

研 究 報 告 書

「多孔性有機結晶の閉塞空間を活用した革新的光エネルギー変換材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研 究 者: 小野 利和

1. 研究のねらい

機能性色素は、光エネルギーや電気エネルギーを新たな波長の光エネルギー（紫外線、可視光線、白色光、近赤外光など）へと変換することのできる材料であり、照明、表示材料・農園芸用波長変換材料・バイオイメージング材料等の分野で利用されている。しかし機能性色素を粉末、薄膜、フィルムなどの固体中で使用する場合、色素同士の無作為な凝集・会合により、発光色・発光強度などの色素本来の機能がしばしば損なわれる。また単一分子であっても会合状態の違い（多形）により、顕著な発光特性の違いが観測される。同様に有機半導体、導電体、超伝導体、有機強誘電体、有機FET、有機ELに代表される分子エレクトロニクス材料に関しても、電子の高密度化や高速応答性を実現する分子集積構造の制御が重要である。そのため π 共役分子をナノメートルスケールで整然と並べる「分子の自己組織化」が重要である。分子の自己組織化とは、DNA の2重らせん形成やタンパク質の折りたたみ過程、脂質2分子膜の形成など、生命現象の至る所で見られる現象である。この例に倣い分子間で働く弱い相互作用を組み合わせ、分子の自己組織化を利用することにより、省エネルギーかつ効率的に新しい機能性色素の開発が可能となる。特に複数成分の分子（2成分、3成分、それ以上）を用いれば、組合せにより乗算的に新しい機能性色素の開発が可能となる。

本研究では、異種の A 成分と B 成分が混合するときに、A 成分（ホスト分子）が B 成分（ゲスト）を取り込む“包接現象”が、結晶空間でホスト分子とゲスト分子を整然と配列し、複数成分の分子を集積し結晶を形成できる場を作ることに着目した。すなわち「多孔性有機結晶のナノ空間に分子を閉じ込める技術」の利用により、エキシプレックス／電荷移動相互作用、エネルギー移動、スピン多重度、の制御により革新的光エネルギー変換材料の創製が可能となると着想した。具体的には、複数成分から構成される結晶材料の調製を通じて、①多色・白色蛍光発光材料、②室温燐光発光材料、③有機化合物センサー、④メカノフルオロクロミズム発光、を検討した。特に単結晶 X 線構造解析による構造解析に力点を置き、最新の計測技術や計算化学との融合により、「分子凝集体の光物理化学の開拓」を目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、「多孔性有機結晶のナノ空間に分子を閉じ込める技術」の利用により、結晶空間内でホスト分子とゲスト分子を整然と並べる方法論を開拓し、テーマ A: 多色・白色蛍光発光材料、テーマ B: 室温燐光発光材料、テーマ C: 有機化合物センサー、テーマ D: メカノクロミズム発光特性、を示す光エネルギー変換材料の創製を検討した。テーマ A ではナフタレンジイミド誘導体(NDI)とトリスペンタフルオロフェニルボラン(TPFB)から構成される超分子複合体(NDI-TPFB complex)をホスト分子として、様々な芳香族分子をゲスト分子(Guest)として用いて3成分結晶の調製を行った。ゲスト分子の種類に応じて、NDI と Guest との電荷移動相互作用の強さを調節することにより、7色に光る有機結晶材料の創製を達成した(T. Ono et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137(30), 9519–9522.)。更に2種類、3種類のゲスト分子の利用により発光色の足し合わせも可能であり、白色発光材料の創製を達成した(T. Ono et al., *submitted*)。その他、簡単なホスト分子によっても、同コンセプトによる発光材料の調製を報告した(T. Ono et al., *Chem. Lett.*, 2017, 46(6), 801–804.)。テーマ B では、ピロメリット酸ジイミド誘導体(PMDI)とトリスペンタフルオロフェニルボラン(TPFB)誘導体から構成される超分子複合体(PMDI-TPFB Complex)をホスト分子として、重原子を含む芳香族分子をゲスト分子(Guest)として用い、室温・大気下で強燐光発光特性を示す有機結晶材料の創製を達成した(T. Ono et al., *to be submitted*)。外部重原子効果による項間交差の促進と、結晶空間の利用により (i) 無輻射失活の抑制、(ii) 酸素分子からの保護、を達成することで、通常では見出すことの困難な室温強燐光発光特性が観測された。更に2種類、3種類のゲスト分子の利用により発光寿命をナノ秒からミリ秒オーダーで変化することのできる結晶材料の創製を達成した(小野利和ら、特願 2016-045859)。テーマ C では、超分子複合体(NDI-TPFB complex)の粉末が芳香族分子の蒸気を取込み有機化合物センサーとして機能することを見出した(T. Ono et al., *Chem. Eur. J.*, 2016, 22(30), 10346–10350.)。吸収や発光の変化を利用してガス状物質を検出可能なケミカルセンサーの開発は、目視で分子を検出することができる点で魅力的である。テーマ D では、テーマ A で見出した発光性結晶のいくつかに関して、メカノクロミズム特性の検討を行った。メノウ乳鉢による粉碎では発光色の変化は生じなかったのに対し、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた数ギガパスカルの応力に対しては、劇的な発光色変化が観測されるユニークな性質を示した(T. Ono et al., *ChemPhotoChem*, 2018, *in press*.)。

