様　式　C－19、F－19－1、Z－19　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６ 年　６ 月 ２７ 日現在

機関番号：３２６９２
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2023
課題番号：２１K１４４９９

研究課題名（和文）透明発光体を志向した凝集誘起発光性単分子膜の作製

研究課題名（英文）Development of Monolayers with Aggregation-Induced Emission for Transparent Luminescent Materials

研究代表者
入谷　康平（Iritani, Kohei）

東京工科大学・工学部・助教

研究者番号：６０８１５１２４

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,000,000円

研究成果の概要（和文）：気液界面において発光性単分子膜を形成するため、親水基をもつテトラフェニルエチレン（TPE）誘導体を合成した。単分子膜作成装置を用いて、発光する単分子膜を得ることに成功した。固体基板に転写後のAFM観察により薄膜が均一で、単分子膜厚であることを見出した。またアルキル基をもつTPEの場合は、アルキル基間の反発により安定な膜が得られなかった。さらにTPEのπ共役コアを拡張した分子も同様に膜形成を行った。発光波長に変化は見られなかったが、親水基の親水性を大きくすることで膜形成能を向上できることを見出した。これらの結果は、発光性単分子膜を構築する分子の設計指針に大いに役立つ有意義なものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究では、凝集誘起発光性分子を用いた単分子膜を構築し、その発光波長を制御することを目的とする。従来の透明蛍光体の製法は、蛍光物質の微粒子化やレアメタルを用いる方法があるが、微粒子化が困難であることや原料が高価であることなどの課題があった。これに対して、本研究では安価かつ軽量性やフレキシブル性を維持した透明発光体の形成が可能である。さらに単分子膜という有機化合物の使用量を低減できるサステイナブルな材料という側面もあり、大きな社会的意義がある。また、これまでに積極的に発光性単分子膜を作製した例はなく、二次元的な膜構造に起因する物質の発光挙動を解明することは学術的にも意義があると言える。

研究成果の概要（英文）：In order to form a luminescent monolayer at the air/water interface, a tetraphenylethylene (TPE) derivative with a hydrophilic group was synthesized. Using a Langmuir-Blodgett (LB) trough, a fluorescent thin film was successfully constructed. AFM observations after transfer to a solid substrate revealed that the thin film was uniform and had a monolayer thickness. In the case of TPE with alkyl groups, a thermal-stable film was be obtained due to repulsion between the alkyl groups. Furthermore, a film was formed in the same manner using a molecule in which the π-conjugated core of TPE was extended. Although no change was observed in the emission wavelength, it was found that the film-forming ability was improved by increasing the hydrophilicity of the hydrophilic group. These results are significant and will be of great help in designing molecules that construct luminescent monolayers.

研究分野：有機化学、表面化学、超分子化学

キーワード：凝集誘起発光　単分子膜　気液界面　両親媒性分子　テトラフェニルエチレン　透明発光体

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

現代社会では、自動車のフロントガラスに情報が表示されるいわゆるヘッドアップディスプレイや、ソーシャルディスタンス確保のために利用されるパーティションに情報を表示するなど、透明材料をディスプレイとするシステムの開発が行われている。それに伴い、透明でフレキシブルな発光体の需要が高まっており、幅広く研究がなされている。大面積の透明表示パネルが実現されれば、これからの社会生活における安全性やコミュニケーションの円滑化を達成することができ、我々の生活の質の向上が期待される。

透明発光体を実現する方法として、量子ドットのような可視光を散乱しない粒子径の蛍光微粒子を用いる方法や、媒体中に希土類錯体などの蛍光体を溶かし込む方法がある。前者では粒子径の制御やエピタキシャル結晶成長の工程が必要となること、後者では発光体としてレアメタルの有機錯体を用いる必要がある。これらは大面積のディスプレイを作製する場合、技術面やコスト面で障害になりうると考えられる。一方で、軽量性やフレキシブル性の実現のために発光性有機分子を用いることが重要となる。しかし蛍光有機分子の多くは、溶液中では発光するが固体状態になると消光することが知られており、透明表示パネルへの応用は難しい。そこで申請者は凝集誘起発光 (AIE) 性分子に着目した。この分子は溶液中では発光しないが、凝集状態になると励起子が熱失活せずに蛍光を発する。これまでに貧溶媒系を利用した分子センサーや三次元結晶中における共鳴蛍光エネルギー移動のドナーとしての利用がなされてきた。申請者はこの分子を用いて、二次元的に高度な周期性をもつ密なパッキング構造を構築することにより、凝集誘起発光性の二次元単分子膜が得られると考え本研究を発想した。

