



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-

概要

九州大学大学院工学研究院／分子システム科学センター（CMS）の久枝良雄教授、小野利和助教授らの研究グループは、熊本大学大学院自然科学研究科の杉本学准教授と共同で、分子の自己組織化（※1）を駆使する事により、「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の開発」に世界で初めて成功しました。

本研究は、重金属を含まず、煩雑な有機合成も必要としない為、省エネルギーかつ低い環境負荷が見込まれる工業技術への応用が期待されます。例えば、照明材料・表示材料・有機 EL 材料・農園芸用波長変換資材・バイオイメージング材料への適用が考えられます。

本研究成果は、2015年7月27日（月）に米国化学会誌『*Journal of the American Chemical Society*』のオンライン速報版で公開されました。

背景

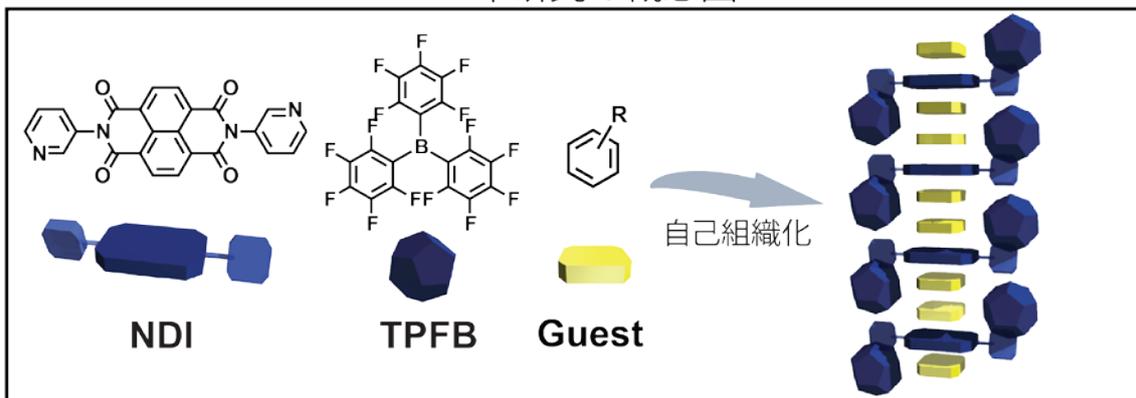
光エネルギーや電気エネルギーを効率よく吸収し、新たな光エネルギー（紫外線、可視光線、白色光、近赤外光など）へと変換することのできる有機色素は、機能性有機色素と呼ばれ、照明材料・表示材料・有機 EL・農園芸用波長変換資材・バイオイメージング材料などの最先端技術で利用されています。そのような機能性有機色素を作る方法として、近年では、コンピュータを用いた性質の予測（計算化学技術）や、優れた有機合成技術が駆使されています。しかし、機能性有機色素を粉末、薄膜、フィルムなどの固体中で使用する場合、色素分子同士が無作為に凝集・会合することにより、発光色・発光強度などの色素本来の性質が損なわれることが大きな問題点となっています。そのため本研究では、色素分子をナノメートルスケールで整然と並べる技術（分子の自己組織化）を用いる事により、複数種の分子をパズルの要領で並べる技術を開発し、新しい機能性色素を作り出す研究に取り組みました。

内容

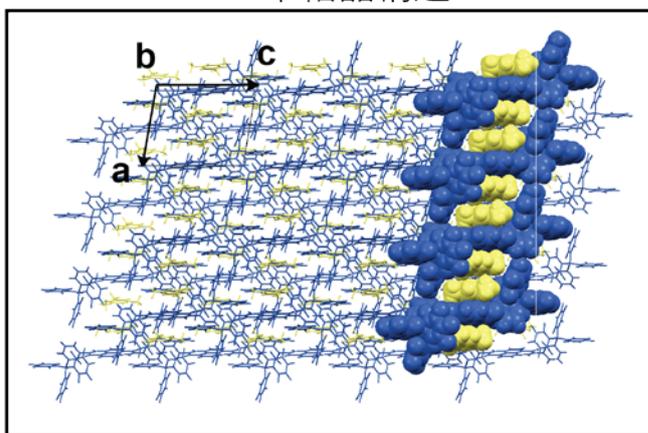
一般に色素分子を思い通りに並べる事が難しい原因は、色素分子の形が長方形、正方形、球形のように異方性を持っているためです。そのため2種類、3種類以上の分子を均一に混ぜ合わせ、整然と並べることは極めて困難だとされてきました。本研究では、「パズルの要領で分子を並べる事により、宝石のように光る新しい機能性有機色素の開発」に世界で初めて成功しました。

