

研究助成研究成果報告書

令和 元年 8月28日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

相良 剛光 印

記

1.研究課題名

和文 ロタキサンを超分子メカノルミノファーとして導入したエラストマーの開発
英文 Development of elastomer having rotaxanes as supramolecular mechanoluminophores

2.申請者名(代表研究者)

氏名 相良剛光	ローマ字表記 Yoshimitsu Sagara
所属大学・機関名 北海道大学	英訳表記 Hokkaido University
学部・部課名 電子科学研究所	英訳表記 Research Institute for Electronic Science
役職名 助教	英訳表記 Assistant Professor

3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) Weder Christoph	Adolphe Merkle Institute, the University of Fribourg Professor
(英訳表記) Christoph Weder	(英訳表記) Adolphe Merkle Institute, the University of Fribourg Professor
(氏名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

In decade, mechanophores, which exhibit various outputs in response to mechanical stimuli, have been investigated in polymer chemistry. Especially, mechanophores that change the photophysical properties have attracted enormous attention because such mechanophores can visualize damage area of polymers and evaluate mechanical stress applied to the polymeric materials when covalently introduced into polymers or other materials. Most mechanophores normally require scission of covalent bonds in mechanophore's molecular structure for activation. Therefore, forces required for activation are relatively large and reverse conversion needs other external stimuli or long time. Furthermore, some mechanophores like spiropyran can be also activated by light irradiation. Our research group has developed a completely different mechanophore-type, rotaxane-based supramolecular mechanophores, to overcome these issues. In the case of the supramolecular mechanophores, no covalent bond scission is needed for activation. Thus, instantly reversible feature can be achieved. Indeed, when a prototype rotaxane-based mechanophore was covalently embedded into polyurethane chains, the resultant polyurethane specimen exhibit instantly reversible on/off switching of photoluminescence upon stretching.

In this study, we demonstrated another significant advantage of the supramolecular approach to mechanophores, i.e., that the optical signal produced can readily be tailored by just changing the luminophores. The luminophore used in the prototype mechanophore was replaced with a π -extended pyrene, anthracene, DCM, or BODIPY group. Polyurethanes having pyrene-, anthracene-, or DCM-based mechanophore were found to show on/off switch of blue, green, or orange emission. Furthermore, blending these three polyurethanes allow us to access white-light-emissive polyurethane. However, a BODIPY-based rotaxane exhibits strong red emission even before tensile deformation when embedded into polyurethane. This is probably because lower association constant between the luminophore and quencher group. We also found that swelling the films with some organic solvent can enhance the emission contrast upon stretching.

5.研究目的

近年、機械的刺激により共有結合が切断されて分子構造が変化する分子骨格（メカノフォアと呼ばれる）を導入した高分子材料が盛んに研究され、一つの大きな潮流となっている。特に、機械的刺激により蛍光特性が変化するメカノフォアを導入したポリマー材料は、外部から受けるダメージを簡便に可視化・検出することができるため、非常に有益である（D. A. Davis et al., *Nature* **2009**, 459, 68）。現在、いくつかの研究グループが共有結合を切断することにより蛍光特性が変化するメカノフォアの開発に取り組んでいるが、そのようなメカノフォアを論理的に設計・合成することは未だ困難であり、可視領域で高い蛍光量子収率を示すメカノフォアの報告例は未だ限られている。また、一般に共有結合を切断するために必要な力は大きく、鋭敏に機械的刺激を検出する用途には向いていない。このような背景を踏まえ、我々の研究グループでは、長年超分子化学の研究分野で盛んに研究されてきたインターロック分子の一つであるロタキサンの特殊な構造に着目し、ロタキサン型超分子メカノフォアの開発に成功した。このメカノフォアでは、**activation** に共有結合の切断を必要としないため、極めて弱い力で **activation** することができ、可逆性に富み、機械的刺激のみを特異的に検出することができる。実際に、このメカノフォアを共有結合を介してポリウレタン主鎖に導入して作製したフィルムは、伸縮に応じて、瞬時、かつ可逆的に蛍光を on/off スイッチすることが明らかとなった。