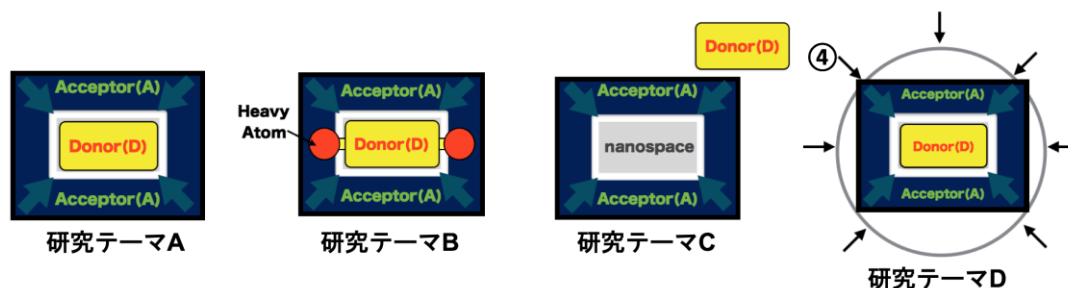


図1. 本研究のコンセプト:「多孔性有機結晶のナノ空間に分子を閉じ込める技術」による革新的光エネルギー変換材料の創製

(2) 詳細

研究テーマ A

「多孔性有機結晶の閉塞空間を活用した多色、白色蛍光発光材料の創製」

共結晶とは複数の化合物からなる結晶の事を指し、単一成分から構成される結晶に比べ、より多様な物性や機能を示すことから注目を集めている。共結晶は金属や無機物では混晶や固溶体として古くから知られている現象であり、近年では金属イオンと有機配位子から構成される Porous Coordination Polymer(PCP) や Metal-Organic Framework(MOF)に関する研究も進んでいる。一方で機能性色素を狙い通りに並べ共結晶を得ることは未だ困難である。色素分子には様々なサイズ、複雑な形状(長方形, 正方形, 球形の様な異方性)、弱い分子間相互作用が働くためである。従って2種類、3種類以上の異なる色素分子を均一に混ぜ合わせ整然と並べる技術の構築が求められてきた。本研究では、弱い分子間相互作用や包接現象の特性を上手く利用した、“分子の自己組織化”によって複数成分から構成される機能性色素の開発に焦点を当てた。具体的には「多孔性有機結晶のナノ空間に分子を閉じ込める技術」の利用により、ホスト分子が形成するナノ空間にゲスト分子を結晶中で並べる事により、異種分子間で生じるエキシプレックス／電荷移動相互作用、エネルギー移動、スピン多重度、の制御を達成し、革新的光エネルギー変換材料の創製を目指した。

そこでまず初めにピリジル基を含むナフタレンジイミド誘導体(NDI)とトリスペンタフルオロフェニルボラン(TPFB)誘導体から構成される超分子複合体(NDI-TPFB complex)をホウ素-窒素結合(B-N dative bond)を介して結合したホストアクセプター分子の構築を考えた。このホスト分子が形成するナノ空間に様々な芳香族分子をゲストドナー分子(Guest)として閉じ込めることにより、種々の3成分結晶の調製が可能であることを見出した。用いるゲスト分子の種類に応じて、NDIとGuestとの電荷移動相互作用の違いを調節し、7色に光る有機結晶材料の創製を達成した(T. Ono et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137(30), 9519-9522.)。更に興味深い事に、2種類のゲスト分子、3種類のゲスト分子をナノ空間に閉じ込める事により、4成分、5成分から構成される有機固溶体および白色発光材料の創製を達成した(T. Ono et al., *submitted*)。その他、簡単なホスト分子によっても、同コンセプトによる発光材料の調製を報告した(T. Ono et al., *Chem. Lett.*, 2017, 46(6), 801-804.)

