

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：20106

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05449

研究課題名（和文）集団励起状態実現に向けた自己組織化能を有する - - 型分子の開発

研究課題名（英文）Development of pi-sigma-pi type molecules with assembling ability towards realization of collective excited state

研究代表者

坂井 賢一（Sakai, Ken-ichi）

公立千歳科学技術大学・理工学部・准教授

研究者番号：50342788

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）：有機色素が規則正しく配列して会合体を形成した際に、色素分子間に有効な電子の相互作用が働くならば、そのような会合体では色素単独の励起状態とは本質的に異なる複数の分子間に非局在化した集団励起状態が実現する。本研究では、サリチル酸メチル2分子をアルコキシ鎖で連結した双頭型分子（ - - 型分子）が、高濃度条件下において安定な会合体を形成し、集団励起状態に起因したユニークな吸収・蛍光特性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複数の分子が集積して形成される超分子複合体の研究は、単一の分子では見られないユニークな光学特性を示すことで知られるJ会合体を対象にしたものが多く、会合体形成に有利な大きな電子系や大きな双極子モーメントをもつ分子に焦点が当てられてきた。本研究では、分子軌道間の位相分布のマッチングや、会合体を安定化させるためのアンカーとして働く置換基修飾、また溶媒に対する高い溶解性などが達成されれば、例えサリチル酸メチルのような小さな電子系分子においても、複数の分子間に広がる集団励起状態を実現可能であることを初めて示した。本成果をまとめた論文は高い評価を受け、雑誌のカバーアートにも採用された。

研究成果の概要（英文）：When organic dyes are regularly arranged to form an aggregate, in which effective electronic interactions work among the dyes, such an aggregate shows unique optical properties, brought about by excitons spreading over multiple dyes. In this study, we have shown that a - - type molecule consisting of two methyl salicylate linked by an alkoxy chain forms a stable aggregate under high concentration solution and exhibits unique absorption and fluorescence properties due to the collective excited state.

研究分野：光化学、物理化学、材料化学

キーワード：分子会合体 集団励起 蛍光 サリチル酸メチル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機色素が規則正しく配列して会合体を形成した際に、色素分子間に有効な電子的相互作用が働くならば、そのような会合体では色素単独の励起状態とは本質的に異なる複数の分子間に非局在化した集団励起状態が実現する。新たな電子・光物性の開拓を視野に、物理、化学の両面から注目されている色素会合体の研究は、大きな双極子モーメントや大きな π 電子系を有するシアニン系色素やペリレンジイミド系色素、またはポルフィリン系色素を対象としたものが中心であり、色素の種類は限られている。本研究の開始時点において、我々は図1に示すサリチル酸メチル2分子をアルコキシ鎖で連結した双頭型分子(π - σ - π 型分子)が、高濃度溶液中で低濃度時とは大きく異なった会合体由来と思われる特徴的な吸収・蛍光スペクトルを与えることを見出していた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、 π - σ - π 型分子が高濃度時に示す特徴的な吸収・蛍光スペクトルが会合体の形成に由来するものであることを証明するとともに、サリチル酸メチルのような小さな π 電子系の色素でも、条件次第では集団励起状態を実現し得ることを示し、ユニークな光機能性を有する色素会合体形成に向けた新たな分子設計指針の確立を目指した。

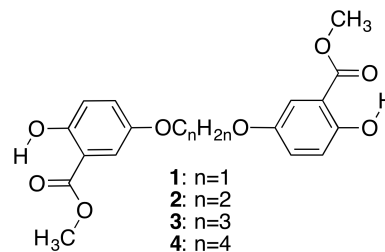


図1 サリチル酸メチル(MS)を連結した π - σ - π 型分子(MS-dyad)の化学構造式

3. 研究の方法

主に以下3つの課題について研究を展開した。(1)と(2)はサリチル酸メチルを基本骨格とした分子の集積特性を調べたものであり、一方、(3)はビフェノールを基本骨格とした分子の会合体形成に伴う超分子キラリティに関して調べたものである。

(1) サリチル酸メチル(MS)を連結した π - σ - π 型分子(MS-dyad)の会合に伴う光学特性

申請のきっかけとなったMS-dyadの高濃度溶液中で観測される特徴的なスペクトルの起源を明らかにするために、吸収・蛍光スペクトルや¹H-NMRスペクトルの色素濃度依存性を調べた。これらの結果や単結晶X線解析の結果を参考にして、MS-dyadの会合体モデルの構築を試みた。

