

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：87402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05283

研究課題名(和文) 分子集積技術を基軸とする高円偏光強発光性有機ナノハイブリッドの創製と応用性探索

研究課題名(英文) Development of organic nanohybrids with strong circularly polarized luminescence property based on molecular assembling technique and evaluation of their applicability

研究代表者

龍 直哉 (Ryu, Naoya)

熊本県産業技術センター(ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室)・その他部局等・研究主任

研究者番号：90743641

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)：リシン誘導体の形成したキラル集積体を用いることにより、非キラルシアニン色素に強い蛍光性と円偏光発光特性を同時に誘起できることを見いだした。これらの特性が最も増幅された系において、発光量子収率、モル吸光係数および発光非対称性因子は、それぞれ0.70、390,000 /M cmおよび0.14と見積もられた。この系においては、色素分子は集積体分子間に単量体として埋め込まれたことにより色素の分子運動が抑制されたために量子収率と吸光係数が増大し、さらに、集積分子のキラル配向に誘起されて色素分子もキラルな配向状態を形成したため円偏光発光特性が誘起されたと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに報告されている円偏光発光材料では、大きな発光非対称性因子と強い発光を同時に得ることは困難であった。本研究により、色素の分子運動を抑制し、かつ色素分子が会合しない距離をもってキラルに配向させることにより、大きな発光非対称性因子と強い発光を両立できることが明らかとなった。この成果は、今後、実用レベルの円偏光発光材料を設計・開発するうえでの戦略のひとつになると期待される。また、本研究において、初めてリシンやオルニチンから二鎖型両親媒性化合物を開発し、その分子構造とキラリティの強さについて検討した。この成果は、分子集合体およびキラリティにかかわる分野において重要な知見となる。

研究成果の概要(英文)：We found that chiral assemblies of enantiomeric lysine-derived amphiphiles induced intense circularly polarized luminescence (CPL) in a non-chiral cyanine dye in combination with strong emission. In the co-assembling system which shows strongest CPL and emission, the emission quantum yield, molar absorption coefficient and emission dissymmetry factor were estimated to be 0.7, 390,000 /M cm and 0.14, respectively. The enhancements of the quantum yield and absorption coefficient are probably because of restriction of the internal rotations of the dye molecules by embedded in the tightly packed hydrophobic cavities of the amphiphile assemblies as monomeric species. We concluded that the CPL property was due to induced chiral arrangement of the dye molecules without direct stacking in the chirally arranged amphiphile assemblies.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：円偏光ルミネッセンス 蛍光 キラリティ 分子集合体 色素

### 1. 研究開始当初の背景

円偏光とは、電(磁)場成分の振動が光の進行方向を軸に真円状かつ一方向に回転している光のことである。このような光を蛍光または燐光として発する材料は、ディスプレイ、セキュリティインク、植物成長促進フィルム、光学メモリ、光通信システムなど、高度な光情報技術への応用が期待されており、とくに近年、活発に研究されている。

実用化に向け、有機化合物系円偏光発光(CPL)材料が現在直面している課題は、高い発光強度と高い円偏光純度を両立させることにある。すなわち、高いモル吸光係数( $\epsilon$ )と発光量子収率( $\phi$ )および円偏光非対称因子( $g_{lum}$ )を併せもつ材料の開発が求められている。ここで、 $g_{lum}$ は左右円偏光発光成分の強度差と全体の発光強度との比率であり、また磁気双極子モーメント( $m$ )と電気双極子モーメント( $\mu$ )の関係から、以下の式によっても表すことができる。

$$g_{lum} = (4|m||\mu| \cos\theta) / \mu^2 \quad \text{式[I]}$$

$\theta$ は各双極子モーメント間の角度である。この式[I]より、電気双極子遷移が抑制され、磁気双極子遷移が許容であるとき、 $g_{lum}$ はより大きな値となることがわかる。この場合、逆に $\phi$ と吸光係数は小さくなる。これまでに開発されている円偏光発光材料は、大きく「キラル有機配位子をもつ希土類錯体」と「メタルフリーキラル有機色素」に分けられる。前者のキラル希土類錯体系については、複数の発光ピークのうちの1つが大きな円偏光度( $g_{lum}=1.45$ )を示すものの、それは磁気双極子遷移許容帯であるため、 $\phi$ は極めて小さく( $\phi < 0.01$ )<sup>①</sup>、また原理的にこの発光帯の $\phi$ の増大は困難であろう。一方、後者のキラル有機色素系については、多くの場合、発光帯は1つであり、大きな $\phi$ は得られやすいが、 $g_{lum}$ は0.035以下にとどまっていた<sup>②</sup>。