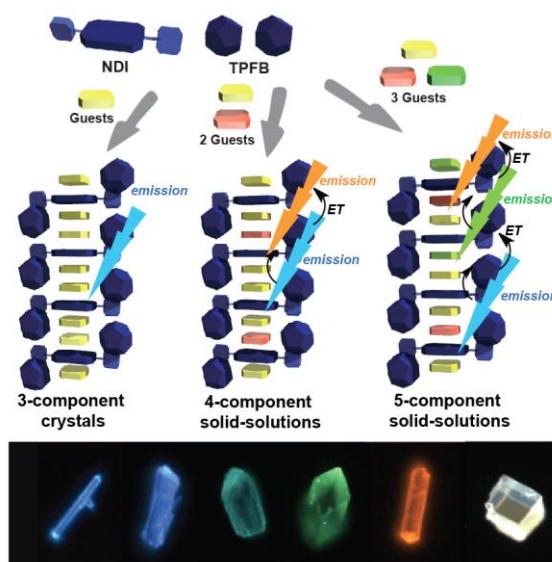


図 1. 多色白色蛍光発光材料の創製

研究テーマ B

「多孔性有機結晶の閉塞空間を活用した室温強燐光発光材料、発光寿命可変材料の創製」

近年までの常識では、有機化合物からの室温強燐光発光現象を見出す事は、極めて困難だと考えられてきた。室温条件下(25℃)では、激しい分子運動(並進・回転・振動)のため励

起三重項エネルギーの大部分を熱エネルギーとして無輻射失活し放出してしまうためである。したがって有機化合物からの燐光発光現象を見出す為には、極低温下(例えば:液体窒素条件下 -180°C)で分子運動を凍結する事や脱酸素条件を必須とするため、材料(実用)の観点からは全く使えるものではなかった。問題点を踏まえ我々は、室温下(25°C)で分子運動(並進・回転・振動)を抑制する事が、効率よく励起三重項エネルギーを光エネルギーに変換する方法論だと考えた。

本研究を達成するための方法論が「多孔性有機結晶のナノ空間に分子を閉じ込める技術」である。ピリジル基を含むピロメリット酸ジイミド誘導体(PMDI)とトリスペンタフルオロフェニルボラン(TPFB)誘導体から構成される超分子複合体(PMDI-TPFB complex)をホウ素-窒素結合(B-N dative bond)を介して結合したホストアクセプター分子を構築した。このホスト分子が形成するナノ空間に重原子(臭素やヨウ素など)を含む芳香族分子をゲストドナー分子(Guest)として閉じ込めることで、種々の3成分結晶の調製が可能であることを見出した。特に興味深い点は、ゲスト分子の包接による外部重原子効果に起因した項間交差の促進に加え、結晶空間の利用により (i) 無輻射失活の抑制、(ii) 酸素分子からの保護、が達成でき、結果として発光寿命がマイクロ秒からミリ秒に渡る強燐光発光現象を室温・大気下にて見出すことができた(T. Ono et al., *to be submitted*). 更に2成分、3成分のゲストドナー分子をナノ空間に閉じ込める事により、4成分、5成分から構成される有機固溶体および発光寿命をナノ秒からミリ秒まで可変な新奇材料の創出を達成した(小野利和ら、特願 2016-045859)。分子集積構造は単結晶 X 線構造解析により分子レベルで明らかとすることが可能である。研究テーマ A、B の成果を合わせると、ホスト分子とゲスト分子のあらゆる組み合わせによる多成分複合材料を創出することにより、エキシプレックス/電荷移動相互作用、エネルギー移動、スピン多重度の制御が可能となり、既存の単分子材料では達成することの難しい、革新的光エネルギー変換材料の創出が可能となったと考えられる。

