

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18310076
 研究課題名（和文） 集積構造変換型可逆発光スイッチの設計と新規な有機記録材料への展開
 研究課題名（英文） Design of Reversible Luminescence Switch Based on Molecular Assembly and its Application to Novel Organic Recording Materials
 研究代表者
 荒木 孝二（ARAKI KOJI）
 東京大学・生産技術研究所・教授
 研究者番号：40134639

研究成果の概要：分子を化学修飾することなく、分子の集積構造を変えることで固体発光の強度や色を可逆的にスイッチする材料の開発に成功した。具体的には、テルピリジンとピレン化合物 C6TPPy について、それぞれ熱および圧力という外部刺激によって分子集積構造を変化させ、固体発光の on-off および発光色スイッチに成功した。またこれらの新規な記録材料に向けた基本物性を確認した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：有機機能物質化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：光物性・超分子化学・ナノ材料創製・有機固体発光・結晶相転移・ピエゾクロミック発光・テルピリジン・ピレン

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機固体発光材料は EL 表示素子をはじめとする新しい用途が飛躍的に展開しており、その研究開発が多方面で活発に進められている。しかし、半導体などとは異なり、有機固体発光の本質は基本的に分子発光であり、その発光特性を制御するには分子の化学構造の修飾/変換が必要となる。また、固相での複雑な分子間相互作用の影響や消光を避けるために、分子配列に規則性が無いアモルファス状態で通常用いられている。このため、組織化された分子配列を持つ集積構造が光物性に与える効果に関してはほとんど知見がなく、分子集積構造を積極的に発光制御に

用いるという試みはそれまで皆無に等しかった。

本研究は、分子構造を変換することなく、集積構造を制御するだけで、発光特性を大きく変えるという方法論を実証・確立し、ナノレベルで集積構造制御された新規な有機発光材料を創成する点に、最大の特徴がある。この研究の成果から、組織的な分子配列を持つ分子集積場が発光特性に与える効果について、従来の振動準位を介しての消光という視点だけでなく、ナノレベル集積場による分子コンホメーションの固定、励起状態に対する近接分子との弱い分子間相互作用の影響、などに関する新規で重要な知見が得られ、学

術的および応用面での意義・効果があると期待される。特にコンホメーション固定による励起状態制御という新規性の高い概念の妥当性が実証されれば、集積構造依存型の発光物質を探索する上での有力な指針を提供できる。

(2) 光吸収による熱を利用して、媒体の相変化として記録するヒートモード記録は、CD-R として実用化されて以降、追記型記録媒体の主流として急速に普及している。しかし、その読み出しは、検出光の散乱強度変化であるため、一次元の溝を順次たどる形でしか読み出せず、また感度も低い。これに対し、ナノ結晶サイズの集積構造依存型発光材料を分散させた薄膜を記録媒体として用いる試みは全く例のない独創性の高いものである。そして、以下のような特徴を持つ新しい有機記録媒体の創出に向けた展開が可能であり、応用面からみた本研究の大きな特色となる。

ヒートモードによる集積構造変化は、分子構造変化を伴わないため、クロミック化合物に見られるような劣化がなく、可逆性に優れている。

散乱強度変化と異なり、発光は極めて少量で検出可能であるため、高い S/N 比で高感度検出が可能で、高密度化も容易である。

複数の集積構造変換型可逆発光材料を用いることで、多色化による多重記録が可能となる。

フォトマスクを用いた二次元同時記録、CCD などを用いた二次元同時読み出しなども可能になり、新規性の高い二次元記録媒体となる。

2 . 研究の目的

申請者は、2,2':6',2"-テルピリジン(tpy)が取る二種類の結晶について、発光量子収率が20倍以上異なるという特異な挙動を示すことを見出し、さらに、ヒートモードによる結晶構造変換を利用してオリゴピリジンの固相発光を可逆的に on-off スwitching できることを見出し(*Nat. Mater.*, 4, 685 (2005))、組織化された集積構造を積極的に利用することで、新しい固体発光制御が可能であることを初めて実証した。また、ある種のピレン誘導体の固体発光について、圧力負荷-加熱過程によって発光色がスイッチする「ピエゾクロミック発光」というきわめて新規性の高い光物性を示すことを見出した。

