

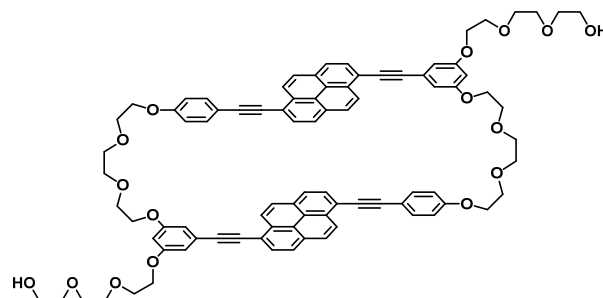
## A2-03

# 水圏機能材料の内部で発生する力を可視化する 超分子メカノフォアの開発

相良剛光（東工大・物質理工）

我々の日常生活では、工作機械が生み出すような大きな力から、我々の体を構成する細胞が1分子レベルで生み出す微小な力まで、常に大小さまざまな力が作用している。これは「水」が存在する環境下で機能する「水圏機能材料」においても同じである。もし水圏機能材料が受ける、ないし、生み出す力を可視化・評価できれば、得られたデータを新しい設計指針に反映することで、より洗練されたメカノ機能を示す水圏機能材料を創製できる。この目的に適う分子ツールとして、近年、主に高分子材料の研究分野で、力を受けて吸収・蛍光特性変化を示すメカノフォアが盛んに研究されている<sup>1)</sup>。しかし、既報のメカノフォアの多くは、吸収・蛍光特性変化を引き起こすために共有結合の切断が必要になる。共有結合を切断するには比較的大きな力（通常 nN オーダー）が必要で、例えば、ヒドロゲルなどの水圏機能材料内部で発生する pN オーダーの微小な力を検出するのは原理的に難しい。

このような背景を受けて、我々は、吸収・蛍光特性変化に共有結合の切断を必要としない「超分子メカノフォア」の開発に取り組んでいる<sup>2)</sup>。最近我々が開発した環状分子であるシクロファンをモチーフとしたシクロファン型超分子メカノフォアの分子構造を下図に示す<sup>3)</sup>。このメカノフォアは蛍光団として二つの 1,6-bis(phenylethynyl)pyrene 骨格を持ち、これらの蛍光団が柔軟なトリエチレングリコール鎖で連結された構造を持つ。また、それぞれの蛍光団には、力を評価したい箇所に本メカノフォアを共有結合を介して導入するための水酸基が導入されている。この分子構造により、この超分子メカノフォアは、初期状態では蛍光団間のエキシマー形成により緑色の蛍光を示すが、力が印加されると、蛍光団間のエキシマー形成が解消され、モノマー蛍光である青色蛍光を示すようになる。本メカノフォアをポリウレタンエラストマーに導入し、製膜して dog-bone 型に切り抜くと、力を印加していない初期状態では無視できない程度のモノマー蛍光と共にエキシマー蛍光が観察された。そして、このフィルムを延伸すると、エキシマー蛍光の相対的強度が小さくなり蛍光色が変化した。



次に我々は、高い伸縮性を示し、水が内部に豊富に存在するヒドロゲルにこのメカノフォアを導入し、得られたヒドロゲルの応答特性評価を行った。延伸と同時に行った蛍光スペクトル測定により、力の印加によりヒドロゲル内部に導入されたメカノフォアの一部が activation されることが分かった。これらの実験事実は、水が豊富に存在する水圏機能材料中でも超分子メカノフォアが機能することを示している。

1) Y. Chen *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4100.

2) Y. Sagara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 158; Y. Sagara *et al.*, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 874; T. Muramatsu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9884.

3) Y. Sagara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5519.

### PROFILE

相良剛光（東京工業大学 物質理工学院 准教授）

2009年、東京大学大学院工学系研究科を修了、博士（工学）を取得。2010年より東京大学大学院薬学系研究科において日本学術振興会 特別研究員（PD）、2013年よりフribール大学 Adolphe Merkle 研究所（スイス）にて日本学術振興会 海外特別研究員。2015年より北海道大学電子科学研究所 助教、2020年より現職。2017年より、JST さきがけ研究員（兼任）、2021年より JST 創発研究者。2019年、文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞。専門は光機能性超分子、超分子メカノフォア、機械的刺激応答性発光材料。研究室 HP：<https://sagara.mat.mac.titech.ac.jp/>