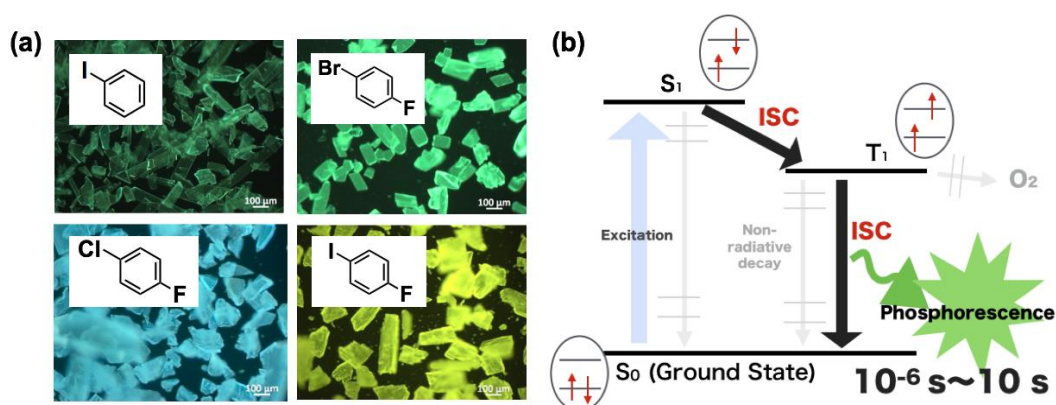


図 2. (a) ゲスト分子に依存した発光特性、(b) 燐光発光メカニズム

研究テーマ C

「多孔性有機結晶の閉塞空間を活用した有機化合物センサーの創製」

揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOCs)や有機小分子の高感度かつ高選択的な検出法の開発は重要である。ガスクロマトグラフィーや NMR などの特殊な装置の知識・技量を必要とせず、特に吸収や発光の変化を利用してガス状物質を検出可能なケミカル

センサーの開発は、目視で分子を検出することができる点で魅力的である。そこで①で調製した NDI-TPFB 複合体をメノウ乳鉢で 15 分間すりつぶすことで調製した非晶質の粉末が、有機小分子の蒸気に応答して発光するケミカルセンサーとして機能することを見出した(T. Ono et al., *Chem. Eur. J.*, 2016, 22(30), 10346–10350.)。例えば、ベンゼン、トルエン、メタキシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン等の有機小分子(Guest)の蒸気を 1 晩曝露させると、(i)Guest を取り込み、(ii)結晶性が回復すると

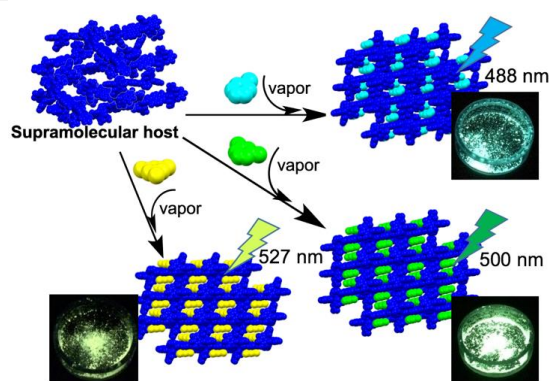


図 3. 有機化合物センサーの概念図

もに、(iii)Guest の種類に応じた発光色の変化が観測された。1a が Guest の蒸気を吸着して取り込み、3成分結晶を形成したためである(図 3)。例えば NDI-TPFB 複合体の発光は微弱であるが、トルエン、ベンゼン、メタキシレンの蒸気に応答して 76 倍、46 倍、37 倍もの発光強度の増大が観測された。一方でメタノール、エタノール、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム、ヘキサン、シクロヘキサンの蒸気に対しては、分子の吸着は観測されたものの発光強度の増大はほとんど観測されなかった。すなわち NDI-TPFB 複合体は有機小分子を吸着する多孔性材料であり、かつ芳香族炭化水素に対しては、CT 相互作用に起因して発光強度の増大を示す Turn-ON 型のケミカルセンサーとして機能することを明らかとした。蒸気に応答して顕著な発光特性の変化を示すバイポクロミズム発光材料として、興味深い現象である。

研究テーマ D

「多孔性有機結晶を利用したメカノフルオロクロミズム発光特性の評価」

外部刺激に応答して吸収・発光特性を変化させることのできる機能性色素は、バイオイメージング、表示材料、メモリー材料、センサー材料への応用が期待されている。しかし外部刺激として pH、光、熱、等に応答する材料に比べて、機械的刺激の印加により吸収発光特性を変化することのできるメカノクロミズム材料は、まだ未開拓の研究領域である。本研究では、研究テーマ A で見出した発光性結晶に関して、メカノクロミズム特性に関する検討を行った。結果として、メノウ乳鉢による粉砕では発光色の変化は生じなかったのに対し、ダイヤモンド

