

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05084

研究課題名(和文) 特異な分子構造を基盤とした刺激応答固体発光性有機色素の創製

研究課題名(英文) Development of stimuli-responsive organic solid-state luminophore based on unique molecular structure

研究代表者

池田 俊明 (Ikeda, Toshiaki)

東海大学・理学部・講師

研究者番号：40560363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)： 共役系色素の多くは凝集状態において発光性が低下する凝集起因消光(ACQ)を示す。これは、凝集状態において積層構造を形成しているためであり、積層構造を形成できない色素であればACQを避けることができると期待される。そこで、本研究では立体的に積層構造を形成できないと考えられる分子を設計し合成した。UV-visおよび蛍光スペクトルを用いて溶液と固体での光学特性について検討したところ、THFと水の混合溶媒において水の比率が増加すると発光が増強することが確認された。これは凝集誘起発光増強(AIEE)と呼ばれる現象であり、今回合成した分子が凝集状態において優れた発光性を有することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

発光性有機分子は有機ELをはじめとした有機エレクトロニクス材料などへの応用が期待される。発光性有機分子の実用化に向けては固体での発光性が重要となる。しかし、有機色素は凝集状態において凝集起因消光(ACQ)のために発光が弱いという課題がある。本研究で提案したプロペラ構造を導入した有機色素は、凝集状態においても色素のスタッキングを妨げることが可能である。その結果、凝集することによって発光が130倍に増強する凝集誘起発光増強(AIEE)特性を示すことを見出した。プロペラ構造は様々な有機色素に適用可能な一般的な構造であり、本研究の成果は有機色素の固体発光への新たな道筋を示したと言える。

研究成果の概要(英文)：The luminescence of organic dyes is frequently quenched due to their stacked structure in the condensed phase, which is called as aggregation caused quenching (ACQ). Introduction of the non-planar structure is a promising approach to avoid ACQ. In this study, a non-planar dye equipping three naphthaleneimide moieties was synthesized and the structure, aggregation behavior, and optical property were investigated. The aggregation in THF-water solution resulted in the enhancement of fluorescence, indicating the aggregation caused emission enhancement (AIEE) of the dye.

研究分野：機能性有機化学

キーワード：有機色素 固体発光 凝集誘起発光 超分子集合体 ホストゲスト化学

1. 研究開始当初の背景

発光性有機分子は有機 EL をはじめとした有機エレクトロニクス材料や化学センサーなどへの応用が期待される。発光性有機分子の実用化に向けては固体での発光性が重要となる。しかし、有機分子の固体発光には多くの課題が存在する。発光性 π 共役系色素は、固体などの凝集状態では π - π スタッキングのために積層構造を形成する。その結果励起子が拡散し、無輻射失活のために量子収率が減少してしまう。これは、濃度消光、あるいは Aggregation Caused Quenching (ACQ) として知られている現象である。ACQ のために、溶液中では強い発光を示す π 共役系色素が固体などの凝集状態では弱い発光しか示さないという例は枚挙に暇がない。また、発光性分子のセンサーなどへの応用のためには外部刺激に応答して発光が変化することが必要である。しかし、 π - π スタッキングが強く働く固体中においては分子の配列構造が固定化されているために、発光の外部刺激応答性が少ないという問題がある。

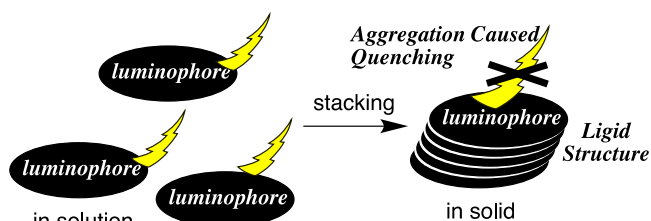


図1 固体中での発光性色素の ACQ による消光

これは、濃度消光、あるいは Aggregation Caused Quenching (ACQ) として知られている現象である。ACQ のために、溶液中では強い発光を示す π 共役系色素が固体などの凝集状態では弱い発光しか示さないという例は枚挙に暇がない。また、発光性分子のセンサーなどへの応用のためには外部刺激に応答して発光が変化することが必要である。しかし、 π - π スタッキングが強く働く固体中においては分子の配列構造が固定化されているために、発光の外部刺激応答性が少ないという問題がある。

