

《 解 説 》

発光性有機基を導入したメソポーラス有機シリカ

谷 孝夫^{*,**}, 溝下倫大^{*,**}, 稲垣伸二^{*,**}

* 株式会社豊田中央研究所, ** JST-CREST

骨格に発光性有機基を導入したメソポーラス有機シリカ (PMO) に関して, 最近の研究動向を解説すると共に, 今後の方向性を議論する。PMO は, 細孔骨格及び細孔内に独立に異なる発光性分子を導入できるため, 骨格中の有機基から細孔内色素への励起エネルギー移動等, 細孔にのみ色素を固定したメソポーラスシリカにはないユニークな機能発現が期待できる。ビフェニル架橋PMOは骨格中に高密度に充填した有機基に基づく高い光吸収能と高い蛍光量子収率 ($\phi = 0.45$) を示し, PMOが発光材料として高い可能性を有することを示す。ナフタレン架橋PMOは骨格中の有機基が非晶質の場合はエキシマ的, 結晶状の場合はモノマー的な発光特性を示し, 架橋有機基の配列状態によって有機基間相互作用が異なった。一方, 可視発光性オリゴフェニレンビニレン架橋PMOでは, 架橋有機基への嵩高い置換基の導入により有機基間相互作用が抑制され, 高効率発光 ($\phi = 0.66$) を示した。これらの知見は, 発光機能という着眼点がPMOの新たな研究領域として将来大いに発展することを示唆し, 今後の研究の進展が期待される。

キーワード: メソポーラス有機シリカ, 発光性有機基, 可視発光, 発光量子収率

1. はじめに

テトラエトキシシラン (TEOS) 等のシリカ原料と鋳型界面活性剤との自己組織化により合成されるメソポーラスシリカは, 1000 m²/g 以上の高い比表面積と規則的なメソ細孔構造を有し, 触媒や吸着材としての応用が期待されている^{1,2)}。また, メソポーラスシリカの更なる高機能化を狙い, 細孔内への機能物質 (クラスター, ナノワイヤー, 金属錯体等) の導入やシリカ骨格表面の有機修飾等, 多彩な検討が行われてきた^{3,4)}。一方, 有機基架橋アルコキシシラン [(R'O)₃Si-R-Si(OR')₃, R: 架橋有機基]⁵⁾ から合成されるメソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica: PMO)^{4,6-9)} は, 骨格中に有機基を導入できるため, 細孔空間を狭めることなく高機能化できるメリットがある。これまでに, エ

タン⁶⁾, ベンゼン¹⁰⁾, ビフェニル¹¹⁾, チオフェン¹²⁾, ジビニルベンゼン^{13,14)}, ジアセチレン¹⁵⁾, カルバゾール¹⁶⁾等, 多様な架橋有機基を持つPMO合成が報告されてきた。特に, 相互作用の強い有機基 (ベンゼン, ビフェニル, ジビニルベンゼン等) は骨格中に規則的な配列構造が形成できることから, 有機基間相互作用に基づく特異な機能の発現が期待される。また, 骨格中の有機基のスルホ基¹⁷⁾, アミノ基¹⁸⁾等の官能基による化学修飾も報告されており, 特異な触媒, 吸着特性の付与が可能である。更に, PMOの低誘電率材料¹⁹⁾や液体クロマトグラフ充填材²⁰⁾への応用も検討されている。

一方, メソポーラスシリカは色素の分散担体としても優れている²¹⁾。これは, 色素が高表面積なメソ細孔内に分散されるため, 比較的高濃度でも濃度消光が抑制されるためである。また, 界面活性剤が細孔内に残った状態では, 色素がその極性に応じて界面活性剤ミセルの疎水部あるいは親水部に均一分散するため, 濃度消光をより抑制できる。例えば, Yangらはレーザ色素を高濃度にドープしたメソ構造シリカ薄膜の導波路において低閾値での増幅自然

