

平成 21年 5月15日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18350073

研究課題名（和文）化学刺激および物理刺激に感応答する、超分子発光スイッチの創成と発光作用機序の解明

研究課題名（英文）Development of Supramolecular Emission Switching Systems Responsible for Chemical and Physical Stimuli and Clarification of Their Mechanisms

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：

酸性部位をもつ共役π電子系化合物を種々のアミンと組み合わせたハイスループットな結晶工学的手法により、明確に定義できるナノクラスターや、様々の分子配列をもつ発光性結晶の作製に成功した。さらに、後者の一連の結晶の発光強度や発光色の体系的な分析により、固体蛍光発光の強度に関する新しい発光作用機序を提案した。また、結晶内の分子構造の情報を、転写、伝達しエキシマー発光として出力するモデル系を構築した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2007年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：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：光物性、結晶工学、超分子化学、アントラセン、アヌレン

1. 研究開始当初の背景

従来の発光化学の研究は、溶液中などの等方的な均一系における分子の設計・合成、発光環境場（溶媒、pH等）の構築を主として行われてきた。また固相状態における発光材料の開発も、液相中の結果および計算化学での単分子の計算結果をもとにした分子設計・有機合成による分子構造の探索が中心であった。一方で、有機固体の物性はその分子構造だけでなく、分子の集合様式にも依存する。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、配列を制御し、調整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。

これまでに比較的機構の理解が容易である電気物性については電荷移動錯体など、このような考えから分子構造の設計が行われてきた。一方で、紫外可視光の吸収、あるいは発光物性に関しての材料開発は行われてきたが、分子集合と吸収・発光機序の相関に関する詳細な研究はなされてこなかった

以上の背景を踏まえ、本研究では液相中における化学物質の紫外可視吸光、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、発光プロセスなど光物性との相関を理解し、自由

に取り扱えるようになることを目指した。

2. 研究の目的

本研究課題では、多環式芳香族や環状共役化合物などの、π電子共役系有機分子の分子構造と分子集合様式に注目した結晶工学的手法により、様々な化学刺激および物理刺激等に感応答して、発光強度や発光色を可逆的に変化させることができる「超分子発光スイッチの創成とその発光作用機序の解明」を目指して研究を行った。

3. 研究の方法

本研究課題で用いるシステムとして、代表者が長年取り組んできたホスト-ゲスト包接結晶を取り入れた。すなわち、多環式芳香族化合物を発光性の包接ホストとして用い、様々な化学種をゲストとして用い、発光性ホストに化学刺激を与える系の構築を行った。本系では、ゲスト化学種の吸着・脱離においても、結晶構造（ホストフレームワーク）を維持し、特定の均一性をもって有機固体に対して刺激を与えることができると期待した。また、刺激媒体としては溶液でも気体でも取り込むことができ、幅広い応用が可能であると期待した。

研究の概要としては、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った。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にした。また得られた物質について光物性、熱物性などの物理物性の観察を行った。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した。

(1) 本研究では発光変調材料のハイスループット（高速大量処理）な物質のスクリーニングを達成するために有機塩を発光性包接ホストとして用いた。この有機塩は、2つの酸、塩基成分を混ぜ合わせるだけで無数の超分子複合体（擬似分子）を作り出せる。超分子複合体の修飾には様々な置換基を有する対イオンを用意するだけでよく、煩雑な有機合成を伴わないことから高速かつ大量に有用な発光性物質の探索が可能である。また、多様な光物性をもった結晶系を構築するために、多環式芳香族化合物に酸性基を導入した種々の機能団分子を合成した。

(2) 合成した機能団分子と種々のアミンとを組み合わせて、複合体物質を作製した。アミンに関しては無数に市販されており、計画通り多量の複合体物質を高速に作成することが可能であった。多彩な置換基は超分子構造制御因子として有用である。

(3) 多量に作成した有機塩を様々な有機溶媒から結晶化させた。得られた結晶は、その超分子構造の化学的、物理化学的性質を紫外

可視分光法、赤外分光法によって明らかにした。さらに得られた測定データより、超分子構造による包接現象について検討した。

(4) 良好な結晶について、単結晶 X 線構造解析により超分子集合を明らかにした。さらに構造データを詳細に検討することにより発光機能団の集合様式、発光機能団に作用する種々の相互作用について考察した（水素結合、 π - π 相互作用、C-H- π 相互作用等）。

