

平成26年6月3日  
千葉大学大学院工学研究科

## 機械的刺激に応答する多色発光材料の開発に成功

### 【研究の概要】

千葉大学（学長：徳久剛史）大学院工学研究科共生応用化学専攻の矢貝史樹准教授を中心とした共同研究チームは、「準安定状態」と呼ばれる、外部からの刺激に敏感な集合状態を意図的に造り出すという新しい概念により、「押す」や「擦る」といった巨視的な刺激により発光色が変わる有機化合物材料（メカノクロミック発光材料）の開発に成功した。「準安定状態」を意図的に作り出すためには、石鹼分子のもつ水と油のどちらにもなじむ性質（両親媒性）と、偏った電子密度を持つ性質（双極子性）を分子内に併せ持つ事が有効であることを実証した。また、メカノクロミック発光特性の発現を金属塩によって制御できる事も発見した。この性質は、インクジェット印刷技術と組み合わせることで、分子を「鍵」とした新しい概念に基づく情報記録デバイスへの応用を可能にした。

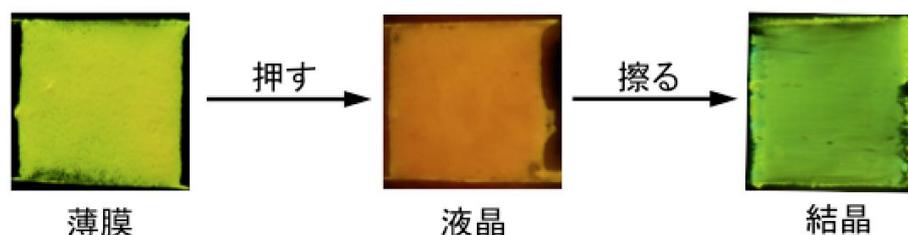


図1 開発したメカノクロミック発光材料の発光の様子

### 【研究成果のポイント】

- ・ 機械的刺激によって発光色が変わる有機材料を開発
- ・ 水にも油にもなじむ性質（両親媒性）を利用して、発光分子を不安定な構造に集積させる事で、刺激に敏感な“準安定構造”を意図的に作り出すことに成功
- ・ リチウム塩を用いて準安定構造を安定構造に変化させる事で、情報記録デバイスへの応用が可能である事を実証

## 【研究の背景】

固体で発光を示す有機化合物の中には、外部からの刺激、例えば、光や熱や化学物質に応答して発光色が変わるものが存在し、ディスプレイやセンシング材料への応用が期待されています。近年、「押す」や「擦る」といった機械的な刺激に応答する発光性有機分子材料の発見が相次いでおります。これらはメカノクロミック発光材料と称され、機械的な刺激を検出できる新材料として注目されています。しかし、「押す」、「擦る」といった人の手で加えられるような“巨視的な力”が分子レベルまで伝達されるように分子を設計することは非常に難しく、これまでに報告されているメカノクロミック発光材料のほとんどが、偶然見出されたものであり、分子の合理的な設計指針は確立されておりました。

## 【研究の成果】

本研究では、そのようなメカノクロミック発光材料を合理的に設計する指針として、「準安定状態」<sup>注2</sup>を利用しました。分子が固体（集合状態）になる時、まれに外部からの刺激に非常に不安定な状態が形成されることがあります。これが準安定状態です。発光性の有機化合物を意図的に準安定状態に集合させれば、機械的刺激のような分子に伝わりにくい刺激に対しても敏感になると予想しました。そこで、準安定状態を意図的につくりだすために、発光性の有機化合物に特殊な官能基を導入する事で、電子密度が偏った性質（双極子性）と、水と油のどちらにもなじみやすい性質（両親媒性）を持たせました。固体状態ではこの二つの性質による集合力が競合し、集合状態が不安定化すると期待しました。例えば、棒磁石のN極とS極の向きを揃えて箱の中に閉じ込めたような状態と言えます。磁石は今にも飛び出しそうな不安定な状態で均衡を保っていることが想像できます。

