

研究報告書

「『 π 電子系を動かす』技術に基づく新規機能材料の創出」

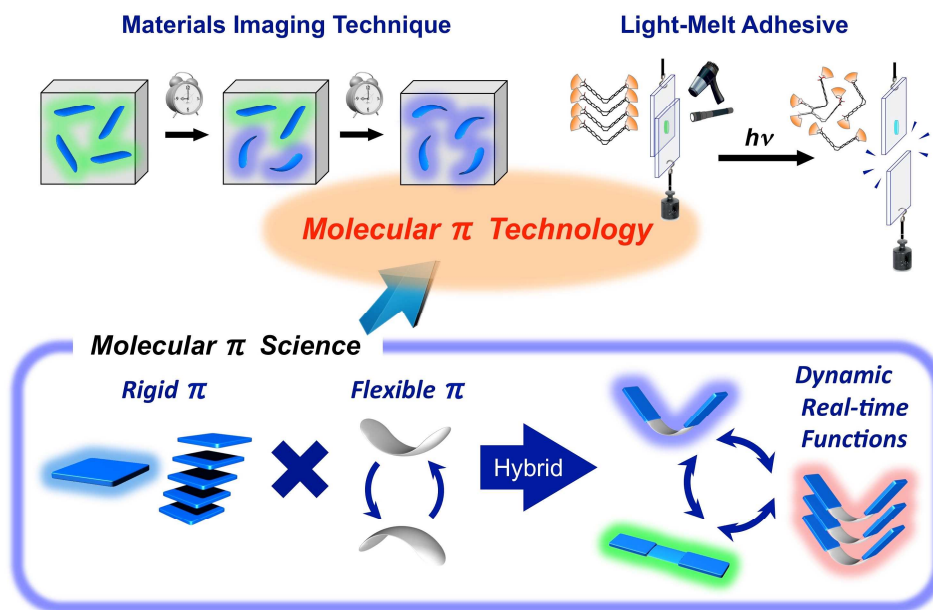
研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 齊藤 尚平

1. 研究のねらい

π 共役分子は、古くから幅広い領域で活用されている。染料や顔料、芳香族系高分子に始まり、近年では有機エレクトロニクス材料や蛍光プローブ、あるいは自己組織化体や超分子構造体のビルディングブロックとして不可欠なのが π 共役分子である。しかしながら、これらの活用例のほとんどが、 π 共役分子系が元来もっている「骨格の剛直性」のメリットに依拠したものである。たとえば、ポルフィリンやフラーレンは分子の形が変わらず小さい再配向エネルギーをもつことから電子移動が起こりやすい。また、縮合多環構造をもつペリレンやフルオレセインは分子振動が抑制されるため光励起した際の無輻射失活が遅く、優れた発光特性(高い蛍光量子収率)を示す。同じく多環式のトリフェニレンは、平面型に定まった積み重なりやすい構造をしており、カラム状集積を誘起するディスコティック液晶材料に実用された。しかし見方によっては、基本となる分子骨格が剛直であるということは、構造の柔軟さに由来する物性の変換は難しく、静的な物性の発現に留まっているとも考えられる。このような独自の分子科学的な着眼点にもとづき、本研究者は、一般に芳香環からなる剛直な π 共役分子に対して、積極的に柔軟性を付与し、 π 電子骨格の動きを活用することで新しい分子技術を創出することを試みた。すなわち、剛直性と柔軟性を兼ね備えたハイブリッド π 電子系を構築することで、剛直な骨格に由来する「優れた発光特性」や「分子集積能」などに加え、柔軟な骨格のもつ「動的な状態変化」を引き出すことのできる一連の機能材料の開発を目指した。具体的には、物質中の局所的環境(粘度や歪み)の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の開拓、光で剥がせる液晶接着剤 Light-Melt Adhesive の開発など、新しい分子技術の創出に取り組んだ。



2. 研究成果

(1) 概要

研究報告者は、「動く π 共役分子」を基盤とした機能材料開発の研究に着手し、以下の研究テーマ A-C において成果をあげた。各テーマにおける、新しく合成した分子の性質と、それを利用した機能材料の開発、そして目的とする社会的価値の創出について表にまとめた。

