

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05598

研究課題名(和文) イオン液体が誘導するポルフィリン会合体によるユビキタスエネルギーシステムの構築

研究課題名(英文) Ubiquitous energy system by ionic liquids-induced porphyrin aggregates

研究代表者

信岡 かおる (NOBUOKA, Kaoru)

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号：10398258

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)：ポルフィリンJ会合体の形成には特殊な環境や複雑な構造のポルフィリン誘導体が必要であり実用化が難しい。本研究では単純な構造のポルフィリンをイオン液体を媒体に用いてJ会合体形成を実現した。また、光エネルギーの効率利用システムの構築を目指し、ポルフィリン-イオン液体間の蛍光共鳴エネルギー移動や凝集誘起蛍光発光にも成功した。イオン液体をより強力に効果的な蛍光能を有する蛍光ドナーとして活用するために、蛍光団をイオン液体構造に導入した蛍光イオン液体を複数合成し、低融点化法も見出した。この技術はイオン液体自身の電気伝導性も利用し、光化学材料、光電変換システムや光キラル化学への展開が期待される

研究成果の概要(英文)：It is difficult to achieve the practical use of porphyrin J aggregates because the porphyrin J aggregates can be formed under specific conditions or by using the porphyrin derivatives with complicated structures. In this study, we could prepare the porphyrin J-aggregate easily using the porphyrin with a simple structure in ionic liquids. In order to construct the efficient light energy using system, fluorescence resonance energy transfer and aggregation-induced emission between porphyrin-ionic liquids were observed. In addition, we synthesized fluorescent ionic liquids with fluorophores so that the ionic liquids were used as effective fluorescent donors. Ionic liquids also have high ion conductivities. Thus, such techniques that we reported in this project can be applied to photochemical materials and photoelectric-conversion systems.

研究分野：機能物質化学 生物有機化学

キーワード：イオン液体 ポルフィリン 光 機能性色素 凝集誘起蛍光発光

1. 研究開始当初の背景

(1) “グリーンな代替媒体=イオン液体”からの脱却

物理的・化学的安定なイオン液体は有機溶媒の代替溶媒とみなされがちである。本質的なイオン液体研究はイオンのみから構成されるイオン場としての独自性、必然性にに基づく必要がある。

(2)イオン液体中での機能性色素ポルフィリンの合成

申請者はイオン液体を用いて、有機溶媒の削減と容易に精製可能なポルフィリン合成法を提案した。

(3)イオン液体自身の蛍光

イミダゾリウム型イオン液体の蛍光とローダミン6Gを組み合わせたFRETが報告されている。

(4)電解質としてのイオン液体

従来の有機電解質は安定性に問題（可燃・引火性）がある。そこでイオン液体の高イオン伝導性と難燃性、温度範囲の広さ、安定性を活かし、太陽電池、キャパシタ、リチウム二次電池へ応用されている。申請者も現在電解質としての新規イオン液体を開発している。

(5)着想に至った経緯

新しい切込みとして『イオン液体中で特異的に形成されるポルフィリン会合体による光エネルギーの効率的利用』を提案する。

2. 研究の目的

ポルフィリン J 会合体は機能性色素として電気化学や光化学デバイスへの応用が期待されるが、液-液界面や気-液界面、包接体などの特殊な環境や複雑な構造のポルフィリン誘導体化が必要であり実用化が難しい。この解決方法として、単純構造のポルフィリンをイオン液体中で J 会合体（=強い蛍光発光）形成し、光エネルギーの効率利用システムを構築する。溶媒のイオン液体自身が蛍光発光し、ドナー分子としてアクセプター分子を取り囲むことにより、近接したドナー-アクセプター関係と豊富なドナー分子から提供する光エネルギーを通じ、極めて強いポルフィリンの蛍光発光（=光エネルギーの効率的利用）が実現する。この技術はイオン液体自身の電気伝導性も利用し、光化学材料、光電変換システムや光キラル化学への展開が期待される。