本採択課題では、上述したプロトタイプのロタキサンの環状分子に導入した蛍光団を、様々な蛍光色を示す他の蛍光団に変更したロタキサン型超分子メカノフォアを合成し、プロトタイプのロタキサンで実証した動作原理が普遍的であるかを明らかとすることを目的に研究を推進した。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

本研究が着実に推進されたことにより、プロトタイプのロタキサン型超分子メカノフォアで実証された動作原理が、ある程度普遍的であることがわかった。単純に環状分子に導入する蛍光団を変更するだけで、狙った色の蛍光色の on/off スイッチが達成されることが明らかとなったことは意義深い。しかし、BODIPY 誘導体を用いたロタキサンでは、赤色蛍光の完全 on/off スイッチができなかったことから、より汎用性の高い分子設計指針を今後確立することが重要となる。また、現状のロタキサンでは合成ステップに 30 ステップ以上必要となり、およそ実用的とは言えない。そのため、分子デザインを大きく見直し、煩雑ではない合成ルートを確認する必要がある。さらに、メカノフォアを作製する際に、超分子化学的アプローチを適用することは有意義であることが明らかとなったため、ロタキサン以外のモチーフを用いて、メカノフォアを作製することも現在検討中である。

その一方で、これら超分子メカノフォアの具体的な応用例を例示することも重要である。従来の共有結合の切断を必要とするメカノフォアと比較した際の超分子メカノフォア大きな利点として、共有結合を切断する必要が無いため、比較的弱い力で発光特性変化が実現できること、そして可逆性に富むことが挙げられる。そのため、例えば、生細胞などが生み出すような極めて微細な力を検出するためのメカノプローブとしての応用が期待できると考えており、今後、ポリマー材料のみならず、そのような生体応用も視野に入れて研究を推進していく予定である。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

1. “Mechanoresponsive Behavior of a Polymer-Embedded Red-Light Emitting Rotaxane Mechanophore”
Tatsuya Muramatsu, **Yoshimitsu Sagara**,* Hanna Traeger, Nobuyuki Tamaoki, Christoph Weder*
ACS Applied Materials & Interfaces, **2019**, *11*, 24571–24576.
2. “Rotaxane-based Mechanophores Enable Polymers with Mechanically Switchable White Photoluminescence”
Yoshimitsu Sagara,* Marc Karman, Atsushi Seki, Mehboobali Pannipara, Nobuyuki Tamaoki, Christoph Weder*
ACS Central Science, **2019**, *5*, 874–881.
(プレスリリースを行った。C&EN News の VIDEO 欄, MRS Bulletin の Materials NEWS 欄 (Vol.44, p.601)、Chem-Station のスポットライトリサーチなど様々なメディアで取り上げられた。)

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

まずは、本研究課題を採択してくださった財団の関係者、並びに選考委員の先生方に厚く御礼申し上げます。貴財団より頂いた助成金により、当該研究を格段に進めることができました。特に、本助成金により購入した装置である引っ張り試験機は、本研究により開発されたフィルムの物性評価に必須の装置となりました。おかげさまで、二本の学术论文を世に出すことができました。特に、そのうちの一本に関しては、雑誌編集部よりの勧めもあり、プレスリリースを行い、発表した研究内容は様々な媒体で取り上げられ、大きな反響を呼んでいます。

貴財団には引き続き、若手の研究者が独立した研究を推進するのを支援して頂ければ、日本の学術・産業界にとって非常に有意義であると思います。一方、助成金を「田中ゴム科学技術賞」としていただいたことも、研究者自身の業績欄の受賞歴に記載することができるため、若手研究者にとって励みになりますし、とてもありがたいです。今後も、資金面で可能であれば、同様の助成を拡大していただけるとありがたく存じます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上