

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21245035

研究課題名（和文）

自己組織化制御に基づいたユビキタス元素による超分子発光素子の創製

研究課題名（英文）

Developments of Luminescent Supramolecular Systems Composed of Ubiquitous Elements Through Controlled Self-Organization Processes

研究代表者

宮田 幹二 (MIYATA MIKIJI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90029322

研究成果の概要（和文）：

多環式芳香族（機能団）と種々のアミン化合物（構造制御部位）からなる超分子複合体を基盤とし、ユビキタス元素だけを用いた高効率、高輝度で安定な超分子発光素子を創出することを目的として研究を行った。その結果、分子間相互作用による分子振動抑制、機能団の水平および垂直方向への配列制御、および第三成分の結晶への包接などによって、青から赤橙色までの非常に幅広い発光変調と 200 倍以上の発光増強を達成した。

研究成果の概要（英文）：

In order to develop highly efficient, bright, and stable fluorescent organic materials composed of ubiquitous elements, we constructed supramolecular assemblies of polycyclic aromatic hydrocarbons with acidic moieties (functional groups) and various amines (structural modulation groups), and investigated their emission properties. As a result, we achieved wide range of emission intensity and color from blue to nearly red by controlling weak interactions which inhibits molecular vibration, varying arrangements of pi-molecules in horizontal direction as well as in vertical one, and adding the third components.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	17,200,000	5,160,000	22,360,000
2010 年度	15,600,000	4,680,000	20,280,000
2011 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	36,400,000	10,920,000	47,320,000

研究分野：超分子化学、結晶工学、光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子化学、結晶工学、発光材料、固体蛍光、有機結晶、超分子クラスター、スルホン酸アミン塩、アントラセン

1. 研究開始当初の背景

有機固体の物性は、固体を構成する分子の構造だけでなく分子の集合様式にも大きく依存する。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。実際、1960年代より電荷移動錯体を用いた有機固体の

電気伝導性や、反応性分子の配列に依存した熱・光反応性について盛んに研究されてきた。一方、有機固体発光材料では、一般に希薄溶液中では強い蛍光を示す蛍光分子も、固相状態では消光することがよくあり、静的または動的に分子凝集を体系的に変換し、発光挙動を変化させる例はほとんどなかった。静的には、多様な分子配列をもつ結晶の作成を、多形結晶という偶発的な現象に依存していたため、蛍光性分子を用いた体系的な研究が行えなかったからと推測できる。また動的には、固相状態が不均一であるため定量的な測定が難しく研究対象とするのは非常に困難であったためであろう。これに対し我々は、「溶液中における化学物質の紫外可視吸収・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、発光プロセス等の光物性との相関を理解し、自由に扱うことはできないだろうか」と考えた。さらに、折しも世界中で希少元素の獲得競争が激化し始めた。潜在資源の乏しい日本の状態を考慮すると、そのような希少元素を用いず、汎用元素のみを利用することによって多様な発光挙動（色彩や強度）を示す素子を開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、大きく分けて以下の2つである。第一には、炭素、窒素、酸素、およびケイ素などのユビキタス元素だけを用い、固相中で分子の自己組織化、凝集様式を変化させることにより、レアメタルフリーの超分子発光素子を創成することである。液相と違って、固相では物質の安定性、システムの安定性、取り扱いの容易さなど、実用化に近いという観点から非常に有意ではあるが、固相中では期待したほどの機能・性質が発揮されないことが多く、これまで有機分子が持つ可能性を十分引き出せているとは言い難い。この原因の多くは、分子が機能を発現するための理想的な分子配列を思い通りに構築できないためである。本研究では、分子の自己組織化を利用することによって、分子が本来もつ機能性を引き出し、さらに分子間の共同効果によって新たな性質を導くことに挑戦した。また、産地が偏在し、将来枯渇の恐れがあるイリジウム、ユーロピウムなどのレアメタルは用いず、ユビキタス元素のみで構成される、高効率、高輝度で安定な発光素子の開発を目指した。

第二の目的は、固体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である。有機固体での光化学・結晶工学は、G. M. Schmidt以来、光反応が中心であったため、発光の原理については十分に理解されていない。そこで本研究では、分子の配