研究に用いた分子群は、ピリジル基（※2）を含むナフタレンジイミド誘導体（NDI）（※3）、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（TPFB）（※4）、芳香族分子溶媒（Guest）（※5）です。これらの3成分は単に混ぜ合わせるだけで自己組織化し、NDI：TPFB：Guestが1：2：2の組成で、宝石のような結晶を形成しました。単結晶X線構造解析（※6）を用いた構造解析により、NDIとTPFBが構成する複合体（青）が形成する空間の中に、Guestを2分子取り込んだ構造であることを明らかにしました。また異なる7種類のGuestを用いた場合でも、同様の組成と構造で結晶を形成しました。更に興味深い事に、得られた結晶に紫外光（330-380nm）を照射すると、取り込まれたGuestの種類に応じて青～橙色（450-600nm）に発光し、新しい機能性色素として機能することが分かりました。発光のメカニズムは、NDIとGuest間で働く電荷移動相互作用（※7）に起因するものです。例えばメタフルオロトルエン（※8）をGuestとして取り込んだ結晶では30%を超える高い発光量子効率（※9）を示しますが、Guestを除去した結晶では、ほとんど発光を示しませんでした。

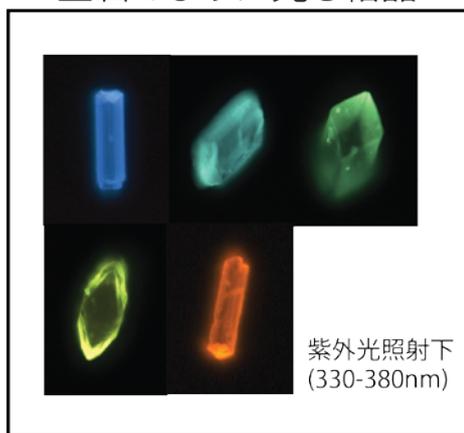
本研究の概念図



単結晶構造



宝石のように光る結晶



図：本研究の内容

- ① NDI(1 等量)、TPFB(2 等量)、Guest(過剰量)を加熱混合・静置するのみで結晶が形成される。
- ② NDI と TPFB が構成する複合体（青色の構造）が、Guest(黄色)を取り込み結晶を形成する。
- ③ 取り込まれる Guest の種類に依存して、紫外光照射下(330-380 nm)、青色～橙色（450-600 nm）に発光を示す。青色発光（Guest = ベンゼン）、水色発光（Guest = トルエン）、緑色発光（Guest = メタキシレン）、黄緑色発光（Guest = メシチレン）、橙色発光（Guest = メタメチルアニソール）。

■効果・今後の展開

本研究成果は、分子の自己組織化を用いて、単に混ぜ合わせるだけで新しい機能性色素を作る方法論の開拓であり、既存の有機分子の組み合わせにより乗算的に新規有機材料が得られる事を示したもので、その波及効果は計り知れません。重金属を含まず、煩雑な有機合成も必要としない為、省エネルギーかつ低い環境負荷が見込まれる工業技術への応用が期待されます。

今回は、青色～橙色（450-600nm）の発光色を達成しているため、青色と黄色の発光色の足し合わせによる白色発光材料の創製の達成が期待されます。また同様に発光色として、可視光だけでなく近赤外光に発光する材料への展開も見込まれます。

■用語解説

(※1) 分子の自己組織化：複数の分子が自発的に安定な秩序構造を与える現象。

(※2) ピリジル基：ピリジンから派生した置換基であり、化学式 (-C₅H₄N)で表される。

(※3) ナフタレンジイミド誘導体 (NDI)：化学式 (C₂₄H₁₂N₄O₄) で表される有機化合物であり、図中に NDI の化学構造を示している。

(※4) トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (TPFB) : 化学式 ($C_{18}BF_{15}$) で表される有機化合物であり、図中に TPFB の構造を示している。

(※5) 芳香族分子溶媒 (Guest) : 分子中にベンゼン環を含む有機化合物の総称。ここでは室温で液体のものを用いている。

(※6) 単結晶 X 線構造解析 : 結晶に X 線を照射すると、原子や分子の規則正しい並び方を反映した回折現象が観測される。その回折パターン (電子密度分布) から、結晶内部で原子や分子がどのように配列しているかを調べる解析手法。

(※7) 電荷移動相互作用 : 電子供与性の分子から電子受容性の分子へ部分的な電荷移動が生じる相互作用のこと。ここでは Guest が電子供与性の分子として、NDI が電子受容性の分子として働く。

(※8) メタフルオロトルエン : 化学式 (C_7H_7F) で表される芳香族分子溶媒の一つ。有機溶剤として使用される。

(※9) 発光量子効率 : 分子に吸収される光子数と発光によって放出される光子数の比率のこと。吸収された光子が全て発光として放出された場合、発光量子効率は 100% となる。

■研究について

本研究の一部は、文部科学省科学研究費 新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」(領域代表: 中條善樹 教授) における研究課題「嵩高いルイスペアを元素ブロックとした π 共役分子の会合制御と機能性材料の開発」(課題番号: 25102534) (研究代表者: 小野利和) ならびに、JST 戦略的創造研究推進個人型研究(さきがけ)「超空間制御と革新的機能創成」研究領域(研究総括: 黒田一幸 教授) における研究課題「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」(研究代表者: 小野利和) の助成を受けて行われました。

【お問い合わせ】

大学院工学研究院応用化学部門/分子システム科学センター (CMS)

教授 久枝 良雄 (ひさえだ よしお)

TEL : 092-802-2826

FAX : 092-802-2827

Mail : yhisatcm@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

助教 小野 利和 (おの としかず)

TEL : 092-802-2830

FAX : 092-802-2830

Mail : tono@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp