

令和3年度研究助成 成果報告講演(1)

# ナノ空間閉じ込めに基づく 『単一分子マルチカラー発光 体』の創製



岸本 史直

きしもと ふみなお

国立大学法人東京大学大学院工学系研究科  
助教

博士(工学)

## ご略歴

2013年	東京工業大学工学部応用化学コース 卒業
2018年	東京工業大学理工学研究科応用化学専攻 博士後期課程修了 博士(工学)取得
2018年 - 2020年	日本学術振興会特別研究員SPD 東京大学化学システム工学専攻 大久保・脇原研究室
2021年 - 現在	文部科学省および東京大学卓越研究員 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 助教

## 1. 背景と目的

さまざまな発光色を示す有機発光材料の開発は、光センシングやイメージング、あるいは太陽エネルギー利用のための波長変換など、幅広い応用に向けて精力的に研究されている。その中でも、純青色および白色発光体は、フルカラー発光デバイスの開発にとって非常に重要である。例えば純青色発光体としては、アントラセン環を中心とするさまざまな多環芳香族炭化水素が報告されている(図1(a))。これらの分子は、紫外光照射によって励起状態となり、その後、基底状態へ緩和する際に発光する。この時の発光色・発光効率・色純度は、緩和に伴う分子形状や電子状態の変化などによって決まる。

発光挙動制御に対するこれまでの戦略は、「特別な有機分子を合成する」ことに大きく依存してきた(図1(b))。例えば、アントラセンへの官能基結合による分子形状・電子状態の制御に多くの努力が費やされてきた。およそ35年間の研究蓄積によって膨大な数の発光体分子が開発され、発光挙動制御のための分子設計に関する学理も十分に整っている。しかし、求められる発光体分子の機能性に応じて、その合成法は非常に複雑になる。グリーンケミストリーの観点からも、新たな発光体分子設計のパラダイム・戦略が切望されている。

本研究では、結晶性アルミノケイ酸塩が作り出すナノ空間への有機分子の導入による、有機合成に一切頼らないマルチカラー発光色制御法を提案する(図1(c))。結晶性アルミノケイ酸塩は $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体ネットワークによって構築され、3次元細孔構造および2次元層状構造などのさまざまな「孔の形」を作り出す。一部の $\text{Si}^{4+}$ は $\text{Al}^{3+}$ に置換しており、静電相互作用を誘発する。この孔に有機分子を「ぴったり」とはめ込むと、その発光挙動は「孔の形」と「電子源の位置」の影響を受ける。この状態を本研究では『トポロジカル包接』と名付け新たな分野開拓を目指す。

結晶性アルミノケイ酸塩細孔内への分子導入は、半世紀以上も前から幅広く研究されてきた(イオン交換法、Ship-in-a-bottle法など)。しかしながら、これらの方法は中性・疎水性のアレーン誘導体には適さず、大量の分子導入ができないといった問題がある。ここで、カチオン性

のアレーンアンモニウム誘導体をイオン交換導入したのちに「細孔内で脱アミノ化」することで中性アレーン誘導体をナノ空間内で生成する方法を開発した(図2)<sup>1</sup>。この方法により、多様な有機分子群を多量に細孔中に導入することができる。自在なナノ空間を有する層状粘土鉱物をモデル材料として、さまざまなアレーンアンモニウムを出発物質とするアレーン導入法の詳細な反応メカニズム、および安定性・反応性についての検討を行った<sup>2</sup>。