２．研究の目的

本研究の目的は、二次元的に精密に配列する AIE 性分子の設計、合成を経て、それが形成する二次元単分子膜構造に基づく発光挙動および透明基板上で発光性を維持できるか調査することである。単分子膜を形成する場として空気と水の界面 (気液界面) を用い、Langmuir-Blodgett (LB) トラフを用いて単分子膜を構築する (図 1)。この方法では、実験室スケールでも数十平方センチメートル台の面積の膜作製が可能となる。また気液界面で形成された膜は、様々な固体基板に容易に転写でき、それを利用して LB 膜の作製も可能となる。そのため申請者は、気液界面において AIE を示す分子を用いて発光性単分子膜を形成させることを第一の目標とした。AIE 性分子の中でも二次元平面で密に配列すると考えられる 4 回対称性のテトラフェニルエチレン (TPE) 誘導体を用いる。溶液中において TPE は励起状態でもフェニル基が分子内で回転することにより無輻射失活するが、凝集状態ではフェニル基の分子内回転が抑制され、発光挙動を示す。TPE 骨格に親水基を導入すると親水基が水中に挿入されることで、気液界面において 4 つのフェニル基の分子内回転を抑制した状態で配列すると予想される。さらに TPE 骨格に電子供与基または電子吸引基を導入し、発光波長を制御できるかどうか調査することも第二の目標とする。

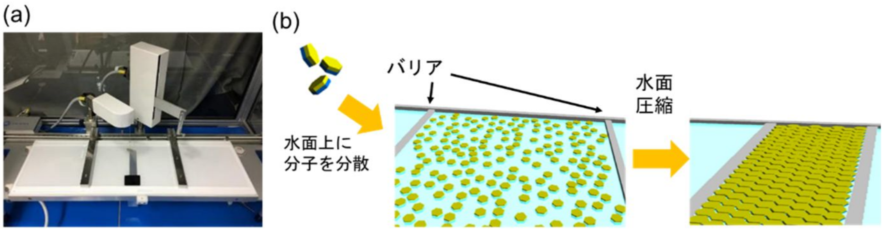
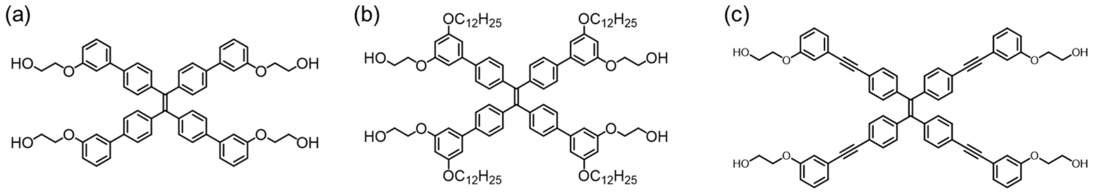


図1. (a) Langmuir-Blodgett (LB) トラフ、(b) 水面上への両親媒性分子の分散と単分子膜形成の概略。

３．研究の方法

本研究では、気液界面において TPE 誘導体が単分子膜を形成することを明らかにする。そのために、TPE の 4 つのフェニル基のパラ位に親水基をもつフェニル基を導入した TPE-1 を設計した (図 2a)。また、疎水性相互作用により単分子膜を安定化すること目的として TPE-2 (図 2b) を、および安定な薄膜形成および π 共役系の拡張による発光波長の変換を期待して、TPE 骨格にフェニレンエチニレン部位をリンカーとして親水基を導入した TPE-3 (図 2c) を設計した。これらの分子を水面に分散すると親水基が水中に挿入されることでフェニル基が水面に垂直に配向し、水面において安定な状態で分散すると考えられる。その状態で水面を圧縮することで安定な単分子膜が形成されると期待される。このとき、隣接分子のフェニル基間において π-π 相互作用により密にパッキングされると考えられる。これにより、膜を形成した場合でも TPE の 4 つのフェニレン基は回転が抑制され、AIE 特性により蛍光を発することが期待される。これらの分子を用いて、気液界面において蛍光性単分子膜を作製できるかどうか調査する。膜の形成は LB トラフを用いて気液界面において行い、膜の均一性の評価は水面上での BAM (Brewster angle microscope) 観察および SiO_2 基板に転写した後 AFM 観察により行う。気液界面における単分子

