

## 「光応答性と発光性を両立した有機結晶材料の創出」

関西学院大学理工学部 山内 光陽

## 1 研究の背景と目的

アゾベンゼンは代表的な光応答性有機分子（フォトクロミック分子）であり、紫外・可視光を照射することでトランス体とシス体間で効率よく光異性化を起こす（図 1）。一般的に、アゾベンゼンの高効率な光異性化は、光照射で獲得したエネルギーのほとんどを光異性化に利用するためである（Burdette et al., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809）。そのため、アゾベンゼンの光異性化に関する研究例は数多く存在する一方で、その発光特性については明らかにされてこなかった。

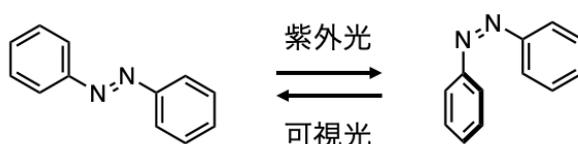


図 1. アゾベンゼンの光異性化

ごく最近、我々は、溶液中モノマー状態で無発光のアゾベンゼン誘導体を結晶化させると、オレンジ色の発光、すなわち結晶化誘起発光を示すことを見出し、アゾベンゼン結晶が発光体として振る舞うことを初めて解明した（Yamauchi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 14173）。これは、結晶化により複数の非共有結合が働き、アゾベンゼンが3次元的に固定化されることで結合の回転による熱的失活が抑制され、光照射で獲得したエネルギーが発光に利用されたためと考えられる。一方で、結晶中ではアゾベンゼンの本来の特性である光異性化が起こりにくい。そこで本研究では、分子構造を合理的に調節することで、結晶中で「光異性化」が可能な固体発光材料の開発を目的とする（図 2）。これにより、光を当てた部分の発光色が自在に制御できる等のこれまでに無い光刺激応答性発光材料の創出を目指す。

## 結晶化誘起発光を示す分子デザイン

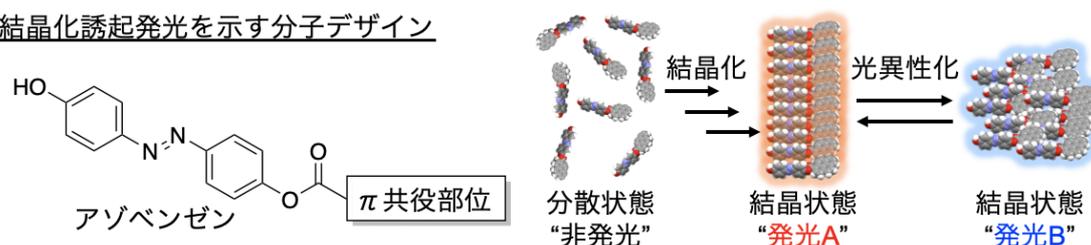


図 2. 本研究が目指す光応答性発光材料の概略図

## 2 研究方法・研究内容

本研究では、我々が見出したアゾベンゼン誘導体の結晶化誘起発光現象に基づき、光照射で発光特性が制御可能な新規有機固体材料の構築を目指す。そのために、アゾベンゼン誘導体の分子構造を適切に変えることで「発光特性や光異性化率」がどのように変化するかを徹底的に精査する。さらに、光照射により結晶形態がどのように変化するかを観察し、未知の光刺激応答性発光材料の物性を明らかにする。以下に具体的な研究計画 1-2 を記述する。

研究計画1：ナフタレン連結アゾベンゼン誘導体の合成と結晶化

本研究の目的を達成するためには、結晶中での光異性化率の向上が必要不可欠である。これまでの単結晶 X 線構造解析により、アゾベンゼン誘導体 **1** の単結晶形成において、アゾベンゼンに連結している  $\pi$  共役部位（ピレン）間の強い  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが重要な役割を担っていることがわかっている。しかしながら、この強い  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが分子の動きを制限しすぎているため、アゾベンゼンの光異性化率が低くなった可能性がある。そこで、 $\pi$  共役部位間の相互作用を軽減することが出来れば光異性化率の改善が期待できると着想し、ピレン部位をナフタレンに置き換えた新規アゾベンゼン誘導体 **2** (図 3) を合成する。その後、単結晶を作製し単結晶 X 線構造解析を行う。

