

## 分子集積が誘起する光学特性を利用した有機機能材料の創製

(阪大院工) ○重光 孟

Development of organic functional materials using photophysical properties induced by molecular assembly

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Hajime Shigemitsu

Supramolecular assemblies of organic dyes exhibit photophysical properties that distinct from those of their monomolecular states. We found that water-soluble organic dye molecules acquire photocatalytic activity by self-assembly. Their potentials of such supramolecular photocatalysts for energy and medical applications were successfully demonstrated. As a different research topic, multiple excimer dyes (e.g. pyrene, perylene) attached on cyclodextrins which are chiral cyclic scaffolds exhibited bright circularly polarized luminescence (CPL) properties. These emergent photophysical properties by self-assembly or accumulation of organic dyes lead to new photo-functional materials.

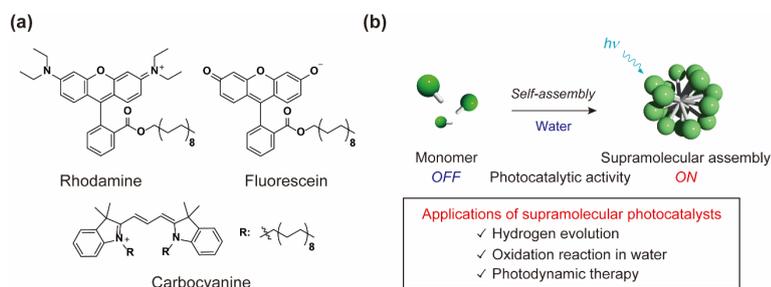
**Keywords :** *Supramolecular Assembly; Photocatalyst; Circularly Polarized Luminescence; Photodynamic Therapy; Hydrogen Evolution*

有機色素の集合体は、単分子状態とは大きく異なる物性を示すことが知られている。例えば、近年では凝集誘起発光(Aggregation-induced emission (AIE))やエネルギー・電荷移動や非線形光学現象など、超分子集合体で観測される特異な光学現象に注目が集まり、デバイスやバイオマテリアルへの応用を志向した研究が盛んに行われている<sup>[1]</sup>。本研究で、我々は『イオン性有機色素分子の自己集合による光触媒活性の発現』並びに『シクロデキストリン(CD)環上での有機発色団の集積による高輝度円偏光発光(Circularly polarized luminescence (CPL))特性の発現』を見出した。本発表では、これらの詳細と展望を示す。

### ① 水溶性有機色素の自己集合による光触媒の発現<sup>[2-5]</sup>

凝集誘起消光(Aggregation-causing quenching (ACQ))は集合体形成によって誘起される消光現象であり、多くの蛍光分子で生じる一般的な光物性変化である。単分子状態では眩く光る蛍光分子が凝集によって輝きを失ってしまうため、応用には不向きであると考えられてきた。

この消光現象には、様々な要因が考えられる。励起子の移動や衝突によるエネルギー損失に加えて、項間交差や電荷分離の促進などの要因も考えられる。これらの結果



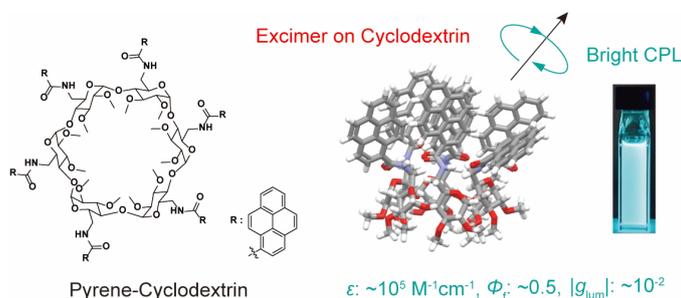
**Figure 1.** (a) Chemical structures and (b) schematic representation of supramolecular photocatalysts.

生じる三重項や電荷分離状態は、室温ではほとんどが発光することなく失活してしまうため、発光量子収率の観点からは好まれないが、寿命が比較的長いため、化学反応に利用できる可能性がある。すなわち、ACQを引き起こした分子集合体は光触媒として機能すると考えられる。我々は、この仮説に基づいて様々なイオン性色素（ローダミン、フルオレセイン、カルボシアニン）色素分子が水中で自己集合することで、触媒活性を獲得することを見出し、それらを『超分子光触媒』と名付けている(Figure 1)。これらの超分子光触媒は水中で水素発生や酸化反応を進行させ<sup>[2,3]</sup>、光照射によって癌細胞を効率的に死滅させることが可能であった<sup>[4,5]</sup>。

## ② シクロデキストリンを基盤とした高輝度 CPL 分子の創出<sup>[6]</sup>

円偏光発光(CPL)は、三次元ディスプレイやバイオセンシングなど多様な分野への応用が期待されている。バイオセンシングやイメージングへの応用には CPL を示す有機小分子を用いることが望ましい。しかしながら、有機分子による CPL は一般的に『発光量子収率』や『異方性』が低い。さらに、それ

らをセンシングに応用するためには『分子認識能』を付与する必要もあるため、その開発は困難である。我々は、独自の分子設計戦略に基づいてキラルな環状オリゴ糖であるシクロデキストリンに複数のピレン部位を修飾した高輝度 CPL 分子(Pyrene-cyclodextrin (PCD))の創出に成功した。また、PCD 内部への特定のゲスト分子の包接によって CPL の掌性が反転することを見出し、バイオセンシングへの可能性を示すことに成功した。



**Figure 2.** Chemical structure of a pyrene-cyclodextrin (PCD) and CPL from PCD.

- [1] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9888.,  
 [2] H. Shigemitsu, Y. Tani, T. Tamemoto, T. Mori, X. Li, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Kida, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11843.  
 [3] H. Shigemitsu, T. Tamemoto, K. Ohkubo, T. Mori, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Kida, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11217.  
 [4] H. Shigemitsu, K. Ohkubo, K. Sato, A. Bunno, T. Mori, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Kida, *JACS Au* **2022**, *2*, 1472.  
 [5] H. Shigemitsu, K. Sato, S. Hagio, Y. Tani, T. Mori, K. Ohkubo, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Kida, *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 14954.  
 [6] H. Shigemitsu, K. Kawakami, Y. Nagata, R. Kajiwara, S. Yamada, T. Mori, T. Kida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114700.