

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05489

研究課題名 (和文) マトリックスを利用した非古典的円偏光発光スイッチ・増幅システムの構築

研究課題名 (英文) Construction of non-classical circularly polarized luminescence (CPL) switch and amplification system using matrix

研究代表者

今井 喜胤 (IMAI, Yoshitane)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：80388496

交付決定額 (研究期間全体) : (直接経費) 3,800,000 円

研究成果の概要 (和文) : 一般的手法により、左回転の光を出す円偏光発光(CPL)発光体、右回転の光を出すCPL発光体を得るには、有機合成的手法を用い、分子構造のどこかに、それぞれ右手と左手の関係にある不斉炭素 ([R]および[S]) などの導入が必要である。本研究では、有機合成的手法をできるだけ回避し、光学活性な発光性分子を、各種物性を有する有機あるいは無機マトリックス中にドーピングすることにより、光の回転方向の制御に成功した。

研究成果の概要 (英文) : Chiral organic fluorophores (COFs) emitting circularly polarized luminescence (CPL) with a high quantum efficiency have recently garnered considerable attention in the field of chiral photoluminescence. Generally, to yield a pair of (+) and (-) CPL signals, it is necessary to design a pair of enantiopure COFs with opposite stereogenic centers. However, this approach has several practical limitations, as the preparation of such enantiomers may not always be possible. Herein, we demonstrated that the signs of the CPL and circular dichroism (CD) signals could be reversed by changing the external environment such as solvent.

研究分野：円偏光発光

キーワード：円偏光発光 CPL キラル 光学活性 発光 蛍光 円偏光二色性 CD

### 1. 研究開始当初の背景

発光には、左回転・右回転2種類の**円偏光発光(CPL)**が存在し、現在の液晶に多用される直線偏光とは異なる光学特性を有する。一例をあげると、CPLは、省エネルギー型液晶ディスプレイのバックライト、省エネルギー型3次元ディスプレイ用光源、高度セキュリティ用ペイント、植物成長制御用LEDライトなどに利用されている。一方、今日の材料開発においては、省資源・省エネルギー的手法に基づく、画期的な材料設計の提案と実証が強く求められている。

CPLを光学材料として用いる場合、左回転用・右回転用2種類のCPLが必要である。そのため、従来の手法では、キラリティーの異なるR体・S体2種類の光学活性発光体を必要としていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、生命分子システムにおける「鍵と鍵穴」機構を模倣し、光学活性な有機発光体(鍵)を各種有機あるいは無機マトリックス(鍵穴)中にドーピングすることにより、発光体の構造・配列様式の制御を行う。それにより、マトリックスの種類に応答して、円偏光発光(CPL)の回転方向を制御する。

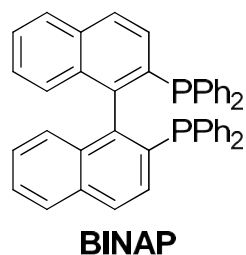
### 3. 研究の方法

有機合成的手法をできるだけ回避し、発光性分子を各種有機あるいは無機マトリックス中にドーピングする非古典的手法によりマトリックス複合円偏光発光(CPL)材料を開発する。発光性分子として、軸性キラリティーを有する光学活性バイアリアル発光体を、各種有機マトリックスとして、各種溶媒、有機高分子を用いる。

### 4. 研究成果

#### 4-1. BINAPを用いた円偏光発光(CPL)発光体の開発

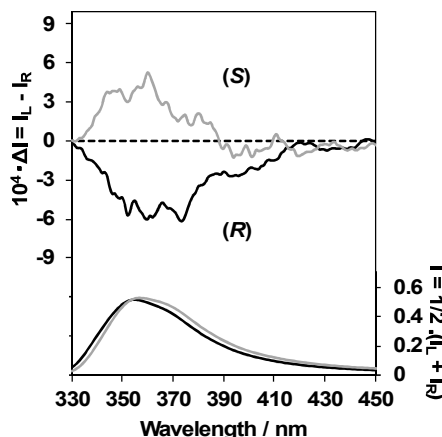
近年、発光体開発手法として、green chemistry に基づいた手法に基づく材料開発が強く求められている。



