有機化合物の分子運動に立脚した機能性材料開発

Organic Functional Materials Based on Molecular Motion in the Condensed Phases

武田 貴志

Takashi Takeda

Design of structure and electronic properties of organic molecules have been achieved through organic synthesis. Organic molecules with interesting molecular and electronic structure and molecular assemblies have been reported. On the other hand, connection such unique structure and assemblies to unique novel function is still difficult. Bulk physical properties of organic molecules have been mainly studied in the static molecular assemblies. Utilization of molecular motion of organic molecule in the assembly could develop new functional organic material.

Herein, the author introduces unique functional organic materials based on molecular motion in the condensed phases developed by the author and his co-workers. A variety of molecular motions is possible in organic molecules, which has different mode of motions and activation energies. With consideration of such factors, materials with new function could be proposed through the assemblies of molecules with appropriate arrangement and degree of freedom of molecular motion. Coupling molecular motion with its electronic, photophysical properties in the assemblies could develop new multifunctional organic molecular materials. Specifically, fluorescent ferroelectric liquid crystal, jumping crystals and thermoresponsive amphipathic fluorescent liquid are discussed.

Keywords: Molecular Motion, Molecular Assembly, Ferroelectricity, Thermosalient Effect, Fluorescent Organic Liquid

1. はじめに

有機化合物は構造・電子状態を分子レベルから設計することが可能であり、興味深い特異な分子構造や電子状態、分子集積を示す有機化合物が合成されてきた。新規に合成された電子・光学特性を有する有機分子を集積させることで、従来用いられてきた無機材料を凌駕する物性を有する材料群が開発されてきた。一方でこのような特異な構造や集積を新しい物性・機能性につなげる例は限定的である。従来検討されてきた有機材料のバルク物性は静的な分子集

合体の電子状態に依存するものが多い。したがって有機化合物特有の構造柔軟性や運動性を活かした新しい有機材料の開発は未開の領域を多く含む。

筆者は分子のダイナミックな運動を強く反映した、分子性バルク機能性材料の開発を目指し研究を展開してきた (Figure 1)。これまでに明らかにされてきた有機化合物の構造およびそれに由来する多様な運動に着目し、その構造モチーフを有機合成の手法を用いて適切な自由度と分子配列を有する集合体を集積させ、その中で分子運動を誘起する

Figure 1. Concept to develop molecular functional material described in this account.

ことで、新しい特性や新しい機構に基づく現象を示す分子性材料を開発してきた。有機化合物の構造は多様であり、運動モードや活性化エネルギーが異なる様々な分子運動が考えられるが、その分子骨格の特徴を理解し、集積させ、分子の電子・光学特性と分子運動をカップリングさせることで、特定の外部刺激に対して特性を示す分子性材料を創製することができる。本稿では筆者がこれまで上記の概念によって見出してきた分子性材料について述べる。本稿で述べる化合物は全て非常に単純な構造を有する。その基本骨格は全て既知であり、その基礎的な物性は明らかにされている。しかし、その基本骨格のみでは以下で述べる物性は発現しない。適切な置換基の導入により分子配列や運動自由度を調性することで機能性を発現させることができる。本稿では化合物によって述べる物性、現象が異なる。これは分子の構造に着目し機能発現を指向したためである。

2. 有機強誘電体の多機能化と分子設計

近年有機エレクトロニクス材料に関する研究が盛んにおこなわれている。有機化合物の軽量性、高い設計自由度、塗布性、フレキシブル性などから従来用いられてきた無機材料に代わる材料として期待されている。半導体材料^{1,2}や光電変換材料³、エレクトロルミネッセンス材料^{4,5}など様々な有機材料が開発されている。有機材料を用いた強誘電体⁶も開発されている。有機材料を用いた強誘電性の実現には極性を有する分子の外部電場に対する共同的な運動が必要となる。分子・官能基の回転・反転^{7,8}、プロトン移動⁹、相転移¹⁰など、様々な機構によって強誘電性を示す有機材料が見出されてきている。中には従来用いられてきた無機材料の凌駕する特性を有する材料⁹も見出されている。一方で無機化合物にはできない、有機化合物の構造を活かしたユニークな強誘電体材料の開発はほとんど行われていない。有機化合物には光学特性、電子物性、磁性を付与することが可能であることを考えると、複合物性を有する有機強誘電体の開発に期待がもたれる。一方で、これまで開発されてきた有機強誘電体の中には複雑な分子構造を有していたり、精緻な分子配列を有したりする例が多く、そのような強誘電体モチーフに複合機能を付与することは容易ではないと考えられる。

