

奨 励 賞

伊藤 傑氏（横浜国立大学大学院工学研究院・准教授）



（業績）「精密有機合成を基盤とした革新的発光機能分子の開拓」

発光性有機分子は、生体分子プローブや有機 EL などとして広く応用されている。こするなどの機械的刺激に応答して発光色が変わるメカノクロミック発光(MCL: Mechanochromic Luminescence)を示す有機分子結晶は、高感度圧力センサーや生体材料の摩耗検知など、新たな用途への利用が期待されているが、MCLを示す有機分子を合理的に合成するのは困難であった。伊藤氏は、分子配座や分子間相互作用の変化による発光特性の制御に着目し、独自の分子設計に基づくドナー・アクセプター型分子やピレン誘導体を合成することで、革新的発光機能を開拓するとともに、有機 MCL 分子の設計指針を確立した。以下に代表的な業績の概要を示す。

1. 多彩なメカノクロミック発光を示すドナー・アクセプター型有機分子の精密合成

有機分子結晶による従来の MCL は、機械的刺激により発光波長が長波長化し、加熱や有機溶媒の曝露で元に戻る二色間変化を示す例が大多数であった。同氏は、電子ドナー性と電子アクセプター性の複素環を直接連結した非平面配座の有機 MCL 分子を新たに設計・合成し、多彩な MCL を示す有機分子結晶を創出することに成功した。本設計は、機械的刺激による分子配列の変化に伴い、複素環同士の二面角が変化することが鍵となっている。同氏はまず、インドールとベンゾチアジアゾールを連結した分子を種々合成することで、機械的刺激による非晶質化で変化した発光色が室温下の再結晶化で自己回復する MCL を実現し、その機構を明らかにした。次いで、ドナー部位の異なる分子を系統的に合成し、発光が長波長化する従来型 MCL だけでなく、短波長化や2段階の変化を示す MCL を次々と実現した。さらに、本設計を置換基の立体効果やプロトン化による MCL の制御へ展開した。

2. ピレン系発光分子の二成分化によるメカノクロミック発光の合理的制御

金属原子を含まない有機分子結晶による既存の MCL は、大多数が単一成分系であり、発光波長の変化量は 100 nm 以下であった。同氏は、ピレン系 MCL 分子結晶を電子受容性発光分子と二成分化することで、機械的刺激によりエネルギー移動を誘起する設計を考案し、発光波長の変化量を合理的に拡張することに成功した。具体的には、ジピレニルピチオフェン誘導体を合成し、*N,N'*-ジメチルキナクリドン(DMQA)と混合すること

で、MCL における波長変化量が 13 nm から 135 nm に拡張されることを見出した。また、同氏は単純な構造のピレニルチオフェン誘導体を用いてアルキル鎖の効果を検討し、ヘキシル基により非晶質状態の分子運動性を担保すれば、室温下の再結晶化で発光色が自己回復することを明らかにした。本知見に基づき、ヘキシル置換ピレニルチオフェンを DMQA と二成分化し、約 200 nm の大きな発光波長変化を示す自己回復性 MCL を合理的に実現した。さらに、本手法を活用し、発光波長変化が最大 340 nm となる MCL を達成するなど、二成分系有機分子結晶による MCL 制御の研究を広く展開している。これらの手法は、望みとする MCL 特性を示す有機発光材料を合理的に得るための新手法として有望である。

3. キラルなビスピレン誘導体の不斉合成とメカノクロミック円偏光発光

円偏光発光(CPL: Circularly Polarized Luminescence)は、高輝度3次元ディスプレイ光源などへの応用が期待されており、CPLを示すキラル有機分子の合成研究が近年盛んである。同氏は、ジアルデヒドへの二重不斉付加反応を活用したキラルジアミン合成法で得たキラルなビスピレン誘導体により、見た目の発光を大きく変えずに CPL の波長と回転方向が二領域間で切り替わる、前例のない形式の CPL スwitching を実現した。本現象は、高濃度条件で微量生じた励起二量体が、異方性因子(g_{CPL} 値)の高い CPL を示すことに由来する。さらに同氏は、ピレン環の連結様式が異なる類縁体が、溶液中で g_{CPL} 値の高い CPL を示すと同時に、固体状態で2種類の機械的刺激に応答する特異なメカノクロミック CPL を示すことを見出した。

以上のように、伊藤氏は有機合成化学を基盤として、発光機能分子の研究を多面的に大きく展開し、有機分子の合理的な発光制御に関する学術的に意義深い成果を数多く得ている。一連の研究成果は、有機合成化学の発展のみならず、光化学や材料化学の分野にも大きく貢献するものであり、国内外から高い評価を受けている。よって同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

【略歴】平成 23 年 横浜国立大学大学院工学府機能発現工学専攻博士課程後期修了

現在 横浜国立大学大学院工学研究院 准教授