

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810051

研究課題名(和文)発光性色素のらせん集積化による刺激応答性円偏光発光分子集合体の創製

研究課題名(英文) Stimuli-responsive helical assembly of luminescent dyes and their circularly polarized luminescence

研究代表者

池田 俊明 (Ikeda, Toshiaki)

広島大学・理学研究科・助教

研究者番号：40560363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：フェニルイソキサゾール基を基盤として新たな発光性色素のらせん集積体の創製に成功した。発光性色素として、白金(II)フェニルビピリジン錯体、カルバゾール、ジチエノゲルモールを用いた。これらのらせん集積体はいずれも円偏光発光(CPL)を示し、集合状態を変化させることでCPLのスイッチングが可能であることを明らかにした。特に白金(II)フェニルビピリジン錯体は高い発光量子収率と円偏光度を両立しており、優れた円偏光発光材料であることが分かった。今後は、さらなる高輝度・高円偏光度をもった発光性らせん集積体の開発を進めると同時に、CPL材料としての応用を検討する予定である。

研究成果の概要(英文)：Pi-conjugated molecules possessing phenylisoxazolyl units assemble to form the helical stacks. In this work, self-assembly and chiroptical properties of photo-functional platinum(II) phenylbipyridine complex, carbazole, and dithienogermole possessing phenylisoxazolyl units were studied. These molecules self-assembled to form helical stacks that displayed circularly polarized luminescence (CPL). The CPL properties can be controlled by assembling and disassembling of the molecules. Among them, Pt(II) phenylbipyridine complex exhibited strong CPL with high quantum yield. Further development of molecular assemblies showing CPL is ongoing.

研究分野：超分子化学

キーワード：らせん集積体 円偏光発光 キラル光学特性 協同的自己集合 発光性色素 白金(II)フェニルビピリジン錯体 カルバゾール ジチエノゲルモール

1. 研究開始当初の背景

円偏光発光(CPL)を利用することで、光に円偏光度という強度や波長とは異なる次元の情報をもたせることができる。これは三次元ディスプレイやキラルメモリー、暗号化技術などへの応用が期待されており、注目を集めている。CPLを示すためには、発光性色素がキラルな環境になければならない。しかし、分子構造と円偏光度の関係については未だに不明な部分が多く、高円偏光度を示す分子の明確な設計指針は得られていないのが現状である。我々はトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンが π - π スタッキングと分子間双極子-双極子相互作用によって自己集合し、平面積層型らせん集積体を形成することを明らかにした。このらせん集積体の巻き方向は、側鎖に光学活性なアルキル鎖を導入することで制御可能である。フェニルイソキサゾリル基を基盤として様々な発光性分子のらせん集積体を構築することで、高輝度・高円偏光度を備えた外部刺激によりスイッチング可能なCPLを実現することができると期待される。

2. 研究の目的

発光性色素を用いた刺激応答性円偏光発光材料の開発:CPL材料の多くは高い量子収率と高い円偏光度の両立が極めて難しく、現在でも多くの研究者がCPL材料の開発を行っている。また、メモリーや暗号化技術への応用のためには、CPLのスイッチング技術の開発が不可欠であるが、その開発例は極めて限られている。我々が成功した外部刺激によるCPLのスイッチング制御に、高量子収率と高円偏光度を付与することができれば、CPL材料の応用範囲を大きく広げることが明らかである。そこで、様々な π 共役系色素を基盤とした、高量子収率と高円偏光度を両立するスイッチング機能をもつCPL材料を開発する。フェニルイソキサゾール基を発光部位に複数組み込むことで、色素の自己集合を誘起し、光捕集効果を利用して高い輝度と高い円偏光度の両立を目指す。また、集合状態で強い光を発する凝集誘起発光(AIE)を示す分子をらせん集積させることで、高輝度・高円偏光度の両立を試みる。

3. 研究の方法

高輝度・高円偏光度を備えた外部刺激によりスイッチング可能な円偏光発光分子集合体を開発した。そのために、以下の三種類の発光性分子にフェニルイソキサゾリル基を導入し、らせん集積化を行った。

