

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655124

研究課題名(和文) 光駆動による可逆的凝集変換を利用した、有機光スイッチングデバイスの創成

研究課題名(英文) Construction of organic optical switching device by using light driven reversible aggregation conversion

研究代表者

藤内 謙光 (TOHNAI, NORIMITSU)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30346184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：発光特性を外部刺激によってスイッチすることは様々な光デバイスや記録メディア等の応用に期待が持たれている。本研究では光刺激によって光二量化および開裂反応を繰り返すチミン塩基に注目し、アミノエチル基を導入したアミノエチルチミン(AET)を合成した。このAETとアントラセンジスルホン酸との間で有機塩を作成した。この有機塩は様々な有機溶媒を包接し、溶媒に応じて特徴的な発光を示した。特に、アントラセン部分がタンドム配列になったものは、これまで知られている発光プロセスとは明らかに異なる。今後、包接空間を利用し、光二量化に最適な分子配列を構築していく。

研究成果の概要(英文)：Tuning the optical properties of luminescent materials by external stimuli has been intensively studied because of their ability for various devices, such as sensors and optical media. However, practical example of changing optical properties by light stimuli is challenging. In this context, we prepared organic crystals from anthracenedisulfonic acids and photochromic thymine arrangements and reversibly modulate optical properties by UV irradiation. The organic salt can incorporate several organic solvents and emits various fluorescence depending on guest solvents.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：結晶工学 光スイッチング フォトクロミック 有機塩 超分子複合体

1. 研究開始当初の背景

アメリカのベル研究所を初めとして圧倒的な高速処理かつ低消費電力を目指して、現在、光量子コンピュータの研究開発が精力的に行われている。この研究開発では論理や回路の構築のみならず、各部材においても大きなブレイクスルーが要求されている。特に光トランジスタは論理ゲートを構築する上で最も重要なものである。代表者はフォトリソグラフィ分野の研究者と交流する中で、代表者がこれまで行ってきた有機フォトリソグラフィ材料と有機発光および有機非線形材料を新しい概念で融合することで、この光トランジスタの素となる光駆動によるスイッチングデバイスを構築できるのではないかとという着想に至った。これまで光により紫外可視吸収を可逆的に変化させるフォトリソグラフィ材料の研究は枚挙に暇がない。しかし、可逆的光反応による発光部位の生成・消失より ON-OFF を制御した例はあるが(M.Irie et al, Nature, 2002, 420, 759-)、発光強度を保ったまま発光波長を大きく変化させたり、非線形光学特性を変調するようなフォトリソグラフィ特性を制御する研究例は殆どないことに気づいた。

一方、代表者はこれまで、固相中で分子の配列や配向が発光挙動に大きく影響を与えることにも基づき、有機塩結晶中で同一のアントラセン分子の配列・配向を変えるだけで、その発光の ON-OFF および発光色の大幅な変調を達成する研究を行ってきた。また同時に代表者は紫外領域でフォトリソグラフィを示す核酸チミン塩基の固相中における光二量化・開裂反応の立体的制御とフォトリソグラフィ現象に関する研究を行ってきた。チミン塩基は 280,240nm の紫外線を照射することにより可逆的に光二量化、開裂反応を示すことが知られている。これに伴い 270nm における吸収が劇的に増減し、フォトリソグラフィ現象を示す。また二量化することでシクロブタン環が生成し、立体構造が大きく変化して、キャスト膜や結晶の構造および形態が変化する。これらの研究を複合化し、光制御による発光および屈折率変調材料の創製と作用機序の解明が可能となると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、光二量化・開裂反応部位(フォトリソグラフィ部位)と光機能部位の2つのコンポーネントからなる共結晶を酸塩基反応で作成し、短波長の紫外線照射による光二量化・開裂反応に伴う立体構造変化を共結晶全体の分子集合の変化へと転写することによって、光機能団の集合様式をダイナミックに変化させ、光物性の可逆制御へと導く新規光スイッチング材料の創製を目的としている。フォトリソグラフィ部位と光機能部位の吸収波長は大きく異なり、フォトリソグラフィの制御光と発光や屈折の読出し光を切り離すことができることから、光物性を安定に相互変