受理日: 2009年3月25日

〒480-1192 愛知県長久手町

(株) 豊田中央研究所

e-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

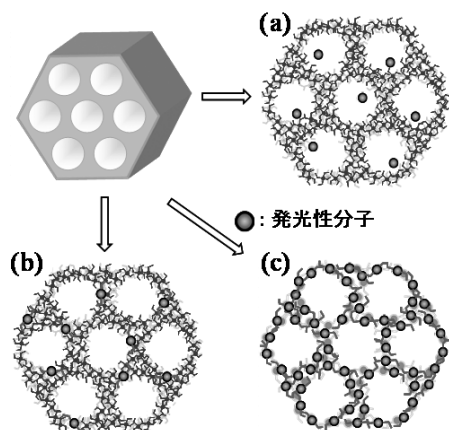


図1 発光性分子を導入したメソポーラスシリカあるいは有機シリカの種類。(a) 色素を細孔内に担持したメソポーラスシリカ、(b) 発光性有機基架橋シランとTEOS等のシラン原料との共縮重合により発光性有機基を骨格中に導入したメソポーラス有機シリカ、(c) 発光性有機基架橋シラン100%の縮重合により発光性有機基を骨格中に高密度に導入したメソポーラス有機シリカ

放出 (amplified spontaneous emission) を報告した²²⁾。また、メソポーラスシリカの細孔表面に色素を固定した化学センサが提案されている²¹⁾。ここでは、メソ細孔内に分散した色素の発光をターゲット分子 (イオン) が効率的に消光するため、高感度な検出が可能となる。

最近、骨格中に発光性有機基を導入したPMOの合成が報告されるようになった。発光性分子を細孔内ではなく骨格中に配置することで、更に高度な光機能の発現が可能となる。例えば、骨格及び細孔内に異なる発光性分子を独立に配置できるため、骨格有機基から細孔内色素への励起エネルギー移動を利用した発光の増強が期待される^{23,24)}。また、化学センサとして応用する場合、発光性分子を細孔内でなく骨格中に配置することで、細孔内の立体障害がなくなりターゲット分子 (イオン) の拡散性が向上し、応答が速くなることが期待される。更に、有機基を骨格中に高密度に充填できるため光吸収能に優れ、濃度消光を抑制可能な設計ができれば高発光性が付与できる²⁵⁾。このような発光性PMOを利用した応用研究は始まったばかりであり、今後の発展が大いに期待される。

ここでは、上記のように優れた応用性を有する発

光性PMOの合成と発光特性について、最近の研究動向を紹介する。最初に、TEOS等との共縮重合系 (図1(b)) 及び発光性有機基架橋シラン100%の縮重合系 (図1(c)) の発光性PMOに関する動向を述べる。次に、有機基が骨格中で規則配列したナフタレン架橋PMOの特異な発光特性、可視発光性PMOの高効率発光化、について報告する。

2. 共縮重合系の発光性PMO

比較的大きな発光性有機基を架橋した発光性PMOは、架橋有機シラン100%からの合成は通常困難であるため、TEOS等のシラン原料との共縮重合により合成される。共縮重合系では、骨格中へ有機基を高密度充填できないことがデメリットとなる。

Minoofarらは、六つのアルコキシシリル基を持つRu, Eu錯体とTEOS (>98 mol%)の共縮重合によってPMO薄膜を作製し、更に細孔内に種々の色素 (ピレン、ナフトキノン等)を導入し、骨格金属錯体と細孔内色素の発光特性を評価した²⁶⁾。更に彼らは、骨格中にTb錯体、細孔内にローダミン6Gを有するPMO薄膜の系で、骨格金属錯体から細孔内色素への励起エネルギー移動を初めて報告した²³⁾。Alvaroらは、9,10-ジアリールアントラセン架橋有機シランとTEOS (約95 mol%)からPMO薄膜を作製し、電界発光特性を評価した²⁷⁾。そして、作製薄膜がメソ構造のない有機シリカ薄膜と比較して遥かに強い電界発光を示すことを報告した。Wahabらは、1,4-ビス (ジフェニルアミノ) ビフェニル架橋有機シランとエタン架橋有機シラン (骨格形成剤: 約88 mol%)からPMO薄膜を作製し、発光性有機基の凝集がメソ構造のない有機シリカ薄膜よりも抑制されることを明らかにした²⁸⁾。一方、発光特性は示されていないものの、ビオロゲン²⁹⁾、ビスピリジルエチレン³⁰⁾、トリフェニルピリリウム³¹⁾、アゾベンゼン³²⁾といった光機能性有機基を骨格中に導入した共縮重合系PMOが報告されている。

