

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－フランス共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「分子集積場によるキラルハイブリッドナノ構造体を用いた光学活性ソフト材料の開発」
2. 研究期間：2015年11月～2019年3月
3. 主な参加研究者名：  
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	伊原 博隆	教授	熊本大学	研究総括、キラル材料設計
主たる共同研究者	佐川 尚	教授	京都大学	ポリマー材料化
研究参加者	高藤 誠	准教授	熊本大学	キラルナノ複合体の合成、評価
研究参加者	桑原 穰	助教	熊本大学	キラル組織化分子の合成、機能化
研究期間中の全参加研究者数			31名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Reiko Oda	Research Director	CNRS, University of Bordeaux	研究総括、キラル材料設計
主たる共同研究者	Dario Bassani	Research Director	CNRS, University of Bordeaux	円偏光発光材料用有機色素の設計
研究参加者	Emilie Pouget	Associate Scientist	CNRS, University of Bordeaux	キラルナノ複合体の合成、機能化
研究参加者	Sylvain Nlate	Associate Professor	University of Bordeaux	キラル組織化分子の合成、機能化
研究参加者	Brigitte Bibal	Associate Professor	University of Bordeaux	円偏光発光材料用有機分子の合成
研究期間中の全参加研究者数			10名	

4. 共同研究の概要

本 CPLhelixCNPA プロジェクトは、低分子の集合によって形成されるラセン状会合体等の増幅キラリティに着目し、これを活用することによって円偏光発光現象を中心とした次世代光シグナルを高効率かつチューナブルに発生する光学材料の開発を目指した。具体的には、日本チームおよびフランスチームで開発されたキラルな分子ツールライブラリを協同して融合・進化させ、得られる様々な一次元ナノ構造体をテンプレートとする複合システムを作製した。この複合システムを用いて、誘起円偏光や誘起円偏光ルミネセンスを発現させ、さらにはポリマー材への組み込みによる光学材料への適用を目標とした。本共同研究は、キラルな低分子ツールの設計・階層的集積・高次機能化・応用展開を通じた新たな分子技術の確立を図るものであり、得られる成果、すなわち高効率かつチューナブルな円偏光ルミネセンスを発光するシステムの開発は、複雑化する情報処理社会や高効率エネルギー変換型社会の構築に貢献する。

## 5. 共同研究の成果

### 5-1 共同研究の学術成果

本国際共同研究では、キラルな分子配向性ツールのライブラリ化を促進することにより、様々な一次元ナノ構造体の作製を行い、同構造体をテンプレートとした高次機能の発現を目指した。主な成果を要約すると、

- ・非キラルな蛍光色素を組込むことにより、有機系材料では世界最高値となる円偏光発光度 ( $g_{lum} > 0.1$ ) が実現されただけでなく、発光波長のテーラーメイド化が可能となった (Angew. Chem. Int. Ed. 2017)。

- ・ベンゾチオフェンを発光部とする一次元ナノ構造体では、ミリ秒オーダーの室温リン光が実現できることや、透明ポリマー中への同システムの組込みを実現した (Chem. Comm. 2017)。

- ・無機物への形態転写 (Nano Lett. 2017)、キラリティ転写 (Chem. Comm. 2017)、さらには希土類化合物のドーピングによるハイブリッド型発光体の作製 (Chem. Comm. 2018) を行った。またナノ構造体のカーボン被覆および蛍光ポリマー被覆法を新たに開発し、ナノ構造体の構造安定化法や光学的機能化法として発展させた (Chem. Comm. 2018; Chem. Eur. J. 2019)。現在、同法を展開してナノ構造体のさらなる機能化を進めている。

