

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 11 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810119

研究課題名(和文) アニソトロピック分子ゲルを利用した巨大円偏光フィルムの開発とその応用

研究課題名(英文) Development of Circular Polarized-Polymer Film by Anisotropic Molecular Gelation

研究代表者

神徳 啓邦 (Jintoku, Hirokuni)

熊本大学・自然科学研究科・研究員

研究者番号：60625614

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：自己組織化してキラルな光学特性を発現する低分子集合体をポリマー中で構築させることによって、円偏光二色性や円偏光発光などの円偏光特性を有するポリマーフィルムの開発に成功した。このポリマーフィルムは、円偏光特性を発現するだけでなく、フィルムの加熱処理によってその特性を制御できることも確認した。また、この光学特性の変化が、分子集合体の配向状態のわずかな変化によって生み出されることを、分光測定や透過型電子顕微鏡観察から明らかとし、固体ポリマー中での低分子集合体の形態観察や配向制御という、これまで研究が進められていなかった分野における新たな知見を見出した。

研究成果の概要(英文)：The new polymer film that has a chiroptical (circular dichroism and circular polarized luminescence) property was developed by using self-assembled chiral nanostructure. These films exhibit interesting chiroptical properties that can be easily alternated between positive and negative values by thermal treatment. This phenomenon is based on the self-assembly behavior of glutamic acid derivatives.

Moreover, we describe a detail mechanism of the changing chiroptical property by spectroscopic measurement and transmission electron microscopy. To the best of our knowledge, this is the first report of chiral orientation control in the self-assembly of small molecules in a solid polymer matrix. We believe that this method has the potential for producing novel and interesting chiroptical materials.

研究分野：超分子化学

キーワード：円偏光二色性 円偏光発光 キラル反転 自己組織化 ポリマーフィルム

1. 研究開始当初の背景

高い吸光係数や発光量子収率をもち、ディスプレイや光学センサなどへ用いられている有機色素に、円二色性や円偏光発光性などの光学異方性を付与することによって、3Dディスプレイやメモリといった幅広い応用が期待されている。一般的には、キラル低分子や包接キラル錯体、らせん高分子が、円偏光特性を有する光学材料として知られているが、本申請研究では、自己組織性低分子からなるキラルな集積構造体を利用する事によって、円偏光二色性、円偏光発光性材料の開発とそれからなる円偏光フィルムの高性能化を目指す。

2. 研究の目的

本研究では以下の段階的な目標を経て、円偏光特性（円偏光二色性、円偏光発光性）を有するフィルムの作製、評価をおこなう。

- (1) 自己組織性部位を有する有機色素の合成と基礎特性の評価を通じて、発光波長のライブラリ化をおこなう。
- (2) 大きな光学異方性を発現するキラルな分子集合体の作製と、ポリマーとの複合によるフィルム化、評価
- (3) フィルムの光学特性（偏光特性、吸収・発光波長）の最適化と、より巨大な円偏光特性を発現させる為の分子設計、配向手法の確立

3. 研究の方法

本研究では、低分子集合体からなる円偏光フィルムの開発に向けて、合成、集積化、フィルム化、評価の段階に分けて研究をおこなう。

- (1) 色素候補としてピレン、アントラセン、ペリレン等の芳香族炭化水素を挙げ、この中から、波長域、モル吸光係数、量子効率を考慮して数種類を第一候補とする。
- (2) 選定した色素と、自己組織性のグルタミド誘導脂質をカップリングして得られた自己組織性色素の、光学特性、配向形態を、配向状態と分散状態でそれぞれ評価する。
- (3) 自己組織性色素とポリマーを有機溶媒中で混合し、キャスト法によってフィルム化する。
- (4) 作製したフィルムの光学特性を評価する。特に、円偏光二色性と円偏光発光について詳細な調査をおこなう。
- (5) フィルム中での配向形態の観察のため、透過型電子顕微鏡観察をおこなう。
- (6) ②～③の結果を元に、最適なフィルム作製条件、処理条件の検討をおこ