合成した新規発光分子を有機溶剤に溶かして塗布乾燥させると、黄色く発光する薄膜が得られました。この薄膜をガラス板に挟んで軽く押すと、流動性を持った液晶へと変化し、発光色もオレンジ色に変化することがわかりました（図1）。液晶をさらにガラス棒などで強く擦ると、液晶はさらに結晶へと変化し、それに伴って発光色が緑に変化しました。興味深いことに、液晶の一部分を擦っただけでも、試料全体が結晶へと変化することも明らかになりました。これは、液晶が結晶の構造をコピーして次々と構造変化を起こすためと考えられます。

さらに本研究では、ある種の液晶がリチウム塩によって安定化されることを利用し、液晶から結晶への構造変化を利用したイメージングデバイスの作製にも成功しました。ガラス基板上に薄く広げた液晶に、リチウム塩を含む有機溶剤を不可視インクとして用い、インクジェット法によって絵柄や文字を描画します。その後、液晶の一部に結晶の薄片を接触させ、液晶-結晶変化を引き起こすと、描画したイメージがオレンジ色の発光として浮かび上がります（図2）。結晶への変化は同一分子の結晶でない誘因できないため、分子を「鍵」とした新しい概念に基づく情報記録デバイスとしての発展が期待されます。

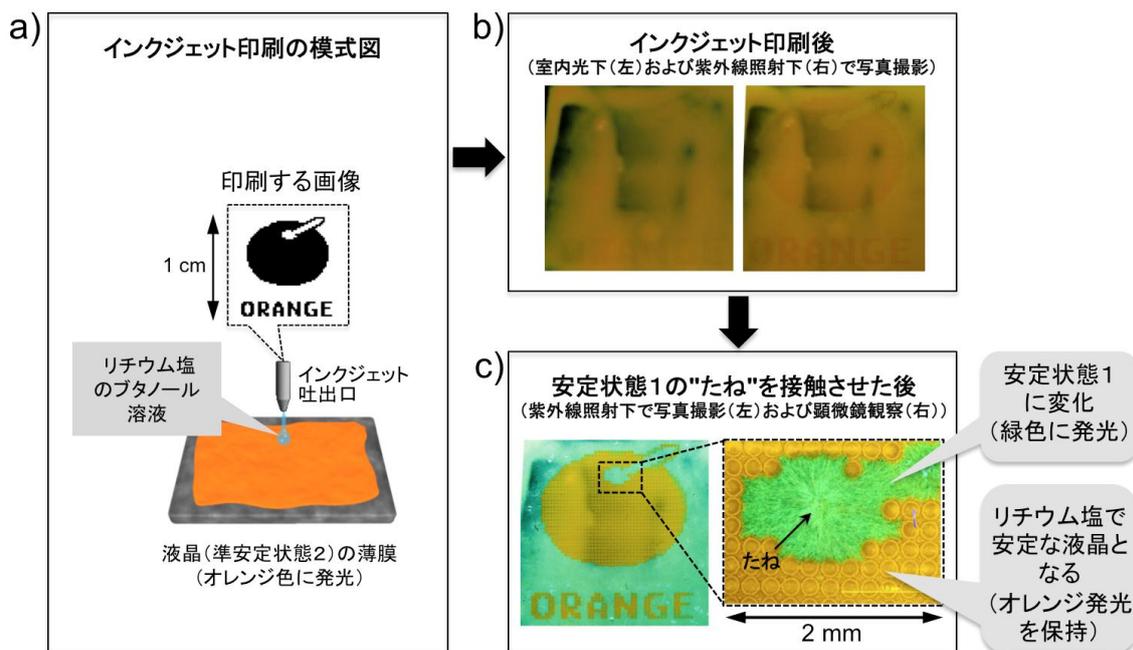


図2. インクジェットイメージングのデモンストレーション

【今後の展開と本研究が社会に与える影響】

今後、様々な発光性分子に対して同様の分子デザインを適用することで、多様なメカノクロミック発光材料の開発が可能になります。これにより、有機化合物を用いたメカノセンシング<sup>注2)</sup>材料の開発が活発化し、工業製品の開発過程だけでなく、医療現場など、繊細かつ微小領域での機械的刺激の検出が必要とされる分野への展開が期待されます。一方、液晶-結晶変化とインクジェット法を組み合わせたイメージング技術は、特定の分子を接触させることで情報を読み出す事のできる「分子の鍵」を概念とした情報記録デバイスの開発へとつながる革新的な成果と考えられます。今後は、様々な発光色を示すメカノクロミック発光材料を混合することで、イメージングの多色化を試み、複雑な情報の書き込みと読み出しを可能にしたいと考えています。

【発表論文概要】

研究論文名 : Design Amphiphilic Dipolar  $\pi$ -Systems for Stimuli-Responsive Luminescent Materials Using Metastable States

