

機械的刺激を高感度に赤色蛍光で検出できる ポリウレタンの創製

相良剛光

東京工業大学 物質理工学院 材料系 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Development of polyurethane exhibiting On/Off switch of red fluorescence with high sensitivity upon stretching

Yoshimitsu Sagara

Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Mechanophores that change the photophysical properties responding to mechanical stimuli have attracted much attention because the mechanophores can visualize damage and mechanical failure of polymeric materials when covalently embedded into the polymers. Our groups have developed rotaxane-based supramolecular mechanophores that do not need scission of covalent bonds for activation. Here we report rotaxane-based supramolecular mechanophores that utilize fluorescence resonance energy transfer. The rotaxane-based supramolecular mechanophores were covalently introduced into linear, segmented polyurethane chain. The films that were obtained by solvent casting exhibits red emission in the force-free states, which is ascribed to the efficient energy transfer from the 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene group to the π -extended BODIPY moiety, and change the emission intensity upon stretching.

KEYWORDS: mechanophore, rotaxane, fluorescence, energy transfer

1. はじめに

近年、機械的刺激に応じて様々なアウトプットを示すメカノフォアと呼ばれる分子骨格が盛んに研究されている¹⁾。中でも、機械的刺激に応じて吸収・発光特性が変化するメカノフォアは、導入したポリマーが受けたダメージや力を可視化・定量評価できると考えられ、これまでに多くのメカノフォアが報告されてきた^{2,3)}。吸収・発光特性が変化する多くのメカノフォアでは、吸収・発光特性変化を引き起こすために共有結合を切断する必要がある。一方で、共有結合を切断する必要のないメカノフォアも複数例報告されている⁴⁾。共有結合の切断を伴わないメカノフォアは、弱い力で activation でき、良好な可逆性があり、比較的分子設計

指針が立てやすいといった利点が存在し、アプリケーションによっては有利である。

我々の研究グループでは、超分子化学の分野で長年研究されてきたロタキサンのインターロック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てきた⁵⁻⁷⁾。このロタキサン型超分子メカノフォアは蛍光団を持つ環状分子と、消光団と嵩高いストッパー部位を持つ軸分子の二分子で構成される。初期状態では蛍光団が消光団近傍に存在し、蛍光団からの蛍光が効率よく消光される。しかし、いったん力が印加されて環状分子が軸分子上をスライドすると、蛍光団が消光団から離れ、結果的に蛍光団からの蛍光が観察されるようになる。この蛍光特性変化は可逆であり、このメカノフォアを導入したポリウレタンでは、フィルムを作製し、伸縮させると、蛍光色の明滅が観察される。さらに、ロタキサン型超分子メカノフォアでは単純に用

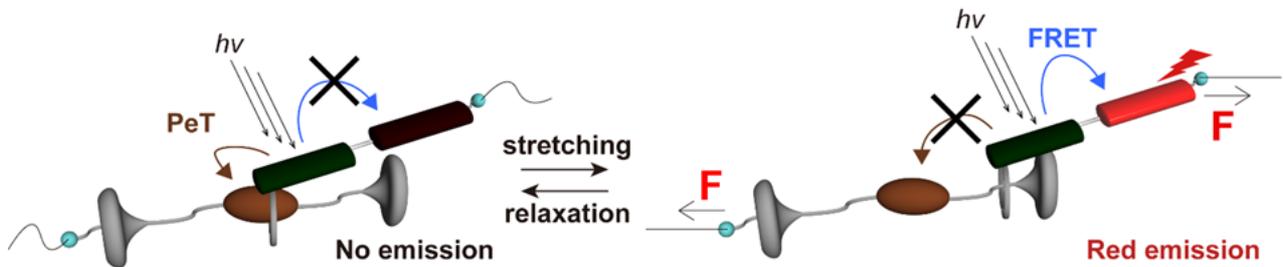


Fig. 1. Schematic illustration of rotaxane-based supramolecular mechanophores that utilize FRET mechanism.