ない、円偏光特性を有するフィルムのライブラリ化をおこなう。

4. 研究成果

(1) 蛍光色素であるピレン、アントラセン、ポルフィリンに自己組織化ツール（L-グルタミド脂質: **gl**）を導入し合成物を得た (Fig. 1)。その際、アントラセン誘導体に関しては、研究協力機関であるボルドー第一大学からサンプルの提供をうけた。合成の構造確認は FT-IR、NMR、元素分析、融点測定によっておこなった。また、UV-vis、蛍光スペクトル測定によって、基礎光学特性（吸収・発光波長、モル吸光係数、発光量子収率）の評価をおこなった。

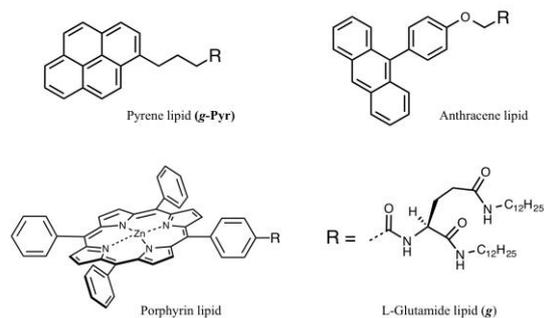


Fig. 1 Chemical structure of L-glutamide lipid derived fluorescent dyes.

(2) 得られた自己組織性蛍光色素の溶液中での配向挙動を調査するため、溶媒の極性や、温度を変え、UV-vis、蛍光、円偏光二色性 (CD) スペクトル測定をおこなった。また、会合形態の観察の為、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察をおこなった。ピレン誘導体 (**gl-Pyr**) は酢酸エチルやトルエン、シクロヘキサン等の非極性溶媒中で繊維状の会合体を形成し、溶媒を取り込んでゲルを形成する事が確認された (Fig. 2a)。ゲル状態を形成する事によって、吸収帯のレッドシフトとそれに伴う誘起 CD シグナルの発現が観測され、ピレン部位がキラルな配向状態にある事を示している (Fig. 2)。また、蛍光スペクトル測定からは、通常のピレンの発光波長より長波長側にブロードな発光が観察された。これは、ピレン部位が接近する事によって励起子二量体 (エキシマー) が形成されたことを示している。

一方、ポルフィリン誘導体は、シクロヘキサン/THF の混合溶媒でのみ、アントラセン誘導体は *n*-ヘキサン/THF の混合溶媒のみでゲル化が観察された。ポリマーとの複合化を検討する際に、使用可能な溶媒が限定されることは不利であるため (ヘキサン等の非極性溶媒に溶解するポリマーは限定される)、本研究においては、**gl-Pyr** を対象として研究を遂行することとした。

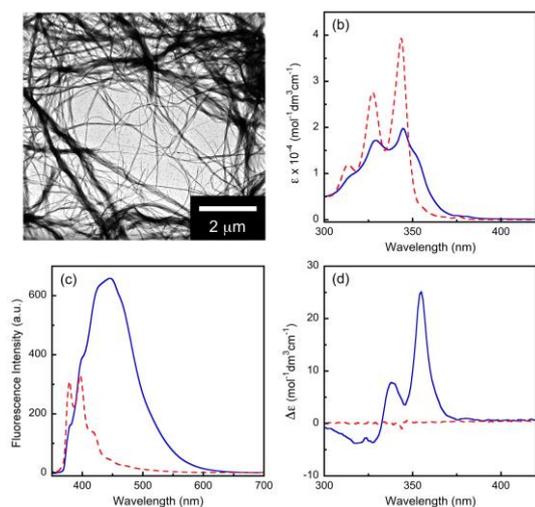


Fig. 2 (a) TEM image of **gl-Pyr** gel (0.5 mM) in toluene. (b) UV-vis, (c) fluorescence and (d) CD spectra of **gl-Pyr** (0.5 mM) in toluene at 10 °C (blue line) and 60 °C (red line).