(2) 安定な会合体形成のためのアンカーの検討

(1)の結果を受けて、会合体形成に必要なアンカー部位を特定するために、MSに炭素数の異なる直鎖アルカンを連結した色素や、MS-dyadの片側のMSをベンゼン環に置き換えた色素などを合成し、それら色素の会合体形成能を評価した。

(3) 軸不斉をもつ小さな π 系分子の超分子キラリティ

MSのような小さな π 電子系の分子でありながら、複数の分子間に広がった励起状態を形成し得る色素の探索を進めた中で、軸不斉をもつオクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトール(hbNaph)が高濃度溶液中で会合体形成に起因した吸収バンドや円偏光二色性(CD)バンドを与えることを見出した。¹H-NMRスペクトルの色素濃度依存性やDFT計算によりhbNaphの会合体モデルの構築を試みた。

4. 研究成果

(1) MSそのものの希釈溶液は無色透明であり青色の蛍光を示す。色素濃度を上げても溶液は無色透明のままであり、吸収スペクトルの位置や形状に変化は確認されない。一方、MSを5位の炭素で連結したMS-dyad 1~4(図1参照)の希釈溶液は、MSと同様無色透明で青色蛍光を示したが、濃度上昇に伴い溶液の色が無色から黄色へ、蛍光色は青色から黄緑色へと変化した(図2)。吸収スペクトルには400~500 nmの領域に振動構造をもつ線幅の狭い吸収バンドが出現し、それと鏡像的な蛍光スペクトルも観測された。また、それらの間のエネルギー差、つまりStokesシフトは500 cm⁻¹程度と非常に小さい。このようなスペクトルの特徴はJ会合体のスペクトルに類似しており、色素の集積化を示唆するものである。しかし、希釈状態からの吸収スペクトルのシフト量は8,000 cm⁻¹を超え、シアニン

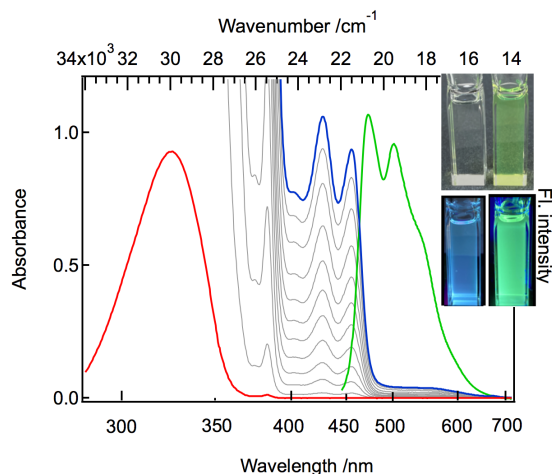


図2 クロロホルム溶液中でのMS-dyad (2)の濃度上昇に伴う吸収スペクトル変化。赤は 3.4×10^{-3} M、青は 6.4×10^{-2} Mでの吸収スペクトル。緑は 6.4×10^{-2} Mでの蛍光スペクトル。 $\lambda_{ex} = 440$ nm。写真は低濃度時(左)と高濃度時(右)、上段は白色光下、下段は365 nm(左)、460 nm(右)の照射射下で撮影。

系色素の J 会合体形成に伴うシフト量(2,500 cm⁻¹程度)と比べても遥かに大きい。加えて、J 会合体の形成が確認されている色素の双極子モーメントやπ電子系の広がりと比べても、MS-dyad のそれらは遥かに小さいため、J 会合体の J バンドとは本質的に異なるメカニズムで上述のような特徴的なバンドが出現するものと予想された。

一方、MS-dyad の低濃度および高濃度溶液の ¹H-NMR 測定結果を比較すると、芳香族部分のプロトンのシグナルが濃度上昇で高磁場側にシフトしており、会合体形成に伴う分子間のπ-π相互作用による遮蔽効果が確認された。色素濃度変化に対して新たに出現する吸収バンドの吸光度、および芳香族プロトンの化学シフトをプロットした結果を図 3 に示す。会合体の形成が二量体、三量体と逐次的に進み、N 量体が出るまでの結合定数をそれぞれ K₂, K₃...K_N とすると、これらが全て同値と仮定した場合 (Isodesmic モデル)、以下の式で変化量

$$\epsilon(c) = \frac{2Kc + \sigma - \sqrt{4Kc + \sigma^2}}{2K^2c^2} (\epsilon_m - \epsilon_a) + \epsilon_a$$