列を体系的に変化させることができる系を構築し、その原理を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、ホストゲスト化学を取り入れた超分子複合体を利用することによって先述の目的の達成を目指した。具体的には、第一成分（機能性部位）と第二成分（構造制御部位）により超分子複合体を構築し、その組み合わせにより静的な分子凝集変換を達成した。さらには、第三成分（機能モジュレーター）としてさまざまな化学種を、気体あるいは溶液として超分子複合体結晶に暴露させることにより複合体の構造あるいはその配列の可逆的・動的な変換を試みた。さらに、熱による分子配列の転移も行った。

(1) 有機塩の作成

機能性部位には、スルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸などの酸性置換基を導入した多環式芳香族（アントラセン）などのパイ共役分子を用いた。構造制御部位には、アルキル基や芳香族環をもつ一級、二級、および三級のアミン誘導体を用いた。機能モジュレーターには、機能性部位と相互作用するような電子アクセプター性の芳香族や、結晶格子の深くまで浸透できる揮発性の高い有機小分子を用いた。本方法は、2つの酸・塩基成分を混ぜ合わせるだけで、煩雑な有機合成を伴わずに無数の超分子複合体を有機塩として構築できるため、高速かつ大量に有用な発光物質の探索が可能であった。

(2) 結晶の作成と構造同定

作成した有機塩をさまざまな有機溶媒から結晶化させ、得られた単結晶のX線構造解析によってその構造を明らかにした。さらに、構造データを詳細に検討することによって、発光機能団の集合様式、発光機能団に作用する種々の分子間相互作用（水素結合、 π/π 相互作用、 CH/π 相互作用など）について考察した。

(3) 動的構造変化の追跡

第三成分の有機塩結晶への吸着・脱離、有機塩結晶の相転移は、単結晶X線解析あるいは粉末X線回折測定によって追跡した。また、DSC、TG-DTAを用いた熱分析によって、包接現象のダイナミクスに関する知見を得た。

(4) 発光特性の評価

単結晶あるいは結晶性の粉末固体を用いて、固体蛍光スペクトル測定、蛍光量子効率測定、および蛍光寿命測定をおこない、発光特性を明らかにした。

4. 研究成果

以下に代表的な研究成果について示す。

(1) 弱い水素結合（ CH/O 相互作用）が固体

発光効率に及ぼす影響。

アントラセン-2,6-ジスルホン酸 (2,6-ADS) と脂肪族二級アミンからなる有機塩を用いて結晶を作成し、その蛍光挙動を調べた。第二級アミンは一級アミンと比べ、電荷補助型水素結合におけるプロトンドナー数が減少する。そのため、スルホン酸のプロトンアクセプターが余剰となり、その余剰分が酸性度が比較的高いアントラセン骨格の水素と CH/O 相互作用を形成することがわかった。そこで、異なる大きさ・形状を有するアミンを用いることで、CH/O 相互作用の強さや構造の剛直性を変化させ、固体発光効率との相関について検討した。

2,6-ADS とアミン **1**、**2**、および **3** からなる単結晶はアミンに応じた蛍光強度を示した (図 2)。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、各アミン塩は非常に類似した分子配列を与えることがわかった。すなわち、構造は固く、CH/O 相互作用が比較的弱いアミン **2** の塩が最も優れた効率を示し、一方で、構造自由度が高く比較的強く CH/O 相互作用する **3** は、ほぼ消光している。この結果は高効率発光材料の設計指針を与え、また、この弱い水素結合に基づく発光の On-Off スwitching の可能性も示唆している。

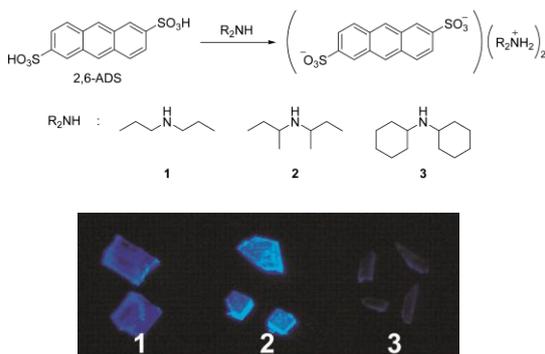


図2. 2,6-ADSと二級アミンからなる結晶の発行挙動

(2) アントラセンのピスタック配列の構築による発光色色調制御。

1,5-ADS と種々の 1 級アミンを組み合わせることによって得た結晶のうち、10 個の結晶構造を明らかにした。それらはアントラセンのピスタック配列の違いに基づき 6 つの категорияに分類できた。すなわち、face-to-face 型で一方向にずれながらスタックした *slipped column*、交互にスタックした *zigzag column*、長軸方向に 1/2 分子長だけずれながらスタックした *bricks* と、end-to-face 型および edge-to-face 型でスタックした 2 種類の *herringbone*、そしてアミンによってアントラセン部位が孤立した *monomer*

