

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19750114

研究課題名（和文）

自己組織化に基づく系分子の配列制御と、有機固体発光のダイナミクス

研究課題名（英文）

Dynamics of photophysical properties in organic solid material depending on molecular arrangements

研究代表者

藤内 謙光（TOHNAI NORIMITSU）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30346184

研究成果の概要：

本研究では多環式芳香族などの系分子を超分子化し、様々な分子集合に応じた発光物性の変化を解き明かす「自己組織化に基づく系分子の配列制御と、有機固体発光ダイナミクスの解明」を目指している。結晶状態において化学・物理情報によりその分子集合をプログラムに沿って変化させ、ダイナミックに発光挙動を変調する発光材料の創製と固相状態における発光挙動とその分子集合・分子配列の相関を明らかとし、固体状態における発光化学を系統的に解き明かすことができた。得られた物質について光物性、熱物性などの物理物性の観察を行い、計算化学的手法を用いて物理物性と構造の相関について検討した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	360,000	3,560,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能性物質

キーワード：光物性、結晶工学、超分子化学、包接化学

## 1. 研究開始当初の背景

これまで発光化学の研究は液相が中心であり、等方的な均一系での分子の設計・合成、発光環境場（溶媒、pH 等）の構築がおもである。また固相状態における発光材料の開発も、液相中の結果および計算化学での単分子の計算結果をもとにした分子設計・有機合成による分子構造の探索が中心であった。しかし、「有機固体の物性はその分子構造だけで

なく、分子の集合様式にも依存する」すなわち分子運動が極めて制限されている固体状態・結晶状態では分子の集合、配列を制御し、調整することによって物理物性を大きく変調することができる。比較的機構の理解が容易である電気物性については（分子集合は偶然性に頼るところは大きい）、電荷移動錯体など、このような考えから分子構造の設計が行われてきた。しかし、光物性については

どうだろうか。紫外可視光の吸収、さらには発光物性に関しての材料開発は行われてきたが、分子集合と吸収・発光機序の相関に関する詳細な研究はなされてこなかった液相中における化学物質の紫外可視吸光、蛍光発光、りん光発光のように、固相中においてもその分子の形状と発光量子効率、発光波長、発光プロセスなど光物性との相関を理解し、自由に取り扱うことはできないだろうか。この非常に困難で、挑戦的な研究課題に対して研究代表者は、以前から超分子構造と分子集合様式に注目し、結晶工学の観点から精力的に取り組んでいる。

## 2. 研究の目的

本研究では多環式芳香族などの系分子を超分子化し、様々な分子集合に応じた発光物性の変化を解き明かす「自己組織化に基づく系分子の配列制御と、有機固体発光ダイナミクスの解明」を目指している。結晶状態において化学・物理情報によりその分子集合をプログラムに沿って変化させ、ダイナミックに発光挙動を変調する発光材料の創製と固相状態における発光挙動とその分子集合・分子配列の相関を明らかとし、固体状態における発光化学を体系づけることを目的としている。蛍光発光団を有する分子を合成し、アミンと組み合わせることで超分子複合体を合成する。これらの超分子複合体の包接ホストを用いて、化学物質の吸着・脱離、または相転移などにより光の3原色(GBR)の固体発光、発光のON-OFFを単一物質で達成し、その作用機序を明らかにしたいと考えている。

## 3. 研究の方法

研究概要としては、まず発光性機能団を有したホスト分子の設計や包接ナノ空間の設計を行う。つづいて設計に従いホスト分子の合成と超分子複合体および包接ナノ空間を構築し、X線構造解析によって構造を明らかとする。また得られた物質について光物性、熱物性などの物理物性の観察を行う。さらに計算化学的手法を用いて物理物性と構造の相関について検討する。

(1) 本研究では発光変調材料のハイスループット(高速大量処理)な物質のスクリーニングを達成するために有機塩を発光性包接ホストとして用いる。この有機塩は2つの酸・塩基成分を混ぜ合わせるだけで無数の超分子複合体(擬似分子)を作り出せる。超分子複合体の修飾には様々な置換基を有する対イオンを用意するだけでよく、煩雑な有機合成を伴わないことから高速かつ大量に有用な発光性物質の探索が可能である。多環式芳香族化合物に酸性基を導入した機能団分子を合成した。

