

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651042

研究課題名（和文）

発光性分子を異方的・高密度に分散固定する簡便な脂質ナノ空間の創成と材料への展開

研究課題名（英文）

Construction of Lipophilic Nanospaces to disperse Luminescent Molecules Anisotropically and densely

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（和文）：

本研究は、発光性の有機分子を異方的にかつ高密度に分散固定する簡便な脂質空間を創成し、発光材料へと展開することを目的とし、胆汁酸誘導体を用いて、種々の蛍光発光性の有機分子を包接させた結晶を作成し蛍光発光特性を評価した。この結果、包接空間内の蛍光分子は一次元状に密に配列しているにもかかわらず隣接する分子とは電子的に孤立した状態にあることがわかった。これにより、極めて高い蛍光量子収率と、結晶に比べて短波長の半値幅の狭い蛍光スペクトルを達成した。

研究成果の概要（英文）：

In order to develop a new fluorescent material's platform in which fluorescent molecules can be easily dispersed anisotropically and densely, we prepared crystals of bile acid derivatives including various fluorescent dyes in the lipophilic channel spaces, and investigated their emission properties. As the results, it is revealed that dye molecules align densely in the channels without strong perturbation. Because of the arrangements, the inclusion crystals achieved high fluorescence quantum yields and blue-shifted spectra with narrower half width compared with the naked dye's crystals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	0	2,000,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：超分子化学、結晶工学、包接化学、光化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：超分子化学、結晶工学、包接結晶、固体蛍光発光、ステロイド、アルカロイド、アントラセン、色素

## 1. 研究開始当初の背景

希少金属を用いた発光材料とは異なり、有機発光体は安価に合成でき、かつ分子構造および分子配列の変換によってその発光特性を

幅広く制御できるため、医療からエレクトロニクスまで幅広い分野で活発に研究されてきた。しかし、一般に希薄溶液中では強い蛍光を示す蛍光分子も、固相状態では消光するこ

とがよくある。蛍光材料の多くは固体で応用されるため、いかに高い発光効率を維持したまま固体材料を成形するかが重大な課題である。これに関し、かさ高い置換基の導入、あるいは包接分子などの被覆によって蛍光部位を孤立させた分子や、凝集により蛍光誘起される分子が報告されてきた。また、分子を無秩序にポリマー内に分散し固定することも行われているが、フィルム中に混合できる蛍光分子の濃度は限られている。したがって、蛍光分子を高い濃度で、しかし互いが干渉し合わないよう分散した状態で固体中に固定できる新しい系の開発が望まれている。

これに関して我々は、無修飾の蛍光性有機分子を、高い密度と異方性を保ちながら、なおかつ分散した状態に配列・固定できるプラットフォームを創成し、固体有機発光材料へと応用することを考えた。具体的には、胆汁酸であるデオキシコールアミド (DCM) などの結晶に蛍光分子を包接させることによって、これを達成することを計画した。結晶内には、ステロイド骨格によって絶縁された包接チャンネルが無数に存在するため、この空間に蛍光分子を導入することにより、蛍光分子を孤立した状態のまま高密度で異方的に配置できる。我々は、これまでに300種におよぶ胆汁酸の包接結晶を解析し、分子の認識機構やインターカレーション現象を明らかにしてきた。しかしDCM結晶は、包接空間の周期と化合物サイズとの不一致のため多環芳香族化合物などは包接しないことが常識であった。ところが我々は、結晶性の有機発光材料に関する研究過程でこの常識を覆す発見をした。すなわち、DCMがアントラセンを包接し、高い蛍光強度を示すことを初めて見出した。以上の背景より本研究を遂行するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、発光材料開発に重要な、しかし相反する2つの要求、「蛍光消光を防ぐため分子を分散させ孤立状態におく必要性」と「特異な固体発光特性の発現のために分子を規則的・異方的に高い密度で配列させる必要性」を共に満足した系を構築し、新しい蛍光性固体材料を開発することを目的とした。具体的には、ステロイドやアルカロイド化合物を用いて構築した結晶のチャンネル中に、蛍光性有機化合物を、規則的、異方的、かつ高密度で包接させることによって達成することを計画した。包接される分子の種類、組み合わせ、密度、あるいは結晶のサイズや形状を制御することによって革新的機能の創出が期待された。