筆者らは強誘電性と有機化合物に由来する異なる物性を併せ持つ系の開発をめざし、ベンゼンアルキルアミド類(BAA)に着目した。BAAは液晶¹¹状態でアミド基の回転に基づく強誘電体に特徴的な電場一分極(*P-E*)ヒステリシスを示す^{12,13}ことが報告されている。BAAはベンゼンにアミド基が導入された極めてシンプルな構造を有しており、構造改変に基づく物性の付与および強誘電性発現の検討が行いやすいという利点を有する。また、BAA分子は強い分子間アミド水素結合と弱いベンゼン環の π - π 相互作用、末端アルキル鎖間の van der Waals 相互作用という単純で限定

された相互作用によって集積される。このため構造改変を行った際の分子集積構造が維持されやすいという利点を有している。BAAのベンゼン部位は強誘電性に寄与していないが、そこに機能性 π ユニットを組み込むことができれば複合的な物性を持つ材料へ誘導することができると考えた。

筆者らは当研究に先立ち、複数のアミド基を有するBAA類の強誘電性を系統的に調査し、どのようなアレーンアミド類が強誘電性を示すのか検討を行った。アミド基の数異なる**2BC-6BC**を系統的に合成し、その分子集合・強誘電性を調査したところ、**2BC-6BC**は分子間アミド水素結合によって同様のヘキサゴナルカラムナー構造を有する分子集積を与えるにも関わらず、その強誘電性発現には差があることが明らかとなった¹⁴。Figure 2にその測定結果をまとめたものを示す。**2BC**、**3BC**、**5BC**が明瞭な*P-E*ヒステリシスを示したのに対し、**4BC**、**6BC**は*P-E*ヒステリシス示さなかった。**2BC-6BC**は同様の分子集積構造を有していることから、この違いは集積構造中の分子運動の違いによって説明することができる。**2BC**、**3BC**の*P-E*ヒステリシスはアミド基の外部電場に対応した共同的な反転によって説明することが可能であった。オルト位に置換基を有するアミド基の回転障壁は立体障害のため高いことが知られており、**4BC**、**6BC**の常誘電性は分子集合体中でアミド基の反転が困難であったためであると考えられる (Figure 2b)。上記の結果および筆者らの試行実験の結果、ディスク状の π 電子にアルキルアミド基を対称性よくかつ隣接しない位置に複数導入することで、アレーンアミド類を基盤とした強誘電性分子性材料が設計できるのではないかという知見が得られている (Figure 2c)¹⁵。一方で、平面構造でないヘリセンジアミドが強誘電性を示す¹⁶こと、分岐アルキル鎖を入れたアレーンアミド類では強誘電性が発現しない¹⁷例があることが明らかにされており、より詳細な検討を筆者の所属している研究室で行っているところである。

BAA類の分子集合、アミド基の置換様式の違いによる*P-E*ヒステリシス発現の差を考慮に入れ、筆者はピレンテトラアミド**PTA**を発光性強誘電体として設計した (Figure 3)¹⁸。ピレンは発光性を有するシンプルな π 電子化合物であり、その周囲に置換基を対称性良く導入することが容易にできる。合成した**PTA**はBAA同様のヘキサゴナルカラムナー液晶相を広い温度域(22–200°C)で形成した。**PTA**の誘電率を測定すると高温域で周波数に依存した上昇が観測され、分極ユニットの運動が示唆された。*P-E*測定を行うと**PTA**はアミド基の回転に帰属される電場分極ヒステリシスを示した。**PTA**は強誘電性に加え、拡張した π 電子系のカラム内のスタッキングにより、わずかではあるが導電性を示した。この際アミド基の配向の向きによって電流特性を変調できることが確かめられた。これはピレンの π スタックに沿って一方向に配向された、アミド基の水素結合鎖によって生じる局所電場に基づいて説明することが可能

Figure 2. (a) Molecular assembly and structure-dependent ferroelectricity of BAAs. Figure is modified from ref. 14. Copyright 2014 American Chemical Society. (b) Different rotability of amide units in the assemblies of **3BC** and **4BC** to determine their ferroelectricity. (c) Molecular design for ferroelectric areneoligoamide derivatives. Figure is modified from ref. 15. Copyright 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Figure 3. (a) Molecular structures of PTAs. (b) Temperature-dependent dielectric (ϵ_1) response (left) and frequent-dependent P - E hysteresis (measured at 390 K) of PTA (right). (c) Carrier transport properties of PTA in Colh mesophase (measured at 300 K) (d) Mechanism of ferroelectricity and local electric field (E_{loc}) to affect I - V characteristics of PTA. (e) UV-Vis (black solid line) and fluorescent spectra of PTA. Emissions at around 400 nm and at around 500 nm correspond to the monomer and the excimer emissions of PTA, respectively. Figures are modified with permission from ref 18. Copyright 2015 American Chemical Society. (f) CPL properties of R-PTA (dotted line) and S-PTA (solid line) in methylcyclohexane (5×10^{-5} M). Fluorescence spectra (bottom), CPL spectra (middle) and g-value (top). Figures are modified with permission from ref. 19. Copyright 2018 American Chemical Society.

