

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：24405

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14667

研究課題名（和文）トリボルミネッセンスを示す有機極性結晶材料の探索と発光特性制御

研究課題名（英文）Exploration and Luminescence-Property Control of Organic Polar-Crystal Materials Exhibiting Triboluminescence

研究代表者

大垣 拓也 (Ogaki, Takuya)

大阪公立大学・大学院工学研究科・特任助教

研究者番号：80804228

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：機械的刺激による発光現象であるトリボルミネッセンス（TL）は、光励起を必要としない発光材料としての利用が期待されているが、材料には固体中での高い発光性に加えて分子が双極子モーメントの向きを揃えて配列する有機極性結晶の形成が必要である。本研究では、有機TL材料の新たな開発戦略として、極性結晶ホストに発光性物質をドーブしたホスト-ドーパント系からなる有機TL材料を開発した。さらに、ヨウ素原子とメトキシ基を末端に有する共役分子が、分子間ハロゲン結合を基盤とした「極性層状ヘリンボーン」構造を形成し、有機極性結晶となることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機トリボルミネッセンス現象自体は古くから知られていたものの、詳細な研究があまり進んでいない研究分野であった。本研究では有機光化学と有機結晶化学の知見を生かして、有機トリボルミネッセンス材料の開発指針を明らかにできた。本研究の成果により、有機トリボルミネッセンスの機構解明や応用研究に向けて材料を提供できることに学術的および社会的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：Triboluminescence (TL) is a luminescent phenomenon induced by mechanical stimuli, and is applicable to the development of external stimuli-responsive luminescent materials without any photoexcitation. TL materials should undergo charge separation and recombination upon mechanical stimuli, and therefore, should form polar crystals. However, it has been difficult to rationally design such organic polar crystals.

To overcome the difficulty, in this work, we developed new strategies for obtaining organic TL materials based on a host-dopant system. In the system, highly-luminescent materials are doped into polar crystal host materials. Furthermore, we found that π -conjugated molecules with iodo and methoxy groups at the both molecular ends form organic polar crystals which is based on the intermolecular halogen bonding and the herringbone packing.

研究分野：構造有機化学

キーワード：トリボルミネッセンス メカノルミネッセンス 摩擦発光 極性結晶 結晶構造 分子間相互作用 エネルギー移動 発光

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。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

外部刺激に応答して発光特性が変化する有機材料は、自在な分子設計によって発光特性の制御が可能であり、有機エレクトロニクス、生体・医療分野などで注目を集めている。中でも、機械的刺激を加えることによる発光現象はトリボルミネッセンスと呼ばれ、光照射や電圧印加などを必要とせず励起子を生成することから、自発光性の刺激応答性材料として圧力センサーなどへの応用が期待されている。トリボルミネッセンスは圧電性や焦電性に由来する発光現象であるため、材料には固体中での高発光性に加え、結晶全体で自発分極をもつ極性結晶が必要とされている。無機系材料では、金属ドーパ ZnS などの極性材料において応用研究が始まっている一方で、有機系の材料開発はあまり進んでいない。その理由は無機系材料と比較して、有機分子は非共有結合性の弱い分子間相互作用によって配列することに加え、分子が双極子モーメントを打ち消し合って静電的に安定な配置をとりやすいためである。さらに極性結晶材料の分子修飾によって、極性結晶を形成しなくなる場合が多い。そのため、トリボルミネッセンス材料には分子構造の一貫性がなく、偶然発見されたと考えられるようなものが多い。このように現状では、極性結晶を得るための合理的な設計指針が確立していないことと、トリボルミネッセンスの発光特性の制御が困難であることが問題点である。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究において分子形状と分子間相互作用の異方性に着目したパッキング構造制御に基づく有機極性結晶材料の開発を行い、高効率トリボルミネッセンス結晶を創出することを着想した。有機分子は結晶中において、分子間に働く CH- π 相互作用などの弱い分子間相互作用の制御が、パッキング構造を決定する重要な要因となる。有機分子のパッキング構造制御により有機極性結晶が合理的に設計できれば、トリボルミネッセンス材料も偶然ではなく狙って分子設計が可能になると考えられる。したがって、本研究では、有機極性結晶の合理的設計指針の確立とトリボルミネッセンスの発光特性の制御を研究の目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、上記の目的に対し、以下の2つの方法により研究を遂行した。

- (1) 有機極性結晶の合理的設計指針の確立を目指し、分子形状と弱い分子間相互作用に着目した有機 π 共役分子の結晶構造制御を行なった。まず、結晶構造データベースを活用し、有機極性結晶に分類される空間群をもつ分子の中から、分子構造の特徴を精査し、候補分子群を選定した。次に候補分子群の中から類似の構造を有する結晶構造未知の新規分子を実際に合成し、単結晶 X 線構造解析を行なった。得られた結晶構造の特徴は「極性層状ヘリンボーン」として一般化でき、分子設計による有機極性結晶の合理的設計が可能であることが示唆された。
- (2) トリボルミネッセンスの高効率化を目指し、極性結晶に対して高発光性分子をドーパしたホストドーパント系を基盤とする有機トリボルミネッセンス極性結晶というコンセプトを提案した。機械的刺激によって生成する励起子は、極性結晶中で速やかに拡散している。この極性結晶中に、適切な励起エネルギー準位をもつ高発光性分子をドーパすることで、極性結晶材料（これを極性結晶ホストとする）から発光性ドーパントへの効率的な蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) が起こり、発光性ドーパントからの発光が得られる。これによって、極性結晶が非発光性であっても、極性結晶ホストの固体発光特性に依存しない多色トリボルミネッセンスが可能になった。

4. 研究成果

成果①：「極性層状ヘリンボーン」：有機極性結晶の合理的設計

有機極性結晶の材料探索の結果、有機極性結晶の形成には分子間ハロゲン結合の利用が有効であることがわかった。新規に合成したヨード基とメトキシ基を末端に有するジアリールイミン **1** (図 1) の X 線結晶構造解析を行ったところ、その空間群は有機極性結晶に分類される $Pca2_1$ であった。分子 **1** は結晶中において、 ab 面内で CH $\cdots\pi$ 接触により二次元的な層状ヘリンボーン構造を形成し、面内で双極子モーメントの向きを揃えて配列している。そして、この層状構造が、 c 軸方向の全ての分子間においてヨウ素 \cdots 酸素ハロゲン結合で接触しながら積層することで、結晶全体で分極をもつ有機極性結晶を形成している。「極性層状ヘリンボーン」とも呼べるこのパッキング構造の特徴は、ヨード基とメトキシ基をもつ **1** の類縁体において、一般性が確認された。すなわち、ジアリールイミン **2** (**1** とは N 原子と CH 部の位置が逆転) や、アゾベンゼン **3**、スチルベン **4** においても、**1** と同様の空間群とパッキング構造をもつ結晶 (同形結晶) を与えた。さらに「極性層状ヘリンボーン」による有機極性結晶の設計は、他の拡張 π 共役系をもつ棒状分

子にも適用でき、ジアリールブタジエン **5** やジアリールヘキサトリエン **6** でも類似のパッキング構造となることが明らかになった。これらの結果は、分子末端へのヨード基とメトキシ基の導入により、 π 共役分子のパッキング構造を「極性層状へリンボーン」に制御できることを示唆しており、分子設計による有機極性結晶の合理的設計が可能となった。

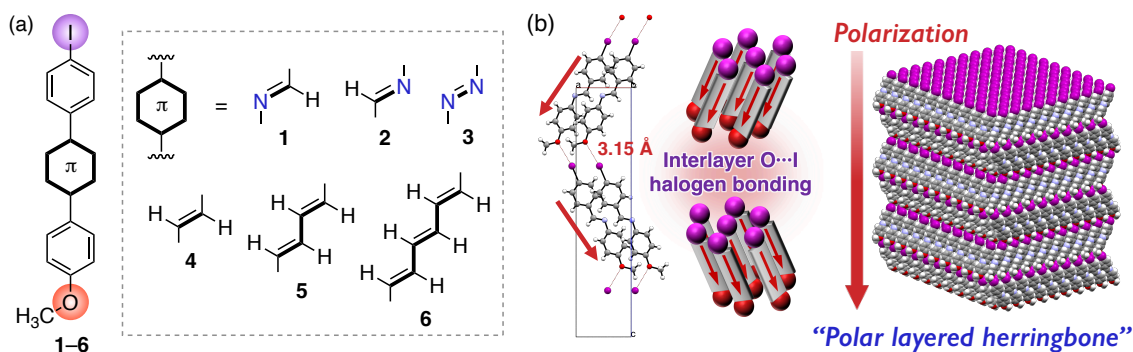


図1. (a) ヨード基とメトキシ基を末端にもつ棒状分子 **1-6** の構造, および (b) **1** の「極性層状へリンボーン」パッキングの特徴.

