

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 23 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550165

研究課題名(和文) 非古典的手法を用いた光学活性超分子有機発光体のキラルな光学特性制御

研究課題名(英文) Nonclassical control of chiral optical properties in chiral supramolecular organic fluorophore

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) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：機能の異なる2種類の機能性分子(発光性分子と光学活性分子あるいは光学活性有機発光体とマトリックス)を組み合わせることにより、円偏光発光(CPL)特性を有する光学活性ハイブリッド超分子有機発光体の開発に成功した。さらに、同じ軸性キラリティーを有する光学活性ビナフチル有機発光体において、光学活性ビナフチルの二面体角の角度の違い、光学活性ビナフチルユニットの永久双極子モーメントの方向の違い、さらには外部マトリックスの違いにより、CPLの回転方向の制御に成功した。

研究成果の概要(英文)：Chiral hybride supramolecular organic fluorophore was successfully prepared by using two functional component molecules (fluorescent and chiral molecules or chiral fluorescent and matrix molecules). Interestingly, it was found that the chiroptical signs of chiral binaphthyl organic fluorophores with the same axial chirality are controllable: (i) by controlling the dihedral angle of the binaphthyl units; (ii) by employing the neighbouring effect between the fluorescent binaphthyl units, and (iii) by manipulating their external environments, in addition to using opposite chiral counterparts.

研究分野：化学

キーワード：円偏光発光 円偏光二色性 CPL 蛍光 超分子 キラル 光学活性 ビナフチル

1. 研究開始当初の背景

発光には、左回り・右回り 2 種類の円偏光発光(CPL)が存在し、一般の発光には、左回り・右回り 2 種類の CPL が混在している。CPL は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している。その特性を利用し、省エネルギー型液晶ディスプレイのバックライト、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、特殊偏光を利用した省エネルギー社会への貢献が期待され、さらには、生命の起源にも直結している可能性がある。しかしながら、現在の CPL 用発光体は、CPL 特性を有しないため、円偏光フィルターを用い、直線偏光を円偏光に変換することにより、左円偏光・右円偏光の光を作り出している。しかしながら、この方法では、円偏光フィルターを用いるため、光強度の大幅な減少が生じる。

2. 研究の目的

発光体として円偏光発光(CPL)型の発光体を使用すれば、円偏光フィルター無しに、CPL を作り出せるため、エネルギー効率の大幅な改善が可能となる。すなわち、CPL 型の発光体を使用すれば、エネルギー効率の大幅な改善と高品位化を同時に達成することが可能となる。

本研究課題は、環境に低負荷な手法により、次世代有機発光材料である CPL 特性を有する光学活性超分子有機発光体を創製するものである。即ち、有機合成的手法をできるだけ回避し、機能の異なる 2 種類の機能性構成分子(発光性分子と光学活性分子あるいは光学活性有機発光体とマトリックス)をコンビナトリアム的に組み合わせ、超分子・ハイブリッド化させることにより、CPL 特性を有する光学活性ハイブリッド超分子有機発光体を開発しようとするものである。

3. 研究の方法

(1) 光学活性超分子有機発光体の創製と構造解析および固体光学特性評価

発光性分子と光学活性分子を組み合わせることにより、光学活性なカラム構造を構築し、その自己集合により円偏光発光(CPL)特性を有する光学活性な超分子有機発光体を作成する。超分子・錯体形成は、室温中、溶液からの結晶化により試みる。

得られた光学活性超分子有機発光体の構造について検討するため、単結晶 X 線結晶構造解析を行う。

作成した光学活性超分子有機発光体に関して、固体蛍光(PL)特性、固体円偏光二色性(CD)特性、固体 CPL 特性に関して、検討を行う。

(2) 光学活性ハイブリッド超分子有機発光体の創製と固体光学特性評価

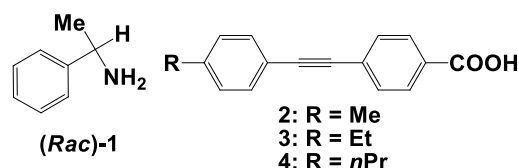
光学活性有機発光体とマトリックスを組み合わせることにより、CPL 特性を有する光学活性ハイブリッド超分子有機発光体を作成する。ハイブリッド化は、スピコーターにより試みる。作製した光学活性ハイブリッド超分子有機発光体に関して、固体 PL 特性、固体 CD 特性、固体 CPL 特性に関して、検討を行う。

