

令和 3 年 4 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19077

研究課題名(和文)プロペラキラリティーを基盤とする動的制御可能なキラル発光材料

研究課題名(英文)Functional Chiral Materials based on Propeller Chirality Dynamics

研究代表者

森 直(Mori, Tadashi)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70311769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ヘキサアリアルベンゼン誘導体が機能性を有するキラル発光材料となりうることを明らかとし、またその動的挙動の本質を解明した。主たる成果は、国際会議における招待講演、J. Am. Chem. Soc.誌、Angew. Chem. Int. Ed.誌を含む計30報強の論文発表などである。本成果をまとめた総説は高被引用論文として高い注目を集めるに至っており、世界初の有機小分子の円偏光発光にかかる書籍も単独編集、発行し、本分野を先導することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機小分子を用いるキラル発光材料の開発を行った。キラル発光はセキュリティ光通信技術、偽造防止用の紙幣印刷、キラリティーを感知するバイオセンサーへの応用、三次元表示可能なディスプレイへの応用などが期待されている。このような材料には高い発光量子収率と異方性が不可欠であるが、さらに機能性を付与できればその応用可能性は計り知れない。本研究では、機能性のキラル発光材料開発の端緒となる基礎研究に位置づけられる。本成果によりヘキサアリアルベンゼン誘導体が機能性を有するキラル発光材料となりうることを示された。この知見に基づき、今後さらに高性能な機能性キラル発光材料開発が進むことが期待される。

研究成果の概要(英文)：This study revealed that the hexaarylbenzene derivatives are able to function as unique chiral materials due to their propeller chirality and the dynamic propeller-blade interactions. Success of our implication and the detailed experimental observations have been published in more than 30 research papers as well as invited international lectures and in other media. A review article related on this topic has been selected as a highly cited manuscript and the first book on this subject was appeared recently.

研究分野：化学

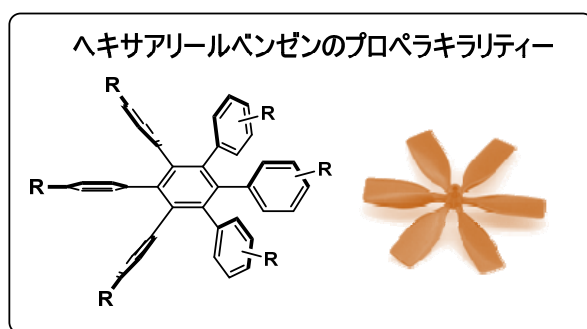
キーワード：キラル発光材料 機能性材料 ヘキサアリアルベンゼン トロイダル相互作用 スイッチング機能 円二色性 異方性 プロペラキラリティー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

次世代のキラル発光材料の開発において、①強い偏光異方性（キラリティーの度合い）と、②強い発光強度と波長制御（発光特性の改良）に加え、③機能性（機能の ON-OFF 性能の付与等）が重要となる。発光はキラル化合物に限定される物性ではないため②に関する研究は多く、一定に域に達していると判断できる。またキラル化合物ならではの①の制御に関しては、申請者の研究を中心によりやく制御指針が見えてきた。その一方で、これまでの研究では、構造が剛直な多環式の芳香族化合物を中心とした発光材料が多く開発されてきた背景もあり、③の機能性までは手が付けられてこなかった。本研究提案発案当初、機能性を謳ったようなキラル発光材料は皆無であった。

本提案では、ヘキサアリアルベンゼン (HAB) 誘導体のプロペラキラリティーに着目した。HAB の特徴的なプロペラ状の構造体において、側鎖アリアル基は中心のベンゼンに対して比較的自由に回転しうるが、そのプロペラ角(θ)に応じてキロプティカル特性も大きく変化する。また、プロ



ペラは、隣接するアリアル基の影響でミノ状に連動して動く。このような性質により、僅かな羽根の傾きが系全体として大きな方向性を有し、強いキラリティーを発現する。一方、羽根同士の相互作用を最大化するには、羽根が中心ベンゼンに対し垂直となる構造（トロイダル構造と呼ばれる）が必要であり、この場合全体構造としてはアキラルとなり、キラリティーは発現しない。即ち、HAB のプロペラキラリティーが ON-OFF 可能なキラル材料のモチーフとなり、プロペラの動的挙動をうまく活用することでそのキロプティカル特性を自在に制御すること、即ち、変調可能なキラル発光材料の開発も可能となる、との着想を得て、本提案「プロペラキラリティーを基盤とする動的制御可能なキラル発光材料」の発案に至ったものである。