2. 研究の目的

本研究は、固体において刺激応答性を有する強い発光を示す有機 π 共役系色素の開発を目的とする。発光性有機分子の実用化に向けた固体発光や刺激応答の重要性のために、刺激応答性固体発光分子に対する需要は大きい。そのため現在も多くの研究がなされているが、決定的な方法論は確立されていないのが現状である。上で述べたように、固体では有機色素は π - π スタッキングによって積層構造を形成し、ACQ のために消光する。これを避けるためには、 π 共役系が近接できない分子構造を用いることが有効である。また、固体における刺激応答性の実現のためには、固体中での分子の配列構造が刺激に応答して変化できるだけの柔軟性が求められる。これらの課題を解決するために、本研究では、プロペラ構造とかさ高く柔軟な周辺置換基の二種類の分子設計を提案する。これらの分子設計を中心として試行錯誤的に発光性有機分子を合成し固体発光性および刺激応答性を調べることで、刺激応答性固体発光の方法論を確立することを目指す。

3. 研究の方法

(1) プロペラ構造の導入による配列構造の制御

π 共役系色素が π - π スタッキングのために積層型集積構造を形成するのは、分子全体が高い平面性を有しているためである。そこで、 π - π スタッキングを抑制し ACQ を避けるために、分子全体として非平面となる構造をもった発光性有機色素を開発する。すなわち、一つの芳香環の周囲に直交するように複数の色素部位、具体的にはナフタレンイミドを導入した分子 **1** を合成した

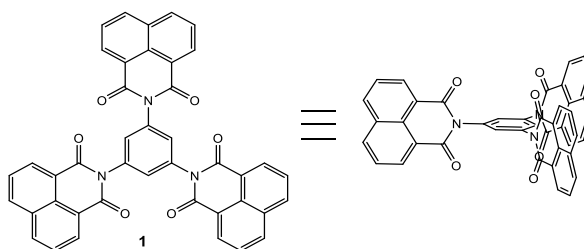


図2 プロペラ構造をもった色素 **1**

(図2)。導入した色素部位は立体障害のため

に中心の芳香環に対して大きな二面角をもったプロペラ構造となり、ACQ による消光は抑制され固体における発光を実現できると予想される。さらに、プロペラ構造においては色素部位と中心の芳香環の二面角の変化に依存して発光特性が変化すると考えられるため、発光特性について詳細に検討した。

(2) かさ高く柔軟な置換基の導入による配列構造の制御

固体における π 共役系の近接を阻害するかさ高い置換基の導入が固体発光に効果的であることは数多く報告されている。かさ高い置換基としては芳香環を中心とした剛直な骨格がよく用いられている。しかし、剛直な置換基は立体効果においては非常に有効であるが、分子構造が固定化されるために外部刺激に対する配列構造の応答性は少ない。一方、飽和環状化合物は立体的なかさ高さと立体配座の柔軟さを兼ね備えており、 π 共役系の近接を阻害する立体保護基としての効果と外部刺激応答性の両立が期待される。実際に、六員環アミンであるピペリジンを導入した π 共役系色素

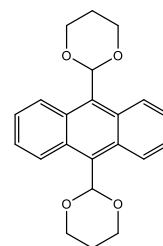


図3 かさ高い置換基をもった色素 **2**

が優れた凝集誘起発光 (AIE) 特性を示すことが報告されている。そこで、より簡便な置換基として六員環アセタールを導入したアントラセン **2** を合成し、AIE 特性について検討した。