4. 研究成果

(1) π -共役拡張カルボン酸発光体とフェニルエチルアミンによる自然分晶型光学活性超分子有機発光体の創製

当研究室ではこれまでに、ラセミ体のアミン分子 *Rac*-1-phenylethylamine (*Rac*)-**1** と発光性カルボン酸分子 4-[2-(4-methylphenyl)ethynyl]-benzoic acid (**2**) を組み合わせることにより、超分子有機発光体(**I**)を得ることに成功している。この錯体 **I** の X 線結晶構造解析を行ったところ、構成分子は、カルボキシル基とアミノ基による水素結合およびイオン結合 1 次元ネットワークで結ばれており、興味深いことに超分子・錯体化過程で自然分晶を起こし、光学活性な錯体が得られることを見出した。光学特性について検討したところ固体状態円偏光発光(CPL)を観測することに成功した。

本研究では、アミン分子としてラセミ体の(*Rac*)-**1** を、発光性カルボン酸分子として置換基の異なる 4-[(4-ethylphenyl)ethynyl]benzoic acid (**3**) 及び、4-[(4-propylphenyl)ethynyl]benzoic acid (**4**)を用い、新しい π -共役拡張型光学活性超分子有機発光体の創製を試みた。



まず、(*Rac*)-**1/3** 系超分子錯体(**II**)を、(*Rac*)-**1** と **3** の MeOH (メタノール) 混合溶液を調整し、室温で静置する事により得る事に成功した。興味深いことに、X 線結晶構造解析を行ったところ、超分子錯体 **II** は自然分晶により光学活性な錯体であることを見出した(Fig. 1)。

同様に、(*Rac*)-**1/4** 系超分子錯体(**III**)においても自然分晶していることを見出した(Fig. 2)。いずれの錯体も、2 種類の構成分子は水素結合及びイオン結合による光学活性な 1 次元ネットワーク構造を形成しており、これらが集合することにより、光学活性な錯体を形成していた。

これら錯体 **II** 及び **III** の固体蛍光(PL)特性について検討したところ、いずれの錯体も固体 PL 特性を示した。

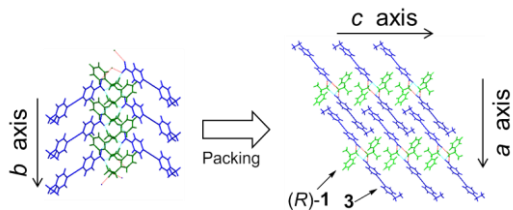


Fig. 1 Crystal structures of **II**.

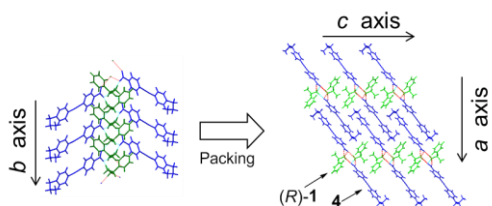


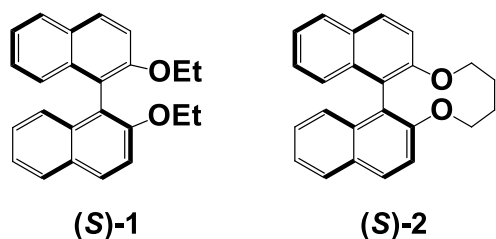
Fig. 2 Crystal structures of **III**.