膜の発光については、水面で紫外光を照射することにより目視で観察することができる。また基板に転写した単分子膜の蛍光は、石英基板に転写した後、分光器により測定する。なお、固体基板はあらかじめ水中に挿入し、膜形成後に基板を引き上げることで膜を固体基板に転写することができる。次に、単分子膜の発光波長を制御するために、親水基を含むフェニル基に電子供与基や電子吸引基をもつ分子を合成し、上記と同様に単分子膜の形成および膜の蛍光観察を行う。これらの研究により、水面上で形成された有機分子の単分子膜が透明発光体として利用できる可能性を示す。



TPE-1　TPE-2　TPE-3

図2. TPE-1 (a) 、TPE-2 (b), TPE-3 (c) の構造式。

４．研究成果

まず、両親媒性のテトラフェニルエチレン誘導体 TPE-1 を合成し、気液界面において単分子膜を作製することを目的とした。目的物の合成に成功し、単分子膜測定装置により、気液界面において単分子膜の作製を試みた。溶質濃度や水温などの単分子膜作製条件を検討した結果、表面圧-平均分子面積等温線のモニターにより、室温では安定な膜構造を形成しなかったが、水温を 5 ℃程度の条件では膜を形成することを明らかにした (図 3a)。ただし BAM による膜形成は観察できなかった。これは、想定している薄膜には空隙が存在し水面上の分子密度が低いことに起因していると考えられる。得られた膜をシリコン基板に転写し、原子間力顕微鏡で観察することで、均一な膜が形成されていることが分かった (図 3b)。また、AFM のコンタクトモードによる測定により、薄膜を削ることで基板を露出させ、基板と薄膜の高さの差を評価することで、単分子膜の膜厚を測定した (図 3c)。その結果、膜厚が単分子の厚さに相当することも明らかにした (図 3d, 3e)。さらに、石英基板に転写後に分光器で紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測

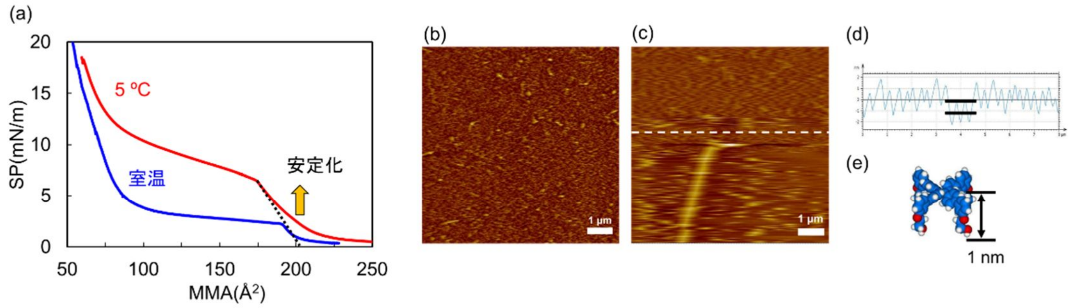


図3. (a) 表面圧 (SP)-平均分子面積 (MMA) 等温線 (青線: 室温、赤線: 5℃)、(b) シリコン基板に転写後のTPE-1の単分子膜のAFM像、(c) コンタクトモード画像の中央付近の表面の薄膜を削った後の膜のAFM像、(d) (c)の白破線にそった高さ解析、(e) 親水基を水相に、フェニル基を気相に配向したTPE-1の分子モデル

定を実施し、単分子膜状態での吸収および蛍光発光を測定することにも成功した (図 4)。特に、溶液中と薄膜の発光を比較すると、薄膜では発光極大がブルーシフトしていることを明らかにした。一般的に TPE の発光波長は、凝集状態による TPE 中のフェニル基のねじれ角に依存して変化することが知られている。例えば、平面型に近い構造よりもフェニル基が互いにねじれている構造の方が極大発光波長が小さくなることが知られている。このことから、水面では親水基が水相に、フェニル基が気相に配向して配列を形成していることが示唆された。

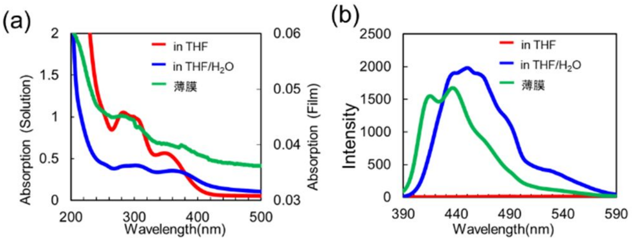


図4. TPE-1の溶液中および石英基に転写後の薄膜の紫外可視吸収スペクトル (a) および蛍光スペクトル (b)。溶質濃度: 1.8×10^{-5} M、蛍光スペクトルの励起波長: 375 nm.