## 3. 研究の方法

(1) 胆汁酸誘導体と種々の蛍光性有機分子からなる包接結晶の作成:

①胆汁酸誘導体と、蛍光発光性の種々のパイ共役分子群(アセン類、オリゴフェニレン類、オリゴフェニレンエチニレン類など)とを用いて包接結晶の作成を行った(図1)。

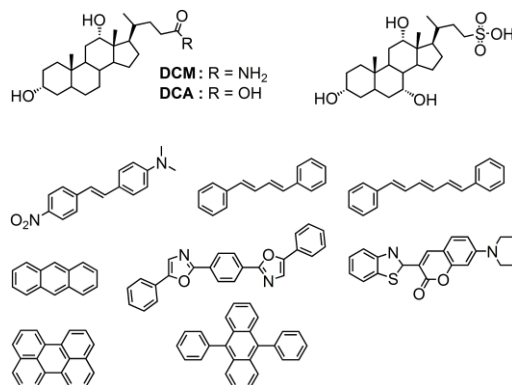


図1. ホストフレームワークの構築に用いた胆汁酸誘導体と、包接された種々の蛍光性ゲスト分子

②蛍光分子の包接される濃度を制御した結晶を作成した。

③包接空間に整列した異種分子間でおこる光学的な相互作用について調べるために、2種類の蛍光性分子を、同一チャンネル空間に包接させた複数成分結晶を作成した。

(2) 結晶構造の解析および包接される蛍光性有機分子の化学量論の決定:

①作成した単結晶の構造を決定するためにX線構造解析を行った。

②単結晶が得られない場合は、粉末X線回折によりプラットフォーム構造の同定をおこなった。

③赤外吸収スペクトルを測定し、結晶内における水素結合などの分子間相互作用および分子の配座に関する情報を得ると共に、溶液中でのNMRにより、蛍光分子の化学量論を決定した。また、熱重量分析および示差走査熱量測定を行った。

(3) 包接結晶の光学的物性の測定および構造との相関説明:

結晶性粉末を用いた蛍光スペクトルの測定、蛍光量子収率の決定、および蛍光発光寿命測定を行い、その光学的性質を、溶液あるいは蛍光性分子単独の結晶の光学的性質と比較した。

## 4. 研究成果

胆汁酸誘導体であるデオキシコール酸(DCA)の末端側鎖のカルボキシル基をアミド化することによって得たデオキシコールアミド(DCM)は、その末端側鎖にDCAよりもひとつ多い水素結合ドナーをもつ。胆汁酸誘導体はヒドロキシル基およびカルボキシル基の分

子間多重水素結合によってチャンネル状の包接空間をもつホストフレームワークを与えることは知られているが、DCMは余剰の水素結合ドナーが付加的な水素結合を形成することによって、より強固なホストフレームワークを構築することがわかった。この強固なホストフレームワークの形成によって、種々の蛍光性ゲスト分子をチャンネル内に包接することが可能となった。

DCMを種々の蛍光性分子とともに共結晶化することによって、アントラセン、ジフェニルオリゴエン誘導体、ビスフェニルオキサゾリルベンゼン誘導体などの比較的分子幅の狭い発光性色素分子を内包した包接結晶が形成することがわかった。蛍光性分子の包接量の制御は、結晶化に用いる溶媒の極性を変えることによって達成した。例えば、クロロホルムやジクロロメタンを用いた場合、包接される蛍光性分子の量は、NMRの検出限界を下回る。一方、極性の高いアセトニトリルを使用すると、最密で包接される。

