

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05203

研究課題名(和文)力学応答性を示す強靱でしなやかなメタロポリマーの開発

研究課題名(英文)Development of mechanoresponsive metallopolymers with high toughness

研究代表者

曾川 洋光 (Sogawa, Hiromitsu)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：90709297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、力学応答性を示す白金錯体をポリウレタン主鎖中に組み込むことで、外部応力に応じて鋭敏に蛍光色に変化する強靱性としなやかさを併せ持つメカノクロミックメタロポリマーの開発を目指した。アルコール部位を有する白金-アセチリド錯体をモノマーに用いて得られたポリウレタンは、すり潰すことで橙色から褐色の蛍光変化を起こした。また、さらに長鎖ジオールを添加して得られたセグメント化ポリウレタンは、十分な分子量を有し、成膜性にも優れ、良好な力学特性を示した。また、伸長時ならびに圧縮時に色調や蛍光色に変化するメカノクロミック挙動を示すことも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メカノクロミック挙動を示す材料は、応力検知、破壊機構の解明、危険予知等が可能となる。本研究で得られた白金錯体含有ポリウレタンもこれらの用途への応用が期待される。またメカノクロミック部位をポリマー主鎖中に組み込むことで、力学応答性部位が高分子マトリクス中から流出することもなく、耐久性のある材料開発が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：In this study, mechanochromic metallopolymers with good toughness and flexibility, in which the fluorescent color changes sensitively in response to external stress, were developed by incorporating mechanically responsive platinum complexes in the polyurethane scaffolds.

Polyurethanes obtained by platinum-acetylide complexes with alcohol moieties as monomers exhibited fluorescence changes from orange to brown upon grinding. The segmented polyurethanes obtained by adding long-chain diols had large molecular weights, excellent film-forming properties, and good mechanical properties. The segmented polyurethanes containing platinum-acetylide complex also exhibited mechanochromic behavior, changing color and fluorescence color during elongation and compression.

研究分野：高分子材料

キーワード：メカノクロミズム ポリウレタン 白金錯体 メタロポリマー エラストマー 蛍光

1. 研究開始当初の背景

近年、力学的な刺激を加えることで、物質の色や発光特性が変化する“メカノクロミズム現象”を示す分子に注目が集まっている。とりわけ、これらの分子を含む高分子材料は、応力検知、破壊機構の解明、危険予知等が可能である (F. Ciardelli *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **2013**)。一方、白金錯体は特徴的な構造や電子状態を示す金属錯体の一種であり、その発光特性や導電性に加え、メカノクロミック挙動を示す分子素子として、盛んに研究されている (M. Yoshida, M. Kato, *Coord. Chem. Rev.* **2018**)。また Rowan らは、長鎖アルキル基を置換したカチオン性白金錯体をポリブチルアクリレート中に分散させることで、目視で確認可能なメカノクロミズム現象が発現することを明らかにしている (S. J. Rowan *et al.* *J. Mater. Chem.* **2012**)。一方で、白金錯体構造を、直接高分子主鎖中に組み込んだ例は限定的であり、そのメカノクロミック挙動の詳細も明らかとなっていなかった。

2. 研究の目的

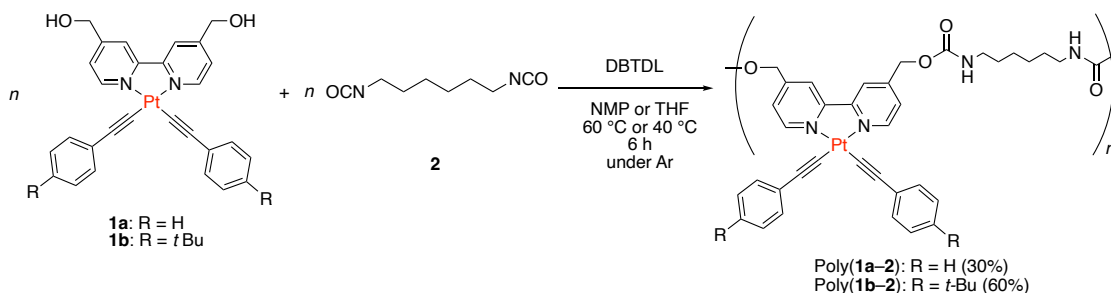
本研究では、蛍光色を自在チューニング可能なメカノクロミックポリウレタンの合成とその機械的特性の評価を目的とする。この目的達成のために、種々の白金-アセチリド錯体をポリウレタン主鎖中に導入し、その発光特性と機械的特性を関連付けながら、各種測定を行う。高分子主鎖中にメカノクロミック分子である白金錯体を位置させることで、低分子系で見られるような予期せぬ凝集を防ぎ、側鎖連結型のものより力学エネルギー伝搬効率を高めることが可能となり、色調変化が大きく、繰り返し利用可能なメカノクロミック高分子材料が創出できると期待される。