研究テーマ A	局所粘度分布を可視化する分子プローブの開発
基盤となる分子	粘度に依存した単成分マルチ発光特性をしめす「動く発光団」
機能材料の開発	不均一媒体の局所粘度分布を可視化する添加剤の開発
社会的価値の創出	接着剤など工業用樹脂の最適な硬化条件を簡便に探索

*該当成果リスト：論文 #1, #3 特許出願 #1 (国内)

研究テーマ B	高機能メカノクロミック材料の開発
基盤となる分子1	応力の異方性/等方性を判別して異なる発光色変化をしめす分子
基盤となる分子2	単一の分子で応力にตอบสนองして可逆に発光色を変える「動く発光団」
機能材料の開発	迅速かつ可逆な張力応答をしめす発光フィルムの開発 * 藪浩研究者（東北大学, 分子技術1期生）との共同研究により達成
社会的価値の創出	高度な圧力センサーの基盤技術の創出 高分子材料中における歪みの診断と理解

*該当成果リスト：論文 #2 特許出願 #3 (国内および PCT)

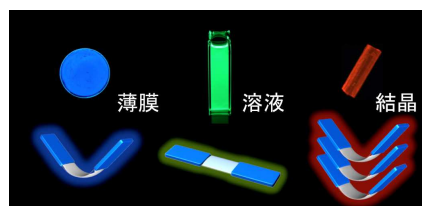
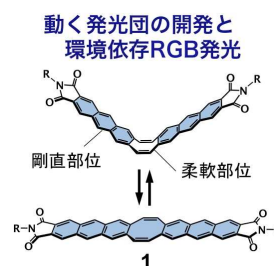
研究テーマ C	光で剥がせる液晶接着剤 Light-melt adhesive の開発
基盤となる分子	光照射によって溶けるカラムナー液晶化合物
機能材料の開発	耐熱接着性と光剥離機能を両立した“Light-melt adhesive”の開発
社会的価値の創出	従来の Hot-melt adhesive では不可能な高温仮固定技術の創出 液晶化合物の新しい応用技術の開拓

*該当成果リスト：論文 #5 特許出願 #2 (国内)

(2) 詳細

研究テーマ A 局所粘度分布を可視化する分子プローブの開発 (達成度 80%)

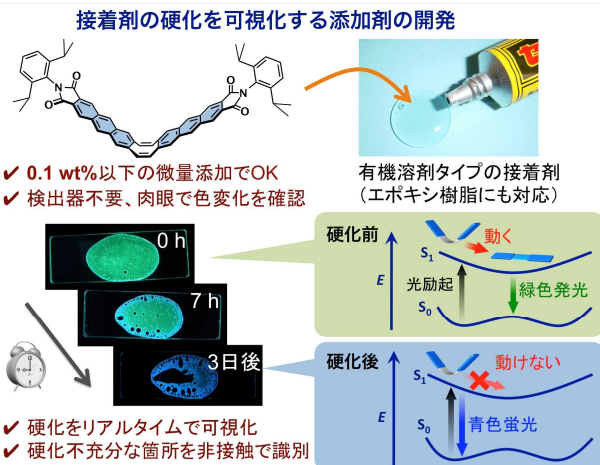
物質中で時々刻々と起こる、人間の眼には見えない局所的な環境変化を簡便に可視化する分子技術として、環境にตอบสนองして劇的に発光色を変える「動く発光団」を開発し、これを物質中にドープしてリアルタイムに環境を可視化することに成功した。まず、このような「マテリアルイメージング技術」を可能とする、単一成分で多様な発光を示す有機分子の設計にあたって、剛直なアントラセン骨格と柔軟な π 共役 8 員環から構成される発光団 1 を構築した。この動く発光団 1 は、励起波長を変えることなく、環境に依存して単成分で RGB 発光を示す。すなわち、溶液中では緑色、高分子薄膜中では青色、結晶では赤色



の発光を示す。メカニズムを以下の通りである。まず、発光団 1 が光を吸収すると、最安定な V 字型構造のまま S_0 基底状態から S_1 励起状態へと遷移する。この励起状態において、薄膜中ではポリマーに捕われた分子は自由に構造緩和できず動けないため、ほぼ V 字型を保ったまま青色の発光を示す。一方で、溶液中では光励起された後に分子が動けることで、V 字型から平面型へと柔軟に配座変化を起こし、より