蛍光分子を包接した結晶の構造を明らかにするためにX線結晶構造解析を試みた。単結晶は得られず、結晶性粉末のみを得た。しかし、粉末X線回折測定によって得られた回折パターンは、既に構造が明らかとなっているナフタレン包接結晶のそれと一致したため、蛍光性分子を包接した結晶も同様のフレームワークをもつことが示唆された(図2)。包接空間と蛍光性分子の形状およびサイズを考慮して、包接空間内で蛍光性分子は、一次元状に密に内包されていると結論づけた。

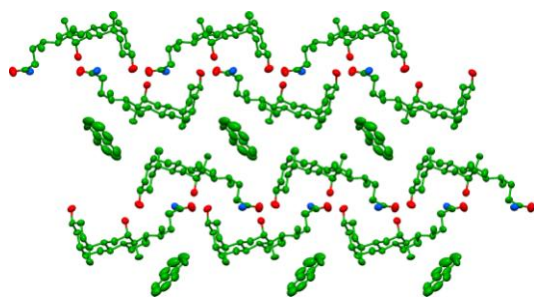


図2. DCM ホストフレームワーク

得られた結晶を用いて蛍光測定を行ったところ、そのスペクトルは、希薄溶液中のそれと非常に類似していた。一方、蛍光性分子のみの結晶が与えるスペクトルは、包接結晶と比較すると長波長側に観測され、よりブロードなプロファイルを与えた(図3)。また、包接結晶の蛍光量子収率は、希薄溶液のそれと同等の値であり、固体状態でありながら極めて効率のよい蛍光発光材料であることがわかった。これらの蛍光特性は、蛍光性分子がチャンネル内に密に内包されているにもかかわらず、隣接する分子とは共役平面間の相互作用をもたず、電子的に孤立した状態であるため

に達成されたと考えられる。

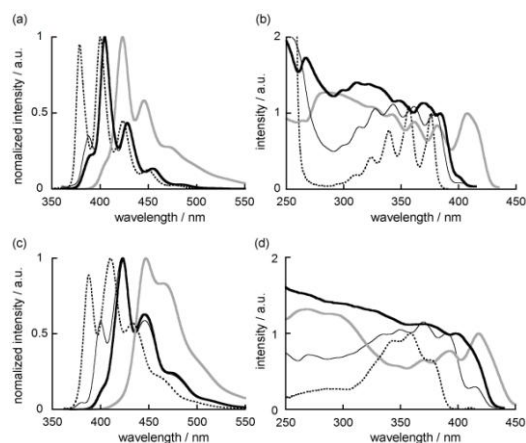


図3. アントラセン(a)とビスフェニルオキサゾリルベンゼン誘導体(c)の蛍光スペクトルと励起スペクトル(それぞれbとd)。黒色破線：希薄溶液、灰色太線：蛍光分子結晶、灰色細線：蛍光分子少量包接結晶、黒色太線：蛍光分子最密包接結晶。

また一連のフェニレンエチニレン誘導体も、一次元状のチャンネル空間に包接した結晶を与えた。興味深いことに、その結晶構造は、SPRing-8での放射光を用いた単結晶X線結晶構造解析によって明らかにすることができた。その構造は上述したような一次元に密に並んだ蛍光性分子の配列である。また分子内のフェニレン環が全て平行な共平面型の配座を特異的に示した。この結晶の蛍光発光挙動は、この分子環境を反映して、極めて高い蛍光量子収率と、フェニレンエチニレンの溶液に比べて長波長の、結晶に比べて短波長の半値幅の狭い蛍光スペクトルを与えた。

一方、スルホ基で置換したステロイド(SCA)はトリフェニルメチルアミンとの塩形成により、球状の大きな空間がチャンネルでネットワーク化された2次元状の包接空間が構築されることを見出した。この空間には、DCMの系では包接できないような幅の広い蛍光色素を包接させることが可能となり、DCMの系と同様に優れた蛍光特性を発現した。

また、ステロイドとアルカロイドとを用いた共結晶化によって、高度に非対称化された包接チャンネルの構築を達成した。それぞれは2回らせん対称性のカラムモチーフを形成するが、この様な共結晶化には、らせん周期の同期化が非常に重要であることを明らかにした。