3. 研究の方法

第一に、種々の発光特性を有する白金錯体部位を含むジオールの合成に取り組む。得られた錯体の構造および発光特性は、NMR, FT-IR, UV-vis, FL スペクトル測定等により評価する。次に白金錯体含有ジオールを使用し、主鎖中に白金-アセチリド構造を含む(セグメント化)ポリウレタンを合成する。重合触媒には有機スズ化合物を使用予定である。尚、これが白金錯体構造を含む化合物のウレタン結合形成に悪影響を及ぼさないことは、寺尾らが報告済である (J. Terao *et al.* *Polym. Chem.* **2019**)。重合条件の最適化を行い、その分子量を SEC 測定により求める。十分な分子量を有するポリウレタンが得られていることを確認した後、ソルベントキャスト法により対応するフィルムを作製し、構造解析として NMR, FT-IR, WAXD, SAXS 測定を、力学特性評価として引張試験を、発光特性評価として UV-vis, 蛍光スペクトル測定を実施する。

4. 研究成果

反応性部位としてアルコールを有する白金-アセチリド錯体 (**1a**, **1b**)を合成した。得られた錯体の構造を各種スペクトル測定で確認した。次いで、これをジオールモノマーとし、ヘキサメチレンジイソシアナート (**2**)との重付加によるポリウレタンを合成した (Scheme 1)。1a を用いて合成したポリマー poly(**1a-2**) は溶解性が乏しく、各種測定が困難であった。一方、1b を用いて得られたポリマー poly(**1b-2**) は各種有機溶媒に良好な溶解性を示した。SEC で算出された poly(**1b-2**) の数平均分子量 (M_n), 分散比 (D) はそれぞれ 18,000, 2.75 であった。Poly(**1b-2**) の NMR スペクトルを測定した結果、各ピークを過不足なく帰属でき、積分値も理論値と一致していた。IR スペクトル測定の結果、白金-アセチリド錯体の特徴的な伸縮ピークが 2110 cm^{-1} 付近に観測され、この構造を維持したまま重合反応が進行し、対応するポリウレタンが得られていることを確認した。Poly(**1b-2**) の UV-vis スペクトルを DMF 中で測定した結果、400 nm 付近に MLCT 遷移に由来する吸収が観測された。この吸収波長は、1b よりも 20 nm 長波長シフト

Scheme 1. Synthesis of poly(**1a-2**) and poly(**1b-2**)

していた。モデル化合物を用いた TD-DFT 計算の結果、これは配位子であるピピリジンに結合する官能基が、アルコールからカルバメート構造に変換されたことによる変化であることが明らかとなった。次に、得られたポリマーのすり潰し試験を行った結果、黄色から茶色の蛍光変化を示すことが観測され、モノマーとは少し異なる色調のメカノクロミック挙動が確認された (Figure 1)。しかしながら、poly(**1b-2**)は成膜性に乏しく、その力学特性の評価が困難であった。

