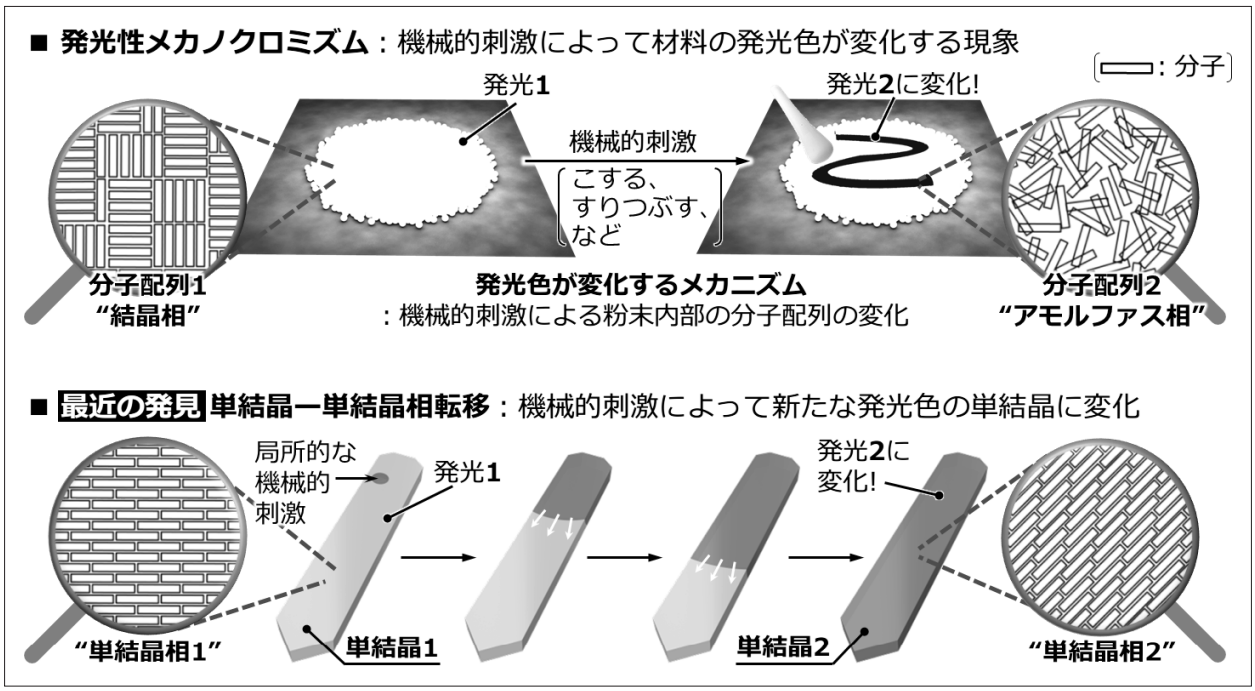
HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	発光性メカノクロミズム ： 分子の並び方が色の決め手
Author(s)	Seki, Tomohiro
Citation	化学と教育, 64(6), 280-281
Issue Date	2016-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62272
Type	journal article
File Information	text64(6)_seki.pdf, 本文

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

発光性メカノクロミズム
―分子の並び方が色の決め手

SEKI Tomohiro
関　朋宏
北海道大学大学院工学研究院応用化学部門　助教



口絵 20 ページ参照

発光性メカノクロミズムとは，機械的刺激（こする，など）を印加することによって固体や液晶材料の発光特性を切り替えることのできる現象である（**図 1**）。多くの場合，これらの固体や液晶材料は，たった一つの化合物からなっているが，複数の発光特性を示し，それらを簡単な実験操作で切り替えられる点がメカノクロミズムの魅力である[1]。

機械的刺激によって，一種類の化合物の発光特性が変化するメカニズムは，材料を構成する分子の配列が変化することに起因している。固体や液晶材料の内部では分子同士は密にパッキングし，隣接分子と多種多様な分子間相互作用を形成している。このような分子間相互作用の形成によって分子の示す物理的・化学的性質が変化する。すなわち，分子の配列が変化すると，分子間相互作用のパターンが切り替わり，発光特性が変化することになる（**図 2**）。

発光性メカノクロミズムにおいて，大きな力で小さな分子の配列が変化するメカニズムは現状明らかになっていない。機械的刺激を印加する際に用いる実験器具（例えば，乳鉢と乳棒）は，メカノクロミック分子に比べるとはるかに巨大である。乳鉢や乳棒のサイズは数 cm 程度もあるが，一方で分子のサイズはせいぜい数 nm であり，そのサイズの違いは約 1,000 万倍にも及ぶ。大きな機械的刺激によって，小さな分子の配列の様式が明確に変化する点は興味深い。一方で，巨大なサイズの差にもかかわらずメカノクロミズムが起こる要因は明らかになっていない。

これまでに 300 例以上のメカノクロミック分子が報告されているが，ほとんどの場合，機械的刺激を印加し発光が変化した後の分子の配列はランダムなアモルファスとなる（**図 3**）。一方，最近当研究室では，機械的刺激によって単結晶-単結晶相転移が進行することでメカノクロミズムが起こる分子を発見した（**図 4**）[2, 3]。このような分子は，機械的刺激を印加する前後の分子の配列がどちらも単結晶であるため，X 線構造解析によって詳細な分子配列が決定可能であるというメリットを有する。分子配列の情報が得られれば発光変化の鍵となる分子間相互作用の特定が比較的容易である。同現象が今後も発見されれば，上記に挙げたような未解明な研究課題の解決につながるかもしれない。

