

令和2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。

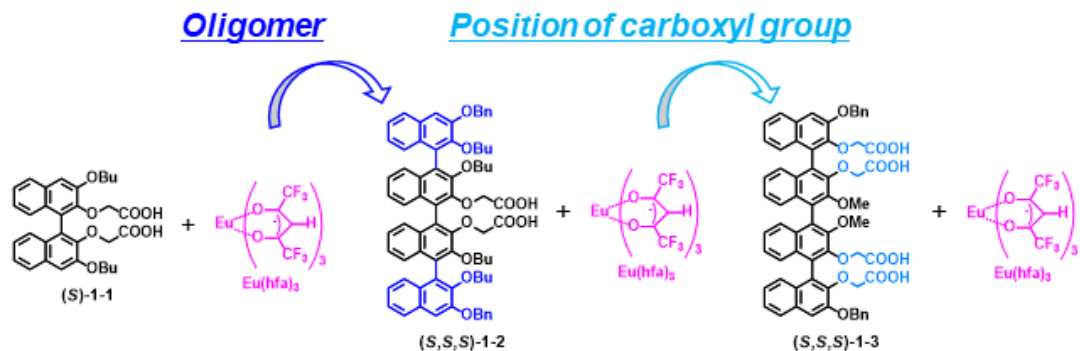
本研究では、生物走光特性・植物成長促進特性を備えた CPL を発する省エネ光学活性有機発光体を開発し、将来的には、漁業灯・水耕栽培への利用を目指す。

2. 研究経過及び成果

1. 光学活性オリゴナフタレン/Eu ハイブリッド円偏光発光体の開発

軸不斉を有する光学活性オリゴナフタレン有機配位子 (**1-1**, **1-2** および **1-3**) を、発光性ランタノイド錯体 $\text{Eu}(\text{hfa})_3$ に配位させることにより、光学活性オリゴナフタレン/Eu ハイブリッド発光体 (**1-1/Eu**, **1-2/Eu** および **1-3/Eu**) の作製に成功した。

円偏光発光(CPL)スペクトルを、クロロホルム溶液中測定したところ、**1-1/Eu**, **1-2/Eu** および **1-3/Eu**、すべてに $\text{Eu}(\text{III})$ 由来の赤色 CPL を発出していることを確認した。興味深いことに、**(S)**-**1-1/Eu** では長波長側から $-/+$ の CPL 符号 (光の回転) であったのに対し、**(S,S,S)**-**1-2/Eu** では $+/-$ と、軸不斉が同じ絶対配置の光学活性配位子を用いているにも関わらずオリゴマー化による光の回転方向の完全なる反転が観測された。さらに、**(S,S,S)**-**1-3/Eu** では $-/+$ と、同じ4量体において **1-2/Eu** と **1-3/Eu** で金属配位ユニットの位置の違いによっても光の回転方向の完全なる反転が観測された。



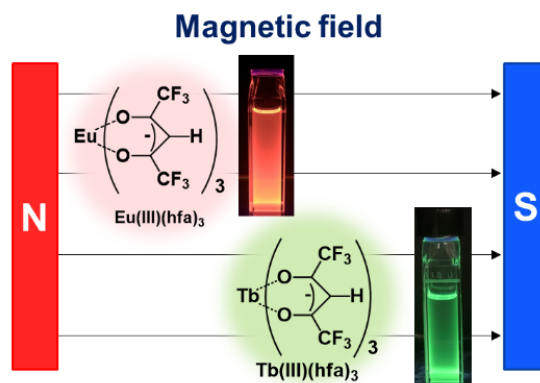
2. 外部磁場印加によるラセミランタノイド発光体からの磁気円偏光発光

ラセミ体の Eu(III)および Tb(III)などの発光性ランタノイド錯体に対して、磁場を印加することにより円偏光発光(CPL)特性の発現を試みた。

クロロホルム、アセトン、ジメチルホルムアミド溶液中、Eu(III)(hfa)₃, Tb(III)(hfa)₃などの有機-ランタノイド発光体の磁場中での磁気円偏光発光(MCPL)スペクトルを測定した。

その結果、ラセミ体であるにもかかわらず、Eu(III), Tb(III)由来の赤色および緑色の CPL を発出している

ことを確認した。3種類の溶液中、クロロホルム溶液中で最も強い発光強度が得られ、Eu(III)(hfa)₃において、CPL 波長(λ_{CPL}) 588, 598, 612, 622, 692, 706 nm、異方性因子($|g_{\text{CPL}}|$) (光の回転度) 1.2×10^{-2} , 1.5×10^{-2} , 9.0×10^{-3} , 1.0×10^{-2} , 2.8×10^{-2} , 3.2×10^{-2} で Eu(III)由来の CPL を、Tb(III)(hfa)₃において、CPL 波長 484, 493, 538, 553, 578, 589, 616, 627 nm、異方性因子 8.4×10^{-3} , 7.3×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 1.5×10^{-3} , 1.0×10^{-2} , 1.3×10^{-2} , 6.1×10^{-3} , 1.6×10^{-2} で Tb(III)由来の CPL を観測することに成功した。