である。発光機能団は同一であるにもかかわらず、その配列の違いにより、最大 160 nm の極大発光波長の変化が観測された (図 3)。本研究では、特に固体発光挙動における励起ダイマーおよび励起オリゴマーの重要性が明らかとなった。

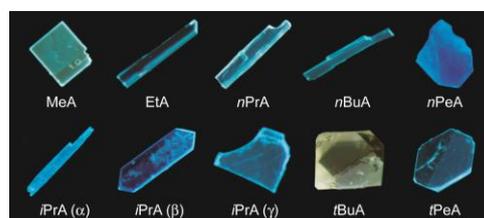
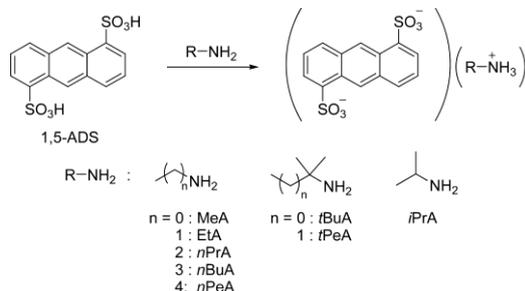


図3. 1,5-ADSと1級アミンからなる結晶の発行挙動

(3) アントラセンの並進方向の集合制御による劇的な発光変調。

1,8-ADS と種々の 1 級アミンを組み合わせることによって得た結晶のうち、22 個の結晶構造を明らかにした。それらはアントラセンのピスタック配列の違いに基づき 8 つの categoriaに分類できた。アントラセン部位がアミンに取り囲まれて孤立した *monomer* や edge-to-face 型で集合した *T-shape* および *zigzag*、face-to-face 型でのスタックに基づく *dimer*、*column*、*sandwich* に加え、アントラセン部位がその長軸方向へ並進配列した *tandem monomer* および *tandem dimer* といった新奇なアントラセン配列も構築されていた。このように、1,8-ADS を用いることで、アントラセンの π スタック方向と並進方向の両方向の集合を制御することができた。これらの結晶の発光特性は配列に依存して大きく変化している (図 4)。特に、アントラセンがほぼ平行に end-to-end の配列で並んだ時、特異的な光電子物性を示すことを発見した。これにより、青から赤橙色までのほぼフルカラーな発光変調と 200 倍以上の発光増強、そして異方的かつ大きな電荷移動特性が発現した。これより、有機光電子材料の設計・開発における重要な指針が得られた。