調することが可能となる。さらに、次世代の光量子コンピュータに欠かせない光トランジスタを指向した、スイッチングデバイスに挑戦する。

3. 研究の方法

一般に光反応(二量化・開裂、閉環・開環)、幾何異性、互変異性、ラジカル生成などが主なフォトリソグラフィ現象の要因であるが、今回代表者は、集合状態に着目し、フォトリソグラフィ現象が引き起こす分子の凝集変換を利用して、発光発光および屈折率の変調を達成したいと考えている。当初用いるチミン塩基は 300nm 以上に吸収がなく、多くの発光分子とのエネルギー移動は起こらない。これにより発光消光は起こらず、また構造を変化させる制御光(280、270nm)と励起光(365nm)、発光発光(410nm 以上)の相互干渉も起こらない。さらに光通信に用いる光帯域は、近赤外から可視光領域が用いられ、屈折率変調においても制御光と読出し光が干渉せず最適なシステムである。しかし、このような研究は先例がなく、非常に斬新な研究アイデアであるが、まだ未確立な作動原理に基づいているため極めて挑戦的な課題である。

本研究方法は、光二量化・開裂反応部位と光機能部位の2つのコンポーネントからなる共結晶を酸塩基反応で作成し、光により光機能団の集合様式をダイナミックに変化させ、それに伴う光特性の可逆的な制御という斬新な作動原理による「光による可逆的な分子凝集変換に基づく、新規光スイッチング結晶」である。したがって、まず発光性機能団を有した有機酸分子とチミンやクマリンといったフォトリソグラフィ分子を有したアミンの合成を行う。つづいてこれらの分子を混和し、酸塩基反応によって超分子複合体を構築し、X線構造解析によって構造を明らかとする。また得られた物質についてフォトリソグラフィ特性、光物性などの物理物性の観察を行う。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する。

4. 研究成果

(1) 核酸塩基のひとつであるチミンは分子内に水素結合ドナー性の部位とアクセプター性の部位を両方持ち合わせている。そのため結晶中で様々なゲストを取り込むことが可能であると考えられる。そこでチミンにアミノ基を導入したアミノエチルチミン(AET)と 1,5-アントラセンジスルホン酸(ADS)からなる有機塩を様々な溶媒から再結晶を行い、得られた結晶についてX線構造解析、およびその構造と発光特性について調べた。ゲストを取り込むことで、結晶内に適度な空間を形成し、光二量化反応が効率的に進行すると考えた。

1,5-ADS と AET からなる有機塩を種々の有機溶媒で再結晶を行ったところ、ゲストフリー結晶と DMSO 包接結晶の2種類の結晶が得

られた。結晶構造を図 1 に示す。ゲストフリー結晶では AET は分子間で水素結合することにより 1D 状に連結されていたが、DMSO 包接結晶では DMSO が水素結合ネットワークに関与することによりゲストフリー結晶のような 1D 状の構造をとっていなかった。ゲストを包接することによって AET 間の会合

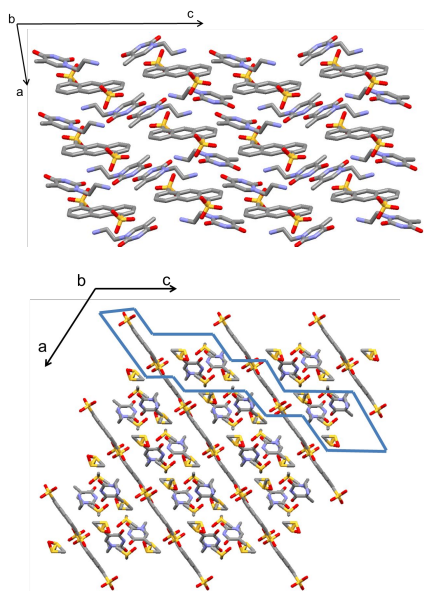


図 1 1,5-ADS・AET 結晶の結晶構造

a) ゲストフリー b) DMSO 包接

が弱められ、全結晶構造におけるチミン部分の支配が減少したと考えられる。また、この構造はゲストの種類によって変化するため、ゲスト依存的に多様な凝集状態を形成することができる。

