

6. 研究内容及び成果

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

北海道大学 電子科学研究所
助教 相良 剛光

1. はじめに

近年、主に高分子化学の分野で、「メカノフォア」と呼ばれる機械的刺激に応答して化合物の放出や触媒作用、そして吸収・発光特性変化などの様々なアウトプットを示す分子骨格が盛んに研究されている。特に吸収・発光特性が変化するメカノフォアはポリマー材料が受けるダメージを簡便に可視化・評価できるため、有用である。しかし、これまでに報告されている大半のメカノフォアでは、吸収・発光特性の変化を誘起するために、メカノフォア内部の共有結合を切断する必要があった。そのため既存のメカノフォアでは、分子設計指針を立てるのが困難であり、吸収・発光特性の変化を誘起するために必要となる力が比較的大きく、また、可逆性に乏しい等の用途によっては欠点となる課題があった。

そこで我々は、超分子化学の分野で長く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を持つ特殊な構造を積極活用した「ロタキサン型超分子メカノフォア」を開発した^[1]。この超分子メカノフォアの動作原理は図1に示すとおりである。この超分子メカノフォアは蛍光団を持つ環状分子と、立体的にかさ高いストッパー部位と消光団からなる軸分子で形成される。機械的刺激が印加されていない状態では、消光団が蛍光性環状分子に包摂され、蛍光団からの蛍光は消光される。しかし、いったん機械的な刺激が加わると、環状分子が消光団からスライドして離れ、その結果、強い蛍光が観察されるようになる。我々が最初に開発したロタキサン型超分子メカノフォアの具体的な分子骨格を図2aに示す。環状分子に導入する蛍光団として π 共役が拡張されたベンゾチアジアゾール骨格を用いた。また、消光団として、ナフタレンジイミドを用い、ストッパー部位としてロタキサン合成において汎用されるテトラフェニルメタン骨格を用いた。さらに、二つのストッパー部位のうちの一つと、環状分子にそれぞれ水酸基を導入し、共有結合を介してポリマーを導入できるようにした。実際にこのロタキサンを共有結合を介してポリウレタン主鎖に導入してキャスト法により作製したフィルムは伸縮に応じて瞬時、かつ可逆的に発光をOn/Offすることがわかった(図2b、c)。このようなロタキサン型超分子メカノフォアは、スピロピランなどの従来型のメカノフォアとは異なり、機械的刺激のみを特異的に検出することができ、共有結合を切断しているわけではないので、極めて小さい力を検出することができる。

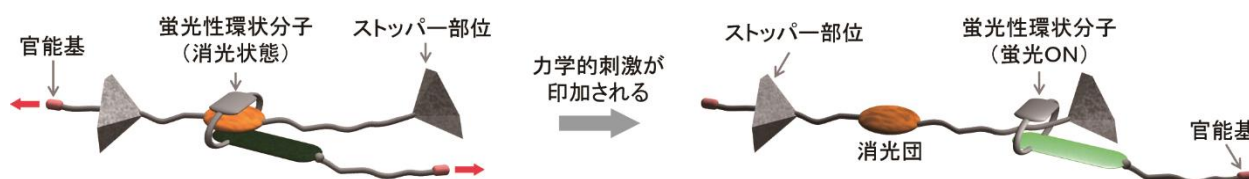


図1. ロタキサン型超分子メカノフォアの動作原理

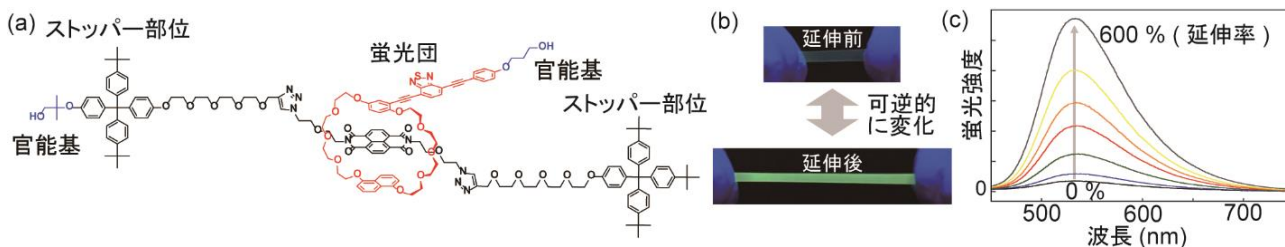


図2. (a) プロトタイプのリタキサン型超分子メカノフォア (b) 作製したエラストマーが延伸前後で示す発光特性変化(紫外光照射下) (c) 延伸に伴う蛍光スペクトル変化