(5) ゲスト分子の吸着・脱離、相転移などにより単結晶が保てず、単結晶 X 線構造解析により構造変化を追跡できない場合があったが、その場合は、粉末 X 線回折測定により、化学および物理刺激による結晶構造変化・相転移などの動的な変化を追跡した。動的な変化を追跡すること発光スイッチングの研究をする上で非常に重要である。

(6) DSC、TG-DTA を用いた熱分析を行うことによって、包接ゲストの導入出についての時間分解的に計測を行い、包接現象のダイナミクスについて検討した。

(7) 本研究の第一の目的である、発光特性・発光挙動について測定した。蛍光分光法により、発光スペクトル、発光量子効率、発光寿命を明らかにした。

4. 研究成果

(1) スルホン酸とアミンからなる超分子ナノクラスターの構造制御

種々の脂肪族あるいは芳香族スルホン酸をトリフェニルメチルアミン(TPMA)と当量で混合すると、4:4 の化学両論比で図 1 にしめすキューブ様の[4+4]超分子クラスターを簡便に得られる事を初めて見出した。X 線結晶構造解析の結果、クラスター内では、構成要素のアンモニウムおよびスルフォネートが指向性をもった水素結合のドナーおよびアクセプターとして機能し、強固な 12 本の水素結合を協奏的に形成していることが明らかになった。また TPMA の立体的な効果により閉じた水素結合ネットワークを与えたと考えられる。この[4+4]クラスターは、内部が親水性、外郭が疎水性の逆ミセル様の構造になっており、非極性溶液中でも安定に形成されることが ESI マススペクトルおよび ^1H NMR スペクトル分析によって明らかになった。

注目すべき点は、この[4+4]クラスターは、スルホン酸の置換基に対して非常に寛容であり、種々の構造を導入することが可能であるということである。本研究では、メチル基から 2-アントラキノン基までの幅広い置換基をもつ[4+4]クラスターの形成を確認しており、そのクラスターサイズは 18 Å から 27 Å にまで及ぶ。今後、スルホン酸の官能基化を行うことによって、例えば発光性部位を導入するなどの機能化が容易に行えると期待さ

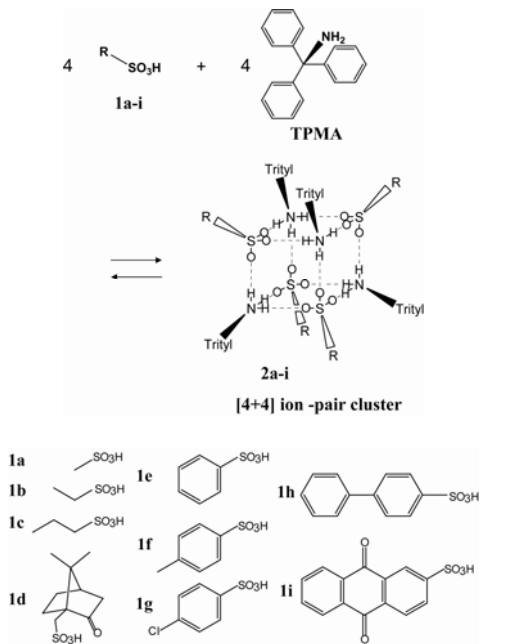


図 1. 有機スルホン酸 1a-i と TPMA から形成する [4+4]超分子クラスター

れる。

また、スルホン酸に加えカルボン酸およびホスホン酸においても、[4+4]クラスターが形成することを見出した。しかし、これらの[4+4]クラスターの場合、形成される水素結合は等価ではなく、水素結合のトポロジーは非常に複雑であった。代表者は、[4+4]クラスター内の水素結合トポロジーを整理し、論理的に体系化した。このような解析は今後、さらに複雑な超分子集合の設計・構築を行う上で非常に有用な情報である。

(2) 超分子構造と発光特性

以前の研究から、代表者は同一の発光体を用いても、分子配列によって固体発光挙動を大きく変化させることができるが明らかとしてきた。したがって新規の配列を設計することは、合成によって新たな化合物を設計するのと同じように、新規な固体発光特性を創