### 2. 研究の目的

本研究は、高い発光強度( $\epsilon \times \phi$ )と高い円偏光純度( $|g_{lum}|$ )を併せもつ材料の開発を目的とする。キラル希土類錯体とキラル有機色素を比べた場合、我々は、キラル有機色素系には円偏光度増大の可能性がまだ多く残されていると考えた。また、多くのケースで発光ピークが1本であることは、応用を考えたうえでキラル希土類錯体にはない長所と言える。この目的を達成するため、本研究では、キラル分子集積体を用いて有機色素をキラルに配向させることにより円偏光発光特性を誘起させる戦略を提案する。とくに、集積体の形成するキラルナノキャビティに有機色素を導入できれば、自己集積分子のパッキングにより色素分子の回転運動が抑制されてかつ平面性が向上するため、 $\phi$ の減少が避けられ、むしろ発光強度を増大させることができると期待される。

### 3. 研究の方法

本研究は、以下の流れで進めた。

#### ① 集積分子の設計・合成

アミノ酸をキラル源分子とし、二鎖型両親媒性化合物を合成した。これを水に分散し、得られた集積体の構造やパッキング状態を走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察および示差走査熱量分析(DSC)により評価し、集積分子のキラル配向状態を円二色性(CD)分光法により評価した。

#### ② 色素の導入と光学特性評価

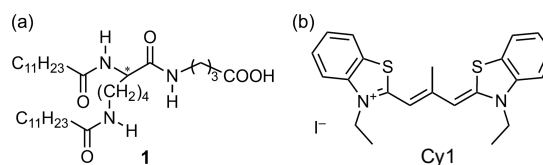
上で得られたキラル集積体分散液に色素を加え複合させた。この複合体の光学特性を、紫外-可視分光法、蛍光分光法、CD分光法、CPL測定により評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) キラル集積体に埋め込まれた色素単量体からの円偏光発光

D-および L-リシンから誘導した両親媒性化合物 D-/L-**1** (Fig. 1) は、pH 10 の水中において、ロールドリボン状の集積体を形成することを STEM 観察により確認した (Fig. 2b, inset)。この集積体は、水中において 64°C にゲル-液晶相転移に帰属できる吸熱を示したことから (Fig. 2a)、この集積体は二分子膜を基本骨格としていると考えられる。L-**1** 集積体水分散液の CD スペクトルを測定した結果、アミド結合およびカルボキシレートに帰属できる吸収帯域に大きな CD シグナルが見られた。この結果は、集積体中の **1** 分子がキラルに配向していることを示している。この L-**1** 集積体水分散液に NaCl を加えたところ ([L-**1**]:[NaCl] = 1:50 mol/mol)、集積体の形態には大きな変化は見られなかったものの (Fig. 2b, inset)、相転移温度 ( $T_c$ ) は 72°C に上昇した (Fig. 2a)。また CD シグナルの増大も観測された (Fig. 2b)。この  $T_c$  上昇および CD シグナルの増大は、Na<sup>+</sup>により L-**1** 頭部基カルボキシレート間の静電的反発が抑制され、より安定でよりキラルに配向した集積体となったことを示している。

エタノール中において、Cy1 (Fig. 1, 0.01 mM) は 545 nm に吸収ピークを示し (Fig. 3a)、蛍光は



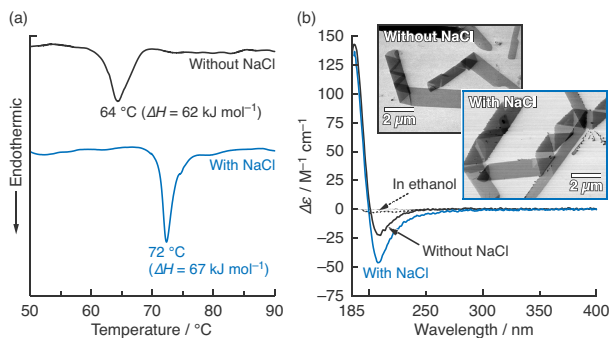
**Fig. 1** Chemical structures of (a) lysine-derived amphiphile and (b) cyanine dye used in this study.