3. 研究の方法

本研究はイオン液体-ポルフィリン J 会合体間の効率的な光エネルギー利用を目的とした。安定な蛍光色素として、色素増感太陽電池や有機 EL、フィルム、センサーといったデバイスや光触媒創出を目指し、各種イオン液体中での各種ポルフィリンの蛍光特性と、機能性蛍光材料としてのイオン液体の探索を研究目標とした。

具体的には以下の項目で研究を行った。

- i) イオン液体自身の蛍光特性評価
- ii) 蛍光イオン液体の開発
- iii) ポルフィリン構造の会合・蛍光特性への影響評価
- iv) イオン液体の溶媒和挙動が蛍光色素の凝集および光特性に及ぼす影響調査

4. 研究成果

i) イオン液体自身の蛍光特性評価

これまで蛍光スペクトルが調査されているのはイミダゾリウム型イオン液体のみである。そこで本項目ではポルフィリンを J 会合に導くことが予備実験で示された脂肪族カチオンとアミノ酸アニオンからなる [NC<sub>4444</sub>][Gly] の他、水や有機溶媒への溶解性が異なるイオン液体の蛍光能を調査した。いずれのイオン液体においても蛍光発光は観察され、芳香環を有さない [NC<sub>4444</sub>][Gly] においても蛍光発光が観察された。しかしながら、[NC<sub>4444</sub>][Gly] をはじめとする水溶性イオン液体においてはイオン液体合成時に微量に残存した不純物由来の蛍光の可能性もあり、詳細な調査が求められる。そこで以後の研究は合成経路上、精製度の高いイオン液体が得られる非水溶性（疎水性）イオン液体を用いて検討することにした。

ii) 蛍光イオン液体の開発

イオン液体は媒体であるため低融点、低粘性が求められる。このため、アニオン構造にはフッ素系アニオンを用い、蛍光団はカチオン構造に導入した。また、大きな構造や平面的な π 共役系の広がりはいオン液体の高融点化や粘性の増加に繋がるため、カチオンに導入する蛍光団についてもコンパクトな構造のベンゾフランとクマリンを選択し合成した (図 1 (a), (b))。図 1a に示したベンゾフラン型蛍光イオン液体のガラ

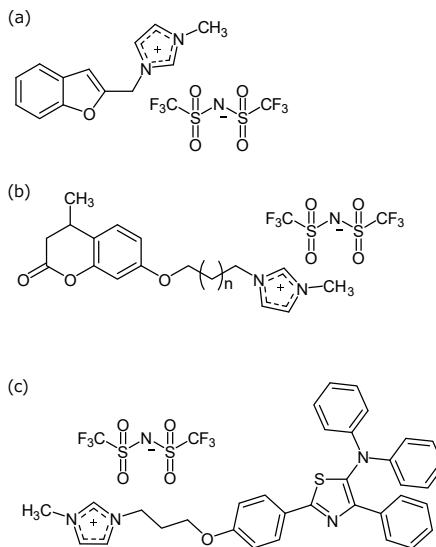


図 1. これまでに申請者のグループが開発した蛍光イオン液体

ス転移温度は $-47$ 度と十分に低い値を示した。また、図 1b をはじめとするクマリン骨格を有する蛍光イオン液体群のガラス転移温度は $-33$ 度から $-13$ 度を示し、幅広い温度範囲で液体状態を示す蛍光イオン液体の合成に成功した。これらイオン液体の系統的合成調査から、蛍光団とイオン液体のカチオンとなる骨格を接続するリンカー構造におけるエーテル鎖と炭素鎖長が低融点化に効果的であることを見出した。これらの蛍光イオン液体の吸収スペクトルはイオン化前の蛍光分子と同様のスペクトルを示したが、蛍光スペクトルを測定したところ、図 1a に示したベンゾフラン型蛍光イオン液体では蛍光強度の減少が観察された。またストークスシフトが小さく、低波長側に極大蛍光波長が観察された。図 1b に示したクマリン型蛍光イオン液体では蛍光強度はやや減少したが十分な強度を示した。