著者 : 矢貝史樹<sup>\*1,2</sup>、岡村諭<sup>\*1</sup>、中野裕司郎<sup>\*1</sup>、山内光陽<sup>\*1</sup>、岸川圭希<sup>\*1</sup>、唐津孝<sup>\*1</sup>、北村彰英<sup>\*1</sup>、上野明<sup>\*3</sup>、葛原大軌<sup>\*4</sup>、山田容子<sup>\*2,4</sup>、関朋宏<sup>\*5</sup>、伊藤肇<sup>\*5</sup>

\*1 千葉大学大学院工学研究科

\*2 科学技術振興機構

\*3 株式会社マイクロジェット

\*4 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

\*5 北海道大学大学院工学研究院

公表雑誌 : Nature Communications

解禁日 : 日本時間 (現地時間) 2014年6月5日 (木) 午後6時  
(英国6月5日午前10時)

【語句説明】

注1) 準安定状態 : 真の安定状態に比してよりエネルギーの高い状態にあるが、系に大きな乱れが与えられなければ安定に存在できる (安定状態に変化しない) 状態のこと。例えば、水をゆっくりと均一に 0℃以下に冷やしても氷にならない事があるが、外部から強い機械的刺激を与えると一瞬にして凝固が始まる。これは、水分子が過冷却と呼ばれる準安定状態にあるためである。

注2) メカノセンシング : 細胞や生体分子に備わった、機械的刺激を知覚する機能のこと。

【参考資料】

1) さらに詳細な研究内容 (別添)

本件に関するお問い合わせ先  
千葉大学大学院工学研究科 矢貝史樹  
Tel : 043-290-3368 Fax : 043-290-3401  
E-mail : yagai@faculty.chiba-u.jp

平成26年6月3日  
千葉大学大学院工学研究科

## 機械的刺激に応答する多色発光材料の開発に成功

### 【詳細な研究成果】

#### 研究の背景

有機化合物からなる固体材料は、外部からの刺激、例えば、光、磁場、熱等に応答してその物性を変化させる事が知られています。光学材料として重要な物性として、フォトルミネッセンス（光照射下における発光）があり、外部からの刺激によってフォトルミネッセンスを制御することができれば、ディスプレイや蛍光イメージング技術への応用が可能になります。上述した多くの刺激の中でも、最近特に注目されているのは、「押す」や「擦る」といった機械的な刺激に応答する材料です。機械的な刺激によって発光色が変わる有機材料は、メカノクロミック発光材料と呼ばれており、特定の装置を必要せず、簡単に印加できる刺激であるために、大変注目されています。しかし、「押す」、「擦る」といった人の手で加えられるような“巨視的な力”を分子レベルまで伝達することは非常に困難であり、これまでに報告されているメカノクロミック発光材料のほとんどが、偶然見出されたものであり、材料の合理的な設計指針は確立されておらずでした。

