この挙動は室温、低温下において可逆に観測された。機能性色素ポルフィセンを PDMS に共有結合により固定化することでこのようなユニークな光機能が発現できたものと考えられる。一方で参照サンプルである F2 および F3 では、常温および低温において有意な発光挙動は観測されなかった。拡散反射スペクトル等がかくにんされたように、これらのフィルムではポルフィセンが均一分散せず凝集しているため、発光特性も損なわれていると考えられる。

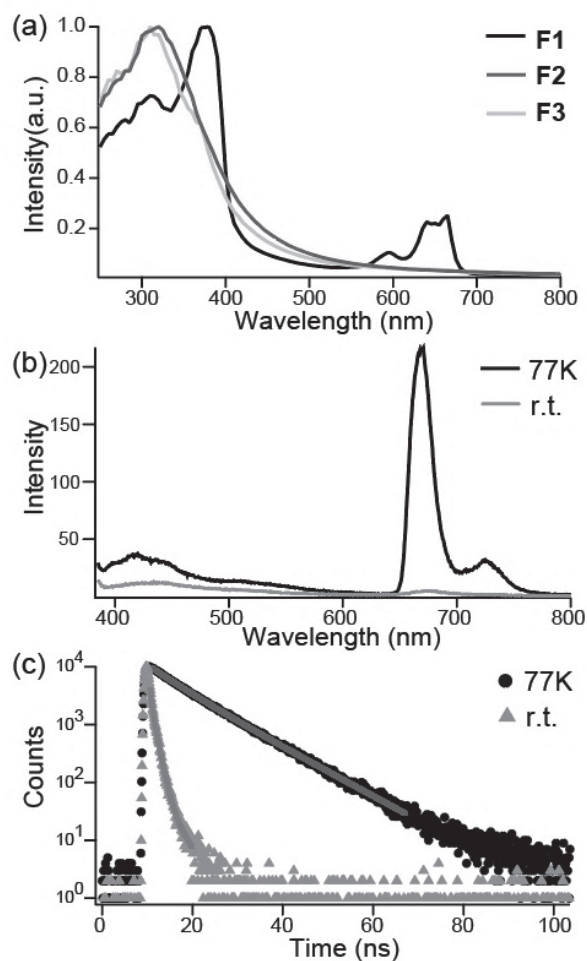


図 12 (a) F1, F2, F3 の拡散反射スペクトル, (b) F1 の室温および 77K での発光スペクトル, (c) F1 の室温および 77K での発光寿命。

続いて当初の目的であるメカノクロミック特性が生じるか? の検討を行うため、F1 に引張り応力を与えながら発光特性の評価を検討した。しかしながら F1 は自身の 2 倍程度までしか延伸することができず、それ以上の応力を与えると切断してしまうことが問題であった。そのため目視による評価ではあるが、応力による発光強度変化は観測されていない。今回設計した PDMS フィルムの作成法として、強度を上げるために化合物 7 を添加している。そのため応力が化合物 7 に集中したことが問題点として挙げられる。

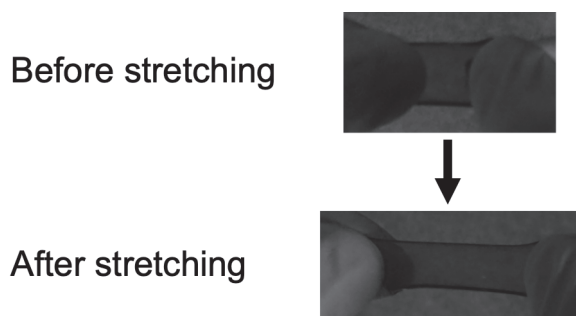


図 12. F1 の引張試験の様子

高分子鎖の種類に応じて引っ張り強度や安定性や色素にかかる応力等が異なることが予想される。例えば現在は、ポルフィセンにヒドロシル基を導入することで、ウレタンゴム中に共有結合でポルフィセンの導入を検討している。色素と高分子鎖の組み合わせは無限に考えられ、いかにして目的とする物性を見出すか? を今後の課題としている。

4. まとめ

以上をまとめると、事後修飾可能なポルフィセン誘導体 **1** の合成を行い、ヒドロシル化反応を利用することでポルフィセンをPDMSを母体とするシリコンゴムに共有結合で導入可能なことを明らかとした。固体状態において室温下と低温下との比較により興味深い発光挙動変化を観測することに成功した。^[1]

また本稿では記載していないが、様々なポルフィセン誘導体の合成法を種々開拓することを達成した。^[2]

一方で当初目的としたようなポルフィセンの分子内水素結合を外部応力等によって切断することができるシステム」に基づくメカノクロミズムを見出すまでには至っていない。これはシリコンゴムの強度不足や架橋剤への応力分散が原因と考えられる。

5. 次なる分子設計に向けて

今回設計した化合物 **1** では、図 12 に示すようにポルフィセンの *meso* 位から応力がかかるために「ポルフィセンの分子内水素結合を外部応力等によって切断することができるシステム」には不向きであったことが考えられる。