### 5-2 国際連携による相乗効果

本研究プロジェクトを遂行するためのベース技術は、日本（熊本大）チームおよびフランス（ボルドー大）チームが独自で開発してきたキラル分子ツールにあり、本共同研究では協同して同分子ツールのライブラリ化の促進ならびに階層的集積による高次機能化を実施した。結果として有機分子系では世界最高値となる円偏光ルミネッセンスを発現するシステムの開発に成功した。難易度の高い研究目標を短期間で解決した背景には、両チーム間での知識・技術の融合とシームレスな研究者・学生交流に基づく密な連携体制があり、共同研究の相乗効果が結実した典型的な成功例となったと考えている。今後も引き続きこの同共同研究プラットフォームを維持・発展させ、構築された分子技術を展開した応用基盤の確立を目指す予定である。

### 5-3 共同研究成果から期待される波及効果

本共同研究で確立された円偏光発光システムは、高強度の円偏光発光度を実現できるだけでなく、複合する発光剤の選択により発光波長光のチューニングが容易なシステムである。加えてポリマー材料との相溶性が高く、透明材料の作製に理想的な特性を示すため、より多様な光情報を必要とする次世代の光マネジメントシステムの構築に資する分子技術としての意義は計り知れない。研究期間終了後も、本共同研究を継続し、これをベースにした学際的なコンソーシアム体制の構築と用途開発を目指した産学連携研究を加速させ、次世代光システムのためのキーテクノロジーとしての可能性を大いに引き出したい。

以上

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)  
Japan – France Joint Research Program  
Executive Summary of Final Report

1. Project Title : 「Development of optically active flexible materials based on molecular assembly-templated chiral hybrid nanostructures」
2. Project Period : November, 2015 ~ March, 2019
3. Main Participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Hiroataka Ihara	Professor	Kumamoto University	Director of the projects for Japanese side, Design of chiral nano-hybrids
Co-PI	Takashi Sagawa	Professor	Kyoto University	Preparation and evaluation of polymer materials with chiral nano-hybrids
Collaborator	Makoto Takafuji	Associate Professor	Kumamoto University	Preparation and evaluation of chiral nano-hybrids
Collaborator	Yutaka Kuwahara	Assistant Professor	Kumamoto University	Synthesis and functionalization of chiral assembling molecules
Total number of participating researchers in the project:				31

France-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Reiko Oda	Research Director	CNRS, University of Bordeaux	Director of the project for French side, Design of chiral nano-hybrids
Co-PI	Dario Bassani	Research Director	CNRS, University of Bordeaux	Design of organic chromophores for chiral luminescence
Collaborator	Emilie Pouget	Associate Scientist	CNRS, University of Bordeaux	Preparation and functionalization of chiral nano-hybrids
Collaborator	Sylvain Nlate	Associate Professor	University of Bordeaux	Preparation and composite of chiral assembling molecules
Collaborator	Brigitte Bibal	Associate Professor	University of Bordeaux	Organic synthesis of chromophores for chiral luminescence
Total number of participating researchers in the project:				10

4. Scope of the joint project

In this CPLhelixCNPA project, we focused on the amplified chirality produced through chiral molecular ordering with low molecular-weight self-assembling tools in order to develop a

new class of optical materials, which was realized by strong and color-tunable circularly-polarized luminescent (CPL), as a next-generation optical signal. For this purpose, we merged our chiral molecular technologies independently developed by teams in Japan and France. Our chiral molecular tools are unique and versatile because of the fact that one-dimensional aggregates with highly-ordered structures can be produced spontaneously in a solution state and in a polymer; therefore, we applied our molecular systems for CPL generation through chiral hybridization and chiral hierarchical integration. The developed materials will contribute to an increasingly complex information society and energy society with high-efficiency conversion.

## 5. Outcomes of the joint project

### 5-1 Intellectual Merit

We have fabricated various one-dimensional chiral nanostructures by developing our chiral molecular tools, and applied them to chiroptical materials. Our successful results can be summarized as follows:

- We demonstrated that hybrid systems consisting of our chiral molecular assemblies with nonchiral fluorophores not only generated CPL with the highest dissymmetry factor ( $g_{lum} = 0.1$ ) in totally-organic-material systems, but also showed good tunability in emission color control (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017).
- By developing the benzothiophene derivative, we realized millisecond-order phosphorescence at room temperature in a solution state. We also clarified that this system exhibited similar phosphorescent behavior in the polymer film system (*Chem. Comm.* 2017).
- We have investigated in terms of chirality induction and transcription. The main results were published in *Nano Lett.* 2017 for the fabrication of one-dimensional chiral silica; *Chem. Comm.* 2017 for H-aggregation-originated luminescent systems; *Chem. Comm.* 2018 for chirality induction to monoatomic species, etc.