3. 有機基架橋シラン100%縮重合系の発光性PMO

最近、骨格中への発光性有機基の高密度充填による新規な光機能材料の創生を狙い、架橋有機シラン100%からの発光性PMOの合成が報告され始めた。

Tatsumiらは、ビス (プロピルイミノメチル) フェノール架橋有機シラン100%から発光性PMO薄

膜の合成を報告した³³⁾。この薄膜は Fe^{3+} や Zn^{2+} 等の金属イオンとの親和性を示し、また取り込む金属イオン種によって発光スペクトルが変化することから、化学センサへの応用が期待される。この研究は、我々の知る限り、100%縮重合系PMOの発光特性とそれを利用した応用展開の可能性を示した最初の報告である。

Gotoらは、ベンゼン (Ph), ビフェニル (Bp), ナフタレン (Nph), アントラセン (Ant) 架橋有機シラン100%から合成したPMO薄膜の光学特性を報告した²⁵⁾。これらの薄膜は前駆体である架橋有機シランモノマー希薄溶液と類似の吸収スペクトルを示し、芳香環が高密度に充填しているにも関わらず基底状態における相互作用が非常に弱いことが分かった(図2)。一方、蛍光スペクトルは前駆体希薄溶液と比較すると大幅にレッドシフトすると共にブロード化し、典型的なエキシマーの挙動を示した(図2)。このような励起状態における強い有機基間相互作用

により、Ph-, Nph-, Ant-PMO薄膜の蛍光量子収率は、前駆体希薄溶液の値から大きく低下した(表1)。一方、Bp-PMO薄膜においては、例外的に蛍光量子収率が前駆体希薄溶液の値から増加した。この特異な挙動は、薄膜のみではなくBp-PMO粉末においても観察された³⁴⁾。こうした凝集による蛍光増強(aggregation induced fluorescence enhancement)は、有機分子³⁵⁾、ポリマー³⁶⁾、有機ナノ粒子³⁷⁾等で幾つか報告例があるが、PMO等の有機-無機ハイブリッド材料では初めての例である。現時点ではその理由は明らかではないが、架橋Bp基の分子内回転振動がPMO骨格中で抑制され、そのエネルギーが蛍光増強に使われた可能性が考えられる。また、Bp-PMO薄膜はBp基が高密度充填されているため、励起光を効率的に吸収可能である。吸収極大波長(263 nm)における吸収係数は 87000 cm^{-1} と非常に大きく、色素を細孔内に担持したメソポーラスシリカを大きく上回る²⁵⁾。これら高い光吸収能と蛍光量子収率から、PMOが発光材料として高い可能性を有することが分かる。

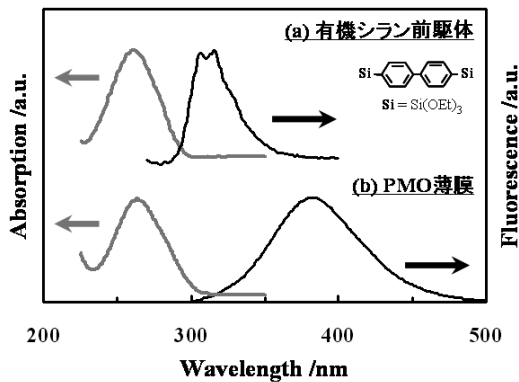


図2 ビフェニル架橋有機シラン (2-プロパノール溶液: (a)) とその縮重合により合成したメソポーラス有機シリカ薄膜 (PMO: (b)) の、吸収 (灰), 蛍光 (黒) スペクトル

4. 架橋有機基の規則配列によるPMOの発光特性変化

架橋有機基が規則配列した結晶状の骨格構造を持つPMOは、非晶質の壁構造を持つPMOとは異なる発光特性を示すことが予想される(図3)。

Mizoshitaらは、結晶状及び非晶質ナフタレン(Nph)架橋PMO粉末を合成し、それらの発光特性を比較した³⁴⁾。その結果、非晶質PMOはエキシマー蛍光を示したのに対して、結晶状粉末では前駆体希薄溶液に近い蛍光(モノマー蛍光)となった(図4(a)-(c))。この挙動は液体窒素温度(-196℃)では更に顕著となり、結晶状PMOではモノマー蛍光