本研究では、これらの予備的知見を踏まえ、集積構造変換型可逆発光スイッチのための分子設計指針を確立し、高感度で可逆性に優れた新規なナノ材料である集積構造変換型有機記録材料への展開をはかることを目的

とする。この目的実現のために、以下の具体的な課題を設定し、その課題を達成する。

集積構造による発光特性変化の機構解明と分子構造と関連付けた理解

ヒートモードおよび加圧-加熱過程による可逆的な分子集積構造変換が可能な集積構造依存性発光材料の探索とその合成

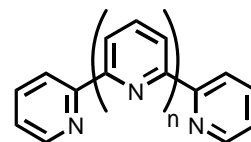
発光応答を示す相変化型有機記録材料としての応用に向けた薄膜作製

相変化型記録材料としての基本的評価

3 . 研究の方法

(1) 集積構造による発光特性変化の機構解明と分子構造と関連付けた理解(務台、荒木)

すでにヒートモードでの結晶構造変換が可能でその結晶構造などが判明している tpy を対象とし、発光を示すものと示さないものの分子構造および集積構造が結晶構造解析から判明していることを踏まえ、以下の検討をおこなう。



固体発光特性の解析

精度良い固体吸収、発光スペクトルの測定

励起状態の理解

結晶構造解析に基づく分子構造および集積構造を用いた分子軌道計算などによる精度良い励起状態シミュレーション

これらの検討を実施することにより、予備的な知見に基づく機構に関する以下の仮説、「含窒素芳香環であるピリジン環が回転可能な単結合で結ばれた tpy 分子では、多形によりピリジン環どうしが結晶中で異なるねじれ形コンホメーションに固定される。芳香環どうしの相互作用はねじれ角に依存するため、ねじれ角が異なると近接して存在する n-π* 禁制遷移と π-π* 許容遷移の準位逆転が生じ、発光の on-off スwitching が起きる」について、その妥当性を検証し、新規な集積構造依存性を示す発光材料の分子設計指針の確立を目指す。

(2) ヒートモードによる可逆的な分子集積構造変換が可能な集積構造依存性発光材料の探索とその合成(務台を中心に両者が共同)

上記(1)の成果を受けて、集積構造依存性の発光材料のなかで、ヒートモードで集積構造の相互変換が可能な化合物の探索を進め、標的物質の合成により新しい集積構造変換型可逆発光スイッチの開発を目指す。

(3) 発光応答を示す相変化型有機記録材料としての応用に向けた薄膜作製(荒木を中心に両者が共同)

晶形変化を起こさせるための加熱を、現在実用化されている相変化型記録と同様に、書き込み光の光吸収で発生する熱で行うために、マトリックスの吸光・熱特性、照射光の強さや時間などの照射条件、をはじめとする温度制御のための最適条件の探索を行い、書き込み光によるヒートモード相変化記録の実現に向けた検討を実施する。

Tpy 結晶をヒートモードによる発光応答材料として用い、以下の検討をおこなう。

各種マトリックス中に tpy 結晶を分散させた薄膜を、マトリックスの種類、結晶粒径、製膜条件などを変えて作製し、その発光特性と熱特性を検討し、tpy がヒートモードで晶形変換能を示す製膜条件を明らかにする。

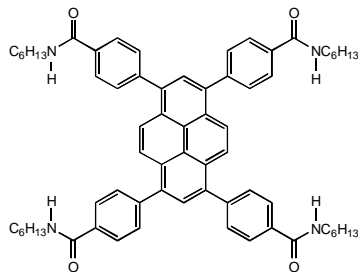
Tpy は昇華性を有するので真空蒸着膜についても製膜条件、およびその発光特性・熱特性について検討し、ヒートモードでの晶形変換能を有する薄膜作製条件を検討する。以上の検討を行うことで、ヒートモードでの晶形変換が可能な薄膜の作製条件を明らかにする。また得られた薄膜については、ヒートモードでの発光スイッチングが可能であることを検証する。