(2) 得られた機能団分子と種々のアミンと組み合わせ複合体物質を作成した。アミンに関しては無数に市販されており、多量の複合体物質を高速に作成可能である。多彩な置換基は超分子構造制御因子として有用である。

(3) 多量に作成した有機塩を様々な有機溶媒から結晶化させ、得られた結晶中における超分子構造の化学的、物理化学的性質を紫外可視分光法、赤外分光法、固体核磁気共鳴分析によって明らかとした。さらに得られた測定データより、超分子構造による包接現象について検討した。

(4) 良好な結晶について、単結晶X線構造解析により超分子集合を明らかにした。さらに構造データを詳細に検討することで発光機能団の集合様式、発光機能団に作用する種々の相互作用について考察した(水素結合、 $\pi$ -相互作用、CH-相互作用等)。

(5) フェムト秒レーザー分光を用いることによって、フェムト~ピコ秒オーダーでの紫外可視分光分析、および蛍光分光分析を行った。この手法により刺激による極微小時間の変化を捉えることができる。

(6) ゲスト分子の吸着・脱離、相転移などにより単結晶が保たず、単結晶X線構造解析により構造変化を追跡できないため、粉末X線回折測定により、化学および物理刺激による結晶構造変化・相転移などの動的な変化を追跡した。動的な変化を追跡すること発光スイッチングの研究をする上で非常に重要である。

(7) DSC、TG-DTAを用いた熱分析を行うことによって、包接ゲストの導入出についての時間分解的に計測を行い、包接現象のダイナミクスについて知見を得た。

(8) 本研究の目的である、発光特性・発光挙動について測定する。蛍光分光法により、発光スペクトル、発光量子効率、発光寿命を明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1) 自己組織化による超分子構築

代表者は研究課題に対して、分子集合体を形成するために自己組織化を利用したアプローチを行った。トリフェニル酢酸と*t*-ブチルアミンが結晶中においてキューブ状の水素結合ネットワークを形成することを明らかとした。さらに、スルホン酸アミン塩にお

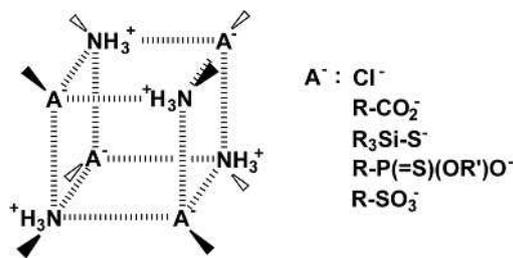


図1 立方体水素結合ネットワーク

いても同様のキューブ状水素結合ネットワークが構築される(図1)。今回、水素結合ネットワークにおいて見られるトポロジーを階層的に解釈し、アニオン種とトポロジーの多様性の関係の解明を行った。アミン成分と種々の酸性成分は立方体様の超分子集合体を構築する。

このうち、トリフェニル酢酸と*t*-ブチルアミン塩の結晶構造は、ベンゼン分子を包接していることが分かった。擬キューブ構造は、逆ミセルを形成しているため、外側は疎水的な環境となっている。そのため、非極性分子を包接しやすい環境であるといえる。

そこで、他の塩についても様々な非極性溶媒で再結晶を試みたところ、イソブチルアミン塩をトルエン・ヘキサン混合溶媒で再結晶したサンプル管の中から二種類の異なる形の結晶が見つかった。

この二種類のうち、柱状の結晶は $C_4$ のトポロジーを持つ擬キューブ構造であるが、六角形の結晶はトルエン分子を包接した溶媒多形であった。さらに、その水素結合ネットワークは、擬キューブ構造を維持しつつも、トポロジーのみが $C_6$ のものに変わっていた。この二種類の結晶形は、顕微鏡下、明確に区別でき、それぞれを分けることによって個別の粉末X線パターンやFT-IRスペクトルを測



図2 イソブチルアミンによる擬多形結晶

定することが出来た。FT-IRでは明確な差は見られなかったが、粉末X線パターンは、明確な違いを示し、それぞれの単結晶X線回折から得られたシミュレーションデータと良い一致を示した。