いる蛍光団を変更するだけで、多様な蛍光色の On/Off スイッチが達成できることも明らかとなった⁶⁾。しかし、 π 共役部位を拡張した BODIPY 誘導体を赤色蛍光団として導入した超分子メカノフォアでは、導入したポリウレタンエラストマーから力を印加していない状態でも無視できない強度の赤色蛍光が観察された⁷⁾。これは用いた蛍光団と消光団の間の会合定数が低いためである。そこで本研究では、ロタキサン型超分子メカノフォアに蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) 機構を導入し、より大きな赤色蛍光強度変化を示す超分子メカノフォアの開発を目指した。

2. 結果・考察

2.1 動作機構

本研究で開発する FRET 機構を組み込んだロタキサン型超分子メカノフォアの動作機構の例を Fig. 1 に示す。ロタキサンの環状分子に緑色蛍光団を導入し、適切な長さのリンカーを介して赤色蛍光団を導入した。初期状態では、消光団が環状分子に包接され、緑色蛍光を励起光により選択的に励起しても、赤色蛍光団への FRET が起きる前に消光団への電子移動が起き、蛍光は観察されない。しかし、機械的刺激がメカノフォアに伝達され、環状分子がスライドして消光団から離れると、励起された緑色蛍光団から赤色蛍光団に FRET が起き、赤色の蛍光が観察されるというものである。

2.2 初期検討

本研究の開始に先立ち、ドナー、およびアクセプターとなる分子骨格の選定、およびプロトタイプのロタキサンの合成と機能評価を行った。FRET を誘起するためのドナーとアクセプターのペアとしては、緑色蛍光団である 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene をドナー、赤色蛍光団として π 共役を拡張した BODIPY 誘導体をアクセプターとして選定した。この蛍光団の組み合わせでは、励起光として 480 nm の励起光を用い

れば、ほぼ選択的に緑色蛍光団のみを選択できることが明らかとなった。さらに、Fig. 1 に示した動作機構を考慮して設計したロタキサン **Ant-BP-rot** を設計・合成し (Fig. 2)、その刺激応答特性をポリウレタンに導入して評価した。Fig. 3 に **Ant-BP-rot** をポリウレタンに導入して製膜し (**Ant-BP-rot-PU**)、得られたフィルムを延伸したときの蛍光強度変化の結果を示す。フィルムからは初期状態において緑色蛍光は観察されず、赤色蛍光のみが観察され、効率の良いエネルギー移動が緑色蛍光団と赤色蛍光団の間で起きていることがわかった。その一方で、初期状態でも強い赤色蛍光が観察され、延伸による大きな蛍光強度変化が達成できないという知見が得られた。

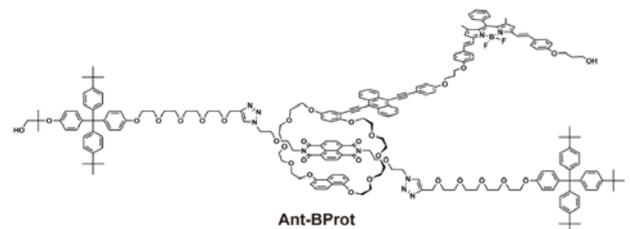


Fig. 2. Molecular structure of rotaxane-based supramolecular mechanophore **Ant-BP-rot**.

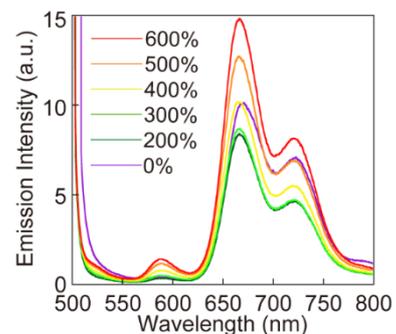


Fig. 3. Emission spectra of **Ant-BP-rot-PU** upon tensile deformation. $\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$