我々は、そのようなメカノクロミック発光材料を合理的に設計する指針として、「準安定状態」を考えました。分子が固体（集合状態）になる時、まれに外部からの刺激にとっても不安定な状態が形成されることがあります。これが「準安定状態」です。例えば、水をゆっくりと均一に 0℃以下に冷やしても氷にならない事がありますが、外部から機械的的刺激を与えると一瞬にして凝固が始まります。これは、水分子が過冷却と呼ばれる準安定状態にあるためです。我々は、発光性の有機化合物を意図的に準安定状態に集合させれば、機械的的刺激によって安定な状態に変化させることができ、その際に発光色が変わるのではないかと考えました。

#### 研究の結果

分子 **1** が、今回開発に成功したメカノクロミック発光材料です。この分子は、 $\pi$  共役化合物と呼ばれる堅い発光部位の両末端に、それぞれ水もしくは油になじみやすい性質（親水性と疎水性）を持った柔軟な側鎖が導入されています（図 1 a）。分子設計の 1 つの重要なポイントとして、親水性と疎水性側鎖を発光部位に導入する連結部に、

それぞれ電子を引っ張る性質を持ったエステル基と、電子を押し出す性質を持ったアミノ基を用いたことがあげられます。このデザインにより、以下の2つの特徴が発光部位に付与されます。

- 1) 発光部位の電子状態に偏りができ、環境に応じて発光色が変化する (図 1 b)
- 2) 発光部位に磁石のような“極”が生まれる (図 1 c)

