



## 様々な発光色を示す刺激応答性センサー材料の開発

### 研究成果のポイント

- ・メカノクロミック分子から様々な発光色を発現させることに成功。
- ・発光が多様化した要因として、分子配列の変化が重要であることを明らかにした。
- ・生体内で微小な力を検出するセンサーとしての応用に期待。

### 研究成果の概要

「メカノクロミズム」と呼ばれる現象を示す分子は、こする、すりつぶすなど機械的刺激を与えると、分子の発光色が変わります。この分子の発光特性の変化を確認することで、この分子に力が加わったかどうかを感知可能なセンサーとして応用できます。メカノクロミック分子の発光色は、分子それぞれに異なっていて予測ができず、狙った発光色変化を示す分子の開発は困難とされていました。

本研究では、48 種の金錯体（金原子を有する有機化合物）を効率よく合成し、このうち 28 種の金錯体に関してメカノクロミズム特性を示すことを見出しました。得られたメカノクロミック分子の発光色は、機械的刺激を印加する前後で青、緑、黄、橙と多種多様でした。発光が変化するメカニズムを解明する目的で、ほぼすべての分子の結晶構造を極めて詳細に明らかにしました。多様な分子配列の形成が確かめられ、このことが多種多様な発光特性が得られた要因であると考えられます。今後、生体内で特定の場所のみに働く微小な力を検出するセンサーとしての応用に期待ができます。

なお、本研究成果は *Journal of the American Chemical Society* で公開され、“*JACS Spotlights* (掲載論文の中から、多分野にわたるインパクトをもつと編集部判断された論文の特集)” と “*ACS Editor's Choice* (アメリカ化学会が出版する 20 以上の雑誌の中から、各雑誌の編集部により科学の広範な分野に対するインパクトが高いと判断された論文)” に選ばれました。

### 論文発表の概要

研究論文名：A Screening Approach for the Discovery of Mechanochromic Gold(I) Isocyanide Complexes with Crystal-to-Crystal Phase Transitions (結晶相転移型のメカノクロミズムを示す金錯体を発見するための新規スクリーニングアプローチ)

著者：関 朋宏, 高松 雄輝, 伊藤 肇 (北海道大学大学院工学研究院)

公表雑誌： *Journal of the American Chemical Society*

公表日：米国東部時間 2016 年 5 月 10 日 (火) (オンライン公開)

## 研究成果の概要

### (背景)

「発光性メカノクロミズム」(単に「メカノクロミズム」と呼ぶ場合もある)とは、こする、すりつぶすといった機械的刺激の印加によって固体の発光特性が変化する現象のことです(図1)。発光色が切り替わる要因は、固体内におけるメカノクロミック分子の配列の変化に起因しています。配列が変化する際、分子間相互作用のパターンが切り替わるため発光色が変化します。人の手で与えられるマクロな機械的刺激によって、ミクロな分子(サイズ:約1 nm)の配列環境に変化を及ぼす点が興味深い点です。一般に発光はカメラや光検出器によって高感度検出が可能のため、ミクロな分子の発光も検出が可能です。そのため、数 nm 程度のごく微小領域に力が加わったか否かを検出できるセンサーとして応用に期待が持たれています。

メカノクロミック分子の開発において発光の色をチューニングする一般的な方法は現状ではありません。メカノクロミック分子の発光の色は、分子構造と分子配列に起因しています。有機分子を合成する方法論はいくつも知られているため狙った分子の合成は比較的容易ですが、特定の分子の分子配列を意図して設計する一般的な方法は皆無です。そのため、狙った発光色を示すメカノクロミック分子の開発は困難とされていました。

### (研究手法)

本研究では、比較的構造の単純なメカノクロミック分子  $R^1-R^2$  (図2右)を、効率よく複数合成し、それらのメカノクロミズム特性を精査した結果、多種多様な発光色を発現させることに成功しました。 $R^1-R^2$ の前駆体として、 $1-R^1$ を6種、 $2-R^2$ を8種合成しました。これら前駆体は $R^1$ 、 $R^2$ 位の部分において分子の構造が互いに異なっています(図2左)。分子構造を体系的に変化させることで、分子の配列やメカノクロミック特性が敏感に変化し、多種多様な発光色が得られると予想しました。 $1-R^1$ と $2-R^2$ は合計で14種の前駆体ですが、これらのカップリング反応によって48種もの $R^1-R^2$ 分子を新規に合成し、48種の $R^1-R^2$ の発光変化と分子配列をスペクトル測定やX線構造解析によって明らかにしました。