- (1) 白金(II)フェニルピピリジン錯体
- (2) カルバゾール
- (3) ジチエノゲルモール

4. 研究成果

- (1) 白金(II)フェニルピピリジン錯体

平面四配位型白金錯体は、Pt-Pt相互作用により自己集合することが報告されている。

この集合体は、吸収・発光スペクトルにおいてMetal-Metal to Ligand Charge Transfer (MMLCT) バンド由来の特徴的な電子遷移が観測されることや、優れた半導体特性が示されることから機能性材料として注目を集めている。そこで白金(II)フェニルピピリジン錯体にイソキサゾール環を導入した分子1を合成し、自己集合挙動と光学特性について検討した。

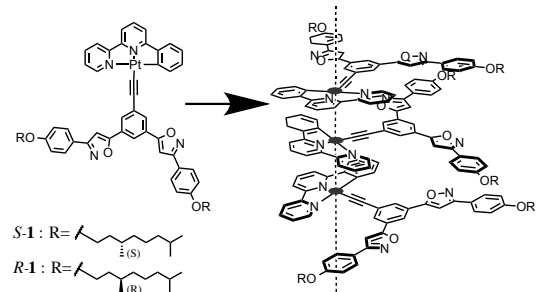


図1 白金(II)錯体1のらせん集積

S-1の集合挙動を検討するため、クロロホルム中で¹H NMRの濃度変化を測定した。濃度を高くするに従って芳香環の各プロトンが高磁場シフトしていることがわかった。これは分子が積層構造を形成しているために、隣接する分子がもたらす環電流の影響を受け、プロトンが遮蔽されているためだと考えられる。Pt間相互作用の存在を確認するために、紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルを測定した。濃度を高くするに従ってPt-Pt相互作用を示唆するMMLCTバンドが現れた。以上の結果より、S-1はクロロホルム中で自己集合し、白金間に相互作用をもつ集積体を形成することを明らかにした。しかし、集合体のCDは不活性であり、らせん集合体は形成されていないことがわかった。

続いて、トルエン中で集合挙動を検討したところ、クロロホルム中とは異なる集合挙動が観測された。S-1のトルエン中での紫外可視吸収スペクトルとCDスペクトルを測定したところ、25℃では350-500nmに強いCDが観測された(図2左)。これはトルエン中で分子が自己集合し、らせん集積体を形成したことを示唆している。集合体形成に伴う発光スペクトルの変化を観測したところ、凝集誘起発光が見られた。520nmに出現した集合体由来であると考えられる発光バンドには強いCPLが観測された(図2右)。CPLのg値は0.01であり、有機化合物としては極めて強いCPLであることがわかった。さらに、原子間力顕微鏡を用いて基盤上で集合体の形態を観測したところ、超分子らせんポリマーの形成が確認された。

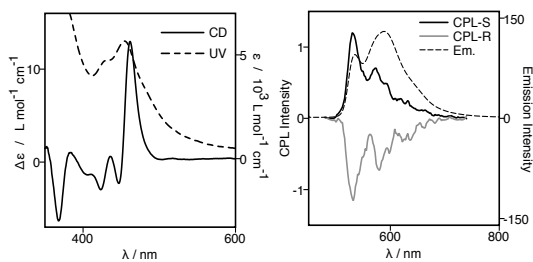


図2 (左) *S*-1 のトルエン中における UV-vis および CD スペクトル。(右) *S*-1 のトルエン中における発光および CPL スペクトル。

(2) カルバゾール

積層型自己集合においては、会合の各段階において会合定数が等しい逐次的自己集合 (isodesmic self-assembly) と、核形成 (nucleation) とその後の伸長 (elongation) という二段階の過程を経て集合体を形成する協同的自己集合 (cooperative self-assembly) という二種類の会合様式が知られている。このうち、協同的自己集合は集合体の大きさを制御しやすいという特徴があるために近年注目を集めている。

