

研究助成研究成果報告書

令和 4 年 9 月 26 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 今任 景一



記

1. 研究課題名

和文 熱不可逆・光可逆性の蛍光メカノプローブを有する熱可塑性エラストマーの創成
英文 Development of thermoplastic elastomers with thermally irreversible but photoreversible fluorescent mechanoprobes

2. 申請者名 (代表研究者)

氏名 今任 景一	ローマ字表記 Keiichi Imato
所属大学・機関名 広島大学	英訳表記 Hiroshima University
学部・部課名 大学院先進理工系科学研究科	英訳表記 Graduate School of Advanced Science and Engineering
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) 大山 陽介	広島大学 大学院先進理工系科学研究科 教授
(英訳表記) Yousuke Ooyama	(英訳表記) Hiroshima University Graduate School of Advanced Science and Engineering Professor

4. 英文抄録 (300 語以内)

Recently, polymeric materials have been used as structural materials in cars and airplanes due to not only the lightweight and processability but also the improved strength and therefore, will be increasingly used in various fields. However, because the history is as short as 100 years, the failure, fatigue, and degradation mechanisms are little understood. The improvement of their lifetimes, durability, and reliability by elucidating the mechanisms is strongly required. In this context, visualization of force and damage generated in polymeric materials at the molecular level has been extensively studied by using mechanoprobes (MPs) that change the color and luminescence properties in response to force. To date, various MPs have been reported but were not designed and developed for the elucidation. In this study, we tried to develop MPs with functions suitable for the elucidation of the failure, fatigue, and degradation mechanisms in polymeric materials, such as highly sensitive detection of force, thermal irreversibility at room temperature, and photoreversibility. Although the designed MPs could not be obtained, we successfully synthesized a molecular switch, i.e., hindered stiff stilbene (HSS), which is a central part of the MPs and showed properties superior to existing molecular switches, including large structural changes, high switching ratio, and excellent thermal stability. HSS was introduced into linear polymers as repeating units, enabling them to photoreversibly convert their structures in solution and physical properties in bulk. We also incorporated one *Z* isomer of HSS into the center of a linear polymer, applied force to the polymer chain by sonicating the polymer solution, and found that the *Z* isomer isomerizes to the *E* isomer by force.

5. 研究目的

軽量で加工性に優れ、強度も大幅に向上した高分子材料は、最近では自動車や航空機の燃料を削減する構造材料としての利用も進められ、今後も持続可能な低炭素社会の実現に向けて、用途拡大と需要増加が期待されます。しかし、概念提唱から約 100 年と歴史の浅い高分子材料の破壊・疲労・劣化現象の理解は乏しく、機構解明による耐久性・安全性・信頼性の向上は喫緊の課題です。このような背景から、力に応答して色調や発光特性が変わる分子、メカノプローブ (MP) を高分子鎖中に導入し、分子レベルで材料に生じる力を可視化する方法が世界的に研究されてきました。この方法は、材料破壊前に取替や修繕の機会を生み、事故を未然に防止するだけでなく、破壊・疲労・劣化現象の分子レベルでの機構解明にも貢献できます。これまでに、力で室温・光可逆的に色調が変わるスピロピラン (SP, *Nature* 2009, 459, 68) や一度限りの化学発光を示すジオキセタン (*Nat. Chem.* 2012, 4, 559) などの MP が見出されてきました (図 1)。しかし、これら従来の MP は既存分子の転用であり、機構解明に必要な機能を持たず、全く貢献できていませんでした。SP の力に対する異性化率 (蓄積ダメージ) は、室温逆反応や副反応が原因で力以外の環境に強く依存するため算出できず、さらに SP の低感度な色調変化は材料破壊直前の大きな力や歪みしか検出できません。一方、ジオキセタンの発光は一瞬で不可逆のため得られる情報は非常に限られます。