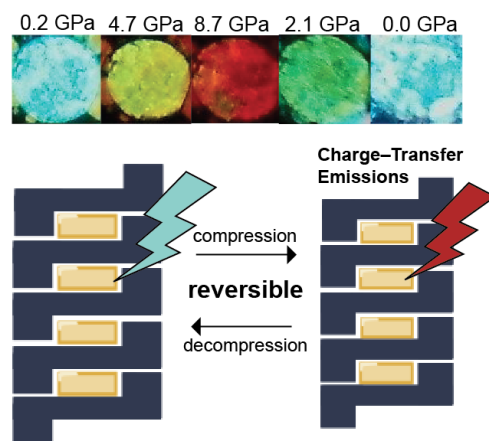


図 4. メカノフルオロクロミズム特性

モンドアンビルセル(DAC)を用いた数ギガパスカルの超高压印加に対しては、劇的な発光色変化が観測されるユニークな性質を示した。圧力印加によるホスト分子とゲスト分子との距離が近接することによる発光色の変化であることを TD-DFT 計算からも明らかとした(T. Ono et al., *ChemPhotoChem*, 2018, in press.)。圧力に応答して顕著な発光特性の変化を示すメカノフルオロクロミズム発光材料として、興味深い。

3. 今後の展開

「多孔性有機結晶のナノ空間に分子を閉じ込める技術」を利用した有機半導体、導電体、超伝導体、有機強誘電体、有機 FET、有機 EL に代表される分子エレクトロニクス材料への展開を目指す。これまでも TTF-TCNQ に代表される種々の電荷移動錯体を用いた分子エレクトロニクス材料の創製が検討されているが、そのほとんどが結晶作成上の都合もあり、平面性が高くかつ極めて強いドナー分子とアクセプター分子の組み合わせであった。一方で「多孔性有機結晶のナノ空間に分子を閉じ込める技術」を用いれば、比較的弱いドナー分子とアクセプター分子の組み合わせであっても結晶材料の取得が可能となり、様々な結晶系（結晶多形）、有機固溶体を作り出すことができる。結果として、電子の高密度化や高速応答性を実現する分子集積構造を提供することが可能であろう。また低分子材料だけでなく、高分子材料を利用した「多孔性高分子材料のナノ空間に分子を閉じ込める技術」というべき研究展開を視野にいたい。高分子材料は成膜プロセスに優位であり、さらに高分子自身の持つ結晶状態、アモルファス状態、ガラス状態等の相転移現象も魅力的である。分子を閉じ込める方法論としては、高分子主鎖もしくは側鎖に空間・空隙を形成することや、共重合を用いた新たなデザインを提案する。

以上のように空間・空隙を高度に設計・制御する「超空間制御技術」の利用により、エネルギー変換材料、分子認識材料、医用材料、電子材料につながる革新的機能材料の創出を次々と展開する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

超分子化学、高分子化学、ケミカルバイオロジーの研究を専門としてきた中で、さきがけ研究では専門外であった結晶工学、光化学、材料科学の分野へ不連続的に挑戦し、次々と新しいものづくりに取り組み、様々な光機能性材料を創出したことは高く評価できる。また多孔性有機結晶のナノ空間を利用した複数成分の分子の複合化に関する方法論は、物質中の空間・空隙を高度に設計・制御する「超空間制御技術」の一つの例として高く評価できる。研究目的はおおよそ達成できたと言える。実際、著名国際誌への掲載や特許申請等、着実に成果を公表しつつある。全研究期間を通じて、随時2、3名の小グループでの研究実施体制であった。研究費執行状況は、光機能物性を評価するための発光寿命測定装置、発光量子収率測定装置等の備品購入、1名のテクニカルスタッフ雇用に関わる人件費(3 年)、消耗品、旅費、論文掲載に関わる諸費等への支出に充てており、適切に使用されている。さきがけ「超空間」領域では、自由な発想と環境を与えてくれた研究総括の“心意気”は特筆すべきものであり、理想の研究者像となった。また領域会議でのアドバイザーからの叱咤激励は非常に刺激的であり、今後の研究の幅を広げる良い機会となった。共同 FS や国際強化支援により、国内外の研究者とのネットワーク構築ができた。こうしたさきがけ研究領域内でのネットワークの構築を通じて、研究会の実施、共同研究の実施をすることで、研究者としての飛躍につながった。またナノテク展への出展機会を与えていただき、自身の研究成果の世の中での位置づけを再確認し、最先端の科学技術を社会・経済へ還元する重要性を考える良いきっかけとなった。以上、さきがけ「超空間」領域に参画することにより、自由な発想に基づく研究環境の充実により、不連続的な異分野研究への挑戦が実現、これまでに無い研究者ネットワークの構築、社会とのつながりを持てたことは今後の研究者人生を歩む

えでかけがえのない経験となった。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

多孔性有機結晶の閉塞空間内に導入する有機物質の選択によるリン光発光現象について、合成・評価・解析を通じて、その現象を一般化することにより当該分野の発展に大きく貢献しました。結晶合成技術に優れ、極めて多くの有機結晶を合成し、リン光／蛍光の制御、スイッチング、色制御、高発光量子収率、長寿命化など、新たな展開を示すことに成功しました。

この分野に参入して経験が浅いということもありましたが、領域内外を問わず共同研究や産学連携を積極的に進め、論文、特許、プレスリリースなど成果発信も積極的に行いました。適宜必要な装置の導入、実験補助員の活用により、多くの実験に対応できたように思えます。今後、異分野の研究者との連携によって、新しい方向性や異なるコンセプトに基づく展開も期待しています。

光エネルギー変換材料開発に資する研究成果は、学術的、社会・経済的に高く評価できますが、世の中には多くの発光材料があり、今回開発した発光材料の既存材料に対する優位性を明確に示す必要があります。絶対的な優位性が示された時、この材料技術の社会への波及効果は大きなものになると思います。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Toshikazu Ono*, Manabu Sugimoto, Yoshio Hisaeda*, Multicomponent Molecular Puzzles for Photofunction Design: Emission Color Variation in Lewis Acid–Base Pair Crystals Coupled with Guest–to–Host *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137(30), 9519–9522.
2. Sou Hatanaka, Toshikazu Ono*, Yoshio Hisaeda*, Turn–On Fluorogenic and Chromogenic Detection of Small Aromatic Hydrocarbon Vapors by a Porous Supramolecular Host, *Chem. Eur. J.*, 2016, 22(30), 10346–10350.
3. Toshikazu Ono*, Yoshifumi Tsukiyama, Ai Taema, Yoshio Hisaeda*, Inclusion Crystal Growth and Optical Properties of Organic Charge–Transfer Complexes Built from Small Aromatic Guest Molecules and Naphthalenediimide Derivatives, *Chem. Lett.*, 2017, 46(6), 801–804.
4. Toshikazu Ono*, Yoshifumi Tsukiyama, Ai Taema, Hiroyasu Sato, Hidetoshi Kiyooka, Yuma Yamaguchi, Ayumi Nagahashi, Manami Nishiyama, Yuichi Akahama, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Yoshio Hisaeda*, Piezofluorochromism in Charge–Transfer Inclusion Crystals: The Influence of High Pressure versus Mechanical Grinding, *ChemPhotoChem*, 2018, in press.
5. Toshikazu Ono*, Daiki Koga, Kenji Yoza, Yoshio Hisaeda*, *Chem. Commun.*, The First Synthesis of meso–dicycloalkylporphycenes: Ring Strain Effects on Structural and Optical Properties of Isometric Porphyrins, *Chem. Commun.* 2017, 53, 12258–12261. (Front Cover に掲載)

(2)特許出願

研究期間累積件数:5件

1.

発 明 者: 小野利和、久枝良雄

発明の名称: 超分子発光体の発光寿命制御方法

出 願 人: 九州大学、日産化学工業

出 願 日: 2016/3/9

出 願 番 号: 特願 2016-045859

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞

平成 28 年度(2016 年度)有機合成化学協会九州山口支部 優秀論文賞

小野利和(九州大学大学院工学研究院)

「Multicomponent Molecular Puzzles for Photofunction Design: Emission Color Variation in Lewis Acid-Base Pair Crystals Coupled with Guest-to-Host Charge Transfer Excitation」

プレスリリース等

2015/07/31 九州大学

「世界初！パズルの要領で分子を並べ、新しい機能性色素を作る技術を開発-宝石のように光る有機発光体-」

新聞掲載

2015/8/6 日経産業新聞

「色自在の発光材料開発 九州大 照明向け、安価に合成」

2015/8/25 日刊工業新聞

「七色に光る結晶を開発-九大など有機分子組み替え-」

2015/9/4 科学新聞

パズルの要領で分子を並べ機能性色素を作る技術開発-九大の研究グループなどが成功-