であった (Figure 3d)。

PTA は溶液、凝集相 (固相、液晶相)、ゲル全ての状態で明瞭な発光を示した。無置換ピレンと比較して **PTA** はより希薄な濃度からエキシマー発光 ($\text{PTA} > \sim 10^{-6} \text{ M}$, 無置換ピレン $> \sim 10^{-3} \text{ M}$) を示した。これは **PTA** の多点分子間アミド水素結合による強い分子集合が溶液状態でも誘起されることを示している。**PTA** の分子集合は末端にキラリティーを有するアルキル鎖を導入する (**R-PTA/S-PTA**) ことで、らせん性を誘起することができる。**R-PTA/S-PTA** はシンプルな分子構造にもかかわらず非常に大きな円二色性 ($\sim 100 \text{ mdeg}$) および円偏光発光 ($g_{\text{lum}} = 0.03$) を示した¹⁹。また、多点分子間アミド水素結合によって **PTA** は様々な溶媒とオルガノゲルを形成することも明らかにしている。

有機強誘電体の多機能化を念頭に入れ、**PTA** を合成しその強誘電性を明らかにした。**PTA** は発光性、整流特性を併せ持つ材料といえ、有機強誘電体の分子設計および運動の自由度の高さを活かした複合機能材料設計の可能性を提案することができた。分子設計の自由度および有機分子が持つ機能の組み合わせは多数考えることができることから、今後複合機能を有する有機強物性材料が開発されていくことが期待される。

3. 分子の熱運動による結晶ジャンプ

外部刺激を他の物理的応力へ変換する分子性材料は、基礎的および応用的観点から興味深い研究対象といえる。様々な刺激が出入力として考えられるが、近年物理的応力を出入力とする分子性材料の研究が盛んにおこなわれている。光や熱などの外部刺激を物理的応力に変換するサリエント材料はアクチュエーターやセンサーなどへの応用が期待される。一般に分子性結晶を加熱すると融解するが、一部の結晶では結晶がジャンプする (結晶ジャンプ) 等、物理的応力を示すことがある。このような外部熱に対して物理的応力を示す現象はサーモサリエント効果^{20–22}と呼ばれている。しかし、これまでに報告されてきた分子性結晶の中でサーモサリエント効果を示す例は非常に限定的である。高分子や液晶性材料が外部刺激に応じた分子の動きや歪みに柔軟に対応し、マクロな機械的応力を示すことが可能である^{23–34} 一方で、剛直で秩序性の高い最密充填構造を有する分子性結晶では、分子の運動性が結晶構造中では十分に実現できないことが多いためである。これまでに 20 例ほどのサーモサリエント効果を示す分子性結晶の報告が散発的になされ、そのいくつかについては相転移前後のダイナミックな分子配列様式の変化によってサーモサリエント効果が発現することが明らかにされている^{20–22}。しかし、サーモサリエント効果を示す分子の構造は大きく異なっており、どのような分子がサーモサリエント現象を示すかについては明らかにされていない。分子性結晶でサーモサリエント効果を発現させるための分子の設計指針を確立する

が必要である。

筆者は有機合成化学の手法を用いて構造的特徴を有する有機化合物を系統的に調査することで、どのような分子がサーモサリエント現象を示すか、手掛かりが得られるのではないかと考えた。筆者はこれまで折れ曲がり構造を有する分子のフリッピング・構造変化に基づく機能を探索してきた³⁵。例えば色素として知られ平面構造を有するキナクリドンにジシアノメチレン基を二つ導入する (**X**) とジシアノメチレン基と芳香族プロトンとの立体障害により折れ曲がった構造をとり、溶液中で動的な反転挙動 ($\Delta G^\ddagger \sim 10 \text{ kcal mol}^{-1}$) を示す。この反転挙動は分子の設計を変えることで容易に調整することが可能である。ジシアノメチレン基の半分構造を有するアクリドンにジシアノメチレン基を導入した (**2**) 場合、その折れ曲がり構造の反転障壁は半減 ($\Delta G^\ddagger \sim 5 \text{ kcal mol}^{-1}$) し、溶液中では容易に反転する (Figure 4)。固相での分子運動が溶液状態のそれと比較して困難であることを考慮すると、溶液中で容易に起きる反転運動に着目することは、サーモサリエント結晶のような固相でのダイナミックな分子運動に基づく機能性探索には適していると考えられる。アクリドンは窒素原子上に置換基を容易に導入することが可能であり、異なるアルキル基を有する化合物を系統的に合成し、その結晶構造とサーモサリエント現象の有無を比較することで、これまで行われてこなかったサーモサリエント効果を示す分子性結晶の分子設計への手掛かりが得られるのではないかと考えた³⁶。