(4) 高包接性 π スタック型ビーズ状超分子

の包接結晶の発光スイッチング。

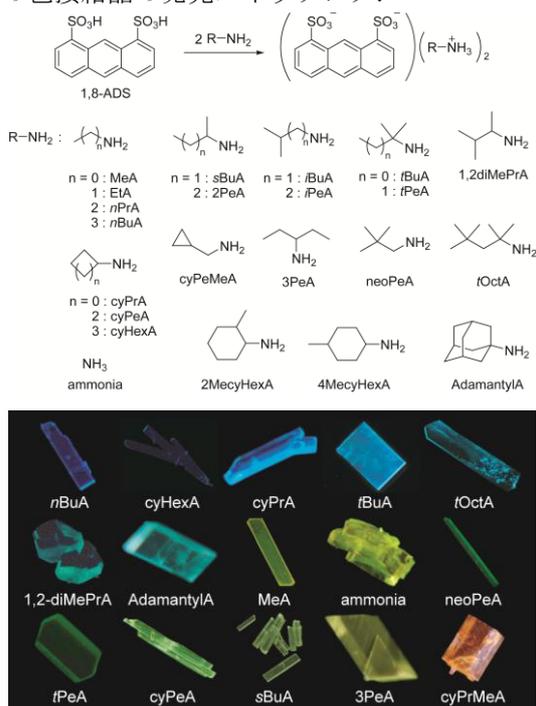


図4. 1,8-ADSと1級アミンからなる結晶の発光挙動

かさ高いトリフェニルメチルアミンを用いた1,8-ADSの有機塩は電荷補助型の水素結合によりナノクラスターを形成し、クラスター同士がアントラセン間の π/π 相互作用により連結されたビーズ状集合体を強固に構築した。この π スタック型ビーズ状集合体は結晶中で極性分子から非極性分子まで多種多様な有機分子を包接し、包接分子に応じて青色から橙黄色まで幅広く発光色調を変化させた。これらの結果は包接超分子あるいはセンシング材料の創出の新しいアプローチを示唆している。

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 12 件)

1. Ichiro Hisaki, Toshiyuki Sasaki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Supramolecular-Tilt-Chirality on Two-Fold Helical Assemblies" *Chem. Eur. J.* **2012**, in press.(査読有)
2. Toshiyuki Sasaki, Norie Shizuki, Eri Hiraishi, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Construction of Multi-Component Supramolecular Architectures of Bile Acids and Cinchona Alkaloids Through Helical-Pitch-Synchronized Crystallization" *Org. Biomol. Chem.* **2012**, in press.(査読有)

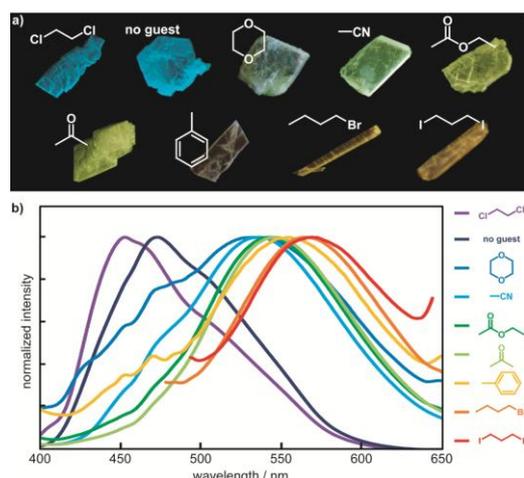
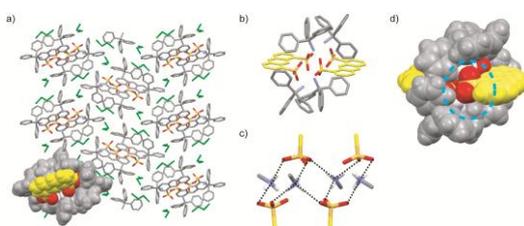


図5. 1,8-ADSとトリチルアミンからなるビーズ状超分子結晶の形成とその発光挙動

3. Ichiro Hisaki, Toshiyuki Sasaki, Kazuaki Sakaguchi, Wen-Tzu Liu, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Right- and Left-Handedness of 2_1 Symmetrical Herringbone Assemblies of Benzene" *ChemComm*, **2012**, 48, 2219-2221. (査読有)
4. Tomoaki Hinoue, Mikiji Miyata, Ichiro Hisaki, and Norimitsu Tohnai, "Guest-responsive Fluorescence of Inclusion Crystals with pi-stacked Supramolecular Beads" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 155-158. (査読有)
5. Tomoaki Hinoue, Shigenoi Doi, Misa Sugino, Yuji Mizobe, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, and Norimitsu Tohnai, "Regulation of pi-Stacked Anthracene Arrangement for Fluorescence Modulation of Organic Solid from Monomer to Excited Oligomer Emission" *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4634-4643. (査読有)
6. Ichiro Hisaki, Hirofumi Senga, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Construction of 1D pi-Stacked Superstructures with Inclusion Channels through Symmetry-Decreasing Crystallization of Discotic Molecules of C_3 Symmetry" *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14348-14353. (査読有)
7. Ichiro Hisaki, Eriko Kometani, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Polymorphism of Dehydrobenzo [14]annulene Possessing Two Methyl Ester Groups in Noncentrosymmetric Positions" *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 5488-5497. (査読有)
8. Ichiro Hisaki, Taketoshi Murai, Hirohide Yabuguchi, Hajime Shigemitsu, Norimitsu