2. 本研究の目的

本研究では、図1に示したロタキサン型超分子メカノフォアの動作原理が普遍的であることを示すため、プロトタイプタイプのロタキサン型超分子メカノフォアで得られた知見を基に、様々な蛍光色を示す蛍光団を導入し、対応するロタキサン、及びそれらロタキサンを導入したポリウレタンを作製し、それぞれの蛍光色の機械的刺激によるOn/Offスイッチを目指した。

3. 実験・結果・考察

3-1. 青色・緑色・橙色の蛍光色の On/Off スwitchの達成

まず、図 2a の分子骨格で蛍光団として用いていた 4,7-bis(phenylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazole を、 π 共役系を拡張したピレンやアントラセン、そしてレーザー色素としてよく知られた 4-(dicyanomethylene)-2methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)に変更した三種類のロタキサン、**Py-Rot**、**An-Rot**、および、**DM-Rot**を設計・合成した(図3)。ロタキサン形成に伴い、溶液中では、それぞれの蛍光団からの青色、緑色、橙色の蛍光が、軸分子に存在する消光団であるナフタレンジイミドによって完全に消光されることがわかった。次に、先行研究と同様に、それぞれのロタキサン型超分子メカノフォアをポリウレタン主鎖に共有結合を介して導入した、**Py-Rot-PU**、**An-Rot-PU**、および、**DM-Rot-PU**を共重合法により合成した。各ロタキサンの導入率は0.45 wt%である。それぞれのポリウレタンをTHFに溶解し、キャスト法により均一な厚さを持つポリウレタンフィルムを得たのちに、dog-bone型に切り抜いた。それぞれのフィルムは、365 nmの励起光照射下、伸縮に応じて青色、緑色、橙色の蛍光色を瞬時かつ可逆的にOn/Offスイッチすることがわかった(図4)。この結果から、蛍光団を変更しても、図1に示した動作原理がそのまま機能することが明らかとなった。