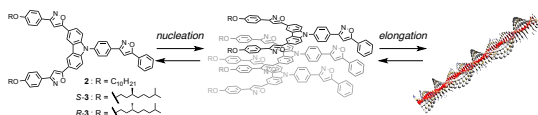


図3 カルバゾール誘導体 **2**, **3** の協同的自己集合

カルバゾールに非対称に三つのフェニルイソキサゾリル基を導入した分子 **2** および **3** は、核形成と伸長の二段階のプロセスからなる協同的自己集合によりらせん集積体を形成することが分かった (図3)。紫外可視吸収スペクトルを用いて **2** の集合挙動を検討した。デカリン中で温度を下げるに従って 270 nm と 310 nm の吸収が減少し、360 nm に新たな吸収が現れた。このことから、**2** はデカリン中において J 会合体を形成していることが示唆された。また、吸収スペクトルから会合度 α を求め、温度に対してプロットしたところ、290 K 以下の温度で急激に変化することが分かった (図4左)。これは協同的自己集合に特徴的な変化であり、**2** はデカリン中で協同的自己集合をすることが示唆された。続いて、キラルな側鎖を導入した *S*-**3** および *R*-**3** の集合挙動について検討した。紫外可視吸収スペクトルの温度変化より、*S*-**3** は **2** と同様に低温で J 会合体を形成することが示唆された。*S*-**3** の CD スペクトルの温度変化を測定したところ、会合体の形成に従ってピークが現れた。このことから *S*-**3** および *R*-**3** はらせん集積体を形成していることが示唆された。吸収スペクトルおよび CD スペクトルから求めた会合度 α は、いずれも 283 K 付近で急激な変化を示した。以上の結果から、*S*-**3** は協同的自己集合によりらせん集積体を形成することを明らかにした。また、CPL スペクトルを測定したところ、

298 K では CPL は観測されなかったが 273 K では 400 nm 付近に CPL が観測された (図4右)。CPL の g 値は 0.0004 であった。

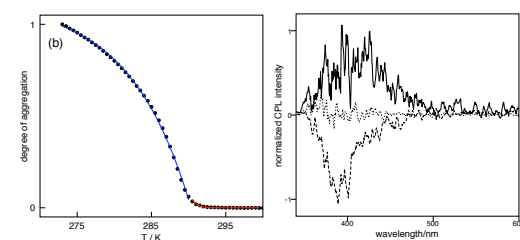


図4 (左) **2** のデカリン中における会合度の温度依存性。(右) **3** のデカリン中における CPL スペクトル。

(3) ジチエノゲルモール

14 族メタロールとはシクロペンタジエン誘導体の 5 位の飽和炭素を 14 族ヘテロ原子で置き換えた分子のことである。その中でも他の芳香環と縮環した 14 族メタロールは興味深い性質を示す元素ブロックとして注目されている。これまで、シロールの自己集合や発光特性は盛んに研究されてきた。しかし、ゲルモールの自己集合や発光特性はほとんど報告例がない。そこで、本研究では、ゲルモールを基盤とした発光性分子集積体の合成を目的として、ジチエノゲルモールを複数のフェニルイソキサゾリル基で修飾した分子 **4** を合成し、自己集合挙動およびキラル光物性について検討を行った (図5)。

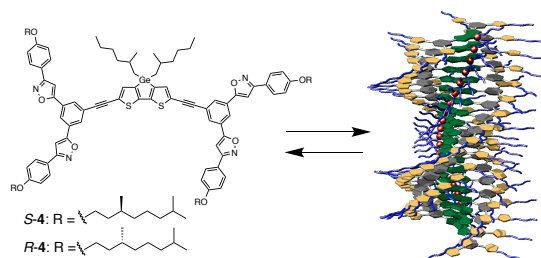


図5 ジチエノゲルモール誘導体 **4** のらせん集積

4 の会合挙動および光学特性について調べるために紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトル、CD および CPL スペクトルの測定を行った。吸収スペクトルの温度変化を測定したところ、温度が減少するに従って、420 nm 付近の吸収が減少し、450 nm 付近と 480 nm 付近に新たな吸収バンドが現れた。一方、CD スペクトルの温度変化を測定したところ、高温では CD 不活性であったが、温度を下げると CD シグナルが観測された。このことから、**4** が自己集合し、キラルならせん積層体を形成したことが示唆された。次に、スペクトルの温度変化についてより詳細に検討を行った。2 °C ごとの吸収および CD スペクトルを測定し、408 nm での ϵ と $\Delta\epsilon$ の変化を温度に対してプロットしたところ、いずれも 12 °C をさかいに急激な変化が起こっていることがわかった。

これは協同的自己集合に特徴的な変化であり、**4**も協同的自己集合をすることがわかった。発光スペクトルおよびCPLスペクトルの温度変化測定を行った(図6)。発光スペクトルにおいて、温度を下げるに従って発光波長が長波長シフトした。また、CPLスペクトルにおいて、高温ではCPL不活性であったが、温度を下げることでCPLシグナルが現れた。以上の結果から、CPLのスイッチングに成功したと言える。

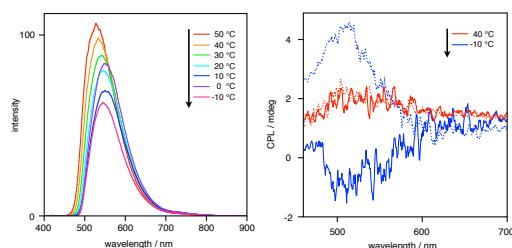


図6 **4**のメチルシクロヘキサン中における(左)発光および(右)CPLスペクトル

以上の本研究の成果をまとめると、フェニルイソキサゾール基を基盤として新たな発光性色素のらせん集積体の創製に成功した。これらのらせん集積体はいずれもCPLを示し、集合状態を変化させることでCPLのスイッチングが可能であることを明らかにした。特に白金(II)フェニルピリジン錯体は高い発光量子収率と円偏光度を両立しており、優れた円偏光発光材料であることが分かった。今後は、さらなる高輝度・高円偏光度をもった発光性らせん集積体の開発を進めると同時に、CPL材料としての応用を検討する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計10件)

- Ikeda, T.; Haino, T. Supramolecular polymeric assemblies of π -conjugated molecules possessing phenylisoxazoles. *Polymer* **2017**, *118*, in press. (DOI: 10.1016/j.polymer.2017.02.059) 査読有
- Ikeda, T.; Ueda, Y.; Komori, N.; Abe, M.; Haino, T. Light-harvesting organogel based on tris(phenylisoxazolyl)benzene. *Supramol. Chem.* **2017**, *29*, 471-476. 査読有
- Shimoyama, D.; Yamada, H.; Ikeda, T.; Sekiya, R.; Haino, T. Allosteric binding of rim-to-rim-connected homoditopic biscavitands. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3300-3303. [Journal Cover Paper] 査読有
- Ikeda, T.; Iijima, T.; Ryo, S.; Takahashi, O.; Haino, T. Cooperative self-assembly of carbazole derivatives driven by multiple dipole-dipole interactions. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6832-6837. 査読有
- Hirofujii, T.; Ikeda, T.; Haino, T.;

- Yamamoto, Y.; Kawachi, A. Synthesis of a pentacene-type silaborin via double dehydrogenative cyclization of 1,4-diboryl-2,5-disilylbenzene. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9734-9739. 査読有
- Ikeda, T.; Masuda, T.; Takayama, M.; Adachi, H.; Haino, T., Solvent-induced emission of organogels based on tris(phenylisoxazolyl)benzene, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 36-39. [Journal Cover Paper] 査読有
 - Adachi, H.; Hirai, Y.; Ikeda, T.; Maeda, M.; Hori, R.; Kutsumizu, S.; Haino, T., Photoresponsive Toroidal Nanostructure Formed by Self-Assembly of Azobenzene-Functionalized Tris(phenylisoxazolyl)benzene, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 924-9277. 査読有
 - Inokuchi, Y.; Ebata, T.; Ikeda, T.; Haino, T.; Kimura, T.; Guo, H.; Furutani, Y., New insights into metal ion-crown ether complexes revealed by SEIRA spectroscopy, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 8673-8680. 査読有
 - Ikeda, T.; Takayama, M.; Kumar, J.; Kawai, T.; Haino, T., Novel Helical Assembly of a Pt(II) Phenylbipyridine Complex Directed by Metal-Metal Interaction and Aggregation-Induced Circularly Polarized Emission, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13156-13162. 査読有
 - Inokuchi, Y.; Mizuuchi, T.; Ebata, T.; Ikeda, T.; Haino, T.; Kimura, T.; Guo, H.; Furutani, Y. Formation of host-guest complexes on gold surface investigated by surface-enhanced IR absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *592*, 90-95. 査読有

