

簡便に発光ポリマーを調製する方法を開発

～機械的な刺激によってポリマー材料に発光機能を付与する新手法～

ポイント

- ・ポリスチレンやポリエチレンなどの様々な汎用ポリマーに発光特性を与える方法の開発に成功。
- ・ボールミルによる機械的的刺激によってポリマー主鎖の結合を切断し、そこに発光性分子を導入。
- ・複雑な有機合成的手法を用いず、簡便に機能性ポリマーを調製することが可能。

概要

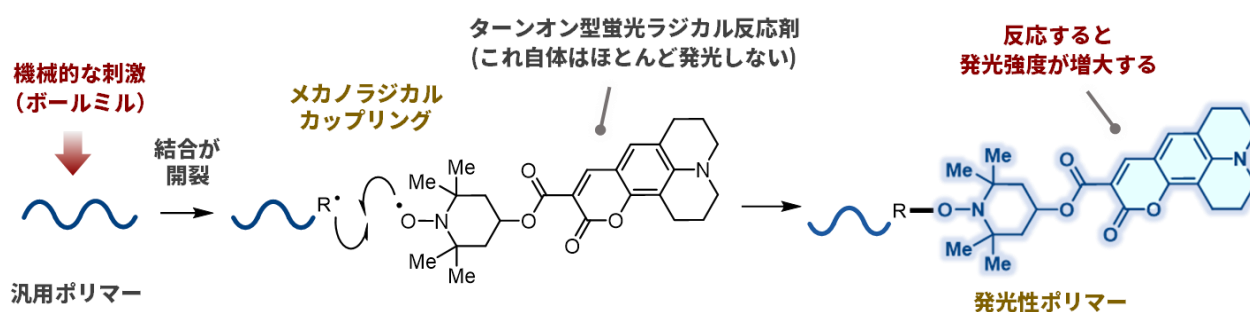
北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD), 同大学院工学研究院の伊藤 肇教授, 久保田浩司准教授, ジン・ミング特任助教らの研究グループは, 機械的的刺激によってポリスチレンなどの汎用ポリマー材料に発光機能を付与する新しい方法を開発しました。

発光機能などをもつ機能性ポリマー材料は, 現代社会に幅広く利用されています。しかし, それらの調製には多段階の合成ステップがしばしば必要となるため, 複雑な有機合成反応に頼らない, より簡便な合成法の開発が望まれていました。

本研究では, ポリスチレンやポリエチレンといった汎用ポリマー材料に直接的に発光機能を付与する方法を開発しました。これにより, 複雑な多段階の化学合成を必要とせず, 様々な種類の発光ポリマーを簡便に作成することが可能となりました。

本研究成果は, 2021年5月14日(金)公開の Angewandte Chemie International Edition 誌 (ドイツ化学会誌) に掲載されました。

なお, 本研究は, 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST 「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学 (JPMJCR19R1)」, 創発的研究支援事業 FOREST 「固相メカノラジカルの化学と応用 (PJ2521A021)」, 文部科学省科学研究費補助金「基盤研究 A」(18H03907), 「新学術領域研究 (ソフトクリスタル)」(17H06370), 「基盤研究 B」(21H01926), 「若手研究」(21K14637) 「新学術領域研究 (ハイブリッド触媒)」(20H04795), 文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) の支援のもとで行われたものです。



ポリスチレンやポリエチレンなどの汎用ポリマーに発光機能を付与する新しい方法の開発に成功。

【背景】

発光機能などをもつ機能性ポリマーは、現代社会の豊かで便利な生活を支える重要な材料です。しかしながら、それらの調製には多段階の合成ステップがしばしば必要となり、複雑な有機合成反応に頼らない、より簡便な合成法の開発が望まれています。

ポリマーをボールミル中で粉砕すると、メカノラジカル*¹が発生することが古くから知られています（図 1）。また、ラジカル種と反応することで初めて強い蛍光を示す「ターンオン型」蛍光ラジカル反応剤*²が知られています（図 2）。