エネルギーの低い緑色の発光を示す。結晶中における赤色発光は、V 字型分子の両末端にあるアントラセン部位が強く分子間相互作用すること起因したエキシマー発光である。

この「動く発光団」は局所粘度プローブとして活用できる。すなわち、光励起に伴う V 字型から平面型への配座変化が媒体の粘度上昇によって抑制されることから、媒体の硬化を蛍光色の変化で可視化できる。そこで研究者は、凝集を抑えるための嵩高い置換基を導入した同様の発光体を市販の透明接着剤や工業用エポキシ樹脂に微量添加することで、室温で接着剤が硬化するタイミングをリアルタイムで可視化し、硬化が充分でない箇所を非接触で特定することに成功した。本技術は、検出器を必要とせず肉眼で硬化を確認できることから、工場における接着作業や封止作業の効率化につながると期待される。

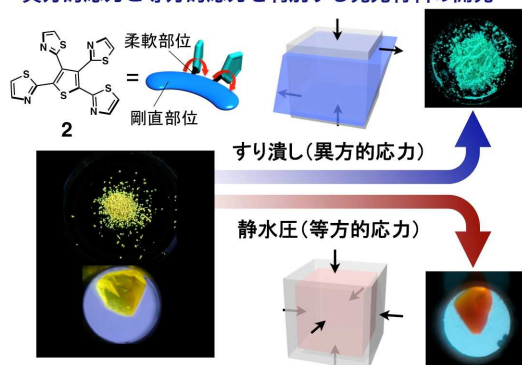


研究テーマB 高機能メカノクロミック材料の開発 (達成度 75%)

B-1) 応力の異方/等方性を判別できるメカノクロミック化合物の開発

近年、化合物をすり潰すだけで発光色が変わるとい「発光性メカノクロミズム」という現象が世界的に注目されており、応力センサーへの展開が期待されている。一方で、モノをすり潰すという異方的応力と、圧媒体中で静水圧をかけるとい等方的応力とを、異なる発光色変化により判別できる材料は報告されていなかった。研究者らは、結晶で黄色く光る剛直-柔軟ハイブリッド化合物 2 の蛍光波長

異方的応力と等方的応力を判別する発光材料の開発



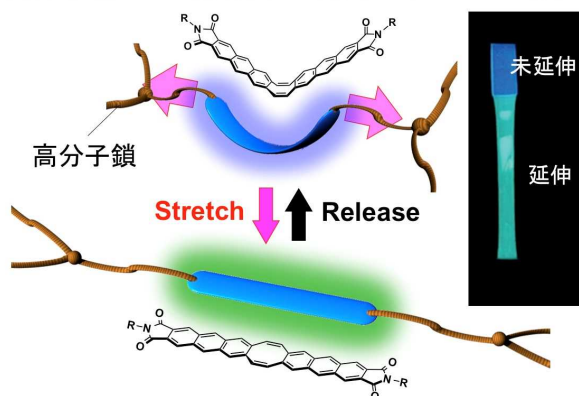
が、すり潰すとブルーシフトして緑色発光を示すのに対し、静水圧をかけるとレッドシフトして橙色発光を示すことを見出した。これはすなわち、集積した分子が異方的応力と等方的応力の違いをナノレベルで認識して、異なるアウトプットにより判別可能にしたことを意味する。また、メカニズムの解明にも至っている。結晶をすり潰すと、黄色いエキシマー発光を示す結晶構造は壊れていき、剛直部位の二量体形成が阻害されて緑色発光が誘起される。一方で、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使って圧媒体(MeOH/EtOH)の中で静水圧をかけると、柔軟部位の回転に伴い3次元水素結合ネットワークが歪み、対面に配置した発光団の隙間が潰れ、 π 軌道相互作用のより強い、橙色のエキシマー発光が誘起されることがわかった。

B-2) 張力に応答する発光性メカノクロミック分子および樹脂の開発

張力によって色が変化する高分子材料は、歪みセンサーへの応用が期待されている。しかし、報告された系はいずれも結合の開裂や分子間相互作用の消失を伴うメカニズムによることから、「迅速かつ可逆」な応力応答は達成されていなかった。研究者は、東北大学の藪浩准教授との共同研究により、動く発光団 **1** を高分子（ポリノルボルネン）の架橋点に導入することで、高分子フィルムの歪みを「迅速かつ可逆」