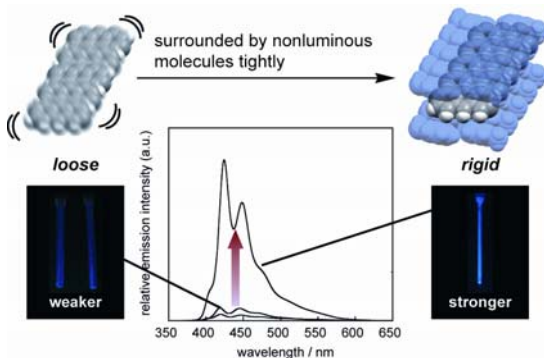


図 3. ADS 周辺のパッキングの剛直性と発光強度の関係

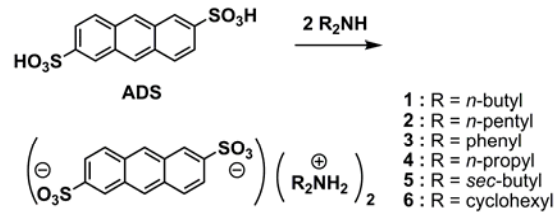


図 2. ADS と種々の 1 級アミンを用いた有機塩の合成

出することができるといえる。これまでのスルホン酸とアミンを用いた二成分系の固体発光変調システムは簡便な作成方法のため、分子配列や固体発光のハイスループットなスクリーニングが可能となり、これらの相関を検討するのに適していた(図 2)。

今回、構造制御部位に、アミン 1, 2, 3 を用いたところ、得られた塩の結晶はいずれも同様の ADS の配列様式を示したにもかかわらず、全く異なる発光強度を示した。この事実は、ADS アミン有機結晶の発光強度を変調させる要因が、ADS の分子集合様式の相違以外にも存在することを示唆するものである。結晶構造と蛍光発光挙動を慎重に考察した結果、発色団周辺のパッキングの剛直性が、発光強度に大きく影響を与えることが明らかになった(図 3)。

さらに、アントラセン部位のバラエティに富んだ分子配列を得るために、分子情報源となりうるヘテロ分子を含む構成要素を、ゲストとして導入した三成分系システムを確立した。アミンのスクリーニングの結果、ADS と (*rac*)-*s*-ブチルアミン (*rac*-*s*BuA) の塩において、ゲストを包接させるチャンネル構造をもったフレームワークが形成することがわかった。さらにベンゼンや 1,4-チオキサンをゲストとして用いたときアントラセン部位の配列は、良く見られるパラレル状の一次元配列であったのに対し、1,4-ジオキサンのときには新規なジグザグ状の一次元配列となった。このジグザグ状の一次元配列の固体発光スペクトルは、パラレル状と比べて長波長側にブロードなスペクトルを示した。この発光スペクトルは、ジグザグ状配列におけるアントラセン部位の大きな重なり起因しており、アントラセンのエキシマー状発光であると考えられる。アントラセンのエキシマー発光は、室温において二量化反応が効率よく起こるため、通常観測されない。また、結晶場のようにアントラセンを固定化させ反応を防ぐことができる状態でも、エキシマー発光の例は数少ない。このような観点からも、本研究の結果は非常に興味深い。また種々のアミンやゲストのスクリーニングの結果から、このジグザグ状配列は三成分系のそれぞれの構成要素が協同的に働くことに

よって起こっていることが明らかとなった。ゲストである 1,4-ジオキサンは、ADS と (*rac*)-sBuA とのフレームワークのチャンネル空間内で、1,4-ジオキサン同士の CH/O 相互作用を介して形成される face-to-edge 配列となっている。この 1,4-ジオキサンの face-to-edge 配列がテンプレートとなり、アントラセン部位の水素と 1,4-ジオキサンとの間の CH/O 相互作用を介して、アントラセン部位のジグザグ状配列が達成されていると考えられる。さらに 1,4-ジオキサンの face-to-edge 配列は、その周りの (*rac*)-sBuA の R 体と S 体の交互配列と噛み合っており形成していることが明らかになった。このような協同的な作用は (*rac*)-sBuA と 1,4-ジオキサンの組み合わせにのみ特異的に見られることから、一連の過程を次のように解釈することができる。まず分子情報源である 1,4-ジオキサンは (*rac*)-sBuA と噛み合うことにより、face-to-edge 配列を形成し、その分子情報を増幅させる。さらにこの face-to-edge 配列が、アントラセン部位に転写されることによってジグザグ状配列が形成され、これが固体発光として翻訳されてエキシマー状の発光を示した。

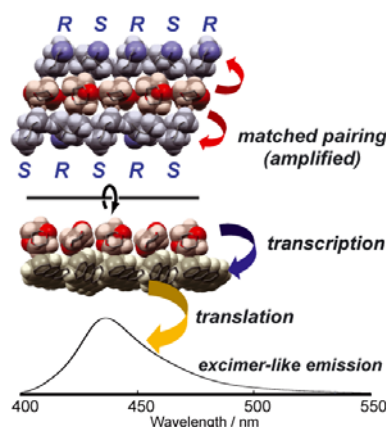


図 4. アミン-ジオキサン-ADS における構造情報の伝達とエキシマー発光によるアウトプット。

(3) DBA 誘導体 **2** の超分子集合様式に依存した固体光電子物性

機能団分子として、アントラセン以外に環状共役分子であるデヒドロアヌレン(DBA)を用いた。DBA の周囲にカルボキシル基を導入した誘導体 **2** を合成した(図 5a)。DBA **2** は、カルボキシル基の水素結合を介したネットワーク化、あるいは第二成分の添加による超構造の制御が期待される。現在までに、DBA**2** と DMSO との共結晶により、DBA コアが 1 次元カラム状にスタックし、かつ DBA 平面がカラム軸に対し完全に垂直な超構造(一次元同軸積層構造)の構築に成功している(図 3d)。一般に DBA などの平面共役炭化

水素はヘリングボン様に結晶化することが多いが、本系ではカルボキシル基に水素結合した DMSO 分子が **2** を上記構造へと配列するための足掛かりとなり(図 5e)、これまでに報告例の無い特異な分子配列をもつ結晶を与えた。この結晶は、ヘリングボン構造を持つ親化合物 **1** の結晶に比べ(図 3c)、強度の弱い長波長の蛍光を示したほか(図 3b)、5 倍大きな電荷移動度の値($1.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)をカラム軸方向において示した。さらに、**2** のカラム軸方向の電荷移動度の値は、それに直交する方向よりも 12 倍大きな値を与えた。有機結晶がこのような大きな異方性をもつ電荷移動度を示した例はこれまでになく、DBA **2** を一次元同軸積層構造に配列することができて初めて達成された結果である。

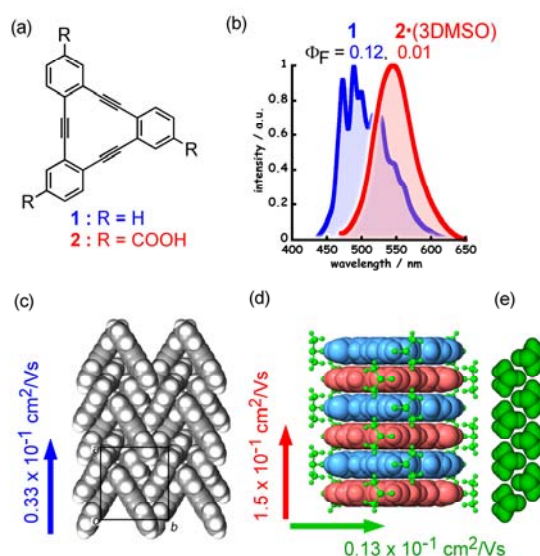


図 5. DBA**1**, **2**(a) の結晶構造(c,d)と、集合様式に大きく依存した固体蛍光(b)および電荷移動(c,d). DBA**1** は、DMSO の組む足場(e)によって、一次元超構造を構築できる。

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 30 件)

- ① Y. Mizobe, T. Hinoue, A. Yamamoto, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Hasegawa, N. 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**, *in press*. 査読有
- ② N. Tohnai, M. Kurata, H. Nakajima, A. Yamamoto, T. Hinoue, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, Effect of steric complementarity on solid-state

- optical properties of ternary CT complexes; BPDS, aliphatic amines and TCNQ, *J. Phys. Chem. C* **2009** in press. 査読有
- ③ I. Hisaki, H. Shigemitsu, Y. Sakamoto, Y. Hasegawa, Y. Okajima, K. Nakano, N. Tohnai, M. Miyata, Octadecahydrodibenzo [12]annulene-Based Organogels: Two Methyl Ester Groups Prevent Crystallization and Promote Gelation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, in press. 査読有
- ④ I. Hisaki, N. Shizuki, K. Aburaya, M. Katsuta, N. Tohnai, M. Miyata, Structures of Brucinium Cholate: Bile Acid and Strychnine Derivatives Meet in the Crystals, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1280-1283. 査読有
- ⑤ A. Yamamoto, M. Matsumoto, T. Hinoue, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Reversible Transformation and Fluorescence Modulation in Polymorphic Crystals of *n*-Butyl ammonium 2-Naphthalenesulfonate, *Synthetic Metals*. **2009**, in press. 査読有
- ⑥ I. Hisaki, Y. Sakamoto, H. Shigemitsu, N. Tohnai, M. Miyata, Conformational Polymorphism of Octadecahydrodibenzo[12] annulene with Methyl Phthalate Moieties, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 414-420. 査読有
- ⑦ K. Aburaya, T. Murai, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Highly Efficient Enantio-resolution of 2,2-Dimethyl-3-hexanol with Cholamide Crystals on the Basis of Intercalation and Bilayer Inversion, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1224-1225. 査読有
- ⑧ T. Hinoue, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Modulation of Solid-state Luminescence Quantum Efficiency Based on CH-O Intermolecular Interaction, *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 642-643. 査読有
- ⑨ I. Hisaki, Y. Sakamoto, H. Shigemitsu, N. Tohnai, M. Miyata, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, Superstructure-Dependent Optical and Electrical Properties of Unusual Face-to-Face pi-Stacked One-Dimensional Assembly of Dehydrobenzo[12]annulene in Crystalline State, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 4178-4187. 査読有
- ⑩ T. Yuge, T. Sakai, N. Kai, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Topological Classification and Supramolecular Chirality of 2₁-Helical Ladder-type Hydrogen-Bond Networks Composed of Primary Ammonium Carboxylates: Bundle Controls in 2₁-Helical Assemblies, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2984-2993. 査読有
- ⑪ K. Aburaya, K. Nakano, K. Sada, N. Yoswathananont, M. Shigesato, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Importance of Weak Hydrogen bonds in the Formation of Cholamide Inclusion Crystals with Aromatic Guests, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1013-1022. 査読有
- ⑫ T. Yuge, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Guest-Induced Topological Polymorphism of Pseudo-Cubic Hydrogen Bond Networks - Robust and Adaptable Supramolecular Synthons, *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 263-266. 査読有
- ⑬ I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Supramolecular Tilt Chirality in Crystals of Steroids and Alkaloids, *Chirality* **2008**, *20*, 330-336. 査読有
- ⑭ T. Yuge, N. Kai, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, Topologically Different Two Pseudo-Decahedral Hydrogen Bond Networks Composed of Triphenylmethyl-ammonium Phosphonates, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1390-1391. 査読有
- ⑮ K. Aburaya, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Dependence of the Enantioselectivity on Reversion of Layer Directions in Cholamide Inclusion Compounds, *Chem. Commun.* **2007**, 4257-4259. 査読有
- ⑯ M. Miyata, N. Tohnai, I. Hisaki, Crystalline Host-guest Assemblies of Steroidal and Related Molecules: Diversity, Hierarchy and Supramolecular Chirality, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 694-702. 査読有
- ⑰ T. Yuge, N. Tohnai, T. Fukuda, I. Hisaki, M. Miyata, Topological Study of Pseudo-Cubic Hydrogen Bond Networks in a Binary System Composed of Primary Ammonium Carboxylates: An Analogue of Ice Cube, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 4163-4168. 査読有
- ⑱ Y. Mizobe, T. Hinoue, M. Miyata, I. Hisaki, Y. Hasegawa, N. Tohnai, Guest-dependent Distinct Changes in Arrangements of Anthracene and the Corresponding Fluorescence Characteristics in Ternary System: Transcription and Translation of Guest Molecular Information, *Bull. Chem. Soc.*