本研究では、これまで燐光性であり蛍光体としては使えないと考えられていた軸不

斉を持つBINAPを用い、有機高分子であるPMMA中にドーピングすることによりBINAP-PMMA filmハイブリッド発光体を作製し、そのCPL特性について検討した。

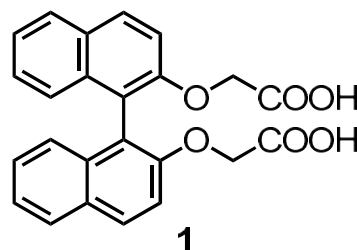
その結果、絶対量子収率 $\phi_f = 0.03$ 、発光波長355 nm、異方性因子 $|g_{em}| = 8.3 \times 10^{-4}$ でCPLを観測することに成功した。



**Fig.1** PMMA film-dispersed state CPL and PL spectra of [(R)-BINAP] (black lines) and [(S)-BINAP] (gray lines) in PMMA film ( $1.0 \sim 10^{-2}$  M).

#### 4-2. 光学活性ビナフチルジ酢酸発光体の溶媒による円偏光発光(CPL)スイッチング

本研究では、光学活性ビナフチルユニットに、酢酸基を導入した光学活性ビナフチル有機発光体**1**を用い、外部環境を変える事による、CPL符号のスイッチング特性について検討した。



CPLスペクトルを測定したところ、 $\text{CHCl}_3$ 溶液中では、極大CPL波長( $\lambda_{\text{CPL}}$ )356 nm、異方性因子( $|g_{\text{CPL}}|$ ) $0.18 \times 10^{-3}$ 、DMF溶液中では、 $\lambda_{\text{CPL}} = 361$  nm、異方性因子 $|g_{\text{CPL}}| = 0.19 \times 10^{-3}$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液中では、 $\lambda_{\text{CPL}} = 355$  nm、異方性因子 $|g_{\text{CPL}}| = 0.30 \times 10^{-4}$ 、MeOH溶液中では、 $\lambda_{\text{CPL}} = 358$  nm、異方性因子 $|g_{\text{CPL}}| = 0.14 \times 10^{-3}$ でCPLを観測しました(Fig. 2)。興味深いことに、 $\text{CHCl}_3$ 溶液中、MeOH溶液中では(R)-**1**は負(-)のCPLスペクトルを示したのに対し、DMF溶液中、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液中では、正(+)**1**のCPLスペクトルを示し、外部環境である溶媒を変化させることにより、CPL符号の制御に成功した。

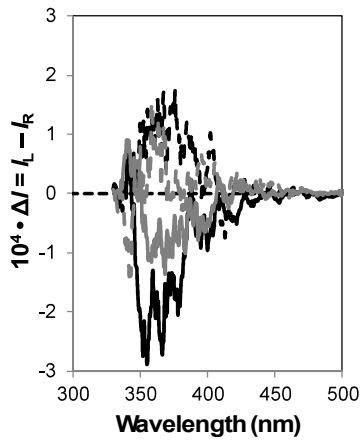
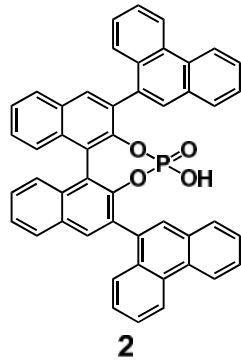


Fig. 2 CPL spectra of (*R*)-1 in CHCl<sub>3</sub> (black solid line), DMF (black dotted line), MeOH (gray solid line) and CH<sub>3</sub>CN (gray dotted line) (1.0×10<sup>-4</sup> M.)

