

赤外発光へと切り替わるメカノクロミック分子の開発に初めて成功

研究成果のポイント

- ・赤外発光を示すメカノクロミック分子の開発に初めて成功。
- ・X線回折・赤外吸収測定により、金原子間相互作用^{*1}の形成が赤外発光に重要であることを解明。
- ・生体イメージングやセキュリティインクへの応用に期待。

研究成果の概要

こする、すりつぶすといった機械的刺激を与えることで固体や液晶材料の発光特性が変化する現象は「メカノクロミズム」と呼ばれ、近年活発に研究がなされています（図1）。発光の変化が容易に認識できるため、メカノクロミック分子はセンサーなどへの応用が期待されています。一方で、ほぼ全てのメカノクロミック分子の発光の波長^{*2}は目で色を認識できる可視光領域に限定され、より長波長の赤外領域（＝目に見えない領域）において発光するメカノクロミック分子はこれまで報告されていませんでした（図2）。

北海道大学大学院工学研究院の伊藤 肇教授、長谷川靖哉教授、関 朋宏助教、同大学院理学研究院の武次徹也教授らの研究グループは、紫外線照射下での発光が、機械的刺激により青色から赤外領域（波長が750ナノメートル以上となる光の領域）へ切り替わるメカノクロミック分子（錯体^{*3}3、図2と3）を新しく開発することに成功しました（図1）。このメカノクロミック分子は、機械的刺激を与える前は青色に発光し、発光極大波長（発光の強さが一番大きくなる波長。 λ_{\max} ）は448ナノメートルでした。また、機械的刺激を与えた後の粉末は発光が肉眼でほぼ観測できなくなり、 λ_{\max} が900ナノメートルに変化していることが明らかになりました（図4）。また、X線回折測定^{*4}などにより、錯体3は金原子間相互作用の形成によって赤外発光を示したことが明らかとなりました。

なお、本研究成果は化学系トップジャーナルの一つである *Journal of the American Chemical Society* で公開されました。

論文発表の概要

研究論文名：Luminescent Mechanochromic 9-Anthryl Gold(I) Isocyanide Complex with an Emission Maximum at 900 nm after Mechanical Stimulation（機械的刺激後の発光極大波長が900 nmであるアントラセン金イソシアニド錯体の発光性メカノクロミズム）

著者：関 朋宏¹、戸子台遥光²、大曲 駿²、中西貴之¹、長谷川靖哉¹、岩佐 豪³、武次徹也³、伊藤 肇¹

（¹北海道大学大学院工学研究院、²北海道大学大学院総合化学院、³北海道大学大学院理学研究院）

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

公表日：米国東部時間 2017年5月2日（火）（オンライン公開）

研究成果の概要

(背景)

近年、発光性メカノクロミズムを示す分子（メカノクロミック分子）が盛んに研究されています。発光性メカノクロミズムとは、機械的刺激を与えることで、紫外線照射下で固体や液晶材料の発光の色が切り替わる現象です（図1）。機械的刺激とは、乳鉢と乳棒ですりつぶす、ヘラでひっかくなどの刺激を指し、特別な実験器具を用いずに分子の発光を制御できる点が特徴の一つです。メカノクロミック分子は、材料の発光色の変化を目で見ることで力が加わったかどうかを検知できるため、センサーへの応用が期待されています。

これまで500種ものメカノクロミック分子が報告されてきましたが、いずれの分子も発光色の切り替えは可視光領域で起きていました。可視光とは人間の目で見ることのできる光であり、その波長領域は、下限が380 nm（ナノメートル）程度、上限が750 nm程度であると言われています（図2）。これよりも波長の長い光（> 750 nm）は赤外光と呼ばれ、人間の目では認識することができません。赤外領域で発光するメカノクロミック分子を開発することができれば、人間の目では認識できない利点を活かし、セキュリティ材料への応用が可能となりますが、これまでに報告がありませんでした。