そこで本研究では、ポリマーと蛍光ラジカル反応剤を同時にボールミル*³で攪拌することで、ポリマーに発生したメカノラジカルとラジカルプローブが反応させ、ポリマー主鎖に蛍光分子を導入する検討を行いました。

【研究手法】

ポリマーと蛍光ラジカル反応剤をステンレス製ボールとともにステンレス製ボールミルジャーに入れ、30Hzで30分間振とうさせることにより、発光ポリマーの作成を検討しました。反応には、Retsch社製ボールミル、MM400を使用しました。

【研究成果】

研究グループは、ポリスチレンとターンオン型蛍光ラジカル反応剤をボールミル中で攪拌すると、青く発光するポリマーが得られることを見出しました（図 3）。種々の光学測定、GPC 測定や NMR 測定などにより、蛍光分子がポリマー主鎖に導入されていることを確かめました。この方法はポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィドやポリスルホンなどにも適用でき、対応する発光ポリマーを簡便に調製することに成功しました（図 4）。

【今後への期待】

本成果により、複雑な有機合成化学的手法を用いずに、簡便に発光ポリマーを調製することが可能となりました。本技術を発展させることで、発光性に限らず様々な機能を汎用ポリマーに付与できる可能性があります。また、機械的刺激に応答性を示すポリマー材料やセンサー材料の開発への応用も期待できます。

論文情報

論文名	Introduction of a Luminophore into Generic Polymers via Mechanoradical Coupling with a Prefluorescent Reagent (ターンオン型蛍光試薬を用いたメカノラジカルカップリングによる汎用ポリマーへの発光団の導入)
著者名	久保田浩司 ^{1,2} , 豊島直喜 ¹ , 三浦大洋 ¹ , Julong Jiang ^{2,3} , 前田 理 ^{2,3} , Jin Mingoo ^{1,2} , 伊藤 肇 ^{1,2} (¹ 北海道大学大学院工学研究院, ² 北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD), ³ 北海道大学大学院理学研究院)
雑誌名	Angewandte Chemie International Edition (ドイツ化学会誌)
DOI	10.1002/anie.202105381
公表日	2021年5月14日(金)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)・同大学院工学研究院
教授 伊藤 肇 (いとうはじめ)・准教授 久保田浩司 (くぼたこうじ)

特任助教 Jin Mingoo (ジン・ミング)

T E L 011-706-6561 (伊藤) / 011-706-6563 (久保田) / 011-706-8127 (Jin)
(いずれも FAX 兼用)

メール hajito@eng.hokudai.ac.jp (伊藤) / kbt@eng.hokudai.ac.jp (久保田) /
mingoo@icredd.hokudai.ac.jp (Jin)

U R L <http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2162 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