に可視化することに成功した。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う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ある割合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用いることが期待できる。

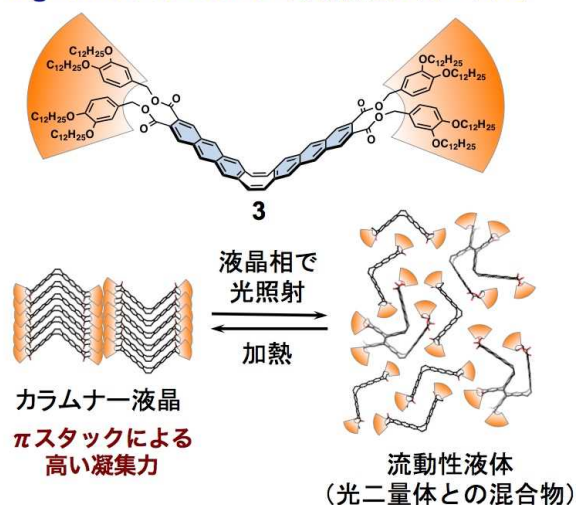
高分子歪みを可視化する発光フィルムの開発



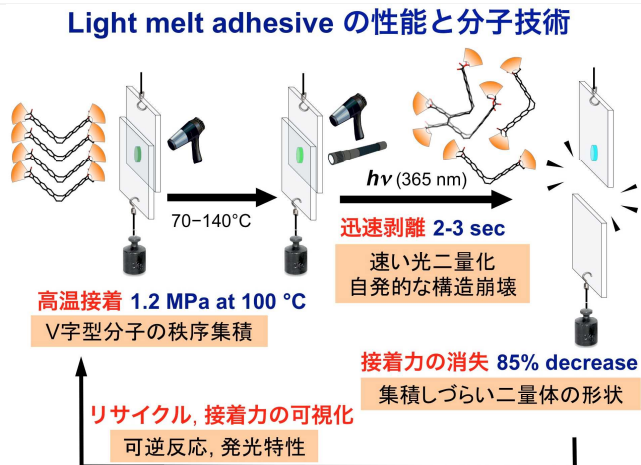
研究テーマC 光で剥がせる液晶接着剤の開発（達成度 80%）

「光で硬い物質が溶ける」という現象は報告例が限られており、新しい光剥離メカニズムによる機能性接着剤としての用途が期待されている。研究者は、アントラセン骨格の光二量化反応を利用して、新たに光剥離機能をもつ液晶材料 **3** を開発した。液晶化合物 **3** は、光剥離型接着剤に求められる以下の3点の要求をクリアする性能を示した。① 高温環境下でも 1 MPa 以上の接着力を保つ、② 光照射によって大幅に接着力が低下する、③ 迅速な光剥離を起こす。この中でも、耐熱接着性（条件①）は重要であり、既に普及している Hot melt 型の仮固定剤（加熱して剥がす接着剤）が使えない高温環境において実用上の優位性が期待できる。

Light melt adhesive の光液化メカニズム



これらの優れた性能には以下の分子技術が活かされている。すなわち、① 特有の V 字型分子のカラムナー集積構造により、液晶であるにもかかわらず高い凝集力を示し、それゆえ高い接着力（室温で 1.6 MPa, 100℃でも 1.2 MPa）を実現している。② 光二量化により得られる化合物がカラムナー集積には不向きな分子形状をしているため、液晶特有の自発的構造崩壊が進み、接着性に乏しい流動性液体（0.2 MPa 以下）となる。③ 鋭敏かつ迅速な光二量化反応により、少ない光量（320 mJ/cm²）で薄膜界面の液化が可能であり、UV-LED をもちいて 2-3 秒のうちに剥離させることができる。さらに、④ 170℃以上の加熱により光二量体が単量体へ戻るため、リサイクル可能である。⑤ 二量化に伴い発光色が変化するため、接着力を保有した状態と消失した状態を目視で判断できる。液晶化合物 3 が示した光剥離接着剤としての高いパフォーマンスは、液晶材料の新しい応用技術の可能性を提示するものである。