### 5-2 Synergy from the Collaboration

The base molecules for chiral self-assembly was developed by both teams. This international collaboration promoted the development of these chiral molecules to increase their optical functionality. One of the most successful results is emphasized by the fact that the strongest CPL intensity in organic systems can be realized by the hybrid system consisting of chiral molecular assemblies with nonchiral fluorophore. This success resulted from the sharing and integration of individual molecular technologies and seamless exchanges at the academic and student levels. We will maintain and develop this collaboration platform sequentially and aim to establish basic technology for applications such as optical information technology.

### 5-3 Potential Impacts on Society

The circularly-polarized luminescent (CPL) system established in this collaboration not only generates strong CPL intensity but also tunes luminescent wavelength by proper selection of compositing luminescent dye. In addition, this system shows high compatibility with polymer materials. These advantages expand their possible applications, especially as light management system in the next-generation requiring diverse light signal. After the project period, we will continue this collaboration and accelerate the industry-university collaboration aimed at the construction of an interdisciplinary consortium. We desire to bring out possibility as key technology for light systems in the next generation.

## 共同研究における主要な研究成果リスト

### 1. 論文発表等

#### \*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文)

1. N. Ryu, Y. Okazaki, K. Hirai, M. Takafuji, S. Nagaoka, E. Pouget, H. Ihara, and R. Oda, Memorized chiral arrangement of gemini surfactant assemblies in nanometric hybrid organic-silica helices. *Chem. Commun.*, **2016**, 52(34), 5800-5803, DOI: 10.1039/C6CC01219A.
2. Y. Okazaki, T. Goto, R. Sakaguchi, Y. Kuwahara, M. Takafuji, R. Oda and H. Ihara, Facile and versatile approach for generating circularly polarized luminescence by non-chiral, low-molecular dye-on-nanotemplate composite system, *Chem. Lett.*, **2016**, 45(4), 448-450, DOI: 10.1246/cl.160047.
3. Y. Okazaki, T. Buffeteau, E. Siurdyban, D. Talaga, N. Ryu, R. Yagi, E. Pouget, M. Takafuji, H. Ihara and R. Oda, Direct observation of siloxane chirality on twisted and helical nanometric amorphous silica, *Nano Lett.*, **2016**, 16, 6411-6415, DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02858.
4. T. Goto, Y. Okazaki, M. Ueki, Y. Kuwahara, M. Takafuji, R. Oda and H. Ihara, Induction of strong and tunable circularly polarized luminescence of non-chiral, non-metal, low-molecular-weight fluorophores using chiral nano-template, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2989-2993; *Angew. Chem.*, **2017**, 129, 3035-3039, DOI: 10.1002/ange.201612331.
5. N. Ryu, Y. Okazaki, E. Pouget, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara and R. Oda, Fluorescence emission originated from the H-aggregated cyanine dye with chiral gemini surfactant assemblies having a narrow absorption band and a remarkably large Stokes shift, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 8870-8873, DOI: 10.1039/C7CC04484D.
6. H. Oishi, K. Yoshida, Y. Kuwahara, M. Takafuji, R. Oda and H. Ihara, Generation of strong circularly polarized luminescence induced by chiral organogel based on L-glutamide, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2018**, 92, 58-62, DOI: 10.1016/j.jtice.2018.03.026.
7. Y. Okazaki, N. Ryu, T. Buffeteau, S. Pathan, S. Nagaoka, E. Pouget, S. Nlate, H. Ihara and R. Oda, Induced circular dichroism of monoatomic anions: silica-assisted the transfer of chiral environment from molecular assembled nanohelices to halide ions, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 10244-10247, DOI: 10.1039/C8CC05449E.
8. N. Yamada, H. Noguchi, Y. Orimoto, Y. Kuwahara, M. Takafuji, S. Pathan, R. Oda, A. M. Rahimli, M. Ramazanov, and H. Ihara, Emission color control in polymer film by memorized fluorescence solvatochromism due to a new class of totally-organic fluorescent nanogel particles, *Chem. Eur. J.*, accepted for publication, DOI: 10.1002/chem.201901239.

