

2-5-11. 発光フォースプローブ

概要

発光フォースプローブは、分子鎖に化学的に組み込むことで、分子鎖に伝わる力に応答して発光シグナルを変化させる分子系である。その分子設計を工夫することで、応答する力の閾値、発光波長や発光寿命、応力応答の可逆性、材料や細胞の内部における分子の局在などを制御できる。発光フォースプローブを利用することで、高分子材料のメカノケミストリー^[1]や細胞のメカノバイオロジー^[2]の分野において、分子レベルの微弱な力の発生や伝達の情報が得られる。特に、応力下で変形した高分子材料の中でどのように分子鎖に力が伝達し破断に耐えるのかという、スケールをまたいだ力の理解は、高分子レオロジーや材料力学の知見を深めるだけでなく、強靱な材料を開発する合成化学の観点からも重要である。

現状と最前線

材料にかかる応力や歪みを巨視的に可視化する方法としては、偏光高速度カメラ、X 線残留応力解析、デジタル画像相関法 (DIC)、有限要素法 (FEM) によるシミュレーションなどの技法が既に確立されており、材料の破壊予測や安全性の診断に役立っている。応力応答を示す機能材料としても、ナノ粒子やコレステリック液晶の構造色を利用したものや、無機系の応力発光材料を利用したものが発展している。一方で、破壊しづらい高分子材料を開発するためには、高分子網目における分子鎖レベルでの力の偏り、すなわち「破壊の起点となるナノ応力集中がどの化学構造部位で起こるのか」を理解することが不可欠である。

光ピンセットや原子間力顕微鏡 (AFM) を用いると、孤立した一本の分子鎖にかかる微弱な力を直接解析できる。しかし、これらの装置では、複雑に絡まった高分子鎖ネットワークに伝わる力の解析は困難である。レオメーターや表面力測定でも、力の伝達に関しては間接的な議論にとどまる。そこで、発光フォースプローブを用いた力の解析方法が近年注目されている。すなわち、微弱な力に応答して発光シグナルを変化させる分子を材料中に組み込むことで、複雑なソフトマテリアル内部での力の発生と伝達を解析できる。

発光フォースプローブの分子設計には、主に以下の 2 つが提案されてきた。1 つ目は、FRET 型の分子システムで、細胞内で数 pN~50 pN の力を解析できる (図 1, left)。これは室温における分子の熱揺らぎに相当する非常に微弱な力の領域と重複しうる。2 つ目は、メカノフォアと呼ばれる分子システムで、一般には

化学結合の切断を伴う 200 pN～数 nN の力に応答する (図 1, right). 一方で, 近年, 数十 pN～100 pN 付近に力の応答閾値をもつ発光フォースプローブが次々と開発され, 高分子材料の破壊が起こる前のナノスケールの力の伝達が計測できるようになった (図 1, middle). 中でも, 柔軟な発光分子の配座変化^[3], ロタキサン型超分子のスライド挙動^[4], 錯体の可逆的配位形式の変換^[5]を利用して発光シグナルを変化させる分子系は注目されている. 直近では, 二重蛍光フォースプローブとハイパースペクトルカメラを組み合わせた蛍光レシオメトリック解析により高分子やゲルの微小領域のナノ応力集中と歪み誘起結晶化 (SIC) を定量したり^[6], 網目の中の単一分子からリン光強度を解析して応力緩和のばらつきを定量^[7]できるようになった.

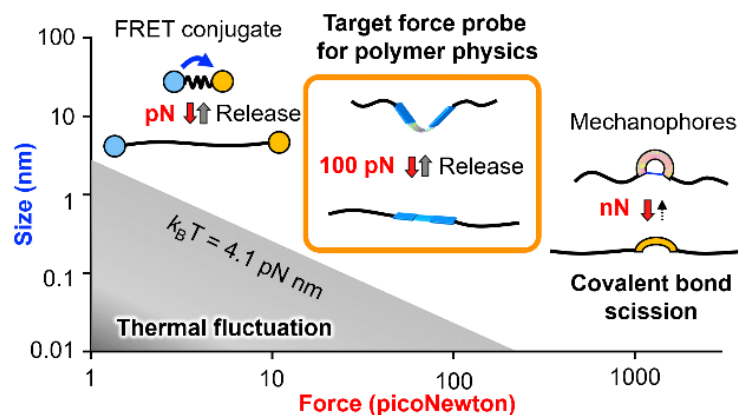


図 1 ナノスケール力学における力の範囲

文献

1. Y. Chen, G. Mellot, D. van Luijk, C. Creton, R. P. Sijbesma, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 4100–4140 (2021).
2. Y. Liu, K. Galior, V. P.-Y. Ma, K. Salaita, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 2915–2924 (2017).
3. R. Kotani, S. Yokoyama, S. Nobusue, S. Yamaguchi, A. Osuka, H. Yabu, S. Saito, *Nat. Commun.*, **13**, 303 (2022).
4. Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1584–1587 (2018).
5. A. Karimata, P. H. Patil, E. Khaskin, S. Lapointe, R. R. Fayzullin, P. Stampoulis, J. R. Khusnutdinova, *Chem. Commun.*, **56**, 50–53 (2020).
6. T. Yamakado, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 2804–2815 (2022); K. Suga, T. Yamakado, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 26799–26809 (2023).
7. K. Zheng, Y. Zhang, B. Li, S. Granick, *Nat. Commun.*, **14**, 537 (2023).

将来予測と方向性

スプレー成膜や 3D プリンティングと組み合わせることで, 大面積・立体で歪みや応力の分布を定量追跡できる面計測が可能となり, 材料力学やソフトロボット分野への貢献が予想される. 一方で, 無機系の応力発光材料では原理的に解決が難しい技術課題の解決や, マルチスケールシミュレーションと併せて強靱な高分子材料の階層的な力学を完全理解する基礎課題の解決に期待したい.

(執筆者: 齊藤尚平)