(3) 自己組織性の蛍光分子として **gl-Pyr** を、ポリマー基材として酢酸ビニル/エチレン共重合体 (酢酸ビニル: 40 wt%, EVA) を選定し、トルエン/酢酸エチル (1 : 1) 混合溶媒に溶解し、それぞれの濃度が 0.5 mM、5 wt% となるようにした。この溶液を 80 °C で 10 分間加熱し、その後氷浴につけて急冷し、ゲルを得た。このゲルを振り混ぜて細かく砕いた後、ガラス基板にキャストした。室温で 1 時間静置して乾燥させることにより、**gl-Pyr** 集合体を複合した EVA フィルムを得た (Fig. 3a)。

(4) 得られた **gl-Pyr**/EVA フィルムの UV-vis、CD、蛍光、円偏光発光 (CPL) スペクトルを測定したところ、ゲル状態で測定したスペクトルと酷似しており、**gl-Pyr** が EVA 中においても、溶液と同等の配向状態を形成している事が示唆された。その一方で、このフィルムはゲル状態には無い、興味深い特性を示す事が明らかとなった。フィルムをオープンで加熱すると、CD スペクトルが大きく変化する事が確認された (Fig. 4)。例えば、110 °C で 10 分間加熱すると、加熱前は正のシグナルであったものが、反転した負のシグナルを示した。150 °C で加熱するとシグナルはほぼ消失した。また、CPL スペクトル測定に置いても、CD と同様の加熱温度による変化が観測された。この変化には明確な温度依存性があり、加熱温度に応じて、フィルムの円二色性度や円偏光発光度を緻密にコントロールできる事が確認された。この加熱温度による変化の際、UV-vis、蛍光スペクトルには大きな変化が観察されなかった事から、**gl-Pyr** の配向状態に大きな変化は無く、ピレン部位同士のねじれ角のみが変化していると考えられる。

gl-Pyr の代わりに、自己組織性部位を持た

ない合成前駆体であるピレンブタン酸 (**Pyr**) と、D 体のグルタミド脂質をもったピレン誘導体 (**gd-Pyr**) を用いて、同様の実験をおこなった。**Pyr** を複合した EVA フィルムは分散状態のピレンに類似した吸収、発光スペクトルを示し、CD、CPL スペクトルは観察されなかった。この結果は、自己組織化する事によってピレン部位同士の配向に捻れが生じ、このフィルムに円偏光特性が付与されたという事を示している。一方、**gd-Pyr** 複合 EVA フィルムは、吸収、発光スペクトルにおいては **gl-Pyr** 複合 EVA フィルムと変わらない形状、強度を示したが、CD、CPL スペクトルにおいては、真逆のシグナルと、加熱温度に対する応答を示した (Fig. 5)。