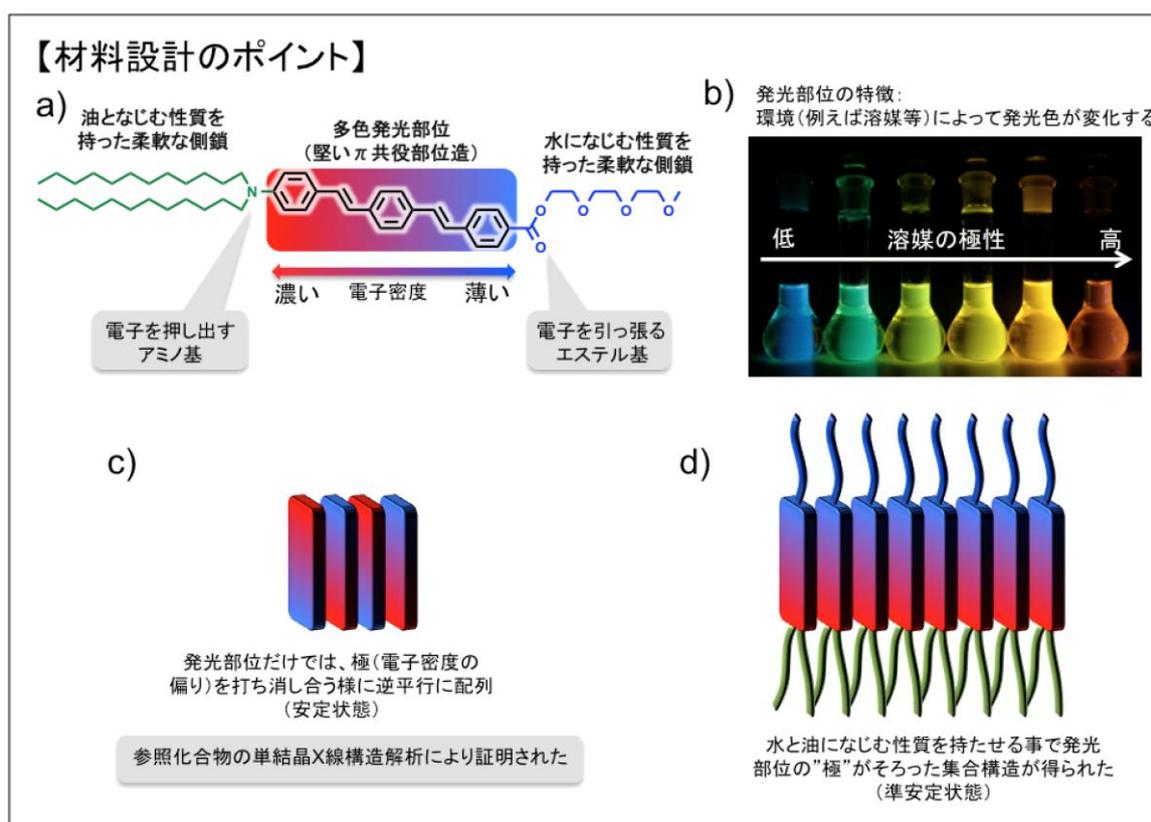


図 1 . 材料設計のポイント

この2)の特徴のため、発光部位は“極”を打ち消し合う逆平行の配列が安定な集合状態になります (図 1 c)。このことは、柔軟な側鎖を持たない参照化合物の単結晶 X 線解析により証明されました。一方、分子 1 においては、側鎖間で両親媒性が働くため、極が揃った不安定な状態を意図的に生み出す事ができます。例えて言うと、棒磁石の N 極と S 極の向きを揃えて、箱の中に閉じ込めたような状態が得られる事になります。磁石は今にも飛び出しそうな不安定な状態で均衡を保っていることが想像できます。

図 2 に分子 1 が示すメカノクロミック発光特性の概略を示しました。分子 1 を水に似た性質を持つ有機溶剤 (アセトニトリル等) に溶かして乾燥させると、黄色く発光するフィルムが得られます (準安定状態 1)。このフィルムは、分子 1 が両親媒性によって層状に積層していることが、SPring-8 放射光施設での実験により明らかになりました。このフィルムを軽く押すと、発光がオレンジ色に変化し、薄膜がオイルのような状態になります (準安定状態 2)。この状態は、液晶という、結晶と液体の両方の性

質を併せ持つ状態であることが明らかになりました。準安定状態1では“極”を持った棒状の分子が同じ方向を向いて密に詰め込まれる事で不安定化していましたが、準安定状態2では分子が回転運動をすることで反発が緩和されていると考えられます。さらに、この液晶を強く擦ると、発光が黄緑に変化し、オイルのような性質が失われ、堅い膜となります(安定状態1)。安定状態1を穏やかに加熱すると、発光色に青みがかかり、安定状態2となります。様々な構造解析とスペクトル測定により、安定状態1と2は分子が動けなくなった結晶状態であり、安定状態1は、安定状態2に準安定状態1が少量混ざった状態である事が明らかになりました。以上の様に、本材料は機械的な刺激と加熱によって、4色の発光を示すことがわかりました。