ほとんど発しない (Fig. 3b)。一方、水中 (pH 10) の **1** 集積体 (0.2 mM) および NaCl (10 mM) 存在下において、Cy1 (0.01 mM) の吸収ピークは少し長波長側の 574 nm に現れ (Fig. 3a)、強い蛍光を 587 nm に示した (Fig. 3b)。この **1** および NaCl 存在化における Cy1 の  $\epsilon$  と  $\phi$  は、それぞれ  $3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  および 0.7 と見積もられた。このとき、Cy1 はイオン結合により **1** 集積体表面に結合し、疎水効果により **1** 分子間にトランス型モノマーとして取り込まれていると考えられる (Fig. 4)。この **1** 分子の密なパッキングにより光異性化を含む分子回転運動が抑制されたため、吸収ピークが増大・長波長シフトし、強い蛍光性を示したと考えられる。

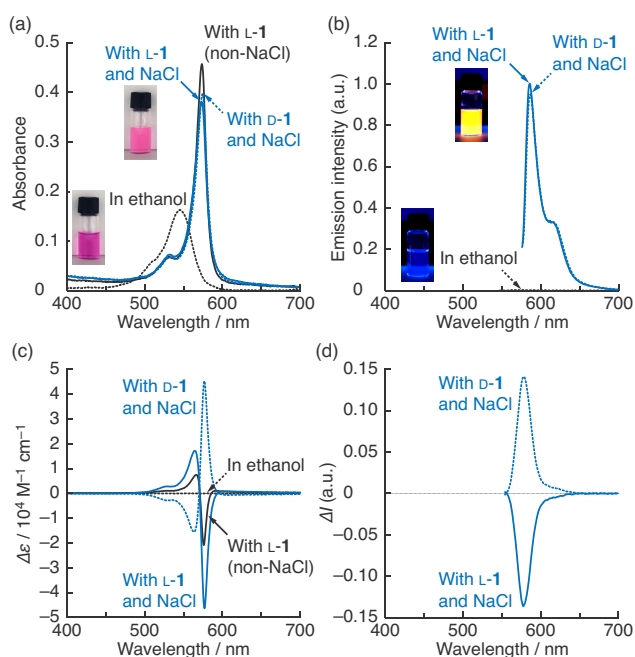
CD および CPL スペクトル測定の結果、Cy1 は、**1** 集合体および NaCl の存在下において、L-**1** および D-**1** 間で鏡像関係にある CD、CPL シグナルを示した (Fig. 3c, d)。Cy1 は分子不斉がないことから、これらのシグナルは Cy1 分子が **1** と共集積構造を形成することにより誘起されたものであり、CD シグナルの形状から、Cy1 分子同士は励起子相互作用可能な距離をもって存在し、キラルに配向していると考えられる。一方、NaCl が存在しない場合、若干の吸光度の増大が見られたにもかかわらず、CD シグナルは大きく減少した (Fig. 3c)。この結果は、**1** 集積体単独の CD スペクトル結果 (Fig. 2b) と一致しており、Na<sup>+</sup> による **1** 頭部基間の静電的反発の緩和が、**1** 集積体の安定性およびキラル配向の向上だけでなく、共集積した Cy1 のキラル配向にも寄与していることを示している。NaCl 存在下における **1**-Cy1 共集積体の CD および CPL 非対称因子 ( $g_{\text{abs}}$  および  $g_{\text{lum}}$ ) は、それぞれ 0.16、0.14 と見積もられ、メタルフリー系の色素としてはトップクラスの大きな値であることが明らかとなった。

**1** 集積体および NaCl 存在下における Cy1 の各種スペクトルは、70 °C まで安定であり、それ以上の温度になると各強度は激減した。この温度は  $T_c$  に一致している。また、得られた各種スペクトルから、20 °C におけるメイン (0-0) バンドの円偏光発光高度 (circular polarization luminosity,  $A_{\text{CPL}} = \text{振動子強度} \times \phi \times (|g_{\text{lum}}|/2)$ )<sup>③</sup> は  $4.9 \times 10^{-2}$  と算出された。