(4) 有機記録材料としての基本的な特性解析 (荒木を中心に両者が共同)

発光変化、検出感度、繰り返し耐久性、応答時間を含めた基本的な記録媒体としての特性評価をおこなう。

(5) 補助事業初年度に見出したピエゾクロミック発光を示すピレン化合物 C6TPPy について、特に固体中における発光ユニットの配列に注目して発光変化のメカニズムを解明する。その結果をもとに、新規な集積構造依存性を示す発光材料の分子設計指針の確立を目指す。また、外部刺激による発光応答を示す相変化型有機材料への応用に向けた基礎的な検討をおこなう。より具体的には、各種マトリックスを用いてピエゾクロミック発光を示す材料の薄膜を作製し、加圧-加熱サイクルでの発光スイッチングが可能なことを実証するとともに、薄膜の評価法や作成条件を確立する。

(務台、荒木)



4. 研究成果

(1) テルピリジン(tpy)固体発光の機構解析 1
効率よい発光を示す板状結晶とほとんど

発光しない針状結晶およびアモルファス固体について、発光機構を検討した。その結果、光励起状態からの非放射失活速度定数 k_{nr} について、板状結晶は $k_{nr} = 1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であったのに対して針状結晶とアモルファス固体の k_{nr} は $1.2\text{-}1.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と約 10 倍大きいことがわかった。一方、放射失活 (= 発光) 速度定数 k_f は同程度の値 ($2\text{-}4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) であった。非放射失活過程の違いが発光量子収率を決定づけることが明らかとなった。

(2) テルピリジン(tpy)固体発光の機構解析 2

計算化学により発光機構を検討した。その結果、発光量子収率の大きな差の要因として当初推定した「近接して存在する n- π^* 禁制遷移と $\pi\text{-}\pi^*$ 許容遷移の準位逆転」は確認されなかった。また三重項励起状態への項間交差の違いも確認されず、種々検討の結果、一重項最低励起状態 S_1 からの非放射失活過程の違いが発光量子収率を決定づけていることが示された。

(3) 高分子マトリックス (PMMA, PEG, シリコン系) 中に tpy 結晶を分散させた薄膜を種々作製し、その発光特性と熱特性を検討した。その結果、ヒートモード晶形変換過程において、tpy 分子とマトリックスとの相溶性が重大な問題点であることが明らかとなり、材料化に向けてさらに検討を要することがわかった。

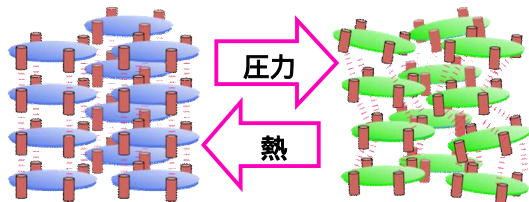
(4) 新しい集積構造変換型可逆発光スイッチ材料: ピエゾクロミック発光材料

高い蛍光性を有するテトラフェニルピレン (TPPy) に水素結合部位 (アミド基) を四つ導入した C6TPPy は、固体中でカラム構造を形成し強い青色発光 (435 nm) を示す。この固体を押しつぶすと発光は緑色 (472 nm) に変化し、200 , 30 分の加熱により青色に戻ることを確認した。この結果は、加圧-加熱サイクルによるピエゾクロミック発光という、これまで報告例のほとんどない新規性の高い有機固体発光を見出したと同時に、新しい集積構造変換型発光スイッチ材料としての応用が期待できることから、大きな成果であるといえる。



粉末 X 線回折 (XRD) や赤外分光スペクトルより、青色発光を示す固体はアミド由来の水素結合によるカラム構造の形成が確認され、規則性の高い超分子構造をとっていた。それに対し、加圧後の固体では XRD ピークが観

察されず、赤外分光スペクトルからは水素結合由来の吸収のブロードニングが見られたことから、規則構造の乱れが確認された。さらに加熱により、XRDと赤外分光スペクトルはほぼ初期状態に復活した。これらの事実からピエゾクロミック発光の発現機構を分子集積構造の観点から明らかにした。