光エネルギー移動にはより長波長側の蛍光発光が求められる。これには $\pi$ 共役系の広がりが必要だが先に述べたようにイオン液体の低融点化を妨げる。そこで、我々のグループが以前、嵩高い構造を持つイオン液体も低いガラス転移温度を示すことを報告したことから、蛍光イオン液体の低融点化の手法として、コンパクトな蛍光団ではなく嵩高い構造の蛍光団の導入を試みた。村井らによって報告された 5-アミノチアゾール骨格を有する蛍光性イオン液体を合成した(図 1(c))ところ、融点がイオン化前の蛍光分子である 5-アミノチアゾールと比較して $50$ 度以上も低下した。また、この蛍光イオン液体の特性を調査したところ、吸収スペクトルはほとんど変化しなかったが、蛍光スペクトルにおいては 5-アミノチアゾール同様に長波長帯に極大蛍光波長を持つがその蛍光強度はイオン液体化することで著しく増加し、蛍光分子のイオン液体化の利点が見された。

### iii) ポルフィリン構造の会合・蛍光特性への影響評価

調査は多様なポルフィリンとイオン液体を用いて、中性条件とポルフィリンが会合体を形成しやすい酸性条件において吸収スペクトルと蛍光スペクトルから光特性を調査した。この中で、中性条件ではいずれの

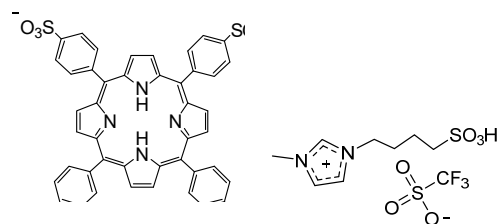


図 2. J 会合体を形成したポルフィリン TPPS (左) と添加した酸性イオン液体 (右) の構造

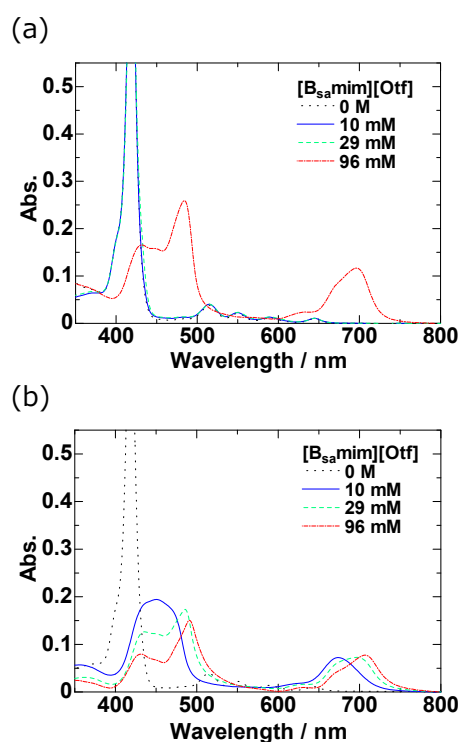


図 3. 中性 ILs 中に [Bsamim][Otf] を添加した系における TPPS の吸収スペクトル  
測定条件: 溶媒: (a) [Bmim][BF<sub>4</sub>] (b) [Bmim][N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [TPPS]=30 K uM, セル長 1 mm, 25°C

イオン液体を用いても溶媒効果によると思われるスペクトルの変化は見られなかったが、蛍光スペクトルにおいて酸性ポルフィリンと溶媒であるイオン液体 [Bmim][BF<sub>4</sub>] の間に FRET が観察され、蛍光性媒体をドナーとする FRET の観測に成功した。次に酸性イオン液体を電氣的に中性なイオン液体に添加した酸性条件下での調査を行った。図 3 は酸性イオン液体を [Bmim][BF<sub>4</sub>] と [Bmim][N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 中に添加した時のポルフィリン TPPS の吸収スペクトルである。アニオンが BF<sub>4</sub><sup>-</sup> のときは酸性イオン液体の添加量が 29 mM になるまでスペクトルに変化が見られなかったが、アニオンが N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> の時は酸性イオン液体が 10 mM の時点でシフトが観察され、29 mM の時には J 会合体の吸収である J バンドが 480 nm 付近に見られ、ポルフィリンの Q 帯の吸収も増加し、イオン液体のアニオン種によって会合体形成が影響を受けることが示唆された。蛍光スペクトルは J バンドの極大吸収波長で励起した場合は、イオン液体中では蛍光の消光が観察された。Q 帯で励起した蛍光スペクトルは保持している蛍光測定装置の性能上観察できなかったため、今後の課題として残った。