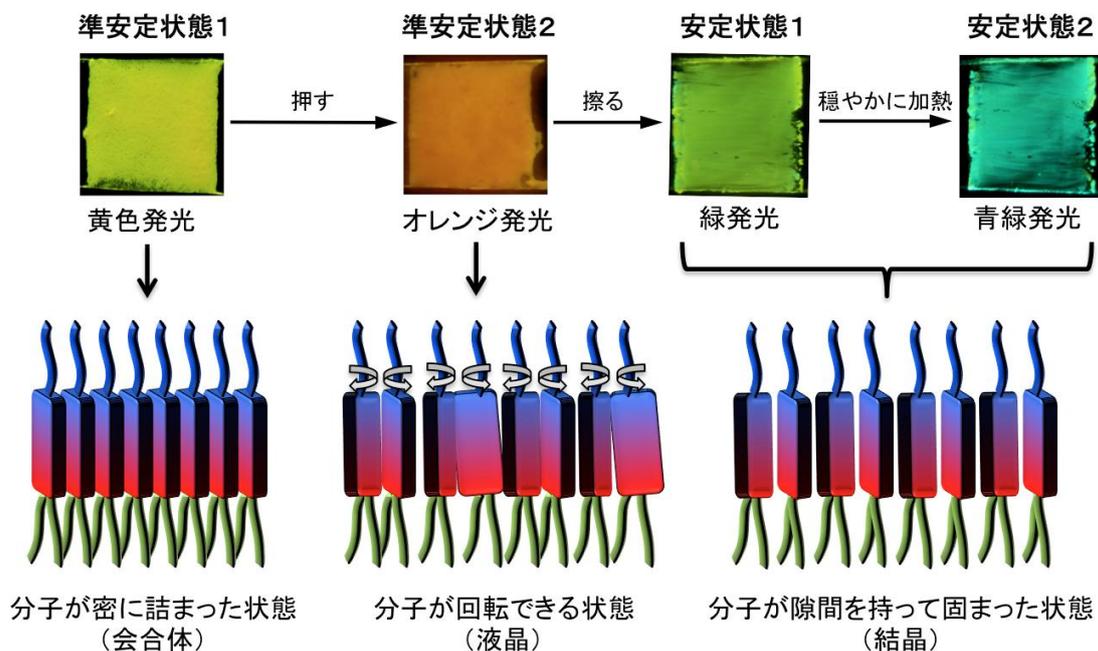


図3. 状態変化の様子

本材料のさらに興味深い点は、準安定状態2の一部分を擦っただけでも、全体を安定状態1へと変化させられる点です。状態変化は1時間で1mmほど進みます(図3上矢印)。進む速度はそれほど速くはありませんが、微小デバイスへの応用を考えると十分な速度と言えます。この状態変化は、安定状態1と接触した準安定状態2が、安定状態1の構造をコピーして次々と変化していくために起こります。そこで、準安定状態2を何らかの手法で不活性化できれば、安定状態1への変化の制御が可能になり、これを利用すればセキュリティー性のあるイメージングデバイスの開発が可能ではないかと考えました。様々な実験を行なった結果、液晶である準安定状態2をリチウム塩の溶液に浸すと、安定状態1への変化を抑止できることがわかりました(図3下矢印)。これは、水になじむ側鎖の間にリチウム塩が入り込み、液晶が安定化(不活性化)されたためと考えられます。重要な事として、リチウム塩を取り込んで不活性化しても、液晶の発光色はオレンジ色のままでした。

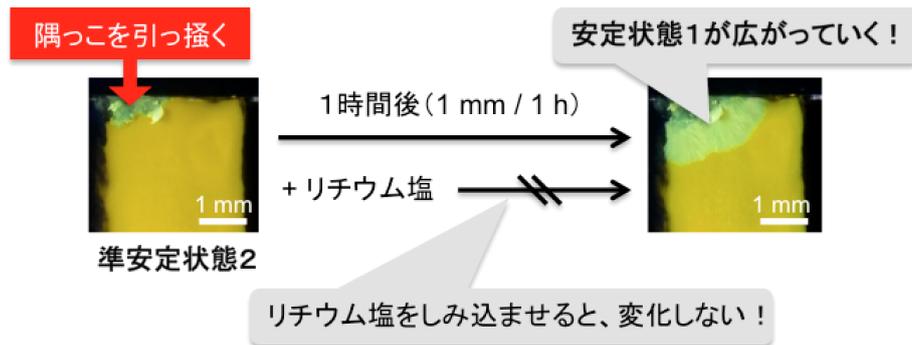


図3. 準安定状態2上での安定状態1の伝播

この性質を利用し、インクジェットプリント技術を用いたセキュリティーイメージングのデモを行いました。従来、インクジェットプリンタではカラーインクを吐出してプリントしますが、本材料に対しては、基板に準安定状態2の薄膜を用い、インクにはリチウム塩のアルコール溶液を用いました(図4a)。インクは透明であり、いわば不可視インクのようなものですので、プリントされた“オレンジ”マークと“ORANGE”の文字は可視光下では読み取る事は出来ません(図4b右)。しかも、リチウム塩を取り込んでも液晶の発光色は変化しないため、紫外線照射下でもイメージを読み取る事はできません(図4b左)。しかし、基板の至る所に針の先に付けた安定状態1の“たね”(結晶の小片)を接触させると、状態変化が誘発され、基板は緑色発光を示す安定状態に1変化します。しかし、インクジェット法でリチウムイオンによって描いたオレンジ”マークと“ORANGE”の文字は準安定構造2のままなので、このエリアがオレンジ色発光として浮かび上がります(図4c)。インクジェット時のリチウム塩の“にじみ”は数十マイクロメートル程度なので、数ミリ角の基板にも情報を書き込む事が可能です。この機能をさらに進展させる事により、「分子の鍵」を概念としたセキュリティーデバイスの開発が期待されます。例えば、インクジェット法により見えない情報を基板に書き込みます。他方、材料の合成のレシピと“たね”化のレシピを作成します。この2つのアイテム、すなわち、「不可視化された文章」と「分子の鍵」を手にした人のみ、隠された情報を読み取る事ができるわけです。

