

# 動く発光団の開発とマテリアルイメージング技術への展開

飛翔する  
若手研究者

齊藤尚平

名古屋大学物質科学国際研究センター助教 JST さきがけ研究者

物質に起こる、人間の眼には見えない局所的な環境変化を、スペクトル検出器を用いずに可視化するにはどうしたら良いか？ 筆者らは、環境にตอบสนองして劇的に発光色を変えることのできる分子を開発し、これを肉眼による可視化技術へ応用することを考えた。そのような単成分多重発光分子の設計にあたって、発光に有利な剛直な骨格と、環境応答を可能とする柔軟な骨格をあわせもつハイブリッド $\pi$ 電子系を提案し、一連の「動く発光団」を開発した。これにより、単成分の分子による環境依存型のRGB発光、肉眼での接着剤の硬化過程の可視化、異方的応力と等方的応力の判別に成功した。

## はじめに：有機分子の剛直性と柔軟性

有機物は無機物よりも柔らかい。しかし有機物の範疇で考えると、 $\pi$ 電子系化合物は比較的剛直である。これは、 $\pi$ 共役分子が主に芳香環やアセチレンなどの剛直なユニットから構成されることに起因している。 $\pi$ 共役ユニットは剛直であるがゆえに狙った形のものができるし、物性面においても剛直性は発光特性や電荷輸送能に有利に働く。しかし見方によっては、基本となる分子骨格が剛直であるということは無機材料に似て、構造の柔軟さに由来する物性の変換は難しく、静的な物性の発現に留まっていると考えることもできよう。本研究では、剛直性と柔軟性を兼ね備えた一連のハイブリッド $\pi$ 共役骨格を開発することで、剛直な骨格に由来する「優れた光電子物性」や「分子集積能」に加え、柔軟な骨格のもつ「動的な状態変化」を引き出す高度な機能性 $\pi$ 共役材料の創出を目指した。

## 単成分環境依存RGB発光の実現と接着剤の硬化過程の可視化

筆者らは、励起波長を変えずに、環境に依存して単成分でRGB発光を示す有機材料の開発に成功した。剛直なアントラセン骨格と柔軟な共役8員環から構成される発光団1は、同一波長(365 nm)の励起光に対して、溶液中では緑色(520 nm)、ポリマー薄膜中では青色(459 nm)、結晶では赤色(625 nm)の発光を

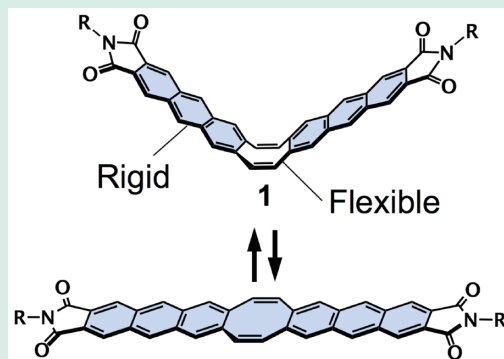


図1 骨格の形に応じて異なる $\pi$ 共役構造をもつ、動く発光団1

を示す(図1, 2)<sup>1)</sup>。

発光団1が光を吸収すると、最安定なV字型構造のまま $S_0$ 基底状態から $S_1$ 励起状態へと遷移する。この励起状態において、薄膜中ではポリマーに捕われた分子は自由に構造緩和できず、ほぼV字型を保ったまま青色の発光を示す。一方で、溶液中では光励起された後に分子がV字型から平面型へと柔軟に構造変化を起こし、よりエネルギーの低い緑色の発光を示す。さらに、結晶中における赤色発光帯は、剛直な翼部位の分子間相互作用によるエキシマー発光に

