

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 8 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02045

研究課題名(和文) 斬新かつ実用性を追求した凝集誘起発光色素の開発と有機材料および生命科学への応用

研究課題名(英文) Development of AIE dye for bioimaging and organic materials

研究代表者

小西 玄一 (Konishi, Gen-ichi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：20324246

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：光を照射すると二重結合のまわりで大きな構造変化を起こすことが知られているスチルベンに注目し、二重結合のまわりを炭化水素鎖で縛った「橋かけスチルベン」をモデルとした凝集誘起発光(AIE)色素を設計した。計算から、橋かけ部位が5および6員環構造の場合(強く縛った場合)には、CIが高いため、化学反応は蛍光発光する経路を通るのに対し、7員環構造の場合(ゆるやかに縛った場合)にはCIが低いため、CI付近を経由することから分子が失活し、蛍光を放射しないことが予測された。実際にそれぞれの構造の分子を合成し、光物理的性質を検討したところ、7員環化合物(n=7)のみが、AIE特性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液中で消光し、固体状態で強く発光する凝集誘起発光(AIE)色素は、生体分子イメージングや固体発光材料への多彩な応用が進められている。しかし、その分子設計法は未開拓な部分が多く、実在系で計算から合成・物性検討まで行った例はほとんど知られていなかった。本研究により、円錐交差に着目し、溶液中で無輻射失活をデザインできれば、合理的にAIE色素が設計できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Aggregation-induced emission (AIE) dyes, which quench fluorescence in solution and emit strongly in the solid state, have been used in a variety of applications for biomolecular imaging and solid-state luminescent materials. We focused on stilbenes, which are known to undergo large structural changes around their double bonds after irradiation. We designed an aggregation-induced luminescent dye by means of "bridged stilbene" with an alkylene chain around the double bond. We developed the bridged stilbenes BPST[7] and DPB[7], which demonstrate excellent AIE behavior.

研究分野：光化学

キーワード：凝集誘起発光 蛍光 光物理過程 消光 無輻射失活 スチルベン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

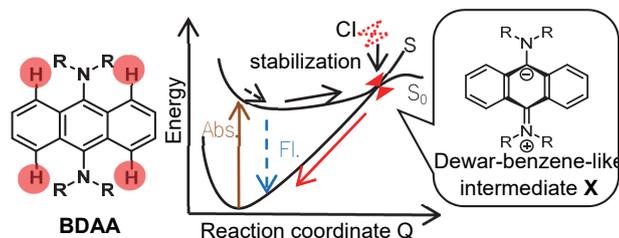
固体状態で発光し溶液状態で無発光になる凝集誘起発光 (AIE) 色素は、分子イメージングや発光材料のホットピックスである。しかしながら、発光のオン・オフ機構が、分光学的にも理論的にも解析が困難な内部変換過程に支配されており、有効な分子設計法が立てられないため、限られた分子系しか知られていない。申請者らは励起状態の光反応ダイナミクスの理論的解析法である最小エネルギー円錐交差 (MECI) に着目することにより、内部変換における中間体を推定し、色素の発光性を予測することに初めて成功した。そして、新しい AIE 色素の分子設計法 (π 電子系分子の中で MECI 構造を取りやすい官能基の置換位置を探す \rightarrow MECI 構造を安定化する適切な強いドナーまたはアクセプターの導入) を提唱している。

2. 研究の目的

本研究ではこの分子設計指針の普遍性を示すとともに、AIE 色素ライブラリーを構築し、さらに高効率発光材料と刺激応答材料、および生体分子イメージングへの応用を行う。

3. 研究の方法

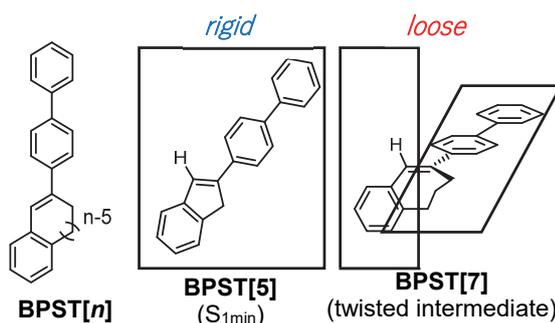
溶液中で消光し固体状態で強発光する凝集誘起発光 (AIE) 色素は、分子イメージングや固体発光材料への応用が期待されている。特に、ほしい発光色の実現と、生体や材料の性質を変えない非侵襲性を備えた小さな分子構造、固体中での強発光を両立が重要であり、それらを指向した合理的な設計法の確立が求められている。本研究者は、固体中でも、まるで希薄溶液中で孤立した色素分子のように振舞う理想的な AIE 色素 **BDAA** を発見した。さらに理論計算による励起状態の光反応ダイナミクスの解析により、溶液中の失活過程は、励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー曲面の交差点である円錐交差 (CI) を経由し失活すること、そしてその CI 付近において安定構造から大きく変形した中間体 **X** が存在することを明らかにした。この発見は、当該分野において、従来の色素設計の指導原理である分子運動の抑制効果を見直すきっかけとなった。



本研究では、理論と実験の協奏により、新たな系を発見することを目的としている。

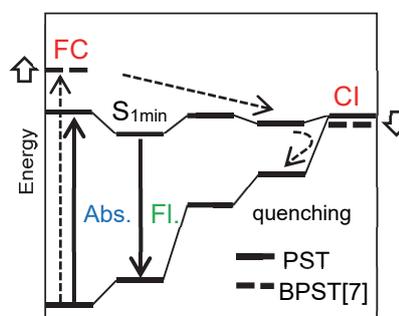
4. 研究成果

動的な円錐交差 (CI) へのアクセス制御を用いて AIE 色素の設計を企て、光励起により二重結合が開裂し、CI 付近でねじれ構造の中間体を生成し失活するスチルベン (ST) を基本骨格に選んだ。具体的には ST を共役拡張した 4-phenyl-trans-stilbene (PST) が溶液固体両方で強発光することに注目し、PST が溶液中だけ CI を経由し、消光するように化学修飾を行った。作業仮説として (1) 二重結合の回転を有利