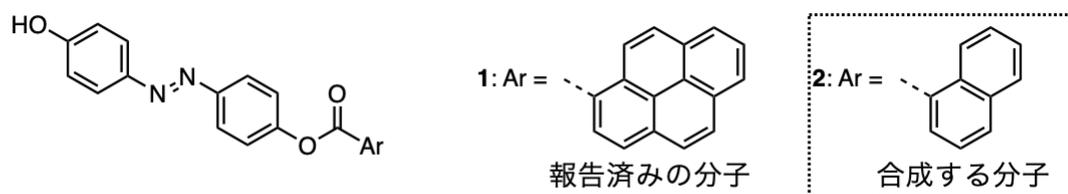


図3. アゾベンゼン誘導体の分子構造

研究計画2：ナフタレン連結アゾベンゼン誘導体の発光特性評価

アゾベンゼン誘導体 **2** のトランス-シス光異性化を利用して、単結晶の物性の光制御を試みる。まず作製した単結晶をガラス基板上におき、それに様々な強度の紫外光を照射することで発光スペクトルの変化を追跡する。一般的に、 $\pi$  共役分子は  $\pi$ - $\pi$  スタッキングの有無や種類に依存して発光特性が変化することが知られている。ここでは、光異性化がそのスタッキング環境に影響を及ぼすことで、発光特性が変化することが期待される。また、光照射に伴う結晶性の変化は、偏光顕微鏡観察により評価する。この際、吸収スペクトル測定により、シス体の形成を明らかにする。これらの測定から、分子構造の違いによる「発光特性—結晶中での光異性化率」の相関関係が明らかになり、光応答性発光材料の開発に向けた重要な指針を打ち出せる。

### 3 研究成果

本研究により得られた成果を以下より記載する。

研究成果1：ナフタレン連結アゾベンゼン誘導体の合成と結晶構造解明

アゾベンゼン誘導体 **2** は、4,4'-Dihydroxyazobenzene と 1-Naphthoyl Chloride のクロロホルム中での縮合反応により合成し、収率 20% で得た。その後、数 mM のクロロホルム溶液を調整し、4 度下で再結晶を行った。その結果、光学顕微鏡および偏光顕微鏡により、プレート状の単結晶が形成されていることが明らかになった。この単結晶の X 線結晶構造解析を行ったところ、ナフタレン間の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング、アゾベンゼン間の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング、ヒドロキシ基とエステル基間の水素結合が形成されていることが明らかになった (図 4)。また、アゾベンゼン部位のアゾ基 (-N=N-) のディスオーダーが明らかになった。このディスオーダーは、先行研究の **1** の結晶構造には観測されなかったことから、分子 **2** は、**1** と比較してアゾベンゼン部位が動きやすいことが考えられる。この結果は、分子 **2** の方が光異性化しやすいことを示唆している。