4. 研究成果

(1) プロペラ構造の導入による配列構造の制御

①溶液中での光学特性

溶液中での分子 **1** の光学特性について知見を得るために、紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルの温度変化を測定した。クロロホルム中における分子 **1** の最大吸収波長は温度を下げるにつれ長波長側にシフトした (図 4 a)。NMR の結果から、クロロホルム中でこの濃度では分子間の相互作用はほとんど存在しないことが示唆されている。このため温度変化における吸収波長シフトは分子間相互作用の結果ではなく、分子の熱運動に関係していると考えられる。**1** のベンゼン環とイミドの C-N 結合は変角運動の自由度をもっているため、温度が低下すると分子運動が制限されるため、吸収スペクトルが変化したと考えられる。**1** の発光スペクトルの温度変化を測定したところ、温度を下げるにつれて発光が長波長側にシフトし増強した (図 4 b)。これらは温度が低くなるにつれ分子運動によるエネルギーの損失が低下し、発光として使用される励起エネルギーの割合が増加したためであると考えられる。続いて、濃度変化による分子 **1** の吸収スペクトル、発光スペクトルの測定を行ったところ、それぞれ少量の吸光度および発光強度の増加が見られたが吸収発光それぞれ波長の移動は見られなかった。このことから、測定した濃度範囲では分子間相互作用によるスペクトルの変化は起こっておらず、温度変化によって波長がシフトしていることは分子自体の自己集合とは関係がなく分子単体において変化しているものだと考えられる。

クロロホルムなどの有機溶媒においては、分子 **1** は吸収・発光スペクトルの測定濃度においては自己集合しないということが分かった。そこで、良溶媒として THF、貧溶媒として水を用いた混合溶媒系における分子 **1** の自己集合について検討した。THF:水の混合比を変化させながら分子 **1** の発光スペクトル測定を行った。THF 中においては、クロロホルムなどと同様の発光を示した。水の割合を多くしていったところ、混合比が 3:7 までは発光が増強した。混合比を 2:8 としたところ、発光は大きく長波長シフトするとともに増強した。(図 5 a)。発光強度を溶媒の混合比に対してプロットしたところ、図 5 b のようになった。THF:水が 2:8 の条件において **1** の発光は 130 倍に増強されていることが分かった。分子 **1** の混合比 3:7 までの変化は分子間相互作用による影響は小さく、分子運動の障害による発光の増強が観測されたと考えられる。一方、混合比 2:8 における大幅な長波長シフトは明らかに分子間相互作用によるものであり、おそらく J 型の会合体を形成したことによるものであると考えられる。一般に J 型の会合体を形成すると励起子の拡散によって発光強度は減少するが、分子 **1** においては発光が大きく増強した。これは凝集誘起発光増強 (AIEE) の特徴であり、分子 **1** が AIEE 特性をもつ分子であることを明らかにした。

②ホスト-ゲスト化学

分子 **1** は三つのイミド基のカルボニル酸素が同一の方向を向いているため、優れた水素結合アクセプターとなることが期待される。そこで、水素結合ドナーとしてアンモニウムイオンを用いてホスト-ゲスト錯体形成を試みた。分子 **1** とヘキサアンモニウム PF₆ 塩 (分子 **3**) を混合した際のホスト-ゲスト錯体形成について、¹H-NMR を用いて検討した。ナフタレン環の二つのプロトンおよび

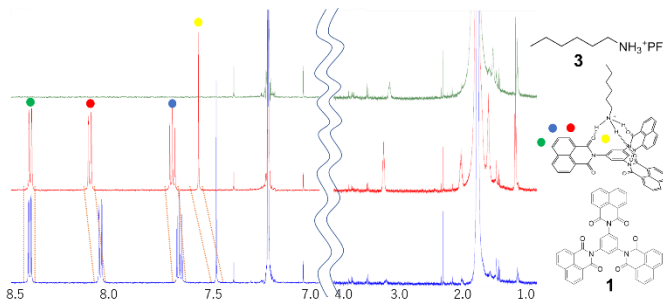


図 6 ¹H-NMR スペクトル。上から **3**、**1+3**、**1**。

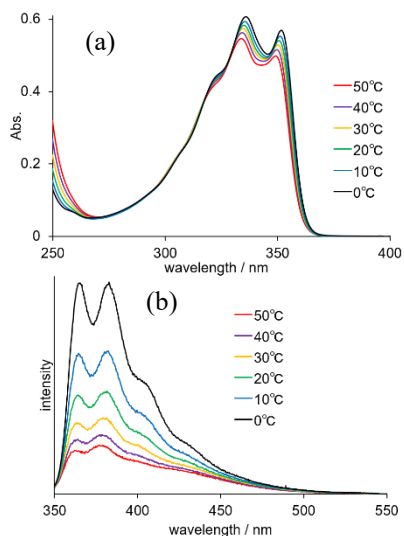


図 4 **1** の温度可変(a)紫外可視吸収および(b)発光スペクトル

測定した濃度範囲では分子間相互作用によるスペクトルの変化は起こっておらず、温度変化によって波長がシフトしていることは分子自体の自己集合とは関係がなく分子単体において変化しているものだと考えられる。