#### \*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文)

1. K. Yoshida, Y. Kuwahara, K. Miyamoto, S. Nakashima, H. Jintoku, M. Takafuji and H. Ihara, A room-temperature phosphorescent polymer film containing a molecular web based on one-dimensional chiral stacking of a simple luminophore, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5044-5047, DOI: 10.1039/C7CC00395A.
2. N. Kaerkitcha, S. Chuangchote, K. Hachiya and T. Sagawa, Influence of the viscosity ratio of polyacrylonitrile/poly(methyl methacrylate) solutions on core-shell fibers prepared by coaxial electrospinning, *Polym. J.*, **2017**, 49, 497-502, DOI: 10.1038/pj.2017.8.
3. H. Jintoku, H. Ihara, Y. Matsuzawa and H. Kihara, A Static Electricity-Responsive Supramolecular Assembly, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 16961-16965, DOI: 10.1002/chem.201704154.
4. N. Kaerkitcha and T. Sagawa, Amplified polarization properties of electrospun nanofibers containing fluorescent dyes and helical polymer, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, 17, 342-351, DOI: 10.1039/c7pp00413c.
5. M. N. Khan, Y. Orimoto and H. Ihara, Amphiphilic spherical nanoparticles with nitrogen-enriched carbon-like surface by using  $\beta$ -lactoglobulin as template, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 13204-13207, DOI: 10.1039/C8CC07532H.

6. N. Kaerkitcha and T. Sagawa, Highly efficient fluorescence resonance energy transfer in electrospun nanofibers containing pyrene and porphyrin, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 794-796, DOI: 10.1246/cl.180177.

\*その他の著作物（相手側研究チームとの共著のみ）（総説、書籍など）

1. H. Ihara, M. Takafuji, Y. Kuwahara, Y. Okazaki, N. Ryu, T. Sagawa and R. Oda, A chapter "Supramolecular Web and Application for Chiroptical Functionalization of Polymer" in the book "Molecular Technology" *Wiley-VCH*, edited by H. Yamamoto and T. Kato, Molecular Technology, **2019**, Vol.4, Chapter 11, 297-337.
2. R. Oda, E. Pouget, T. Buffeteau, S. Nlate, H. Ihara, Y. Okazaki, and N. Ryu, A chapter "A Tale of chirality transfer, multi-step chirality transfer from molecules to molecular assemblies, organic to inorganic materials, then to functional materials" in the book "Molecular Technology" *Wiley-VCH*, edited by H. Yamamoto and T. Kato, **2019**, Vol.3, Chapter 6, 107-136.

\*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）

1. H. Ihara, M. Takafuji and Y. Kuwahara, Polymer functionalization by luminescent supramolecular gel, *Polym. J.*, **2016**, 48, 843-853, DOI: 10.1038/pj.2016.53.
2. 伊原 博隆、高藤 誠、桑原 穰、龍 直哉, 超分子ゲル含有ポリマーフィルム, 低分子ゲルの開発と応用, シーエムシー出版, **2016**, 77-88.
3. 伊原 博隆、高藤 誠、桑原 穰、岡崎 豊, 第 11 章 第 10 節 自己組織化ナノファイバーとそれを利用した光機能性材料への応用, ナノファイバーの製造・加工技術とその応用事例, 技術情報協会, **2019**.

