

力を加えると大きく色が変わる分子を発見 ～新規の機能性材料への応用に期待～

1. 発表者： 松尾 豊（東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 特任教授）

2. 発表のポイント：

◆色のついた結晶（塊）を砕くと、通常は色が薄くなりますが、今回、乳鉢で結晶を砕いて粉にすると、薄い色（黄色）から濃い色（濃い緑色）に変化する分子を発見しました。

◆力を加えることにより分子の形が変化することが、この色の変化の要因であることを発見しました。

◆機械的刺激を検出するセンサーや、押したら色が変わるタッチパネルへの応用が期待されます。

3. 発表概要：

押すなどの機械的な外部刺激により性質を変化させる材料はメカノクロミック材料と呼ばれ、センサーやスイッチなどに応用可能な新しい機能性材料として興味をもたれています。機械的刺激により発光色を変える材料はこれまでに多くありましたが、東京大学大学院工学研究科の松尾豊特任教授らは、機械的刺激により吸収色（見た目の色）を大きく変える物質を合成することに成功しました。この物質は、フルオレニリデン-アクリダンと名付けられた分子で、結晶の状態では黄色ですが、結晶を砕くと濃い緑色に変化します。これは通常の有機分子の結晶を砕くと色がやや薄くなることと逆の現象となります。この深色化の科学的背景は、機械的応力というマクロな力を分子の形態変化というミクロな変化につなげたことにあります。この変化により物質中の電気の流れやすさも変化させることにも成功しました。機械的刺激という入力情報を、見た目の色と電気特性の変化という2つの出力情報に変換できるため、色が変わるタッチパネルや光学的および電気的に検出する応力センサーなど、新しいデバイスに応用される機能性材料となることが期待されます。

4. 発表内容：

力、光、熱、電気などの外部刺激により性質を変化させる材料は機能材料の根幹をなし、社会で役立っています。例えば、電气的刺激により電气的な性質を変化させる半導体は、パソコンや携帯電話の基幹材料であり、現代の情報技術において欠かせない物質です。外部からの応力を加えることにより色が変わることをメカノクロミズム（注1）と呼び、そのような性質を示す材料をメカノクロミック材料といいます。これまでの有機分子でのメカノクロミズムにおいては、発光色を変化させるものがほとんどでした。なぜならば、発光は、照射する光で分子が基底状態（注2）から励起（れいき）状態（注3）へ活性化され、励起状態からエネルギーを光で失う過程ですが、機械的刺激により分子の形状や分子どうしの積み重なり方が変わった時、励起状態の性質が大きく変化するからです。基底状態での性質の変化は大きくないため、発光色ではなく吸収色（見た目の色）を変化させるメカノクロミズムは、あまり例がありませんでした。

本研究グループは、フルオレンとアクリダンと呼ばれる有機芳香族化合物（注4）を二重結合（注5）で連結したフルオレニリデン-アクリダンと名付けた化合物を新たに合成し、この化

化合物が力を加えると見た目の色を変化させたことにより、励起状態ではなく基底状態のメカノクロミズム（見た目の色が変わる現象）であることを示しました。フルオレニリデン-アクリダンの黄色い粉を乳鉢ですりつぶすと、濃い緑色に変化しました（図1）。通常、有機化合物の結晶は、結晶の時のほうが透き通ったやや濃い色をしており、砕いて粉にすると少し淡い色になりますが、フルオレニリデン-アクリダンでは逆に、結晶を砕くと濃い色に変化しました。

この常識とは異なる色の変化の背景には、分子の形態の変化があります。二重結合の両側に大きな芳香族基をもつ化合物は「混みすぎたアルケン」（注6）と呼ばれ、100年以上前から知られていました。混みすぎているため分子の形状が完全に平面になれず、折れ曲がるか、ねじれます（図2）。合成したフルオレニリデン-アクリダンは、結晶中で折れ曲がり型の構造（折れ曲がり配座）をとっています。この構造では短い波長の光を吸収するため、見た目の色は黄色です。これを乳鉢ですりつぶすと、分子の構造が、ねじれた構造（ねじれ配座）に変化しました。このとき分子は長い波長の光を吸収するため、見た目の色は濃い緑色となります。

このような分子構造の変化には、結晶性の変化が関係しています。フルオレニリデン-アクリダンは結晶性が高い物質で、合成した直後の黄色い粉は結晶質（注7）です。結晶中では折れ曲がり配座で分子が整列し、結晶となっています。これを砕くと、非晶質（注8）の粉となります。非晶質の粉では分子の配列が解け、折れ曲がり配座とねじれ配座を行ったり来たりします。これを平衡といいます。通常、マクロな力学的応力を分子構造の変化というミクロな変化に繋げることはスケールが異なり困難ですが、結晶性の変化をうまく利用することにより、それが可能となりました。また、砕いてできた濃い緑色の粉を溶媒の蒸気にさらして結晶化を行うことにより、再び結晶質の黄色い粉に戻すことができました（図3）。