- Jpn.*, **2007**, *80*, 1162-1172. 査読有
- ⑱ N. Tohnai, Y. Mizobe, M. Doi, S. Sukata, T. Hinoue, T. Yuge, I. Hisaki, Y. Matsukawa, M. Miyata, Well-Designed Supramolecular Clusters Comprising Triphenylmethylamine and Various Sulfonic Acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2220-2223. 査読
- ⑲ T. Watabe, K. Kobayashi, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Guest-Induced Supramolecular Isomerism and Chirality of Brucine Inclusion Crystals with Aliphatic Alcohols: A Hierarchical Interpretation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 464-475. 査読有
- ⑳ Y. Mizobe, M. Miyata, I. Hisaki, N. Tohnai, Isomerism Effect on Flexibility of Layered Frameworks in Organic Salts of 4,4'-Biphenyldisulfonic Acid with Primary Amines, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 280-281. 査読有
- ㉑ A. Tanaka, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, Supramolecular Tilt-Chirality Derived from Symmetric Benzene Molecules: Handedness of the 2_1 Helical Assembly, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 230-238. 査読有
- ㉒ TY. Mizobe, H. Ito, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Hasegawa, N. Tohnai, Anomalous anthracene arrangement and the corresponding rare excimer emission in the solid-state by transcription and translation of molecular information, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4295-4298. 査読有
- ㉓ A. Tanaka, K. Inoue, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, A. Matsumoto, Supramolecular Chirality in Layered Crystals of Achiral Ammonium Salts and Fatty Acids: A Hierarchical Interpretation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4142-4145. 査読有
- ㉔ T. Yuge, M. Miyata, N. Tohnai, Novel Design of Tunable Organic Clay Mimic Structures Based On the Connection of One-Dimensional Supramolecular Synthons, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1271-1273. 査読有
- ㉕ Y. Mizobe, N. Tohnai, H. Ito, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Hasegawa, A Novel Strategy for Fluorescence Enhancement in the Solid-State: Affording Rigidity to Fluorophores Packing, *Chem. Commun.* **2006**, 2126-2128. 査読有

[学会発表] (計6件)

- ① Norimitsu Tohnai, Ichiro Hisaki, Miki-ji Miyata, Creation of the Supramolecular Chirality in [4+4] Cubic Ion-Pair Cluster, International Conference Chirality at the Nanoscale, 2007/9/18, シツチェス・スペイン
- ② 藤内謙光, ビフェニルアントラセン誘導体のゲスト依存的蛍光変調と動的挙動、有機結晶シンポジウム、2007/9/7、千葉大学
- ③ 樋上友亮・藤内謙光・久木一郎・宮田幹二、アントラセンジスルホン酸アンモニウム塩を用いた特異的配列に基づく多様な固体発光挙動、光化学討論会、2007/9/28、信州大学
- ④ 中島裕美・藤内謙光・久木一郎・宮田幹二、アントラセンジスルホン酸アンモニウム塩とTCNBからなる電荷移動錯体の積層様式の異なる結晶構造に起因した固体発光挙動、光化学討論会、2008/9/13、大阪府立大学
- ⑤ Tomoaki Hinoue, Norimitsu Tohnai, Ichiro Hisaki, Miki-ji Miyata, Tunable solid-state luminescent colors based on molecular arrangements of ammonium anthracenedisulfonates, Joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, 2008/7/16/, Las Vegas, Nevada, USA
- ⑥ 藤内謙光・久木一郎・宮田幹二、水素結合性クラスターの連結による高次超分子構造体の構築と機能化、高分子討論会、2008/9/23、大阪市立大学

[図書] (計1件)

藤内謙光、久木一郎、宮田幹二「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」超分子ポリマーの階層的構築および機能性ナノ空間に基づく革新的機能の創出と応用展開、シーエムシー出版

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

藤内 謙光 (TOHNAI NORIMITSU)
大阪大学・大学院工学研究科・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

(3) 連携研究者