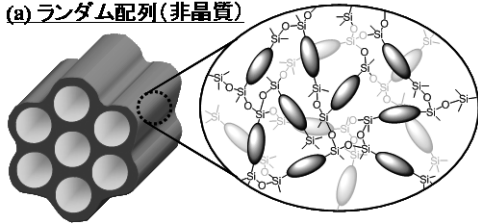
表1 ベンゼン, ビフェニル, ナフタレン, アントラセン架橋メソポーラス有機シリカ (PMO) 薄膜の吸収係数 (α), 蛍光量子収率, 及びそれらの前駆体である架橋有機シラン (2-プロパノール溶液) のモル吸光係数 (ϵ), 蛍光量子収率

架橋有機基	$\alpha / 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (吸収波長 / nm)	$\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (吸収波長 / nm)	蛍光量子収率 (励起波長 / nm)	
	PMO 薄膜	前駆体	PMO 薄膜	前駆体
ベンゼン	0.57 (270)	0.092 (270)	0.03 (266)	0.07 (266)
ビフェニル	8.7 (263)	5.7 (260)	0.45 (266)	0.35 (270)
ナフタレン	2.4 (282)	0.38 (278)	0.09 (266)	0.33 (280)
アントラセン	1.4 (382)	2.6 (380)	0.07 (380)	0.92 (360)

に特徴的な振動構造が観察された (図4(c)). Nph 基は骨格中で高密度に充填されているにも関わらず, 規則配列させることで孤立した状態を作り出せることを示しており, 大変興味深い。一方, Bp-PMO では結晶状, 非晶質粉末とも典型的なエキシマー蛍光を示した (図4(d)-(f)). Bp-PMO においては架橋 Bp 基のベンゼン環が重縮合後も回転運動可能なために規則配列した場合でも隣接する Bp 基とエキシマーを形成しやすいのに対し, Nph-PMO においては

架橋 Nph 基が回転運動できないために孤立化しモノマー蛍光を発現したと考えられる。これらの結果は, 架橋有機基の配列状態によって PMO 骨格の発光特性を制御できる可能性を示している。

(a) ランダム配列(非晶質)



(b) 規則配列(結晶状)

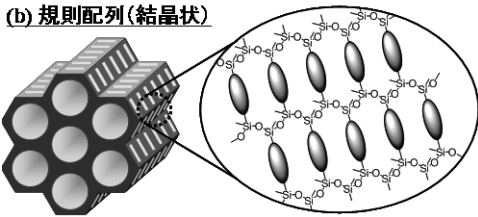


図3 架橋有機基が骨格中でランダム配列 (非晶質: 上) あるいは規則配列 (結晶状: 下) したメソポーラス有機シリカの構造モデル

5. 可視発光性PMOの設計

PMO を照明用途等の可視発光材料として利用する場合には, 発光波長を可視光化すると共に, 量子収率の更なる向上 (> 0.6 , 無機蛍光体レベル³⁸⁾) が必要である。そこで我々は, 架橋有機基の π 共役系拡張による吸収及び蛍光の長波長化を検討した。なお, 狙いは異なるものの, PMO における架橋有機基の π 共役系拡張は, Syari¹³⁾ら, Fröba^{14,39)}らによっても報告されている。

アントラセン (Ant) はPMOの可視発光を実現可能な架橋有機基候補の一つである。そこで, 2,6位あるいは9,10位をシリル化したAnt架橋有機シランを合成し, それら前駆体100%からAnt-PMO薄膜を作製した (図5(a))^{25,40)}。両薄膜とも400 nm付近に吸収を有し, 可視光領域 (450 ~ 500 nm) に青色蛍光を示した (図6)。しかしながら, 蛍光量子収率は2,6-, 9,10-Ant-PMO薄膜でそれぞれ0.13, 0.07と低かった。ここで, 9,10位置換よりも2,6位置換の方が量子収率がやや高いのは, 2,6位置換ではSi-Cの回転軸が直線上にないため, Ant基の回転が抑