を説明することが出来る (c は色素濃度、添字の m と a はそれぞれモノマーと会合体を表す。σ は協同性パラメータで Isodesmic モデルでは σ=1)。この式でフィッティングした結果、10⁻³~10⁻¹ M の範囲で良い一致が見られ、結合定数は 1.26 M⁻¹ と求まった。この値は J 会合体を形成するシアニン色素などの値と比べて遥かに小さく、一般的な小さな芳香族分子の結合定数と同程度である。一方、10⁻¹ M 以上の領域では、曲線はプロットから大きく逸脱している。蛍光強度の色素濃度依存性からも示唆されたように、10⁻¹ M を超えると結晶核形成が始まり、その後急速に結晶化が進行すると考えられるため、10⁻¹ M 以上の領域では isodesmic モデルで説明が付かなくなると思われる。

以上の結果から、色素濃度が 10⁻³ M から 10⁻¹ M の範囲で MS-dyad の会合体形成が進み、会合体が特徴的な吸収・蛍光スペクトルを与えていると言える。そこで、結晶中での MS-dyad の積層様式を参考にして会合体(五量体)モデルを構築し、分子軌道計算を行なった (図 4)。その結果、各々の分子の LUMO が C1-C7 結合部分の位相を合わせながら積層し (図 4 c)、σ 型の混合が確認された (図 4 b)。このような軌道の混合は、励起した電子が積層方向に沿って五量体全

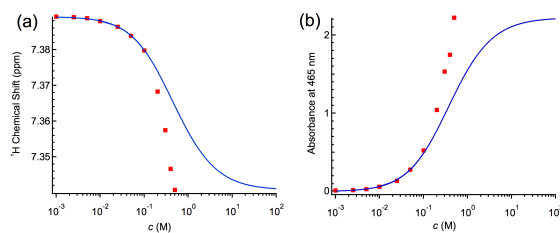


図 3 MS-dyad (2) の色素濃度に対して (a) 芳香族プロトンの化学シフトおよび (b) 465 nm の吸光度変化をプロットした図。曲線は 10⁻¹ M 以下の領域での isodesmic モデルによるフィッティング。

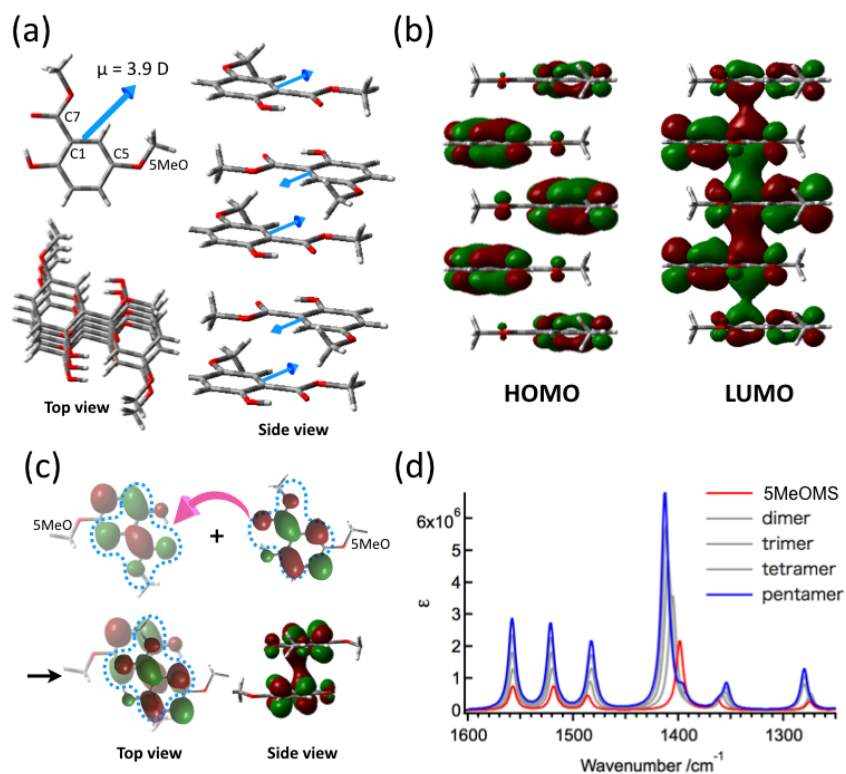


図 4 (a) 5MeOMS の DFT 計算による最適化構造と双極子モーメント、および五量体モデル。(b) 五量体の HOMO と LUMO。(c) 5MeOMS の LUMO 間の軌道混合過程の模式図。(d) PM6 法による 5MeOMS とその凝集体の IR スペクトルシミュレーション。