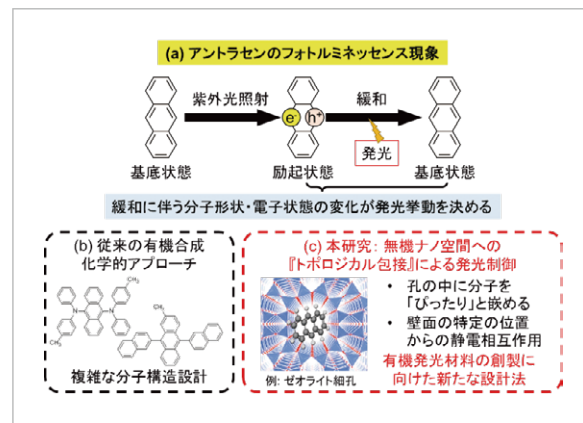


図1: 有機分子の発光挙動向上に向けた従来法および本研究の手法

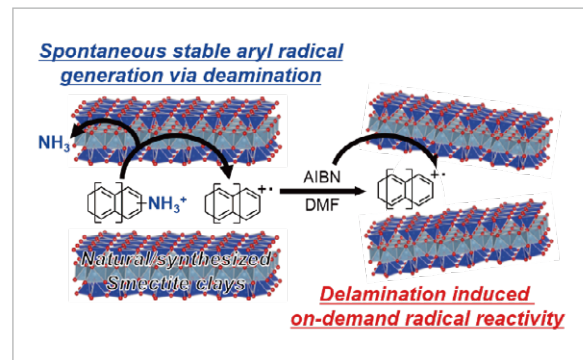


図2: 「細孔内脱アミノ化法」による分子導入

続いて、「細孔内脱アミノ化法」を利用してゼオライトへのアントラセン導入を行った(図3)<sup>3</sup>。系統的な実験によって、ゼオライト細孔による閉じ込め効果と負電荷を有するAlサイトの位置関係が発光色に大きな影響を与えることを見出した。結果として、MOR型ゼオライト内のアントラセンは極めて色純度の高い青色発光を示し、FAU型ゼオライト内のアントラセンは可視域に青・緑・赤に対応する3つの発光帯を含む白色発光を示すことを実証した。

本講演ではこれらの成果を概説し、『トポロジカル包接』に基づくグリーンな有機発光体創出法について論じる。

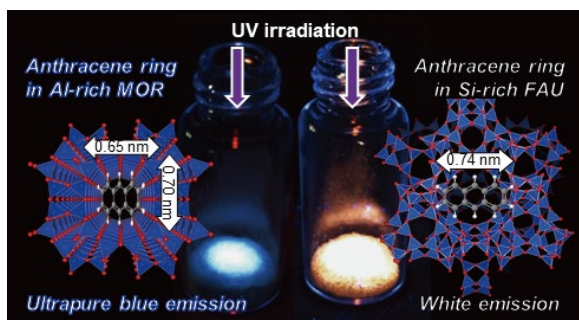


図3: ゼオライト細孔内へのアントラセン導入による純青色・白色発光体創製

## 2. 層状粘土鉱物の二次元空間をモデルとした「細孔内脱アミン化法」による分子導入の実証

粘土鉱物に代表される層状金属酸化物は、高密度の負電荷を有するアルミノケイ酸塩層がアルカリ金属カチオンなどの静電相互作用によって積層した構造から成る。このアルカリ金属カチオンを、他のカチオン性有機分子などとイオン交換することで、有機分子を容易に層間に導入することができる。

粘土鉱物サポナイト(SA)を2-アントリルアンモニウム(2AA)と反応させたところ、 $\lambda=600\text{nm}$ 付近にピークを発現する青色粉末(2AA\_SA\_RT)を得た(図4(a))。一方で、還流条件で得られたサンプル(2AA\_SA\_Reflux)は可視域での吸収を示さず、2AA由来の $\lambda=300\sim 400\text{nm}$ の吸収ピークのみを発現した。電子スピン共鳴(ESR)スペクトルを測定したところ、2AA\_SA\_RTは有機物ラジカルに帰属される $g=2.001$ に強いピークを発現した一方で、2AA\_SA\_Refluxではラジカルの存在を示すシグナルは観測されなかった(図4(b))。従って、2AA\_SA\_RTにおける $600\text{nm}$ の吸収ピークはアントラセンラジカルによるものと結論できる。X線回折測定によって、2AA\_SA\_RTは層状構造を保っている一方で、2AA\_SA\_Refluxはアモルファス化していることが分かった。これらのサンプルのCHN元素分析を行ったところ、本来アミノ基由来として含まれるはずの窒素がほとんど検出されなかった(図4(c))。2AAは、脱アミノ化を伴ってSAと複合化し

たとえられる。

以上の結果から、2-アントリルアンモニウムはサポナイト層間に導入されたのち、層間での脱アミノ化反応によってアントラセンラジカルを生じることが分かった。さらに、このラジカルは層状ナノ空間内で安定化され、特異な電子状態を維持できることがわかった。アントラセン以外にも、ピレンやナフタレンなどのさまざまな多環芳香族炭化水素を粘土層間に導入することができ、本手法の一般性を確認した。

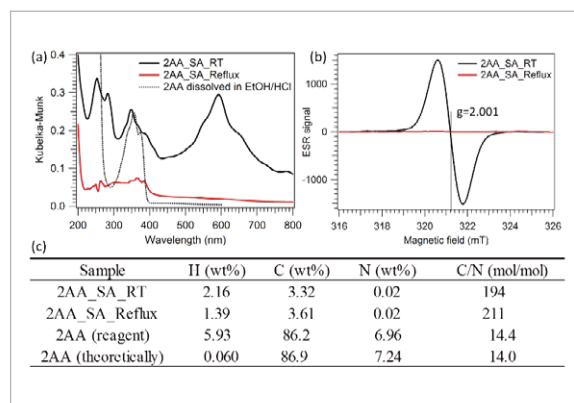


図4: 2-アミノアントリルと反応させたサポナイトの(a)拡散反射スペクトル、(b)ESRスペクトル、(c)CHN元素分析結果

層状ナノ空間内のアントラセンラジカルは空気中安定であり、熱・光照射下においてもほとんど分解しなかった。一方で、層状構造の剥離を伴いながらラジカル捕捉剤と反応させることでラジカルが消失することを確認した。この性質を利用して、このアントラセンラジカルを開始剤としたスチレンのラジカル重合を実証した(図5)。任意の末端基を導入することでさまざまな光物性を有するポリスチレンが得られた。