(研究手法)

伊藤教授、関助教らの研究グループは、以前にフェニル基と金原子が結合している錯体1（図3）のメカノクロミズム（1a → 1b, 図4）を報告しています。本研究では、ナフチル基、アントリル基を有する錯体2や3（図3）を新たに合成し、いずれもメカノクロミズムを示すことを明らかにしました（図4）。錯体1から3については、共役系の拡張（図3においてフェニル基をナフチル基やアントリル基に置き換えること）による発光波長の変化を比較し、赤外発光特性を示す錯体3については、X線回折測定や赤外吸収測定（赤外線を照射することで試料の特性を調べる）を行い、錯体3が赤外発光特性を示す要因を明らかにしました。

(研究成果)

錯体1から3は、いずれもメカノクロミズムを示し、機械的刺激を与える前後の発光波長の測定より、それぞれ発光が長波長化（=図4で山が右に動くように変化）することが明らかとなりました。共役系の拡張による変化に注目すると、フェニル基を有する錯体1からナフチル基を有する錯体2へと拡張することで、機械的刺激を与える前（1a, 2a）と後（1b, 2b）の発光波長が、いずれも長波長化することが明らかとなりました。

一方、アントリル基を有する錯体3は、興味深い発光の変化を示しました（図4）。機械的刺激を与える前（3a）は、紫外線照射下で青色発光を示し、発光極大波長（ λ_{\max} ）が448 nmであり、共役系を拡張したにもかかわらず、1aや2aの λ_{\max} よりも短波長化しました。また、3aに機械的刺激を加えると3bに変化し、発光は目で観測することができなくなりました（図4左図）。しかし、長谷川教授らが中心となって発光波長を測定すると、極めて顕著な長波長シフトが観測され、 λ_{\max} は900 nmとなりました（図4右図）。赤外領域にまで発光が長波長シフトするメカノクロミック分子の前例はありません。

伊藤教授、関助教らの研究グループは、X線回折測定によって錯体3の構造解析を行い、メカノクロミズム特性と赤外発光のメカニズムを考察しました。粉末X線構造解析を行ったところ、機械的刺激による3aから3bへの変化は結晶→アモルファス相転移^{*5}によることが明らかになりました。一

般に、機械的刺激によるメカノクロミック分子の発光の変化は、分子間相互作用の切り替わりが鍵となっている場合が多いため、アモルファス相である **3b** が形成する分子間相互作用を明らかにすべく、赤外吸収測定を行いました。その結果、**3a** から **3b** への相転移に伴って、イソシアニド部位 ($-C\equiv N-$) の赤外光の吸収波長が長波長シフト（赤外吸収測定では低波数シフトともいう）を示すことが明らかになりました。金原子間相互作用の形成により同様のシフトが過去に観測されていることから、**3b** では、アモルファス化に伴い金原子間相互作用が形成され、発光波長が赤外領域へと長波長シフトしたと考えられます。この考察は、武次教授のグループが中心となって行った理論計算の結果からも支持されることがわかりました。

（今後への期待）

本研究では、赤外発光特性に切り替わるメカノクロミック分子の開発に初めて成功しました。従来のメカノクロミック分子は、センサーや記録材料などへの応用が期待されており、これらの応用は発光特性の変化を目で見て認識できることが前提となっていますが、赤外発光を示すメカノクロミック分子を用いれば、新たな応用展開が可能となります。例えば、錯体 **3** の試料に対して機械的刺激によって書き込んだ情報は、目では視認できませんが、赤外光を感知できる装置を用いれば検知できるため、セキュリティインクへの応用が可能となります。また、赤外光は生体を構成する物質（水やヘム蛋白、メラニン色素など）に吸収されにくい特性を持ちます。そのため将来の応用展開として、赤外発光性メカノクロミック分子を生体細胞に投与し発光変化の有無を観察することで、運動に伴う力学的応力の発生部位の特定なども期待されます。