(2) 内部回転角による軸不斉ビナフチル発光体の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御

一般的に、光学活性材料のキラリティーに基づく光学特性を反転させるには、逆のキラリティーを有する光学活性分子を用いる。これまでに、光学活性超分子有機発光体において、同じキラリティーの光学活性分子を用い、構成分子のパッキング構造を変化させることにより、光学活性分子のキラリティーの違いではなく、パッキング構造の違いにより、左右の円偏光発光(CPL)を作り分けすることに成功している。

本研究では、同じ絶対配置を有する軸不斉ビナフチル化合物の非古典的 CPL 特性制御について検討を行ったので報告する。軸不斉ビナフチル化合物として、光学活性な (S)-2,2'-Diethoxy-1,1'-binaphthyl [(S)-**1**] および (S)-2,2'-(1,4-Butylenedioxy)-1,1'-binaphthyl [(S)-**2**] を用いた。

はじめに、(S)-**1, 2** の chloroform (クロロホルム) 溶液中の蛍光スペクトルの測定を行ったところ、極大蛍光波長(λ_{em}) = 365, 368 nm でそれぞれ蛍光特性を示した。次に、(S)-**1, 2** の chloroform 溶液中での CPL スペクトルを測定した。興味深い事に、g-因子約 $+1.0 \times 10^{-3}$, -1.4×10^{-3} と、同じ軸不斉を有しているにもかかわらず、(S)-**1** と (S)-**2** では、CPL スペクトルの符号が反転していた(Fig. 1)。



これら CPL スペクトルの符号の反転について検討するため、円偏光二色性(CD)スペクトルを、同様に chloroform 溶液中で測定した。その結果、g-因子約 $+2.0 \times 10^{-4}$, -9.6×10^{-4} と、CD スペクトルの最長波長の符号にも反転が観測された。これは、同じ絶対配置を有する軸不斉ビナフチル化合物の置換基の種類を変えることにより、ビナフチルの二面体角が変化し、CD 及び CPL スペクトルの符号が反転したものだと考えられる。

以上、軸不斉ビナフチル発光体において、軸斉キラリティーの違いではなく、ビナフチルユニットの二面体角の角度の違いによる左右の CPL の作り分けに成功した。

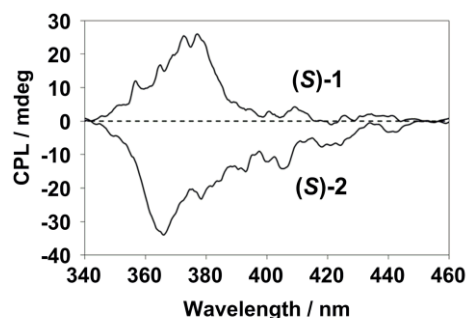


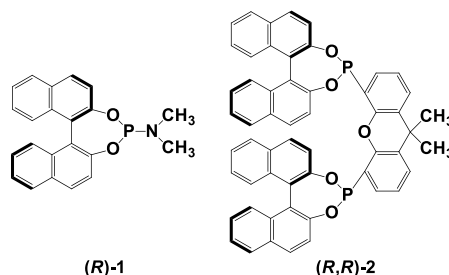
Fig. 1 CPL spectra of (S)-**1** and (S)-**2** in CHCl_3

(3) 隣接基効果による軸不斉ビナフチル発光体の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御

上記(2)では、光学活性な軸不斉ビナフチル発光体において、同じ軸性キラリティーを有する光学活性ビナフチル化合物を用い、ビナフチルユニットの置換基の種類を変化させることにより、軸性キラリティーの違いではなく、ビナフチルユニットの二面体角の角度の違いにより、左右の円偏光発光(CPL)を作り分けすることに成功している。

本研究では、同じ絶対配置を有する軸不斉ビナフチル化合物の隣接基効果の違いによる CPL 特性制御について検討を行ったので報告する。

軸不斉ビナフチル化合物として、光学活性ビナフチルユニットが 1 つの (R)-(-)-(3,5-Dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a:3,4-a']dinaphthalen-4-yl)dimethylamine [(R)-**1**] および光学活性ビナフチルユニットが 2 つの (1*bR*,1*b'R*)-4,4'-9,9-Dimethyl-9H-xanthene-4,5-diy]bis-dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphin [(R,R)-**2**] を用いた。



