

令和元年度（平成 31 年度）学内研究助成金 研究報告書

研究種目	<input type="checkbox"/> 奨励研究助成金	<input type="checkbox"/> 研究成果刊行助成金
	<input checked="" type="checkbox"/> 21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	<input type="checkbox"/> 21世紀教育開発奨励金 (教育推進研究助成金)
研究課題名	動く光機能性材料の創製による次世代食料増産システムへのアプローチ	
研究者所属・氏名	研究代表者：理工学部応用化学科 今井喜胤 共同研究者：理工学部応用化学科 須藤篤、石船学、中井英隆	

1. 研究目的・内容

光には右回転する光・左回転する光、2種類の円偏光発光 (CPL) が存在する。自然界では、植物は一方の円偏光を積極的に吸収し光合成に使用、さらに、シャコが円偏光を感知、コガネムシは左円偏光光源に走光性を示す、などが報告されている。

本研究では、生物走光特性・植物成長促進特性を備えた CPL を発する省エネ光学活性有機発光体を開発し、将来的には、漁業灯・水耕栽培への利用を目指す。

2. 研究経過及び成果

本年度は、高効率円偏光発光(CPL)体の開発を指向し、有機 CPL 体と有機-無機ハイブリッド CPL 体の 2 種類の新しい CPL 体の開発に成功した。

1. 円偏光発光(CPL)長波長化特性を有する光学活性ピナフチル-ピレン有機発光体の開発

当研究室ではこれまでに、発光性ユニットを導入した光学活性な軸不斉ピナフチル発光体において、発光体の外部環境を変化させる事による円偏光発光(CPL)特性および発光挙動の制御に成功している。

本研究では、発光性ユニットとしてピレンユニットをアルキル鎖の末端に導入した軸不斉ピナフチル発光体を新たに合成し、その CPL チューニング特性について検討した。

軸不斉ピナフチル発光体として、N,N'-(1,1'-binaphthalene-2,2'-diyl)bis(4-(pyren-1-yl)butanamide) (**1**)および、N,N'-(1,1'-binaphthalene-2,2'-diyl)bis(4-oxo-4-(pyren-1-yl)butanamide) (**2**)の合成を行い、CPL 特性について検討した。

発光体 **1** および **2** の CHCl₃ 溶液状態における CPL スペクトルの測定を行った (Fig. 1)。その結果、発光体 **1** は、極大 CPL 波長(λ_{CPL}) 470 nm、絶対量子収率(Φ_f) 0.21、異方性因子(lg_{CPL})約 4.2×10^{-3} で分子内ピレン環相互作用によるエキシマー-CPL を観測した。一方、ピレンにカルボキシル基が直接連結している発光体 **2** は、極大 CPL 波長(λ_{CPL}) 515 nm、絶対量子収率(Φ_f) 0.12、異方性因

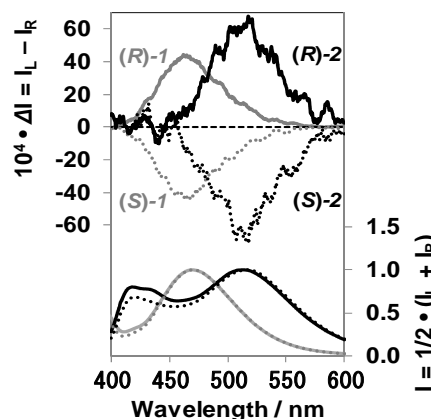
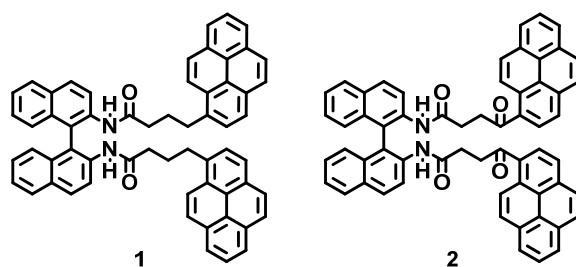


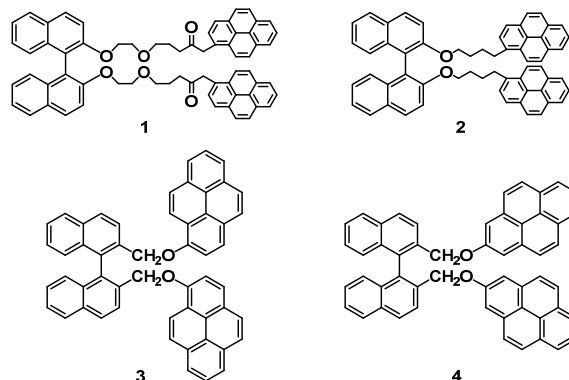
Fig. 1 CPL and PL spectra of **1** (gray lines) and **2** (black lines) in CHCl₃ (1.0×10^{-4} M).