- Tohnai, and Mikiji Miyata, "Deoxycholamide Crystalline Frameworks as a Platform of High-Efficient Fluorescence Materials" *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4652-4659. (査読有)
- Ichiro Hisaki, Norie Shizuki, Toshiyuki Sasaki, Yuka Ito, Norimitsu Tohani, and Mikiji Miyata, "Handedness Determination of 2_1 Helical Motifs and Hierarchical Analysis of Crystal Structures Based on the Motifs: The Case of Cinchona Alkaloid Derivatives" *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 5262-5269. (査読有)
 - Kazunori Nakano, Shigendo Akita, Taketoshi Murai, Wen-Tzu Liu, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Selective Guest Retention in Thermal Guest-release Process in Sandwich-type Inclusion Crystal of Cholic Acid" *ChemEngComm*, **2010**, *12*, 1461-1466. (査読有)
 - Ichiro Hisaki, Hirofumi Senga, Yuu Sakamoto, Seiji Tuzuki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Specific Interaction between Chloroform and the Pockets of Triangular Annulene Derivatives Providing Symmetry Carry-Over Crystallization" *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13336-133340. (査読有)
 - Yuji Mizobe, Tomoaki Hinoue, Atsushi Yamamoto, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Yasuchika Hasegawa, and Norimitsu 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**, *15*, 8175-8184. (査読有)

[学会発表] (計 35 件)

- 樋上友亮, 宮田幹二, 久木一朗, 藤内謙光, "πスタック型ナノクラスターからなるビーズ状超分子の構築とそのゲスト応答的固体発光, 第92春季年会, 2012年3月26日, 東京 慶応大学
- 杉野光彩, 久木一朗, 宮田幹二, 藤内謙光, "アントラセン誘導体鉍酸塩結晶を用いた分子配列変化に伴う発光機序制御", 日本結晶学会平成23年度年会, 2011年11月24日, 北海道
- 山本淳志, 久木一朗, 宮田幹二, 藤内謙光, "スルホン酸アミン塩を用いた超分子集合体の非共有結合による蛍光性多孔質構造の階層的構築", 第60回高分子討論会, 2011年9月28日, 岡山
- 宮田幹二, "Handedness of two-fold helices and chiral space-groups", XXII

Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2011年8月22日, Madrid, Spain.

- 重光孟, 久木一朗, 藤内謙光, 宮田幹二, "Self-Assembling Behavior of Polarized Dehydrobenzoannulenes with Methyl Ester Groups", 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2011年7月26日, Oregon USA.
- 土井悠太, 久木一朗, 宮田幹二, 藤内謙光, "アントラセンジスルホン酸アンモニウム塩とTCNBによる非共有結合性集合体の構造制御と光物性" 第57回高分子研究発表会, 2011年7月15日, 神戸
- 宮田幹二, "Handedness of Two-Fold Rotations and helices in Hierarchical Structures of Organic Crystals" ICCOSS XX, 2011年6月30日, Bangalore, India.
- 藤内謙光, "Hierarchical Construction of Functional Organic Zeolite by Supramolecular Process", 第60回高分子学会年次大会, 2011年5月25日, 大阪
- 樋上友亮, 久木一朗, 宮田幹二, 藤内謙光, "アントラセン有機塩結晶における分子配列の発光機序へ及ぼす影響", 光化学討論会, 2010年9月16日, 千葉県千葉市
- 宮田幹二, "ステロイド包接結晶から学んだ超分子キラリティー"有機結晶シンポジウム" 平成21年11月10日, 東京
- 久木一朗, "Dehydrobenzoannulene-based organogels: Construction of self-assembled one-dimensional nanostructures", 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2009年7月22日, Luxembourg.
- 藤内謙光, "Fluorescence Tuning System in Crystalline State Composed of Organic Salts", 19th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, 平成21年6月16日, Genova, Italy
- 藤内謙光, "超分子有機結晶の階層構造形成と発光特性", 第58回高分子学会年次大会, 2009年5月27日, 神戸

[図書] (計 1 件)

- 藤内謙光, 山本淳志, 久木一朗, 宮田幹二; 有機分子集合体空間 「ナノ空間材料の創製と応用、フロンティア出版刊、2009年、p.11-20.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol_re/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮田 幹二 (MIYATA MIKIJI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90029322

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

藤内 謙光 (TOHNAI NORIMITSU)

大阪大学・大学工学研究科・准教授

研究者番号：30346184

久木 一郎 (HISAKI ICHIRO)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90419466