筆者は異なるアルキル鎖を有するアルキルアクリドン **1** と対応するジシアノメチレン基が導入されたアクリドン **2** を系統的に合成した。アルキルアクリドン **1** は平面構造であり、ジシアノメチレン基を有するアクリドン **2** は折れ曲がり構造を有する。

Table 1 に合成した化合物の結晶ジャンプ現象の発現の有無をまとめた結果を示す。**2a,b,d** の単結晶は加熱によって結晶がジャンプする様子が確かめられた。結晶ジャンプの様子は文献³⁶の動画を参照されたい。一方で、アルキル鎖長の異なる **2c,e,f** はそのような挙動が観察されなかった。また予想外ではあったが平面構造を有するアクリドン **1b** でも結晶ジャンプが起きることが確かめられた。いずれの場合においてもアルキル鎖長のわずかな違いにより結晶ジャンプ活性に差が生じており、化学修飾によるサーモサリエント結晶の探索の有用性および、構造の比較による結晶ジャンプの機構の解明の可能性が示唆された。

2 で認められた結晶ジャンプの機構を明らかにするために **1,2** の各結晶の温度可変 X 線構造解析を行った (Figure 5)。構造解析の結果、**2** の結晶中における分子配列は π - π 相互作用、C-H $\cdots$ N 相互作用などの弱い相互作用および双極子相互作用、最密充填則によって影響を受けていた。分子間相互作用が弱い場合、アルキル鎖長が異なる誘導体では異なるパッキングを与えることが確かめられた。例えばメ

Figure 4. (a) Dynamic behavior of dicyanomethylenated acridone **2** and quinacridone **X** in solution. (b) Molecular structure of alkylacridones **1** and their dicyanomethylene derivatives **2** studied by the author.

Table 1. Classification of Crystals **1** and **2** according to the space group, thermosolient properties and temperature-dependent anisotropic expansion of the unit cell. The table is reprinted from ref. 36. Copyright 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Compounds	Space group	Thermosolient properties	Temperature-dependent anisotropic expansion/contraction of the unit cell
1a	$P2_12_12_1$	No	—— [a]
1b	$P2_1/c$	Yes (~390 K)	Yes
1c(H₂O)_{0.5}	$P-1$	No	—— [a]
1d	$P-1$	No	Yes
1e	$P2_1/c$	No	—— [a]
2a	$Pnma$	Yes (~473 K)	Yes
2b	$Pbca$	Yes (~473 K)	Yes
2c	$Cmc2_1$	No	—— [a]
2d	$P2_1$	Yes (~453K)	Yes
2e	$Pbca$	No	Yes
2f	$Pca2_1$	No	Yes

[a] Not examined.

チル体 **2a** では分子が ab レイヤー上に配列し c 軸にスタックした構造を与えるが、アルキル鎖の伸長により分子のスタッキングは不完全なものへと変化する。

2 の単結晶のユニットセルは異方的な温度依存性を示した。Figure 5 に結晶ジャンプを示す **2d** のユニットセルパラメーターを温度に対してプロットしたものを示す。 a , c 軸は温度に対して有意な変化を示さない一方で、 b 軸は温度増加に伴い明瞭な伸長 (~3%) が確かめられた。この現象はこれまで報告されているサーモサリエント効果を示す結晶に特徴的な挙動である。この異方的な伸長は分子のスタッキング方向に対応しており、分子の熱振動楕円球もそれに対応するように異方的な伸縮を示した (Figure 5c)。この伸縮は **2** が溶液で示す動的な反転挙動に対応しており、これらのことから **2** の結晶ジャンプは分子の積層方向での

共同的反転運動によって誘起されることが強く示唆される。このことは結晶ジャンプを示す結晶と示さない結晶の分子配列を比較することで明らかとなった。結晶ジャンプを示す分子 **2a,b,d** は分子の積層方向に共同的反転が可能な分子配列を形成していた。一方で、異方的なユニットセルの伸縮を示しながらも結晶ジャンプを示さない **2c** の場合、分子の積層方向に異なる方向の運動が発生し、共同的反転運動を誘起できないことが確かめられた。

折れ曲がり分子の集積とその共同的反転運動に基づく熱に対して運動を示す分子性結晶の創製に成功した。これまでに報告されているサーモサリエント結晶と比較して、結晶 **2** は明瞭な分子の共同的反転に基づいて、バルクの運動が引き起こされるという特徴を有する。ごく最近、筆者らはこの戦略にもとづいて設計された折れ曲がり分子を