一方で、室温でも薄膜が形成できることを狙って、疎水性相互作用による薄膜形成の安定化を試みた。炭素数 12 のアルキル鎖を含むテトラフェニルエチレン誘導体 TPE-2 を合成し、同様に薄膜形成を試みたが、室温、低温条件ともに、安定な単分子膜を得ることはできなかった。狙っていた単分子膜は得られなかったが、テトラフェニルエチレン骨格の分子を用いた単分子膜作製における分子設計の方針を明らかにできたことは、大いに意義のある結果となったといえる。

さらに室温でも安定な薄膜形成およびπ共役系の拡張による発光波長の変換を期待して、TPE

骨格にフェニレンエチニレン部位をリンカーとして親水基を導入した TPE-3 を合成した。結果として、骨格を拡張しても膜形成能、発光波長に大きな変化は見られなかった。波及的な研究内容として、より安定な膜形成を志向して、疎水基に対して親水基の拡張を試みたところ、膜形成後の表面圧が大きくなり、親水基の影響による膜の安定効果を見出すことができた。

本研究の成果として、発光性単分子膜を得ることに成功したが、膜構造に空隙をもつため表面に存在する分子密度が低下して安定に膜形成できないことが明らかになった。これは、水素結合などのより強力な相互作用の導入や、ホスト—ゲストネットワークの構築による高密度化という、気液界面における膜形成について、新たな研究フェーズを提案できるものであると言える。また、波長を変換するにはより大きく分子の構造を変化する必要があり、膜形成能と両立するためにはより精密に分子設計を施すことが必要であることを明らかにした。気液界面を利用した発光材料開発の足掛かりになると言える。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計7件（うち招待講演　0件／うち国際学会　1件）

１．発表者名 入谷康平、幾田慶次郎、松原由卓、山下俊
２．発表標題 気液界面におけるテトラフェニルエチレン誘導体の凝集誘起発光性単分子膜の形成
３．学会等名 第32回日本MRS年次大会
４．発表年 2022年

１．発表者名 Kohei Iritani, Yoshitaku Matsubara, Keijiro Ikuta, Takashi Yamashita
２．発表標題 Construction of Monolayer with Aggregation-Induced Emission Effect at the Air/Water Interface using Tetraphenylethylene Derivative Having Long Alkyl Chains
３．学会等名 38th International Photopolymer Conference (ICPST-38)（国際学会）
４．発表年 2021年

１．発表者名 森山誠大、入谷康平、山下俊
２．発表標題 気液界面において形成する凝集誘起発光性単分子膜の発光波長の制御に関する研究
３．学会等名 第93回　武蔵野地区高分子懇話会
４．発表年 2021年

１．発表者名 入谷康平、幾田慶次郎、松原由卓、小林亜由美、山下俊
２．発表標題 凝集誘起発光性分子の精密配列に基づく発光性単分子膜の構築
３．学会等名 第72回高分子討論会
４．発表年 2023年

1．発表者名 長澤天徒、入谷康平、小林亜由美、山下俊
2．発表標題 凝集有機発光性単分子膜の構築におけるビルディングブロックの骨格が及ぼす影響
3．学会等名 第72回高分子討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 長澤天徒、入谷康平、小林亜由美、山下俊
2．発表標題 気液界面において形成する凝集誘起発光性テトラフェニルエチレン誘導体の単分子膜の発光挙動
3．学会等名 第97回武蔵野地区高分子懇話会
4．発表年 2023年

1．発表者名 武井佑太、入谷康平、小林亜由美、山下俊
2．発表標題 テトラフェニルエチレン誘導体を主鎖に含むポリブチレンサクシネートフィルムの二波長同時変換機能
3．学会等名 第72回高分子学会年次大会
4．発表年 2023年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

6．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

8．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関