カルボン酸アミン塩が形成する擬キューブ型水素結合ネットワークは、二種類の塩を混合した場合も同様に形成することが分かった。結晶構造中、二種類のアミン分子は、別々の水素結合ネットワークを構築するのではなく、同一のネットワーク内に二つずつ配列していた。このとき、アミン分子の配置により、三成分系のトポロジーは計27種類に分類できる。実際、それらのうち5種類のトポロジーが得られた。

### (2) 超分子構造と発光特性

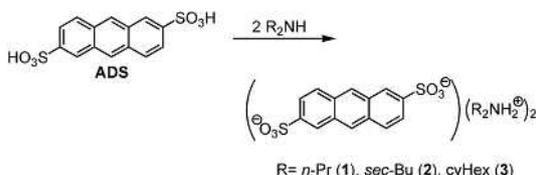


図3 アントラセンジスルホン酸アミン塩

以前の研究から、代表者は同一の発光体を

用いても、分子配列によって固体発光挙動を大きく変化させることができるが明らかとしてきた。したがって新規の配列を設計することは、合成によって新たな化合物を設計するのと同じように、新規な固体発光特性を創出することができるといえる。これまでのスルホン酸とアミンを用いた二成分系の固体発光変調システムは簡便な作成方法のため、分子配列や固体発光のハイスループットなスクリーニングが可能となり、これらの相関を検討するのに適していた。

今回、さらにアントラセン部位のパライエティに富んだ分子配列を得るために、分子情報源となりうるヘテロ分子を含む構成要素を、ゲストとして導入した三成分系システムを確立した。アミンのスクリーニングの結果、ADSと(*rac*)-*s*-ブチルアミン((*rac*)-sBuA)の塩において、ゲストを包接させるチャンネル構造をもったフレームワークが形成することがわかった。さらにベンゼンや1,4-チオ

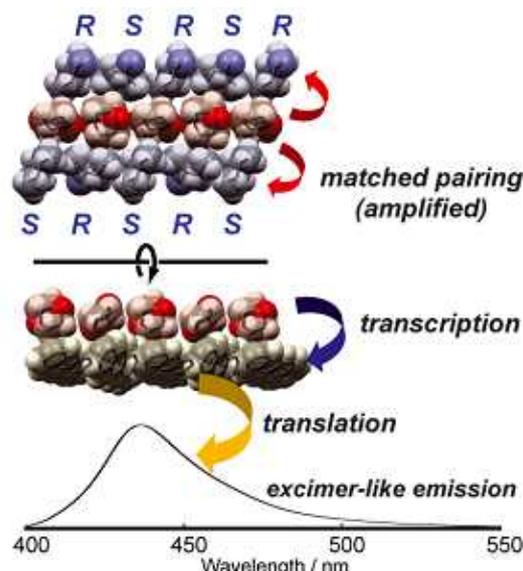


図4 包接現象による分子情報の転写

キサンをゲストとして用いたときアントラセン部位の配列は、良く見られる平行状の一次元配列であったのに対し、1,4-ジオキサンのときには新規なジグザグ状の一次元配列となった。このジグザグ状の一次元配列の固体発光スペクトルは、平行状と比べて長波長側にブロードなスペクトルを示した。この発光スペクトルは、ジグザグ状配列におけるアントラセン部位の大きな重なり起因しており、アントラセンのエキシマー状発光であると考えられる。アントラセンのエキシマー発光は、室温において二量化反応が効率よく起こるため、通常観測されない。また、結晶場のようにアントラセンを固定化させ反応を防ぐことができる状態でも、エキシマー発光の例は数少ない。このような観点からも、本研究の結果は非常に興味深い。また種々のアミンやゲストのスクリーニング