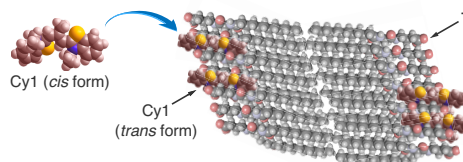
上記の結果をもとに、リシン誘導体および色素の分子構造の影響について検討した。自己集積性リシン誘導体の 2 本のアルキル鎖長の影響について検討した結果、**1** のように炭素数が 11 のとき、もっとも効率的に Cy1 に蛍光および CPL 特性を誘起できることが見いだされた。炭素数 11 よりも長い場合、おそらく強い疎水効果およびファンデルワールス力による集合のために、分子間水素結合に由来する集積分子のキラル配向が乱されたことにより  $|g_{\text{lum}}|$  が減少し、またアルキル鎖が短い場合は、集積分子間の相互作用が弱く、キラル配向もパッキングも弱いため、 $|g_{\text{lum}}|$  だけでなく蛍光強度も減少したと考えられる。次いで、不斉炭素からカルボン酸頭部基をつなぐメチレン鎖長の影響について検討したところ、これにも最適な長さがあり、**1** のようにメチレン数が 3 つのとき Cy1 はもっとも大きな  $|g_{\text{lum}}|$  を示した。短い場合はリシン側鎖が障害となるために色素分子の複合化 (埋まり込み)



**Fig. 2** (a) DSC thermogram of heating process for L-**1** (5 mM) in basic water without and with NaCl (250 mM); heating rate: 2 °C min<sup>-1</sup>. (b) CD spectra of L-**1** (0.2 mM) in water at pH 10 without and with NaCl (10 mM) and in ethanol at 20 °C. Insets in (b) show STEM images of L-**1** assemblies in cast films prepared from 0.2 mM aqueous dispersions without and with NaCl (10 mM) at pH 10 when post-stained with OsO<sub>4</sub>.



**Fig. 3** (a) Visible absorption, (b) emission, (c) CD and (d) CPL spectra of Cy1 (0.01 mM) in the presence of L- and D-**1** (0.2 mM) in water at pH 10 without and with NaCl (10 mM) and in ethanol alone at 20 °C; path length: 0.1 cm (for (a) and (c)); excitation wavelength: 574 nm (with **1** in water (b)), 545 nm (in ethanol (b)) and 500 nm (for (d)). Insets show photo images of the L-**1**-Cy1 aqueous mixture with NaCl and Cy1 ethanol solution in daylight (a) and under 365 nm UV light in the dark (b).



**Fig. 4** Schematic illustration of simulated model of NK-77 dispersed in polar solvent (*cis* form) and embedded in **1** assembly (*trans* form).

分子間水素結合に由来する集積分子のキラル配向が乱されたことにより  $|g_{\text{lum}}|$  が減少し、またアルキル鎖が短い場合は、集積分子間の相互作用が弱く、キラル配向もパッキングも弱いため、 $|g_{\text{lum}}|$  だけでなく蛍光強度も減少したと考えられる。次いで、不斉炭素からカルボン酸頭部基をつなぐメチレン鎖長の影響について検討したところ、これにも最適な長さがあり、**1** のようにメチレン数が 3 つのとき Cy1 はもっとも大きな  $|g_{\text{lum}}|$  を示した。短い場合はリシン側鎖が障害となるために色素分子の複合化 (埋まり込み)

が不十分となり、逆に長い場合は不斉炭素から離れるために頭部基のキラル配向が弱くなったものと推測している。色素の分子構造の影響について検討するため、**1** を種々の色素(モノメチンシアニン、ジカルボシアニン、ヘミシアニン、メチレンブルー、ローダミン等)と複合させたところ、いずれもカルボシアニン(Cy1)の場合よりも小さい $|g_{lum}|$ となり、蛍光強度も非常に弱い結果となった。ジカルボシアニン色素にいたっては、**1** 集積体間に取り込まれることなく、集積体表面上にてJ-会合体を形成していると思われた。以上の結果より、本手法においては、水中における会合能力が高く、コンパクトな色素がこのシステムに適していると推測された。

### (2) キラル集積体により誘起された色素キラルJ-会合体からの円偏光発光

上記の研究を進めるなかで、ピリジニウム基を頭部基とするリシン誘導体を用いてシアニン色素にキラルJ-会合体を形成させることによっても強い円偏光発光特性を誘起できることを見いだした。

リシンから誘導した両親媒性化合物 **12-Ly** (Fig. 5) は、水中において、テープ状の集積体を形成することをSTEM観察により確認した。この集積体は、65°Cにゲル-液晶相転移に帰属できる吸熱ピークを示し、またその分散液は、アミド結合およびカルボニル基に帰属できる吸収帯域に大きなCDシグナルを示した。これらの結果は、この集積体が二分子膜を基本骨格としており、**12-Ly** 分子はキラルに配向していることを示している。