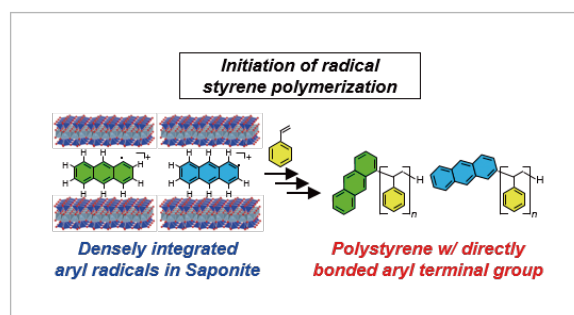


図5: 粘土層間のアントラセンラジカルを開始剤としたポリスチレン重合



### 3. 「細孔内脱アミノ化法」を用いたゼオライトへのアントラセン導入による純青色・白色発光体創製

アミノアントラセンを出発物質として、EtOH/HCl混合溶媒中での細孔内脱アミノ化法によってMOR型ゼオライト(Si/Al=7.9)にアントラセン分子を導入した。得られた粉末の発光-励起スペクトルは、465nmに0-0遷移ピークが重なる鏡像対称関係を示した(図6 (a))。溶液中のアントラセン分子の0-0遷移ピーク(380-400nm)とは異なり、MOR細孔内において特異的な発光色を示した。0-0発光ピークの半値全幅は8.57nmであり、従来のアントラセンベースの発光体よりもはるかに純度の高い青色の発光を示した。MOR型ゼオライト(楕円チャンネル0.65×0.70nm<sup>2</sup>)よりも大きな細孔を有するLTL型ゼオライト(円形チャンネル0.71×0.71nm<sup>2</sup>)やFAU型ゼオライト(直径1.3nmの球状スーパーケージ)では、より広い発光ピークが観察された。これらの結果から、MOR細孔内のアントラセンからの鋭い発光ピークは、ゼオライト細孔による分子軌道閉じ込めによって誘発されると考えられる。

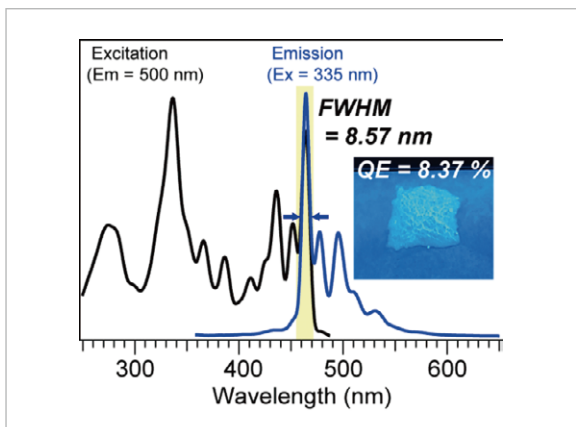


図6: MOR型ゼオライト細孔内に導入したアントラセンの励起発光スペクトルおよび紫外光(波長350nm)照射下での写真

このような鋭い465nm発光の発現には、「細孔内脱アミノ化」における溶媒選択が重要であった。純EtOH中での「細孔内脱アミノ化」では465nmの発光は発現せず、溶液中のアントラセンと同様の400nm発光を示した。MOR型ゼオライト(Si/Al=7.9)内での青色発光の発現メカニズムを実証するために、段階的なアントラセン導入

とEtOH/HCl処理を行った。結果として、「細孔内脱アミノ化」に続く逐次的な酸処理によって、465nmの発光を示した(図7 (a))。さまざまな分光学的測定から465nm青色発光種は、脱アミノ化によって生じた2位欠損アントラセンカチオンが、ゼオライトの酸処理によって生じる骨格外アルミニウム(EFAL)種と相互作用した分子種であると考察される(図7 (b))。