[学会発表] (計59件)

- 池田俊明, 足立浩明, 飯島辰弥, 関谷亮, 灰野岳晴, フェニルイソキサゾール基を導入した平面 π 共役系分子の超分子ポリマー形成における共同性, 第65回高分子討論会, 2016年9月14-16日, 神奈川
- 池田俊明, 足立浩明, 飯島辰弥, 関谷亮, 灰野岳晴, フェニルイソキサゾール基をもった平面 π 共役分子の自己集合における共同性, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月1-3日, 広島
- 池田俊明, 増田哲也, 灰野岳晴: フェニルイソキサゾール基を導入したペリレンビスイミドからなる発光性ゲル, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24-27日, 京都
- 池田俊明, 足立浩明, 飯島辰弥, 森坂雄介, 関谷亮, 灰野岳晴: フェニルイソキサゾール基を導入した π 共役系分子の自己集合における協同性, 第9回有機 π 電子系シンポジウム, 2015年11月20-21日, 愛知
- 池田俊明: フェニルイソキサゾール基を

もった光機能性分子の自己集合, 2015 日本化学会中国四国支部大会, 2015 年 11 月 14-15 日, 岡山

6. 池田俊明, 足立浩明, 飯島辰弥, 森坂雄介, 関谷亮, 灰野岳晴: フェニルイソオキサゾリル基をもった π 共役分子の協同的自己集合, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24-26 日, 愛媛

7. 池田俊明, 足立浩明, 飯島辰弥, 森坂雄介, 関谷亮, 灰野岳晴: フェニルイソオキサゾリル基を導入した π 共役系分子の協同的自己集合, 第 13 回ホスト, ゲスト化学シンポジウム, 2015 年 6 月 5-6 日, 宮城

8. 池田俊明, 高山みどり, 灰野岳晴, フェニルイソオキサゾリル基を配位子にもつ Pt(II) フェニルピリジン錯体のらせん集積と発光特性, 第 8 回有機 π 電子系シンポジウム, 2014 年 11 月 21-22 日, 佐賀

9. 池田俊明, 飯島辰弥, 関谷亮, 灰野岳晴, フェニルイソオキサゾリル基を導入したカルバゾール誘導体の協同的自己集合, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7-9 日, 宮城

10. 池田俊明, 高山みどり, 灰野岳晴, フェニルイソオキサゾリル基を導入したプラチナ錯体のらせん集積体形成と発光特性, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2014 年 5 月 31 日-6 月 1 日, 東京

11. 池田俊明, 飯島辰弥, 関谷亮, 灰野岳晴, フェニルイソオキサゾリル基を導入したカルバゾール誘導体の自己集合における協同性, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2014 年 5 月 31 日-6 月 1 日, 東京

他 4 8 件

〔図書〕 (計 1 件)

池田俊明, 灰野岳晴, 自己組織化マテリアルのフロンティア, 第 4 章 エキゾチック自己組織化「超分子」材料 8 フラーレンを構成成分とする超分子ポリマー, pp. 264-273, フロンティア出版, 2015

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: ジチエノゲルモール化合物

発明者: 灰野岳晴, 大下浄治, 池田俊明, 大鷲圭吾, 中壽賀章, 石丸維敏

権利者: 広島大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-046320

出願年月日: 2016 年 3 月 18 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 俊明 (IKEDA TOSHIKI)

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 40560363