2. 研究の目的

キラリティーとは物体や現象がその鏡像と重ね合わせられない性質をいい、自然界における普遍現象である。有機キラル発光材料は3Dディスプレイや立体視内視鏡などの外科医療技術、セキュリティ情報通信に必須な基盤技術となっている。

このような次世代キラル発光材料開発における3要素は、①キラリティーの度合いの大きさ（高偏光異方性）、②強い発光性能と波長制御（発光特性）に加え、③機能性の付与である。機能性とは、状況に応じてキラリティーを ON-OFF できること、さらには、その強度を変調できることである。既存の研究は①や②を改良するものが主流であり、③の機能性を明確に有したキラル発光材料はこれまでに存在しない。また、機能性を志向した関連研究もほとんどなされていない。このような背景を踏まえ、③の現状を打破するべく「プロペラキラリティーを基盤とする動的制御可能なキラル発光材料」の開発を進めることが本研究提案の目的である。

3. 研究の方法

ヘキサアリアルベンゼン (HAB) 誘導体のように、芳香族化合物の隣接位をアリアル基で多数

置換すると、アリアル基間の相互作用によりプロペラ型の形状が誘起される。アリアル基間でのドーナツ状(トロイダル)相互作用に関する研究は多いが、右回り、左回りのプロペラ形状に関してはほとんど注目されてこなかった。申請者はこのプロペラキラリティーの特徴に着目した。励起子相互作用の理論では、プロペラのなす角(θ)が 60 度付近で最も強いキラル物性(キロプティカル特性; CD スペクトルなど)を示し、90 度では CD 強度が 0 となる(プロペラが反転すれば逆符号)。即ち、HAB 誘導体は環境によってさまざまな強度のキラリティーを発現できる分子モチーフとして期待できる。本提案では、このようなプロペラキラリティーを活用し、キラル発光材料を機能化する。即ち、プロペラ角の外部応答変化を利用して発光材料の機能化を実現する。

本提案では、外部刺激によりプロペラのなす角を調節可能な上記分子モチーフを基盤とし、変調可能な次世代機能性キラル発光材料を創成し実証するとともに、今後の材料開発の設計指針を得る。外部刺激としては、温度や圧力のほか、他分子との相互作用(分子認識や凝集など)、フィルム状にした際の延伸や機械刺激(こすったりすること)、にそれぞれ応答するプロペラ型分子を構築し、その性能を溶液中を中心に、フィルム状物性等もあわせ評価・検証した。

4. 研究成果

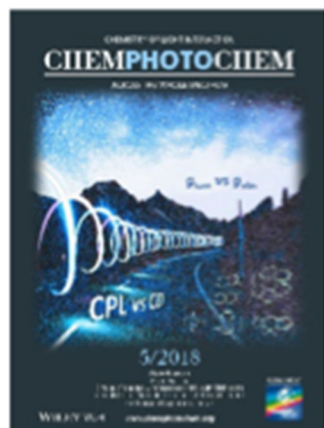
本挑戦的研究の成果により、ヘキサアリアルベンゼン誘導体が期待通り機能性を有するキラル発光材料となりうること、その動的挙動の本質が明らかとなった (A)。また、より複雑で高機能なキラル発光材料への展開とそのスイッチング挙動の制御、さらには、アップコンバージョン等の電子材料への応用、などへも発展的に展開できた。一例として、ヘキサアリアルベンゼン型プロペラキラリティーと三重項対消滅による電子的励起状態の制御、スイッチング機能の付加、センシング性能の評価、応答性能の向上、などがあげられる。また、ポリマーブレンドやフィルム状態、固相状態、高圧下での物性評価と材料としての応用、などについても検討を進めている。

研究成果の詳細は本報告書後半に示すとおりであるが、国際会議における招待講演はもとより、J. Am. Chem. Soc. 誌、Angew. Chem. Int. Ed. 誌を含む計 30 報強の論文発表に示されるとおりである。また、本成果をまとめた総説 (B) は高被引用論文として高い注目を集めるに至っている。さらには、世界初の有機小分子の円偏光発光にかかる書籍 (C) を執筆し (Propeller Chirality: Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence)、本分野を先導することができた。

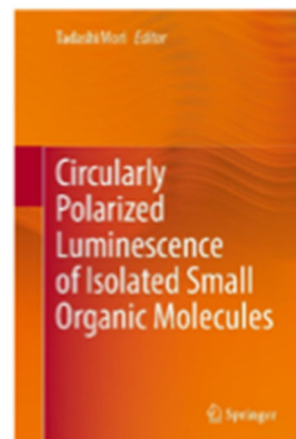
(A)



(B)



(C)