2.3 分子設計

Ant-BP-rot-PU において初期状態で強い赤色蛍光が

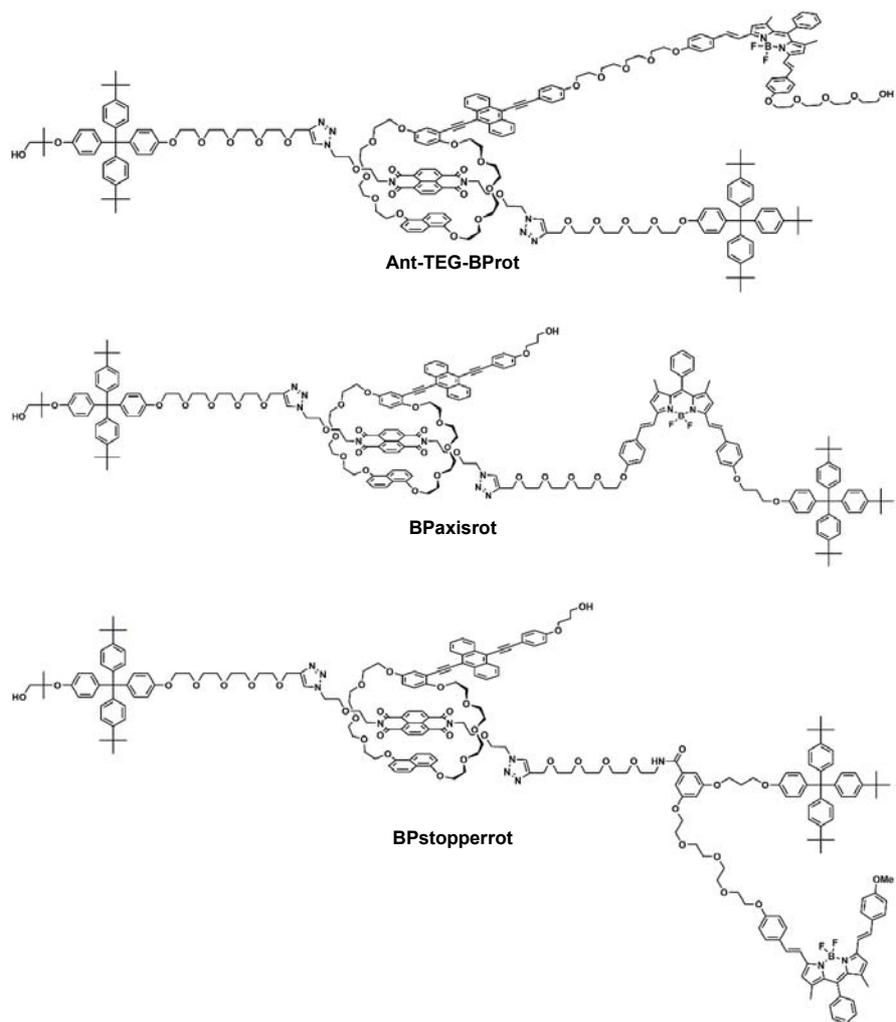


Fig. 4. Molecular structures of rotaxane-based supramolecular mechanophores that utilize FRET mechanism.

観察された原因は、緑色蛍光団と消光団の会合定数が低くなっているからである。大変面白いことに、この緑色蛍光団のみを用いたロタキサン型超分子メカノフォアでは緑色蛍光の明確な On/Off スイッチが達成されており⁶⁾、蛍光団と消光団の会合定数はある程度高い。そのため、BODIPY 誘導体を導入することで会合定数が低下する原因として、次の二点が考えられた。まず一つ目は、ポリウレタンに導入した **Ant-BP-rot** がポリウレタンからナノ相分離して凝集し、BODIPY 誘導体も含めた π 共役部位がスタックすることにより環状分子と消光団の会合定数が低下した可能性である。二つ目は、環状分子の構造が大きくなったため、溶媒キャスト法による製膜時に消光団から離れた位置にトラップされてしまう環状分子の割合が増加した可能性である。

以上の考察を踏まえて、本研究では、3つの異なるロタキサン型超分子メカノフォア **Ant-TEG-BProt**, **BPaxisrot**, **BPstopperrot** を設計・合成した (Fig. 4)。いずれの場合においても緑色蛍光団と赤色蛍光団の組