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 伊藤 肇（いとう はじめ）

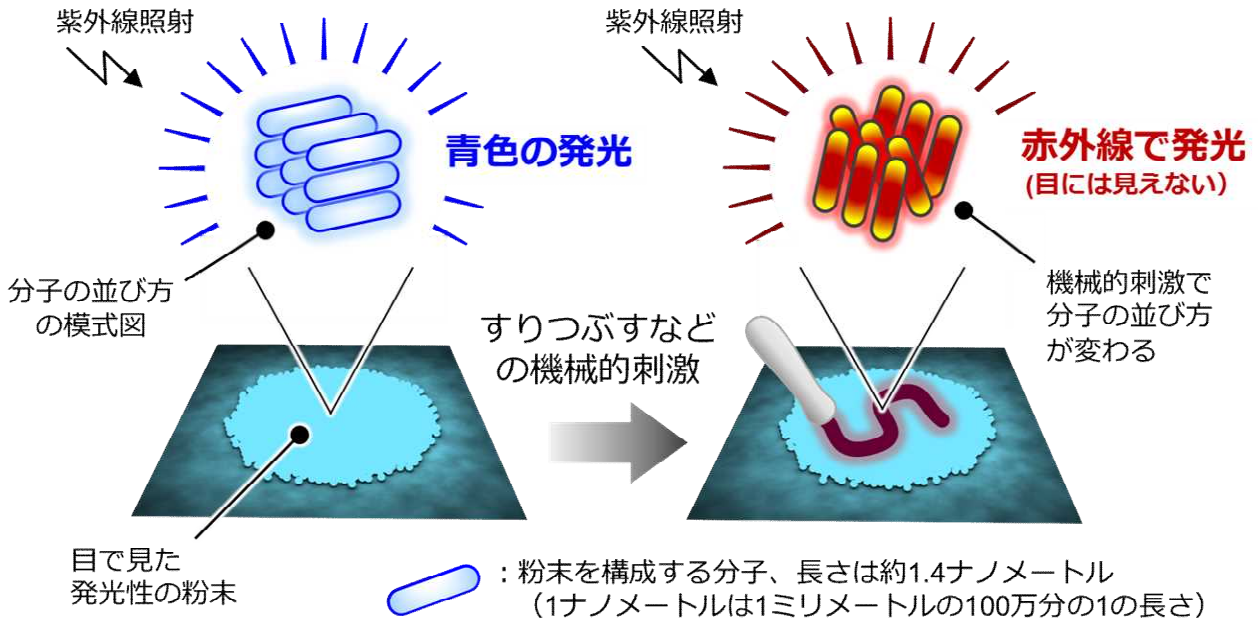
TEL : 011-706-6561 FAX : 011-706-6561 E-mail : hajito@eng.hokudai.ac.jp

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

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

【参考図】



機械的刺激で分子の並び方や構造が変わり、発光色に変化する現象をメカノクロミズムと呼ぶ。今回の研究の特長は、赤外線を出すメカノクロミズム分子を発見したことである。

図1. 錯体3の発光性メカノクロミズムの模式図

最初、紫外線照射下で青色に発光する粉末が、へらでこすった部分だけ赤外発光に変化している。一般にこのような発光の変化は、粉末を構成する分子の並び方が変化することによって由来する。このような現象を、メカノクロミズムと呼ぶ。