## 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 7 件)

1. Ichiro Hisaki, Toshiyuki Sasaki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Supramolecular-Tilt-Chirality on Two-Fold Helical Assemblies" *Chem. Eur. J.* **2012**, in press.(査読有)
2. Toshiyuki Sasaki, Norie Shizuki, Eri Hiraishi, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Construction of Multi-Component Supramolecular Architectures of Bile Acids and Cinchona Alkaloids Through Helical-Pitch-Synchronized Crystallization" *Org. Biomol. Chem.* **2012**, in press.(査読有)
3. Ichiro Hisaki, Toshiyuki Sasaki, Kazuaki Sakaguchi, Wen-Tzu Liu, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Right- and Left-Handedness of  $2_1$  Symmetrical Herringbone Assemblies of Benzene" *ChemComm*, **2012**, 48, 2219-2221. (査読有)
4. Ichiro Hisaki, Hirofumi Senga, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Construction of 1D pi-Stacked Superstructures with Inclusion Channels through Symmetry-Decreasing Crystallization of Discotic Molecules of  $C_3$  Symmetry" *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14348-14353. (査読有)
5. Ichiro Hisaki, Eriko Kometani, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Polymorphism of Dehydrobenzo [14]annulene Possessing Two Methyl Ester Groups in Noncentrosymmetric Positions" *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 5488-5497. (査読有)
6. Ichiro Hisaki, Taketoshi Murai, Hirohide Yabuguchi, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Deoxycholamide Crystalline Frameworks as a Platform of High-Efficient Fluorescence Materials" *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 4652-4659. (査読有)
7. Ichiro Hisaki, Norie Shizuki, Toshiyuki Sasaki, Yuka Ito, Norimitsu Tohani, and Mikiji Miyata, "Handedness Determination of  $2_1$  Helical Motifs and Hierarchical Analysis of Crystal Structures Based on the Motifs: The Case of Cinchona Alkaloid Derivatives" *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 5262-5269. (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

1. 宮田 幹二, "Handedness of two-fold helices and chiral space-groups", XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography", 2011年8月22日, Madrid, Spain.

2. 宮田 幹二, "Handedness of Two-Fold Rotations and helices in Hierarchical Structures of Organic Crystals", ICCOSS XX, 2011年6月30日, Bangalore, India.
3. 藪口博秀, 久木一朗, 藤内謙光, 宮田 幹二, 他, "胆汁酸のスルホン酸誘導体におけるゲスト認識機構の解明", *Molecular Chirality* 2011, 2011年5月21日, 東京工業大学.
4. 平石依里, 久木一朗, 藤内謙光, 宮田 幹二, 他, "キニジン誘導体とピナフトールの二重・二回らせん複合体と超分子キラリティー", *Molecular Chirality* 2011, 2011年5月21日, 東京工業大学.
5. 佐々木俊之, 久木一朗, 藤内謙光, 宮田 幹二, 他, "結晶中の超分子キラリティーの多点近似法に基づく左右の区別とそのコントロール", *Molecular Chirality* 2011, 2011年5月20日, 東京工業大学.
6. 藪口博秀, 久木一朗, 藤内謙光, 宮田 幹二, "コール酸誘導体の脂肪族チャネル状包接空間による蛍光分子の配列制御とその光物性" 第19回有機結晶シンポジウム, 2010/11/12, 大阪.
7. 藪口博秀, 久木一朗, 藤内謙光, 宮田 幹二, "Inclusion Ability and Molecular Recognition of 23-Sulfonocholic Acid", 22nd International Symposium on Chirality, 2010/7/11, 札幌.
8. 藪口博秀, 久木一朗, 藤内謙光, 宮田 幹二, "Guest-Dependent Structure and Molecular Recognition of 23-Sulfonocholic Acid Inclusion Crystals" 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2010/6/9, 奈良.

[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

[http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol\\_rec/](http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol_rec/)

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮田 幹二 (MIYATA MIKIJII)

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

研究者番号：

(3)連携研究者

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