はじめに、(R)-1 及び (R,R)-2 の chloroform (クロロホルム) 溶液中の蛍光スペクトルの測定を行った。その結果、極大蛍光波長(λ_{em}) = 361、362 nm でそれぞれ蛍光特性を示した。次に、(R)-1 及び (R,R)-2 の CPL 特性について検討するため、chloroform 溶液中での CPL スペクトルを測定した。興味深い事に、(R)-1 では g-因子約 $+3.4 \times 10^{-3}$ 、(R,R)-2 では g-因子約 -1.3×10^{-3} と、同じ軸不斉をする同じビナフチルユニットを有しているにもかかわらず、(R)-1 と (R,R)-2 では、CPL スペクトルの符号が反転する事を見出した(Fig. 1)。

このように、軸不斉ビナフチル化合物において、同じ光学活性ビナフチルユニットを用いているにもかかわらず、ビナフチルユニットの個数を変えることにより、CPL スペクトルの符号を制御する事に成功した。

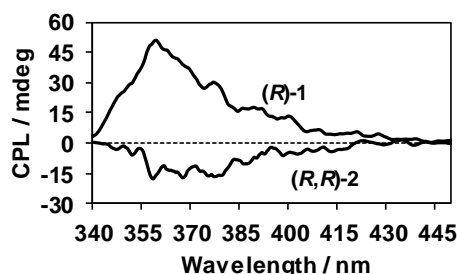
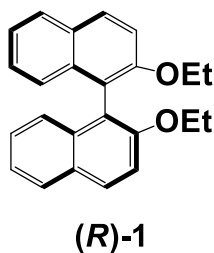


Fig. 1 CPL spectra of (R)-1 and (R)-2 in

- (4) 外部マトリックスによる軸不斉ビナフチル発光体の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御 -I

溶液中で円偏光発光(CPL)特性を示した軸不斉ビナフチル発光体 (R)-2,2'-Diethoxy-1,1'-binaphthyl [(R)-1]を用い、外部環境の違いによる CPL スペクトルの変化について検討を行った。



固体 KBr ペレット状態及び固体 PMMA film 状態で、CPL スペクトル、CD スペクトルの比較を行った。はじめに、(R)-1 の固体 KBr ペレット状態及び固体 PMMA film 状態における蛍光(PL)スペクトルの測定を行ったところ、極大蛍光波長(λ_{em}) 377、373 nm、絶対量子収率(Φ_f) 0.54、0.45 でそれぞれ固体蛍光特性を示した。次に、(R)-1 の固体 KBr ペレット状態及び固体 PMMA film 状態における CPL スペクトルを測定した。その結果、g-因子約 $+4.4 \times 10^{-4}$ 、 -7.9×10^{-4} でそれぞれ CPL スペクトルを観測した。興味深い事に、固体 KBr ペレ

ット状態、固体 PMMA film 状態では、同じ軸不斉ビナフチル化合物(R)-1 を用いているにもかかわらず、CPL スペクトルの符号が反転していた(Fig. 1)。(R)-1 の溶液状態と固体結晶状態のビナフチルの二面体角について分子シミュレーションと X 線結晶構造解析から検討したところ、それぞれ -89.6° 、 -117.1° と、二面体角の違いが見られたが、この違いに基づく CD スペクトルの符号はシミュレーションでは同じであった。そのため、固体 KBr ペレット状態における、CPL スペクトル反転の理由は、密につまった(R)-1 同士による弱い分子相互作用に起因すると考えられる。