このように、酸性条件下においてイオン液体中で J 会合体の形成を確認した。また、イオン液体のカチオンやアニオン構造がポルフィリンのプロトン化や会合体形成に影響を及ぼし、これはポルフィリンのメソ位

の置換基により異なることが示された。今回の手法で獲得された J 会合体とその条件は光デバイスへの応用だけでなく、Q 帯の強い吸収から光線力学療法への応用も可能であり、メディシナルケミストリーでの利用も期待される。

#### iv) イオン液体の溶媒和挙動が蛍光色素の凝集および光特性に及ぼす影響調査

高濃度溶液中や固体状態といった凝集系において蛍光強度が増大する凝集誘起発光 (AIE) 型の蛍光色素が注目されている。アミノベンゾピラノキサントレン系色素 (ABPX) は媒体中のプロトン濃度に応答してスピロラクトン環の開閉が生じ、ジカチオン型構造において AIE 特性を示すことが報告されている。イオン液体は分子性媒体とは異なる構造特異的な溶媒和挙動を示す。そこで本項目ではイオン液体を溶媒として使用し、カチオン性色素である ABPX の吸収・蛍光波長の制御や高い吸収係数、蛍光量子収率に伴う輝度の向上を検討した。ABPX の平衡制御のためにトリフルオロ酢酸をイオン液体に添加し、光学特性を調査した。

アニオン種の異なるイオン液体を媒体に用いた ABPX01 吸収スペクトルでは、異なる吸収ピークを示したことから、イオン液体のアニオン種の違いが ABPX01 のプロトン状態に影響することが示唆された。次に蛍光スペクトルを調査したところ一方のアニオンではモノマー由来の低い蛍光発光に留まったが他方ではジカチオン会合体形成に伴う飛躍的な蛍光強度の増大が観察され、イオン液体のアニオン構造依存的な AIE 特性発現を可能にした。

今後は ABPX 構造や他の蛍光色素についても AIE 特性発現を検証する。また、イオン液体構造のスクリーニングもアニオン構造だけでなくカチオン構造についても行うと共に、本研究で新たに開発した蛍光イオン液体を媒体に用いたイオン液体による効率的な光エネルギー利用へと研究を進める。

#### 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 6 件)

① Kaoru Nobuoka, Satoshi Kitaoka, Behaviour of Double Helical DNA in Ionic Liquids, Proceedings of ICCBES 2018, ISBN 978-986-87417-8-2, 2018, pp. 171, 査読有り

② Satoshi Kitaoka, Kaoru Nobuoka, Tetsuro Hori, Effective and eco-friendly Copper(II) metalation of Tetraphenyl porphyrin utilizing ionic liquids, Proceedings of ICCBES 2018, ISBN 978-986-87417-8-2, 2018, pp. 169-170, 査

読有り

③ Satoshi Kitaoka, Kaoru Nobuoka, Masafumi Himeno, Pyridinium-Based Ionic Liquids Incorporating Disulfide Bond-Reversible Control of Phase Separation Property with Water, Chem. Lett. Vol. 47 No. 3, 2018, pp. 362-364, 査読有り

④ Satoshi Kitaoka, Akihiro Yamamoto, Tetsuro Hori, Kaoru Nobuoka, Efficient Synthesis of Porphyrin in the Acidic Ionic Liquids, Conference on Engineering and Natural Science, Conference Proceedings, ISBN 978-986-5654-18-4, 2017, pp. 994-995, 査読有り

