

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18956

研究課題名(和文) 圧力により吸収色が変わるフルオレニリデン-アクリダンの学理構築とセンサー応用

研究課題名(英文) Studies and Sensor Application of Fluorenylidene-Acridanones with Absorption Color Changes Depending on Pressure

研究代表者

松尾 豊 (Matsuo, Yutaka)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：00334243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：押圧により色が黄色から濃緑色に変化するフルオレニリデン-アクリダンの蒸着膜を作製し、その圧力-色変化の関係を定量的に議論した。これはクロミック分子研究の新たな指標となる。アルコール蒸気により黄色に戻り、繰り返し利用可能であることが示された。また、空間分解能は50 nmと、既存の圧力測定フィルムの1000倍以上高かった。アルコール中で微細化することで、フルオレニリデン-アクリダンを黄色のまま粉末化し、インクジェット印刷に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでのクロミック分子に関する色の変化についての議論は主に定性的なものであったが、本研究ではその定量的な議論を可能とし、クロミック分子の化学および物理研究の模範を示した。セルロースナノファイバーとフルオレニリデン-アクリダン色素を混合し、成膜することで、押圧により色が緑色に変化する黄色い紙を作製することに成功した。圧力感度や繰り返し使用性も良好であり、今後はこの方向での研究を進める予定である。

研究成果の概要(英文)：A vapor-deposited film of fluorenylidene-acridane, a mechanochromic molecule that changes color from yellow to dark green under mechanical pressure, was prepared. We numerically analyzed the correlation between the applied pressure and the resulting color changes, providing a quantitative discussion on the extent of color alteration induced by varying pressures. This quantitative approach sets a benchmark in the study of the chemistry and physics of chromic molecules. Moreover, we determined the spatial resolution to be 50 nm, a value more than 1000 times higher than the typical resolution of 125 microm observed in existing pressure measurement films. We also successfully implemented inkjet printing. This process required the mechanical pulverization of the colorant into fine powder. By carrying out the pulverization in alcohol, we were able to preserve the yellow color of the molecule while reducing it to a fine powder, suitable for inkjet printing.

研究分野：有機材料化学

キーワード：メカノクロミズム クロミック分子 フルオレニリデン-アクリダン 圧力測定フィルム インクジェット 電荷移動遷移吸収 ナノインデント 表面電位

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池に用いる形状が最もシンプルな有機半導体色素を設計・合成する過程において、アクリダン(ドナー部位)とフルオレン(アクセプター部位)を二重結合で連結した分子、フルオレニリデン-アクリダンが、力学的刺激により吸収色を黄色(折れ曲がり型立体配座)から濃緑色(ねじれ型立体配座)へと劇的に変化する基底状態メカノクロミズムを示すことを発見した。これまでメカノクロミズムにより結晶格子内の弱い分子間相互作用が変化し、発光色を変える励起状態のメカノクロミズムの報告が数多く存在した。本研究に用いる分子では、マクロな力学的刺激がミクロな分子の立体配座の変化に繋がり、それが電荷移動吸収の ON, OFF を制御し、吸収色と電荷移動度を変化させる。

### 2. 研究の目的

最近、メカノクロミック材料に関する学術論文の数が増加している。しかしそれらの論文は、機械的応力による色の変化について定性的な議論に終始している。本研究では、加えられた機械的応力と色の変化、そして分子軌道エネルギーの相関関係を数値化し、定量的に議論することを目的に研究を進めた。また、空間分解能についても数値化を目指した。

### 3. 研究の方法

メカノクロミック分子の合成については、通常有機合成の手法を用いて設計した目的の分子を合成した。応力により吸収色に変化するメカノクロミック材料、フルオレニリデン-アクリダンの薄膜を、真空蒸着、ドロップキャスト、スピコートといった様々な方法で作製した。フィルムは定量的な機械的圧力感知特性を、ナノインプリント、拡散反射 UV-Vis 分光法、そしてケルビンフォース顕微鏡を用いて詳細に調査した。圧力感知特性の空間分解能について、ナノサイズに加工したシリコンモールドをナノインプリントで押しつけて評価した。B3LYP 法などを用いて、理論計算を行った。