#### 4.3. 光学活性ビナフチル-フェナンスレン発光体の外部環境による円偏光発光(CPL)特性制御

軸不斉ビナフチルユニットの 3,3'位にフェナンスレン基を導入した光学活性ビナフチル発光体 **2** を用い、溶媒の種類を変えることによる、CPL 特性制御について検討した。



発光体 **2** の CPL スペクトルを、低極性溶媒である CHCl<sub>3</sub> 溶液中、高極性溶媒である DMF 溶液中で測定したところ、CHCl<sub>3</sub> 溶液状態では、極大 CPL 波長(λ<sub>CPL</sub>) 375 nm で CPL を観測し、その異方性因子(|g<sub>eml</sub>|)は 7.9 × 10<sup>-4</sup> であった(gray lines, Fig 3)。同様に、DMF 溶液状態では、極大 CPL 波長(λ<sub>CPL</sub>) 373 nm で CPL を観測し、その g 因子(|g<sub>eml</sub>|)は 3.2 × 10<sup>-4</sup> であった(black lines, Fig 3)。興味深いことに(*R*)-**2** を用いた場合、CHCl<sub>3</sub> 溶液中では負(-)の、DMF 溶液中では正(+)の CPL スペクトルを観測することに成功し、外部環境である溶媒の種類を変化させることにより、その CPL 符号の制御に成功した。

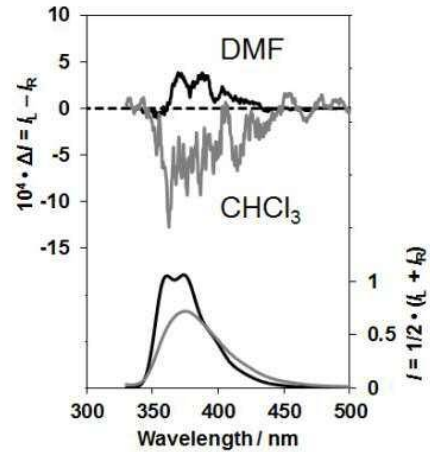
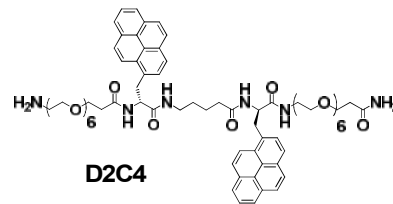


Fig. 3 CPL and PL spectra of (*R*)-2 in DMF (black lines) and CHCl<sub>3</sub> (gray lines) (1.0×10<sup>-4</sup> M).

#### 4.4. 光学活性ペプチド-ピレン有機発光体の溶媒依存円偏光発光(CPL)特性

2つのピレンユニット間の炭素数が4である、光学活性ペプチド-ピレン有機発光体 (**D2C4**) を用い、その溶媒依存 CPL 特性について検討した(Fig. 4)。



興味深いことに、クロロホルム溶液中では、負(-)の CPL を観測したのに対し、メタノール溶液中では正(+)の CPL を観測することに成功した。異方性因子(|g<sub>CPL</sub>|)を比較したところ、クロロホルム溶液中では、0.5 × 10<sup>-2</sup> (λ<sub>CPL</sub> = 484 nm)、メタノール溶液中では、0.27 × 10<sup>-2</sup> (λ<sub>CPL</sub> = 451 nm)であった。

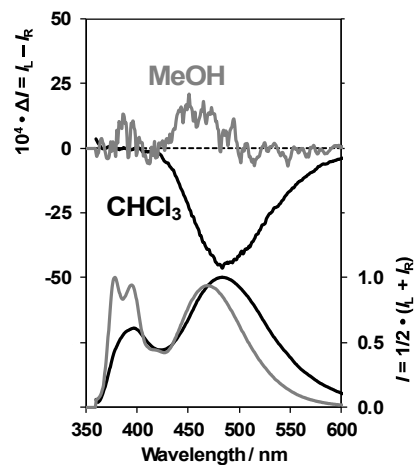
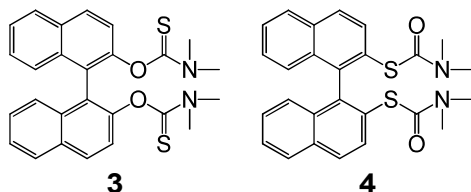


Fig. 4 CPL and PL spectra of D2C4 in CHCl<sub>3</sub> (black solid lines) and MeOH (gray solid lines) (1.0×10<sup>-4</sup> M).