3. 今後の展開

π 共役骨格の動きを活かして様々な機能材料を開発し、新しい材料関連技術に道筋をつけることができた。各テーマにおいて、学術的な基礎科学の追究と、企業との連携による技術展開の模索を行い、基礎と応用の両面から、分子技術を基盤とした社会貢献に資する。

研究テーマ A 局所粘度分布を可視化する分子プローブの開発

基礎科学的な展開: 回転粘度計で測定する「バルクの粘度」と分子プローブで解析する「局所粘度」は明らかに違うということがわかってきた。これらの違いを追究することは、分子の形や相互作用を踏まえて、分子論的に「粘度」を理解することにつながる。これについては、レオロジーに詳しい研究者との共同研究により進める。また、細胞膜透過性の良い水溶性粘度応答プローブの開発に成功しており、これを用いて細胞中における粘度分布や粘度変化の可視化を行うことで、生体組織内の現象の追跡や診断に挑戦する。

応用技術的な展開: エポキシ樹脂やアクリル樹脂、透明なシート状製品などにおいて部分的な製品ムラがないかどうかを可視化し、最適な硬化条件・加工条件を迅速に探索するための添加剤として活用を試みる。既に化学系企業にサンプルを提供し、検討を開始している。

研究テーマ B 高機能メカノクロミック材料の開発

基礎科学的な展開: 単一で張力に応答する発光分子を開発することができたので、究極的には高分子鎖の 1 点 1 点にかかる応力分布をナノスケールの分解能で解明することが期待できる。バルク高分子としての応力歪み曲線の挙動は、分子論的に突き詰めると、これら微小応力の総和として考えられるため、ナノレベルで応力伝達を理解するための初めの一歩となりうる。これについ

ては、シミュレーション計算科学者および単一分子分光学者との共同研究により推進する。また、藪浩研究者(1期生)を主体とする共同研究により、細胞の牽引力を可視化するための発光性細胞培養基板を開発し、メカノバイオロジー研究における展開を図る。

応用技術的な展開:メカノクロミック樹脂を他の構造物の表面に製膜することで、劣化や破壊につながる構造物の微小歪みの発生を予測診断する技術へと展開が期待できる(構造ヘルスマニタリング)。また、可逆的でリアルタイムな張力応答を活かした応用を模索中である。

研究テーマC 光で剥がせる液晶接着剤の開発

基礎科学的な展開: カラムナー液晶のように分子間相互作用を強くすると材料自体の凝集力(cohesive force)が向上して接着力があがったというのは、凝集破壊が起こる系においては納得できる結果である。しかし一方で、接着剤と基板の界面における相互作用(adhesion force)については、分子論的な理解がなされていない。これについて、シミュレーション計算化学の研究者と共同で理解を深める。また、液晶中で光励起された分子の高速なコンフォメーション変化について、羽田研究者(2期生)の最先端のフェムト秒電子線回折法を駆使して、共同研究により解き明かす。

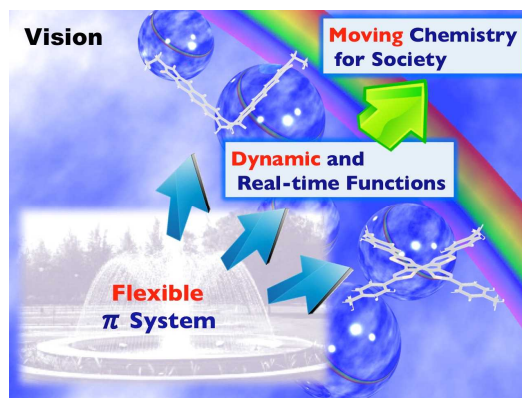
応用技術的な展開: 化学系企業と連携して共同特許出願に至った。現在、社会実装をめざした応用展開を模索している。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