Figure 5. Temperature-dependent crystal structure of jumping-active crystal **2b,d**. (a) Crystal-structure of **2b** (top) and **2d** (bottom). (b) Temperature-dependent anisotropic change of unit cell size of **2d**. (c) ORTEP drawing of **2d** at 100 K (top) and 373 K (bottom). Thermally-induced anisotropic molecular motion could be confirmed. (d) Molecular packing of jumping-active **2b** (left) and jumping-inactive **2c** (right) to determine their crystal jumping activity. Collective molecular motion along the π stacking of **2b** induced its crystal jumping whereas that is prohibited in **2c** due to its inappropriate stacking fashion. Figures are modified from ref. 36. Copyright 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

用いて結晶ジャンプを示す水素結合性有機構造体³⁷の開発にも成功している。精密な分子設計戦略に基づくサーモサリエント結晶の創製により、応用を志向した材料開発が可能になると考えられる。

4. 分子の集合制御による発光材料の外部刺激制御

近年電子活性を有する有機液体材料³⁸，特に有機発光液体材料^{39–42}に関する研究が盛んにおこなわれている。結晶材料や液晶材料と比較して液体材料はより柔軟であり，液体材料を用いたフレキシブルデバイス開発⁴³も行われてい

る。これまでに様々な π 電子骨格を有する発光性液体材料が創製されている。これらは発光性の π 電子骨格の末端に疎水性の分岐アルキル鎖が複数導入された化合物であり，凝集相での分子集合を阻害し，融点を低下させる戦略によって発光性分子の液体化が達成されている。これらの材料はこれまで主に発光性の液体・溶剤として主に研究が行われてきた。

筆者は上記の戦略と異なる分子設計によって発光性液体を開発すれば発光性液体の更なる機能開発ができるのではないかと考えた。このことを考慮に入れ，筆者は親水性の

Figure 6. Molecular structure and thermal properties of TEG-substituted TPE **3** and reference compound **4**. (a) Molecular structure. (b) DSC chart of **3**. (c) Photograph of neat **3**. Figures are modified with permission from ref. 44. Copyright 2018 American Chemical Society.

Figure 7. (a) Fluorescence spectra of **3**, neat and in CHCl₃ (1.01 × 10⁻³ M) at room temperature (λ_{ex} = 380 nm). (b) Photograph of fluorescence of **1** in CHCl₃ solution (left) and neat (right) upon irradiation with 365 nm UV light. (c) Temperature-dependent fluorescence spectra of neat **3** (λ_{ex} = 355 nm). Figures are modified with permission from ref. 44. Copyright 2018 American Chemical Society.

テトラエチレングリコール (TEG) 鎖を末端に有するテトラフェニルエチレン (TPE) **3** を設計した (Figure 6)⁴⁴. TPE は凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission; AIE)^{45,46} を示す化合物としてよく知られている^{47–49}. 一般的に発光性 π 電子化合物は濃度が増加すると凝集, エキシマーを形成することによって発光が消光することが多いが, AIE 材料はそれとは対照的に, 濃度が増加すると凝集によって分子運動が抑制され, 無放射失活が抑制されることで発光強度が増加する。この AIE 特性は発光液体材料に最適であると考えられる。AIE 特性を示す化合物の中で TPE はよりシンプルな分子構造を有し, 化学修飾が容易であるという利点を有している。エチレングリコール鎖はアルキル鎖と比較して分子間相互作用が少なく, 高い流動性・運動性を有しており, 分子の凝集を抑制し化合物の液体化に寄与するのではないかと考えた。

3 の室温での写真および示差走査熱量測定 (DSC) チャートを Figure 6 に示す。**3** は室温で安定な液体であることが分かる。熱重量測定により **3** は 300°C でも分解を示さない熱的に安定な化合物であることが確かめられた。DSC 測定では -60°C 付近に可逆なベースラインの変化が観測され, 液体—ガラス相転移を示すことが確かめられた。液体 **3** の末端 TEG 鎖の効果は同じ長さのアルキル鎖を有するエステル **4** と融点を比較することで明らかにすることができた。アルキルエステル **4** は室温で固体であり, 融点が 62–63°C

である⁵⁰。アルキル鎖を TEG 鎖に置換するだけで 120°C 程度の融点の低下がおきることが確かめられた。この効果は分岐アルキル鎖が導入された TPE⁵¹ と同程度であり, 有機発光液体材料開発にエチレングリコール鎖が有効であることを示している。

3 の溶液および無溶媒の液体 **3** (neat 液体) の発光スペクトルを Figure 7 に示す。無置換の TPE と同様に **3** は溶液状態では発光性を示さなかった。一方で, neat の液体状態では 500 nm 付近に明瞭な発光を示すことが確かめられた。この発光挙動は TPE の AIE 発光によるものと帰属することができる。**3** の室温での発光量子収率は 16% であり, 固体の TPE (50%)⁴⁷, 分岐アルキルエステルが導入された TPE (46–93%)⁵¹ より低い値であった。PEG 鎖の高い流動性が TPE の運動性を向上させ発光性を低下させたものと考えられる。

AIE 発光は凝集状態で分子運動が抑制されることで発光性が発現される。凝集状態で **3** の分子運動を変えることができれば, その発光特性を外部刺激によって制御することが可能となる。TPE のフェニル基は比較的容易に回転などの運動が容易であることから, 温度によってその発光性が制御できるのではないかと考えた。Figure 7 に neat 液体 **3** の発光の温度依存性をまとめたものを示す。温度の低下により発光波長の短波長シフトと蛍光強度の増加が観測された。**3** を加熱していくと発光が減衰し, 150°C で消光する

Figure 8. Formation of colloidal structure and their temperature-dependent fluorescence of **3** in H_2O . (a) Schematic illustration of the formation of colloid of **3** in H_2O . (b) Tyndall scattering and fluorescence. (c) Size distribution of dispersion of **3** in H_2O . (d) Concentration-dependent fluorescent spectra of **1** in H_2O at 20°C . (e) Plot of the emission intensity (507 nm) and absorbance (600 nm) of **3** in H_2O (1.3×10^{-4} M) against temperature. Absorbance at long-wavelength region observed at high temperature corresponds to scattering of solution. Figures are modified with permission from ref. 44. Copyright 2018 American Chemical Society.

ことも確かめられた。これらの変化は可逆であり、凝集相の TPE 分子の運動量の変化により AIE 発光が変化することが強く示唆される。実際、蛍光寿命測定、発光強度に対するアレニウスプロット、ポリマーマトリックスに **3** を分散させた際の発光挙動測定からこのことが支持された。

末端に親水性の TEG 鎖を導入したことにより **3** は水中でコロイドを形成した (Figure 8a, b)。溶液の動的光散乱 (DLS) 測定、凝集体の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察、Langmuir 単層膜の表面圧・面積等温線 (π -A) 測定から、**3** は低濃度条件 ($\sim 10^{-4}$ M) でおよそ 150 nm 程度の熱力学的に準安定な球状分子集合体を、高濃度条件 ($\sim 10^{-3}$ M) ではおよそ 500 nm の球状分子集合体を形成することが明らかとなった (Figure 8c)。このコロイド形成の臨界凝集濃度は 0.29 mM と見積もられ、PEG 鎖を主とする界面活性剤の臨界ミセル濃度 (Triton-X114, 0.2 mM) と同程度であった。これらより **3** の TEG 鎖はコロイド形成に重要な役割を果たし、**3** 自身は界面活性剤としての機能を果たしていることが示された。

このコロイド水溶液は有機溶媒中とは異なり、明瞭な発光を示した。臨界凝集濃度以上において **3** の水溶液は 500 nm 付近に発光を示す。この発光挙動は TPE の AIE 発光に由来すると帰属することができる。**3** のコロイド溶液の発光挙動はその neat 液体と類似しており、このことからコロイド中の **3** の TPE π コアの運動性は neat の液体状態と同様にある程度抑制されていると考えられる。化合物 **3** の水溶液中での発光強度は濃度に対して非線形な応答を示した (Figure 8d)。臨界凝集濃度 ($\sim 10^{-4}$ M) に到達し、大きく

増大した **3** の発光強度は、更なる濃度の増大 (10^{-3} M) により減少に転じた。この非線形な発光強度変化は DLS で観測されるコロイドのサイズ変化と良い一致を示した。これらの結果と TPE の AIE 発光機構から、水溶液 **3** の濃度に対する非線形な発光強度変化は、凝集構造の形成・変化とサイズの異なる凝集構造体間での分子 **3** の運動自由度の違いにより理解することができる。次に **3** のコロイド溶液の温度可変発光スペクトル測定をおこなった。一般に有機化合物の溶液の発光は温度上昇に伴って単調に減衰する。しかし、**3** のコロイド水溶液は発光強度が減少 (10^{-4} M : 室温 $\sim 40^\circ\text{C}$; 10^{-3} M : 室温 $\sim 30^\circ\text{C}$)—増加 (10^{-4} M : $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$; 10^{-3} M : $30 \sim 50^\circ\text{C}$)—減少 (10^{-4} M : $60^\circ\text{C} \sim 10^{-4}$ M : 50°C) と多段階で可逆に変化する異様な応答が観測された (Figure 8e)。この現象はコロイド構造の崩壊と分子の熱運動で説明される。発光強度が減少から増加に転換する温度付近において溶液の白濁化が起きる。このことは **3** の下限臨界溶液温度 (LCST) 到達とコロイド構造の崩壊・**3** の凝集に対応する。LCST を超える加熱では凝集体の生成と凝集体での TPE の運動が抑制され、発光強度の増加が生じる。更なる加熱は TPE 分子の熱振動に伴う無放射失活を誘起するため、高温域では単調な発光強度の減少が起きる。

従来とは異なる分子設計に基づく発光性有機液体の開発を立案し、親水性のテトラエチレングリコール (TEG) 鎖を末端に有するテトラフェニルエチレン (TPE) **3** を熱応答型両親媒性有機発光液体として作成することに成功した。エチレングリコール鎖の特徴、TPE の発光機構、分子構造に着目することで TPE 分子の更なる機能化を実現した。

5. まとめ

筆者がこれまで開発してきた、分子のダイナミックな運動を強く反映した機能性材料について述べた^{52–58}。分子の運動に着目し、その構造モチーフを有機合成の手法を用いて適切な自由度と分子配列を有する集合体に集積させ、その中で分子運動を誘起することで、新しい特性や新しい機構に基づく現象を示す分子性材料を開発してきた。分子骨格の特徴を理解し、集積させ、分子の電子・光学特性と分子運動をカップリングさせることで特定の外部刺激に対して特性を示す分子性材料を創製することができる。有機化合物の構造は多様であり、発現する物性も多くの選択肢が考えられる。

本総説で述べた成果は東北大学多元物質科学研究所芥川研究室で得られたものです。参考文献に記載しております共同研究者の方々に感謝申し上げます。特に山本俊介博士、小澤優喬氏、姉帯勇人博士、池元智拾氏、芥川智行教授には多くのご助力をいただきました。本総説で述べた成果の一部は科学研究費補助金（26410034, 17K05769）および「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」（20188004）の助成を受けて行われました。

参考文献

- (1) Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M.-H. *Organic Superconductors*; Prentice-Hall, New Jersey, 1992.
- (2) Ishiguro, T.; Yamaji, K.; Saito, G. *Organic Superconductors*; Springer-Verlag, Berlin, 2nd edn, 1998.
- (3) Cheng, P.; Li, G.; Zhan, X.; Yang, Y. *Nat. Photon.* **2018**, *12*, 131–142 and references cited therein.
- (4) Farinola, G. M.; Ragni, R. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3467–3482.
- (5) Jou, J.-H.; Kumar, S.; Agrawal, A.; Li, T.-H.; Sahoo, S. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2974–3002.
- (6) Horiuchi, S.; Tokura, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 357–366.
- (7) Akutagawa, T.; Koshinaka, H.; Sato, D.; Takeda, S.; Noro, S.; Takahashi, H.; Kumai, R.; Tokura, Y.; Nakamura, T. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 342–347.
- (8) Miyajima, D.; Araoka, F.; Takazoe, H.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T. *Science* **2012**, *336*, 209–213.
- (9) Horiuchi, S.; Tokunaga, Y.; Giovannetti, G.; Piccozzi, S.; Itoh, H.; Shimano, R.; Kumai, R.; Tokura, Y. *Nature* **2010**, *463*, 789–792.
- (10) Kobayashi, K.; Horiuchi, S.; Kumai, R.; Kagawa, F.; Murakami, Y.; Tokura, Y. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 237601.
- (11) Matsunaga, Y.; Miyajima, N.; Nakayasu, Y.; Sakai, S.; Yonenaga, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 207–210.
- (12) Fitié, C. F. C.; Roelofs, W. S. C.; Kemerink, M.; Sijbesma, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6892–6893.
- (13) Fitié, C. F. C.; Roelofs, W. S. C.; Magusin, P. C. M. M.; Wübhenhorst, M.; Kemerink, M.; Sijbesma, R. P. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 3928–3927.
- (14) Shishido, Y.; Anetai, H.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Noro, S.; Nakamura, T.; Akutagawa, T. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21204–21214.
- (15) Takeda, T.; Wu, J.; Ikenaka, N.; Hoshino, N.; Hisaki, I.; Akutagawa, T. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 10608–10614.
- (16) Anetai, H.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Kobayashi, H.; Saito, N.; Shigeno, M.; Yamaguchi, M.; Akutagawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2391–2397.
- (17) Anetai, H.; Sambe, K.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Akutagawa, T. *Chem. Eur. J.* **2019**, doi: 10.1002/chem.201902544.
- (18) Anetai, H.; Wada, Y.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Takenobu, T.; Akutagawa, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1813–1818.
- (19) Anetai, H.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Araki, Y.; Wada, T.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Tsuchida, H.; Ogoshi, T.; Akutagawa, T. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 6323–6331.
- (20) Nath, N. K.; Panda, M. K.; Sahoo, S. C.; Naumov, P. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1850–1858.
- (21) Naumov, P.; Chizhik, S.; Panda, M. K.; Nath, N. K.; Boldyreva, E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12440–12490.
- (22) Commins, P.; Desta, I. T.; Karothu, D. P.; Panda, M. K.; Naumov, P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13941–13954.
- (23) Eisenbach, C. D. *Polymer* **1980**, *21*, 1175–1179.
- (24) Irie, M.; Kunwatchakun, D. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2476–2480.
- (25) Mamada, A.; Tanaka, T.; Kungwatchakun, D.; Irie, M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1517–1519.
- (26) Juodkasis, S.; Mukai, N.; Wakaki, R.; Yamaguchi, A.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Nature* **2000**, *408*, 178–181.
- (27) Finkelmann, H.; Nishikawa, E.; Pereira, G. G.; Marner, M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 015501.
- (28) Hogan, P. M.; Tajbakhsh, A. R.; Terentjev, E. M. *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 041720.
- (29) Ikeda, T.; Nakano, M.; Yu, Y.; Tsutsumi, O.; Kanazawa, A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 201–205.
- (30) Li, M.-H.; Keller, P.; Li, B.; Wang, X.; Brunet, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 569–572.
- (31) Rousseau, I. A.; Mather, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15300–15301.
- (32) Camacho-Lopez, M.; Finkelmann, H.; Palfy-Muhoray, P.; Shelley, M. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 307–310.
- (33) Lendlein, A.; Jiang, H.; Jünger, O.; Langer, R. *Nature* **2005**, *434*, 879–882.
- (34) Yu, Y.; Ikeda, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1705–1708.
- (35) Takeda, T.; Sugihara, H.; Suzuki, Y.; Kawamata, J.; Akutagawa, T. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9669–9677.
- (36) Takeda, T.; Akutagawa, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7763–7770.
- (37) Takeda, T.; Ozawa, M.; Akutagawa, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10345–10352.
- (38) Nakanishi, T., Ed. *Functional Organic Liquids*; Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- (39) Babu, S. S.; Nakanishi, T. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9373–9382.
- (40) Li, H.; Choi, J.; Nakanishi, T. *Langmuir* **2013**, *29*, 5394–5406.
- (41) Ghosh, A.; Nakanishi, T. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10344–10357.
- (42) Lu, F.; Nakanishi, T. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, doi: 10.1002/