成果②: ホストドーパント系を基盤とする有機トリボルミネッセンス極性結晶の開発

以前の研究で極性結晶を形成することが判明していたジ(2-チエニル)ケトン (DTK, 図 2) を極性結晶ホストとして, これに対し, 少量の発光性物質をドーパしたホストドーパント系を基盤とする有機トリボルミネッセンス極性結晶を開発した. この結晶中では, 機械的刺激によって生成したホスト励起状態から発光性物質への FRET が起こるため, ドープする発光性物質の変更だけで多色の TL が達成できる点に本手法の特色がある. 実際に, 高発光性の熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料である 4CzIPN をドーパントとして用いた場合, 4CzIPN 由来の黄色のトリボルミネッセンスが観測された. 一方, ドーパントを赤色蛍光材料であるベンゾチアジアゾール誘導体に変更すると赤色のトリボルミネッセンスが観測された. DTK は非発光性であるため, DTK 単独では機械的刺激を加えてもトリボルミネッセンスを示さない. したがって本手法は, 極性結晶ホスト自体の発光性・非発光性には関係なく, トリボルミネッセンスが観測されることから, 汎用性の高い有機トリボルミネッセンス材料の開発戦略になることが期待できる.

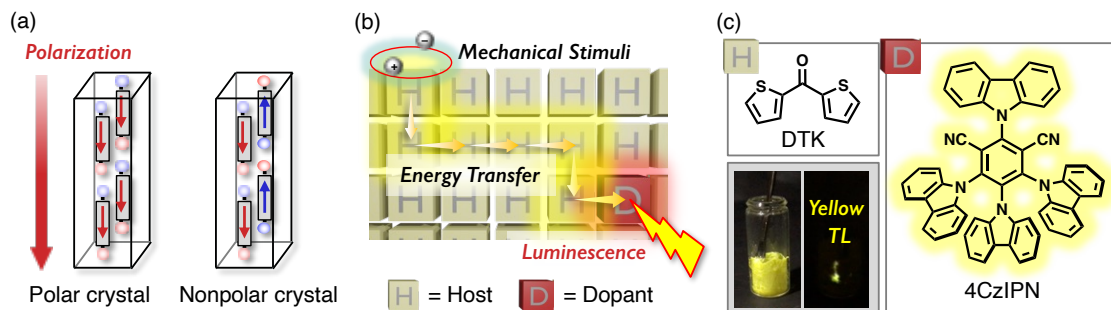


図2. (a) 極性結晶および非極性結晶の分子配列, (b) ホストドーパント系を基盤とする有機トリボルミネッセンス極性結晶の概念図, および (c) 調製した有機トリボルミネッセンス極性結晶とトリボルミネッセンスの様子.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tomoki Nagaoka, Yasunori Matsui, Takuya Ogaki, Hiroshi Ikeda	4. 巻 8
2. 論文標題 Dicyanomethylenated Diaryldihydropentalenediones that Vary Excited State Decay Rates without Changing Emission Wavelengths	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 e202400162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cptc.202400162	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 Shun Irii, Takuya Ogaki, Hana Miyashita, Kazutaka Nobori, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato, Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda	4. 巻 101
2. 論文標題 Remarkable Piezofluorochromism of an Organoboron Complex Containing [2.2]Paracyclophane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 153913
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tetlet.2022.153913	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 Tomoki Nagaoka, Yasunori Matsui, Masaaki Fuki, Takuya Ogaki, Eisuke Ohta, Yasuhiro Kobori, Hiroshi Ikeda	4. 巻 7
2. 論文標題 Diphenyldihydropentalenediones: Wide Singlet-Triplet Energy Gap Compounds Possessing the Planarly Fixed Diene Subunit	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 40364-40373
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.2c05341	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 入井 駿、大垣 拓也、小澤 芳樹、阿部 正明、松井 康哲、池田 浩	4. 巻 54
2. 論文標題 有機分子結晶のピエゾフルオロクロミズム	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 143-149
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 無
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 大垣 拓也、入井 駿、小澤 芳樹、阿部 正明、佐藤 寛泰、松井 康哲、池田 浩	4. 巻 53
2. 論文標題 [2.2]パラシクロファン部を含む有機ホウ素錯体の顕著なピエゾフルオロクロミズム	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 有機結晶部会ニュースレター	6. 最初と最後の頁 5-6
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 無
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19件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 大垣拓也, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 極性結晶を基盤とする有機トリボルミネセンス材料の開発
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会(2024)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takuya Ogaki, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda
2. 発表標題 Organic Triboluminescence Polar Crystals Based on the Host-Dopant System