の結果から、このジグザグ状配列は三成分系のそれぞれの構成要素が協同的に働くことによって起こっていることが明らかとなった。ゲストである1,4-ジオキサンは、ADSと(*rac*)-sBuAとのフレームワークのチャンネル空間内で、1,4-ジオキサン同士のCH/O相互作用を介して形成されるface-to-edge配列となっている。この1,4-ジオキサンのface-to-edge配列がテンプレートとなり、アントラセン部位の水素と1,4-ジオキサンとの間のCH/O相互作用を介して、アントラセン部位のジグザグ状配列が達成されていると考えられる。さらに1,4-ジオキサンのface-to-edge配列は、その周りの(*rac*)-sBuAのR体とS体の交互配列と噛み合っており形成していることが明らかになった。このような協同的な作用は(*rac*)-sBuAと1,4-ジオキサンの組み合わせにのみ特異的に見られることから、一連の過程を次のように解釈することができる。まず分子情報源である1,4-ジオキサンは(*rac*)-sBuAと噛み合うことにより、face-to-edge配列を形成し、その分子情報を増幅させる。さらにこのface-to-edge配列が、アントラセン部位に転写されることによってジグザグ状配列が形成され、これが固体発光として翻訳されてエキシマー状の発光を示した。

以上の結果より、目的としたダイナミックに発光変調する物質を得ることができた。

#### 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20件)

Y. Mizobe, T. Hinoue, A. Yamamoto, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Hasegawa, N. Tohnai, Systematic Investigation of Molecular Arrangements and Solid-State Fluorescence Properties by Using Organic Salts of Anthracene-2,6-disulfonic Acid with Aliphatic Primary Amines, *Chem. Eur. J.* **2009**, *in press*. 査読有  
N. Tohnai, M. Kurata, H. Nakajima, A. Yamamoto, T. Hinoue, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, Effect of steric complementarity on solid-state optical properties of ternary CT complexes; BPDS, aliphatic amines and TCNQ, *J. Phys. Chem. C* **2009** *in press*. 査読有  
I. Hisaki, H. Shigemitsu, Y. Sakamoto, Y. Hasegawa, Y. Okajima, K. Nakano, N. Tohnai, M. Miyata, Octadecahydrobenzo[12]annulene-Based Organogels: Substituted Two Methyl

Ester Groups Prevent Crystallization and Promote Gelation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *in press*. 査読有

I. Hisaki, N. Shizuki, K. Aburaya, M. Katsuta, N. Tohnai, M. Miyata, Structures of Brucinium Cholate: Bile Acid and Strychnine Derivatives Meet in the Crystals, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1280-1283. 査読有

A. Yamamoto, M. Matsumoto, T. Hinoue, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Reversible Transformation and Fluorescence Modulation in Polymorphic Crystals of *n*-Butylammonium

2-Naphthalenesulfonate, *Synthetic Metals*. **2009**, *in press*. 査読有

I. Hisaki, Y. Sakamoto, H. Shigemitsu, N. Tohnai, M. Miyata, Conformational Polymorphism of Octadecahydrobenzo[12]annulene with Methyl Phthalate Moieties, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 414-420. 査読有

K. Aburaya, T. Murai, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Highly Efficient Enantioresolution of 2,2-Dimethyl-3-hexanol with Cholamide Crystals on the Basis of Intercalation and Bilayer Inversion, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1224-1225. 査読有

T. Hinoue, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Modulation of Solid-state Luminescence Quantum Efficiency Based on CH-O Intermolecular Interaction, *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 642-643. 査読有

I. Hisaki, Y. Sakamoto, H. Shigemitsu, N. Tohnai, M. Miyata, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, Superstructure-Dependent Optical and Electrical Properties of Unusual Face-to-Face  $\pi$ -Stacked One-Dimensional Assembly of Dehydrobenzo[12]annulene in Crystalline State, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 4178-4187. 査読有

T. Yuge, T. Sakai, N. Kai, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Topological Classification and Supramolecular Chirality of 21-Helical Ladder-type Hydrogen-Bond Networks Composed of Primary Ammonium Carboxylates: Bundle Controls in 21-Helical Assemblies, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2984-2993. 査読有

K. Aburaya, K. Nakano, K. Sada, N. Yoswathananont, M. Shigesato, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata,

Importance of Weak Hydrogen bonds in the Formation of Cholamide Inclusion Crystals with Aromatic Guests, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1013 1022. 査読有

T. Yuge, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Guest-Induced Topological Polymorphism of Pseudo-Cubic Hydrogen Bond Networks - Robust and Adaptable Supramolecular Synthon, *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 263 266. 査読有