このように、同じ軸不斉ビナフチル発光体において、発光体の外部環境を変えることにより、CPL スペクトルの符号を制御する事に成功した。

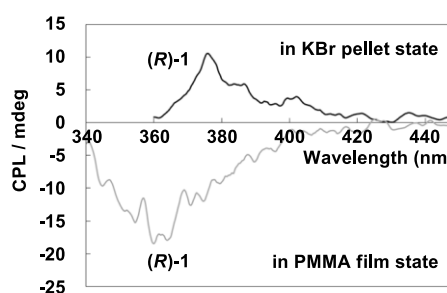
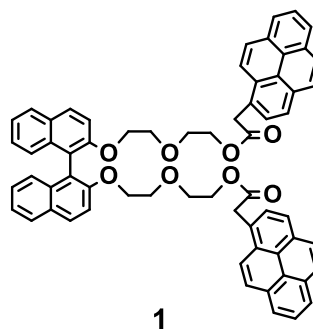


Fig. 1 CPL spectra of (R)-1 in the solid state.

- (5) 外部マトリックスによる軸不斉ビナフチル発光体の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御 -II

発光性ユニットとしてピレンユニットをジエチルエーテル鎖の末端に導入した光学活性軸不斉ビナフチル化合物 (R)-1 および (S)-1 を合成し、 CHCl_3 溶液状態、PMMA film 状態で、円偏光発光(CPL)スペクトル、CD スペクトルの測定を行い、光学特性について比較検討を行った。



はじめに、(R)-1 および (S)-1 の CHCl_3 (クロロホルム) 溶液状態における CPL スペクトルの測定を行った。その結果、極大蛍光波長(λ_{em}) 480 nm、絶対量子収率(Φ_f) 0.20、g-因子約 $|7.8 \times 10^{-4}|$ で CPL スペクトルを観測することに成功した(Fig. 1)。

続いて、(R)-1 および (S)-1 の PMMA film 分散状態における CPL スペクトルの測定を行

った。結果、 $\lambda_{em} = 393 \text{ nm}$ 、 $\Phi_f = 0.46$ 、 g -因子約 $|3.6 \times 10^{-4}|$ で CPL スペクトルを観測することに成功した (Fig. 1)。興味深いことに、 CHCl_3 溶液状態では、ピレン部位に由来するエキシマー-CPL が観測されたのに対し、PMMA film 状態では、モノマー様 CPL が観測された。さらに、 CHCl_3 溶液状態と PMMA film 状態では、同じ絶対配置を有する軸不斉ビナフチル化合物を用いているにも関わらず、CPL スペクトルの符号が反転していた。

このように、ピレンユニットを導入した軸不斉ビナフチル発光体において、外部環境を変えることで、CPL 挙動を制御することに成功した。

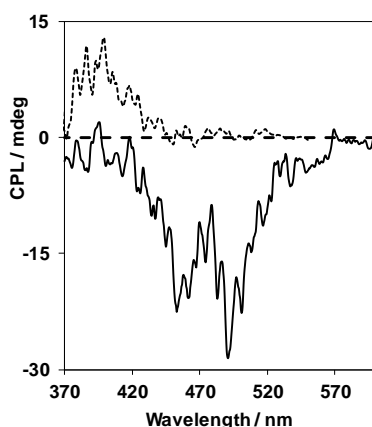
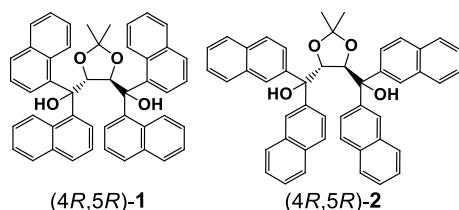


Fig. 1 CPL spectra of (R)-1 in CHCl_3 -dissolved state (black line) and PMMA film-dispersed state (dotted line).