独自に開発した「動く π 共役分子」を基盤として、数多くの機能材料の創出と分子技術の開拓に成功し、当初の期待以上の進捗が得られた。さきがけ研究者間の共同研究も順調に進み、論文投稿やプレスリリースに至った。領域総括や領域アドバイザーからは、研究指導だけでなく測定協力までしていただき、成果をあげることができた。また、Science for Society プログラムに参加した機会を活かし、企業研究者の意見を参考にしながら研究を進めることで、実用を目指した共同特許出願および共同研究契約に発展させることができた。今後も、基礎科学・応用技術の両面において大いに発展が期待でき、執行した研究費に見合う実績をあげることができたと考えている。波及効果として、文部科学大臣表彰若手科学者賞・日本化学会進歩賞・民間企業の研究奨励賞などの受賞につながり、産官学を問わず高い評価を得ることができた。個人としても、研究者自身の昇格のきっかけとなり、社会貢献を見据えた大学研究のビジョンを培うことができた。



(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

齊藤研究者は、分子の構造柔軟性に由来する物性の変換に着目したさきがけ研究テーマを設定し、柔軟な骨格の持つ「動的な状態変化」を引き起こすことのできる一連の機能性材料の開発に成功した。具体的には、①局所粘度分布を可視化する分子プローブの開発、②高機能メカノクロミック材料の開発、③光で剥がせる液晶接着剤Light-melt adhesiveの開発、であるが特筆すべきは、いずれも基礎的学理を追求する一方で、それを利用した機能材料開発と社会的価値創出を両立させたことである。領域総括や領域アドバイザーからの研究指導に加え、JST戦略研究推進部の“SciFoS(Science for Society)活動プロジェクト”に参加すると共に、公益社団法人 新化学技術推進協会(JACI)との交流会で発表するなどの機会を活かし、企業研究者の意見を参考にしながら研究を進めることで実用を目指した研究に発展させている。これらの成果は産官学を問わず高い評価を得て、文部科学大臣表彰若手科学者賞・日本化学会進歩賞・民間企業の研究奨励賞など多数の受賞につながり、本分野のトップランナーの一人として認められている。また、個人としても自身の昇格のきっかけとなり研究者としての飛躍につながった。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Chunxue Yuan, Shohei Saito*, Cristopher Camacho, Stephan Irle*, Ichiro Hisaki, Shigehiro Yamaguchi* "A π -Conjugated System with Flexibility and Rigidity That Shows Environment-Dependent RGB Luminescence." *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9346–9349. **Highlighted in Chemical & Engineering News.**
2. Kazuhiko Nagura, Shohei Saito*, Hitoshi Yusa, Hiroshi Yamawaki, Hiroshi Fujihisa, Hiroyasu Sato, Yuichi Shimoikeda, Shigehiro Yamaguchi* "Distinct Responses to Mechanical Grinding and Hydrostatic Pressure in Luminescent Chromism of Tetrathiazolylthiophene." *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10322–10325. **Highly cited paper in Web of Science.**
3. Chunxue Yuan, Shohei Saito*, Cristopher Camacho, Tim Kowalczyk, Stephan Irle*, Shigehiro Yamaguchi* "Hybridization of a Flexible Cyclooctatetraene Core and Rigid Aceneimide Wings for Multi-Luminescent Flapping π Systems." *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2193–2200. **Selected as Inside Cover. Highlighted in Noteworthy Chemistry (ACS). Highlighted in SYNFACTS.**
4. Shigeki Kawai*, Shohei Saito, Shinichiro Osumi, Shigehiro Yamaguchi, Adam S. Foster, Peter Spijker, Ernst Meyer "Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons." *Nature Commun.* **2015**, 6, 8098.
※ 分子技術2期生 川井茂樹研究者(スイス, バーゼル大学)との共同研究成果.
5. Shohei Saito*, Shunpei Nobusue, Eri Tsuzaka, Chunxue Yuan, Chigusa Mori, Mitsuo Hara, Takahiro Seki, Cristopher Camacho, Stephan Irle, Shigehiro Yamaguchi* "Light-melt adhesive based on dynamic carbon frameworks in a columnar liquid crystal phase." *Submitted*, **2016**.

(2)特許出願

研究期間累積件数:3 件

1.

発 明 者: 齊藤尚平, 山口茂弘

発明の名称: π 電子系化合物及び硬化反応可視化剤

出 願 人: 名古屋大学

出 願 日: 2013/12/13

出 願 番 号: 特願 2013-257581, 特開 2015-113312

2.

