

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25248019

研究課題名(和文) 超分子集合体を基盤とする増強円偏光蛍光材料の創成

研究課題名(英文) Development of Supramolecular Materials for Enhanced Circularly Polarized Luminescence

研究代表者

河合 壯 (KAWAI, TSUYOSHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：40221197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,400,000円

研究成果の概要(和文)：キラルな分子からの蛍光発光には円偏光成分すなわち円偏光蛍光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)が観測される。CPLはキラルな分子における左右円偏光の放射確率の違いに起因する現象で、吸収における円偏光に対する非対称性を計測する円二色吸収スペクトル(CD)と同様のキラル構造評価法として研究されてきた。

本研究では世界で初めてスマートフォンや目視により識別可能な円偏光発光材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Herein, we adopt for the first time, a kinetic approach to control the length and number of helical twist of aggregates of europium(III) complexes showing high circular polarized luminescence (CPL). The molecular systems used for self-assembly are four pairs of enantiomers of europium complexes bearing heptafluorobutyryl camphorate (hfbc) ligands that forms large helical structures under suitable experimental conditions. The europium(III) complex Cs+[Eu((+)-hfbc)<sub>4</sub>] shows the highest available CP at present, but its intrinsic emission quantum yield has left room for improvement. A comparative study between the aggregates and the monomeric complexes revealed the enhanced luminescence and CPL were displayed in the aggregated state. We also observed enhanced CPL in the aggregated structures of helical PBI dimers, which form molecular wires and nanoparticles depending on aggregation conditions. Finally, we observed CPL activity of chiral Silver nanoclusters for the first time.

研究分野：光化学

キーワード：円偏光発光 超分子 キラル ナノ粒子 ナノワイヤー 希土類錯体

1. 研究開始当初の背景

【研究分野の背景】

キラルな分子からの蛍光発光には円偏光成分すなわち円偏光蛍光 (Circularly Polarized Luminescence, CPL) が観測される。CPL はキラルな分子における左右円偏光の放射確率の違いに起因する現象で、吸収における円偏光に対する非対称性を計測する円二色吸収スペクトル (CD) と同様のキラル構造評価法として研究されてきた。一方で、CPL は将来の 3D ディスプレイ技術や不可視インキへの新たな情報埋込技術としても注目されている。不可視インキへの応用の可能性：紙幣などの偽造防止技術として紫外光下でのみ視認可能な発光性希土類錯体が利用されてきた。しかし、安価な模造技術が出現しており、偽造防止技術には一層の高度化が求められている。希土類錯体のキラル化を利用した CPL 材料が実現すれば左右円偏光という新たな不可視情報の埋植が可能となるため、革新的な偽造防止技術が期待される。

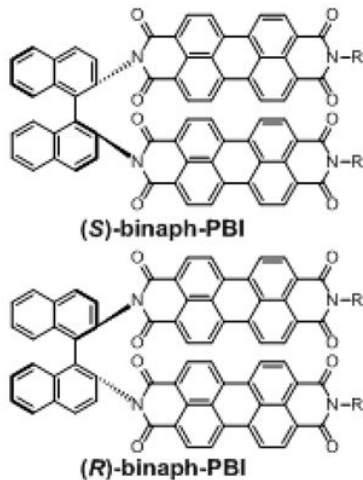


図1 分子1の分子構造

キラルな蛍光発光材料の標準的な材料として、キラルペリレン誘導体1を合成し、その円偏光発光と単一分子蛍光計測を評価した (ChemPhysChem.,2007)。この分子1は渦光励起円二色蛍光を示すなど広く注目されている (E.Cohen, Science, 332,333(2011))。さらに、1のコロイド溶液の CPL について精密な円偏光計測を行い、コロイド粒子の成長に伴う CPL 強度の増強現象を見出した (Org.Lett.,2009)。これはキラル分子のスタック構造において CPL が増強されるとの理論予測 (F.C.Spano,J.Chem. Phys.,120, 10594(2004)) を定量的に示す結果として注目をあつめ、米化学会 NoteWorthChemistryにてハイライトされた。

CPL 材料に向けては発光量子収率 と発光における円偏光成分の比率  $g$  値との積  $\cdot g$  が高い材料が求められる。ここで、CPL の  $g$  値は左右円偏光発光強度の差と発光強度の比率 ( $= 2(I_+ - I_-)/(I_{total})$ ) により定義される。分子系の  $g$  値はおおむね電気遷移双

極子モーメントに対する磁気遷移双極子モーメントの比に比例する ( $g \sim \mu_{md}/\mu_{ed}$ )。上記の本申請者の研究では  $g$  値の増強のため電気双極子遷移 ( $\sim \mu_{ed}$ ) が抑制された系で材料探索を進めてきた。その結果、H 会合型-励起子間相互作用が寄与する スタック型分子会合体、スピン禁制が寄与する希土類錯体の発光などで増強 CPL を見出した。一方で、 $\mu_{ed}$  を抑制すると発光量子収率が低下するため、実用 CPL 材料に向けては、発光量子収率と CPL- $g$  値の両立をはかる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では分子会合構造の精密制御技術を基盤とする超分子組織構造を利用する材料設計により、強い発光性と高い発光円偏光度を同時に満たす円偏光発光材料を開発する。さらにキラルなプラズモン場とカップルしたリン光発光系での増強 CPL 材料の開発とその学理を探求する。

3. 研究の方法

まず研究の前半では分子1にフォーカスして、分子会合による超分子構造形成と円偏光発光の増強現象について解明を試みた。この過程で明らかになった超分子構造における増強円偏光発光性の概念を希土類錯体系に展開することでさらに高い円偏光度と明瞭な発光特性を良質させた増強円偏光発光材料の可能性を提示した。さらにプラズモン系との融合による新たな円偏光発光材料の探索の観点から Ag ナノクラスターの円偏光発光に取り組み、円偏光発光性金属ナノクラスターに成功した。

4. 研究成果

分子1について、従来は高濃度溶液中でコロイド粒子が形成し、円偏光発光性が増強することを見出していた (Org.Lett.,2009)。そこでまずこの分子の自己組織化現象について詳細の検討を試みた。まず良溶媒溶液から貧溶媒に滴下することで自己組織化による超分子構造形成の可能性を検討した。その結果、良溶媒としてクロロホルム、貧溶媒としてMCH(メチルシクロヘキサン)を選択すると、ナノワイヤー構造を形成することを見出した。さらにナノワイヤー構造形成に関して詳細を検討するためにS異性体RM異性体の1:1混合系を貧溶媒 (MCH) の投入したところ球状のナノ粒子が形成することを見出した。さらにR異性体とS異性体の混合比を種々変更して、自己組織構造形成を調べた結果、混合比に応じてワイヤー構造の長さが制御できることを見出された。これは、R異性体もしくはS異性体はそれぞれ自己組織化によりホモキラルなワイヤー構造を形成し、末端部に1:1組成の球状ナノ粒子が形成することに対応している。従来、自己組織化により分子ワイヤー構造が形成される現象は多数知ら

れてきたが、ワイヤー構造の長さを制御する方法は1例しか知られておらず、極めてユニークな現象であるといえる。また、図3に示すように構造の形成に伴う増強円偏光発光を見出した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 5943-5947 (2015))。

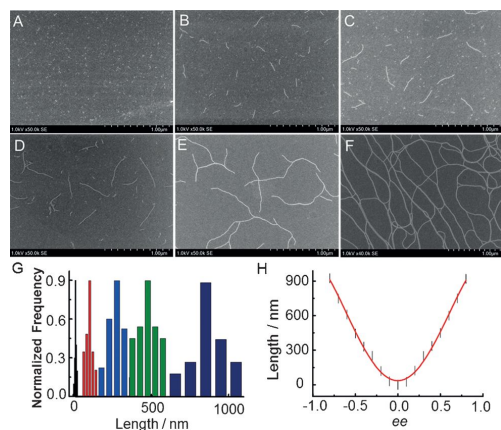


図2 分子1のナノワイヤー制御

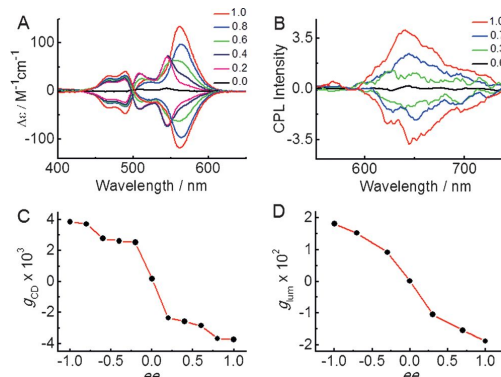


図3 分子1のCDおよびCPLに対する異性体比の効果

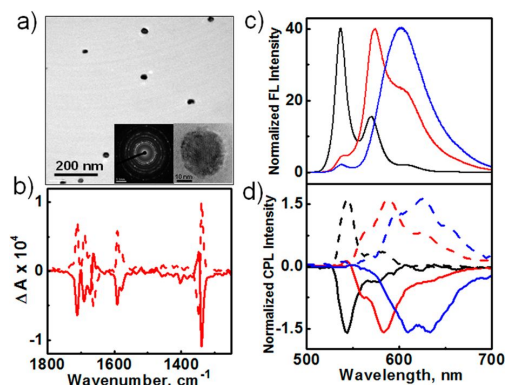


図4 分子1の高濃度クロロホルム溶液中における自己組織化とCD、蛍光および円偏光発光性

分子1の球状組織構造は適切な溶媒の選択によっても実現可能であることが見出された。分子1の高濃度クロロホルム溶液において形成される組織構造を電子顕微鏡で検討したところ図4a)に示すような球状のナノ粒子であることが見出された。クロロホルム

溶液中での光学特性を種々の濃度で検討した結果、特にCPLに関して高濃度領域で大きな増強効果が見出された。特に高濃度域で見られるCPLのg値は分子ワイヤーで観測されるg値に近く、これらにより超分子構造形成に伴う増強円偏光を明確にすることができた (*J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 316-321 (2014))。

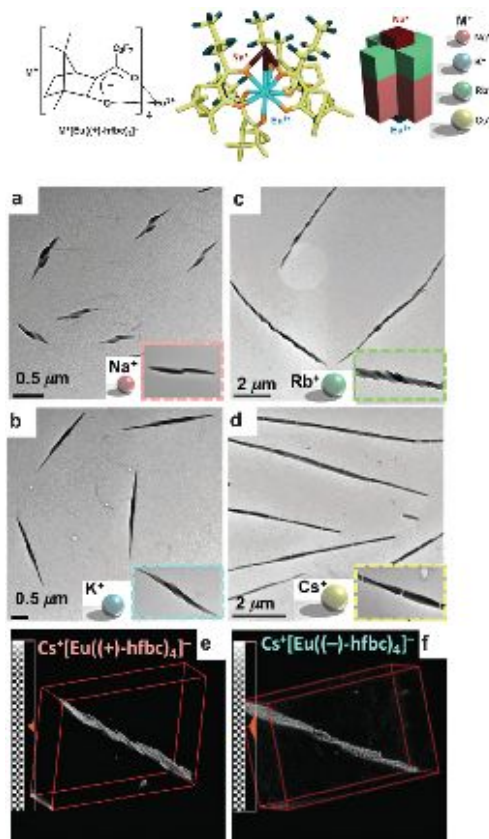


図5 Eu-hfbc錯体と自己組織構造

このような超分子構造形成に伴う増強CP現象をキラルEu(III)錯体においても検討した。すでに知られている高CPL活性なキラルEu(III) Eu-hfbc錯体について超分子構造形成を検討した結果、図5に示すようなヘリカルな外形を有する組織構造を構築することに成功した。検討の結果、この組織構造においてg値=1.45の値を見出し、これは従来の分子系材料としては世界最大の円偏光度であることが見出された。さらに、この試料に関してスマートフォンによる円偏光識別に成功した (*Chem. Commun.*, 52, 9885-9888 (2016))。また金属ナノ粒子におけるCPLに関してキラルなAgナノクラスターに関して円偏光蛍光を世界で初めて観測した (*Chem. Commun.*, 53, 1269-1272 (2017))。

#### 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25件)

- J. Kumar, T. Kawai, T. Nakashima, Circularly Polarized Luminescence in Chiral Silver Nanoclusters, *Chem. Commun.*, 53, 1269-1272 (2017)  
DOI: 10.1039/C6CC09476G 査読有り
- P. Duan, D. Ashthana, T. Nakashima, T. Kawai, N. Yanai, N. Kimizuka, All-or-None Switching of Photon Upconversion in Self-Assembled Organogel Systems, *Faraday Discuss.*, 196, 305-316 (2017)  
DOI: 10.1039/C6FD00170J 査読有り
- S. Iijima, T. Nakashima, T. Kawai Stereoselective photoreaction in P-stereogenic dithiazolylbenzo[b] phosphole chalcogenides, *New J. Chem.*, 40, 10048-10055 (2016)  
DOI: 10.1039/C6NJ02446G 査読有り
- J. Kumar, B. Marydasan, T. Nakashima, T. Kawai, J. Yuasa, Chiral Supramolecular Polymerization Leading to Eye Differentiable Circular Polarization in Luminescence, *Chem. Commun.*, 52, 9885-9888 (2016)  
DOI: 10.1039/C6CC05022K 査読有り
- Y. Uchida, T. Hirose, T. Nakashima, T. Kawai, K. Matsuda, Synthesis and Photophysical Properties of a 13,13'-Bibenzo[b]perylene Derivative as a -Extended 1,1'-Binaphthyl Analog, *Org. Lett.*, 18, 2118-2121 (2016)  
DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00747 査読有り
- T. Katayama, S. Nakatsuka, H. Hirai, N. Yasuda, J. Kumar, T. Kawai, T. Hatakeyama Two-Step Synthesis of Boron-Fused Double Helicenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 5210-5213 (2016).  
DOI: 10.1021/jacs.6b01674 査読有り
- Y. Hashimoto, T. Nakashima, D. Shimizu, T. Kawai, Photoswitching of an Intramolecular Chiral Stack in a Helical Tetrathiazole, *Chem. Commun.*, 52, 5171-5174 (2016)  
DOI: 10.1039/C6CC01277A 査読有り
- Y. Taniguchi, T. Takishita, T. Kawai, T. Nakashima, End-to-End Self-Assembly of Semiconductor Nanorods in Water by using an Amphiphilic Surface Design, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 2083-2086 (2016)  
DOI: 10.1002/ange.201509833 査読有り
- J. F. Koegel, S. Kusaka, R. Sakamoto, T. Iwashima, R. Toyoda, M. Tsuchiya, R. Matsuoka, T. Takamasa, J. Yuasa, Y. Kitagawa, T. Kawai, H. Nishihara, Heteroleptic [Bis(oxazoline)] (dipyrrinato) zinc(II) Complexes: Bright and Circularly Polarized Luminescence from an Originally Achiral Dipyrrinato Ligand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 1377-1381 (2016)  
DOI: 10.1002/anie.201509411 査読有り
- J. Kumar, T. Nakashima, T. Kawai, Circularly Polarized Luminescence in Chiral Molecules and Supramolecular Assemblies, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 3445-3452 (2015)  
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01452 査読有り
- T. Matsuno, Y. Koyama, S. Hiroto, J. Kumar, T. Kawai, H. Shinokubo, Isolation of a 1,4-diketone intermediate in oxidative dimerization of 2-hydroxyanthracene and its conversion to oxahelicene, *Chem Commun.*, 51, 22, 4607-4610 (2015)  
DOI: 10.1039/C5CC00764J 査読有り
- H. Sakai, S. Shinto, J. Kumar, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, T. Kawai, T. Hasobe, Highly Fluorescent [7]Carbohelicene Fused by Asymmetric 1,2-Dialkyl-Substituted Quinoxaline for Circularly Polarized Luminescence and Electroluminescence, *J. Phys. Chem. C*, 119, pp 13937-13947 (2015)  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03386 査読有り
- Y. Imai, T. Kawai, J. Yuasa, Metal ion clip: fine tuning aromatic stacking interactions in multistep formation of carbazole-bridged zinc(II) complexes, *Chem. Commun.*, 51, 10103-10106 (2015)  
DOI: 10.1039/C5CC03281D 査読有り
- J. Kumar, H. Tsumatori, J. Yuasa, T. Kawai, T. Nakashima, Self-Discriminating Termination of Chiral Supramolecular Polymerization: Tuning the Length of Nanofiber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 5943-5947 (2015)  
DOI: 10.1002/anie.201500292 査読有り
- T. Okuhata, Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, T. Kawai, N. Tamai, Ultrafast Carrier Transfer and Hot Carrier Dynamics in PbS-Au Hybrid Nanostructures, *J. Phys. Chem. C*, 119, 4, 2113-2120 (2015)  
DOI: 10.1021/jp508406z 査読有り
- T. Inouchi, T. Nakashima, T. Kawai,

Acid-Base Responsive Intense Charge Transfer Emission in Donor-Acceptor Conjugated Fluorophore, *Chem. Asian J.*, 9, 2542-2547 (2014)  
DOI: 10.1002/asia.201402463 査読有り

A. Matsumoto, M. Suzuki, Daiki Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, Naoki Aratani, and H. Yamada, A kinetically protected pyrene: molecular design, bright blue emission in the crystalline state and aromaticity relocation in its dicationic species, *Chem. Commun.*, 50, 10956-10958 (2014)  
DOI: 10.1039/C4CC03645J 査読有り

J. Kumar, T. Nakashima, H. Tsumatori, T. Kawai, Circularly Polarized Luminescence in Chiral Aggregates: Dependence of Morphology on Luminescence Dissymmetry, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 316-321 (2014)  
DOI: 10.1021/jz402615n 査読有り

J. Yuasa, H. Ueno, T. Kawai, Sign Reversal of Large Circularly Polarized Luminescence Signal by Twisting Motion of a Bidentate Ligand, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 8621-8627  
DOI: 10.1002/chem.201402268 査読有り

J. Kumar, T. Nakashima, T. Kawai, Inversion of Supramolecular Chirality in Bichromophoric Perylene Bisimides: Influence of Temperature and Ultrasound *Langmuir*, 30, 6030-6037 (2014)  
DOI: 10.1021/la500497g 査読有り

②① J. Yuasa, R. Mukai, Y. Hasegawa, T. Kawai, Ratiometric luminescence thermometry based on crystal-field alternation at the extremely narrow 5D<sub>0</sub> 7F<sub>2</sub> transition of europium(III), *Chem. Commun.*, 50, 7937-7940 (2014)  
DOI: 10.1039/C4CC00704B 査読有り

②② J. Yuasa, T. Ohno, H. Tsumatori, R. Shiba, H. Kamikubo, M. Kataoka, Y. Hasegawa, T. Kawai, Fingerprint signatures of lanthanide circularly polarized luminescence from proteins covalently labeled by  $\alpha$ - $\beta$ -diketonate europium(III) chelate, *Chem. Commun.*, 49, 4604-4606 (2013)  
DOI: 10.1039/C3CC40331A 査読有り

②③ H. Maeda, W. Hane, Y. Bando, Y. Terashima, Y. Haketa, H. Shibaguchi, T. Kawai, M. Naito, K. Takaishi, M. Uchiyama, A. Muranaka, Chirality Induction by Formation of Assembled Structures Based on Anion-Responsive -Conjugated Molecules,

*Chem. Eur. J.*, 19, 16263-16271 (2013)  
DOI: 10.1002/chem.201301737 査読有り

②④ 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.*, 19, 14090-14097 (2013)  
DOI: 10.1002/chem.201302146 査読有り

②⑤ T. Nakashima, K. Yamamoto, Y. Kimura, T. Kawai, Chiral Photoresponsive Tetrathiazoles Giving Snapshots of Folding States, *Chem. Eur. J.*, 19, 16972-16980 (2013)  
DOI: 10.1002/chem.201302564 査読有り

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕  
ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/kawai/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河合 壯 (KAWAI Tsuyoshi)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授  
研究者番号: 40221197

### (2) 研究分担者

中嶋 琢也 (NAKASHIMA Takuya)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授  
研究者番号: 70379543

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

なし