

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17885

研究課題名(和文) 水溶性の機械的刺激応答性発光材料の機能拡張と生体応用

研究課題名(英文) Development of water soluble mechanoresponsive luminescent materials with extended photofunction and the application to living tissues

研究代表者

相良 剛光 (Sagara, Yoshimitsu)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：60767292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水溶性のデンドロン構造を持つ両親媒性化合物を用いて、機械的刺激に応答して発光色が変わる分子集合体の開発を行った。新しく開発した両親媒性分子は、一次元の超分子ファイバーを形成することがわかり、機械的刺激を受けて発光色が変わることがわかった。さらに、その後、発光スペクトルが水蒸気にさらすとレッドシフトし、メタノール蒸気にさらすとブルーシフトすることも見出した。そこで我々は、種々の測定を行うことによって本現象のメカニズムを精査した。

研究成果の概要(英文)：Molecular assembled materials that show mechanoresponsive luminescence were developed using amphiphilic copounds with hydrophilic dendritic groups. We discovered that the amphiphiles form one-dimensional supramolecular fibers and change the photoluminescence color in response to mechanical stimuli. It was also found that the emission band obtained through mechanical treatment shows blue- or red shift after exposure to methanol or water vapor. We examined the curious external stimuli-responsive luminescent behavior.

研究分野：機械的刺激応答性発光材料

キーワード：超分子化学 両親媒性分子 分子集合体 刺激応答性発光材料 発光性メカノクロミズム

1. 研究開始当初の背景

近年、機械的な刺激により発光色が変化する有機分子集合体の報告例が、世界的に増えている。観察される発光色変化は、機械的な刺激により発光部位の共有結合が切断されることが原因ではなく、材料内の発光部位の集積構造が変化することで達成されている。このような機械的刺激応答性発光材料は、日常的に我々の生活の中で起きる機械的刺激を検出するための魅力的な材料であり、特に生体内で作用する微小な力を評価・可視化する際には、既存のタッチパネルなどで用いられないような力 電気信号の変換技術を使用できないため、とても有望である。しかし、既報の結晶性の高い化合物や液晶性化合物を用いて生体親和性を持つ可視化ツールを開発するには、以下の問題点があった。

微結晶や液晶ドメインは膨大な数の分子で構成されるため、発光色を変えるために大きな力が必要であり、その力も微結晶や液晶ドメインの大きさに依存して一定ではない。極めて小さい力で発光色変化を誘起し、さらに発光色変化に必要な力を揃えるには、少ない発光部位を用いて均一なサイズを持つ集積ユニットを構築し、孤立させる必要がある。

脂溶性の高い化合物で主に構成されているため、水に溶けず、生体に応用できない。力学的刺激を検知したい部位に共有結合を介して導入することができない。

我々は最近、これらの問題点を解決するため、約 15~20 個の両親媒性分子で構成される水溶性のミセル状分子集合体を設計・開発し、水中でそのミセル状分子集合体が機械的的刺激を受けて内部の発光部位の集積構造が変化し、発光スペクトルが短波長シフトすることを見出した。このミセルは市販のリンカー化合物を用いることで、表面にアミノ基を持つガラスやポリマー材料、さらには生細胞に共有結合を介して導入することができた。しかし、このミセルが機械的的刺激に応答して示す発光スペクトル変化は非常に小さく、実用性に乏しかった。

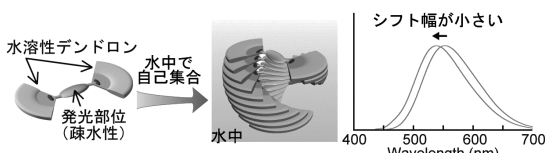


図 1. 先行研究で開発していたミセル状の機械的的刺激に応答して発光色が変化する分子集合体

2. 研究の目的

そこで本研究では、機械的的刺激に対するセンシング能を格段に向上させることを目的とし、既報のミセルよりはるかに大きな発光色変化を示す水溶性の機械的刺激応答性発光材料の開発を目指した。

3. 研究の方法

我々は、本研究を始める前に、ある両親媒性化合物 **1** が上述のミセル状集合体を構築する両親媒性分子とほぼ同じ分子サイズ、デンドロン構造を持つにもかかわらず、ミセル状ではない水に溶けない分子集合体を形成し、機械的的刺激を受けてその発光スペクトルを大きく長波長シフトさせることを見出していた。そこで、この分子骨格を基盤として、いくつかのモデル化合物を設計・合成するとともに、上述の化合物が示す特異な刺激応答特性を精査した。