### 4. 研究成果

色が黄色から濃い緑色に変化するメカノクロミック分子、フルオレニリデン-アクリダンについて、その蒸着膜を作製した。蒸着膜に押圧を加えることで、色は黄色から緑色へと変化した。押圧の大きさと色の変化の関係を数値的に議論し、特定の押圧力でどれほど色の変化が見られるかを定量的に検討した(図1)。線形の機械的圧力応答と 50 nm の微細な空間分解能が得られ、機械的圧力測定へのフルオレニリデン-アクリダンフィルムの適用可能性が実証された(図2)。空間分解能は、既存の圧力測定フィルムの空間分解能である 125 マイクロメートルの 1000 倍以上の高さであった。また、アルコール蒸気に晒すことで黄色への再変化が可能であり、これにより繰り返し使用が可能であることを示した。これまでのクロミック分子に関する色の変化についての議論は主に定性的なものであったが、本研究ではその定量的な議論を可能とし、クロミック分子の化学および物理研究の模範を示した。

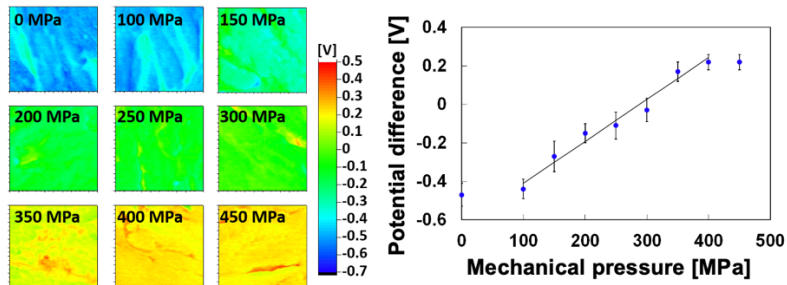
ポリビニルアルコールとフルオレニリデン-アクリダンを含む成形プラスチックの開発も行った。応力により色が緑に変化した後、エタノールと接触すると直ちに黄色に戻ることが実証された。これはエタノール接触の可視化が可能であることを示し、それがエタノールによる除菌の可視化にもつながる可能性があることを示唆している。

色変化メカニズムの理論計算研究では、応力による分子集合体の解離を伴う青色のねじれ型配座への変化と、熱や良溶媒蒸気暴露または貧溶媒との接触により分子集合を伴う黄色の折れ曲がり型配座への可逆的な戻りを示した。メカノクロミック材料の定量的な研究を行ったこの例は、他のクロミック材料の研究にも寄与すると考えられる。

また、メカノクロミック分子のインクジェット印刷に成功した(図3)。インクジェット印刷を行うためには、色材を機械的に砕いて微細な粉末とする必要がある。しかし、メカノクロミック分子は機械的な刺激により性質が変化してしまうため、微細化が困難であった。それに対し、アルコール中で微細化を行うことで、黄色の状態を保ったまま微粉末を得ることに成功し、インクジェット印刷を実現した。押圧による色の変化とアルコールによる色の再生が確認された。

さらに、セルロースナノファイバーとフルオレニリデン-アクリダン色素を混合し、成膜することで、押圧により色が緑色に変化する黄色い紙を作製することに成功した。圧力感度や繰り返し使用性も良好であり、今後はこの方向での研究を進める予定である(図4)。

### 電位差測定による (分子軌道 (HOMO) エネルギーの変化)



### 反射吸収測定による (HOMO-LUMOギャップの変化)

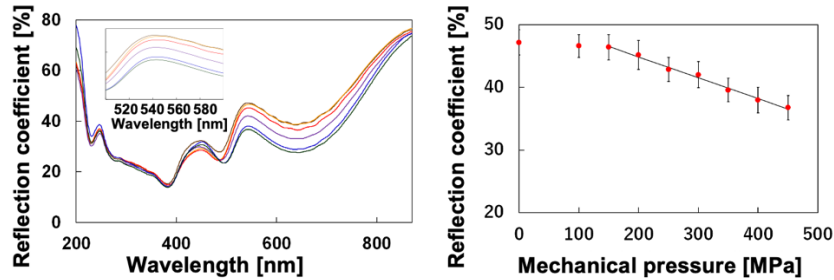
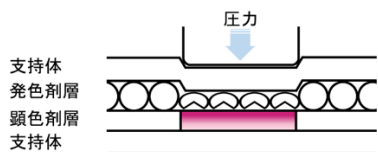