以上、単一の光学活性ペプチド-ピレン有機発光体において、溶媒の種類を変えることにより、CPLの回転方向を制御することに成功した。

#### 4.5. 光学活性ビナフチル化合物による円偏光発光(CPL)OFF-ONシステムの構築

円偏光発光(CPL)OFF-ONシステムの構築を指向し、チオカルバメート基をもつ光学活性なビナフチル化合物を検討した。



ビナフチル化合物 **3** を用いることにより、無溶媒条件下、加熱することによる熱刺激応答特性を有する CPL・OFF-ON システムの構築に成功した。加熱転位反応前の化合物(R)-**3** は、ほとんど蛍光および CPL 特性を示さなかったのに対し、加熱転位反応後の化合物 **4** は、極大蛍光波長( $\lambda_{em}$ ) 375 nm で蛍光特性を示し、化合物(R)-**4** では負(-)の CPL 特性を示した(Fig. 5)。

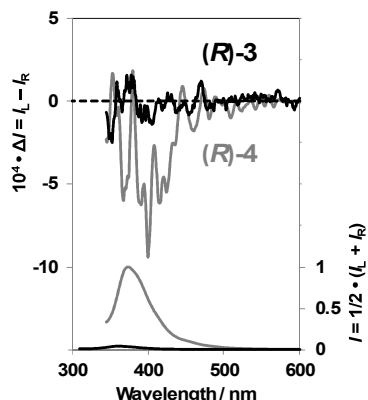


Fig. 5. CPL and PL spectra of (R)-**3** (black lines) and (R)-**4** (gray lines) in  $\text{CHCl}_3$  ( $1.0 \times 10^{-4}$  M).

#### 4.6. ビナフチルを基軸とする分子の屈伸運動を利用した円偏光発光(CPL)スイッチング

ビナフチル骨格に、カルボキシ基が直接結合した化合物 **5** と、オキソメチル鎖を有する化合物 **6** を用い、Eu 錯体と配位させることにより、CPL 特性を有する光学活性ビナフチル-Eu ハイブリッド発光体の創製を試みた。

$\text{CHCl}_3$  溶液中、CPL スペクトルを測定したところ、**5**/Eu、**6**/Eu 共に Eu 由来の発光帯(592, 613, 621 nm)による CPL を観測した(Fig. 6)。それら異方性因子 ( $|g_{em}|$ ) は、**5**/Eu では、 $1.1 \times 10^{-2}$  (at 590.5 nm),  $1.6 \times 10^{-3}$  (at 613.0 nm),  $1.5 \times 10^{-4}$  (at 621 nm)であり、**6**/Eu では、 $1.1 \times 10^{-2}$

(at 591.5 nm),  $1.5 \times 10^{-3}$  (at 613.5 nm),  $4.0 \times 10^{-3}$  (at 625 nm)であった。さらに興味深い事に  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  と  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  遷移において(R)-**5**/Eu 発光体では -/+ の符号であったのに対し、(R)-**6**/Eu では +/+ と、符号の完全なる反転が観測された。

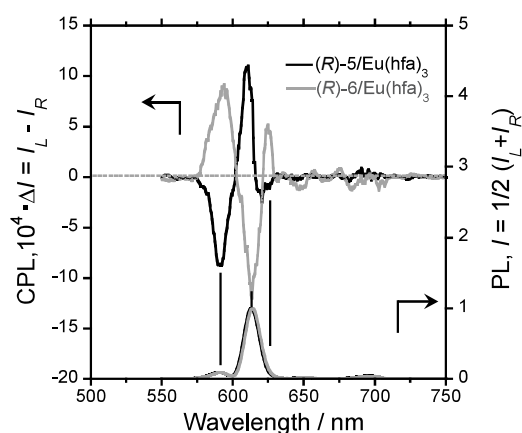
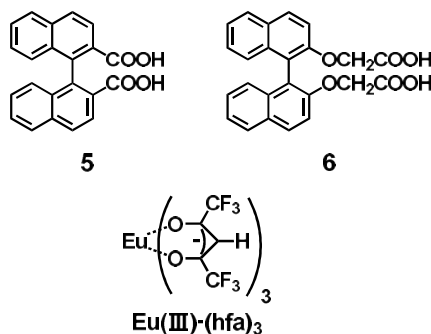
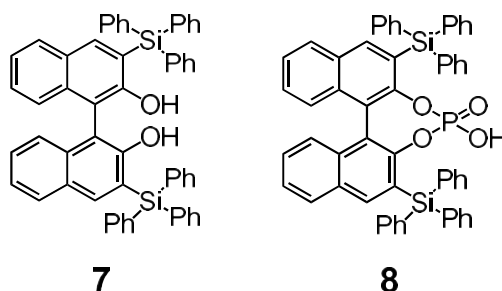


Fig. 6. CPL and PL spectra of (R)-**5**/Eu (black lines) and (R)-**6**/Eu (gray lines) in  $\text{CHCl}_3$ . ( $1.0 \times 10^{-4}$  M).