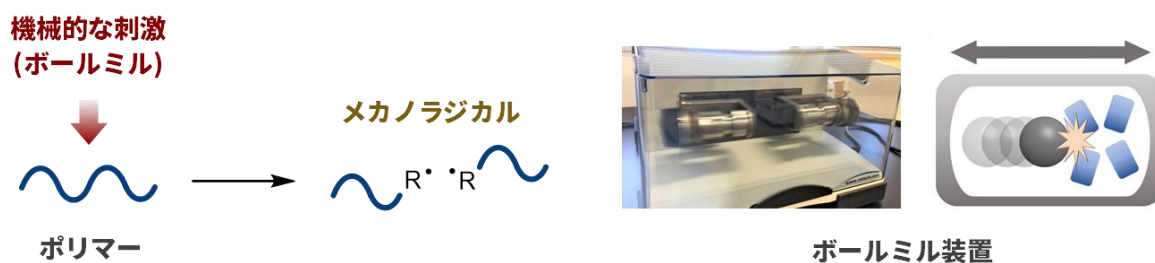


図 1. ポリマーをボールミルすると、ポリマー主鎖を構成する共有結合が均等開裂し、メカノラジカルが生じる。

ターンオン型蛍光ラジカル反応剤

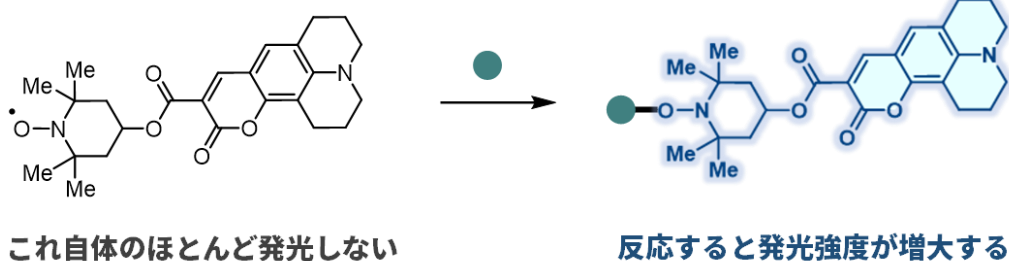


図 2. 本研究で用いたターンオン型蛍光ラジカル反応剤。

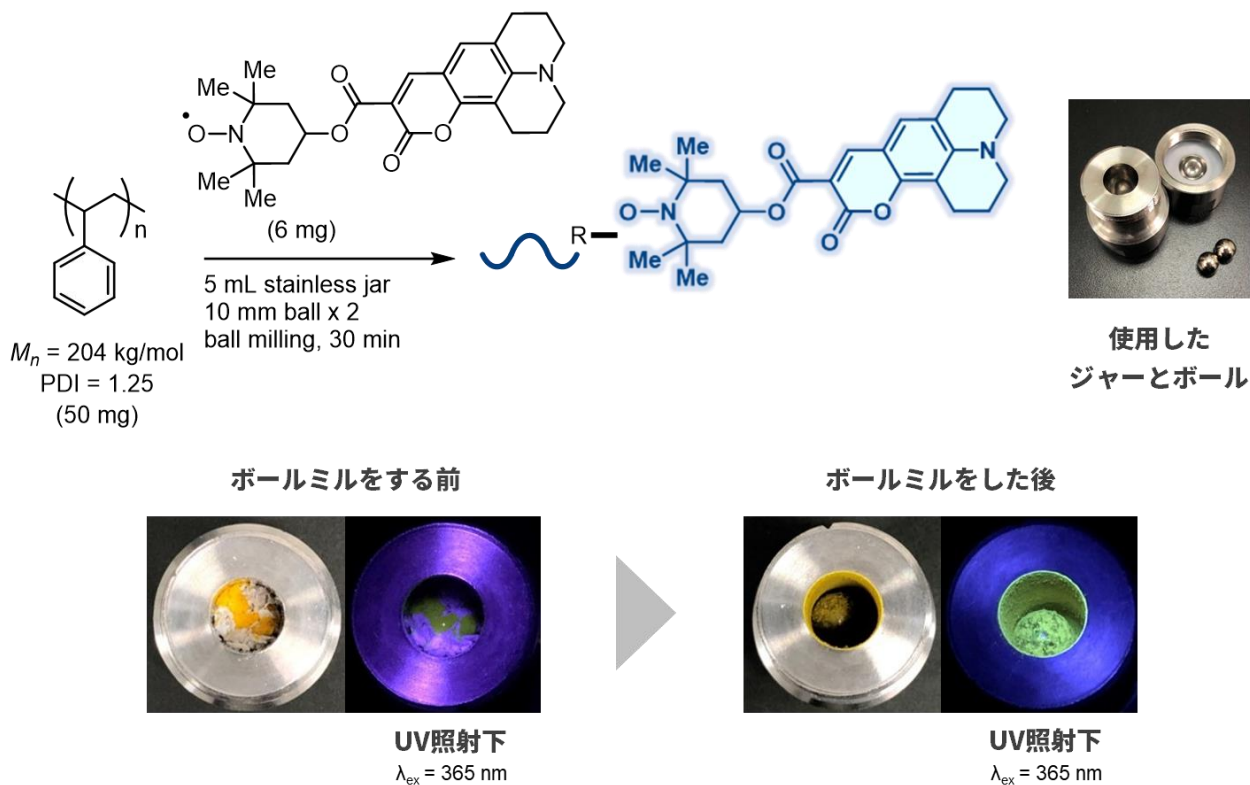


図 3. ポリスチレンと蛍光ラジカル反応剤をボールミルすると、発光ポリマーが得られることを見出した。

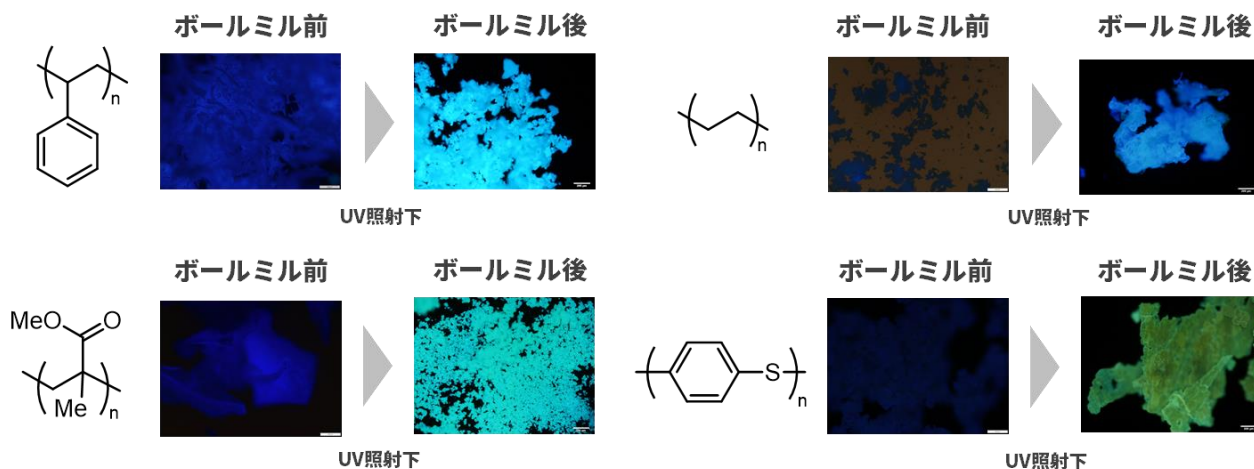


図 4. 本手法を用いて、様々な汎用ポリマーに発光機能を付与することに成功。

【用語解説】

- *1 メカノラジカル … ラジカルとは一般的に不対電子を持つ原子や分子のこと。高分子鎖を構成している共有結合が力学的刺激によって均等開裂し、発生するラジカルのことを特にメカノラジカルと呼ぶ。
- *2 ターンオン型蛍光ラジカル反応剤 … フリーラジカルの状態では非常に弱い蛍光性を示すが、標的となる分子と反応しラジカルが消失した場合に蛍光強度が著しく増大する分子のこと。
- *3 ボールミル … 粉砕機の一つで、セラミックなどの硬質のボールと材料の粉を円筒形の容器に入れて回転させることによって、材料をすりつぶして微細な粉末を作る装置。

【WPI-ICReDD について】

ICReDD (Institute for Chemical Reaction Design and Discovery, アイクレッド) は, 文部科学省国際研究拠点形成促進事業費補助金「世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI)」に採択され, 2018 年 10 月に本学に設置されました。WPI の目的は, 高度に国際化された研究環境と世界トップレベルの研究水準の研究を行う「目に見える研究拠点」の形成であり, ICReDD は国内にある 13 の研究拠点の一つです。

ICReDD では, 拠点長の下, 計算科学, 情報科学, 実験科学の三つの学問分野を融合させることにより, 人類が未来を生き抜く上で必要不可欠な「化学反応」を合理的に設計し制御を行います。さらに化学反応の合理的かつ効率的な開発を可能とする学問, 「化学反応創成学」という新たな学問分野を確立し, 新しい化学反応や材料の創出を目指しています。