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計28件（うち査読付論文 28件／うち国際共著 6件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tani Keita, Imafuku Risa, Miyanaga Kanae, Masaki Miyuki Eiraku, Kato Haruka, Hori Kazushige, Kubono Koji, Taneda Masatsugu, Harada Takunori, Goto Kenta, Tani Fumito, Mori Tadashi	4. 巻 124
2. 論文標題 Combined Experimental and Theoretical Studies on Planar Chirality of Partially Overlapped C2-Symmetric [3.3](3,9)Dicarbazolophanes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2057 ~ 2063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c00286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kosaka Tomoyo, Iwai Satono, Fukuhara Gaku, Imai Yoshitane, Mori Tadashi	4. 巻 25
2. 論文標題 Hydrostatic Pressure on Toroidal Interaction and Propeller Chirality of Hexaarylbenzenes: Explicit Solvent Effects on Differential Volumes in Methylcyclohexane and Hexane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2011 ~ 2018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201804688	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori Tadashi	4. 巻 49
2. 論文標題 Propeller Chirality	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Kokagaku	6. 最初と最後の頁 163 ~ 166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toda Mitsunobu, Inoue Yoshihisa, Mori Tadashi	4. 巻 3
2. 論文標題 Circular Dichroisms of Mono- and Dibromo[2.2]paracyclophanes: A Combined Experimental and Theoretical Study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 22 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b01642	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Hiroki, Kato Yuka, Fujiki Michiya, Inoue Yoshihisa, Mori Tadashi	4. 巻 122
2. 論文標題 Combined Experimental and Theoretical Study on Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence of Configurationally Robust D3-Symmetric Triple Pentahelicene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7378 ~ 7384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b05247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Hiroki, Inoue Yoshihisa, Mori Tadashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Cover Feature: Circularly Polarized Luminescence and Circular Dichroisms in Small Organic Molecules: Correlation between Excitation and Emission Dissymmetry Factors (ChemPhotoChem 5/2018)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 383 ~ 383
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201800093	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Hiroki, Inoue Yoshihisa, Mori Tadashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Circularly Polarized Luminescence and Circular Dichroisms in Small Organic Molecules: Correlation between Excitation and Emission Dissymmetry Factors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 386 ~ 402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201800015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Hiroki, Ikenosako Mina, Kato Yuka, Fujiki Michiya, Inoue Yoshihisa, Mori Tadashi	4. 巻 1
2. 論文標題 Symmetry-based rational design for boosting chiroptical responses	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-018-0035-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kosaka Tomoyo, Iwai Satono, Inoue Yoshihisa, Moriuchi Toshiyuki, Mori Tadashi	4. 巻 122
2. 論文標題 Solvent and Temperature Effects on Dynamics and Chiroptical Properties of Propeller Chirality and Toroidal Interaction of Hexaarylbenzenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7455 ~ 7463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b06535	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ji Jiecheng, Cheretty Syama Sundar, Ren Yi, Chen Xingming, Su Dan, Zhong Zhihui, Mori Tadashi, Inoue Yoshihisa, Wu Wanhua, Yang Cheng	4. 巻 355
2. 論文標題 A BODIPY-based near infrared fluorescent probe for Fe ³⁺ in water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 78 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2017.10.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Tadashi Mori
2. 発表標題 Is There Any Meaningful Correlation between Emission and Absorption Dissymmetry Factor Values?
3. 学会等名 Chirality 2019. 31th International Symposium on Chirality (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tadashi Mori
2. 発表標題 Non-Conventional Control of Organic Photoreactions
3. 学会等名 ICoPP 2019. International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tadashi Mori
2. 発表標題 Control of Circular Dichroisms and Circularly Polarized Luminescence Responses in Small Organic Molecules
3. 学会等名 Green 2019. The 5th Global Research Efforts On Energy And Nanomaterials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshimitsu Itoh, Michihisa Ueda, Kjell Jorner, Young Mo Sung, Tadashi Mori, Qi Xiao ¹ , Dongho Kim, Henrik Ottosson, Takuzo Aida
2. 発表標題 Ring Inversion Kinetics of Photoexcited Chiral [4n]Annulene Derivatives: Energetic Impact of Baird Aromaticity
3. 学会等名 ICPOC24. IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tadashi Mori
2. 発表標題 Nontrivial Supramolecular Control of Organic Photoreactions
3. 学会等名 Lecture Conference on Photochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Mori, Tadashi	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 342
3. 書名 Circularly Polarized Luminescence of Isolated Small Organic Molecules	

1. 著者名 森 直 (編集: 水野 一彦、宮坂 博、池田 浩)	4. 発行年 2018年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 17 (400)
3. 書名 光化学フロンティア	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	福原 学 (Fukuhara Gaku) (30505996)	東京工業大学・理学院・准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	ミュンヘン工科大学			
中国	四川大学			