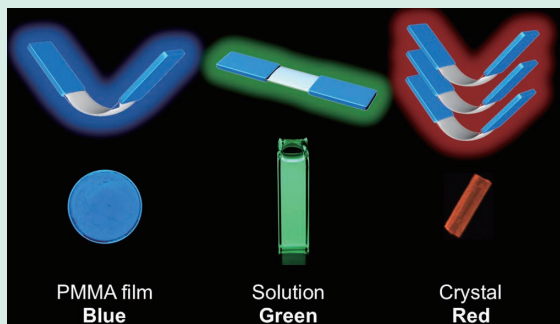


図2 発光団1の環境依存RGB発光

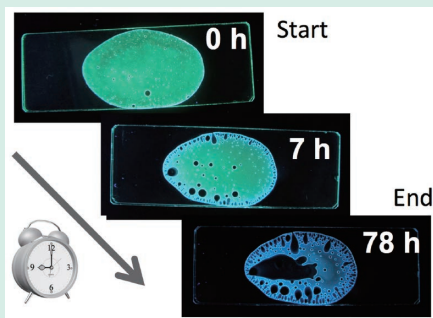


図3 発光団1をドーブした接着剤の硬化

よるものである。V字型分子が結晶中で構築する特有の2つ折り集積構造がエキシマー発光の著しい長波長シフトに関与している(図2)<sup>2)</sup>。こうして、「分子の柔軟性」がうみだす光励起状態における立体構造の変化と、「分子の剛直性」が誘起する2つ折り集積構造の構築が、単一発光団による環境応答RGB発光を実現していることがわかった。さらに、化合物1の溶液の温度を下げていくと溶媒の凍結温度付近で急激に緑色発光帯が消えて青色発光帯の強度があがったことから、光励起に伴うV字型から平面型への構造変化が媒体の粘度上昇によって抑制されることが確かめられた。このことは、「媒体の硬化を蛍光色の変化で可視化できる」ことを意味する。そこで筆者らは、凝集を抑えるための嵩高い置換基を導入した同様の発光体を市販の透明接着剤に微量添加することで、室温で接着剤が硬化するタイミングをリアルタイムで可視化し、硬化が十分でない箇所を非接触で特定することに成功した(図3)。本技術は、検出器を必要とせず肉眼で硬化を確認できることから、工場における接着作業や封止作業の効率化につながると期待される。

#### 異方的な応力と等方的な応力の 発光色変化による判別

筆者らは先述のハイブリッド分子設計に基づき、機械的なすり潰しによる異方的な力と、媒体中における等方的な力(静水圧)とを、発光色の異なる変化によって見分けられるメカノクロミック化合物2の開発にも成功した(図4)<sup>3)</sup>。この分子は、剛直な発光部位(2,5-ビス(2-チアゾリル)チオフェン)と、柔軟に回転可能な水素結合部位からなり、結晶中でCH...N水素結合

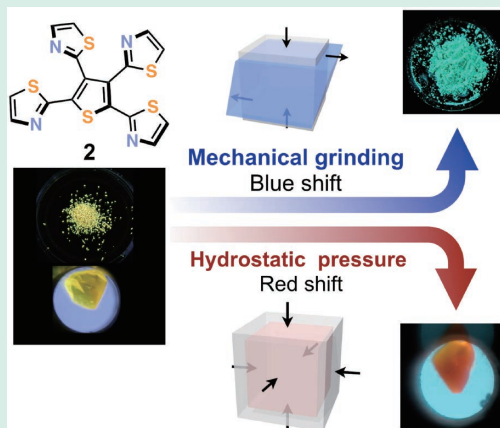


図4 異方的/等方的応力の判別

ネットワークによる二量体構造を形成している。結晶状態ではエキシマーに由来する黄色発光を示すが、すり潰し(異方的応力)に対しては水素結合ネットワークの破壊に伴うエキシマー形成の阻害が起こり、短波長シフトした緑色発光が観察される。一方、静水圧(等方的応力)に対しては柔軟部位の回転が起こって二量体構造が接近することで、長波長シフトした赤色発光を示すことがわかった。

以上のとおり、粘性環境や応力に応答して動く発光団が形を変え、出力情報として発光色を変化させる一連の剛直-柔軟ハイブリッドπ電子系を創りだした。このような分子群の開発は、材料媒体中における物理的な環境変化を肉眼で見えるようにする、いわば「マテリアルイメージング技術」につながると期待される。

本研究は名古屋大学大学院理学研究科機能有機化学研究室にて行われたものであり、山口茂弘教授と学生・研究員諸氏に感謝いたします。また、研究協力をいただいた同研究科Stephan Irle教授、Cristopher Camacho博士、NIMSの遊佐 齊博士、産業技術総合研究所の藤久裕司博士、山脇 浩博士、株式会社リガクの佐藤寛泰博士、株式会社JEOL RESONANCEの下池田勇一博士に、厚く御礼申し上げます。

- 1) C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, S. Irle, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8842.
- 2) C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2193.
- 3) K. Nagura, S. Saito, H. Yusa, H. Yamawaki, H. Fujihisa, H. Sato, Y. Shimoikeda, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10322.

© 2014 The Chemical Society of Japan



さいとう・しょうへい  
2010年京都大学大学院理学研究科博士課程修了。博士(理学)取得。同年より現職。12年より科学技術振興機構さきがけ研究者(「分子技術と新機能創出」領域)。14年日本化学会第8回PCCP Prizeを受賞。同年文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞。  
E-mail: s\_saito@chem.nagoya-u.ac.jp