

# 単一分子内に多段階刺激応答機構を有する光応答性分子結晶の創製とセンサー材料への応用

立教大学 理学部 化学科\*  
西村 涼

## 1. はじめに

近年、光、熱、機械力などの外部刺激に応答して物性が変化する刺激応答性材料は、次世代のセンシング技術や情報変換材料として注目を集めている。とりわけ有機分子結晶は、分子レベルで精密に設計された構造と結晶中での規則的配列により、外部刺激に対して協同的かつ高感度な応答を示すことから、機能性材料として高い潜在能力を有する。一方で、従来の多くの系は刺激の有無に応じた二値的応答にとどまり、刺激強度を連続的または段階的に識別可能な材料の開発は依然として重要な課題である。

この課題に対し、単一分子内に複数の応答経路を組み込むことで、外部刺激の強度に応じて異なる構造変化を誘起し、それに伴う物性変化を段階的に制御する分子設計が有効と考えられる。特に、分子コンフォメーションの変化が発光特性や化学反応性に直接反映される系では、刺激強度を色や発光色として可視化できるため、高感度かつ直感的なセンシング材料としての応用が期待される。

本研究では、単一分子内に多段階の刺激応答機構を組み込んだ新規光応答性分子を設計・合成し、結晶状態における構造変化と発光特性の相関を詳細に検討した。その結果、刺激強度に応じて異なるコンフォメーション変化が誘起され、発光色が段階的に変化することを見出した。本成果は、刺激強度識別能を有する新規光機能性材料の設計指針を提示するものである。

## 2. 光応答性分子の機械刺激応答性

近年、光照射により可逆的な異性化反応を示すフォトクロミック分子は、色変化に加え、分子および材料の物性を光によって制御可能な点で注目されている。中でもジアリールエテンは、優れた耐疲労性と高い光応答性を有し、入江らをはじめとする多くの研究により、溶液系および凝集系における機能発現が詳細に検討されてきた。我々もこれまで、発光色変化や発光の ON-OFF スwitchングといった光制御機能に着目して研究を進めてきた<sup>2,3)</sup>。

一方、機械刺激は、固体材料において巨視的な破壊のみならず、分子間相互作用や分子コンフォメーションの変化を誘起する外部刺激として重要である。特に、機械刺激により発光特性が変化するメカノクロミズムは、主に  $\pi$  共役系分子間の相互作用変化に起因する現象として知られており、多環芳香族炭化水素を基盤とした系で数多く報告されている<sup>4,5)</sup>。

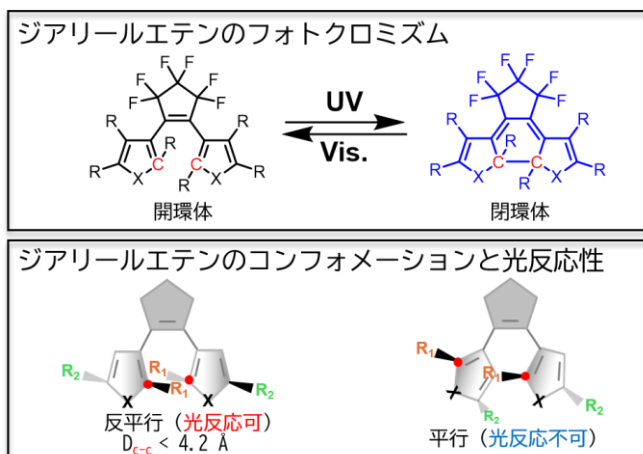


図 1. ジアリールエテンのフォトクロミズムと、結晶中での光異性化の条件。

\*2026.4 より山梨大学総合研究部工学域物質科学系に所属

近年我々は、フォトクロミック分子にメカノクロミック部位を導入した分子結晶において、励起光照射下で機械刺激を加えると瞬間的に発光し、短時間で消光する動的メカノフルオロクロミズムを見出した<sup>6)</sup>。この現象は、機械刺激により高発光状態が生成した直後、光異性化に伴う消光（Turn-OFF 型発光スイッチング）が進行することで発現する。この知見を基盤として、本研究を着想した。

