

高ひずみ化合物の精密分子合成に基づく メカノクロミックポリマーの開発

石垣 侑 祐^{*1} 百合野 大 雅^{*2}
小 野 利 和^{*3}

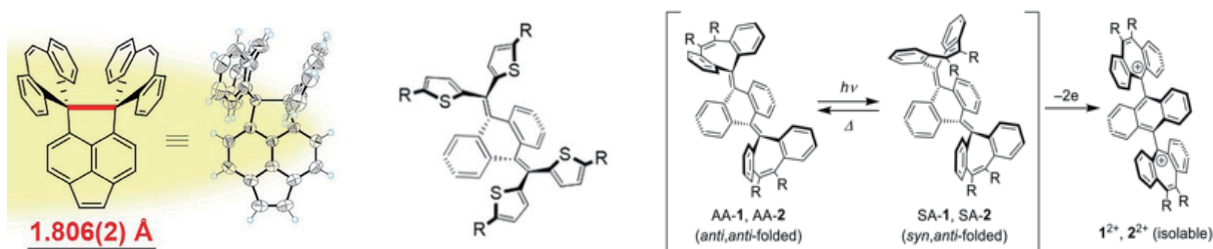
Development of Mechanochromic Polymers Based on Precise Molecular Synthesis of Highly Strained Compounds

Yusuke ISHIGAKI^{*1}, Taiga YURINO^{*2} and Toshikazu ONO^{*3}

Newly designed functional compounds help our daily and future lives, and therefore the development is continuously desirable. To date, novel design of functional polymer exhibiting dynamic chromism has been required, which combines macroscopic and microscopic forces. “Mechanophore” is known as a valuable family of molecules showing mechanochromism, whose color drastically changes from one to one with mechanical forces. In this collaboration research, we focused on a highly strained compounds, which had numbers of semi-stable conformations. Precise molecular preparation based on organic synthesis enabled reducing the energetic barrier between both conformers and implemented the *de novo* formation of mechanochromic polymers.

1. 背景と目的

我々が直面する環境・資源・エネルギー・安全・医療・健康等に代表される社会問題の解決には、来たる IoT/AI 時代に活躍する分子デバイスおよび構成素材の開発が急務である。圧縮・引張・剪断・摩擦といったマクロな応力による力学的刺激を、分子レベルのナノ力学へと伝達する新規機能性分子の設計は、これら新物質創成における中心課題のひとつである。たとえば、力学的刺激に対し、劇的な色調変化を起こす物質が挙げられる。このような色素はメカノフォアと呼ばれ、マクロとミクロを繋ぐ分子ツールとして近年、有機化学のみならず、高分子化学や生物化学といった分野からも注目を集めている¹。我々は、特に石垣の開発した高ひずみ化合物群に着目し、新規メカノフォアへの展開を構想した(図1)。これら高ひずみ化合物群は、標準値から逸脱した化学結合や二面角、くわえて、それらに由来するさまざまな準安定立体構造を有している。実際に、これらの分子には光照射や酸化還元による柔軟な構造変化や着色変化が確認されている。



Chem **2018**, 4, 795–806. *ACIE* **2020**, 59, 6581–6584. *JACS* **2019**, 141, 18293–18300.

図1 メカノフォアの基盤となる高ひずみ化合物群.

そこで本研究では、安定状態と準安定状態で大きく分子特性、特に色調を変化させるこれらの高ひずみ化合物群を高分子材料の架橋点に導入し、様々な力学的刺激に対して敏感に反応するメカノフォアとしての活用を試みた。有機分子合成を行う石垣、百合野と、低分子から高分子まで自在に操り、光学特性を評価する小野が協同し、新奇なメカノクロミックポリマーの設計とその物性解明を目的とし以下の研究を実施した。

2024年2月29日 受理

^{*1} 北海道大学大学院理学研究院化学部門

^{*2} 北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

^{*3} 九州大学大学院工学研究院応用化学部門

2. 高ひずみ化合物をメカノフォアとしたメカノクロミックポリマーの開発

本共同研究メンバーである石垣、小野はこれまでに、新規メカノフォアとして、分子内に4つの窒素原子を有する N_4 AQDを開発することに成功している (図2a)²。柔軟な構造を有するこの分子は、折れ曲がり構造 (Folded = F型) がねじれ型構造 (Twisted = T型) のエネルギー差がほとんどないため、これらの構造変化に基づくメカノクロミック特性を示す。本研究では、新たに分子内に二つの窒素原子を含む N_2 AQDを設計した (図2b)。この分子でも、T型が準安定構造、F型が最安定構造となり、DFT計算においてそのエネルギー差が7.8 kcal/molと十分に小さく算出された。この分子を含有するポリマーにおいて、 N_2 AQD骨格は、緩和状態でF型を、延伸状態でT型をとると期待される。両構造が異なる発光特性を示すことから、本分子を「伸張時に特異的な発光性を示すメカノフォア」としてポリマー架橋部位に導入することを着想した。

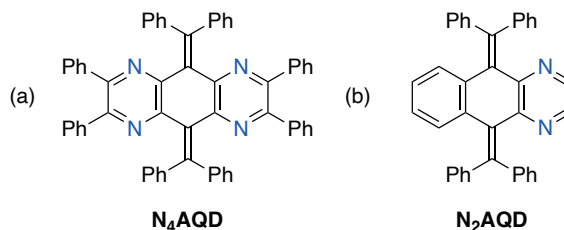


図2 メカノフォアとしての含窒素AQD分子。

モノマーとなる N_2 AQD のベンジリデン骨格末端にヒドロキシル基を導入し、エラストマーとしてよく知られるポリウレタンに組み込んだ。得られたポリマーをフィルム成形し、試験片を引張試験機に挟み込むことで、その発光特性の変化を測定した (図3)。その結果、300%、650%、750%とフィルムを伸張するに従い、520 nm 付近に特徴的な発光スペクトルの立ち上がりが見測された。一方、伸長したポリマーフィルムを緩和すると、伸長時に見られた発光スペクトルが可逆的に消失したことから、本分子設計において期待した通りのメカノフォアとしての特性を発現することを見出した。現在、この機能性エラストマーについての詳細を検証しており、顕著な発光特性を示す高分子への展開を模索している。

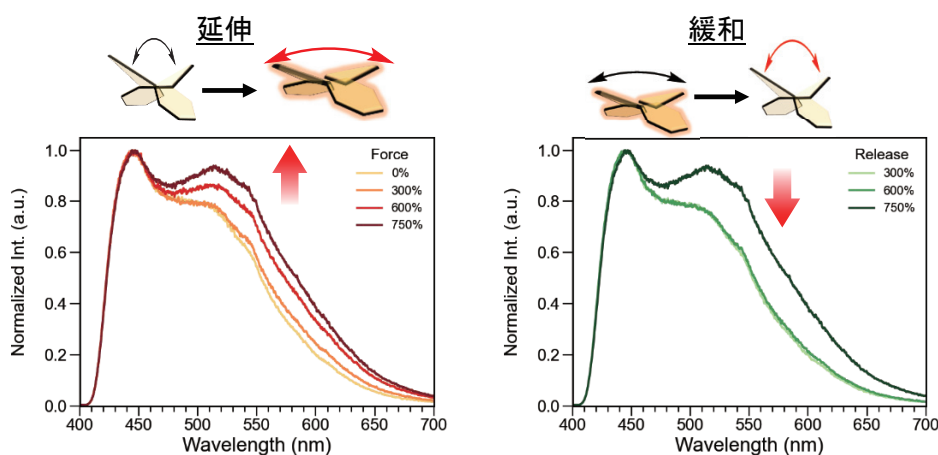


図3 N_2 AQDを主骨格に含むメカノクロミックポリマーの創成。

3. ドナー・アクセプター型分子をメカノフォアとしたメカノクロミックポリマーの開発

分子内にドナー部位とアクセプター部位を有する化合物は、スルースペース型の CT 遷移による特異な発光特性を持つことが知られている。なかでも、フェニル基オルト位にドナーであるカルバゾールとアクセプターであるフェニルスルホニル基を有する有機分子は、熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示すとされており、有機 EL や有機 LED などの有機発光デバイスの素材として近年注目されている³。この分子ではその立体的影響が大きいにも関わらず、官能基間の非共有結合的相互作用により、結晶状態においてカルバゾールとフェニルスルホニル基が平行に配置されるひずんだ構造をとる。この性質に着目し、カルバゾールとフェニルスルホニル基を「力学的に引き剥がす」分子設計を行えば、新たなメカノフォアとして活用できると着想した。実際に設計した分子を図4に示す。本分子設計の鍵は、カルバゾール基とフェニルスルホニル基末端にそれぞれポリマーの架橋点を導入したことにある。DFT 計算に基づく解析の結果、本分子は想定したとおり、折りたたみ状態が熱力学的に安定であった。一方、カルバゾール基とフェニルスルホニル基が重ならない延伸状態も準安定状態であると算出され、そのエネルギー差はわずか 3 kcal/mol 程度であった。現在は、メカノフォア候補物質のモノマーの合成まで完了している。本分子は、結晶状態において折り