⑤ Kaoru Nobuoka, Satoshi Kitaoka, Toyokazu Yamauchi, Thomas Harran, and Yuichi Ishikawa, Photoresponsive Ionic Liquids with an Azobenzene Moiety, Chem. Lett., vol. 45, No. 4, 2016, pp. 433-435, 査読有り

⑥ Satoshi Kitaoka, Kaoru Nobuoka, Junji Miura, Yasushi Ohga, and Yuichi Ishikawa, First Observation for Dynamic Solvent Effect in Ionic Liquids, Chem. Lett., vol. 45, No. 4, 2016, pp. 385-387, 査読有り

[学会発表] (計 29 件)

① 藤吉 太郎, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川 雄一, マンデル酸型イオン液体の合成と不斉誘導への応用, 日本化学会 第 98 春季年会 (2018), ポスター, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20~23 日

② 北岡 賢, 吉木智洋, 信岡 かつおる, マンデル酸型イオン液体の合成と不斉誘導への応用, 日本化学会 第 98 春季年会 (2018), ポスター, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20~23 日

③ 榎木 慎二, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川 雄一, イオン液体の溶媒和構造によるアミノベンゾピラノキサントレン系色素の光学的特性, 日本化学会 第 98 春季年会 (2018), 口頭, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20~23 日

④ 宇都宮 有輝, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川 雄一, アミノチアゾール誘導体を有する蛍光性イオン液体の合成, 日本化学会 第 98 春季年会 (2018), 口頭, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20~23 日

⑤ 榎木 慎二, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川 雄一, 凝集誘起発光型蛍光色素の光特性に与えるイオン液体の効果, 第 47 回複素環化学討論会, ポスター, 高知県立県民文化ホー

ル, 2017年10月26日~28日

⑥大賀 弘貴, 鈴木 絢子, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 大賀恭, 石川雄一, 不斉誘導を意識した非対称型クロメン誘導体の光応答に与えるキラリ/アキラリ溶媒効果, 第28回基礎有機化学討論会, ポスター, 九州大学, 2017年9月7~9日

⑦ Satoshi Kitaoka, Kaoru Nobuoka, Akihiro Yamamoto, A Simple Method for Efficient Synthesis of Tetraarylporphyrin, 10th Liquid Matter Conference, ポスター, リュブリャナ (スロベニア), 2017年7月17~21日

⑧ Kaoru Nobuoka, Satoshi Kitaoka, Ryota Sano, Yasushi Ohga, Yuichi Ishikawa, Effect of Anionic Structure of Ionic Liquids on Thermal Cyclization of Chromene Derivatives with Polar Substituents, 10th Liquid Matter Conference, ポスター, リュブリャナ (スロベニア), 2017年7月17~21日

⑨大賀 弘貴, 鈴木 絢子, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 大賀恭, 石川雄一, 不斉誘導を意識した非対称型クロメン誘導体の光応答に与える溶媒効果, 第54回化学関連支部合同九州大会, ポスター, 北九州国際会議場, 2017年7月1日

⑩宇都宮 有輝, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, 発光特性を有する機能性イオン液体の開発, 第54回化学関連支部合同九州大会, ポスター, 北九州国際会議場, 2017年7月1日

⑪榎木 慎二, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, アミノベンゾピラノキサントン系色素の凝集体形成に与えるイオン液体の効果, 第54回化学関連支部合同九州大会, ポスター, 北九州国際会議場, 2017年7月1日

⑫榎木 慎二, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, イオン液体中におけるアミノベンゾピラノキサントン系色素の凝集性及び光特性調査, 日本化学会第97春季年会2017, ポスター, 慶応大学日吉キャンパス, 2017年3月16~19日

⑬ KITAOKA Satoshi, IZAWA Shintaroh, NOBUOKA Kaoru, Synthesis of Phthalocyanines Utilizing Ionic Liquids, 日本化学会第97春季年会2017, ポスター, 慶応大学日吉キャンパス, 2017年3月16~19日

