# 超分子的アプローチによる発光性材料の開発



研究ノート

藤内謙光\*

# Development of Luminescence Material by Supramolecular Approach

# Key Words : organic salt, luminescence material, crystal structure

## 1. はじめに

最近、有機固体材料は導電性材料、発光性材料、 非線形光学材料、多孔質材料など様々な応用研究が 行われ、実用化されているものも多い。このような 材料の開発は有機化合物の多様な物性的特徴のみな らず、軽量、フレキシブル、安価という実用的な面 でも非常に有望なものである。しかし、使用する有 機化合物の設計・合成・評価には膨大な時間コスト が必要となることもある。開発においてはコンピュ ータ計算により最適な物質を設計し合成しているが、 実際に固体材料としたときに計算したとおりの機能 や性能が得られないということが起こる。計算化学 において、分子設計は一般に単分子かつ真空中を仮 定して行われる。しかし現実の固体材料は凝集した 状態にある。したがって固体材料の機能や性能には、 分子が固定されている配向や配座も大きく影響を及 ぼし1)、必ずしも分子設計が十分反映されないこと も多い。このような観点から、我々は分子構造設計 だけでなく、分子配列や立体配座を設計することも 固体中では有用な手段の一つであると考えている。

しかしこのような考えに基づいた手法はあまり多 く報告されていない。なぜなら分子配列や立体配座 の設計による系統的な研究には、分子が整然と並ん だ結晶状態を用いるのが都合よいが、同一有機物質 の結晶多形現象に依存しなければならない。したが



## \*Norimitsu TOHNAI

1971年12月生 大阪大学大学院 工学研究科 物質・生 命工学専攻博士後期課程(1999年) 現在、大阪大学大学院 工学研究科 生 命先端工学専攻 准教授 博士(工学) 超分子化学・結晶工学・光化学 TEL:06-6879-7404 FAX:06-6879-7404 E-mail:tohnai@mls.eng.osaka-u.ac.jp ってこれまで意図的に分子集合を変化させるような 有効な研究系を見出すことが難しかった。実際、同 じ物質を用いた結晶多形では、多いものでも数種類 である。また結晶工学においては分子構造から分子 集合を予想することも簡単ではない。例えば固体発 光材料の標準物質としても用いられるアントラセン は、ケンブリッジ・ストラクチャー・データベース (CSD)に12個の結晶構造が登録されているが、す べて同じポリアセンに特徴的なヘリングボーン構造 であり、測定条件により格子パラメーターが僅かに 違うだけである。

これまで意図的に様々な分子集合を得る手法とし て、包接現象や発光団の直接化学修飾が用いられて きた<sup>2,3)</sup>。しかし包接現象は取り込んだゲストから の影響が大きく、適切な実験系の確立が難しい。ま た、化学修飾においては発光団の特性により複雑な 有機合成に遭遇することもある。さらに、そのよう な化学修飾は根本的に機能団の性質を変えるかもし れない。そこで我々は機能性分子を母骨格とした有 機塩による擬似分子を作成し、分子集合と発光特性 を簡便に変調する手法を開発した。最近の研究成果 について紹介する。

### 2. 有機塩システムの特徴

これまで我々はアントラセンを発光団とし、超分 子的アプローチによる凝集変換による発光制御を試 みてきた。強酸性基であるスルホン酸をアントラセ ンに2つ導入したアントラセンジスルホン酸 (ADS) を合成し<sup>46</sup>、アルキルアミンと有機溶媒中1対2 の割合で混合することで有機塩による擬似分子作成 した(図1上)。この有機塩は固相状態中でアミン の置換基により容易に分子集合を変調できる極めて 有望な固体発光システムである。ADS は機能団と して、アルキルアミンは構造制御部位として働く。



図1 アントラセンジスルホン酸 (ADS) とアルキルアミンによる有機塩 (擬似分子)作成 (上)、 置換位置による ADS の種類 (下)