### (研究成果)

48種の $R^1-R^2$ に機械的刺激を与えて、その前後の粉末の発光の写真を撮影しました(図3)。 $R^2$ 位に $NMe_2$ や $NO_2$ を有する11種類の $R^1-R^2$ は発光しませんでした、その他の37種の $R^1-R^2$ が発光することがわかりました。また機械的刺激を印加する前後の発光スペクトル測定も行い、合計28種の $R^1-R^2$ がメカノクロミズムを示すことを見出しました(例えば、図3の①に示した $Cl-Me$ はメカノクロミズムを示さない)。ここまで多くのメカノクロミック分子の開発を報告した例は前例がありません。図3に示すように、 $R^1-R^2$ のメカノクロミズムの発光色変化のバリエーションは多種多様です。例えば、 $Me-Me$ (図3の②)は発光色が青から緑に変化し、 $CF_3-CF_3$ は発光色が青から黄に変化します(図3の③)。また、 $CF_3-CN$ は発光色が緑から橙に変化します(図3の④)。図3はライブラリーとしての活用が可能であり、特定の材料への応用に適した任意の発光色変化を示す $R^1-R^2$ を選ぶことが可能となります。

さらに、 $R^1-R^2$ のメカノクロミズムがどのような分子配列の変化に起因して発光を変化させるのかを調査しました。その結果、28種のうち27種の $R^1-R^2$ においてメカノクロミズム前後の分子配列を明らかにすることに成功し、機械的刺激を与える前の単結晶構造であり分子が規則正しく配列してい

ることがわかりました（図4）。また、分子構造が変化すると  $R^1-R^2$  の分子の配列が多種多様に変化することも明らかとなりました。多彩な分子配列を形成することが、 $R^1-R^2$  が多様な発光色を示した要因であるといえます。

#### （今後への期待）

本研究では、多種多様な色で発光を変化させるメカノクロミック分子の開発に成功しました。メカノクロミック分子は微小領域の力を検出する材料としての応用に期待が持たれています。本研究の達成により、発光の色が異なる複数のメカノクロミック分子を、ある材料の様々な部位に塗布し力をセンシングする、といった応用が可能になります。この材料の発光を検出しメカノクロミズムの有無とその際の発光色を確認することで、これまでは材料全体に力が加わったことしかセンシングすることができませんでしたが、より詳細に「材料のどの部位」に力が加わったのかを明らかにすることができます。将来は生体適合性を高めることにより、細胞などに複数のメカノクロミック分子を塗布し発光を観察することで、細胞のどの部位に力が加わっているのかを目で見て検知することが可能となります。従来では細胞のある一部分に働く力のセンシングは困難とされていましたが、本研究により細胞の運動の詳細なメカニズムの解明に繋がり、生命現象の解明や病気の原因究明に役立つことが期待されます。

#### お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学大学院工学研究院 教授 伊藤 肇（いとう はじめ）

北海道大学大学院工学研究院 助教 関 朋宏（せき ともひろ）

TEL：011-706-6561 FAX：011-706-6561 E-mail：hajito@eng.hokudai.ac.jp（伊藤）

TEL：011-706-8127 FAX：011-706-6561 E-mail：seki@eng.hokudai.ac.jp（関）

ホームページ： <http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/>

#### 【参考図】

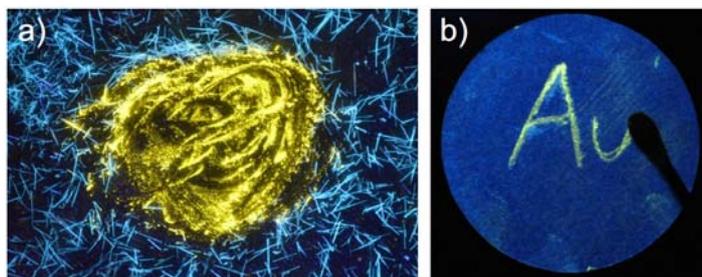


図1 発光性メカノクロミズムを示す分子に機械的刺激を印加し発光色が変わる前後の写真

a) 元々青く発光する微結晶に対して、その中心部をすりつぶして粉末状にしている。中心の粉末はメカノクロミズムを示し発光色が黄色に変化している。

b) 丸い濾紙の上にメカノクロミズムを示す分子を薄く塗りつけ、この上をスパチュラで引っ掻いている。発光色が変わるため、“Au”という文字を書くことが可能である。



図2 48種のR<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>を合成するための反応式

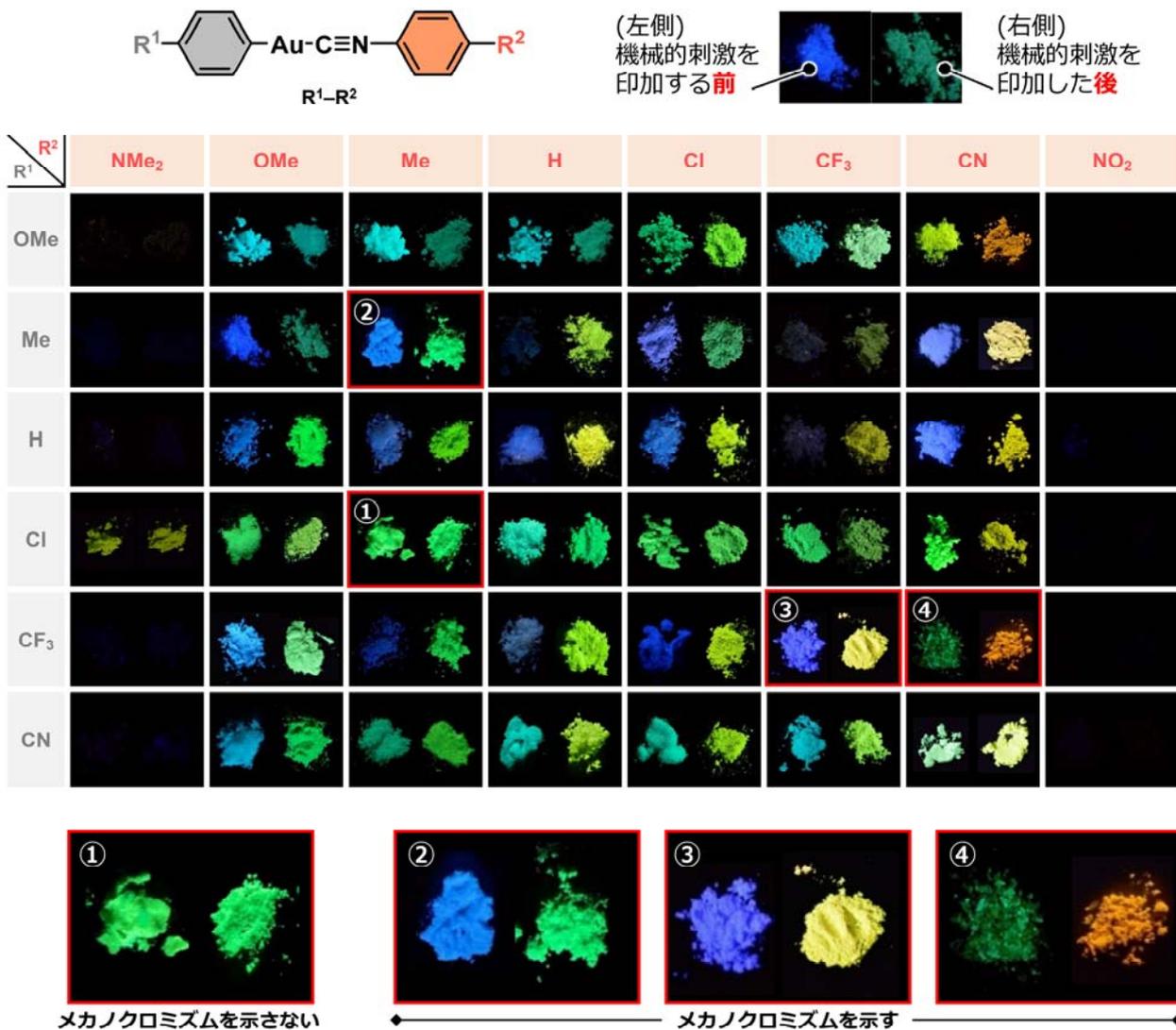


図3 48種のR<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>に対して機械的刺激を与える前後の粉末の発光の写真  
各パネルの左右の写真が機械的刺激を与える前後のR<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>の写真。