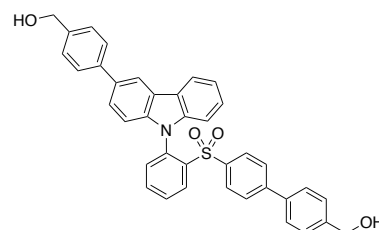


図4 新規メカノフォア分子の設計。

たたみ構造を持つことを明らかにした。今後、実際にエラストマーに組み込むことで、メカノフォアとしての特性を評価していく計画である。

4. 多成分連結反応を用いたメカノフォアの網羅的探索

多様性指向型合成 (DOS) は、共通の合成方法を用いて多様な分子構造を生み出す力量ある合成戦略である⁴。DOS において、多成分縮合反応 (MCR) は強力なツールであり、Ugi 反応はその代表例である。イソニトリル、カルボン酸、アルデヒド、アミンの 4 成分から一挙にペプチドを合成することのできる Ugi 反応は、その試薬の組み合わせが無数にあり、ペプチドライブラリの構築に適している。本研究では新たなメカノフォアの探索を目的とし、ナフタレンやアントラセン、ピレンなどの色素骨格を側鎖に有するペプチドの DOS とその機能性評価を目標とした。Ugi 反応に用いられる試薬のうち、イソニトリルは市販品が少なく、DOS を拡張していく上で明確なボトルネックとなっていた。一方、本共同研究メンバーである百合野は独自の手法によりイソニトリルを合成する触媒的な手法を確立している⁵。本技術を応用し、機能性色素となるようなペプチドを見出すべく研究を行った。本研究のために新規に合成したイソニトリルと、分子内に色素を有するカルボン酸、アミン、アルデヒドをもちい、複数のペプチド合成を試みた (図 5)。その結果、Ugi 反応により、再現よくかつ良好な収率で目的のペプチドが合成できることを確認した。現在は、構築したペプチド群の光特性の解明と、メカノクロミックポリマーへの展開を目指し研究を継続している。

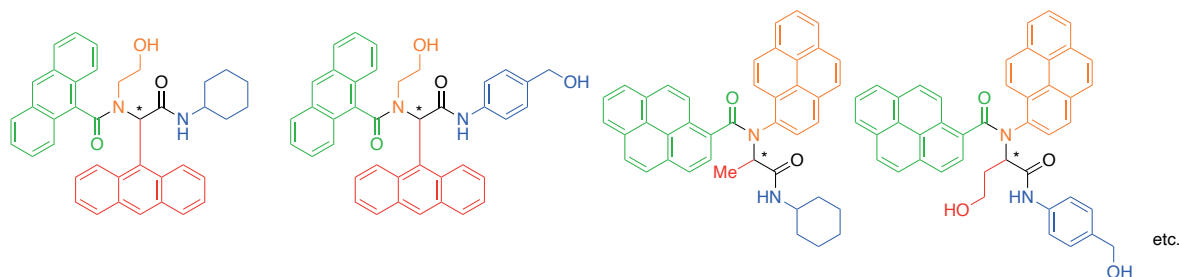


図 5 多様性指向型合成によるペプチドメカノフォアの創出。

5. まとめ

本研究では、精密有機分子合成に基づく戦略により、マクロな力学的エネルギーをきっかけに大きく色調を変化させるメカノフォアの開発と、それを組み込んだ高分子合成に取り組んだ。複数の準安定状態を有する高度にひずんだ AQD の分子設計はメカノフォアとして適切であり、延伸と緩和による可逆的な発光特性を示すことを明らかにした。また、共同研究を行う 3 名の知識とアイデアを結集し、ドナー・アクセプター型分子、および、発光性ペプチドといった新たなメカノフォアの創出を試みた。現在、それらのメカノクロミックポリマーへの展開を検討している。本共同研究をきっかけに、物理化学者や生物化学者を含めた新たな研究者を含めた共同研究体制も整いつつあり、たとえば生体膜刺激応答性の観測といった新たな展開を見出しつつある。今後も、外部刺激に敏感に応答するメカノフォアを積極的に開拓し、革新的な分子系、さらには機能性高分子の創成に取り組んでいく所存である。

REFERENCES

- 1) R. P. Sijbesma, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **50** (2021) 4100-4140.
- 2) T. Ono, Y. Ishigaki, *et al. Mater. Chem. Front.*, **7** (2023) 1591-1598.
- 3) J. Zhao, Y. Zhang, Z. Chi, *et al.*, *Chem. Sci.*, **10** (2019) 8129-8134.
- 4) S. L. Schreiber, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2003) 46-58.
- 5) T. Yurino, T. Ohkuma, *et al. Org Chem. Front.*, **7**(2020) 1308-1313.