⑭宇都宮 有輝, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, イオン液体化した蛍光分子の光特

性, 第46回複素環化学討論会, ポスター, 金沢歌劇座, 2016年9月26日~28日

⑮伊藤 幸樹, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, イオン液体がポルフィリンの光特性および会合特性に与える溶媒効果, 第46回複素環化学討論会, ポスター, 金沢歌劇座, 2016年9月26日~28日

⑯北岡 賢, 伊澤 伸太郎, 信岡 かつおる, イオン液体を活用したフタロシアン合成法の開発, 第46回複素環化学討論会, ポスター, 金沢歌劇座, 2016年9月26日~28日

⑰ Kaoru Nobuoka, PHOTORESPONSIVE IONIC LIQUIDS WITH AN AZOBENZENE MOIETY, 26th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, ポスター, ウィーン (オーストリア), 2016年7月3~8日

⑱宇都宮 有輝, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, 蛍光性イオン液体の合成及び光特性, 第53回化学関連支部合同九州大会, ポスター, 北九州国際会議場, 2016年7月2日

⑲伊藤 幸樹, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, イオン液体中におけるポルフィリンの会合特性調査, 第53回化学関連支部合同九州大会, ポスター, 北九州国際会議場, 2016年7月2日

⑳大賀 弘貴, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 大賀恭, 石川雄一, キラルイオン液体と非対称クロメン誘導体の相乗効果, 第53回化学関連支部合同九州大会, ポスター, 北九州国際会議場, 2016年7月2日

㉑宇都宮 有輝, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, クマリン骨格を有する蛍光性イオン液体の合成, 日本化学会第96春季年会(2016), ポスター, 同志社大学, 2016年3月24~27日

㉒大賀 弘貴, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 大賀恭, 石川雄一, 非対称なクロメン誘導体を生み出すキラリイオン液体システム, 日本化学会第96春季年会(2016), ポスター, 同志社大学, 2016年3月24~27日

㉓伊藤 幸樹, 信岡 かつおる, 北岡 賢, 石川雄一, イオン液体中におけるポルフィリンの光特性及び会合特性調査, 日本化学会第96春季年会(2016), 口頭, 同志社大学, 2016年3月24~27日

㉔北岡 賢, 加村 良磨, 匠 輝晃, 信岡 かつおる, イオン液体を活用した可溶性フタロシアン

ニンの合成, 第 45 回複素環化学討論会, ポスター, 早稲田大学, 2015 年 11 月 19~21 日

⑳佐野 稜太, 信岡 かおる, 北岡 賢, 大賀 恭, 石川雄一, クロメン誘導体の熱閉環反応に及ぼすイオン液体のアニオン効果とクロメン置換基の影響, 第 26 回基礎有機化学討論会, ポスター, 愛媛大学, 2015 年 9 月 24-26 日

㉑伊藤 幸樹, 信岡 かおる, 北岡 賢, 石川雄一, ポルフィリンの光特性に与えるイオン液体の溶媒効果, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, ポスター, 北九州国際会議場, 2015 年 6 月 27 日

㉒佐野 稜太, 信岡 かおる, 北岡 賢, 大賀 恭, 石川雄一, イオン液体の溶媒和挙動に及ぼすクロメン置換基の極性効果, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, ポスター, 北九州国際会議場, 2015 年 6 月 27 日

㉓伊藤 幸樹, 信岡 かおる, 石川 雄一, イオン液体及びイオン液体中におけるポルフィリンの光特性, 第 64 回高分子学会年次大会, ポスター, 札幌コンベンションセンター, 2015 年 5 月 27 日-29 日

㉔ Kaoru Nobuoka, Green asymmetric synthesis with proline based chiral ionic liquid catalyst, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Green Chemistry, ポスター, La Rochelle (France), 2015 年 5 月 3-7 日

[その他]

ホームページ等

<http://www.appc.oita-u.ac.jp/orgchem/ishic hem/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

信岡 かおる (NOBUOKA Kaoru)

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号：10398258

### (2)研究分担者

北岡 賢 (KITAOKA Satoshi)

近畿大学・工学部・講師

研究者番号：50457602

石川 雄一 (ISHIKAWA Yuichi)

大分大学・理工学部・教授

研究者番号：30184500