(6) 酒石酸誘導光学活性有機発光体の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御

一般に、光学活性材料の不斉光学特性を反転させるためには、逆のキラリティーを有する光学活性物質を用いる必要がある。しかしながら、われわれの研究で必ずしもそうではないことが明らかとなってきた。

本研究では、天然物である酒石酸を原料とし、ナフタレン環の置換位置が異なる2種類の酒石酸誘導光学活性有機発光体 ((4R,5R)-1 及び(4R,5R)-2) の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御について検討した。



(4R,5R)-1 及び(4R,5R)-2 は、 CHCl_3 (クロロホルム) 溶液中、それぞれ、極大蛍光波長(λ_{em}) 344 nm、336 nm で蛍光特性を示した。続いて、(4R,5R)-1 及び(4R,5R)-2 の CHCl_3 溶液中での CPL スペクトルを測定した。興味深い事に、

(4R,5R)-1 では g -因子 -9.4×10^{-3} 、(4R,5R)-2 では g -因子 $+3.9 \times 10^{-3}$ と、キラル源としては同じ絶対配置の酒石酸を用いたにもかかわらず、(4R,5R)-1 と (4R,5R)-2 では、CPL スペクトルの符号が反転することが明らかとなった (Fig. 1)。

この反転は、4つの発光性ナフタレンユニットのキラルな相対配置の違いに基づくものであり、このような CPL 特性の変化は、次世代 CPL 特性の新しい制御法として期待されるものである。

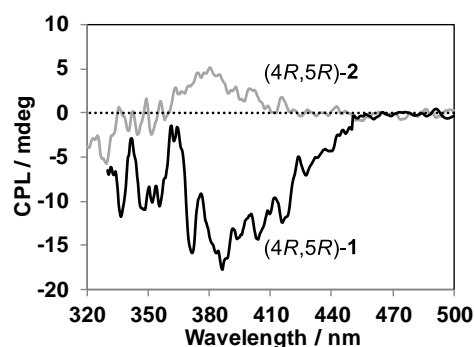


Fig. 1 CPL spectra of (4R,5R)-1 and -2 in CHCl_3 .

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

① Circularly Polarized Luminescence of Biaryl Atropisomers: Subtle but Significant Structural Dependency. Kitayama, Y.; Nakabayashi, K.; Wakabayashi, T.; Tajima, N.; Fujiki, M.; Imai, Y. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 410-415. 査読有。DOI: 10.1039/C4RA11488D.

② Sign Inversion of Circularly Polarized Luminescence by Geometry Manipulation of Four Naphthalene Units Introduced to a Tartaric Acid Scaffold. Amako, T.; Nakabayashi, K.; Mori, T.; Inoue, Y.; Fujiki, M.; Imai, Y. *ChemComm.* **2014**, *50*, 12836-12839. (Cover Picture) 査読有。DOI: 10.1039/C4CC04228J.

③ Nonclassical Dual Controlling Circularly Polarized Luminescence Modes of Binaphthyl-Pyrene Organic Fluorophores in Fluidic and Glassy Media. Nakabayashi, K.; Amako, T.; Tajima, N.; Fujiki, M.; Imai, Y. *ChemComm.* **2014**, *50*, 13228-13230. (Cover Picture) 査読有。DOI: 10.1039/C4CC04228J.

④ Preparation of a Spontaneously Resolved Chiral Fluorescent System containing 4-(2-Arylethynyl)-benzoic acid. Taniguchi, N.; Shimomaki, R.; Amako, T.; Sato, T.; Tokutome, H.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Asian. J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 681-687. (Cover Picture, Wiley の HotNews で紹介) 査読有。DOI: 10.1002/ajoc.201390021.

⑤ Control of Solid-State Circularly Polarized Luminescence of Binaphthyl Organic

Fluorophores through Environmental Changes. Kimoto, T.; Amako, T.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Asian. J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 404-410. (Highlight) 査読有。 DOI: 10.1002/ajoc.201300034.

⑥ Dependence of circularly polarized luminescence due to the neighboring effects of binaphthyl units with the same axial chirality. Amako, T.; Kimoto, T.; Tajima, N.; Fujiki, M.; Imai, Y. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6939-6944. 査読有。 DOI: 10.1039/C3RA23198D.

⑦ A comparison of circularly polarized luminescence (CPL) and circular dichroism (CD) characteristics of four axially chiral binaphthyl-2,2'-diyl hydrogen phosphate derivatives. Amako, T.; Kimoto, T.; Tajima, N.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2753-2757. 査読有。 DOI: 10.1016/j.tet.2013.01.084.