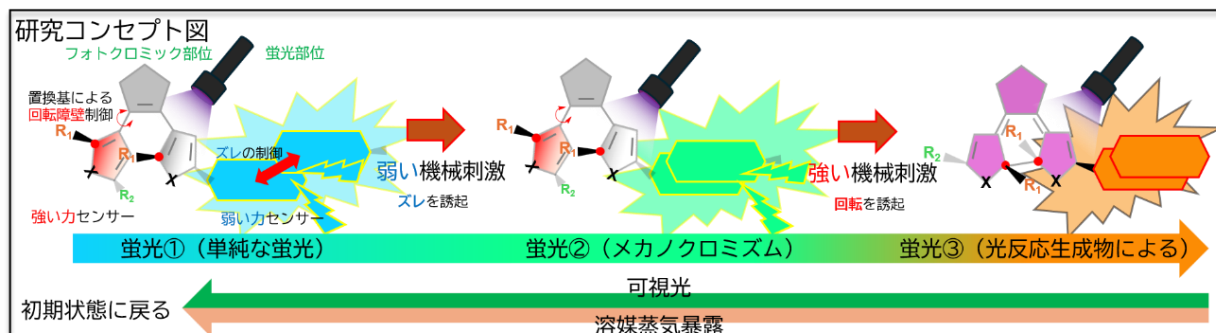


図 2. 本研究の構想。

### 3. 分子設計

多段階の刺激応答性を実現するため、本研究では単一分子内に三つの機能要素を統合した分子設計を行った。第一に、メカノクロミック応答を担う部位として多環芳香族ユニット（ピレン）を導入した。ピレンは、モノマー発光とエキシマー発光の切り替えが可能であり、機械刺激により分子間相互作用を変調できる。第二に、光異性化反応である。ジアリールエテンが光異性化を示すためには、図 1 に示すように、反平行のコンフォメーションで結晶中でパッキングする必要がある。そのため、これまで反平行コンフォメーションでパッキングされている結晶のみが、研究対象となってきた。しかしながら、逆に平行コンフォメーションはある種のロックされた不活性状態として捉える事ができると考えた。すなわち、機械刺激によってコンフォメーション変化が誘起できれば、フォトクロミック反応を駆動する事ができる。よって、平行コンフォメーションになりやすい骨格を採用した。第三に、光異性化に伴って発光特性が変化するよう分子全体を設計した。これにより、「初期発光 → メカノクロミック発光 → フォトクロミック発光」という段階的な発光応答の実現を狙った (図 2)。

### 4. ピレン環を導入した Turn-ON 型蛍光性ジアリールエテンの合成

ベンゾチオフェン-S,S-ジオキソド骨格を有するジアリールエテン誘導体は、紫外光照射により生成する閉環体が高い蛍光量子収率を示すことから、表示材料や超解像顕微鏡用蛍光プローブとして期待されている。しかしながら、固体状態では平行コンフォメーションの存在や、反平行であっても反応中心間距離が大きいことにより、光異性化が進行しない場合が多い。

そこで本研究では、本骨格にピレンユニットを導入することで、固体中では光反応を抑制しつつ、機械刺激によりメカノクロミズムおよび光異性化を誘起可能な分子の設計・合成を行った。

## 5. 構造と物性

合成したジアリールエテン誘導体は、溶液中において開環体としてピレン由来の振動構造を有する吸収スペクトルを示し、紫外光照射初期には非発光であった。照射を継続すると、可視域（約 500 nm）に吸収を持つ閉環体が生成し、約 650 nm に発光極大を示す蛍光が観測された。蛍光量子収率は $\phi_f=0.50$ と比較的高い値を示した。

単結晶は THF/アセトニトリル混合溶媒からの蒸発法により得られ、板状結晶として析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、分子は予想通り平行コンフォメーションで配列しており、初期状態ではフォトクロミズムを示さない構造であった。一方、ピレン部位間には顕著な分子間相互作用が認められ、メカノクロミック応答が期待されるパッキング様式を有していた。