1,5-ADS と AET から得られたゲストフリー結晶と DMSO 包接結晶の UV 照射下での写真を図 2a に、固体蛍光スペクトルを図 2b に示す。

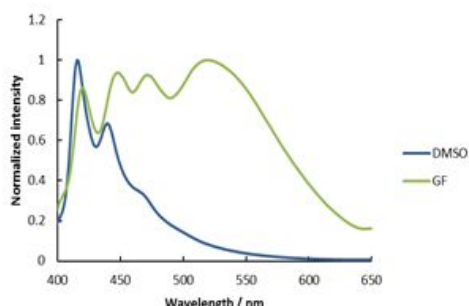
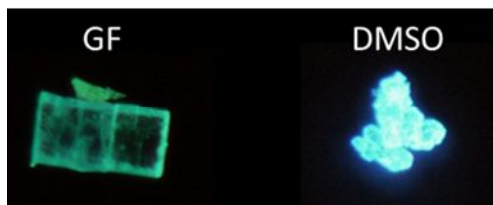


図 2 1,5-ADS・AET 結晶の発光写真と発光スペクトル

DMSO 包接結晶は青色の発光を示し、ゲストフリー結晶は緑色の発光を示した。いずれの結晶も振動構造を有しており、0-1 遷移に由来する発光ピークはほぼ同じであったが、DMSO 包接結晶に比べゲストフリー結晶は長波長側に大きなブロードな発光ピークを有し、明らかに違うプロセスからの発光が存在する。励起スペクトルより、長波長端は DMSO 包接結晶、ゲストフリー結晶ともに同じ程度で、変化はない。したがって、基底状態での相互作用ではなく、励起状態での相互作用が考えられる。そこで、それぞれの結晶のアントラセン部分のお会合状態について検討を行った。それぞれの結晶中でのアントラセン配列を図 3 に示す。

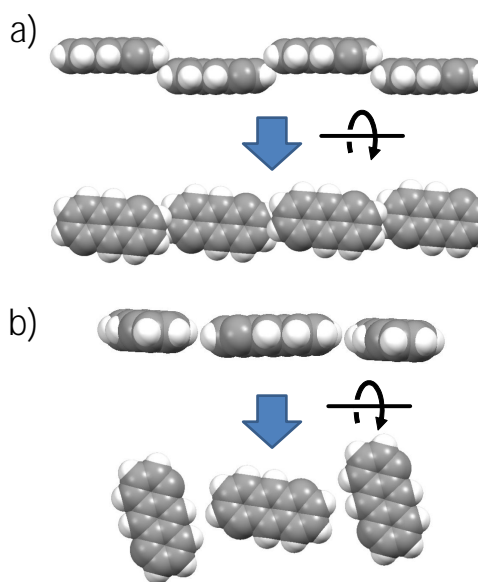


図 3 結晶中でのアントラセンの集合同様式 a) ゲストフリー結晶、b) DMSO 包接結晶

ゲストフリー結晶ではアントラセンの平面がわずかに重なった tandem monomer の構造をとっており、1 次元状にアントラセンが連なっていくためにモノマー以外に新しい励起種が生成し、モノマー発光よりも大きく長波長シフトしたと考えられる。このような配列は極めてまれであり、この構造から発せられる蛍光の励起種は光化学のプロセス解明に大いに貢献することができる。一方で、DMSO 包接結晶ではアントラセンの平面に重なりはなく、また隣接するアントラセン同士は反転しており、それぞれの分子どうして相互作用はない。そのためにモノマー発光したと考えられる。

以上、本研究では 1,5-ADS と AET からなる塩から 2 種類の結晶が得られた。得られた結晶中ではアントラセン部位は異なる配列をとっており、その配列に応じて青から緑まで発光色調は変化していた。しかしその一方でアントラセン部分の会合が支配的となり、