にする、(2) ねじれ型中間体の構造を安定化する戦略があり、二重結合の周りを適切な長さのアルキレン鎖で橋かけする設計を着想した。そして、実験・理論の両面から光物理過程を考察するために、橋かけ部位のアルキレン鎖の長さを rigid から loose まで系統的に変えた **BPST[n]** を設計・合成した (図 2)。

まず、理論計算で各分子のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を求め、AIE の可能性を検討した (図 3)。**PST** と平面性の高い **BPST[n]** $n = 5, 6$ は Franck-Condon 励起状態のエネルギー (FC) が安定化し、円錐交差 (CI) が不安定化し蛍光を示すと予想される。一方、7 員環の **BPST[7]** は、FC の大きな不安定化と CI の小さな安定化により、AIE 活性が期待される (詳細は[小西 1])。実際に合成して測定すると、溶液中の吸収スペクトルと吸光係数 ϵ は、**PST** に対して **BPST[n]** ($n = 5, 6$) で λ_{abs} の長波長シフトと ϵ が増加し、逆に $n = 7, 8$ では、短波長シフトと ϵ の減少が起こった。溶液中の蛍光量子収率 (Φ_f) は、**PST** と **BPST[n]** ($n = 5, 6$) では高く、 $n = 7, 8$ では、それぞれ 0.01、0.004 であった。一方、固体状態 (多結晶) の Φ_f は、**BPST[8]** を除き強発光を示し、 $n = 7$ は 0.95 であった。これらを総合すると、AIE 色素の合理的設計は、溶液中で失活する経路の探索であり、光照射後に大きな構造変化を伴う π 結合の存在 (CI に関与) と、FC のエネルギー準位の調整も含めた円錐交差 (CI) へのアクセス制御が鍵であると言える。一方、固体状態では、構造変化が起こらずに FC から励起一重項 ($S_{1\text{min}}$) 経由で発光する。さらに発光信号を除去したサブナノ秒の時間分解過渡吸収測定 (RIPT) により、AIE 現象の内部転換領域の構造変化を直接観測することに成功した。本研究は、PES に立脚した理論計算による世界初の AIE 色素の設計・実証である。



そのほか、材料開発を行い、発光性高分子の論文 2 報と特許 (内容未公開) を出願した。(下記参照)

- (1) G. Konishi *et al.* "Principles of Aggregation-Induced Emission: Design of Deactivation Pathways for Advanced AIEgens and Applications" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 9856-9867 (2020)
- (2) G. Konishi *et al.* "Bridged Stilbenes: AIEgens Designed via a Simple Strategy to Control the Non-radiative Decay Pathway" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 10566-10573 (2020)
- (3) G. Konishi *et al.* "Synthesis of fluorescent polycarbonates with highly twisted N,N-bis(dialkylamino)anthracene AIE luminogens in the main chain" *RSC Adv.*, **9**, 21733-21740 (2019)
- (4) G. Konishi *et al.* "Synthesis and Luminescence Properties of Diamine Monomers and Polyamides with Highly Twisted N,N-Bis(dialkylamino)arene AIE Luminogens" *Asian J. Org. Chem.*, **8**, 404-410 (2019)
- (5) 特許出願中

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 R. Iwai, S. Suzuk, S. Sasaki, K. Igawa, T. Suenobu, K. Morokuma, G. Konishi*	4. 巻 59
2. 論文標題 Bridged Stilbenes: AIEgens Designed via a Simple Strategy to Control the Non-radiative Decay Pathway	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed	6. 最初と最後の頁 xxx
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202000943	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 S. Suzuk, S. Sasaki, A. S. Sairi, R. Iwai, B. Z. Tang, G. Konishi*	4. 巻 59
2. 論文標題 Principles of Aggregation-Induced Emission: Design of Deactivation Pathways for Advanced AIEgens and Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed	6. 最初と最後の頁 xxx
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202000940	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 Amir S. Sairi, K. Kuwahara, S. Sasaki, S. Suzuki, K. Igawa, M. Tokita, S. Ando, K. Morokuma, T. Suenobu, G. Konishi*	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of fluorescent polycarbonates with highly twisted N,N-bis(dialkylamino)anthracene AIE luminogens in the main chain	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 21733-21740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra03701b	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 Amir S. Sairi, G. Konishi*	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis and Luminescence Properties of Diamine Monomers and Polyamides with Highly Twisted N,N-Bis(dialkylamino)arene AIE Luminogens	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 404-410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900056	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 Arakawa Yuki、Kawahara Hiroki、Tokita Masatoshi、Konishi Gen-ichi、Tsuji Hideto	4. 巻 662
2. 論文標題 New fabrication approach to develop a high birefringence photo-crosslinked film based on a sulfur-containing liquid crystalline molecule with large temperature dependence of birefringence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 197 ~ 207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2018.1467619	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 Arakawa Yuki、Konishi Gen-ichi	4. 巻 76
2. 論文標題 Development of High-Birefringence Liquid Crystals for Future Optical Materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 1076 ~ 1085
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.76.1076	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 小西玄一	4. 巻 xxx
2. 論文標題 トリハロメタンを選択的に検出する光分解性ゲルの開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 xxx
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 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 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

理論計算による新設計法で凝集誘起発光色素の開発に成功
<https://www.titech.ac.jp/news/2020/046525.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
---------	---------