子(lg_{CPL})約 6.1×10^{-3} で CPL スペクトルを観測し、CPL の長波長化に成功した。

続けて、発光体 **1** を PMMA マトリックス中にドープリ、film 状態における CPL 特性を検討した。その結果、ピレン由来のモノマー様 CPL を観測した。さらに、発光体 **1** を $CHCl_3$ 溶液状態において、温度可変下 CPL スペクトルの測定を行ったところ、異方性因子(lg_{CPL})の増大が観測され、外部環境を制御することで CPL 特性のチューニングに成功した。

2. 非古典的円偏光発光(CPL)特性を有する光学活性ビナフチル-ピレン円偏光発光体の開発

当研究室ではこれまでに、発光性ユニットとしてピレンユニットを、不斉ユニットとして軸不斉ビナフチルユニットを導入した光学活性ビナフチル-ピレン有機発光体 (**1** および **2**) の合成に成功している。発光体 **1** では、外部環境を変化させる事により、円偏光発光(CPL)特性の制御に成功した。さらに、発光性ピレンユニットと軸不斉ビナフチルユニットのリンカーの種類を変えた発光体 **2** では、同じ絶対配置を有する光学活性ビナフチル



ユニットを用いているにも関わらず、**1** と CPL の回転方向が反転することを見出した。本研究では、軸不斉ビナフチルの 2,2'位に発光性ピレンユニットを導入した置換位置の異なる 2 種類の光学活性ビナフチル-ピレン発光体 (**3** および **4**) を新たに合成し、その CPL 特性について検討した。化合物 **3** および **4** をそれぞれ収率 75%、72% で合成することに成功した。

$CHCl_3$ 溶液中で CPL スペクトルを測定したところ、化合物 **3** では極大 CPL 波長(λ_{CPL}) = 470 nm、異方性因子(lg_{CPL}) = 1.0×10^{-2} で、化合物 **4** では極大 CPL 波長(λ_{CPL}) = 478 nm、異方性因子(lg_{CPL}) = 2.2×10^{-2} で、共にピレン環によるエキシマー由来の CPL を観測した。さらに、(*S*)-**3** ではマイナスの CPL 符号であったのに対し、(*S*)-**4** ではプラスの CPL 符号と、同じ軸不斉の絶対配置にも関わらず、ピレン環の置換位置を変えることによる CPL 符号の完全なる反転に成功した。

CPL, $10^4 \Delta I = I_L - I_R$

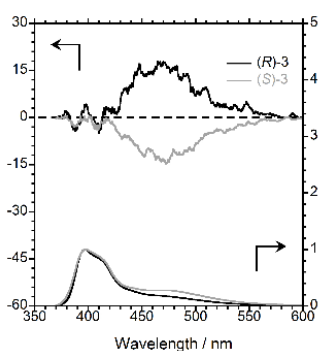


Fig. 1. CPL and PL spectra of (*R*)-**3** (black lines) and (*S*)-**3** (gray lines) in $CHCl_3$ (1.0×10^{-3} M).

CPL, $10^4 \Delta I = I_L - I_R$

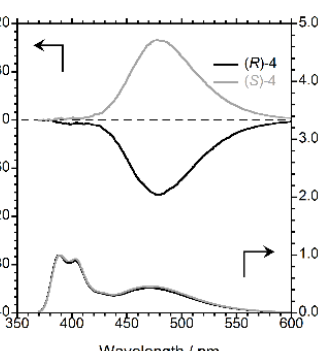
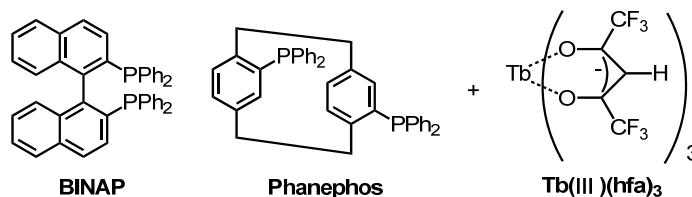


Fig. 2. CPL and PL spectra of (*R*)-**4** (black lines) and (*S*)-**4** (gray lines) in $CHCl_3$ (1.0×10^{-3} M).