図 1. クロミック分子の色の変化の定量的研究

### 富士フィルム「プレスケール」



プレスケールは加圧圧力に応じて発色濃度の変化が得られるようにマイクロカプセルの大きさに分布を持たせています。カプセルサイズの組み合わせは高圧により異なるため、一概にはお伝えできません。尚、専用解析システムFPD-8010Jによる解析では0.125mm角が最小測定面積となります。  
 なお、専用解析システムFPD-8010Jによる解析では微圧用(4LW)～超高圧用(HHS)までは解像度0.125mmピクセルが最小測定面積となります。  
 超微圧用(5LW)では解像度0.125mmでも4平方ミリメートルが計測可能な最小面積となります。

### 空間分解能1000倍以上

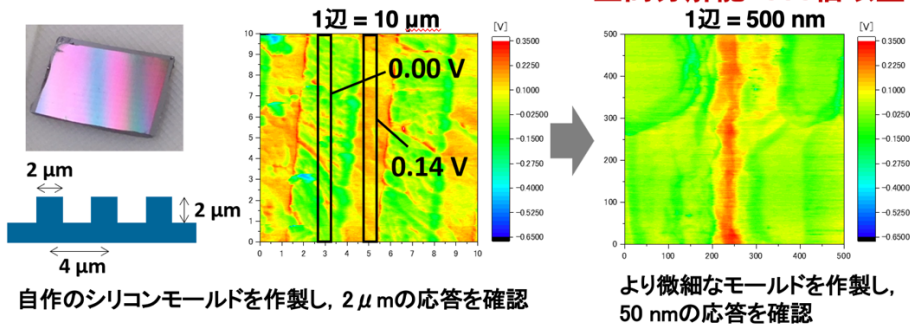
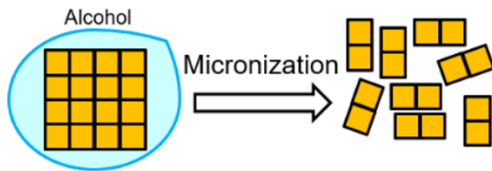
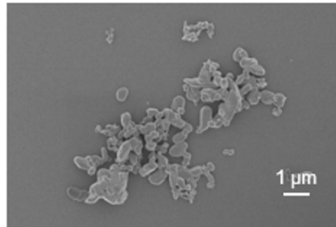
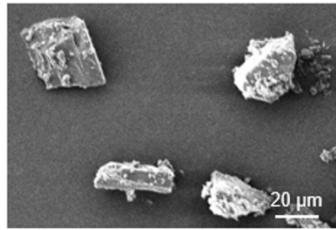


図 2. 圧力センサーへの応用

アルコール中、ビーズミルによる破碎



電子顕微鏡写真  
破碎前(上), 破碎後(下)



印刷と押圧による色の変化

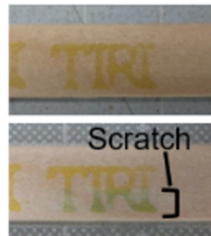
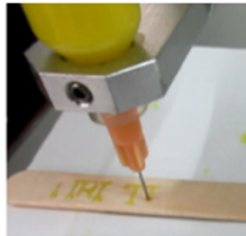
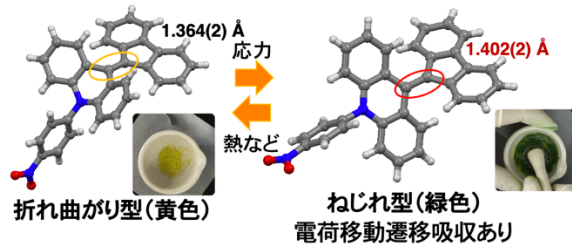
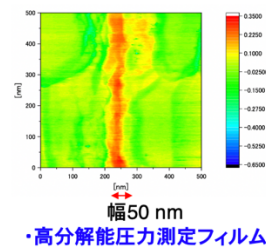


図3. クロミック分子のインクジェット印刷

<クロミック分子構造>

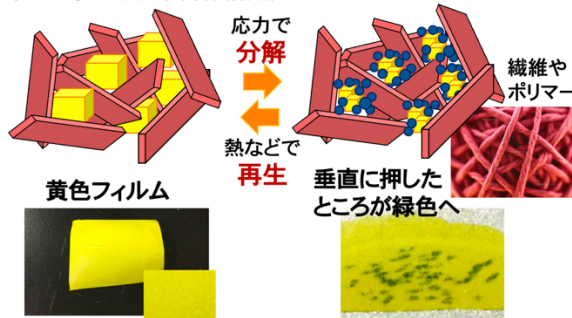


<応用・製品化>



・高分解能圧力測定フィルム

<クロミック分子集合体構造>



- ・応力を記録し消去できる樹脂
- ・クロミック塗料
- ・機能性圧電/ハプティクス素子

図4. まとめ

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ogumi Keisuke, Nagata Kohki, Takimoto Yuki, Mishiba Kentaro, Matsuo Yutaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Quantitative and high-resolution mechanical pressure sensing functions of mechanochromic fluorenylidene-acridane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11181 - 11186
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2TC01988D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogumi Keisuke, Nagata Kohki, Takimoto Yuki, Mishiba Kentaro, Matsuo Yutaka	4. 巻 12
2. 論文標題 Inkjet printing of mechanochromic fluorenylidene-acridane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16997
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-21600-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 小汲 佳祐, 松尾 豊	4. 巻 51
2. 論文標題 メカノクロミック材料の機械的加工とインクジェットプリンタへの適用	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 コンバーテック	6. 最初と最後の頁 137 - 139
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 松尾 豊	4. 巻 74
2. 論文標題 押圧により吸収色が変わる力色材料と分子集合の役割	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 842 - 843
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小汲佳祐、永田晃基、瀧本悠貴、三柴健太郎、松尾 豊
2. 発表標題 メカノクロミック材料における圧力応答の定量的測定法
3. 学会等名 第81回分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小汲佳祐、永田晃基、瀧本悠貴、三柴健太郎、松尾 豊
2. 発表標題 新規メカノクロミック材料における物性の定量的測定法と感染症対策に関する応用展開
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小汲佳祐、永田晃基、瀧本悠貴、三柴健太郎、松尾 豊
2. 発表標題 新規メカノクロミック材料の定量的な物性測定とコロナ禍における感染症対策としての応用展開
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小汲佳祐、永田晃基、瀧本悠貴、三柴健太郎、松尾 豊
2. 発表標題 新規メカノクロミック材料の定量的物性測定とアルコールセンシング特性を利用した感染症対策への応用展開
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小汲佳祐、永田晃基、瀧本悠貴、三柴健太郎、松尾 豊
2. 発表標題 メカノクロミズムの発現制御とインクジェットプリンタへの応用展開
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Ogumi, Yasuto Fujimaki, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 Determination of Energy Levels for Organic semiconductor Film by Photoemission Yield Spectroscopy and UV-vis-NIR Spectroscopy
3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松尾 豊
2. 発表標題 押圧により吸収色が変化する力色材料 フルオレニリデン-アクリダン
3. 学会等名 近畿化学協会機能性色素部会 第108回例会「クロミズム材料の進展」(招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 圧力検出方法、圧力検出体、及び圧力検出体の製造方法	発明者 松尾 豊, 小汲佳祐, 永田晃基, 瀧本悠貴, 三柴健太郎	権利者 名古屋大学 (50%), 東京都立産業技術研
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-007891	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 メカノクロミズム材料を含む物体、物体の製造方法、及び組成物	発明者 松尾 豊, 小汲佳祐, 永田晃基, 瀧本悠貴, 三柴健太郎	権利者 名古屋大学 (50%), 東京都立産業技術研
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-110345	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

プレスリリース「メカノクロミック分子を用いた高分解能・可逆な機械的圧力測定フィルムの開発」  
<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2022/07/post-290.html>

プレスリリース「圧力感知材料のインクジェット印刷技術を開発」  
<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2022/11/post-354.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------