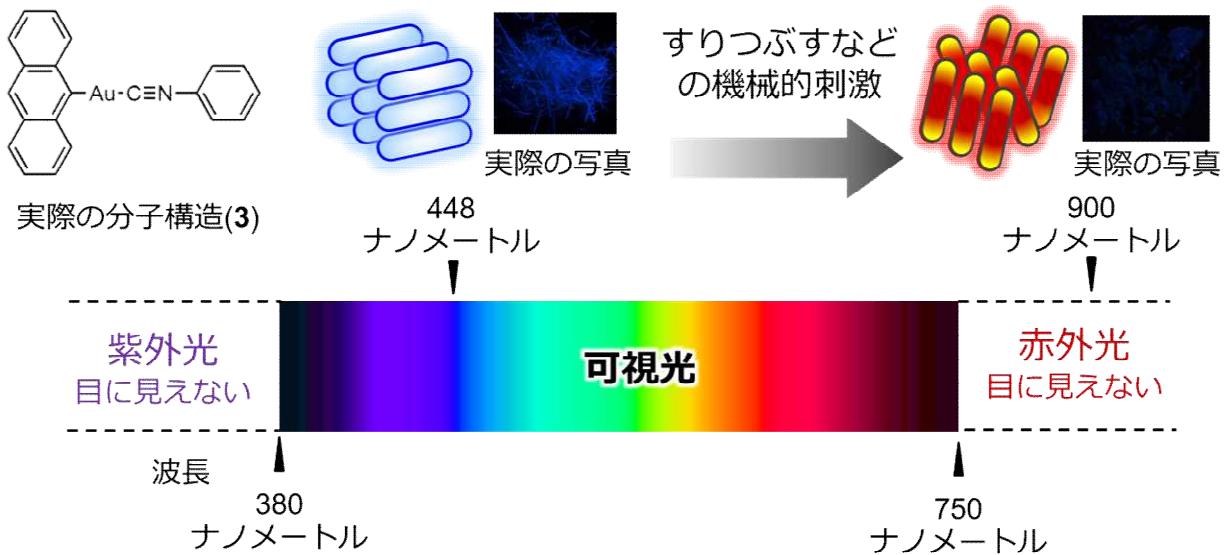


図2. (上) 錯体3の写真と波長変化 (下) 一般的な可視光や赤外光の波長領域

従来のメカノクロミック分子は、発光波長領域が可視光領域の中だけで切り替わっていた。一方、錯体3は可視光である青色領域(448ナノメートル)から赤外領域(900ナノメートル)にまで発光波長がシフトする。