I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Supramolecular Tilt Chirality in Crystals of Steroids and Alkaloids, *Chirality* **2008**, *20*, 330 336. 査読有

T. Yuge, N. Kai, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Topologically Different Two Pseudo-Decahedral Hydrogen Bond Networks Composed of Triphenylmethylammonium Phosphonates, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1390 1391. 査読有

K. Aburaya, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Dependence of the Enantioselectivity on Reversion of Layer Directions in Cholamide Inclusion Compounds, *Chem. Commun.* **2007**, 4257 4259. 査読有

M. Miyata, N. Tohnai, I. Hisaki, Supramolecular Chirality in Crystalline Assemblies of Bile Acids and Their Derivatives; Three-Axial, Tilt, Helical, and Bundle Chirality, *Molecules*, **2007**, *12*, 1973 2000. 査読有

M. Miyata, N. Tohnai, I. Hisaki, Crystalline Host-guest Assemblies of Steroidal and Related Molecules: Diversity, Hierarchy and Supramolecular Chirality, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 694 702. 査読有

T. Yuge, N. Tohnai, T. Fukuda, I. Hisaki, M. Miyata, Topological Study of Pseudo-Cubic Hydrogen Bond Networks in a Binary System Composed of Primary Ammonium Carboxylates: An Analogue of Ice Cube, *Chem. Eur J.* **2007**, *13*, 4163 4168. 査読有

Y. Mizobe, T. Hinoue, M. Miyata, I. Hisaki, Y. Hasegawa, N. Tohnai, Guest-dependent Distinct Changes in Arrangements of Anthracene and the Corresponding Fluorescence Characteristics in Ternary System: Transcription and Translation of Guest Molecular Information, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 1162 1172. 査読有

N. Tohnai, Y. Mizobe, M. Doi, S. Sukata, T. Hinoue, T. Yuge, I. Hisaki, Y. Matsukawa, M. Miyata, Well-Designed Supramolecular Clusters Comprising Triphenylmethylamine and Various Sulfonic Acids., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2220 2223. 査読

〔学会発表〕(計7件)

藤内謙光・久木一朗・宮田幹二、水素結合性クラスターの連結による高次超分子構造体の構築と機能化、高分子討論会、2008/9/23、大阪市立大学

Tomoaki Hinoue, Norimitsu Tohnai, Ichiro Hisaki, Mikiuji Miyata, Tunable solid-state luminescent colors based on molecular arrangements of ammonium anthracenedisulfonates、Joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, 2008/7/16/, Las Vegas, Nevada, USA

中島裕美・藤内謙光・久木一朗・宮田幹二、アントラセンジスルホン酸アンモニウム塩と TCNB からなる電荷移動錯体の積層様式の異なる結晶構造に起因した固体発光挙動、光化学討論会、2008/9/13、大阪府立大学

中島裕美・藤内謙光・久木一朗・宮田幹二、アントラセンジスルホン酸アンモニウム塩と TCNB からなる非共有結合性分子集合体の構造制御とそれに起因する光電気物性、高分子討論会、2008/9/24、大阪市立大学

樋上友亮、藤内謙光・久木一朗・宮田幹二、アントラセンジスルホン酸アンモニウム塩を用いた特異的配列に基づく多様な固体発光挙動、光化学討論会、2007/9/28、信州大学

藤内謙光、ピフェニルアントラセン誘導体のゲスト依存的蛍光変調と動的挙動、有機結晶シンポジウム、2007/9/7、千葉大学

Norimitsu Tohnai, Ichiro Hisaki, Mikiuji Miyata, Creation of the Supramolecular Chirality in [4+4] Cubic Ion-Pair Cluster, International Conference Chirality at the Nanoscale, 2007/9/18、シツチェス・スペイン

〔図書〕(計1件)

藤内謙光、久木一朗、宮田幹二「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」超分子ポリマーの階層的構築および機能性ナノ空間に基づく革新的機能の創出と応用展開、シーエムシー出版

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤内 謙光 (TOHNAI NORIMITSU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30346184

(2)研究分担者

(3)連携研究者