#### 4.7. ケイ素ユニットを導入した光学活性ビナフチル有機発光体の溶液・固体状態円偏光発光(CPL)特性

当研究室では、これまでに CPL 特性を有する、各種光学活性バイアリアル有機発光体の開発を報告している。本研究では、光学活性ビナフチルユニットに、ケイ素ユニット(トリフェニルシリル基)を導入した、光学活性ビナフチル有機発光体 **7** および **8** の、Chloroform 溶液状態、PMMA フィルム分散状態、KBr ペレット分散状態における、キロプティカル特性について検討した。



その結果、3 状態でトリフェニルシリル基を導入することにより、極大 CPL 波長の長波長化が観測され、同じ絶対配置を有するビナフチルユニットを用いているにもかかわらず、Open 型 **7** と Closed 型 **8** で CPL の回転方向を制御することに成功した(Fig. 7)。

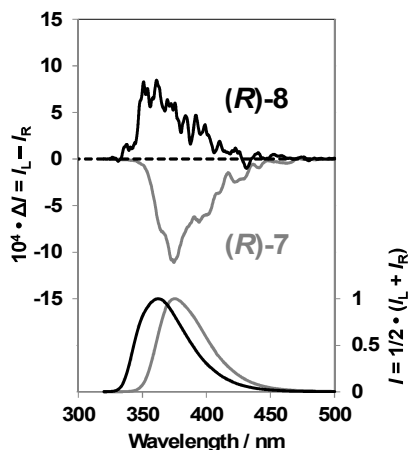


Fig 7. CPL and PL spectra of (R)-7 (gray lines) and (R)-8 (black lines) in  $\text{CHCl}_3$  ( $1.0 \times 10^{-4}$  M).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

1. Solvent-sensitive Signs and Magnitudes of Circularly Polarised Luminescence and Circular Dichroism Spectra: Probing Two Phenanthrenes as Emitters Endowed with BINOL Derivatives. Nakanishi, S.; Hara, N.; Kuroda, N.; Tajima, N.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 1093-1100. DOI: 10.1039/C7OB02308A.

2. Solvent-Sensitive Sign Inversion of Excimer Origin Circularly Polarized Luminescence in Bipyrenyl Peptides. Mimura, Y.; Kitamura, S.; Shizuma, M.; Kitamatsu, M.; Fujiki, M.; Imai, Y. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 7759-7764. DOI: 10.1002/slct.201701315.

3. Complexes of  $\text{Eu(III)(hfa)}_3$  with a planar chiral P(III) ligand (Phanephos): solvent-sensitive sign inversion of circularly polarised luminescence. Kono, Y.; Hara, N.; Shizuma, M.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Dalton Transactions*, **2017**, *46*, 5170-5174. DOI: 10.1039/C7DT00741H.

4. Solvent-controlled Sign Inversion of Circularly Polarized Luminescent Binaphthylacetic Acid Derivative. Okazaki, M.; Mizusawa, T.; Nakabayashi, K.; Kizusawa, T.; Nakabayashi, K.; Yamashita, M.; Tajima, N.; Harada, T.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, *331*, 115-119.

DOI:10.1016/j.jphotochem.2016.04.010.

5. Binaphthyl luminophores with triphenylsilyl groups: Sign inversion of circularly polarized luminescence and circular dichroism. Sato, T.; Tajima, N.; Ueno, H.; Harada, T.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 7032-7038. DOI:10.1016/j.tet.2016.09.041.

6. Solvent- and Substituent-controlled Circularly Polarised Luminescence of  $C_2$ -symmetric Binaphthyl Fluorophores. Mizusawa, T.; Sato, T.; Kitayama, Y.; Tajima, N.; Fujiki, M.; Imai, Y. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 3398-3404. DOI:10.1002/slct.201600881.