シアニン色素 **Cy2** (Fig. 5, 0.03 mM) は、20°Cの水中において、H会合種およびモノマー種に帰属できる吸収ピークをそれぞれ510 nmおよび548 nmに示し、非常に弱い発光を発した(Fig. 6a)。これに対して、**12-Ly** 集積体(0.6 mM)の存在下においては、**Cy2** (0.03 mM)は649 nmにシャープな吸収ピークを示すと同時に、651 nmにピークトップをもつ強い発光が観察された。吸収スペクトルの大きな長波長シフト(100 nm以上)と狭い半値幅(18 nm、 $420\text{ cm}^{-1}$ )、小さなストークスシフト(2 nm、 $47\text{ cm}^{-1}$ )は、**Cy2** がJ会合体を形成していることを示している。モノマー種や他の会合種がほとんど見られず、ほぼすべての色素分子がJ会合種を形成しており、メタノール中のモノマー種と比較して吸光度が3.5倍と非常に大きい点が本システムの特徴である。Fig. 6bに示すように、このJ会合種は、その吸収帯および発光帯において、それぞれCDおよびCPLシグナルを示した。これら結果は、**12-Ly** 集積体上にてJ-会合体を形成している**Cy2** 分子は、キラルに配向していることを示している(Fig. 6c)。 $|g_{lum}|$ は最大で0.027であり、これまでに見いだされているキラルJ-会合システムの $|g_{lum}|$ のほとんどよりも大きな値であることが確認された。

### (3) まとめ

以上、リシン誘導両親媒性化合物を用いることにより、色素に強い発光と高い $|g_{lum}|$ を示す円偏光発光システムを構築できた。とくに、シアニン色素分子をリシン誘導体の集積体に埋め込む方法においては、非常に高い $\epsilon$ 、 $\phi$ および $|g_{lum}|$ を得ることができ、 $A_{CPL}$ は $4.9 \times 10^{-2}$ と算出された。これまでに報告されている円偏光発光システムのほとんどで $A_{CPL}$ の算出はなされていないが、本研究により達成された値は、これまでのシステムよりも極めて大きいと思われる。キラル集積体中にて、その強いパッキングにより色素分子の運動を抑制し、かつ色素分子が直接的に会合することなくキラルに配向させたことが、高い $|g_{lum}|$ と強い発光を両立できた本系の特徴であると考える。

一方、リシン誘導両親媒性化合物を用いて色素にキラルJ-会合体を形成させることによって

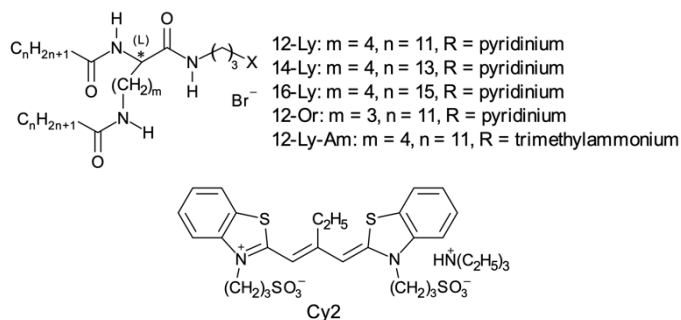


Fig. 5 Chemical structures of (a) lysine-derived amphiphiles and (b) cyanine dye used in this study.