体に非局在化し、単一分子の場合と比べて励起エネルギーが大きく低下していることを強く示唆している。また、基準振動解析により、会合体が成長するに伴い C1-C7 の伸縮に関係した振動モード (1400 cm^{-1} 付近) が活性化されるという結果が得られた。この 1400 cm^{-1} という値は吸収・蛍光スペクトルの振動プログレッションにおけるエネルギー間隔の値とほぼ一致する。

上述の成果は米国化学会の雑誌 (*J. Phys. Chem. B*, 2022, **126**, 3116–3124) に掲載され、また Supplementary Cover Art にも採用された。

(2) MS-dyad の会合体においては、MS-dyad の片側の MS 部位が積層し、もう片側の MS 部位および連結鎖部位は会合体を安定化させるためのアンカーとして働くものと予想した。そこで、アンカー機能に必要な部位を特定するために、MS に炭素数の異なる直鎖アルカンを連結した色素 (図 5) や片側の MS をベンゼン環に置き換えた色素 (図 6) などを合成した。

直鎖アルカンの長さに関わらず、それらを連結した MS 色素の希釈溶液 (0.1 mM) は無色透明で、紫外域に同じスペクトルを与えた (図 5 a)。一方、濃度上昇に伴い、炭素数が 4 以上の色素においては、MS-dyad で観測されたものと同じ吸収バンドが確認されたことより、会合体を安定化させるアンカーとしての機能は C4 以上の直鎖アルカンでもたらされることが明らかとなった。実際、それらサンプルは黄色を呈し、黄緑色の蛍光を発する (図 5 b)。また C4 から C7 は室温で液体であり、現在 DSC 熱分析を行い、相転移温度と光学特性の相関を調べている。

一方、片側の MS をベンゼン環に置き換えた色素 (MS-Bz) でも、会合体由来の特徴的な吸収・蛍光スペクトルが得られた。また、MS-dyads は MeOH に不溶なのに対し、MS-Bz は CHCl_3 並みに MeOH にも溶解し、濃度が 1 M を超えると、溶液は完全にゲル化し、加熱-冷却によるゾル-ゲル転移も確認した (図 6)。これは MS-Bz がファイバー状の集合体を形成し、溶媒を取り囲みゲル化したものと推定される。現在も液体蛍光材料や蛍光性低分子ゲル化剤の観点から研究を進めている。

(3) 図 7 に示す軸不斉をもつオクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトール (hbNaph) が、高濃度溶液中で会合体形成に起因した吸収バンドや円偏光二色性 (CD) バンドを与えることを見出した。

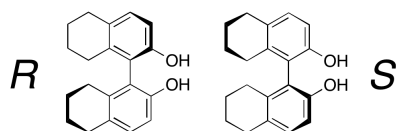


図 7 オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトール (hbNaph) の化学構造式

hbNaph の軸不斉に由来する CD バンドは $250\sim 300\text{ nm}$ の波長領域に確認される。一方、濃度の上昇に伴い ($10^{-3}\text{ M}\sim 10^{-1}\text{ M}$)、吸収スペクトルの吸収端付近 ($350\sim 400\text{ nm}$) にショルダー構造が出現し (図 8 上)、同じ波長領域に R 体と S 体で符号の異なる CD バンドの出現及び増強が確認された (図 8 下)。加えて、元々蛍光性の無い hbNaph が、会合体形成の示唆される高濃度条件下で青色蛍光を示すことも見出した。MS と同じ小さな π 電子系の分子でありながら、複数の分子間に広がった励起状態を形成し得る色素として、現在も研究を展開している。