7. Can chiral P(III) coordinate Eu(III)? Unexpected solvent dependent circularly polarised luminescence of BINAP and  $\text{Eu(III)(hfa)}_3$  in chloroform and acetone. Kono, Y.; Nakabayashi, K.; Kitamura, S.; Shizuma, M.; Fujiki, M.; Imai, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40219-40224. DOI:10.1039/C6RA05856F.

8. A comparison of circularly polarised luminescent BINAP and BINAPO as chiral binaphthyl luminophores. Kono, Y.; Nakabayashi, K.; Kitamura, S.; Kuroda, R.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3985-3989. DOI:10.1016/j.tet.2015.04.048.

9. Circularly polarized luminescence of chiral binaphthyl with achiral terthiophene fluorophores. Taniguchi, N.; Nakabayashi, K.; Harada, T.; Tajima, N.; Shizuma, M.; Fujiki, M.; Imai, Y. *ChemLett.* **2015**, *44*, 598-600. DOI:10.1246/cl.150011.

10. Solid-state Circularly Polarised Luminescence of Atropisomeric Fluorophores Embedded in Achiral *myo*-Inositol-containing Polyurethanes. Amako, T.; Nakabayashi, K.; Sudo, A.; Fujiki, M.; and Imai, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2913-2917. DOI:10.1039/C4OB02553A.

[学会発表] (計 8 件)

1. 味村優輝、北村沙也香、静間基博、北松瑞生、藤木道也、今井喜胤、光学活性ペプチド-ピレン有機発光体の円偏光発光(CPL)チューニング、2P136、第 28 回基礎有機化学討論会、福岡県・九州大学 伊都キャンパス、2017 年 9 月 7 日

2. 味村優輝、北村沙也香、静間基博、北松瑞生、藤木道也、今井喜胤、光学活性ペプチド-ピレン有機発光体による円偏光発光(CPL)を利用した分子認識特性、2P-21、第 15 回ホストゲスト・超分子化学シンポジウム、立命

館大学 びわこ・くさつキャンパス、2017 年  
6月4日

3. 中西章真、黒田捺月、田島暢夫、藤木道也、今井喜胤、光学活性ビナフチル-フェナントレン発光体による円偏光発光(CPL)を利用した分子認識特性、1P-21、第 15 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、2017 年 6 月 3 日

4. 中西章真、黒田捺月、水澤崇弥、田嶋暢夫、藤木道也、今井喜胤、発光性ユニット連結型軸不斉ビナフチル化合物の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御、2F8-26、日本化学会 第 97 春季年会、慶応義塾大学 日吉キャンパス、2017 年 3 月 17 日

5. 原伸行、森亮太、静間基博、藤木道也、今井喜胤、円偏光発光(CPL)特性を有する光学活性な発光体の創製、2F8-28、日本化学会 第 97 春季年会、慶応義塾大学 日吉キャンパス、2017 年 3 月 17 日

6. 佐藤琢哉、田島暢夫、上野博毅、原田拓典、藤木道也、今井喜胤、ケイ素ユニットを導入した光学活性ビナフチル有機発光体の固体状態円偏光発光(CPL)特性、P2、第 25 回有機結晶シンポジウム、京都大学大学院人間・環境学研究科地下大講義室、2016 年 9 月 19 日

7. 佐藤琢哉、田島暢夫、上野博毅、原田拓典、藤木道也、今井喜胤、ケイ素ユニットを導入した光学活性ビナフチル有機発光体の円偏光発光(CPL)特性、1P088、第 27 回基礎有機化学討論会、広島国際会議場、2016 年 9 月 2 日

8. 中林和輝、北村沙也香、鈴木望、藤木道也、今井喜胤、光学活性ビナフチルーピレン有機発光体の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御、1P041、2015 年光化学討論会、大阪市立大学、杉本キャンパス、2015 年 09 月 09 日。

[その他]

ホームページ等

<http://www.apch.kindai.ac.jp/orgstchem-folder/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

今井 喜胤 (IMAI, Yoshitane)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：80388496