チミン部分の会合が妨げられた。今後は包接するゲストを適切に検討することでアントラセン部位の配列を変化させ、チミン部分の会合を促し、光二量化反応を進行させることによって発光色調の幅広い変調を達成させる。さらに、外部刺激により、発光プロセスがスイッチングし、新しいメカニズムによるフォトクロミック現象が達成される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- 1) Water inclusion as a trigger for modulation of anthracene arrangement and fluorescence emission of organic salt, M. Sugino, K. Hatanaka, T. Miyano, I. Hisaki, M. Miyata, A. Sakon, H. Uekusa, N. Tohnai, *Tetrahedron Lett.*, 55, 732 (2014), 10.1016/j.tetlet.2013.12.005:
- 2). Amphiphilic Inclusion Spaces for Various Guests and Regulation of Fluorescence Intensity of 1,8-Bis(4-aminophenyl)anthracene Crystals, M. Sugino, K. Hatanaka, Y. Araki, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Chem. - Eur. J.*, 20, 3069 (2014), 10.1002/chem.201304541:
- 3) Engineering Switchable Rotors in Molecular Crystals with Open Porosity, A. Comotti, S. Bracco, A. Yamamoto, M. Beretta, T. Hirukawa, N. Tohnai, M. Miyata, P. Sozzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 618 (2014), 10.1021/ja411233p:
- 4) Role-Allocated Combination of Two Types of Hydrogen Bonds towards Constructing a Breathing Diamondoid Porous Organic Salt, A. Yamamoto, T. Hasegawa, T. Hamada, T. Hirukawa, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Chem. Eur. J.*, 19, 3006 (2013), 10.1002/chem.201202959
- 5) Dynamically Deformable Cube-like Hydrogen-Bonding Networks in Water-Responsive Diamondoid Porous Organic Salts, A. Yamamoto, T. Hamada, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52, 1709 (2013), 10.1002/anie.201208153
- 6) A facile and versatile approach to efficient enhancement of solid-state luminescence by organic-inorganic hybrid salts, N. Tohnai, M. Sugino, Y. Araki, K. Hatanaka, I. Hisaki, M. Miyata, *Dalton Trans.*, 42, 15922 (2013), 10.1039/c3dt51422f:
- 7) Elucidation of Anthracene Arrangement for Excimer Emission at Ambient Conditions, M. Sugino, Y. Araki, K. Hatanaka, I. Hisaki, M.

Miyata, N. Tohnai, *Cryst. Growth Des.*, 13, 4986 (2013), 10.1021/cg401166v:

- 8) Diamondoid Porous Organic Salts toward Applicable Strategy for Construction of Versatile Porous Structures, A. Yamamoto, S. Uehara, T. Hamada, M. Miyata, I. Hisaki, N. Tohnai, *Cryst. Growth Des.*, 12, 4600 (2012), 10.1021/cg300796u
- 9) Supramolecular-tilt-chirality on twofold helical assemblies, I. Hisaki, T. Sasaki, N. Tohnai, M. Miyata, *Chem. Eur. J.*, 18, 10066 (2012), 10.1002/chem.201200688
- 10) Regulation of pi-Stacked Anthracene Arrangement for Fluorescence Modulation of Organic Solid from Monomer to Excited Oligomer Emission, T. Hinoue, Y. Shigenoi, M. Sugino, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Chem. Eur. J.*, 18, 4634 (2012), 10.1002/chem.201103518

〔学会発表〕(計 7 件)

- 1) 藤内謙光、有機塩を用いた超分子のアプローチによる結晶構造制御と機能化、第17回液晶化学研究会シンポジウム、2013年6月13日、筑波
- 2) 浜田智也・山本淳志・藤内謙光・久木一朗・宮田幹二、水素結合ネットワークを利用した多孔質有機塩(POSs)の構築とそのゲスト依存的発光特性、第62回高分子年次大会、2013年5月29日、京都
- 3) 藤内謙光(招待講演)、有機結晶のフォトルミネッセンスとその制御、日本化学会第93春季年会、2013年3月25日、草津
- 4) N. Tohnai(招待講演), I. Hisaki, M. Miyata, Supramolecular Assemblies and Fluorescence Properties of 9,10-Anthracene Derivative in Inclusion Crystals, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2012, Dec. 4, 2012, Suita, Osaka, Japan
- 5) N. Tohnai, I. Hisaki, M. Miyata, Fluorescence Tuning System by using Organic Salts composed Anthracene Disulfonic Acid (ADS) and Primary Alkyl Amines in Crystalline State, XXIV IUPAC Photochemistry, 7/15, Coimbra, Portugal
- 6) N. TOHNAI, M. SUGINO I. HISAKI, M. MIYATA, "Supramolecular assemblies and photophysical properties of 9,10-anthracene derivative in solid state", 第61回高分子年次大会、2012年5月29日、横浜
- 7) 藤内謙光・樋上友亮・久木一朗・宮田幹二、スタック型ナノクラスターからなるビーズ状超分子の構築と外部刺激応答の固体発光、第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2012

年5月26日、札幌

〔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_re/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(3) 連携研究者

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