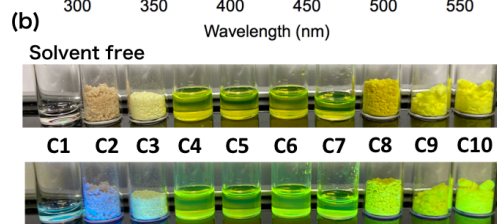
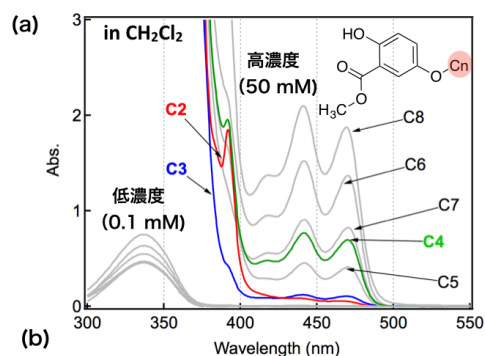


図 5 (a) 直鎖アルカン ($n = 1\sim 10$) を連結した MS の低濃度および高濃度時の吸収スペクトル。(b) 鎖長の違いによるサンプル形状の違い。下段は UV 照射下の写真。

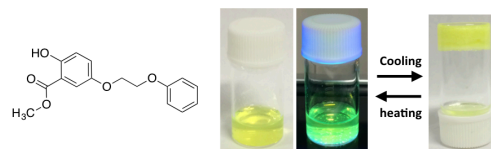


図 6 MS-Bz (溶媒: MeOH) のゾル-ゲル転移の様子。

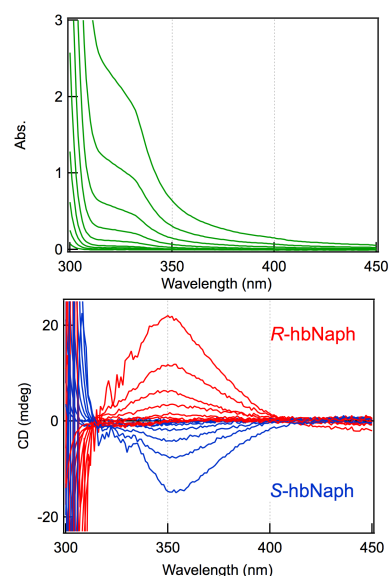


図 8 hbNaph の濃度上昇に伴う吸収スペクトル (上段) および CD スペクトル (下段) の変化。溶媒: CHCl_3

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Takahashi, K. Sakai, K. Sambe, and T. Akutagawa	4. 巻 126
2. 論文標題 Supramolecular complexation and collective optical properties induced by linking two methyl salicylates via a π - π -bridge	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 3116-3124
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c00842	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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 M. Takahashi, K. Sakai, K. Sambe and T. Akutagawa
2. 発表標題 Anomalous Absorption and Fluorescence Properties Caused by Assembling of the Methyl Salicylate Dyads
3. 学会等名 21th Chitose International Forum on Photonics Science and Technology（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋未久、坂井賢一、三部宏平、芥川智行
2. 発表標題 両末端にサリチル酸メチルを有する π - π 型分子の集積体の形成とそのメカニズムの解析
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋未久、坂井賢一、三部宏平、芥川智行
2. 発表標題 サリチル酸メチルの連結による超分子複合化と集团的光学特性の発現
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋未久、坂井賢一、三部宏平、芥川智行
2. 発表標題 両末端にサリチル酸メチルを有する - - 型分子の集積化に伴う光学特性変化
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋未久、山崎愛奈、坂井賢一、三部宏平、芥川智行
2. 発表標題 集積性を有するサリチル酸メチル連結化合物の光学特性とゲル化能
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 濱館幸那、山崎愛奈、坂井賢一、三部宏平、芥川智行
2. 発表標題 自己組織化のためのアンカー部位を連結したサリチル酸メチル誘導体の開発
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2022年夏季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Hamadate, M. Yamazaki, K. Sakai, K. Sambe and T. Akutagawa
2. 発表標題 Development of methyl salicylate derivatives with an anchor site for self-assembling
3. 学会等名 22th Chitose International Forum on Photonics Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 濱舘幸那、山田怜、坂井賢一、芥川智行
2. 発表標題 アルコキシ鎖を連結したサリチル酸メチル誘導体の鎖長に依存した集積特性
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2023年冬季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林圭、青木桃佳、坂井賢一、芥川智行
2. 発表標題 オクタヒドロピナフトールの会合に伴う光学活性発現
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2023年冬季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱舘幸那、山田怜、坂井賢一、芥川智行
2. 発表標題 直鎖状置換基を導入したサリチル酸メチルの集積特性
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林圭、青木桃佳、坂井賢一、芥川智行
2. 発表標題 低分子系 共役キラル分子の会合に伴うキラリティ増強
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------