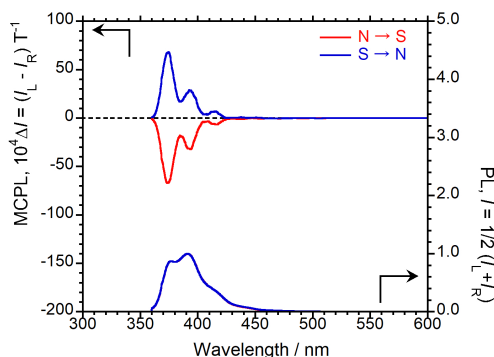
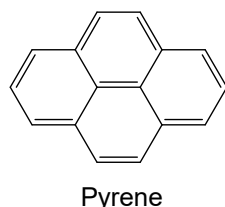


3. 外部磁場印加によるアキラルピレン発光体からの磁気円偏光発光

一般的に、円偏光発光(CPL)を生じさせるためには、光学活性な発光体が必要である。さらに、左回転 CPL・右回転 CPL を CPL 体から発出させるには、エナンチオマーである R 体・S 体 2種類のキラルな CPL 体を必要とした。

本研究では、アキラルな発光体に外部磁場を印加させることにより、左右両方の CPL を作り出す非古典的円偏光発光(NC-CPL)について検討した。

まず、アキラルなピレン発光体の CPL スペクトルをクロロホルム溶液中、外部磁場を印加して測定した。その結果、モノマー由来の磁気円偏光発光(MCPL)を、MCPL 波長(λ_{MCPL}) 374 nm、異方性因子($|g_{\text{MCPL}}|$) = 8.2×10^{-3} で発光させることに成功した。興味深いことに、ピレンに印加する磁場の方向 (N→S あるいは S→N) を変えることにより、円偏光の回転方向を制御することに成功した。



4. ビナフチル-ビピレン有機発光体からの円偏光発光

本研究では、光学活性ビナフチル-ビピレン発光体のリンカー部にエステル基を導入した軸不斉ビナフチル-ビピレン有機発光体(1および2)の合成を試み、クロロホルム溶液中および PMMA-Film 固体中におけるキロプティカル特性について検討した。

発光体 1 はビナフトールを出発物質とし、一段階で、収率 35 % で得られた。発光体 2 も、ビナフチルジカルボン酸を出発物質とし、一段階で、収率 76 % で得ることに成功した。

ビナフチル-ビピレン有機発光体 1 および 2 の円偏光発光(CPL)スペクトルをクロロホルム溶液中、測定したところ、発光体 1 は分子内エキシマー由来の CPL を極大 CPL 波長(λ_{CPL}) 535 nm、異方性因子(g_{CPL}) 3.8×10^{-2} で発光していることを確認した(Fig. 1)。一方、発光体 2 の CPL スペクトルは非常に弱いものであった。

続いて、PMMA-Film 状態で CPL スペクトルを測定した。その結果、発光体 1 は分子間エキシマー由来の CPL を極大 CPL 波長(λ_{CPL}) 509 nm、異方性因子(g_{CPL}) 1.8×10^{-3} で発光していることを確認した(Fig. 1)。興味深いことに、発光体 1 ではクロロホルム溶液状態と PMMA-Film 状態で CPL スペクトルの符号の反転が確認された。発光体 2 の PMMA-Film 状態の CPL スペクトルは、クロロホルム溶液状態同様、非常に弱いものであった。

以上、光学活性ビナフチル-ビピレン発光体において、光学活性ビナフチルユニットと発光性ピレンユニットのリンカーの種類および外部環境を変えることにより、分子内エキシマー-CPL と分子間エキシマー-CPL のスイッチングが可能であることを見出した。

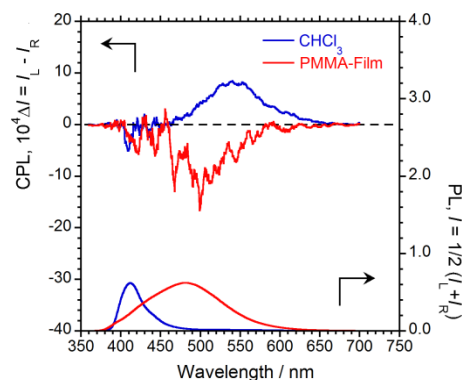
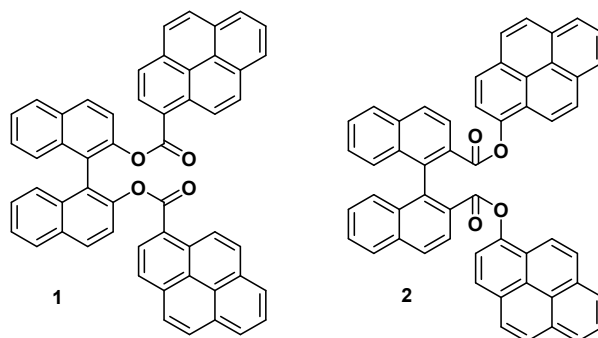


Fig. 1 CPL and PL spectra of (R)-1 in CHCl_3 (blue lines) and in PMMA-Film (red lines).

3. 本研究と関連した今後の研究計画

本研究における成果は、天然物など 1 種類のキラリティーしか存在しない発光体あるいはアキララな発光体、ラセミ体の発光体から円偏光発光(CPL)を発生させることが可能であることを示しており、CPL 体開発の幅が、大幅に広がると考えられる。今後、これら円偏光発光(CPL)体、磁気円偏光発光(MCPL)体を LED に実装させることにより、CP-OLED、MCP-OLED の開発が期待できる。

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	2020年6月
THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN	雑誌	2020年6月
Wiley	雑誌	2020年7月
The Royal Society of Chemistry	雑誌	2020年7月