スタッキングが容易な平面構造を持つ蛍光性芳香環とカラム状の多重水素結合鎖を形成する部位を同時に持たせるという新規な分子設計は、スタッキング距離と水素結合距離のミスマッチを利用した双安定相発現というこれまでにない視点に基づいたものである。固相での分子集積を考える上で重要な概念とされている Kitaigorodskii の最密充填原理と Etter の水素結合規則を、競合する要因として積極的に分子設計に利用したナノ構造制御の例はほとんど無く、新しい固体分子材料の設計指針として革新性が高い。

また、圧力を加えると発光変化を示すピエゾクロミック発光材料の報告例は非常に少なく、その発現機構について系統的な理解はなされていない。本研究は、加圧という外部刺激をナノレベルでの集積構造変化を介して発光変化に変換するという、これまで未知であった変換機構の設計指針を確立するという点においても重要な学術的知見となる。

(5) ペリレンを発光ユニットとするピエゾクロミック発光材料の開発

新しい集積構造変換型可逆発光スイッチであるピエゾクロミック発光材料の展開として、ペリレンを発光ユニットとする新規分子を種々設計し評価をおこなった。

高い蛍光性を有するペリレンに水素結合部位(アミド基)を二つ導入したペリレンビスアミド(PBA)は、固体中で組織構造を形成し強い黄色発光(540 nm)を示す。この固体を押しつぶすと発光は赤色(610 nm)に変化した。この発光変化はモノマー/エキサイマー発光機構に基づくものであることを明らかにした。この成果により、ピレン系で見出した青 緑色発光スイッチングと考え合わせ、より広範囲な波長においてピエゾクロミック発光材料の開発の可能性を示した。さらに、圧力負荷による発光変化のしやすさがアミド基側鎖の構造に大きく依存することを見出し、ピエゾクロミック発光材料の圧力感受性制御にむけた基礎的な知見が得られた。

(4)で提案した「スタッキング距離と水素結

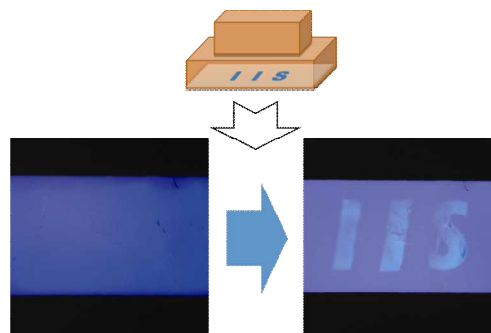
合距離のミスマッチを利用した双安定相発現」という、圧力依存の双安定構造を実現する汎用性の高い設計指針を確立することは、広範な物質を用いた新規な刺激応答性材料へ大きく展開する上での出発点となる。

(6) ピエゾクロミック発光スイッチの精密設計と記録材料としての評価

1,3,6,8-テトラフェニルピレン(TPPy)誘導体が示すピエゾクロミック発光を対象とし、外部刺激で発光応答を示す相変化型有機材料への応用に向けた設計指針の精密化をおこなった。TPPy のフェニル基にアルキルアミド基を導入した(Alkyl)AmTPPy について、側鎖アルキル基の効果を検討し、アルキル鎖の最適設計が水素結合支配の規則構造形成に重要であること、さらに刺激応答性にも重要な役割を果たしていることを明らかにし、ピエゾクロミック発光を示す上で必要な双安定構造実現のための設計指針を精密化することができ、有用な材料開発に向けた知見が得られた。

(7) ピエゾクロミック発光材料の記録材料としての評価

ガラス基板上に C6TPPy の薄膜をキャスト法によって作成し、記録材料としての性能を評価した。



薄膜は紫外線(365nm)照射下で青色発光を示した。これにアルファベット文字の凸型をスタンプしたところ、加圧した部分のみで発光が青緑色に変化し、加熱により発光は青色に戻ったことから、C6TPPy は発光記録材料としての基本的な性能を有していることが明らかとなった。

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18件)

T. Mutai, H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe, K. Araki 'Switching of

Polymorph-Dependent ES IPT Luminescence of an Imidazo[1,2-*a*]pyridine Derivative' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9522-9524 (2008). 査読：有
荒木孝二, 務台俊樹「押すと発光色が変わる有機ピエゾクロミック材料の設計に向けて」*現代化学*, **2008(451)**, 24-29. 査読：無