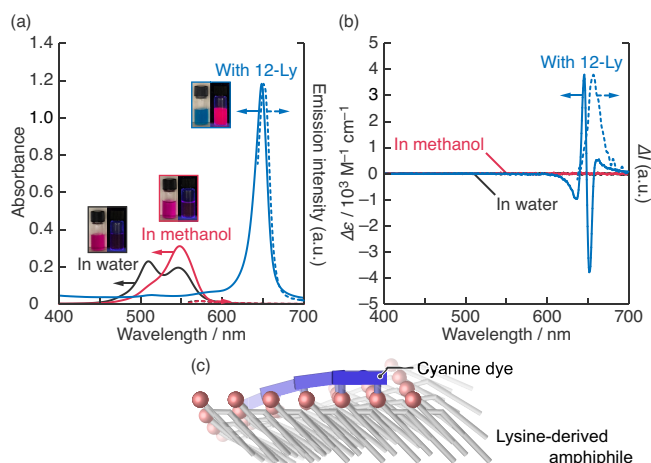


Fig. 6 (a) Visible absorption, emission, (b) CD and CPL spectra of **Cy2** (0.03 mM) in the presence and absence of **12-Ly** (0.6 mM) in water and alone in methanol at 20°C; path length: 0.1 cm, excitation wavelength: 636 nm for the presence of **12-Ly** in (a), 548 nm for the absence of **12-Ly** in (a) and 560 nm for (b). Insets in (a) show images of the **Cy2**-**12-Ly** aqueous mixture and **Cy2** aqueous and methanol alone solutions at 20°C in daylight (left) and under 365 nm UV light in the dark (right). (c) Schematic illustration of possible chiral J-aggregate formation of cyanine dye on lysine-derived amphiphile assembly. Double bilayer structure is omitted for clarity.

も、高い $|g_{lum}|$ を有する円偏光発光特性を誘起することができた。このキラルJ-会合体の最大 $|g_{lum}|$ は0.027であり、これまでに報告されているキラルJ-会合体のほとんどよりも大きな値であると思われる。また、このキラルJ-会合システムの特徴は、モノマー種やほかの会合種がほとんど存在しない点の特徴である。シアニン色素のJ会合体は非局在化された励起子状態、効率的な励起子移動といった光学的特性を有しており、人工光合成、光学ストレージ、狭帯域光検出器、非線形光学デバイスなどへの応用が期待されている。このJ-会合体にキラル配向を組み合わせることにより、これらの応用性に光学的・電気的分極特性を組み合わせることができ、これはJ-会合体の応用性を広げることにつながるだろう。

これまで、アミノ酸から誘導した二鎖型両親媒性化合物としては、グルタミン酸誘導体が主に研究されてきた。本研究は、リシンやオルニチンから誘導した二鎖型両親媒性化合物をキラル源として用いた初めての例であり、加えてその分子構造がキラリティにどのような影響を及ぼすかについても検討した。これらの成果は、分子集積体に関わる分野にとって重要な知見となるだろう。さらに、本研究により得られた成果が、キラル分子集積体と色素分子の相互作用と光学特性に関する新たな知識をもたらすとともに、光学活性材料を設計するための新たな戦略となることを期待する。

#### <引用文献>

- ① J. Kumar, B. Marydasan, T. Nakashima, T. Kawaia, J. Yuasa, "Chiral supramolecular polymerization leading to eye differentiable circular polarization in luminescence" *Chem. Commun.*, Vol. 52, 2016, 9885–9888.
- ② J. Kumar, T. Nakashima, H. Tsumatori, M. Mori, M. Naito, T. Kawai, "Circularly Polarized Luminescence in Supramolecular Assemblies of Chiral Bichromophoric Perylene Bisimides" *Chem. Eur. J.*, Vol. 19, 2013, 14090–14097.
- ③ T. Mori, "Chiroptical Properties of Symmetric Double, Triple, and Multiple Helicenes" *Chem. Rev.*, Vol. 121, 2021, 2373–2412.



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryu Naoya, Harada Tomoyuki, Okazaki Yutaka, Yoshida Kyohei, Shirosaki Tomohiro, Oda Reiko, Kuwahara Yutaka, Takafuji Makoto, Ihara Hirotaka, Nagaoka Shoji	4. 巻 3
2. 論文標題 Co-assembling system that exhibits bright circularly polarized luminescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 3123 ~ 3127
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2ma00002d	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 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 龍 直哉、永岡 昭二、高藤 誠、伊原 博隆
2. 発表標題 強発光特性と高円偏光ルミネッセンス特性を併せもつキラル共集積システム
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoya RYU, Shoji NAGAOKA, Makoto TAKAFUJI, Hirotaka IHARA
2. 発表標題 Metal-Free Lysine-Based Chiral Co-Assembling System That Shows Large Circularly Polarized Luminescence with Strong Emission
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

MRM Poster Award 2021, Gold Award
-----------------------------------

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
研究分担者	高藤 誠  (Takafuji Makoto)  (50332086)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授    (17401)	

	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
研究協力者	原田 朋幸  (Harada Tomoyuki)		
研究協力者	山本 雄世  (Yamamoto Yusei)		

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		
フランス	CBMN	CNRS	University of Bordeaux