## 2. 学会発表

\*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：17 件（招待講演：7 件）

\*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：19 件（招待講演：13 件）

\*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：10 件

\*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：18 件

## 3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1. 日仏国際共同事業キックオフ講演会、伊原博隆(熊本大学・教授)、熊本大学工学部百周年記念館(日本、熊本市)、2016年2月29日、97名
2. 日仏国際共同事業年次報告会および研究交流会、Reiko Oda (ボルドー大学・Research Director)、ボルドー大学 IECB (フランス、ボルドー)、2016年10月10日～11日、18名
3. 日仏国際共同事業年次講演会、伊原博隆 (熊本大学・教授)、熊本大学工学部百周年記念館 (日本、熊本市)、2017年3月6日～7日、49名
4. The 15th IROAST Seminar および日仏国際共同研究事業研究交流会、伊原博隆 (熊本大学・教授)、熊本大学工学部国際セミナー室 (日本、熊本市)、2017年10月24日～25日、18名
5. 光学応用を指向したキラルナノ構造に関する国際共同ラボワークショップ (Workshop for Laboratoire International Associé- Chiral Nanostructures for Photonic Applications -)、

佐川尚 (京都大学・教授)、京都大学本部構内総合研究10号館 (日本、京都市)、2017年10月27日、10名

6. 日仏国際共同事業中間報告会および研究交流会、Reiko Oda (ボルドー大学・Research Director)、ボルドー大学 IECB (フランス、ボルドー)、2018年9月20日~21日、18名
7. 4th IROAST シンポジウム/8th Phoenics 国際シンポジウム、伊原博隆 (熊本大学・教授)、熊本大学工学部百周年記念館 (日本、熊本市)、2019年1月24日~25日、136名

#### 4. 研究交流の実績

【相手側研究チームメンバーとの日本での打ち合わせ等】

- ・2016年2月: 相手側チームメンバー2名が熊本大学に約1週間滞在し、日仏国際共同事業キックオフ講演会の講演および研究打ち合わせを行った。
- ・2016年7月: 相手側チームメンバー1名が京都大学に5日間滞在し、講演および研究打ち合わせを行った。
- ・2016年8月: 相手側チームメンバー1名が京都大学を訪問(1日間)し、研究打ち合わせを行った。
- ・2016年8月: 相手側チームメンバー1名が熊本大学に4日間滞在し、研究打ち合わせを行った。
- ・2016年9月: 相手側チームメンバー1名が熊本大学を訪問(2日間)し、研究打ち合わせを行った。
- ・2016年12月~2017年3月: 相手側チームメンバー1名が熊本大学に94日間滞在し、分光分析技術の習得(ダブルディグリープログラムによる留学)を行った。そのうちの5日間は京都大学にて量子ドットの作製と評価を行った。
- ・2017年3月: 相手側チームメンバー2名が熊本大学に5日間滞在し、日仏国際共同事業年次講演会で講演および研究打ち合わせを行った。
- ・2017年8月: 相手側チームメンバー1名が京都大学を訪問(2日間)し、研究打ち合わせを行った。
- ・2017年10月: 相手側チームメンバー1名が熊本大学と京都大学を訪問(計9日間)し、The 15th IROAST Seminar および日仏国際共同研究事業研究交流会と光学応用を指向したキラルナノ構造に関する国際共同ワークショップ(Workshop for Laboratoire International Associé -Chiral Nanostructures for Photonic Applications-)の講演および研究打ち合わせ・交流を行った。
- ・2017年10月: 相手側チームメンバー1名が熊本大学と京都大学を訪問(計3日間)し、The 15th IROAST Seminar および日仏国際共同研究事業研究交流会の講演および研究打ち合わせ・交流を行った。
- ・2018年3月~2018年12月: 相手側チームメンバー1名が熊本大学に約9ヶ月半間滞在し、量子ドットの作製と評価および分光分析技術の習得(ダブルディグリープログラムによる留学)を行った。
- ・2018年8月: 相手側チームメンバー1名が、熊本大学に4日間来訪し、特別講演および研究打ち合わせを行った。
- ・2018年10月~2019年3月: 相手側チームメンバー1名(ダブルディグリープログラムによる留学生)が京都大学に約半年間滞在し、デバイス作成技術の習得と応用研究を行った。
- ・2019年1月: 相手側チームメンバー1名が熊本大学に1週間滞在し、4th IROAST および8th Phoenics ジョイント国際シンポジウムに出席し、講演および研究打ち合わせを行った。