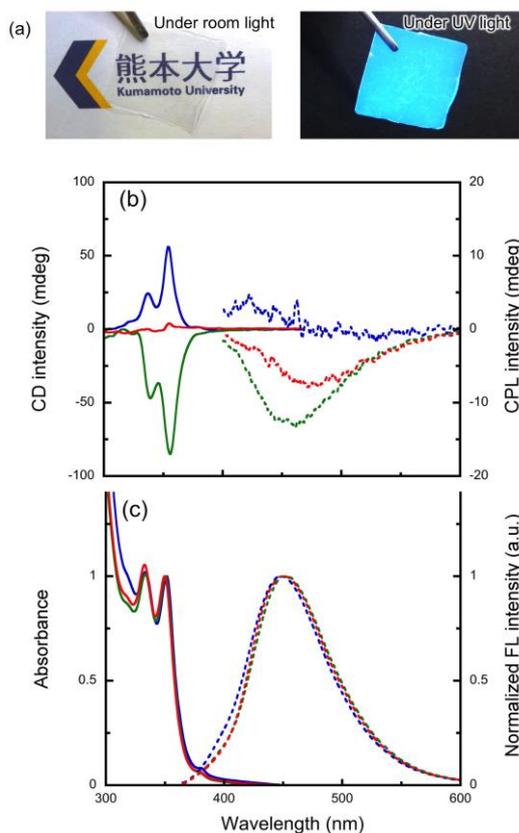


Fig. 3 (a) Photo image of **gl-Pyr**-incorporated EVA film. Thermal treatment temperature dependent spectral changes of the **gl-Pyr**-incorporated EVA film. (b) CD and CPL spectra, and (c) UV-vis and fluorescence spectra. Blue line: film without thermal treatment; green line: with thermal treatment at 110 °C; and red line: with thermal treatment at 150 °C. Measurement temperature is 25 °C. Excitation wavelength = 350 nm.

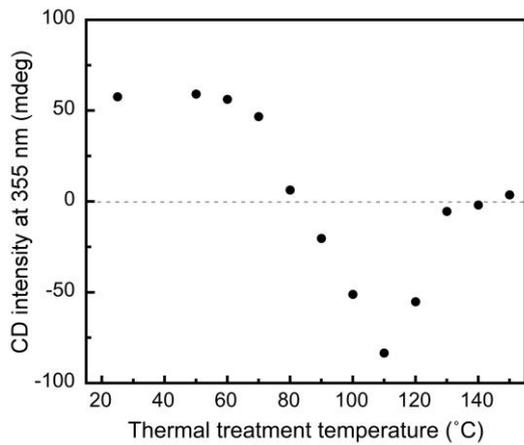


Fig. 4 Plots of the thermal treatment temperature dependent CD intensity change of **gl-Pyr**-incorporated EVA films at 355 nm.

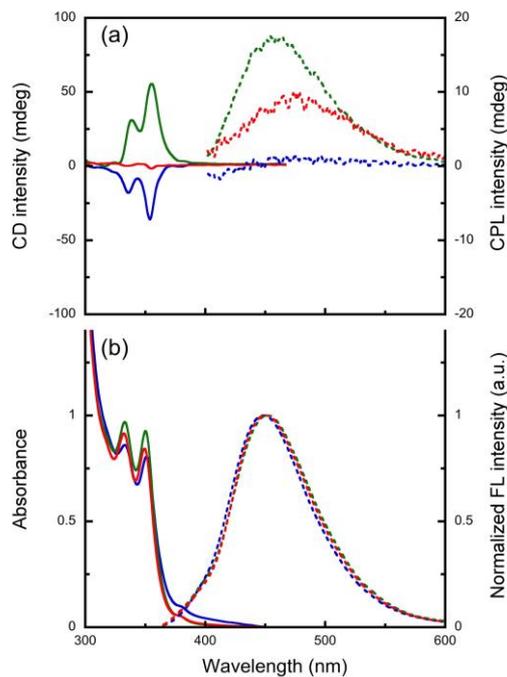


Fig. 5 Thermal treatment temperature dependent spectral changes of the **gd-Pyr**-incorporated EVA film. (a) CD and CPL spectra, and (b) UV-vis and fluorescence spectra. Blue line: film without thermal treatment; green line: with thermal treatment at 110 °C; and red line: with thermal treatment at 150 °C. Measurement temperature is 25 °C. Excitation wavelength = 350 nm.