⑧ Control of Circularly Polarized Luminescence by Open- and Closed-Type Binaphthyl Derivatives with the Same Axial Chirality. Kimoto, T.; Tajima, N.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2836-2841. (Cover Picture). 査読有。 DOI: 10.1002/asia.201200725.

⑨ Control of Release Properties of Guest Molecules by the Type of Benzoheterocyclic Ring in Supramolecular Host Complexes. Hige, S.; Shiota, N.; Kobayashi, Y.; Wakabayashi, T.; Sato, T.; Imai, Y. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9999-10004. 査読有。 DOI: /10.1016/j.tet.2012.09.058.

[学会発表] (計 9 件)

① 高野祐樹・中林和輝・若林卓志・藤木道也・今井喜胤、「光学活性ビナフチル発光体のマトリックス中における円偏光発光」、『日本化学会第 95 春季年会』2PB-119、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県)、2015 年 3 月 27 日

② 中林和輝・尼子智之・藤木道也・今井喜胤、「キラルトランスファーを利用した発光性ユニット連結型軸不斉ビナフチル化合物の円偏光発光(CPL)特性」、『日本化学会第 95 春季年会』2D4-40、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県)、2015 年 3 月 27 日

③ 北山陽子・太田安耶香・中林和輝・静間基博・田島暢夫・藤木道也・今井喜胤、「光学活性ビナフチル誘導体の非古典的円偏光発光(CPL)特性制御」、『日本化学会第 95 春季年会』2D4-39、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県)、2015 年 3 月 27 日

④ 尼子智之・若林卓志・鈴木望・藤木道也・今井喜胤、「軸不斉ビナフチル化合物のポリ

マーマトリックスによる円偏光発光 (CPL) 特性」、『2013 年光化学討論会』1P061、愛媛大学 (愛媛県)、2013 年 9 月 11 日

⑤ 尼子智之・原田拓典・鈴木望・三島健司・藤木道也・今井喜胤、「粘稠性軸不斉ビナフチル化合物の固体状態における円偏光発光特性」、『第 24 回基礎有機化学討論会』2P046、学習院大学目白キャンパス (東京都)、2013 年 9 月 6 日

⑥ 尼子智之・木本貴也・田島暢夫・黒田玲子・藤木道也・今井喜胤、「軸不斉ビナフチル化合物の外部環境による非古典的円偏光発光(CPL)特性制御」、『第 20 回記念シンポジウム モレキュラーキラリティー 2013』PP29、京都大学芝蘭会館稲盛ホール (京都府)、2013 年 5 月 10 日

⑦ 谷口直哉・下牧龍太郎・小林雄平・徳留隼人・黒田玲子・藤木道也・今井喜胤、「 π -共役カルボン酸誘導体による自然分晶型超分子有機発光体の創製」、『The Japan Oil Chemists' Society Freshman Summit in OSAKA』B-7、近畿大学東大阪キャンパス (大阪府)、2012 年 11 月 11 日

⑧ 谷口直哉・下牧龍太郎・小林雄平・徳留隼人・黒田玲子・藤木道也・今井喜胤、「 π -共役カルボン酸誘導体による自然分晶型超分子有機発光体の創製」、『第 21 回有機結晶シンポジウム』P-56、東京工業大学大岡山キャンパス (東京都)、2012 年 11 月 9 日

⑨ 谷口直哉・下牧龍太郎・小林雄平・徳留隼人・黒田玲子・藤木道也・今井喜胤、「 π -共役拡張カルボン酸誘導体とフェニルエチニルアミンによる自然分晶型光学活性超分子有機発光体の創製」、『第 23 回基礎有機化学討論会』2P003、京都テルサ (京都府)、2012 年 9 月 20 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

(2) 連携研究者

黒田 玲子 (KURODA Reiko)

東京理科大学・総合研究機構・教授

研究者番号：90186552