J. -D. Cheon, T. Mutai, K. Araki 'Tuning of Fluorescence Properties of Aminoterpyridine Fluorophores by N-substitution' *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 2762-2766 (2007). 査読：有

Y. Sagara, T. Mutai, I. Yoshikawa, K. Araki 'Material Design for Piezochromic Luminescence: Hydrogen-Bond-Directed Assemblies of a Pyrene Derivative' *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1520-1521 (2007). 査読：有
T. Mutai, K. Araki 'Fluorescent Oligopyridines and Their Photo-functionality as Tunable Fluorophores' *Curr. Org. Chem.*, **11**, 195-211 (2007). 査読：有

J. -D. Cheon, T. Mutai, K. Araki 'Preparation of a Series of Novel Fluorophores, N-substituted 6-Amino and 6,6"-diamino-2,2':6',2"-terpyridine by Palladium-catalyzed Amination' *Tetrahedron Lett.*, **47**, 5079-5082 (2006). 査読：有

〔学会発表〕(計48件)

T. Mutai, Y. Sagara, Y. Yanagihara, K. Araki, Design of Organic Piezochromic Luminescent Materials Based on Supramolecular Concept, The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008.12.13, Nagoya

務台俊樹, 友田晴彦, 大川達也, 矢部優司, 荒木孝二, 多形に依存する固体 ES IPT 発光とそのスイッチング, 第 17 回有機結晶シンポジウム, 2008.11.13, 大阪

佐瀬光敬, 相良剛光, 務台俊樹, 荒木孝二, アミド基を持つピレン誘導体のピエゾクロミック発光発現, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008.10.3, 大阪

荒木孝二, スイッチ機能を付与した超分子発光材料の設計, 第 57 回高分子討論会, 2008.9.26, 大阪

務台俊樹, 友田晴彦, 大川達也, 矢部優司, 荒木孝二, ヒートモード多形変換に基づく有機固体 ES IPT 発光のスイッチング, 2008 光化学討論会, 2008.9.13, 大阪

T. Mutai, Y. Shigemitsu, H. Houjou, K. Araki 'Switchable polymorph-dependent luminescence of

terpyridine' XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr), 2008.8.28, Osaka

務台俊樹, 柳原優樹, 北條博彦, 荒木孝二, 発光ピエゾクロミズムを示すペリレン誘導体の分子設計と集積構造, 日本化学会第 88 春季年会, 2008.3.26, 東京

務台俊樹, 柳原優樹, 相良剛光, 吉川功, 荒木孝二, ピレン類似体の自己組織体からの有機ピエゾクロミック発光の解析, 2007 光化学討論会, 2007.9.28, 松本

荒木孝二, 相良剛光, 柳原優樹, 吉川功, 務台俊樹, 水素結合性超分子ポリマーの光機能設計-ピエゾクロミック発光材料, 第 56 回高分子討論会予稿集, 2007.9.20, 名古屋

荒木孝二, 相良剛光, 務台俊樹, 吉川功, ピエゾクロミック発光材料の分子設計-テトラフェニルピレン誘導体, 第 15 回有機結晶シンポジウム, 2006.11.24, 松山

務台俊樹, 重光保博, 北條博彦, 荒木孝二, 分子集積構造に依存する有機固体発光の機構解析, 2006 光化学討論会, 2006.9.12, 仙台

〔図書〕(計2件)

K. Araki, I. Yoshikawa, American Science Publishers "Bottom-up Nanofabrication" (Ed. by K. Ariga and H. S. Nalwa), 2008. 総頁数:477

荒木孝二・明石満・高原淳・工藤一秋, 東京化学同人「有機機能材料」2006.総頁数:238

〔その他〕

ホームページ

<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~yoshika/araki/home.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒木孝二 (ARAKI KOJI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：40134639

(2)研究分担者

務台俊樹 (MUTAI TOSHIKI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：80313112

(3)連携研究者

務台俊樹 (MUTAI TOSHIKI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：80313112