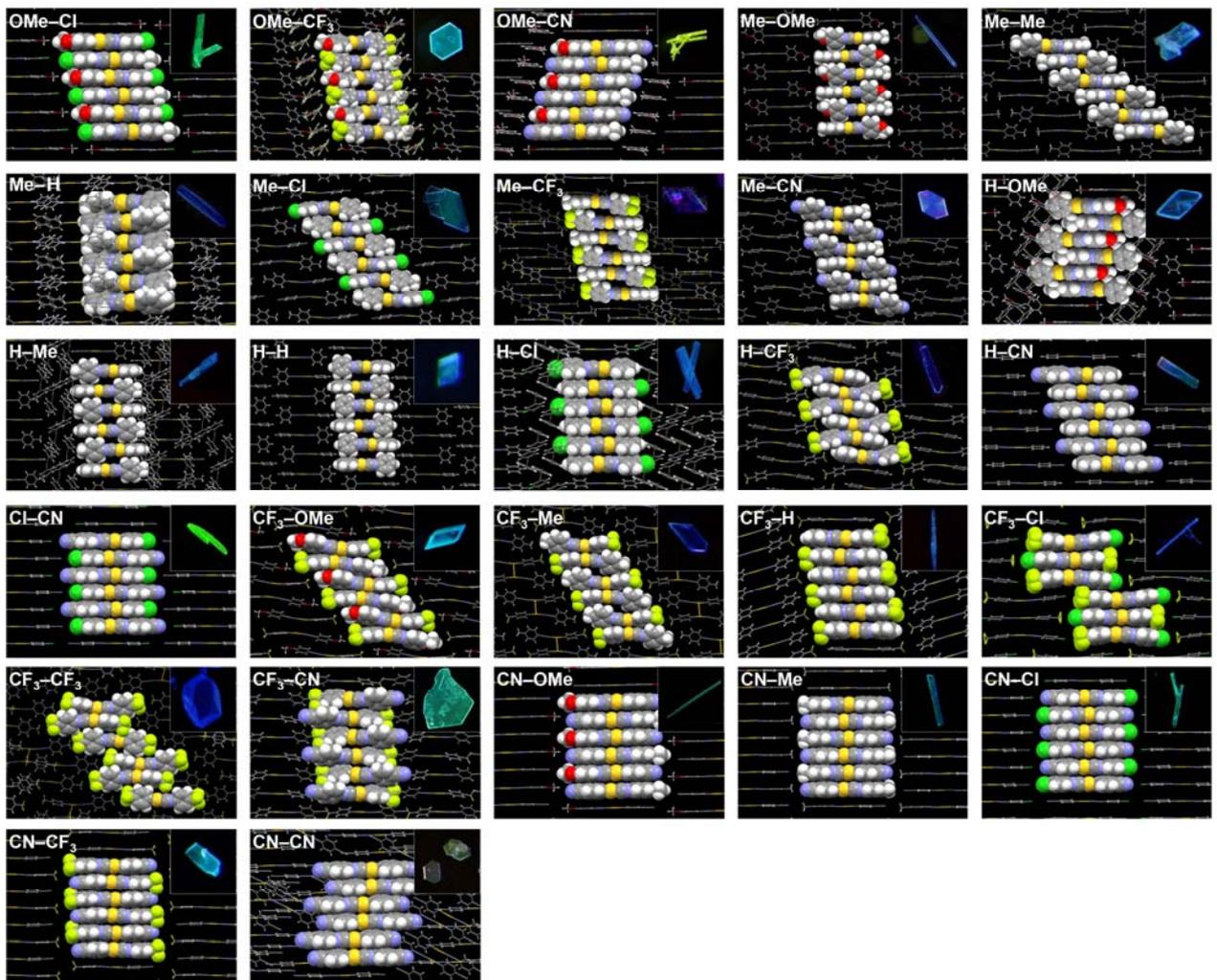


図4 27種の $R^1$ - $R^2$ の単結晶の写真と結晶内部の分子の配列