そこで本研究では、高分子材料の破壊・疲労・劣化現象の機構解明に適した機能 (①高感度な力の認識・検出、②熱不可逆性、③光可逆性) を併せ持つ蛍光性の MP を開発し (図 1)、高分子材料のダメージをモニタリングすることで上記機構解明へ貢献することを目的としました。従来の MP は、力の認識や検出などの全ての機能を 1 つの分子が担っており、そのため各機能を十分に発揮できず、得られる情報を複雑にしていました。一方、本 MP は目的の機能に合わせて複数の分子を融合させる新たな分子設計に基づき、各機能を最大化します。ヒンダードスティッフスチルベン (HSS) は、従来 MP の力に対する応答の σ 結合解離よりも弱いエネルギーで起こる π 結合解離により異性化し、機能①の力の高感度認識を担います。また、HSS の異性化で解離するペリレンとペリレンジイミド (PDI)

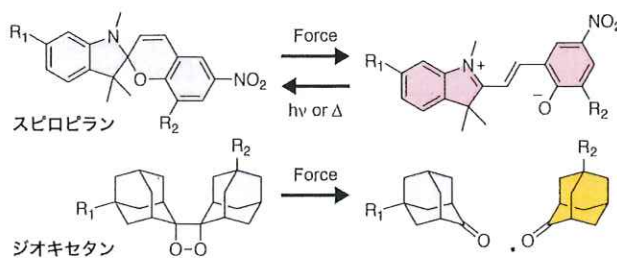


図 1. これまでの代表的な MP.

間の電荷移動 (CT) 相互作用が①の高感度検出を担います。PDI の蛍光はペリレンとの CT 相互作用で消光しますが、HSS の異性化で CT 相互作用が解離すると復活します。HSS の異性化 (~nN) よりも微小な力で解離する CT 相互作用 (~pN) と、高強度の PDI 蛍光の OFF/ON が高感度検出を可能にします。さらに、熱不可逆ですが光可逆性 (高い異性化率 >90%) の HSS が②と③を実現します。つまり、②室温不可逆的に力で異性化し、③任意の場所・時間で材料物性に影響を与えることなく蓄積ダメージを光リセットできます。これらの機能は、長期にわたる解析が必要な疲労や劣化現象において特に有用で、高分子鎖の緩和などの多くの情報を提供します。本研究では特に、高い成形加工性とリサイクル性から広く利用される熱可塑性エラストマー (TPE) に焦点を当て、MP を有する TPE の合成とダメージモニタリングを目指しました。

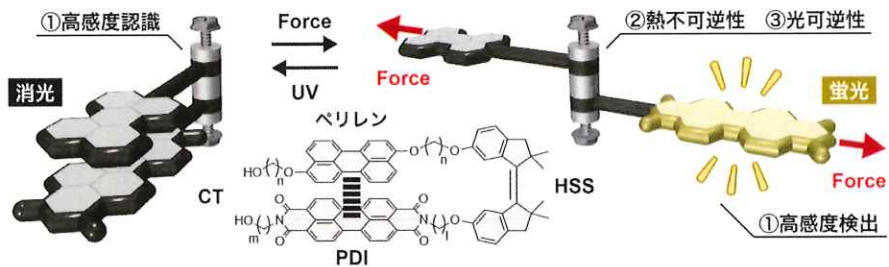


図 2. 本研究の蛍光性 MP の概要.

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

本研究では、MP の中核を成す HSS の Z 体を直鎖状高分子の中央に 1 つだけ導入し、溶液中の超音波照射により HSS に引っ張る力を加えることで、HSS が力で Z 体から E 体に異性化することを実証しました。さらに、ペリレンと PDI の混合溶液において、CT 相互作用の形成による PDI 由来の蛍光の消失を確認し、また HSS とペリレン、PDI の各分子の合成も完了しました。今後、各分子を連結することで目的の機能を有する MP の合成と、この MP を TPE に導入することで TPE のダメージモニタリングが期待できます。