- adom.201900176.
- (43) Kobayashi, N.; Kasahara, T.; Edura, T.; Oshima, J.; Ishimatsu, R.; Tsuwaki, M.; Imato, T.; Shoji, S.; Mizuno, J. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14822.
- (44) Takeda, T.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Akutagawa, T. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 9593–9598.
- (45) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361–5388.
- (46) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2009**, 4332–4353.
- (47) Dong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Liu, J.; Li, Z.; Tang, B. Z.; Sun, J.; Kwok, H. S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 011111.
- (48) Tong, H.; Hong, Y.; Dong, Y.; Häußler, M.; Lam, J. W. Y.; Li, Z.; Guo, Z.; Guo, Z.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2006**, 3705–3707.
- (49) Tong, H.; Hong, Y.; Dong, Y.; Häußler, M.; Li, Z.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y.; Sung, H. H.-Y.; Williams, I. D.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11817–11823.
- (50) Takeda, T.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Akutagawa, T. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8922–8926.
- (51) Machida, T.; Taniguchi, R.; Oura, T.; Sada, K.; Kokado, K. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2378–2381.
- (52) For other recent achievements by the author and his co-workers, see ref. 53–58.
- (53) Takeda, T.; Taniki, R.; Masuda, A.; Honma, I.; Akutagawa, T. *J. Power Sources* **2016**, *328*, 228–234.
- (54) Takeda, T.; Suzuki, Y.; Kawamata, J.; Noro, S.; Nakamura, T.; Akutagawa, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 23905–23909.
- (55) Takeda, T.; Noro, S.; Nakamura, T.; Suzuki, Y.; Kawamata, J.; Akutagawa, T. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 17–24.
- (56) Takeda, T.; Ikemoto, T.; Yamamoto, S.; Matsuda, W.; Seki, S.; Mitsuishi, M.; Akutagawa, T. *ACS Omega* **2018**, *3*, 13694–13703.
- (57) Takeda, T.; Ozawa, M.; Akutagawa, T. *Cryst. Growth Des.* **2019**, doi: 10.1021/acs.cgd.9b00664.
- (58) 武田貴志, 化学と工業 **2018**, *71*, 780–781.

(受理日 2019年6月22日)

武田 貴志 (たけだ たかし)

所属：東北大学多元物質科学研究所

専門分野：構造有機化学・機能物性化学・分子集合体

連絡先：〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1

電子メール：takashi@tohoku.ac.jp