得られた結晶は、初期状態ではフォトクロミズムを示さないものの、発光極大 694 nm の赤色発光を示した。

## 6. 機械刺激と光刺激応答性

結晶に対して紫外光照射下で軽微な機械刺激（スパチュラによる粉砕）を与えたところ、発光極大は約 7 nm の短波長シフトにとどまり、顕著な変化は観測されなかった。また、この試料を溶液中で評価した結果、閉環体の生成は確認されなかった。一方、乳鉢を用いて強い機械刺激を加えた場合、発光は 670 nm 付近へと短波長シフトし、黄色味を帯びたオレンジ色発光を示した。さらに紫外光を照射すると、発光は時間とともに長波長側へシフトし、最終的に 699 nm 付近に発光極大を持つ赤色発光へと変化した（図 3）。

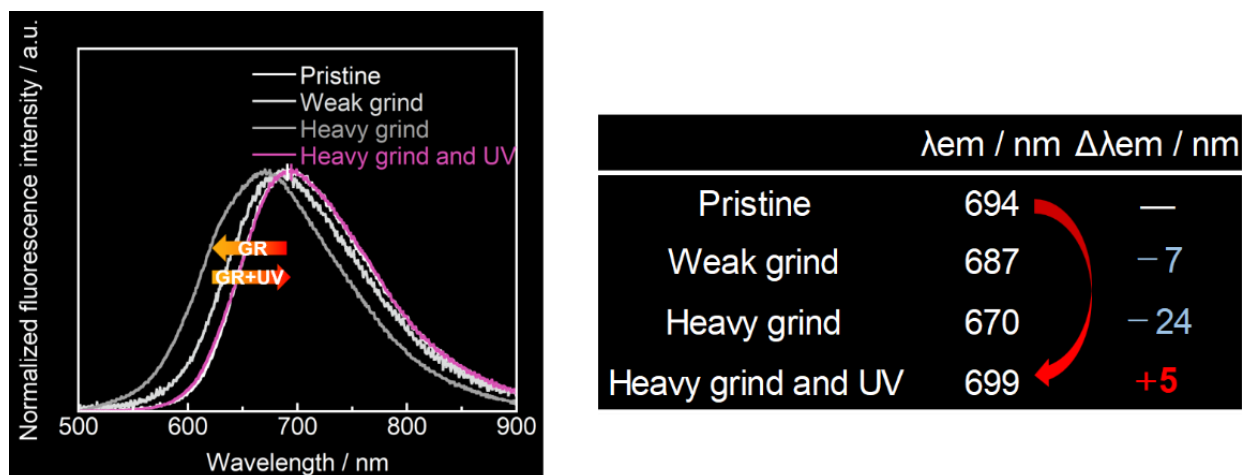


図 3. 機械刺激と光刺激による、固体中でのジアリールエテン誘導体の発光色変化。

## 7. まとめ

以上の結果は、機械刺激の強度に応じて分子コンフォメーションおよび分子間相互作用が段階的に変化し、それに伴って光応答性および発光特性が制御されることを示している。本研究は、これまで設計が困難であった多段階機械刺激応答系の実現に対し、新たな分子設計指針を提示するものであり、物理刺激センサーやセキュリティ材料への応用が期待される。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。

## 参考文献

- 1) Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators, M. Irie, T. Fukaminato, K. Matuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.
- 2) Turn-on mode fluorescent diarylethene having neopentyl substituents that undergoes all-visible-light switching, R. Nishimura, E. Fujisawa, I. Ban, R. Iwai, S. Takasu, M. Morimoto, M. Irie, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4715-4718.A
- 3) A Visible-Light-Responsive Fluorescent Diarylethene Having a Betaine Structure, R. Nishimura, N. Kaisho, M. Morimoto, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202403076.
- 4) Tunable mechanochromic luminescence of 2-alkyl-4-(pyren-1-yl)thiophenes: controlling the self-recovering properties and the range of chromism, M. Ikeya, G. Katada, S. Ito, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12296.
- 5) Mechanofluorochromism of pyrenyl acrylates with different substitutional position and steric hindrance, Y. Hirai, A. W. Piotrowicz R. Métivier, C. Allain, *J. Photochem. Photobiol. A* **2021**, *405*, 112972.
- 6) Mechanically induced transient fluorescence of photochromic diarylethene crystals for sensing and security material, R. Nishimura, Y. Kobayashi, H. Sotome, H. Miyasaka, M. Morimoto, *Adv. Optical Mater.* **2024**, *12*, 2400143.