(5) EVA フィルム中での **gl-Pyr** の会合形態を明らかとする為、また加熱によるキラル配向変化のメカニズムの解明のため、フィルムの TEM 観察をおこなった。特殊な手法で作製した **gl-Pyr**/EVA フィルムを、芳香環を特異的に染色する四酢酸ルテニウムで染色し、TEM 観察用のサンプルとした。また、熱処理後のサンプルは、加熱した後に染色をおこなった。TEM 観察すると、Fig. 2a に示したゲル状態のサンプルから作製した TEM 画像

と同様に、繊維状の会合体が EVA フィルム中においても観察された (Fig. 6)。また、加熱処理後のサンプルでは、一部バンドル化や繊維長の増加が見られたが、同様の繊維状の形状を保ったままであった。この結果は、ピレン部位のみが捻れの変化を起こし、グルタミド部位に大きな変化は起きないという、光学スペクトル測定より推測される結果を裏付けるものであった。

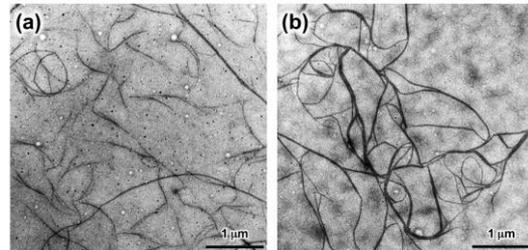


Fig. 6 TEM images of **gl-Pyr**-incorporated EVA films (a) without thermal treatment, and (b) with thermal treatment at 150 °C.

(6) より高度な円偏光特性を有するフィルムを作製する為、**gl-Pyr** の分子設計の見直しをおこなった。ピレン部位に大きな捻れを誘発するために、グルタミド脂質の不斉炭素とピレン部位の距離を短くした新しいピレン誘導体 (**gl-Pyr2**) を合成した。

gl-Pyr と同様の手法で、EVA フィルムを作製し、CD、CPL スペクトル測定をおこなったところ、**gl-Pyr** の 8.3 倍の大きな CD シグナル、8.2 倍の CPL シグナルを示す EVA フィルムを得る事に成功した。また、このフィルムは **gl-Pyr**/EVA フィルムと同様に、加熱処理によって大きくスペクトルを変化させる事が可能である事も確認された (Fig. 7)。

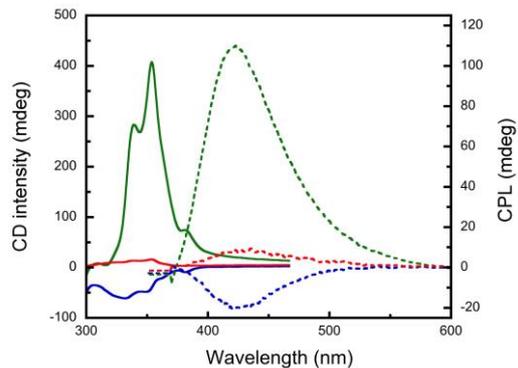


Fig. 7 Thermal treatment temperature dependent CD and CPL spectral changes of the **gl-Pyr2**-incorporated EVA film. Blue line: film without thermal treatment; green line: with thermal treatment at 120 °C; and red line: with thermal treatment at 150 °C. Measurement temperature is 25 °C. Excitation wavelength = 350 nm.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① H. Jintoku, M. Dateki, M. Takafuji, H. Ihara; Supramolecular gel-functionalized polymer film with tunable optical activity *Journal of Materials Chemistry C*, Vol.3, 2015, pp.1480-1483, 査読有り (DOI: 10.1039/C4TC02948H)
- ② H. Jintoku, M. Yamaguchi, M. Takafuji, H. Ihara; Molecular Gelation-Induced Functional Phase Separation in Polymer Film for Energy Transfer Spectral Conversion *Advanced Functional Materials*, Vol.24, 2014, pp.4105-4112, 査読有り (DOI: 10.1002/adfm.201304081)
- ③ H. Jintoku, Y. Okazaki, M. Takafuji, H. Ihara; Functional Phase Separation in Polymer-Monomer Composite Film: Controlled Induction of Pyrene Orientation, *Chemistry Letters*, Vol.42, 2013, pp.1297-1299, 査読有り (DOI: 10.1246/cl.130586)