本研究では、見た目の色が変わるだけでなく、電気的な性質の変化も確認しました。折れ曲がり配座およびねじれ配座の電荷輸送特性（注9）を評価したところ、折れ曲がり配座ではプラスの電荷を持ったあな（正孔（せいこう））のみを輸送し、ねじれ配座では電子と正孔の両方を輸送できることがわかりました。また、ねじれ配座の正孔輸送特性は、折れ曲がり配座のそれに比べ約10倍向上しました。つまり、ねじれ配座のほうが、電気を流すのに適した構造といえます。

今回開発した材料は、力という入力情報を、見た目の色という光学情報と電荷輸送特性という電子情報の2つの出力情報に変換できます。押せば色が変わるタッチパネルや、機械的な応力を光学的、電気的な出力の両方で検出するセンサーなど、新しい機能をもつデバイスに応用されることが期待されます。

本研究は、科学研究費補助金・挑戦的研究（萌芽）「基底状態メカノクロミズムを示すフルオレニリデンアクリダンの研究」の支援により実施されました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Chemical Science」（オンライン版の場合：11月15日掲載）

論文タイトル：A Fluorenylidene-acridane That Becomes Dark in Color upon Grinding – Ground State Mechanochromism by Conformational Change

著者：Tsuyoshi Suzuki, Hiroshi Okada, Takafumi Nakagawa, Kazuki Komatsu, Chikako Fujimoto, Hiroyuki Kagi, and Yutaka Matsuo*

DOI: 10.1039/c7sc03567e

6. 問い合わせ先：

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻
特任教授 松尾 豊（まつお ゆたか）

7. 用語解説：

注1) メカノクロミズム

機械的な力により見た目の色や発光色が変わる現象のことをいう。有機分子のメカノクロミズムでは、発光色が変わるメカノクロミズムが多く知られていて、見た目の色（吸収色）が変化するメカノクロミズムはあまり例がなかった。

注2) 基底状態

有機分子などが、最も安定にある状態。有機分子中の電子が、最も低いエネルギーをもつ状態。通常の状態と考えてよい。

注3) 励起（れいき）状態

有機分子に光を照射すると、電子が低いエネルギー準位から高いエネルギー準位に移る。この状態を励起状態という。基底状態よりも高いエネルギーをもつ。励起状態から光でエネルギーを失う過程で発光がみられる。

注4) 有機芳香族化合物

代表的なものはベンゼンである。原子と原子の間で結合をつくる電子（シグマ電子）の他に、結合からは垂直方向にある電子（パイ電子）も存在し、パイ電子も原子間の結合に関与する。シグマ電子に比べてパイ電子は動きやすく、有機化合物の中を電気が流れる要因となっている。

注5) 二重結合

原子と原子の間の結合の一種。シグマ電子のみでできる一重結合とは異なり、シグマ電子のみならずパイ電子も加わってできる。一重結合と異なり二重結合では、結合を軸として自由に回転できない。

注6) 混みすぎたアルケン

Overcrowded alkene であるが、一般的な日本語訳はまだない。最も単純なアルケンのエチレン (C_2H_4) である。エチレンから水素原子を4つとも置換し、かつ、大きな置換基で置換すると、二重結合の両側の置換基がぶつかりあってしまう状態になる。このぶつかりを避けるため、本来平面である二重結合がねじれる状態などになる。

注7) 結晶質

固体中において、分子などが規則正しく整列した状態のもの。分子の間で強い相互作用をもつことがある。例えばグラニュー糖や氷砂糖は結晶質である。

注8) 非晶質

固体中において、分子などが規則正しい並び方をもたない状態のもの。分子はあちこちの向きを向いて存在しており、分子間の相互作用は結晶質に比べて小さい。

注9) 電荷輸送特性

ある材料からマイナスの電荷をもった電子が抜けると、プラスの電荷をもったあな、正孔（せいこう、またはホール）ができる。マイナスの電子とプラスの正孔をキャリア（運び手）といい、電子のみを流せる材料、正孔のみを流せる材料、両方流せる材料がある。ある材料における、電子や正孔の流れやすさを電荷輸送特性という。