このシステムでは、有機塩はスルホン酸とアミン間 に形成される強力な電荷補助型水素結合により、必 ず2つの成分が組み合わさった共結晶が形成される。 また、ADS はアントラキノンより簡便に合成する ことができ、いったん大量に合成すると種々のアミ ン成分とメタノール中で混合するだけで数多くの物 質を複雑な合成経路を経ることなく短時間で得るこ とができる。したがって有機塩の調整が極めて容易 である。一般に多環式芳香族など機能性分子へのス ルホン酸の導入は比較的容易である。さらに、アミ ン成分には多種多様な種類があり、機能や性能の開 発や探索にも優れている。ここではアミンとして第 1級アルキルアミンを用いている。アルキルアミン の側鎖は、発光に影響を与えそうな部位を持たず、 アミン間での電子構造の差が極めて小さい。またア ルキル鎖は、形やサイズ、キラリティなど異方性、 多様性に富んでいる。本研究では炭素数5までの直 鎖および枝分アミンと ADS をメタノール中で混合し、 溶媒を減圧溜去することで粗塩を得た。この粗塩を 様々な有機溶媒で再結晶することで、構造解析に適 した良質な単結晶を作成した。一般的に再結晶はメ タノールを良溶媒として用い、アセトニトリルを貧 溶媒として用いて、溶媒蒸発法により行った。これ らの単結晶を単結晶X線構造解析、蛍光分光測定 に用いた。

#### 3. 分子集合依存的発光挙動

以前我々はスルホン酸基を2,6位に導入した2,6-ADS を合成し検討を行っていた (図1下)。2.6-ADS の有機塩では弱い分子間相互作用に基づき発光効率 を変調させることができたが、発光色調に大きな変 化は見られなかった。これは、2.6-ADS ではその嵩 高いスルホン酸基の置換位置のためにアントラセン 同士の接近が困難であり、発光波長に大きく寄与す る強い π-π 相互作用を形成できなかったことが原 因と考えられる。そこで、最近我々は分子配列制御 によって発光色調を変化させるために、1,5位に スルホン酸を導入した1,5-ADSのアミン塩を用いて アントラセンの  $\pi$  スタック配列を構築した (図 2) <sup>7</sup>。 1.5-ADS はより開いた π 平面を有するうえに、競合 する edge-to-face 型の集合<sup>8)</sup>も edge 位置に置換さ れたスルホン酸基により阻害できるため、face-toface 型の π スタック配列構築に有利であると考え られる。

再結晶により得られた 1,5-ADS アミン塩の結晶は 発光色調を青色から黄色まで大きく変化させた(図 3)。その発光スペクトルの極大発光波長( $\lambda_{em}$ )は *n*PeA 塩の 415nm から *t*BuA 塩の 571nm まで、最 大約 160nm のシフトをしていた(図 4)。このよう な大きな発光シフトは  $\pi$  スタック配列の形成を示 唆している。

単結晶X線構造解析から、結晶多形を含む10個



図2 1,5-ADS アルキルアンモニウム塩に用いたアミンの種類



図3 1,5-ADS アルキルアンモニウム塩結晶の 365nmUV 照射下の発光写真



図4 1,5-ADS アルキルアンモニウム塩結晶の発光スペクトル(右)および励起スペクトル(左)

の結晶構造が明らかとなった。それらはアントラセン部位の配列に基づき6種類に分類できた(表1)。 すなわち、face-to-face型で一方向にずれながらス y = 0 た *slipped column*、交互にスタックした *zigzag column*、長軸方向に1/2分子長だけずれな がらスタックした *bricks* と、end-to-face型および edge-to-face 型でスタックした2種類の*herringbone*、 そしてアミンによってアントラセン部位が孤立した *monomer* である。このうち3種類の配列は face-toface 型であり、1,5-ADS は狙い通り face-to-face 型の  $\pi$ スタック集合体を形成する傾向があることがわ かった。

Amine	Crystal structure	Anthracene arrangement
iPrA (α) nPrA nBuA		face-to-face slipped column
EtA		face-to-face zigzag column
fBuA iPrA (β)	C XXXXXXX XXXXXX XXXXXX XXXXXXX XXXXXXX XXXX	face-to-face bricks
MeA		end-to-face herringbone
iPrA (γ) tPeA		edge-to-face herringbone
nPeA		monomer

表1 1,5-ADS アルキルアンモニウム塩の結晶構造とアントラセン部位の集合様式

これらの配列はその発光特性と相関づけることが できた。個々のアントラセン間に明確な相互作用が 働いていない monomer (nPeA塩) は、415nm を極 大波長とした振動構造を有する発光スペクトルを与 えた。これは希薄溶液のスペクトルとよく一致して おり、この青色発光は1分子からの発光(モノマー 発光)によるものと考えられる。また、無置換のア ントラセンやペンタセンなどアセン類に一般的な edge-to-face herringbone (tPeA 塩) においても、 高振動状態からの発光の割合が増大しているものの、 発光ピークのシフトはわずかで青色発光を示した。 一方で、アントラセン部位同士が重なった face-toface slipped column (nPrA および nBuA 塩) と zigzag column (EtA 塩) では、発光の長波長シフトお よびそのスペクトルのブロード化が見られ、青緑色 の発光を示した。励起スペクトルにおいてもそれぞ れ 10nm および 20nm の長波長シフトが見られたこ とから、これらは基底状態で形成した会合体からの 発光であると考えられる。さらに、end-to-face herringbone の MeA 塩は緑色、 face-to-face bricks の tBuA 塩は黄色と、より大きな長波長シフトも配列 制御によって得られた。それぞれ励起スペクトルが monomer と類似していたため、基底状態では電子 的に孤立していることが示唆される。よって、前者 は励起ダイマー (エキシマー)、後者は励起オリゴ マーからの発光であると考えられる。同じ face-to*face bricks*の*i*PrA塩(β結晶)は*t*BuA塩と異な り長波長の発光を示さず、monomerと類似したス ペクトルを与えているが、これはその π 平面間距 離に基づくものと考えられる。すなわち、π平面間 距離が tBuA 塩では 3.73 Å であるのに対して、iPrA 塩では3.87Åと有意な違いがある。一般的な faceto-face 型配列における π 平面間距離は 3.4-3.6Å であるので、iPrA塩ではアントラセン同士がかな り離れていると言える<sup>9)</sup>。このことから、iPrA塩 では励起ダイマーおよびオリゴマーを形成できず、 通常のモノマー発光を示したものと考えられる。以 上のように、本研究では有機塩を利用し πスタック 型の配列を構築することで、発光色調が青から黄色 まで大きく変調できることを実証することができた。

換する手法とそれに伴う光物性制御について述べた。 有機塩を使うことで機能性部位を様々な集合様式に 変化させることができ、有機塩は極めて有効な手法 であるといえる。アルキルアミンとの有機塩におい て、1,5-ADSに組み合わされるアミンの種類ではな く、形成されるアントラセン部位の集合様式に発光 色調や発光量子収率は依存している。また、発光色 調だけではなく、励起ダイマーや励起オリゴマーか らの発光など、発光の素過程も制御することができ た。さらに、組み合わせるアミン自体に機能性部位 が導入されたものを用いると、既存の物質を使うだ けで未知の機能や性質へと可能性を広げることがで きる。この手法は複雑な有機合成を伴わず、コンビ ナトリアル・ケミストリーにより機能性材料をスク リーニングできることから、学術的な研究だけでは なく実用的な研究開発にも有用であると考えられる。

- 1) H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *28*, 478(1989)
- C. Kitamura, Y. Abe, T. Ohara, A. Yoneda, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito, T. Komatsu *Chem. Eur. J.* 16, 890(2010)
- Z. Fei, N. Kocher, C. Mohrschladt, H. Ihmels, D. Stalke, Angew. Chem., Int. Ed., 42, 783 (2003)
- Y. Mizobe, N. Tohnai, Y. Hasegawa, M. Miyata, *Chem. Commun.*, 1839(2005)
- 5) Y. Mizobe, H. Ito, I. Hisaki, Y. Hasegawa, M. Miyata, N. Tohnai, *Chem. Commun.*, 2126(2006)
- Y. Mizobe, T. Hinoue, A. Yamamoto, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Hasegawa, N. Tohnai, *Chem. Eur. J.* 15, 8175(2009)
- T. Hinoue, S. Yuta, M. Sugino, Y. Mizobe, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Chem. Eur. J.* 18, 4634(2012)
- G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr*, *B45*, 473(1989)
- E. Meyer, R. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 1210(2003)

# 4. おわりに

本稿では、有機塩を用いた超分子集合を簡便に変