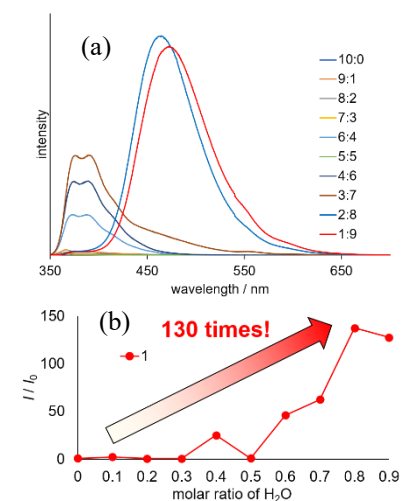


図 5 (a) **1** の THF-水混合溶媒中の発光スペクトル。(b) (a) の発光強度プロット。

中心のベンゼン環のプロトンに帰属されるピークが、分子 **1** 単体のピークに比べてアンモニウム塩を混合した場合は高磁場側にシフトしておりアンモニウム塩とのホスト-ゲスト錯体形成が確認された(図 6)。

クロロホルム中の分子 **1** にアンモニウム塩 (分子 **3**) を滴下しながら、吸収および発光スペクトル測定を行った。吸収スペクトルにおいては、アンモニウム塩を加えることによってスペクトルの変化が観測された。発光スペクトルではアンモニウム塩を滴下していくにつれ発光が増強した (図 7 a)。ゲストのアンモニウムイオンがホスト分子のカルボニル基との水素結合し、その結果分子 **1** の分子運動が制限されたため発光が増強されたと考えられる。ゲスト分子の添加における発光強度の変化をプロットしたところ、ゲストの当量が 6 までの発光増強と 6 からの発光増強から二段階の会合が起きていることが考えられた (図 7 b)。このことから、分子 **1** は二分子のアンモニウム塩と 1:2 ホスト-ゲスト錯体を形成していると示唆される。

③固体中での構造と発光特性

分子 **1** の固体での構造を調べるために、単結晶 X 線結晶構造解析を行った。結晶中において **1** は二分子が独立して存在しており、図 8 に示したように一つのナフタレンイミドが平行に重なった構造であることが分かった。このナフタレンイミド間の面間距離は 3.43 Å となっていて π - π スタッキングしていることがわかる。また、ナフタレン色素はベンゼン環に対しておよそ 30° 傾いていることが分かった。図 5-2c には、分子のパッキング構造を示した。これを見ると、ナフタレンイミドは全て積層構造を形成していることが分かる。そのため、結晶中では励起子が拡散し ACQ が起きていることが示唆される。

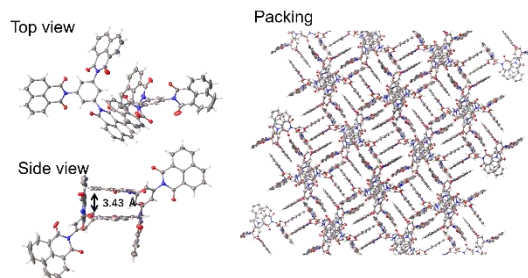


図 8 **1** の X 線結晶構造

分子 **1** について、固体での発光スペクトルを測定した。分子 **1** の発光はクロロホルム溶液中に比べて長波長シフトしたブロードな発光として観測された。(図 5-1)。この長波長シフトした発光は分子 **1** の THF 水混合溶媒中での AIEE 特性が発現した時の発光波長とかわらないところから、THF 中で凝集した集合体と同様の構造をもつ固体ができていものだと考えられる。量子収率を測定したところ、分子 **1** の固体発光の量子収率は 5.1%であった。この量子収率はクロロホルム溶液中での量子収率 (0.4%) よりも大きくなっており、固体中では分子運動が制限されるために量子収率が増加していることが示唆される。

