

## シクロファン型超分子メカノフォアを導入したポリウレタンウレアが高含水条件下で示す蛍光特性変化

(東工大物質理工<sup>1)</sup>) ○清水翔平<sup>1</sup>・相良剛光<sup>1</sup>

Mechanochromic luminescence of poly(urethane-urea)s having cyclophane-based supramolecular mechanophores after swelled with water (<sup>1</sup>*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Shohei Shimizu, Yoshimitsu Sagara

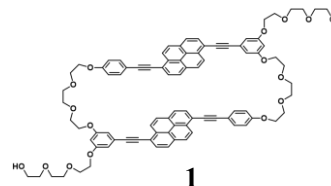
Recently, mechanophores that show the changes of their photophysical properties in response to mechanical stimuli have been widely investigated.<sup>1,2</sup> For example, cyclophane-based supramolecular mechanophore **1** introduced into linear segmented polyurethanes instantly and reversibly changes their fluorescence properties upon deformation of the films.<sup>3</sup> However, hydrogels into which the mechanophore **1** was covalently introduced have not been developed.

In this work, compound **1** was introduced into the main chain of poly(urethane-urea)s that can be swelled with water because of a carboxyl group in the monomer. After synthesizing the polymers, films were made by solvent-casting and swelled with distilled water. The relative intensity of excimer to monomer that hydrogel films show increased compared to that of previously reported polyurethane films.<sup>3</sup> The mechanochromic luminescence of the hydrogel films under deformation was investigated.

**Keyword** : *supramolecular mechanophore; cyclophane; poly(urethane-urea); mechanochromic luminescence*

近年、機械的刺激に応答して吸収・発光特性変化を示すメカノフォアと呼ばれる分子骨格の研究が盛んに行われている<sup>1),2)</sup>。例えば、ポリウレタンの主鎖に共有結合を介して導入されたシクロファン型超分子メカノフォア **1** は、そのフィルムの伸縮に応じて瞬時かつ可逆的に蛍光特性変化を示す<sup>3)</sup>。しかし、ヒドロゲルのような高含水条件下で、メカノフォア **1** がどのような応答性を示すかは未だ明らかとなっていない。

本研究では、カルボキシル基を持つモノマーを用いることで、水で膨潤することが可能となるポリウレタンウレアに、共有結合を介して化合物 **1** を導入した。重合後、精製したポリウレタンウレアを溶媒キャスト法により製膜し、純水で膨潤させ、ヒドロゲルを作製した。先行研究<sup>3)</sup>のポリウレタンフィルムの蛍光特性と比較して、ヒドロゲルの蛍光特性はモノマーに対するエキシマーの蛍光強度が強くなることが分かった。得られたヒドロゲルに機械的刺激を加えたときの蛍光特性変化について精査した。



- 1) Y. Chen, G. Mellot, D. van Luijk, C. Creton, R. P. Sijbesma, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 4100.
- 2) H. Traeger, D. J. Kiebala, C. Weder, S. Schrettl, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, 2000573.
- 3) Y. Sagara, H. Traeger, J. Li, Y. Okado, S. Schrettl, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5519.