

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2013～2015
課題番号：25288036
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外部刺激応答性発光変換素子の創製
研究課題名(英文) Creation of luminescence conversion devices composed of ubiquitous elements responsive to external stimuli based on the control of self-assembly
研究代表者
藤内 謙光 (TOHNAI, NORIMITSU)
大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授
研究者番号：30346184
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子集合状態と固体発光特性との相関を明らかにし、外部刺激によって自在に発光特性をデザインする手法の創製を目的として、非共有結合によって様々な集合体を構築する手法を用いた。ビスアミノフェニルアントラセン誘導体分子を発光分子として、そのまま、もしくは第二成分を加えた有機結晶を設計し用いた。その結果、化学刺激や物理刺激によって分子集合が変化し、それに応じて発光挙動を大きく変換する物質を創出することができた。また、結晶状態での分子集合と発光挙動の相関を解明することができた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to elucidate the relationship between molecular arrangements and solid state luminescent properties and to establish the methodology to dynamically design the properties by external stimuli. The supramolecular assemblies composed of luminophores were constructed with non-covalent bonds such as hydrogen bond to control stacking manners between luminophores. Bisaminophenylanthracene derivatives or their organic salts as a luminophore were assembled into various molecular arrangements in crystalline state. Some of the crystals were transformed by chemical and physical stimuli to dynamically change luminescent properties; color, intensity, process and life time. Moreover, relationship between molecular arrangements and luminescent properties were clarified by comparison among luminescent phenomena of bisaminophenylanthracene derivatives.

研究分野：超分子化学、結晶工学、光化学

キーワード：超分子集合体 有機結晶 固体発光 刺激応答性発光変換 有機塩

1. 研究開始当初の背景

発光性材料の物性は、材料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可能である。電荷移動錯体は有機金属と考えられ、1960年代より分子配列と導電性、光特性の相関について広く研究されてきた。また1970年代より、結晶工学の概念が唱えられ、結晶中における分子の配列制御が重要な研究対象として認知されるようになった。

一方、結晶状態で発光材料では、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 (Aggregation Induced Quenching: AIQ)、強発光物質の報告は多くはなかった。また分子の凝集変換を作用機序としたし、静的または動的な発光挙動変化の報告はほとんどない。これは静的変化においては、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、発光分子を用いた体系的な研究が行えなかったからである。また動的変化では、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る。

さらに、これまで紫外可視光の吸収、さらには発光物性に関しての『経験的材料開発』は行われてきたが、分子集合制御と発光機序に関する詳細かつ系統的な研究はなされてこなかった。これは分子集合を得るための迅速な結晶構造解析や発光励起子に関する *ab initio* などの計算化学において研究手段に大きな制約があり、さらに研究に見合った系統的な実験系を構築できなかったためであると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は大きく分けて2つある。第1には炭素、窒素、酸素、ケイ素などの汎用元素だけを用い、固相中で自己組織化により超分子複合体を作成し、それを凝集変換させることにより、レアメタルフリーの超分子発光素子を創製する。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あるが、固相中では期待したほどの機能・性能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がたい。この原因の多くは分子間に働く相互作用にあり、本研究では分子の自己組織化を上手く利用することで、分子が本来持つ機能性質を引き出し、さらに分子間の共同効果により新たな性質を導くことに挑戦した。そして第2には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である。有機固体での光化学・結晶工学は G.M.Schmidt 以来 (*J. Pure Appl.*

Chem. 27, 647-678, 1971)、これまで固体光反応が中心であり、固体発光の原理が十分に理解されていない。今回この研究を達成することによって、発光化学に大きな指針を示したいと考えている。この2つの目的は密接に絡み合っている。多くの物質系で、静的および動的な構造の変化および環境の変化をつぶさに観察し、その微小変化と発光挙動の変化を系統的に比較することによって、より一般性の高い原理を導き出す。またその原理を物質創成に反映させる。このように2つの目的が互いに補完しあって研究が進むと考えた。