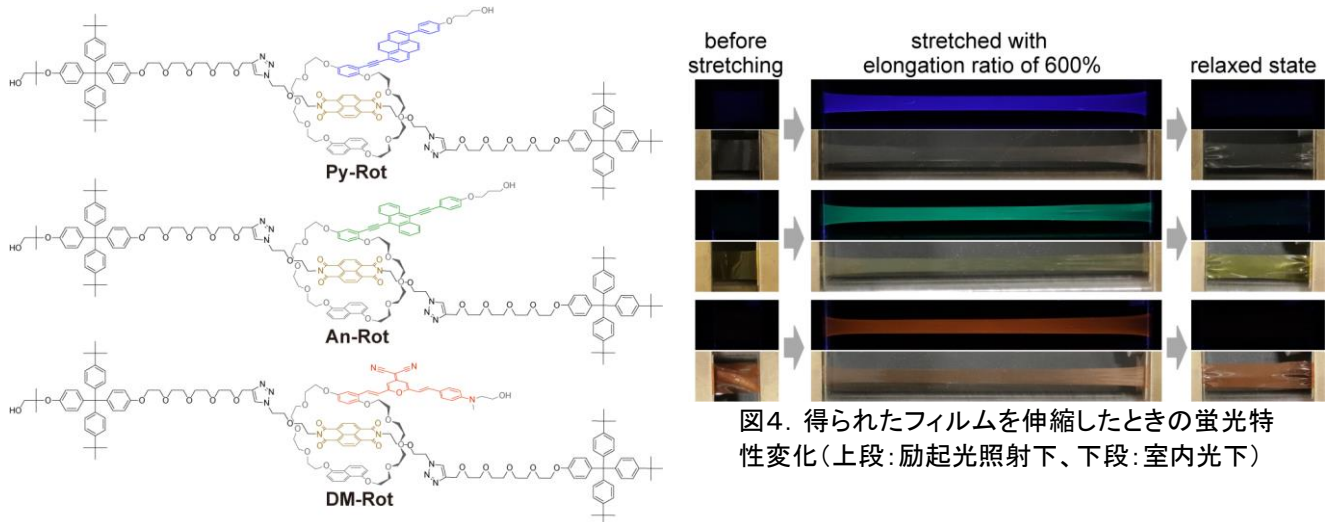


図3. 新しいロタキサン型超分子メカノフォア

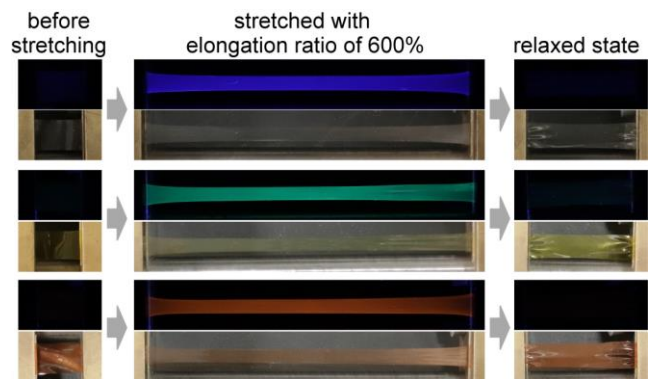


図4. 得られたフィルムを伸縮したときの蛍光特性変化(上段:励起光照射下、下段:室内光下)

3-2. 白色蛍光の On/Off スwitchの達成

次に、3-1で得られた三種類の異なる蛍光色を示すポリウレタンを、混合することで白色蛍光のOn/Offスイッチが実現できるかを検討した。これまでに、機械的刺激を受けて蛍光色が変わり、白色蛍光となる材料の報告例はあるが、機械的刺激により白色蛍光が消光したり、強蛍光状態となる機能性材料の報告例はなかった。様々な混合試験の結果、**Py-Rot-PU**、**An-Rot-PU**、および、**DM-Rot-PU**を重量比8:16:5の割合で混合して得られるポリウレタン(**Mix-Rot-PU**)が、励起光(365 nm)照射下、伸縮に応じて白色蛍光をOn/Offスイッチすることがわかった(図5)。この**Mix-Rot-PU**に対し、0%から600%まで延伸し、その後縮めた際の蛍光スペクトル変化を図6に示した。延伸前の状態からは蛍光はほぼ観

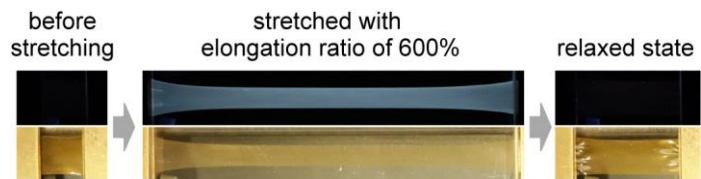


図5. **Mix-Rot-PU** を伸縮した時の蛍光特性変化(上段:励起光照射下、下段:室内光下)

察されなかったが、延伸率の上昇に伴い、青色、緑色、橙色の各領域において蛍光強度の上昇が観察された。さらに、600%より縮めた際には、急激な蛍光強度の減少が観察され、伸縮による蛍光特性変化にヒステリシスがあることがわかった。さらにサイクル試験を行い、450 nm、500nm、600 nm において蛍光強度変化を測定したところ、それぞれの波長において良好な可逆性があることがわかった。以上の成果は学術論文として既に発表済みであり^[2]、プレスリリースも行った。