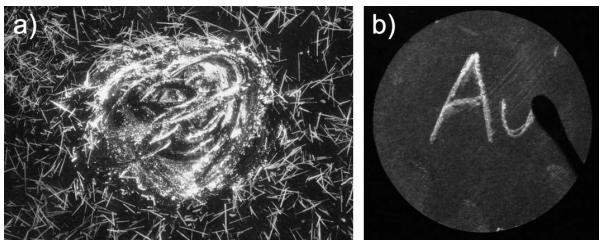


図1　発光性メカノクロミズムの写真：発光性メカノクロミズムを示す材料に機械的刺激を印加し発光色が変化する前後の写真。a）では，元々青く発光する微結晶に対して，その中心部を乳棒ですりつぶし，粉末状にしている。中心の粉末の発光色が黄色に変化している。b）では，濾紙の上にメカノクロミック分子を薄く塗りつけ，この上をスパチュラで引っ掻いている。発光色が変化するため，“Au”という文字を書くことも可能である。

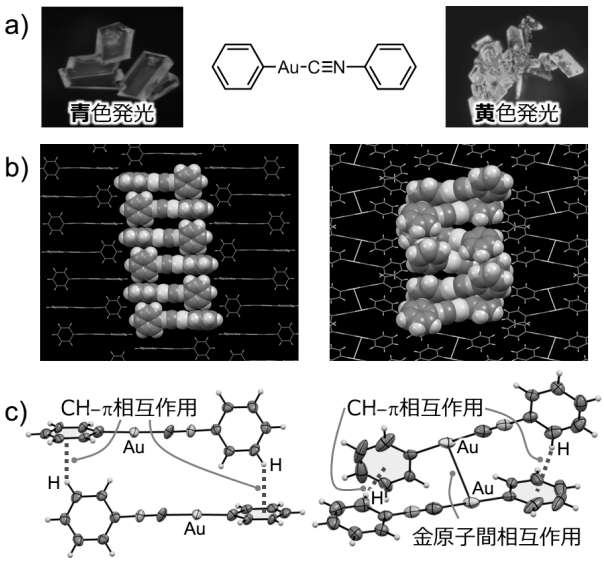


図2　ある分子の結晶構造と分子間相互作用[2]：a）に示す分子を有機溶媒から再結晶すると，青及び黄色に発光する結晶が得られる。単一化合物から異なる発光色の結晶が得られる要因は，結晶中の分子の配列が異なることに起因する。それぞれの結晶中ではb）のように分子が並んでいることがわかっている。隣接した2分子を拡大した図がc）である。固体中において分子は隣接する分子と分子間相互作用を形成している。いずれの結晶中でもCH-π相互作用と呼ばれる分子間相互作用を形成している。一方，黄色発光結晶では金原子間相互作用*1も形成していることがわかった。分子間相互作用を形成すると分子そのものが本来もっている化学的・物理的性質がわずかに変化し，それが固体状態における物性に反映される。特に金原子間相互作用は発光特性に与える影響が大きく，特徴的な発光色の違いが現れる。上の例のように，分子の配列が変化すると分子間相互作用のパターンが切り替わる。メカノクロミック分子では，これが発光特性の変化の要因となることが多い。



図3　メカノクロミック分子の配列変化の模式図：メカノクロミズムでは，機械的刺激による分子配列の変化が重要である。機械的刺激は，乳棒ですりつぶす，スパチュラでひっかく，などという「乱雑に力を加える実験操作」である。直感的に考えると，機械的刺激を印加した後の分子の並び方は，整然とした秩序を失いランダム化すると考えられる。実際多くのメカノクロミック分子では，分子が綺麗に並んだ結晶相（上図左）からランダムなアモルファス相（上図右）に変化することで発光色変化が起こるケースが大半である。

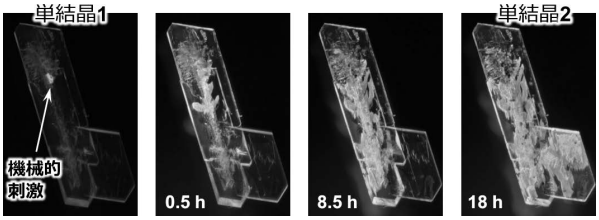


図4　単結晶–単結晶相転移を伴う発光性メカノクロミズム[2, 3]：最近筆者らの研究グループが新規に合成した分子の単結晶1は，矢印に示した部分のみに力を加え18時間放置すると，発光色が青から黄に変化する（メカノクロミズム）。このとき，新たな単結晶2に変化していることを明らかにした。単結晶中では，全ての分子が綺麗に整然と配列している。**図3**で説明したように機械的刺激により分子の配列はアモルファス化することが多く，単結晶からまた別の単結晶に切り替えることができたのは，世界で初めてである。単結晶–単結晶相転移に基づくメカノクロミズムの最大の利点は，X線を用いた構造解析によって分子の配列を極めて詳細に決定可能である点であり，発光変化の起源となる分子間相互作用の特定に有用である。アモルファス相に対しては，X線構造解析が適用できないため，分光測定などを駆使し発光特性の変化の起源を明らかにする必要がある。

参考文献

1）　矢貝史樹, 現代化学 **2014**, *12*, 50.
2）　H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2009.
3）　T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto, S. Seki, H. Ito, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1968.

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，結合の強さは水素結合と同程度と比較的強い．金属間結合の形成は，水素結合などに比して，分子の物性，特に吸収や発光特性に大きく影響を与える．この他にも白金–白金間に働く金属間相互作用もよく知られている．

［連絡先］060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目（勤務先）