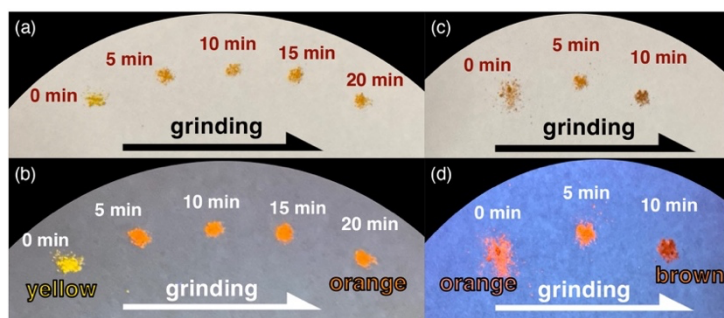


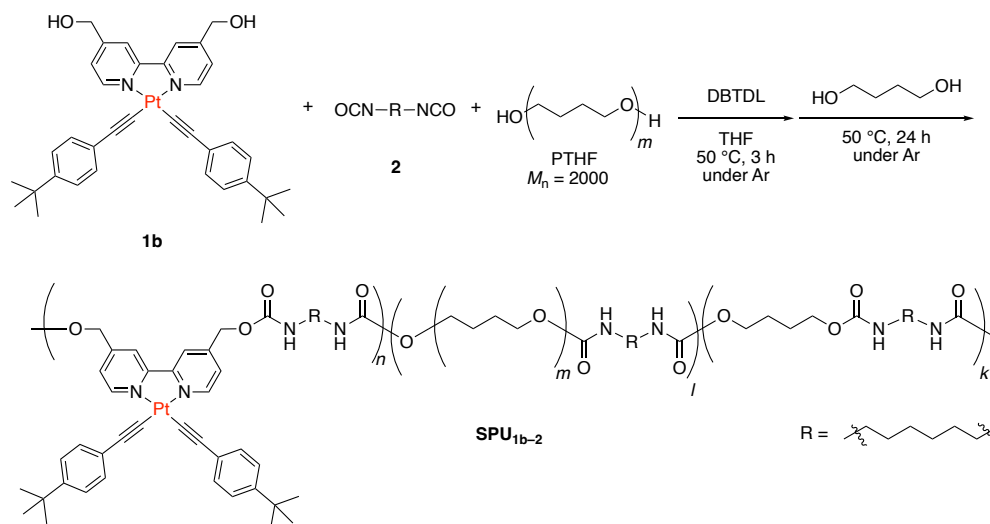
Figure 1. Photographs of **1b** and poly(**1b-2**) under ambient light (a: **1b** and c: poly(**1b-2**)) and UV-light ($\lambda_{\max} = 365$ nm) (b: **1b** and d: poly(**1b-2**)) upon grinding.

そこで次に、**1b** と 1,6-ヘキサメチレンジイソシアナートに加え、長鎖ジオールとしてポリ(テトラヒドロフラン) ($M_n = 2,000$), 鎖長延長剤として 1,4-ブタンジオールを用いて、対応する白金-アセチリド錯体含有セグメント化ポリウレタン **SPU_{1b-2}** を合成した (Scheme 2)。**1b** の添加量を 0.5–4.0 mol% まで変化させ、異なる白金含有量の **SPU_{1b-2}** を得た。**SPU_{1b-2}** はポリスチレン換算で重量平均分子量 (M_w) > 80,000 の分子量を有し、成膜性にも優れていた。**SPU_{1b-2}** の UV-vis スペクトルを THF 中で測定した結果、添加した **1b** の量が増えるにつれ、420 nm 付近のピーク強度が増大する傾向が観測された。次いで、**SPU_{1b-2}** を THF に溶解し、シャーレにキャストして減圧下で乾燥することで、均一なフィルムを得た。これをダンベル型の試験片をくり抜き、引張試験を実施した結果、その引張強度、引張伸度はそれぞれ 5.0 MPa, 800% 以上であり、良好な力学強度を有していることを見出した。また得られたフィルムの SAXS, WAXS 測定を行なったところ、WAXS 領域に顕著なピークは観測されなかったが、SAXS 領域にセグメント化ポリウレタンのソフトセグメントとハードセグメントの相分離構造に由来するピークが確認された。その値は約 16 nm であり、これは一般的なセグメント化ポリウレタンの値と良い一致を示した (R. Rahmawati *et al. Polym. J.* 2019)。このことから白金錯体を導入した場合も、その相分離構造に大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。最後に伸長時のダンベル試験片に、紫外光を照射しながら、蛍光色の変化を観測した (Figure 2)。目視で確認できる色の変化は見受けられなかったが、伸長時の画像を CIE プロットにより解析したところ、わずかながら色調の変化が観測された。



Figure 2. Photographs of **SPU_{1b-2}** under UV-light ($\lambda_{\max} = 365$ nm) upon elongation.

Scheme 2. Synthesis of **SPU_{1b-2}**



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sogawa Hiromitsu, Abe Momoka, Shintani Ryuhei, Sotani Taichi, Tabaru Kazuki, Watanabe Takeshi, Obora Yasushi, Sanda Fumio	4. 巻 55
2. 論文標題 Polyurethanes containing platinum in the main chain: synthesis, structure and mechanofluorochromism	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1119 ~ 1128
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-023-00822-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 新谷龍平・安倍百花・曾川洋光・三田文雄
2. 発表標題 白金錯体含有ポリウレタンエラストマーの合成とメカノクロミック特性
3. 学会等名 第69回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 多田知哉・三田文雄・曾川洋光
2. 発表標題 力学刺激に応答する蛍光性ポリウレタンエラストマーの開発
3. 学会等名 第34回エラストマー討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 新谷龍平・曾川洋光・三田文雄
2. 発表標題 白金錯体含有ポリウレタンエラストマー：合成，構造，発光特性および力学刺激応答性
3. 学会等名 第70回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------