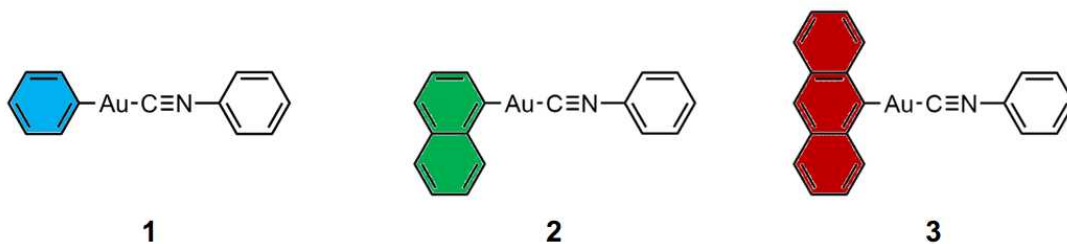


図3. 錯体 1, 2, 3 の構造式

青色の部分をフェニル基, 緑色の部分をナフチル基, 赤色の部分をアントリル基という。

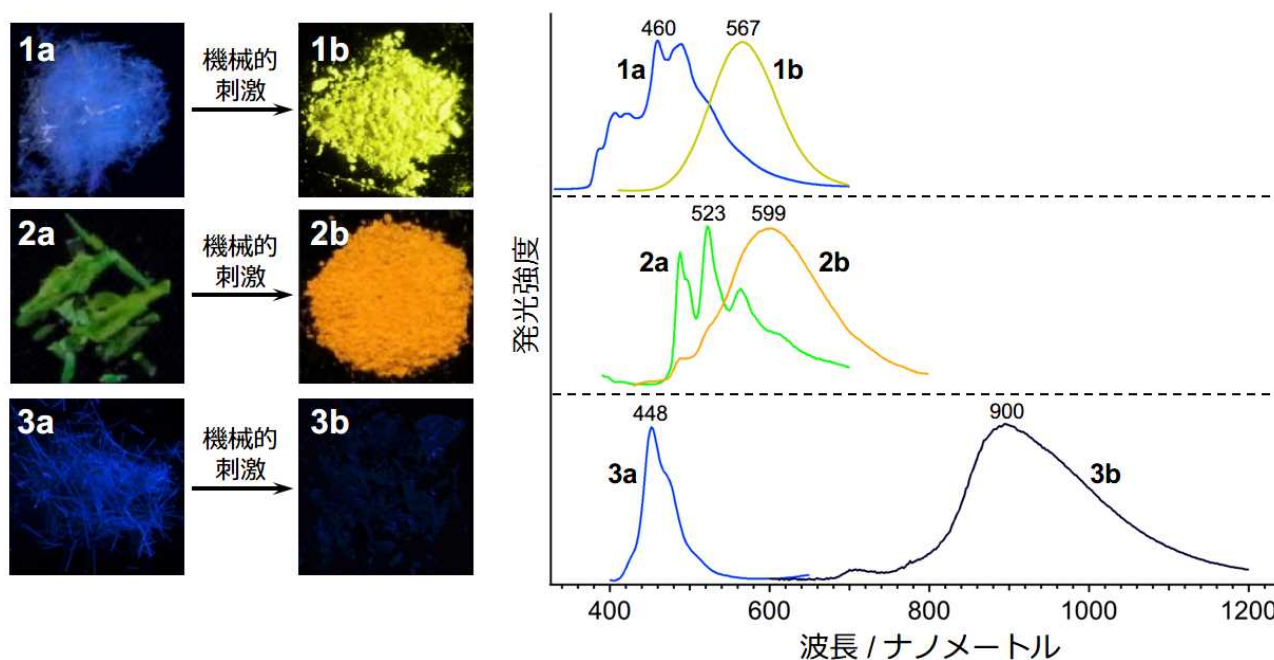


図4. 錯体 1, 2, 3 に機械的刺激を与える前 (それぞれ 1a, 2a, 3a), 及び与えた後 (1b, 2b, 3b) の写真 (左図) と, その発光波長の変化 (右図)

【用語解説】

- * 1 金原子間相互作用 … 分子間相互作用の一つであり, 金原子間の中で形成される。結合の強さは, 水分子間にも見られる水素結合と同程度であり, 比較的強い。金原子間相互作用の形成は, 金錯体の物性, 特に光吸収特性や発光特性に大きく影響を与える。
- * 2 波長 … 光は, 波としての性質を持ち, 波と波の間の長さを波長と呼ぶ。ある波長領域の光は, 人の目には, 波長の違いが色の違いとなって観測される。例えば波長が450ナノメートルの光は青色, 700ナノメートルの光は赤色となる。一方, 波長が380ナノメートルより短い光や750ナノメートルより長い光は, 人の目で認識することができない。前者を紫外光, 後者を赤外光と呼ぶ。
- * 3 錯体 … 金属イオンに, 非金属からなる分子やイオンが結合した分子。本研究では, 金 (Au) が金属イオンにあたる。

- * 4 X線回折測定 … 試料にX線を照射し、分子や原子の集合状態を評価する測定方法。測定試料中で分子や原子が繰り返し周期を持ち、秩序だって集合している場合には、回折という現象が起こる。回折の有無を調べることで、測定試料中で分子や原子が周期的に配列しているか、ランダムに配列しているかを評価することができる。

- * 5 結晶-アモルファス相転移 … 分子や原子の集合状態の変化の様式の一つであり、結晶（繰り返し周期のある、秩序だった集合状態）から、アモルファス相（繰り返し周期のない、秩序を持たない集合状態）へと変化する現象のこと。メカノクロミック分子の発光特性が変化する場合には、機械的刺激による結晶-アモルファス相転移が起こることが多い。