3. 円偏光発光(CPL)特性を有する面不斉 Tb(III)ハイブリッド発光体の開発

本研究では、軸不斉を有する BINAP と面不斉を有する Phanephos を使い、ランタノイド錯体 $Tb(III)(hfa)_3$ と組み合わせることにより、光学活性有機-Tb(III)ハイブリッド発光体の作製を試み、Acetone 溶液中および $CHCl_3$ 液中における、蛍光(PL)、円偏光二色性(CD)、円偏光発光(CPL)特性について検討した。



BINAP-Tb(III)ハイブリッド発光体では、明確な CPL を観測することはできなかった。一方、面不斉を有する Phenephos-Tb(III)ハイブリッド発光体では、CPL の発現に成功した。Acetone 溶液中では、極大 CPL 波長 (λ_{CPL}) = 489, 529, 543, 557, 590, 625 nm、異方性因子 ($|g_{\text{CPL}}|$) = 4.1, 4.5, 8.1, 11.0, 7.2, 5.0×10^{-3} (Fig. 1)、CHCl₃ 溶液中では、極大 CPL 波長 (λ_{CPL}) = 492, 533, 544, 552, 591, 625 nm、異方性因子 ($|g_{\text{CPL}}|$) = 3.0, 5.8, 6.7, 9.5, 3.5, 9.3×10^{-3} (Fig. 2) で、強い CPL を観測することに成功した。

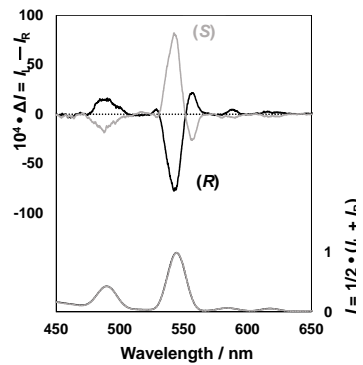


Fig. 1 CPL and PL spectra of (R)- or (S)-Phenephos-Tb(III) hybrid luminophore in Acetone (1.0×10^{-4} M).

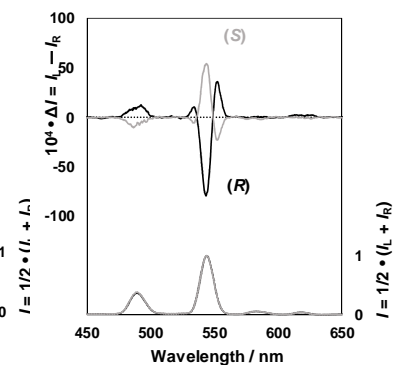


Fig. 2 CPL and PL spectra of (R)- or (S)-Phenephos-Tb(III) hybrid luminophore in CHCl₃ (1.0×10^{-4} M).

3. 本研究と関連した今後の研究計画

1 年目は、光励起状態の動的制御特性を有する、各種光学活性円偏光発光(CPL)材料を開発した。
2 年目は、光学活性発光体開発グループ (今井喜胤、中井英隆) が開発した光学活性 CPL 材料を、マトリックス開発グループ (須藤篤、石船学) が開発した各種物性を有する機能性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、マトリックス複合円偏光発光 (CPL) 材料を創製する。

すなわち、マトリックスの種類・ドーピング手法の違いに応答して、CPL のスイッチ・メモリー・増幅さらには CPL 波長のチューニングが可能な光学活性ハイブリッド CPL 材料を開発する。

4. 成果の発表等

発表機関名	種類 (著書・雑誌・口頭)	発表年月日 (予定を含む)
Elsevier	雑誌	5/2019
THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN	雑誌	7/2019
THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN	雑誌	8/2019
Wiley	雑誌	9/2019
The Royal Society of Chemistry	雑誌	12/2019