3. 研究の方法

汎用元素だけを用いたダイナミック超分子発光素子の創出を達成するために、本研究では、多環式芳香族などの π 系分子を光電子機能団とし、種々のアミン化合物を構造制御部位として混ぜ合わせることで超分子複合体を得て、分子集合に応じた特性を示す多孔性基本物質を作成する。これらの基本物質に、ガスや有機物質、イオン、ラジカルなどの機能モジュレーターを導入することで、機能団の凝集変換を促し、それに応じて物性・機能を動的に変調する。具体的には、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電子物性、光物性、熱物性などの物理物性の観察を行う。まず有機溶媒から包接ナノ空間を導入し、動的凝集変化と物性変調について粉末X線回折と分光器の複合装置を作成し、検討する。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。結果が良好なものについて、単結晶および微結晶薄膜を用いてデバイス化し、機能評価を行う。

(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、トリフェニルメチルアミン (TPMA) 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。

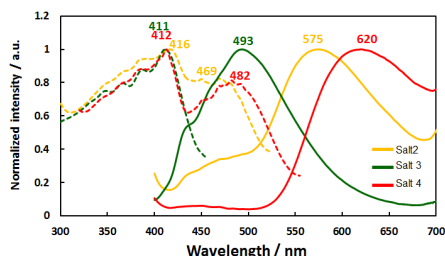
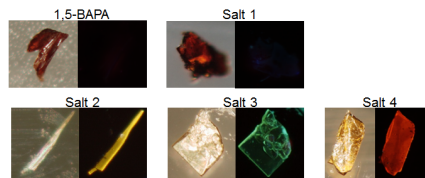
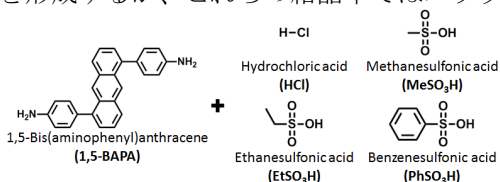
(3) 動的構造変化の追跡

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。

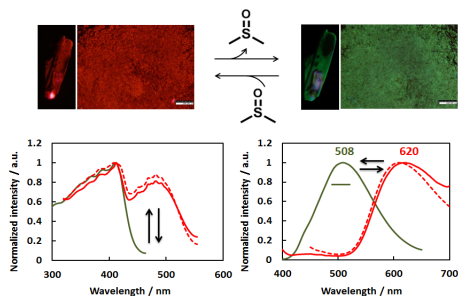
4. 研究成果

(1) 1,5-ビスアミノフェニルアントラセンと種々有機酸分子による有機塩の超分子構造と発光特性、および刺激応答的発光変換

1,5-ビスアミノフェニルアントラセン (1,5-BAPA) と塩酸やメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸との有機塩は、結晶化すると酸性分子の水素結合ネットワークおよび置換基の立体効果により、1,5-BAPA のアントラセン部位の集合様式が大きく変化した。アントラセンは一般的に短軸方向のヘリングボーンタイプの集積構造を形成するが、これらの結晶中ではスリップ



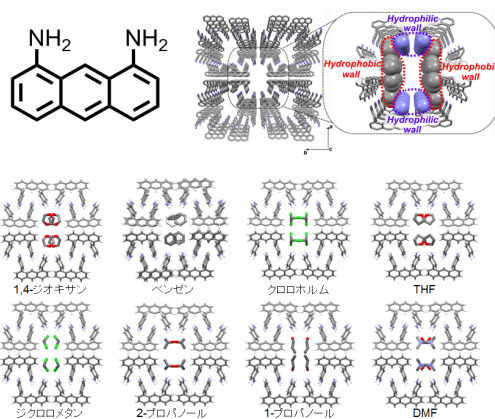
スタック構造や、長軸方向のヘリングボーン構造を形成した。この時、分子内での電荷移動錯体形成によって消光していた結晶が、その重なり方によって、黄色、緑、赤色と大きく発光色を変化させた。しかしその一方で、すべての塩を溶媒に溶解するとすべて黄色色の発光となり、消光及び黄色から赤色の発光変化はアントラセン部位の集合によるものであることが示唆される。



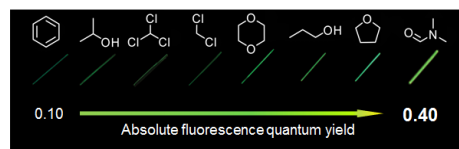
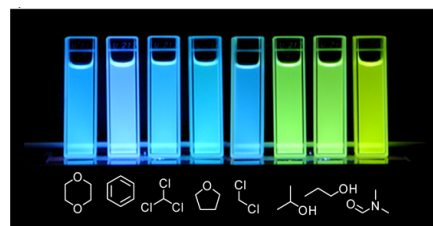
また、ベンゼンスルホン酸との塩はジメチルスルホキシド (DMSO) の化学刺激により、吸脱着に伴ってその発光色を動的に赤色と緑色の間で可逆的に変換することに成功した。この時、粉末 X 線回折より結晶内では分子集合が変換することわかった。集合様式が変化することでアントラセン分子同士の相互作用が変化し、発光の素過程が変換されることに起因することがわかった。

(2) 1,8-ビスアミノフェニルアントラセンによる多機能性両親媒的多孔質構造の構築

1,8-ビスアミノフェニルアントラセン (1,8-BAPA) は様々な有機溶媒で再結晶すると再結晶する溶媒の極性や大きさ、形に依存することなく、一定の強固な多孔質構造を構築する。



これは、1,8-BAPA の自己相補的な集合様式により、強固な多孔質構造が形成されるのに加え、形成される多孔質の空孔表面がアントラセンに由来する芳香環の疎水的な部位と、アミンに由来する水素結合可能な親水的な部位の両方によって形成されており、両方の性質をもった溶媒分子を取り込むことができたと考えられる。



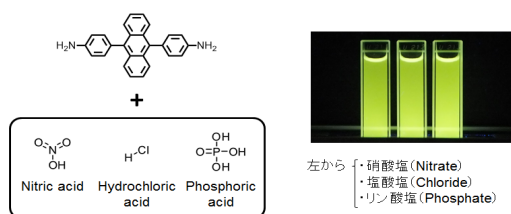
この 1,8-BAPA を種々の溶媒に溶解させると、青色から黄色大きく発光を変調させる。その変調幅はおよそ 100nm とかなり大きなものである。また、大変興味深いことに発光量子効率はその場合においても 45% を中心として大きくは変化しなかった。一方で、多孔質構造に様々な有機溶媒を取り込んだ結晶は、どれも発光色が黄緑色であり、30nm 程度の変調幅しかなかった。しかし、包接結晶の発光量子

効率は10%から40%と大きな変調幅を与えた。特に、一般的に発光量子効率を低下させる極性の高い溶媒において発光量子効率が高く、発光量子効率を低下させない低極性溶媒において発光強度が減少する。これは、ゲスト分子が多孔質構造と内側から相互作用することで、多孔質構造を安定化させ、大きな発光量子効率を与えたと考えられる。さらに、発光量子効率の低いベンゼン包接結晶と、高いDMF包接結晶について、低温で発光強度測定を行うと、DMF包接結晶はあまり強度が向上しないが、ベンゼン包接結晶では発光強度が大きく向上した。このことから、DMF包接結晶では、ゲスト分子による構造安定化の寄与が大きく、室温で既に大きく構造が安定化されているため発光増強があまり起きなかったと示唆される。

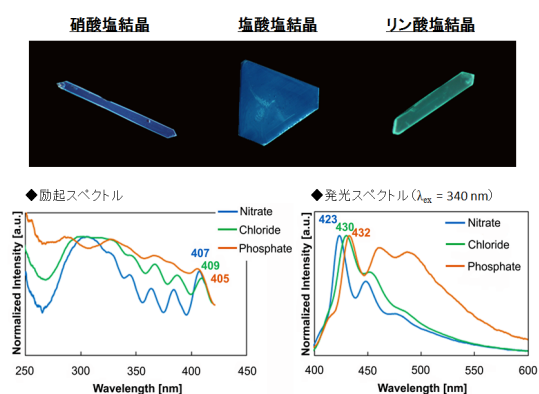
(3) 外的因子の印加による構造制御とアントラセンエキシマー発光の形成

エキシマー発光は大きなストークスシフトを持つことから、バイオイメージングやケモセンシングなどにおいて期待が持たれる発光素過程である。今日発光材料として良く知られているアントラセンは、常温ではモノマー発光を与え、極低温など限られた条件下でのみエキシマー発光を与える。これはアントラセンの9, 10位が反応性に富んでおり、二量化などの反応を起こしてしまうからである。

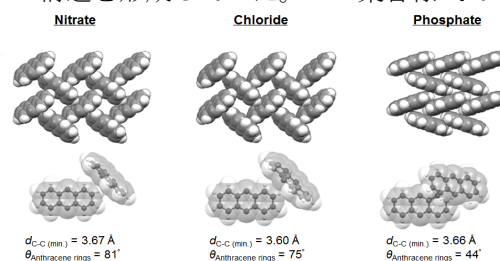
今回、9, 10-ビスアミノフェニルアントラセン(1, 10-BAPA)と種々の鉱酸を混合することによって、有機塩を作成し結晶中でアントラセン部位の集合様式を制御した所、段階的にエキシマー発光を発生させ、制御できることを明らかにした。



作成したそれぞれの有機塩は溶剤に溶解すると、すべて同じ黄色の発光を示し、液相中では鉱酸が与える影響がないことが明らかになった。しかし、それぞれの有機塩を再結晶して、発光挙動を詳細に調べたところ、硝酸塩、塩酸塩では青色の発光が観測されたが、リン酸塩結晶では緑色の発光が得られた。それぞれの励起スペクトルを測定してみると、すべての結晶で長波長端は一致しており、緑色の発光はエキシマー発光由来であることが得られる。リン酸塩結晶の発光では460-490nm付近の発光領域が大きく増加しており、これまでに報告があったアントラセンのエキシマー発光とも一致する。溶液状態では発光に差が見られないことから、これらの発光が結晶中での分子集合に大きく依存していることが示唆された。



そこで、それぞれの結晶に関してX線構造解析を行い、アントラセン部位の集合様式を明らかにしたところ、鉱酸に応じて集合様式が変化した。青色のモノマー発光を示した硝酸塩、塩酸塩ではアントラセン部位の間に π/π スタッキングはなく、それぞれの間で相互作用が働かないと考えられる。その一方で、緑色のエキシマー発光を示すリン酸塩では、アントラセン部位が長軸方向でヘリングボーン構造を形成していた。この集合様式でも、



アントラセン同士の π/π スタッキングはなく、ほとんど基底状態での相互作用は形成されない。しかし、励起状態になるとアントラセン同士が近いことからエネルギー移動が起こり、エキシマーが形成されると考えられる。以前の研究では、 π/π スタッキングは基底状態でのエネルギー移動をあたえることからエキシマー発光には不向きであったが、硝酸塩で得られたような長軸ヘリングボーン構造では適切に分子配置され、エキシマー発光を与えることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

- 1) The unprecedented J-aggregate formation of rhodamine moieties induced by 9-phenylanthracenyl substitution, S. Kim, M. Fujitsuka, N. Tohnai, T. Tachikawa, I. Hisaki, M. Miyata, T. Majima, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 11580-11583, 10.1039/C5CC03969J、査読あり
- 2) A C3-Symmetric Macrocyclic-Based, Hydrogen-Bonded, Multiporous Hexagonal Network as a Motif of Porous Molecular Crystals, I. Hisaki, S. Nakagawa, N. Tohnai, M. Miyata, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3008-3012, 10.1002/anie.201411438、査読あり
- 3) Chirality Generation in Supramolecular Clusters: Analogues of Octacoordinated Polyhedrons, T. Sasaki, Y. Ida, T. Yuge, A.

Yamamoto, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 658-665, 10.1021/cg5013445、査読あり

4) Water inclusion as a trigger for modulation of anthracene arrangement and fluorescence emission of organic salt, M. Sugino, K. Hatanaka, T. Miyano, I. Hisaki, M. Miyata, A. Sakon, H. Uekusa, N. Tohnai, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 732-736, 10.1016/j.tetlet.2013.12.005、査読あり

5) Amphiphilic Inclusion Spaces for Various Guests and Regulation of Fluorescence Intensity of 1,8-Bis(4-aminophenyl)anthracene Crystals, M. Sugino, K. Hatanaka, Y. Araki, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 3069-3076, 10.1002/chem.201304541、査読あり

6) Engineering Switchable Rotors in Molecular Crystals with Open Porosity, A. Comotti, S. Bracco, A. Yamamoto, M. Beretta, T. Hirukawa, N. Tohnai, M. Miyata, P. Sozzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 618-621, 10.1021/ja411233p、査読あり

7) Multifunctionalized porosity in zeolitic diamondoid porous organic salt: selective adsorption and guest-responsive fluorescent properties, A. Yamamoto, T. Hirukawa, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1268-1273, 10.1016/j.tetlet.2012.12.086、査読あり

8) Dynamically Deformable Cube-like Hydrogen-Bonding Networks in Water-Responsive Diamondoid Porous Organic Salts, A. Yamamoto, T. Hamada, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1709-1712, 10.1002/anie.201208153、査読あり

9) A facile and versatile approach to efficient enhancement of solid-state luminescence by organic-inorganic hybrid salts, N. Tohnai, M. Sugino, Y. Araki, K. Hatanaka, I. Hisaki, M. Miyata, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15922-15926, 10.1039/c3dt51422f、査読あり

10) Role-Allocated Combination of Two Types of Hydrogen Bonds towards Constructing a Breathing Diamondoid Porous Organic Salt, A. Yamamoto, T. Hasegawa, T. Hamada, T. Hirukawa, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3006-3016, 10.1002/chem.201202959、査読あり

[学会発表] (計 6 件)

1) Construction of Versatile Porous Structures: Diamondoid Porous Organic Salts (*d*-POS)), N. Tohnai, The 22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (Invited), 2015 年 7 月 14 日, Niigata, Japan

2) Construction of Versatile Porous Structures: Diamondoid Porous Organic Salts (*d*-POS)), N. Tohnai, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Invited), 2015

年 12 月 17 日, Hawaii, USA

3) Construction of Versatile Porous Structures: Diamondoid Porous Organic Salts (*d*-POS)), N. Tohnai, Joint Congress of ACTS-2014 and CGOM11 (Invited), 2014 年 6 月 19 日, Nara, Japan

4) Hierarchical Construction of Versatile Diamondoid Porous Organic Salts (*d*-POS), N. Tohnai, IUCr 2014 23rd Congress (Invited), 2014 年 8 月 10 日, Montreal, Canada

5) 藤内謙光、有機塩を用いた超分子のアプローチによる結晶構造制御と機能化、第17回液晶化学研究会シンポジウム、2013年6月13日、筑波

6) 浜田智也・山本淳志・藤内謙光・久木一郎・宮田幹二、水素結合ネットワークを利用した多孔質有機塩(POSs)の構築とそのゲスト依存的発光特性、第62回高分子年次大会、2013年5月29日、京都

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(3) 連携研究者

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