8. 添付資料：

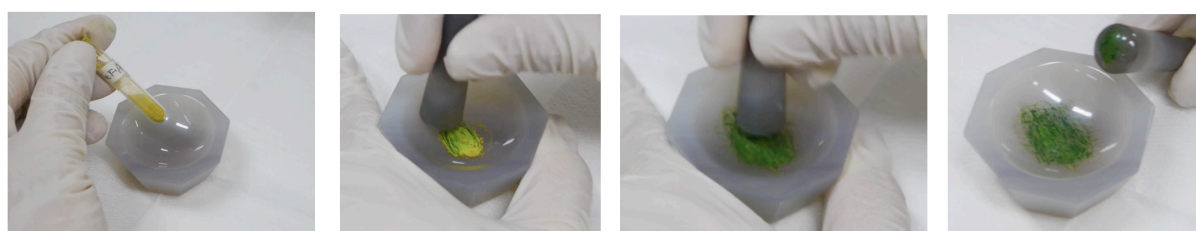


図1. フルオレニリデン・アクリダンの色の変化
乳鉢ですりつぶすと黄色から濃い緑色に変化する。動画の URL：
<http://www.matsuo-lab.net/file/FAmovie.mp4>

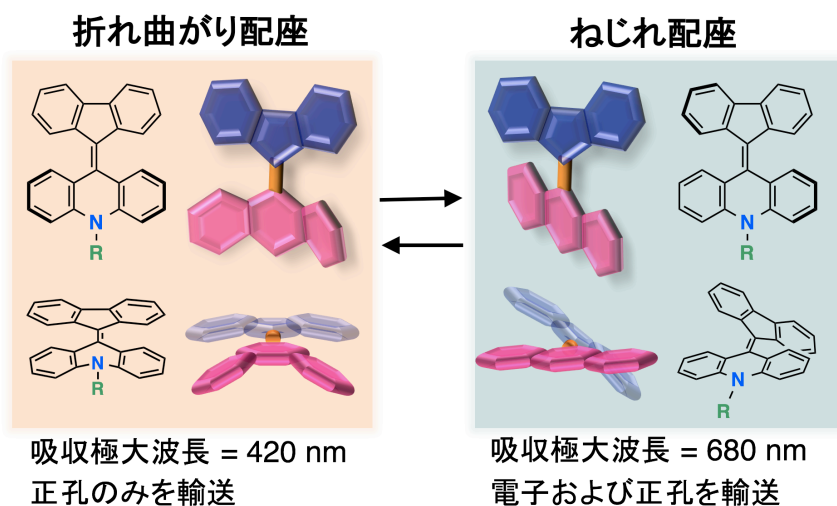


図2. フルオレニリデン・アクリダンの配座変化
機械的応力により、折れ曲がり配座からねじれ配座に変化する。折れ曲がり配座では短い波長の光を吸収し、正孔（せいこう）のみを輸送する。ねじれ配座では長い波長の光を吸収し、電子と正孔の両方を輸送できる。

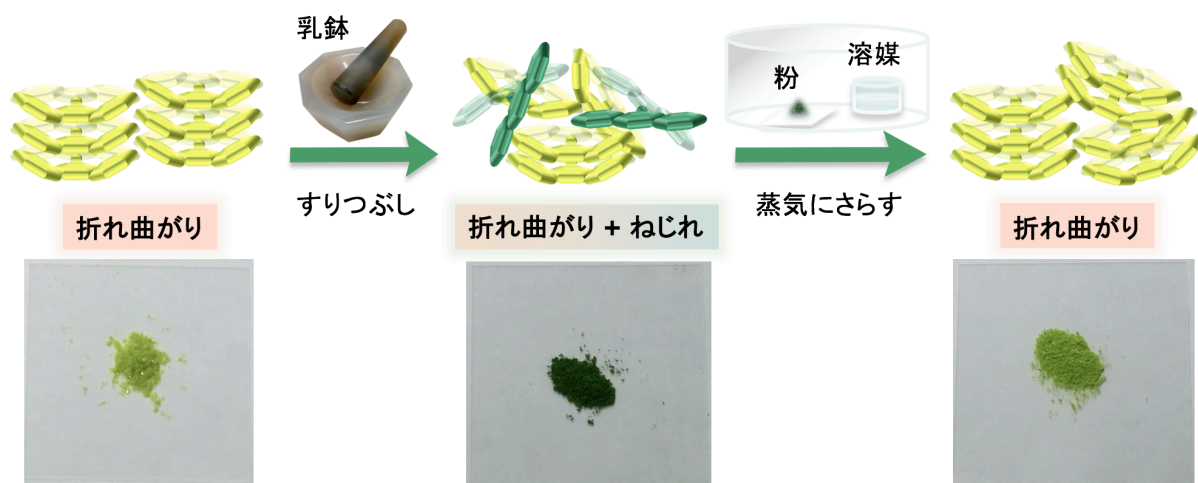


図3. 基底状態におけるメカノクロミズム

機械的な力を加えることにより黄色い粉は濃い緑色の粉に変化し、溶媒の蒸気にさらすことにより、もとの黄色に戻る。