発 明 者: 齊藤尚平, 山口茂弘, 渡辺淳, 小谷真央

発明の名称: π 共役化合物, π 共役化合物を用いた接着剤, 接着剤の使用方法, 接合部の剥離方法, 及び π 共役化合物の製造方法

出 願 人: 名古屋大学, 電気化学工業株式会社(現 Denka 株式会社)

出 願 日: 2014/2/21

出 願 番 号: 特願 2014-032173

※ 加藤隆史総括(東京大学)・清水紀弘領域アドバイザー(Denka)の仲介および Science for Society プロジェクトの実施により Denka 株式会社との共同研究契約へと発展



3.

発 明 者： 藪 浩, 齊 藤 祐 太, 齊 藤 尚 平, 山 口 茂 弘, 信 末 俊 平

発明の名称：メカノクロミック発光材料、該メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂

出 願 人： JST

出 願 日： 2014/11/18（国内出願）, 2015/11/16（PCT 出願）

出 願 番 号： 特願 2014-233309（国内出願）, PCT/JP2015/82143（PCT 出願）

※ 分子技術1期生 藪浩研究者(東北大学)との共同研究

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要学会発表

1. 日本化学会 第 95 春季年会 **進歩賞受賞講演**
「柔軟な発光分子の動きを活かした可視化技術の開拓」
2015 年 3 月 28 日（日本大学）
2. JST さきがけ「分子技術と新機能創出」研究者と JACI との交流会
「動く π 共役骨格にもとづく材料機能の創出」
2015 年 5 月 13 日（東京都千代田区公益社団法人 新化学技術推進協会）
3. 高分子学会 第 64 回年次大会 **若手招待講演**
「動く π 共役骨格を活かした機能材料の開発と技術展開」
2015 年 5 月 28 日（札幌コンベンションセンター）
4. XXIV International Materials Research Congress (MRS-Mexico) **Invited Lecture**
“Light-Melt Adhesive: Photoinduced Separation of Bonded Materials”
2015 年 8 月 17 日（Mexico, Cancun）
5. Pacifichem 2015, Design of Innovative Photochromic Applications (#399)
“Reversible force visualization on luminescent elastomer films”
2015 年 12 月 17 日（Hawaii Convention Center）
6. Pacifichem 2015, Fusion Materials: Functional Self-Organized Materials Consisting of Fused Organic and Inorganic Components (# 294)
“Light-melt adhesive: Photomelting of flexible carbon frameworks in columnar liquid crystal phase”
2015 年 12 月 19 日（Hawaii Convention Center）

受賞

1. 名古屋大学 第2回石田賞(25.11)
2. エヌエフ基金 研究開発奨励賞(H25.11)
3. 日本画像学会 コニカミノルタ画像科学奨励賞(H26.3)
4. 英国王立化学会&日本化学会 第8回 PCCP Prize(H26.3)
5. 日本化学会 若い世代の特別講演証(H26.3)
6. 文部科学省 文部科学大臣表彰若手科学者賞(H26.4)
7. 日本化学会 進歩賞(H27.3)
8. 第6回丸山記念研究奨励賞(H27.4)

著作物

1. 化学同人 月刊「化学」2014年5月号（解説）
「 π 共役骨格を動かして機能を発現する」
齊藤尚平, 山口茂弘
2. 日本化学会「化学と工業」2014年9月号（飛翔する若手研究者）
「動く発光団の開発とマテリアルイメージング技術への展開」
齊藤尚平
3. フロンティア出版「自己組織化マテリアルのフロンティア」2015年12月発行
「柔軟な π 骨格の動きを活かして材料技術をうみだす」（第3章4項）
齊藤尚平
4. 高分子(学会誌) 2016年2月号トピックス
「分子で考える『力と光』」
齊藤尚平

プレスリリース

1. 日本化学会 第93春季年会に関する記者会見
「単一発光団によるRGB発光の実現」
齊藤尚平, 山口茂弘
2. JST 科学技術振興機構報 第1124号
「グラフェンナノリボンへのホウ素原子のドーピングに成功」
川井茂樹, 齊藤尚平, 山口茂弘
※ 分子技術2期生 川井茂樹研究者(スイス, バーゼル大学)との共同研究成果.