

発光波長変化の方向が制御可能なメカノクロミック分子を開発

置換基効果を用いたメカノクロミズムにおける発光波長変化の方向制御

[京大院工] 吉井良介・田中一生・○中條善樹 (1C09)

(075-383-2604)

京都大学大学院工学研究科の中條善樹教授・田中一生助教・吉井良介大学院生らの研究グループはホウ素を含む錯体を元に、機械的刺激によって化合物の色や発光色が変わる（メカノクロミズム）有機色素の開発に成功した。特にこの研究の新規な点は、末端置換基の導入のみで機械的刺激を加えた後の発光波長変化の方向を完全に逆にできたことである。

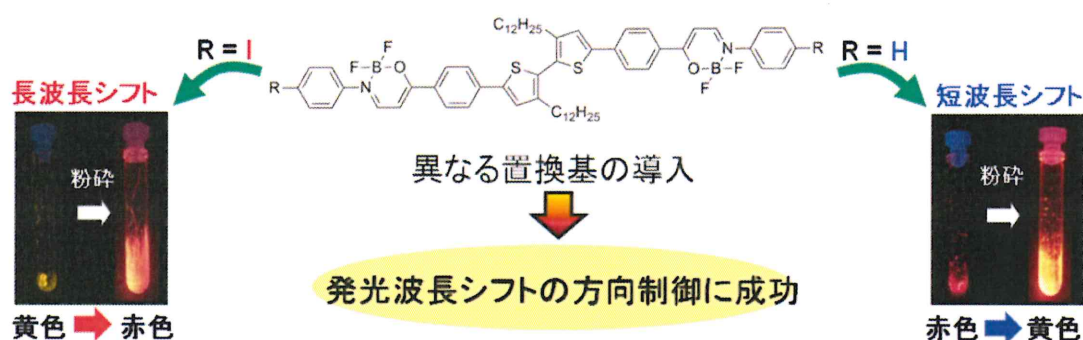


図 1. 末端置換基の導入による発光波長変化の方向制御

メカノクロミズムを示す有機分子は、薬さじで擦る等の機械的刺激により化合物の色や発光色が変わるため、書き込み・消去型の発光表示デバイスや圧力・温度センサー等へ直接的に利用できる。また、この色素はそれ自体が強い発光特性を有していることから、高分子材料にごく少量添加することで、その材料の劣化や負荷の度合いを調べるマーカーとしても使用が考えられる。さらに、分子にかかる力を可視化できるという観点から、例えば高分子鎖一本の形態情報を調べることや、生体組織の病変部位特異的な染色など、次世代技術への応用も期待できる。以上、メカノクロミズムを示す分子は産業的な有用性や、色変化の機構の独自性から学術的にも非常に興味を持たれている。

図 1 に示されている様に、末端が未修飾のものでは、紫外線照射により赤色の発光を示すが、スパチュラでこすると黄色になる。図 2 には末端置換基としてヨウ素を有し逆方向の色変化を示す色素 **3e** のメカノクロミズムの詳細を示す。**3e** は結晶状態で黄色発光を示すが、**3e** の結晶をスパチュラで粉砕した試料ではその発光がより長波長領域にシフトし、赤色発光を示す。さらに、粉砕した試料を 100 °C で 15 分加熱した試料では、その発光が再び短波長領域に移動し、黄色発光を示す。また、粉砕と加熱を繰り返すことでその発光色を繰り返し何度も変化させることが可能である。

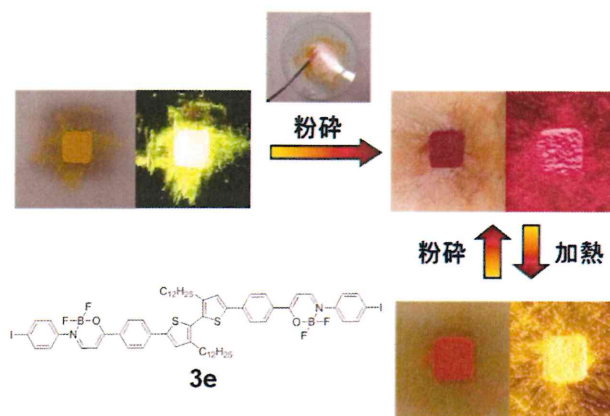


図2. メカノクロミズムの様子

これまでにいくつかメカノクロミック分子が報告されており、置換基の導入によって刺激を加える前後の発光色の調節は行われてきた。一方、ある一つの分子骨格において、置換基導入により色変化の方向性を反転させた例は皆無であった。すなわち、機械的刺激によって発光波長の長波長シフト（黄色→赤色）する分子と、同じ刺激で発光波長を短波長シフト（赤色→黄色）させる分子の作り分けは全く試みられてこなかった。一方で、我々が開発したメカノクロミック分子は図1に示したように末端置換基の導入という非常に簡便な分子修飾によって、従来困難とされてきた発光波長変化の方向制御が可能である。ここで、多くのメカノクロミック色素の色変化のメカニズムは、力学的刺激により引き起こされる分子の並び方の変化で説明されることが多い。我々は以前までに、固体においても強い発光を示す色素をホウ素錯体を基盤として数多く合成してきた。そこで今回、まず固体状態でも可視光領域に強い発光を示すと期待される分子を設計した。この分子はホウ素錯体の平面性の高さから、スタッキングを介した安定な構造を形成すると予想される（赤色）。そして、力学的刺激によりアモルファス状態となり、スタッキングによる安定化効果は失われると考えた（黄色）。さらに、この分子に末端の水素原子をサイズの大きいヨウ素原子に置換する（3e）ことで分子間に立体障害を導入し、結晶中のパッキングの不安定化を引き起こす（黄色）。そして、アモルファス状態に移行することで、逆に分子同士が自由に相互作用し、安定化する（赤色）ことを想定した。現在、これらのメカニズムの妥当性の検証のため、構造と電子状態のより詳細な解析を進めている。以上のことをまとめると、本研究結果からより高次元なメカノクロミック特性の制御が可能となり、複雑なシステムを有する発光デバイスやセンサーへの応用が拓けるとともに、メカノクロミック色素の設計指針に対して大きなブレイクスルーをもたらしたといえる。

< 適用分野 >省エネルギー新型ペーパーディスプレイ、圧力・温度センサー、高分子の負荷や損傷を発光で知らせるマーカー、病変組織染色のためのバイオプローブ