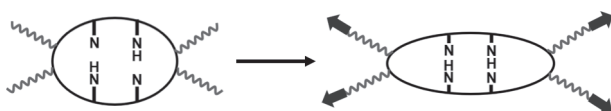


図 12. F1 の引張試験に伴う化合物 **1** の構造変化 (予想)

またメカノクロミックポリマーの開発において、高分子鎖の選択も非常に重要となる。これまでの報告例をみるとシリコンゴム、⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾ウレタンゴム、⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁴⁾アクリルゴム⁽¹⁾等を用いた報告例がなされている。

発表論文

- [1] T. Ono, H. Shinjo, D. Koga, Y. Hisaeda, Synthesis of a *meso*-Tetraalkylporphycenes Bearing Reactive Sites: Toward Porphycene-Polydimethylsiloxane Hybrids with Enhanced Photophysical Properties, *European Journal of Organic Chemistry*, Vol.46, (2019) p.7578-7583.
- [2] X. Ning, T. Ono, Y. Hisaeda, Symmetry Reduction of Porphycenes with Finely Tuned Optical and Electronic Properties through Oxidative Cyclization of E/Z-Mixed Dipyrroethenes, *Chemistry-A European Journal*, Vol.25, (2019) p.11680-11687.

参考文献

- (1) D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. V. Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braus, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Scottos, Force-induced Activation of Covalent Bonds in Mechanoresponsive Polymeric Materials, *Nature*, Vol.459, (2009) p.68-72.
- (2) M. Gil, J. Dobkowski, G. Wiosna-Salyga, N. Urbanska, P. Fita, C. Radzewicz, M. Pietraszkiewicz, P. Borowicz, D. Marks, M. Glasbeek, J. Waluk, Unusual, Solvent Viscosity-Controlled Tautomerism and Photophysics: Meso-Alkylated Porphycenes, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.132, (2010) p.13472-13485.
- (3) T. Ono, D. Koga, Y. Hisaeda, Facile Synthesis of 9, 10, 19, 20-Tetraalkylporphycens, *Chemistry Letters*, Vol.46, (2017) p.260-262.
- (4) T. Ono, D. Koga, Y. Yoza, Y. Hisaeda, The First Synthesis of *meso*-Dicycloalkylporphycenes: Ring Strain Effects on Structural and Optical Properties of Isomeric Porphyrins, *Chemical Communications*, Vol.53, (2017) p.12258-12261.
- (5) G. Anguera, D. Sanchez-Garcia, Porphycenes and Related Isomers: Synthetic Aspects, *Chemical Reviews*, Vol.117, (2017) p.2481-2516.
- (6) S. Ogi, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, Synthesis of a Doubly Strapped Light-Harvesting Porphyrin Bearing Energy Donor Molecules Hanging on to the Straps: An Attempt toward Macroscopic Control over Molecular Conformation that Affects the Efficiency of Fluorescence Resonance Energy Transfer, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol.84, (2011) p.40-48.
- (7) G. R. Gossweiler, G. B. Hewage, G. Soriano, Q. Wang, G. W. Welshofer, X. Zhao, S. L. Craig, Mechanochemical Activation of Covalent Bonds in Polymers with Full and Repeatable Macroscopic Shape Recovery, *ACS Macro Letter*, Vol.3, (2014) p.216-219.
- (8) Y. Lin, M. H. Barbee, C.-C. Chang, S. L. Craig, Regiochemical Effects on Mechanophore Activation in Bulk Materials, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.140, (2018) p.15969-15975.
- (9) W. Qiu, P. A. Gurr, G. da Silva, G. G. Qiao, Insights into the Mechanochromism of Spiropyran Elastomers, *Polymer Chemistry*, Vol.10, (2019) p.1650-1659.
- (10) K. Imato, T. Kanehara, T. Ohishi, M. Nishihara, H. Yajima, M. Ito, A. Takahara, H. Otsuka, Mechanochromic Dynamic Covalent Elastomers: Quantitative Stress Evaluation and Autonomous Recovery, *ACS Macro Letter*, Vol.4, (2015) p.1307-1311.
- (11) Z. Wang, Z. Ma, Y. Wang, A. Xu, Y. Luo, Y. Wei, X. Jia, A Novel Mechanochromic and Photochromic Polymer Film: When Rhodamine Joins Polyurethane, *Advanced Materials*, Vol.27, (2015) p.6469-6474.
- (12) H. Zhang, F. Gao, X. Cao, Y. Li, Y. Xu, W. Weng, R. Boulatov, Mechanochromism and Mechanical - Force - Triggered Cross-Linking from a Single Reactive Moiety Incorporated into Polymer Chains, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.55, (2016) p.3040-3044.
- (13) Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, Rotaxanes as Mechanochromic Fluorescent Force Transducers in Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.140, (2018) p.1584-1587.
- (14) Y. Sagara, M. Karman, A. Seki, M. Pannipara, N. Tamaoki, C. Weder, Rotaxane-Based Mechanochromophores Enable Polymers with Mechanically Switchable White Photoluminescence, *ACS Central Science*, Vol.5, (2019) p.874-881.