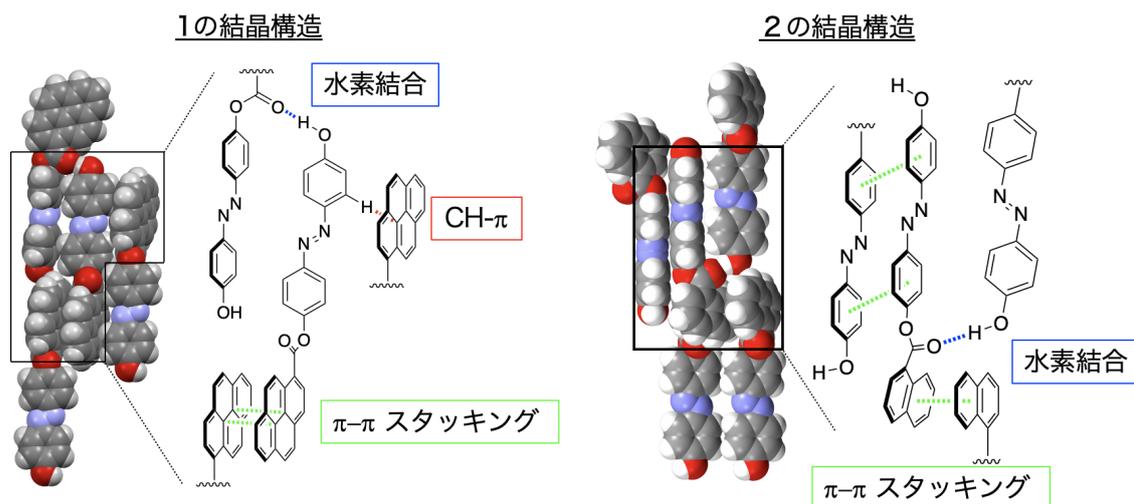


図4. XRDにより明らかになったアゾベンゼン誘導体1と2の結晶構造

研究成果2：ナフタレン連結アゾベンゼン誘導体の発光特性の評価と光制御

アゾベンゼン誘導体2の単結晶をガラス基板上にのせ、共焦点レーザー顕微鏡により、405 nm 励起下で発光スペクトル測定を試みた。その結果、オレンジ色の発光を示すことが明らかになった(図5)。2が分散状態であるクロロホルム溶液は、無発光であることから、2は結晶化することではじめて発光する、結晶化誘起発光を示すことが分かった。これは、1の結果と同様に、結晶化することで光異性化などの分子構造変化が抑制されたことに起因する。さらに、この単結晶に高強度のレーザー光(405 nm)を照射することで、発光色が黄色に変化することが明らかになった(図6)。これは、結晶中でアゾベンゼンの光異性化が起こり、それによって結晶構造が変化したためであると考えられる。本成果に関する論文は現在執筆中である。

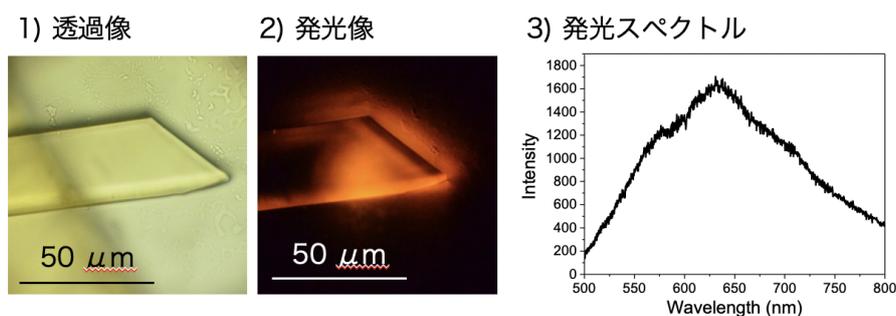


図5. アゾベンゼン誘導体2の単結晶とその発光挙動

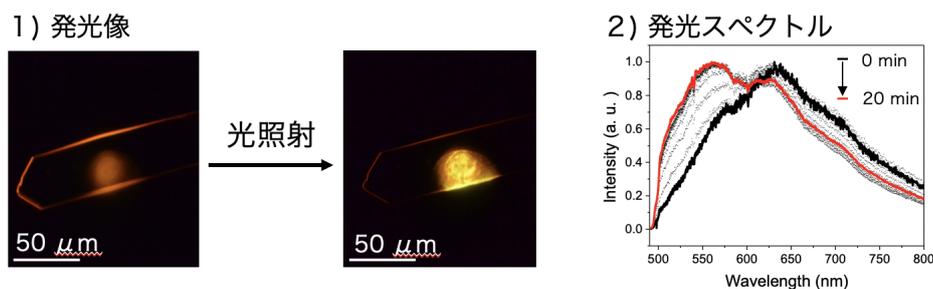


図6. アゾベンゼン誘導体2の単結晶における光照射による発光挙動変化

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

発光材料は固体状態で利用される場合がほとんどであるが、一般的な発光性有機分子は固体にすると分子間相互作用により発光強度が著しく低下してしまう。これを打破したのが、Tang らによって初めて報告された結晶化誘起発光であり、これを示す複雑な分子が盛んに合成されている (Tang et al., *Chem. Comm.* **2001**, 1740)。本研究では、アゾベンゼンという汎用的な分子を用い、かつこの分子の特徴である光異性化を駆使することで、結晶化誘起発光特性に光応答性を付与することを目指しており、従来の発光材料とは一線を画した光刺激応答性発光材料の創出が期待される。

また現在、有機分子からなるエレクトロ・ルミネッセンスやセキュリティーデバイスなどの発光材料が徐々に開発され始めているが、世の中で実用化されている発光材料のほとんどは無機物で構成されている。今後、有機分子が利用されていくためには、無機物では実現できないような付加価値をもつ新しい有機発光材料の開発が重要となる。この観点から、有機物特有の光応答性という付加価値をもつ本発光材料は、大いに発展が期待できる。