み合わせは変更せず、リンカーの種類や、ロタキサンに蛍光団を導入する位置を変更した。**Ant-TEG-BProt** は、アントラセン誘導体と BODIPY 誘導体の間に、ある程度の長さを持つテトラエチレングリコールがリンカーとして導入され、BODIPY 誘導体部位が、他のロタキサンの π 共役部位のスタック構造に取り込まれずにポリウレタン中に分散することが期待された。そのため、BODIPY 誘導体と他の π 共役部位との間に相互作用が生じることを防ぐことができると期待された。一方、**BPaxisrot** と **BPstopperrot** は、BODIPY 誘導体が環状分子ではなく軸分子に導入されており、環状分子の運動性に影響が出ないような設計となっている。

2.4 機能評価

まず、合成したロタキサン **Ant-TEG-BProt**, **BPaxisrot**, **BPstopperrot**, および **Ant-TEG-BProt** で用いた環状分子である **Ant-TEG-BPring** のクロロホルム溶液中における吸収・蛍光スペクトルを測定した (Fig.

5)。Ant-TEG-BProt の 490 nm 付近のアントラセン部位由来の吸収は、若干レッドシフトしており、これは、溶液中で、アントラセン部位と消光団が基底状態において相互作用していることを示している。一方、蛍光スペクトルでは、Ant-TEG-BPring が緑色蛍光を示さず、強い赤色蛍光を示したことから、アントラセン誘導体から BODIPY 誘導体間の距離を長くしても、FRET が高効率で起こっていることが分かった。さらに、いずれのロタキサンにおいても溶液中では赤色蛍光がほとんど観察されず、緑色蛍光団から消光団への PeT が支配的となり、FRET が抑制されていることが分かった。

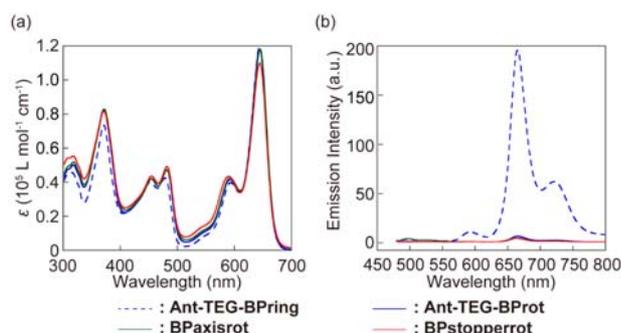


Fig. 5. (a) Absorption and (b) emission spectra of Ant-TEG-BProt, BPaxisrot, BPstopperrot, and Ant-TEG-BPring. $\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm.

溶液中でそれぞれのロタキサンの赤色蛍光がほぼ消光されていることを確認したのち、それぞれのロタキサンを poly(tetrahydrofuran) ($M_n = \text{ca. } 2,000$), 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate), および 1,4-butanediol との重付加反応によりポリウレタンを導入した。それぞれのロタキサンを導入したポリウレタンを Ant-TEG-BProtPU, BPaxisrotPU, そして BPstopperrotPU と呼称する。機械的刺激に対する発光特性を評価するために、溶媒キャスト法で Ant-TEG-BProtPU, BPaxisrotPU, BPstopperrotPU の

フィルムを作製した。それぞれの作製したフィルムの厚さは、120 ~ 160 μm 程度であった。

最後に各ポリウレタンフィルムを延伸した際の蛍光特性変化を詳細に調べた (Fig. 6)。いずれの場合においてもアントラセン部位からの緑色蛍光は観察されず、効率の良い FRET が起きていることが明らかとなった。その一方で、残念ながら初期状態において、いずれのフィルムも無視できない程度の赤色蛍光を示すことが分かった。リンカーとしてテトラエチレングリコールを導入したロタキサン Ant-TEG-BProt で赤色蛍光が抑えられなかった原因としては、ポリウレタン鎖とエチレングリコール鎖の相溶性が悪く、先行研究の Ant-BP-rot と同様に、BODIPY 誘導体も含めた π 共役部位がスタックすることにより環状分子と消光団の会合定数が低下したためだと考えられる。また、BPaxisrotPU, BPstopperrotPU においても強い赤色蛍光が観察されたことから、環状分子の大きさによって製膜時に環状分子がトラップされてしまうことが力を印加していない状態で強い赤色蛍光が観察される原因ではないことが明らかとなった。

また、それぞれのフィルムを延伸した際には、延伸率 200% 程度までは励起されるロタキサンの量が減少するため、蛍光強度は下がるのがわかった。しかし、さらに延伸を行うことにより、赤色蛍光が増大することが明らかとなり、いずれの場合においても機械的刺激に対して赤色蛍光を変化させる機能性ポリウレタンとなることが確認できた。

3. まとめ

本研究では、エネルギー移動機構を組み込んだロタキサン型超分子メカノフォアを三種類設計・合成し、その機能評価を行った。いずれの場合においても緑色蛍光団から赤色蛍光団へのエネルギー移動が観察さ

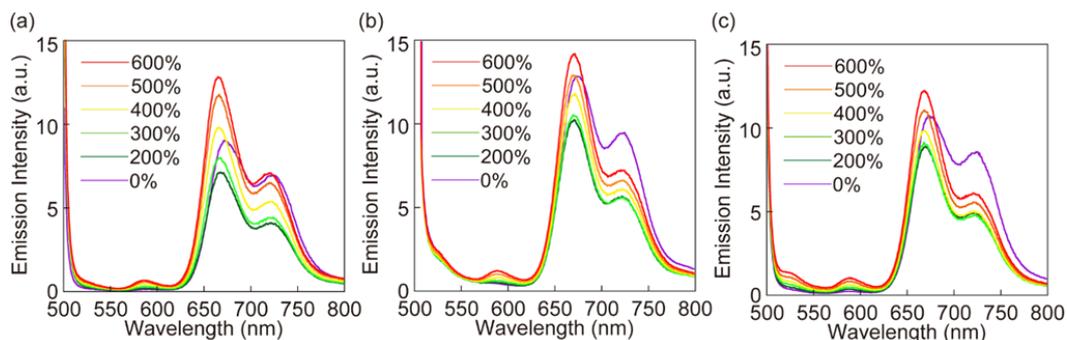


Fig. 6. Emission spectra of Ant-TEG-BProtPU, BPaxisrotPU, and BPstopperrotPU upon tensile deformation. $\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm.

れ、エネルギー移動機構を組み込むことに成功した。さらにポリウレタンに導入すると、延伸によって赤色蛍光強度が変化する機能性ポリウレタンとなったことが明らかとなった。その一方で、力を印加する前の初期状態での赤色蛍光強度を明確に減少させるには至っておらず、さらなる分子骨格の改善が必要となることがわかった。今後は、分子構造の改変に加えてホストポリマーの種類も他の分子構造のポリウレタンや、PMA などの他のポリマーに変更し、検討を行っていく予定である。

【謝辞】 本研究はポリウレタン国際技術振興財団の第5回研究助成を受けたものです。今回の助成期間内にCOVID-19 影響下での北大から東工大への異動を経験しました。研究室の立ち上げは大変で、今も苦勞しておりますが、本助成のおかげで重要な知見を得ることができました。重ねて感謝申し上げます。

文 献

- 1) J. Li, C. Nagamani, J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2181.
- 2) D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68.
- 3) Y. Chen, A. J. H. Spiering, S. Karthikeyan, G. W. M. Peters, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 559.
- 4) H. Traeger, D. J. Kiebal, C. Weder, S. Schrettl, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, 2000573.
- 5) Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1584.
- 6) Y. Sagara, M. Karman, A. Seki, M. Pannipara, N. Tamaoki, C. Weder, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 874.
- 7) T. Muramatsu, Y. Sagara, H. Traeger, N. Tamaoki, C. Weder, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 24571.