

可逆・不可逆な発光特性の変化を示すロタキサン型超分子メカノフォア

(東工大物質¹・JST さきがけ²) ○村松 達也¹・相良 剛光^{1,2}

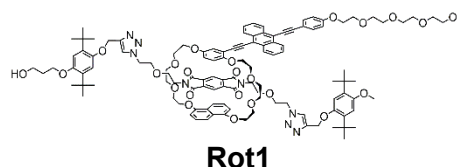
Rotaxane-based supramolecular mechanophores exhibiting reversible/irreversible change in their fluorescence property (¹*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*, ²*JST-PRESTO*) ○Tatsuya Muramatsu,¹ Yoshimitsu Sagara^{1,2}

Recently, mechanophores that show various responses to mechanical stress have attracted much interest.¹⁾ Our group has developed rotaxane-based supramolecular mechanophores, which are composed of a cyclic molecule featuring a luminophore and a dumbbell-shaped molecule having a quencher and two stoppers.²⁻⁴⁾ Because the cycle is located around the quencher in the initial state, the fluorescence is quenched. When a force is applied to the rotaxane, the separation of the cycle from the quencher occurs. Consequently, the fluorescence is observed. After the removal of the force, the cycle returns to the vicinity of the quencher and the fluorescence is quenched again. In this study, we synthesized a rotaxane-based supramolecular mechanophore **Rot1** with a smaller cycle and smaller stoppers compared to the rotaxane-based mechanophores that we have reported. **Rot1** was covalently embedded into the polyurethane main chain (**Rot1PU**) and the mechanoresponsive luminescence behavior of the obtained polyurethane film was examined. **Rot1PU** films showed reversible changes in emission intensity upon stretching for initial several times. However, **Rot1PU** films exhibited strong emission in the relaxed state after stretching more than 50 times. We proved that this irreversible behavior is attributed to dethreading of the cycle from the dumbbell-shaped molecule. Once dethreading of the cycle occurs, the luminophore attached to the cycle can't return to the vicinity of the quencher.

Keywords : *Mechanophore; Rotaxane; Stimuli-responsive luminescent material; Polyurethane; Supramolecular chemistry*

近年、機械的刺激を可視化・評価するメカノフォアが盛んに研究されている¹⁾。我々はロタキサンを用いて、可逆的な発光特性変化を示す超分子メカノフォアを開発してきた²⁻⁴⁾。ロタキサン型超分子メカノフォアは、消光団と2つのストッパーを有するダンベル状分子と、蛍光団を有する環状分子から構成される。力を印加していない状態では、消光団が環状分子に包接され、蛍光団からの蛍光が消光される。いったん、力を印加すると、環状分子と消光団が離れ、蛍光が観察されるようになる。印加した力を除くと、環状分子は消光団近傍に戻り、蛍光は再び消光される。

本研究では、環状構造とストッパーの大きさを従来のものよりも小さくしたロタキサン型メカノフォア **Rot1** を開発した。合成した **Rot1** を、共有結合を介してポリウレタン中に導入し (**Rot1PU**)、機械的刺激に対する発光特性変化を精査した。得られた **Rot1PU** フィルムでは、従来のロタキサン型メカノフォアと同様に、フィルムの伸縮に伴い、蛍光強度が可逆的に変化した。しかし、繰り返し伸縮すると、力を印加していない状態でも **Rot1PU** フィルムが蛍光を示すようになった。この不可逆的な発光特性変化は、機械的刺激を受けたいくつかのロタキサンにおいて、環状分子がストッパー部位をすり抜けたことが原因であると考えられる。



1) D. A. Davis *et al.*, *Nature* **2009**, 459, 68–72. 2) Y. Sagara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 1584–1587. 3) Y. Sagara *et al.*, *ACS Cent. Sci.* **2019**, 5, 874–881. 4) T. Muramatsu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 24571–24576.