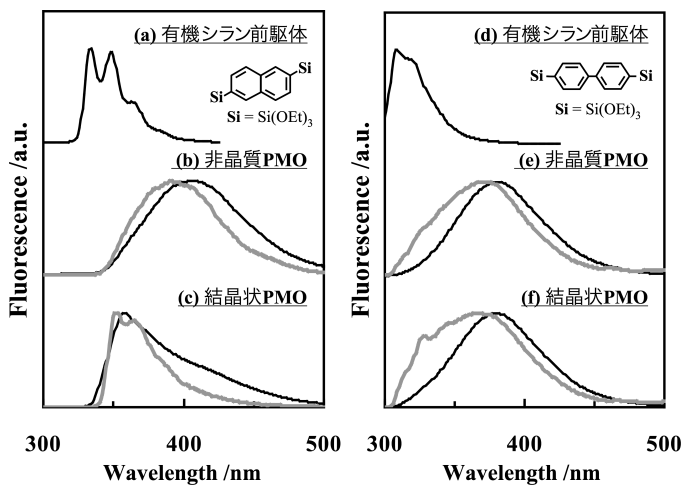


図4 非晶質あるいは結晶状のナフタレン (Nph : (a)-(c)), ビフェニル (Bp : (d)-(f)) 架橋メソポーラス有機シリカ, 及びそれらの前駆体である架橋有機シラン (2-プロパノール溶液) の蛍光スペクトル。黒色は常温, 灰色は液体窒素温度 (-196°C) での測定結果

制されたためと考えられる。

次に、同様に可視発光が期待される3種のオリゴフェニレンビニレン (OPV) 架橋有機シランを新たに合成し、それらからPMO 薄膜を作製した (図5(b))⁴¹⁾。この場合、OPV 架橋有機シラン100%からの規則的なメソ構造の形成は困難であったが、TEOSを2倍量 (重量比) 混合することにより規則メソ構造を有するPMO 薄膜が得られた。側鎖を持たないOPV 基の場合 (OPV-H-PMO), 吸収及び発光の長波長化が十分でない上、蛍光量子収率も0.25と低かった (図7(a))。OPV 基の立体障害が小さい

ためにOPV 基同士が強く相互作用してH会合体を形成し、量子収率の低下を引き起こしたと考えられる。一方、OPV 基に嵩高い側鎖 (ヘキシロキシ基: C6, エチルヘキシロキシ基: EH) を導入した場合 (OPV-C6-PMO, OPV-EH-PMO), 吸収極大が400 nm付近まで長波長化し、可視光領域 (450~500 nm) の青色蛍光を示した (図7(b),(c))。蛍光量子収率も、無機蛍光体と同等レベルになった (OPV-C6-PMO: 0.61, OPV-EH-PMO: 0.66)。側鎖の立体障害によって有機基間の相互作用が抑制されたためと考えられた。これらの結果は、架橋有機基の分子設計によりPMOの発光波長、量子収率を調整できることを示し、PMOの発光材料としての高いポテンシャルを示唆するものである。

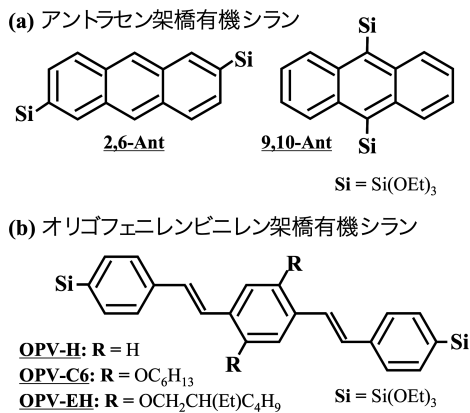


図5 可視発光性メソポーラス有機シリカ合成のために設計した架橋有機シランの構造式。(a) 2,6位あるいは9,10位をシリル化したアントラセン架橋有機シラン, (b) 側鎖 (R) が異なる3種のオリゴフェニレンビニレン架橋有機シラン

6. まとめ

PMOの発光特性に着目した研究例を紹介した。共縮重合系の発光性PMOは、既に幾つかの報告があり、電界発光や励起エネルギー移動など、興味深い現象が報告されている。一方、架橋有機シラン100%からの発光性PMOの合成は、報告例はまだ少ないが、光機能材料としての大きな可能性が示されつつある。ビフェニル (Bp) 架橋PMO薄膜の高い光吸収能と蛍光量子収率は、PMOの発光材料としての可能性を示唆した。また、ナフタレン (Nph) 架橋PMOでは、骨格中の有機基の配列構造の制御により光物性を制御可能であることが示された。更に、オリゴフェニレンビニレン (OPV) 架橋PMO

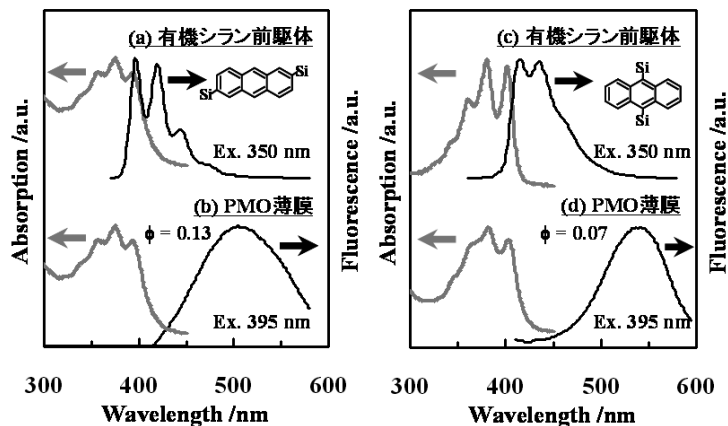


図6 2,6-あるいは9,10-アントラセン架橋有機シラン (2-プロパノール溶液: (a),(c)) とそれら重縮合により合成したメソポーラス有機シリカ薄膜 (b),(d) の、吸収 (灰), 蛍光 (黒) スペクトル。図中の ϕ は蛍光量子収率

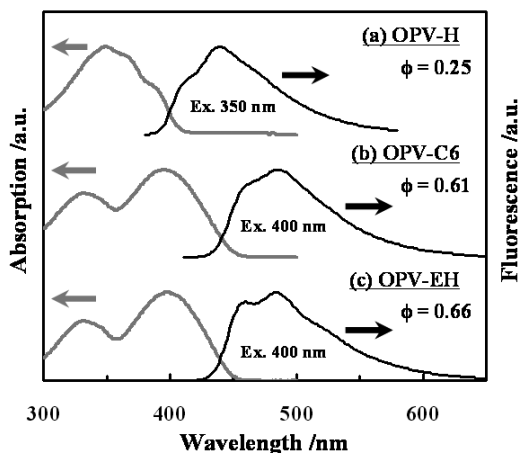


図7 側鎖が異なる3種のオリゴフェニレンピレン架橋有機シリカ薄膜の吸収(灰), 蛍光(黒)スペクトル。(a)側鎖なし: OPV-H, (b)ヘキシロキシ基: OPV-C6, (c)エチルヘキシロキシ基: OPV-EH。図中の ϕ は蛍光量子収率

では、有機基の分子設計により、PMOの発光波長や蛍光量子収率が調整できることが示された。これらの知見は、発光機能という着眼点がPMOの新たな研究領域として将来大いに発展することを示唆し、今後の研究の進展が期待される。

Translated from Takao Tani, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4451 (2009) by permission of The Royal Society of Chemistry.

文 献

- J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992); C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993).
- K. Moller and T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998).
- F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 3216 (2006).
- D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995); K. J. Shea, D. A. Loy, and O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6700 (1992); R. J. P. Corriu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1376 (2000).
- S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
- B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **12**, 1403 (2000); S. Fujita and S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **20**, 891 (2008).
- S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- M. P. Kapoor, Q. H. Yang, and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15176 (2002).
- J. Morell, G. Wolter, and M. Fröba, *Chem. Mater.*, **17**, 804 (2005).
- A. Sayari and W. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12194 (2005).
- M. Cornelius, F. Hoffmann, and M. Fröba, *Chem. Mater.*, **17**, 6674 (2005).
- H. Peng, J. Tang, L. Yang, J. Pang, H. S. Ashbaugh, C. J. Brinker, Z. Yang, and Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5304 (2006).
- Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, and T. Shimada, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 6957 (2006).
- Q. H. Yang, M. P. Kapoor, and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9694 (2002); Q. H. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, and K. Domen, *J. Mater. Chem.*, **15**, 666 (2005); K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, and J. N. Kondo, *Adv. Mater.*, **17**, 1839 (2005).
- M. Ohashi, M. P. Kapoor, and S. Inagaki, *Chem. Commun.*, 841 (2008).
- B. D. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. D. Perovic, and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 823 (2005).
- V. Rebbin, R. Schmidt, and M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5210 (2006).
- B. J. Scott, G. Wirnsberger, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **13**, 3140 (2001).
- P. D. Yang, G. Wirnsberger, H. C. Huang, S. R. Cordero, M. D. McGehee, B. Scott, T. Deng, G. M. Whitesides, B. F. Chmelka, S. K. Buratto, and G. D. Stucky, *Science*, **287**, 465 (2000).
- P. N. Minoofar, B. S. Dunn, and J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2656 (2005).
- S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, and T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4042 (2009).
- Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, and S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **20**, 4495 (2008).
- P. N. Minoofar, R. Hernandez, S. Chia, B. Dunn, J. I. Zink, and A. C. Franville, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**,

- 14388 (2002).
- 27) M. Alvaro, M. Benitez, J. F. Cabeza, H. Garcia, and A. Leyva, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7532 (2007).
- 28) M. A. Wahab, S. Sudhakar, E. Yeo, and A. Sellinger, *Chem. Mater.*, **20**, 1855 (2008).
- 29) M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornes, and H. Garcia, *Chem. Commun.*, 2546 (2001).
- 30) M. Alvaro, B. Ferrer, H. Garcia, and F. Rey, *Chem. Commun.*, 2012 (2002).
- 31) M. Alvaro, C. Aprile, M. Benitez, J. L. Bourdelande, H. Garcia, and J. R. Herance, *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 66 (2005).
- 32) E. Besson, A. Mehdi, D. A. Lerner, C. Reye, and R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.*, **15**, 803 (2005).
- 33) D. Chandra, T. Yokoi, T. Tatsumi, and A. Bhaumik, *Chem. Mater.*, **19**, 5347 (2007).
- 34) N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, and S. Inagaki, *Chem.-Eur. J.*, **15**, 219 (2009).
- 35) J. D. Luo, Z. L. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Y. Chen, C. F. Qiu, H. S. Kwok, X. W. Zhan, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 1740 (2001); Q. Zeng, Z. Li, Y. Q. Dong, C. A. Di, A. J. Qin, Y. N. Hong, L. Ji, Z. C. Zhu, C. K. W. Jim, G. Yu, Q. Q. Li, Z. A. Li, Y. Q. Liu, J. G. Qin, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 70 (2007).
- 36) R. Deans, J. Kim, M. R. Machacek, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8565 (2000).
- 37) B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14410 (2002).
- 38) S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Boston, London, New York, Washington D.C. (1998).
- 39) M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, and M. Fröba, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2587 (2008).
- 40) Y. Goto, K. Nakajima, N. Mizoshita, M. Suda, N. Tanaka, T. Hasegawa, T. Shimada, T. Tani, and S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 535 (2009).
- 41) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, and S. Inagaki, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3699 (2008).

Periodic Mesoporous Organosilicas Bridging Organic Chromophores

Takao Tani^{*,**}, Norihiro Mizoshita^{*,**}, Shinji Inagaki^{*,**}

^{*}Toyota Central R&D Laboratories, Inc.

^{**}Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), JST

This review focuses on progress in the development of periodic mesoporous organosilicas (PMOs) bridging luminescent organic groups and directions for future researches on them. Incorporation of luminescent organic groups in the PMO framework allows for the preparation of materials with dissimilar luminescent groups in two spatially separated regions; the framework and the mesopore channels, in contrast to conventional mesoporous silicas which bear luminescent dyes only in the channels. In the multi-dye system, excitation energy transfer from the framework donors to acceptors in the mesochannels is observed. Biphenyl-bridged PMO exhibits efficient light absorption due to the dense packing of chromophores in the framework, and a high luminescence quantum yield ($\phi = 0.45$), demonstrating the potential of PMOs as a luminescent material. Naphthalene-bridged PMOs with amorphous and crystal-like frameworks show excimer and monomeric fluorescence, respectively, indicating that the interaction among bridging organic groups in PMOs differs between these frameworks. On the other hand, efficiently visible-light fluorescent PMOs ($\phi = 0.66$) were developed by introduction of bulky substituents to the bridging oligo(phenylenevinylene) moieties. These recent developments highlight the potential of luminescent PMOs as a new technology, which should be supported by further investigation of the optical properties and functionalization of PMOs.

Keywords: Periodic mesoporous organosilica, Organic chromophore, Visible-light luminescence, Luminescence quantum yield