3. 学会等名 The 9th TKU-ECUST-KIST-OMU-UH-IHU-KMITL-UTAR-TNU-HUFI Joint Symposium on Advanced Materials and Applications (JSAMA-9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣拓也, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 ホスト-ドーパント系で構成される有機トリボルミネセンス極性結晶
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣拓也, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 ヨウ素・・・酸素ハロゲン結合に基づく有機極性結晶の設計とトリボルミネッセンス特性
3. 学会等名 第26回ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takuya Ogaki, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda
2. 発表標題 Organic Triboluminescence Polar Crystals Based on the Host-Dopant System
3. 学会等名 International Symposium of the Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takuya Ogaki, Yutaro Kuramoto, Ryohei Takayasu, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda
2. 発表標題 Through-space Charge-transfer Luminescence of the Nonconjugated Electron Donor-Acceptor Dyad
3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 25) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大垣拓也, 山浦太佑, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 有機トリボルミネッセンス極性結晶の合理的設計と開発
3. 学会等名 第31回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣拓也, 山浦太佑, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 有機トリボルミネセンス極性結晶の合理的設計と開発
3. 学会等名 第2回ソフトクリスタル研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣拓也, 山浦太佑, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 典型元素を利用したホスト-ドープアント系の有機トリボルミネセンス極性結晶
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣拓也, 山浦太佑, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 酸素・・・・ヨウ素ハロゲン結合に基づく有機極性結晶の設計とそのトリボルミネセンス特性
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣拓也, 山浦太佑, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 有機トリボルミネセンス極性結晶の合理的設計と開発
3. 学会等名 第16回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣 拓也
2. 発表標題 発光性有機結晶の化学：結晶構造と発光機能
3. 学会等名 第4回高密度共役若手会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大垣 拓也・松井 康哲・池田 浩
2. 発表標題 トリボルミネッセンスを示す有機極性結晶材料の探索
3. 学会等名 第1回ソフトクリスタル研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大垣 拓也・松井 康哲・池田 浩
2. 発表標題 ホスト-ドープ系で構成される有機トリボルミネッセンス極性結晶
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣 拓也・倉本 悠太郎・高安 凌平・松井 康哲・池田 浩
2. 発表標題 非共役電子ドナーアクセプターダイアドのスルースペース電荷移動発光
3. 学会等名 第46回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大垣 拓也・舩見 笙・酒井 敦史・阿利 拓夢・松井 康哲・佐藤 寛泰・池田 浩
2. 発表標題 有機ボロン錯体の室温りん光特性と結晶構造に対するヨウ素置換位置の効果
3. 学会等名 第25回ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 舩見 笙・大垣 拓也・酒井 敦史・阿利 拓夢・松井 康哲・佐藤 寛泰・池田 浩
2. 発表標題 有機ボロン錯体結晶の結晶構造および室温りん光特性に対するヨウ素置換位置の効果
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大垣 拓也・舩見 笙・酒井 敦史・阿利 拓夢・佐藤 寛泰・松井 康哲・池田 浩
2. 発表標題 有機ボロン錯体の結晶構造および室温りん光特性に対するヨウ素置換位置の効果
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大垣 拓也・舩見 笙・酒井 敦史・阿利 拓夢・佐藤 寛泰・松井 康哲・池田 浩
2. 発表標題 有機ボロン錯体の室温りん光特性に対するヨウ素置換位置の効果
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022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
研究協力者	池田 浩 (Ikeda Hiroshi)	大阪公立大学・大学院工学研究科・教授 (24405)	
研究協力者	松井 康哲 (Matsui Yasunori)	大阪公立大学・大学院工学研究科・准教授 (24405)	

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