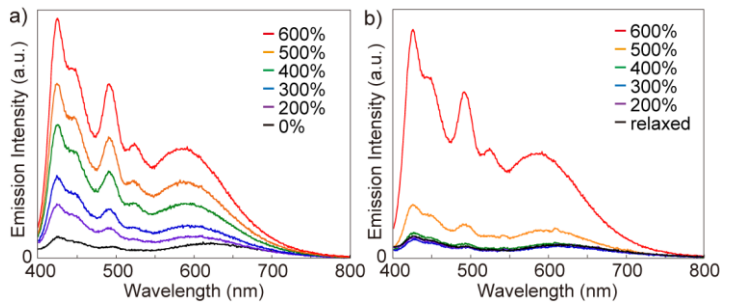


図6. Mix-Rot-PU を伸ばしたとき(a)、および縮めたとき(b)の蛍光スペクトル変化

3-3. 赤色蛍光を示すメカノフォアの開発と溶媒効果

さらに、ロタキサン型超分子メカノフォアの分子デザインの普遍性を示すため、赤色蛍光の On/Off スイッチを示すロタキサン型超分子メカノフォアの開発を目指した。図6a に新たにデザインした **BP-Rot** の分子骨格を示した。赤色蛍光団としては π 共役が拡張された BODIPY 誘導体を用いた。前述した **Py-Rot**、**An-Rot**、および **DM-Rot** と同様に、溶液中では蛍光団からの赤色蛍光はほぼ完全に消光されていた。しかし、ポリウレタンに共有結合を介して導入し、フィルムに成型した後は、当初の予想に反して強い蛍光が観察される結果となった。得られたフィルムを延伸すると確かに蛍光強度は上昇するものの、初期の蛍光強度が大きく、そのコントラストは小さくなってしまった(図6b)。これは、主に蛍光団と消光団であるナフタレンジイミド部位の会合定数が低いことが原因である。会合定数が低いために、フィルム成型時に、消光団から離れた位置に固定化されてしまった蛍光団の割合が大きいことが強い赤色蛍光の原因となっていると考察している。その一方、作製したフィルムをフェニルアセトニトリルなどの各種有機溶媒で膨潤すると、その蛍光コントラストが大きく改善されることが明らかとなった。これは、溶媒分子がフィルム内に取り込まれ、ロタキサンを形成している環状分子の自由度が増し、消光団と近接できるようになることで消光されるようになったと考えている。本 **BP-Rot** に関する研究成果も既に論文として発表済みである^[3]。

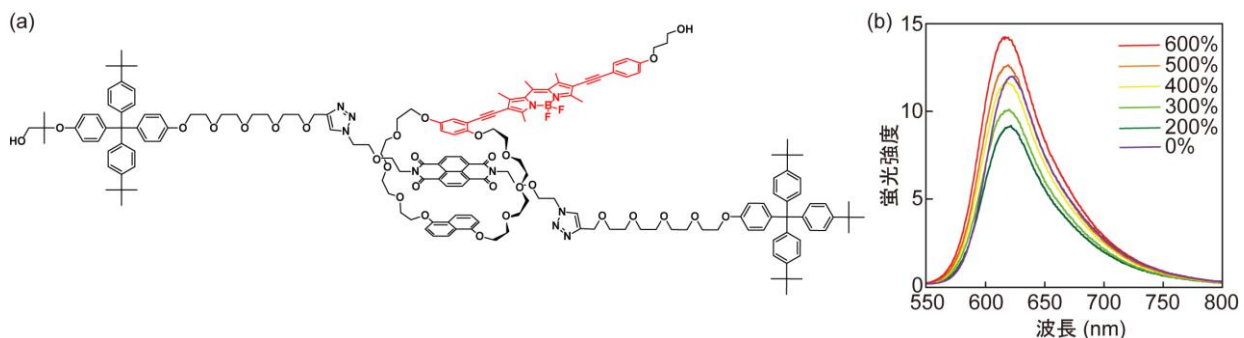


図6. (a)BP-Rot の分子骨格 (b)BP-Rot-PU を伸縮した時の蛍光スペクトル変化

4. まとめ

本研究では、プロトタイプのリタキサン型超分子メカノフォアで用いていた蛍光団を青色、緑色、橙色、赤色の様々な蛍光色を示す蛍光団に置き換え、動作原理の普遍性を探ると共に、白色蛍光の On/Off スイッチの実現までを目指した。蛍光団として π 共役を拡張したピレン、アントラセン、そして DCM 誘導体を用いた場合には、得られたロタキサンを導入したポリウレタンフィルムは良好な On/Off スイッチ特性を示し、これらの三種のポリマーをブレンドすることにより白色蛍光の On/Off スイッチまでもが達成された。その一方、BODIPY 誘導体を導入したメカノフォアを使って作成したポリウレタンでは、最初から顕著な赤色蛍光が観察されてしまった。以上の結果より、図1の動作原理は幅広く様々な蛍光団に適用できることが明らかとなったが、分子骨格によっては、初期状態で完全に消光されないということも同時に明らかとなった。

5. 参考文献

- [1] Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1584-1587.
- [2] Y. Sagara, M. Karman, A. Seki, M. Pannipara, N. Tamaoki, C. Weder, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 874-881.
- [3] T. Muramatsu, Y. Sagara, H. Traeger, N. Tamaoki, C. Weder, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 24571-24576.