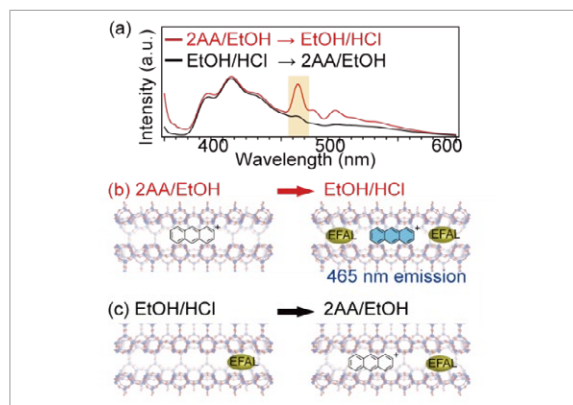


図7: (a)アントラセン導入/酸処理による発光スペクトル変化、(b)青色発光種の生成メカニズム

最後に、EtOH/HCl溶媒中での細孔内脱アミノ化によって、FAU型ゼオライト(Si/Al=250)にアントラセンを導入することで、白色発光体が得られた結果について紹介する。この材料は、青色領域(400-465nm)、緑色領域(~510nm)、赤色領域(~600nm)にピークを示し、白色発光のバランスに優れていた。それぞれ、400nm発光はEFALと相互作用していないアントラセン分子の発光、465nm発光はEFALと相互作用したアントラセン分子の発光、510nm発光はアントラセン分子のエキシマー発光もしくはラジカル種のSOMO-LUMO緩和、そして600nm発光はFAUゼオライトのスーパーケージ内で生じるアントラセン多量体による発光であることが同定できた。この白色発光体は350nmの連続光照射下で長時間安定性を示し、量子効率(QE)11.0%を記録した。白色発光の実現は、アルミニウム量の少ないFAU型ゼオライト細孔内におけるアントラセン分子とEFALとの相互作用、そして広いスーパーケージ内でのアントラセン分子間相互作用に基づくエキシマー発光、多量体発光がバランスよく生じたためと考えられる。この発光体のCIE (Commission internationale de l'éclairage) ダイアグラムの色空間

における座標は(0.31,0.33)であり、発光色は純白発光(0.33,0.33)に非常に近いことが示された。

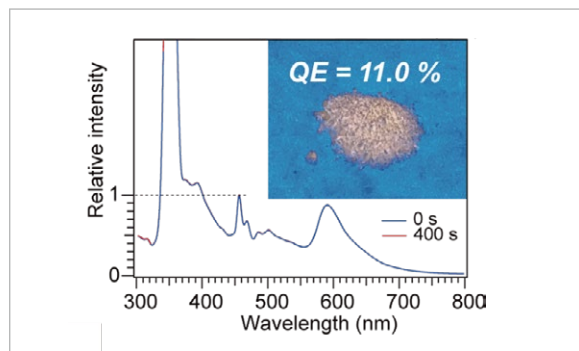


図8: FAU型ゼオライト細孔内に導入したアントラセンの発光スペクトルおよび紫外光(波長350nm)照射下での写真

#### 4. まとめ

本研究では、講演者らが開発した「細孔内脱アミノ化法」を駆使することで、ゼオライト細孔内に無置換アント

ラセン分子を閉じ込め、複雑な有機合成法を用いることなく超高純度青色発光と白色発光を創出することに成功した。アントラセンの発光色は閉じ込められるナノ空間の形状・大きさと、ゼオライト細孔が有する電荷・位置に大きく依存することが示され、講演者らが提唱する『トポロジカル包接』を支持するものである。

一般に、酸触媒活性を有する多孔質材料であれば、「細孔内脱アミノ化法」が適用可能なナノ空間材料とみなすことができる。細孔内における発光分子の形成メカニズムは、ホストとなる多孔質材料の酸触媒作用に基づいており、発光分子がアクセス可能な位置に酸サイト(ゼオライトの場合はAl)が存在する必要がある。さらに、導入する発光分子よりも細孔径が大きくなければならない。ラジカルはゼオライト細孔内で安定化する必要があるため、反応の安定性も必要である。ゼオライトの欠陥構造のような非周期的な局所構造の影響については、今後明らかにする予定である。

#### 参考文献

- [1] Kishimoto, F., Hisano, K., Wakihara, T., Okubo, T. Dense Integration of Stable Aromatic Radicals within the Two-Dimensional Interlayer Space of Clay Minerals via Clay-Catalyzed Deamination of Arylammoniums. *Chem. Mater.*, **2020**, 32, 9008.
- [2] Kishimoto, F., Hisano, K., Wakihara, T., Okubo, T. Aryl radical initiators accumulated within layered silicates realize polystyrene with directly and regioselectively bonded aryl-terminal groups. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 835.
- [3] Kishimoto, F., Hisano, K., Yoshioka, T., Iyoki, K., Wakihara, T., Okubo, T. Drastic Photoemission Color Alternation from a Single Molecule as a Starting Material Introduced in Acid-Treated Zeolites: From Pure Blue to White. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15, 49500.