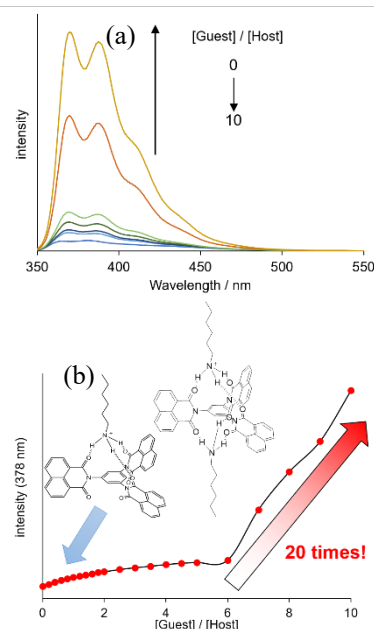


図 7 (a) **1** に **3** を滴下した際の発光スペクトル。(b) (a) の発光強度プロット。

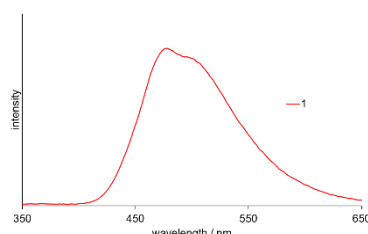


図 9 **1** の固体状態での発光スペクトル。

(2) かさ高く柔軟な置換基の導入による配列構造の制御

かさ高く柔軟な置換基として、六員環アセタールを導入した分子 **2** を合成し、光学特性を検討した。**2** の溶解度が高く単一の分子として溶解していると考えられるクロロホルム中での吸収および発光スペクトルを測定したところ、350 から 450 nm 付近のアントラセンに由来する吸収と 400 から 500 nm 付近のアントラセンに由来する発光が観測された。これらは無置換のアントラセンとほぼ一致しており、アセタールがアントラセンの電子状態に大きな擾動を与えていないことが示唆される。続いて、色素の凝集による光学特性の変化を検討した。**2** は THF にはよく溶解するが、水には溶解しない。そこで、THF と水の混合溶媒を用いることで、凝集による変化を観測した。吸収スペクトルにおいては、THF100%においてクロロホルム中と同じような吸収が観測された。水の割合を増加させたところ、THF1 対水 9 において全波長における吸光度が増加した。これは凝集した結果生じた微粒子による散乱のためであり、この条件で凝集体が生成したことを示唆している。最後に、凝集に伴う発光挙動の変化について検討した。377nm を励起し

た際の発光スペクトルを測定したところ、波形に大きな変化は観測されず、強度の減少のみが観測された (図 1 0 a)。430 nm における発光強度をプロットしたところ、凝集体の形成にともなって発光強度が減少していることが示唆された (図 1 0 b)。これは典型的な ACQ であり、環状アセタールは AIE 特性を示さないということが分かった。環状アセタールはピペリジンに比べて立体配座の自由度が少ないこと、酸素原子の立体障害が小さいために凝集状態において π - π スタッキングを妨げるに十分なかさ高さがなかったことが原因であると考えている。

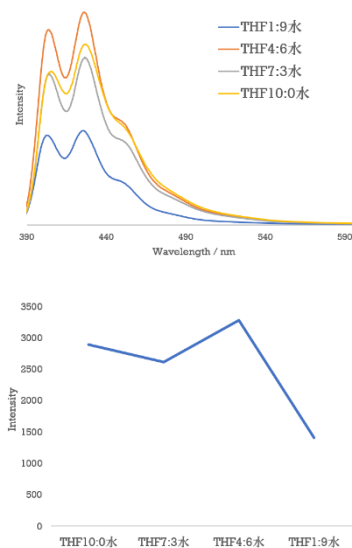


図 1 0 (a) 2 の THF-水混合溶媒中での発光スペクトル。(b) (a) の発光強度プロット。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hirao Takehiro, Tsukamoto Hidemi, Ikeda Toshiaki, Haino Takeharu	4. 巻 56
2. 論文標題 AIE-active micelles formed by self-assembly of an amphiphilic platinum complex possessing isoxazole moieties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1137 ~ 1140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC07819C	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 Hirano Kyohei, Ikeda Toshiaki, Fujii Naoka, Hirao Takehiro, Nakamura Masashi, Adachi Yohei, Ohshita Joji, Haino Takeharu	4. 巻 55
2. 論文標題 Helical assembly of a dithienogermole exhibiting switchable circularly polarized luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10607 ~ 10610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC05253D	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 Kouhei Nadamoto, Kei Maruyama, Naoka Fujii, Toshiaki Ikeda, Shin ichi Kihara, Takeharu Haino	4. 巻 57
2. 論文標題 Supramolecular Copolymerization by Sequence Reorganization of a Supramolecular Homopolymer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7028-7033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201800980	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 Motoki Kida, Daisuke Shimoyama, Toshiaki Ikeda, Ryo Sekiya, Takeharu Haino, Takayuki Ebata, Christophe Jouvét, Yoshiya Inokuchi	4. 巻 20
2. 論文標題 Pseudorotaxanes in the gas phase: structure and energetics of protonated dibenzylamine-crown ether complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 18678-18687
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP02707B	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 Ono Yudai, Hirao Takehiro, Ikeda Toshiaki, Haino Takeharu	4. 巻 86
2. 論文標題 Self-Assembling Behavior and Chiroptical Properties of Carbazole-Cored Phenyl Isoxazolyl Benzenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5499 ~ 5505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c03005	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11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 HIRAO, Takehiro; TSUKAMOTO, Hidemi; IKEDA Toshiaki; HAINO, Takeharu
2. 発表標題 Self-Assembly of a Platinum Complex with Phenylisoxazole Moieties Possessing TEG Chains
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菅原嘉、池田俊明
2. 発表標題 トリナフタレンイミドベンゼンの構造と光学特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田真也、平野喬平、塚本英視、池田俊明、平尾岳大、灰野岳晴
2. 発表標題 ビス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼン誘導体を配位子にもつプラチナ(II)錯体の合成と機能
3. 学会等名 第36回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoka Fujii, Kei Maruyama, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino
2. 発表標題 Helicity regulation of supramolecular porphyrin polymer by cross-linking with bispyridine
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井直香、丸山慧、池田俊明、灰野岳晴
2. 発表標題 キラルなテトラキスポルフィリンの自己集合により形成される超分子ポルフィリンポリマーのらせん構造
3. 学会等名 第12回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井直香、丸山慧、池田俊明、灰野岳晴
2. 発表標題 テトラキスポルフィリンの自己集合により形成される超分子ポルフィリンポリマーのらせん構造
3. 学会等名 第33回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田俊明
2. 発表標題 弱い相互作用により駆動される自己集合を利用した機能性超分子集合体の合成と機能
3. 学会等名 有機合成化学協会中国四国支部奨励賞受賞講演会並びに特別講演会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiaki Ikeda, Midori Takayama, Takeharu Haino
2. 発表標題 Circularly polarized luminescence produced by helical assembly of Pt(II)phenylbipyridine complex possessing phenylisoxazoles
3. 学会等名 the 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田俊明、塚本英視、高山みどり、灰野岳晴
2. 発表標題 フェニルイソキサゾリル基を導入した白金(II)フェニルピリジン錯体の超分子ポリマー形成における重合制御
3. 学会等名 第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丸山慧、瀬本昂平、池田俊明、灰野岳晴
2. 発表標題 キラルなビスピリジンの配位により誘起される超分子ポルフィリンポリマーのらせん構造
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田俊明、菅原嘉
2. 発表標題 ナフタレンイミドで三置換されたベンゼンの構造と光学特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 日本化学会	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 212
3. 書名 超分子ポリマー	

1. 著者名 Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 21
3. 書名 Circularly Polarized Luminescence of Chirally Arranged Achiral Organic Luminophores by Covalent and Supramolecular Methods	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------