[学会発表] (計13件) (内招待講演1件)

- ① M. Dateki, H. Jintoku, M. Takafuji, H. Ihara; Chirality Control for Chiroptical Polymer Film Fabricated by Self-Assembling Technique with Low-Molecular Organogelator, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit (Nov. 11, 2014), Boston (USA)
- ② H. Jintoku, M. Dateki, T. Masunaga, T. Takafuji, H. Ihara; Evaluation of the optical property of Molecular assembly-incorporated polymer film, The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry Material Research Society (July 13, 2014), Bordeaux (France)
- ③ 伊達木桃子、神徳啓邦、高藤誠、伊原博隆; キラル分子ゲルを利用する円偏光ポリマーフィルムの開発、第51回化学関連支部合同九州大会 (2014年6月28日)、北九州国際会議場 (福岡県)
- ④ 伊達木桃子、神徳啓邦、高藤誠、伊原博隆; 二次キラリティ誘起に基づく円偏光ポリマーフィルムの開発、第63回高分子学会年次大会 (2014年5月28日)、名古屋国際会議場 (愛知県)
- ⑤ 増永拓也、神徳啓邦、高藤誠、伊原博隆; 蛍光ナノ繊維状態合体を封入したポリマー微粒子の開発、第63回高分子学会年次大会 (2014年5月28日)、名古屋国際会議場 (愛知県)
- ⑥ H. Jintoku, M. Yamaguchi, Y. Yoshigashima, M. Takafuji, H. Ihara; Emission Control System for Spectral Conversion Polymer Film Using Self-assembled Organic Gel, 2013

MRS Fall Meeting & Exhibit (Dec. 1, 2013), Boston (USA)

- ⑦ H. Jintoku, M. Takafuji, R. Oda, H. Ihara; Fabrication of phase-separated nono-domain in polymer film by self-assembling of chiroptical organogelator, The 13th Pacific Polymer Conference (Nov. 17, 2013), Kaohsiung (Taiwan)
- ⑧ M. Dateki, H. Jintoku, M. Takafuji, H. Ihara; Circular Polarizing Film Prepared by Doping the Chirally-ordered Assembly in Polymer, The 13th Pacific Polymer Conference (Nov. 17, 2013), Kaohsiung (Taiwan)
- ⑨ H. Jintoku; Supramolecular-mediated nano-size phase-separation in polymer matrix, Kyusyu-Seibu /Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (16th) and Fiber (14th) (Nov. 8, 2013), Saga (Japan), 招待講演
- ⑩ M. Dateki, H. Jintoku, M. Takafuji, H. Ihara; Thermo-responsive Chirality Inversion of Molecularly-ordered Nanofibers in Polymer Matrix, Kyusyu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (16th) and Fiber(14th) (Nov. 8, 2013), Saga (Japan)
- ⑪ T. Masunaga, H. Jintoku, M. Takafuji, H. Ihara; Spectral Control of Ethylene-vinylacetate Polymer Film Doped with Self-assembling Emission Dye, Kyusyu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (16th) and Fiber (14th) (Nov. 8, 2013), Saga (Japan)
- ⑫ 増永拓也、神徳啓邦、高藤誠、伊原博隆; 超分子ゲル封入ポリマーフィルムの開発～自己組織化を利用した発光波長制御～、第50回化学関連支部合同九州大会 (2013年7月5日)、北九州国際会議場 (福岡県)
- ⑬ 山口美穂、神徳啓邦、高藤誠、伊原博隆; 自己組織性ピレン誘導体を用いる波長変換フィルムの作製と応用、第62回高分子学会年次大会 (2013年5月29日)、京都国際会議場 (京都府)

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神徳 啓邦 (JINTOKU Hirokuni)

熊本大学・自然科学研究科・研究員
研究者番号：60625614

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者