【相手側研究チームメンバー以外の方と日本での打ち合わせ等】

- ・2015年11月: ボルドー大学より1名が京都大学を約1週間訪問し、研究打ち合わせを行った。
- ・2015年12月: ボルドー大学より1名が京都大学を5日間訪問し、研究打ち合わせを行った。

た。

- 2016年4月～8月：ボルドー大学より1名が京都大学に約4ヶ月半客員教授として滞在し、講義や共同研究等を行った。
- 2017年4月～5月：ボルドー大学より1名が京都大学において約1ヶ月滞在し、研究打ち合わせおよび共同研究を行った。
- 2017年10月：ボルドー大学より3名が熊本大学と京都大学を計9日間訪問し、The 15th IROAST Seminar および日仏国際共同研究事業研究交流会と光学応用を指向したキラルナノ構造に関する国際共同ワークショップ (Workshop for Laboratoire International Associé- Chiral Nanostructures for Photonic Applications -) での講演および研究交流を行った。
- 2017年10月～11月：ボルドー大学より1名が京都大学に約1ヶ月間、研究打ち合わせおよび共同研究を行った。
- 2018年11月：ボルドー大学より2名が熊本大学と京都大学を来訪(計3日間)し、特別講演および研究交流を行った。

#### 【日本側研究チームメンバーの相手国での打ち合わせ等】

- 2016年10月：日本側チームメンバー5名がボルドー大学を約1週間訪問・滞在し、日仏国際共同事業年次報告会および特別講演会で研究発表ならびに研究打ち合わせを行った。
- 2017年10月：日本側チームメンバー1名がボルドー大学にて4日間、相手国のメンバーと研究打ち合わせを行った。
- 2017年10月～2017年12月：日本側チームメンバー1名がボルドー大学に約2ヶ月間滞在し、分光分析技術の習得を行った。
- 2018年6月～7月：日本側チームメンバー1名が Leonardo da Vinci Pole 大学 (パリ) で開催された国際会議において Key Note 講演を行い、またボルドー大学を訪問して、相手国のメンバーと研究打ち合わせを行った。
- 2018年9月：日本側チームメンバー3名がボルドー大学を4～5日間訪問・滞在し、日仏国際共同事業年次報告会および特別講演会で研究発表ならびに研究打ち合わせを行った。
- 2019年3月～2019年5月：日本側チームメンバー1名がボルドー大学に約2ヶ月間滞在し、分光分析技術の習得を行った。

#### 【日本側研究チームメンバー以外の方と相手国での打ち合わせ等】

- 2017年10月～11月：ボルドー大学より1名が京都大学に約1ヶ月間、研究打ち合わせおよび共同研究を行った。
- 2016年10月：2名がボルドー大学を約1週間訪問・滞在し、日仏国際共同事業の年次報告会に参加ならびに研究交流を行った。

#### 5. 特許出願

研究期間累積出願件数：2件

#### 6. 受賞・新聞報道等

1. ベストポスター発表賞 (12th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science")、岡崎豊、2016年11月17日
2. 若手研究者奨励賞 (第54回化学関連支部合同九州大会)、柳田弘、2017年7月1日
3. ベストポスター賞 (日本ゾルーゲル学会第15回討論会)、柳田弘、2017年8月8日
4. 優秀発表賞 (第55回化学関連支部合同九州大会)、大石寿、2018年9月1日
5. 高分子科学功績賞 (高分子学会)、伊原博隆、2019年5月30日

以上