4. 研究成果

まず、モデル化合物をいくつか合成し、その刺激応答性発光特性を精査した。比較的デンドロン構造を模した分子構造を持つ化合物では機械的的刺激による発光色変化は観察されなかった。しかし、さらに構造を簡略化した化合物では前述の両親媒性化合物と同様の発光色変化が観察された。

次に **1** が示す刺激応答発光特性をさらに精査した。図 2 に外部刺激に応答して発光色が変化する様子を示す。

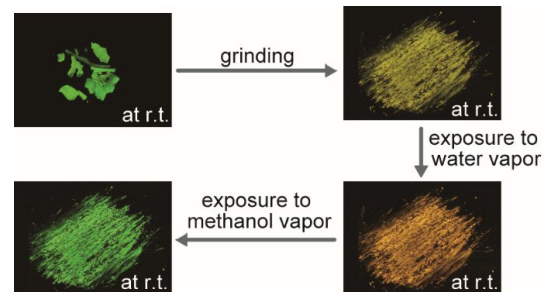


図 2. 化合物 **1** が固相で示す、外部刺激に応答して発光色が変化する様子

化合物 **1** は 365 nm の励起光照射下、初期状態では緑色の発光を示す。これをスパチュラなどでこすると発光色が黄色に変化する。さらに水蒸気に曝露することで発光色が橙色まで変化する。さらに面白いことに、その後メタノールの蒸気にさらすと元の緑色の発光色が回復する。一方で、初期状態のサンプルを機械的的刺激を印加せずに水蒸気にさらすと発光色変化は観察されない。橙色の発光色を得るには最初に機械的的刺激を印加することが必要要件となることがわかった。

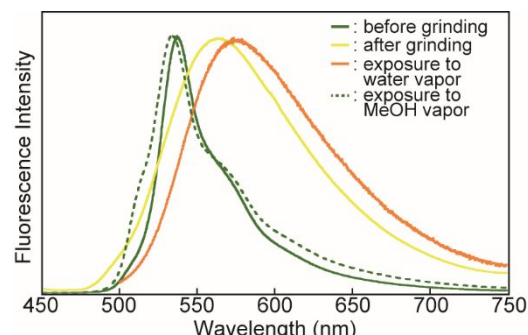


図 3. 化合物 **1** の固相での発光スペクトル変化

次に、固相での発光スペクトル測定を行った(図3)。機械的刺激を印加する前は537 nmにピークを持つスペクトルが観察される。一方で、機械的刺激を印加すると、発光スペクトルは大きく長波長シフトし、そのスペクトルの形状はブロードとなった。これは機械的刺激を印加されて、発光部位がエキシマーを形成できるようになったことを示唆している。さらに水蒸気にさらすと、蛍光スペクトルがより長波長側にシフトすることがわかった。一方でメタノール蒸気にさらした後は蛍光スペクトルが大きく短波長シフトし、機械的刺激を印加する前のスペクトルと同じ波長領域に観察されるようになった。

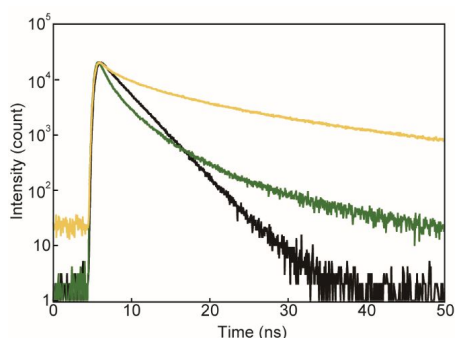


図4 . 蛍光減衰曲線

機械的刺激を印加したのちに得られる発光色が発光部位のエキシマー形成に起因しているかどうかを確かめるため、蛍光寿命測定を行った。溶液及び固相で機械的刺激を印加する前後の減衰曲線を図4に示す。クロロホルムとメタノールの混合溶媒(混合比1:1)中では2.9 nsの単一成分が観察される(黒線)。一方で固相での減衰曲線は溶液の減衰曲線とは大きく異なっており、それぞれ triexponential decay function でのフィッティングを行った。機械的刺激を印加する前(緑線)では0.8, 2.9, 9.3 nsの成分が観察され、機械的刺激を印加したのちは(黄線)1.2, 6.0, 23 nsの寿命成分が観察される結果となった。機械的刺激を印加した後の23 nsの成分が発光部位のエキシマーに対応していると考えられる。以上より、機械的刺激を印加した際に、発光部位がエキシマーを形成できる相関配置となった結果、発光色が緑から黄色に変化したのだと結論付けた。

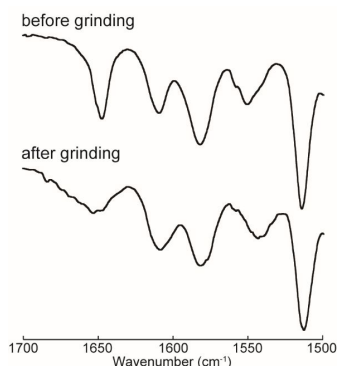


図5 機械的刺激印加前後のIRスペクトル

さらに、化合物1が形成する分子集合構造中でアミド基が水素結合を形成しているかを明らかにするために、IR測定を行った。結果を図5に示す。固相で機械的刺激を印加する前後で 1650cm^{-1} 付近にアミド基のC=O伸縮振動に対応するピークが観察され、固相ではアミド基間で水素結合が形成されていることがわかった。しかし、そのピークの形状は機械的刺激を印加する前後で大きく異なっている。印加前はシャープなピークが観察されるのに対して、印加後はピークがブロードニングすることがわかった。これは、機械的刺激を印加する前はリニアな水素結合が形成されていたが、機械的刺激を印加されることにより、ある程度乱れた水素結合モードに変化したことを意味している。

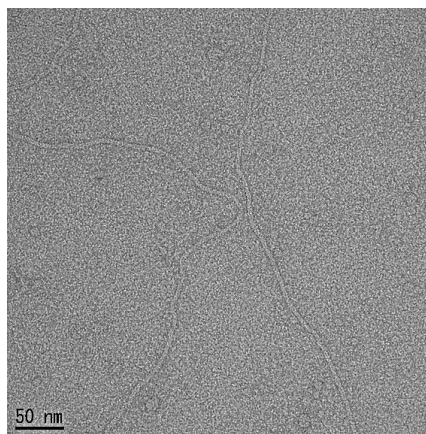


図6 . 透過型電子顕微鏡での観察結果

化合物1がどのような分子集合構造を形成しているかを明らかにするために、透過型電子顕微鏡観察を行った。得られた像を図6に示す。均一な太さを持つファイバー状の分子集合体が観察され、このファイバーの幅はおよそ5 nmであり、これは化合物1の分子長とほぼ同じ大きさであった。すなわち化合物1は機械的刺激を印加する前は隣接する分子のアミド基間でリニアな水素結合を形成し、超分子ファイバーを形成することがわかった。さらに面白いことに、機械的刺激を印加したサンプルでは、ファイバーが切断されている箇所が著しく増加しており、切段箇所にも繭状の分子集合体が形成されていることがわかった。この繭状の分子集合体は先行研究で観察されたミセル状の分子集合体と良く似ていた。先行研究では、ミセル内でエキシマーが形成されていたため、化合物1が切断箇所でも形成する繭状の分子集合構造内でも発光部位がエキシマーを形成していると考えられる。

以上の実験事実より、機械的刺激により発光色が変化するメカニズムは次のように考えられる。化合物1は最初、一次元の超分子ファイバーを形成し、そのファイバー内で発光部位は規則正しく並び、エキシマーは形成されず緑色の発光色が観察される。しかし、いったん機械的刺激が印加されると、ファイ

バーが切断されると同時に切断箇所では分子の再配列が起き、発光部位がエキシマーを形成できる相関配置となることで発光色が緑から黄色に変化したと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計1件)

水中で機械的刺激を受けて発光色が変化するミセル状分子集合体の開発、相良剛光、第35回 固体・表面光化学討論会、2016年11月22日、室蘭工大

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://tamaoki.es.hokudai.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

相良剛光 (SAGARA, Yoshimitsu)
北海道大学・電子科学研究所・助教
研究者番号：60767292

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし