

論文の内容の要旨

論文題目: Novel Luminescent Materials Based on the Self-assembly via Metal-Metal Interactions among Group 11 Metal Ions

(11 族金属イオン間の相互作用を利用した分子集積体を基盤とする新規発光材料の開発)

氏名: 岸村 顕広

1. 緒言

現在、フラットパネルディスプレイ、あるいは電子ペーパーなどへの応用に向けて、有機発光材料の開発が盛んに行われている。この点では、分子それ自体に宿る発光能を利用した発光材料の開発が、これまでの中心であった。一方、分子集積体に基づく発光材料を用いれば、集積構造の変化に伴う発光機能の変化を期待することができる。本研究では、集積化の駆動力となるだけでなく、発光の起源になり得る相互作用として、金属イオン間に働く相互作用に注目した。これは主に1価の 11 族金属錯体間に見られるものであり、以前の研究において、ある種の 11 族金属ピラゾール錯体が金属間相互作用を介して自己集積化し、発光性のファイバーを与えることを報告している[1]。また、この金属間相互作用に基づく発光は、その多くが三重項からの発光(燐光)になることが知られており、その発光寿命の長さや発光効率の高さから、センサーや LED などへの応用が期待されている。これらの知見をもとに、本研究では、一步進んだ機能性材料への展開を図り、外部刺激に応答する燐光材料の開発を行った。

2. 発光性有機ゲルの分子設計とそのスイッチング機能²⁾

2. 1. sol-gel 転移に対応した発光の ON/OFF スwitching

これまでにある種のピラゾール 3 核錯体がファイバー状に集積化し、発光機能を獲得することを見出していることから[1]、本研究では、得られる集積体の形成/崩壊を制御できれば、発光機能の ON/OFF スwitching が可能な材料を創出することができると考えた。そこで、ピラゾール 3 核錯体に長鎖のアルキル基を導入することにし、ソフトマテリアルとして可逆に刺激応答する材料の開発を目指した。その結果、ファイバー構造がネットワークを形成し、有機ゲル化剤として機能することにより、熱的刺激に応答する発光材料を生み出すことに成功した。

【実験・結果】オクタデシロキシ基を導入した芳香環を有するピラゾール配位子(1)を設計し、3核平板状錯体(1-[M]; M = Au(I), Cu(I))を合成した(Scheme 1)。これらの3核錯体は、スタッキングしてカラム状集積体(1-[M]-SA)を与えると考えられるが、それらは有機溶媒中ではほとんど発光を示さないのに対し、固体状態においては、金属間相互作用に特有の発光を示した。1-[M]は、カラム状集積体が束となったファイバーからなるネットワーク構造を基に、ヘキサンなどの有機溶媒をゲル化する能力を示した。乾燥させたゲルに対し、粉末X線解析(XRD)、及び走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行ったと

ころ、カラムが $C2mm$ の rectangular 構造でパッキングし、50 nm 程度のファイバーを形成していることが明らかとなった (Fig. 1 and 2)。またここで得られたゲルは、sol-gel 転移、即ち、熱による集積体の形成・崩壊に伴って、発光の ON/OFF 制御が可能な材料であることを見出した。

2. 2. 物理的及び化学的刺激にตอบสนองした発光の RGB スwitchング

燐光材料は、蛍光材料より高い効率で発光することが期待できるため、有機 EL 材料などをはじめとして、最近集中的に研究・開発が行われている。特に、発光性の遷移金属錯体を用いて、発光色のチューニングを行うべくリガンド設計を詳細に検討している例はあるものの、単一材料が環境にตอบสนองして発光色をスイッチさせる例は限られている。本研究では、**1-[Au]-SA** からなる赤色発光ゲルが、外部から添加した AgOTf にตอบสนองして発光色を sol 状態で緑、gel 状態で青へと可逆的に変化し、RGB カラースイッチング材料として機能することを見出した (Fig. 3)。

【実験・結果】ヘキサンに対して 5 wt% の **1-[Au]** を加え、加熱溶解後冷却するとゲルが得られ、赤色に発光した (Fig. 3b)。一方、このゲルに **1-[Au]** と等量の AgOTf を加えると、新たに青色発光が観察できた (Fig. 3d)。この青色発光ゲルを加熱してブルへと変化させると、緑色の発光を示した (Fig. 3c)。この sol-gel 転移に対応した青⇄緑の発光色変化は熱的に可逆であった。AgOTf を添加した系に Ag^+ と等量のセチルトリメチルアンモニウムクロリドを加えると、それぞれ対応する Ag^+ フリーの発光状態に戻った (Fig. 3a and b)。これは、 Ag^+ が AgCl として取り除かれたために起こる変化と考えられ、 Ag^+ の添加/除去で発光が可逆にスイッチングできることが明らかとなった。発光寿命測定より、ここで観測された赤、青、緑の寿命はそれぞれ 6 μs , 3 μs , 5 μs であり、全て燐光であることを見出した。

3. 熱的刺激にตอบสนองして発光色をスイッチさせる記録材料³⁾

室温で 2 つの状態を有し、外部刺激にตอบสนองして相互変換できる材料は、書き込み/消去がどちらもできる記録材料としての応用が可能である。特に、photoluminescence などを利用し、特別な input がなければ読み出しできない情報を記録することができれば、“Security Ink”として利用できる。本研究では、ある種の銅(I)ピラゾール 3 核錯体が、室温で発光の 2 色性を有することを利用し、熱的刺激で書き換え可能な燐光性“Security Ink”を開発した。

【実験・結果】異なるアルキル鎖長、異なる大きさのピラゾール配位子を合成し (Scheme1; **1 ~ 4**)、銅(I)錯体を合成した (**1-[Cu] ~ 4-[Cu]**)。大きさの制御には、 dendritic な分子設計を採用した。まず、炭素数が 18 のアルキル鎖長を有する **2-[Cu]** を用いて PET (ポリエチレンテレフタレート) シート上に、ある種の樹脂と混合した **3-[Cu]** のフィルムを形成させたところ均一な発光を示した (Fig. 4a and b)。このフィルムに熱転写プリンタで熱処理を行うと、加熱した部分の発光が変化し、書き込みを行うことができた (Fig. 4c)。さらに、フィルム全体を 100 °C で加熱し、45 °C でアニーリングを行うことにより、データの消去、及び初期化ができることを見出した (Fig. 4d)。バルクの固体について、温度可変の発光スペクトルを測定したところ、加熱融解後の処理の仕方で、発光色が異なることを明らかにした。すなわち、室温に直冷すると赤色発光 (640 nm; Fig. 5a) を示し、40 ~ 50 °C 付近でアニーリングするとオ

レンジ発光(615 nm; **Fig. 5b**)を示した。さらに、示差走査熱量測定(DSC)、温度可変赤外吸収スペクトル(VT-IR)測定、及び XRD 測定から、発光色の変化がアルキル鎖の融解/結晶化による相転移に基づいており、急冷した場合にはアルキル鎖が優先的に結晶化し、アニーリングした場合にはより熱力学的に安定な集積体の形成が優先することが明らかとなった。つまり、書き込み後の発光が加熱-急冷により生じる構造に由来し、初期化後の発光がアニーリング後に生じる構造に由来している。また、XRD 測定より、どちらの構造も内部にカラム構造を有していた(**2-[Cu]-SA**)。加えて、モデル錯体 **5-[Cu]**の単結晶X線構造解析では、3核錯体が金属間相互作用に基づくダイマーを単位とするカラムを形成していた(**Fig. 6**)。以上の結果から、発光色の変化は、安定なカラム状集積体の形成と、安定なダイマー構造の維持という、2つの構造的要因の微妙なバランスのもとに引き起こされていると結論できる。

アルキル長鎖の炭素数が 12 の **3-[Cu]**の場合、書き込み(加熱・急冷)による記録はできるものの、記録の寿命が約半日と短く、自発的に記録が消去された。この現象は、アルキル鎖長が短くなったことに伴い、室温におけるアルキル鎖の結晶化力が、安定なカラム状集積体を形成する力に比べ弱くなったことに起因すると考えられる。一方、アルキル長鎖の炭素数が 18で、**2-[Cu]**よりリガンドサイズの小さい**1-[Cu]**では記録可能であったのに対し、よりサイズの大きい**4-[Cu]**では記録ができなかった。この結果は、デンドロン部位がある程度以上大きくなることによって、ダイマーの取り得るコンフォメーションが規制され、単一の集積体しか形成できない結果として説明できる。

4. 溶媒蒸気などに応答して発光色をスイッチさせる材料⁴⁾

外部刺激を、発光の変化としてアウトプットできる材料は、センサー、あるいはメモリー材料としての期待ができる。本研究では、固体構造の変化に基づき、ある種の有機溶媒に応答して発光色を変化させる材料を開発した。

【実験・結果】6-[Cu]から得られるキャストフィルムは、調製法に応じてオレンジ色あるいは黄緑色という異なる発光色を示すフィルムとして作り分けられることがわかった。この時、オレンジ色発光のフィルムは、ベンゼンなどの有機溶媒蒸気にさらすことで速やかに黄緑色発光に変化することを見出した(**Fig. 7**)。XRD 測定より、この変化がフィルムの固体構造の変化に由来することが明らかとなった。一方、変化後の黄緑発光の固体は、内部に溶媒などを含んでいないことが元素分析、及び熱重量測定からわかった。また、この発光色変化は、加熱や加圧でも引き起こすことができたが、全て不可逆であった。以上の結果は、準安定状態であるオレンジ発光構造に溶媒分子が吸着・浸透し、構造変化を誘起して黄緑発光を示すようになり、その後溶媒が揮発する、として説明できる。これは、浸透性(親和性)が低いと考えられる貧溶媒では応答が遅いことから裏付けられ、ある種のセンシングや表示に使える材料であることが明らかとなった。

5. 結言

本研究では、金属間相互作用を利用して発光性の超分子集積体を構築し、さらにそれらを外部刺激

に応答する発光材料へと展開することに成功した。金属錯体を基本単位としたことで配位子設計に応じて集積構造を制御でき、その結果として刺激応答能の制御もできる手法を確立したことは非常に意義深い。また、一般に室温では制御しにくい燐光をスイッチングできた点で、有機発光材料設計のマイルストーンとなると言える。

6. 参考文献

- 1) Enomoto, M.; Kishimura, A.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5608–5609.
- 2) Kishimura, A.; Yamashita, T.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 3) In preparation.
- 4) In preparation.