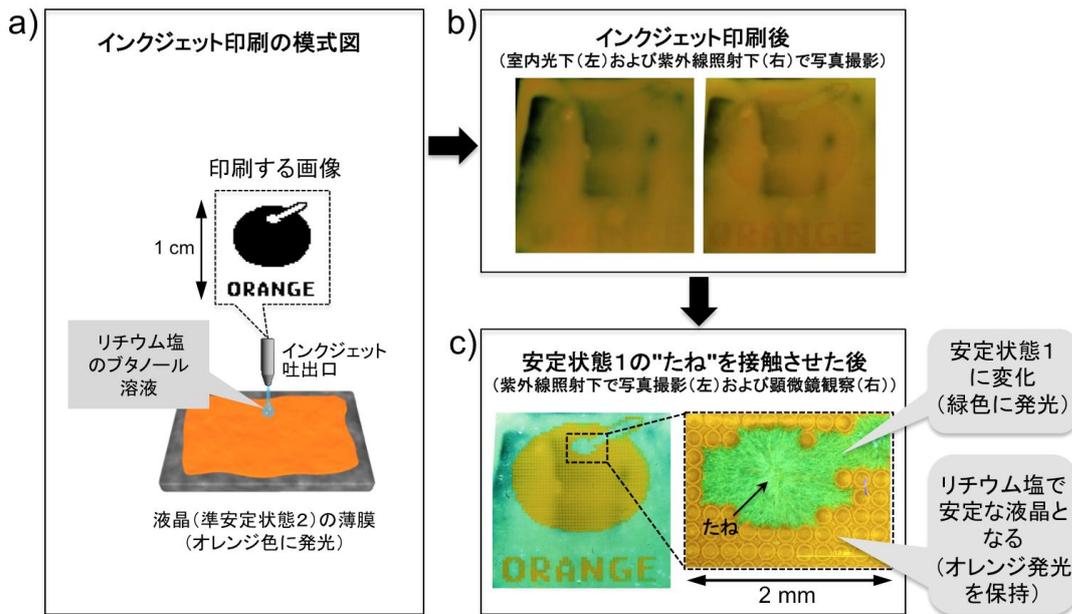


図 4. インクジェットイメージングのデモンストレーション

【発表論文概要】

研究論文名 : Design Amphiphilic Dipolar  $\pi$ -Systems for Stimuli-Responsive Luminescent Materials Using Metastable States

著者 : 矢貝史樹<sup>\*1,2</sup>、岡村諭<sup>\*1</sup>、中野裕司郎<sup>\*1</sup>、山内光陽<sup>\*1</sup>、岸川圭希<sup>\*1</sup>、唐津孝<sup>\*1</sup>、北村彰英<sup>\*1</sup>、上野明<sup>\*3</sup>、葛原大軌<sup>\*4</sup>、山田容子<sup>\*2,4</sup>、関朋宏<sup>\*5</sup>、伊藤肇<sup>\*5</sup>

\*1 千葉大学大学院工学研究科

\*2 科学技術振興機構

\*3 株式会社マイクロジェット

\*4 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

\*5 北海道大学大学院工学研究院

公表雑誌 : Nature Communications

解禁日 : 日本時間 (現地時間) 2014年6月5日 (木) 午後6時  
(英国6月5日午前10時)

本件に関するお問い合わせ先  
千葉大学大学院工学研究科 矢貝史樹  
Tel : 043-290-3368 Fax : 043-290-3401  
E-mail : yagai@faculty.chiba-u.jp