

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750133

研究課題名（和文） 非古典的手法による次世代円偏光発光材料の創製

研究課題名（英文） Preparation of circularly polarized photoluminescent material using nonclassical method

研究代表者

今井 喜胤 (IMAI YOSHITANE)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：80388496

研究成果の概要（和文）：発光には、左巻き、右巻き 2 種類の円偏光発光(CPL)が存在する。これまで、CPL 特性を有する固体超分子有機発光体の開発は、ほとんど行われていない。本研究では、機能の異なる 2 種類の単分子（発光性カルボン酸分子と光学活性アミン分子）を、弱い相互作用で組み合わせることにより、CPL 特性を有する 2 成分系光学活性超分子有機発光体の開発に成功した。さらに、適切な 2 構成分子で空孔を形成させ、そこに、別の有機分子を取り込むことにより、より拡張した 3 成分系超分子有機発光体の開発にも成功している。

研究成果の概要（英文）：Many solid-state organic fluorophores composed of a single organic molecule have been reported. However, most of the previously reported organic fluorophores do not have chirality, and therefore, they do not show solid-state circularly polarized luminescence (CPL). In this study, chiral two-component supramolecular organic fluorophore was successfully prepared by using achiral fluorescent carboxylic acid molecule and chiral amine molecule. Interestingly, it was found that the solid-state chiral optical properties of acid/amine supramolecular organic fluorophore can be controlled by changing the type of the achiral acid component molecule (that is, by changing the packing structure of the fluorescent unit) instead of changing the chirality of the chiral amine component molecule. Supramolecular organic fluorophores offering these functionalities are expected to be useful in the development of novel solid-state chiral supramolecular fluorophores.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：円偏光発光(CPL)

1. 研究開始当初の背景

発光には、左巻き・右巻き 2 種類の円偏光発光(CPL)が存在し、現在報告されている固体有機発光体は、左右の CPL が混在している。

これまで、どちらか一方のみの円偏光を発光する、即ち CPL 特性を有する液晶型発光体は報告されているが、CPL 特性を有する固体超分子有機発光体の開発は、ほとんど行われていない。そのため、固体状態における CPL の

測定・評価法も確立されていない。

2. 研究の目的

本研究課題は、今日の科学技術の基本戦略である「維持可能な社会を構築するためにエコロジカルフットプリントを指標とする省資源・エネルギー化の推進」に基づき、環境に低負荷な手法により、次世代有機発光材料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排除し、機能の異なる2種類の単分子（発光性分子と光学活性分子）をコンビナトリアム的に組み合わせ、超分子・錯体化させることにより、円偏光発光(CPL)特性を有する超分子型有機発光体を開発、その測定・評価法を確立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

光学活性分子と発光性分子を組み合わせることにより、光学活性なヘリカル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性錯体を作成する。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 線結晶構造解析により解析を行う。

(2) 光学活性超分子有機発光体の固体蛍光特性評価

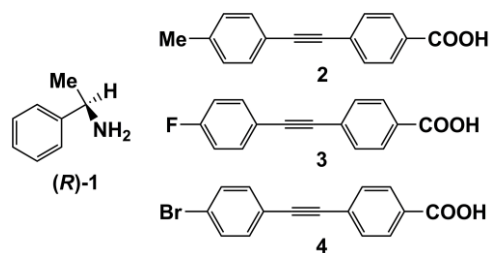
作製した光学活性超分子有機発光体に関して、固体蛍光(PL)特性、固体円偏光二色性(CD)、固体 CPL 特性に関して、検討を行う。

4. 研究成果

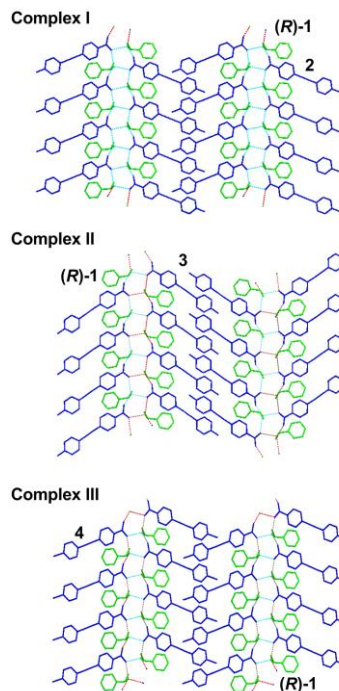
(1) π -共役拡張型光学活性超分子有機発光体のキラロ光学特性制御

基盤研究として、光学活性アミン分子 (*(R)*-1-phenylethyl amine [(*R*)-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、光学活性な超分子有機発光体(**I**)を得ることに成功している。光学特性について検討したところ、 $g_{em} = -0.7 \times 10^{-3}$ で固体円偏光発光(CPL)を観測することに成功した。

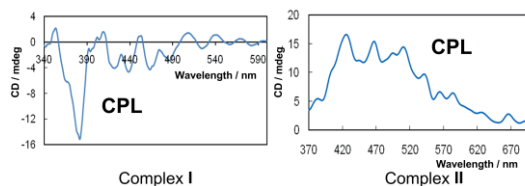
本研究では、光学活性アミン分子として(*R*)-1を、発光性カルボン酸分子として4-(4-fluorophenylethynyl)-benzoic acid (**3**)及び4-(4-bromophenylethynyl)-benzoic acid (**4**)を用い、新しい π -共役拡張型光学活性超分子有機発光体の創製を試み、その光学特性について検討した。



まず、(*R*)-1/3系超分子錯体(**II**)を、(*R*)-1と**3**のMeOH混合溶液を調整し、室温中静置する事により得る事に成功した。得られた錯体のX線結晶構造解析を行ったところ、構成分子(*R*)-1と**3**は、水素結合及びイオン結合による1次元カラム構造を構築していた。錯体(**II**)は、この1次元カラム構造が、自己集合することにより形成していた。興味深いことに、**I**と**II**では、パッキング構造に違いが見られた。一方、(*R*)-1/4系超分子錯体(**III**)についても同様に得られたが、X線結晶構造解析の結果、パッキング構造は**I**と同じであった。

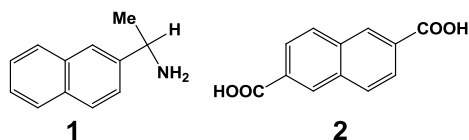


興味深いことに、固体円偏光二色性(CD)及びCPLスペクトルを測定したところ、**I**と**III**では符号が同じであったが、**I**と**II**では符号が反転していた。これは、上記パッキング構造の違いに起因すると考えられる。

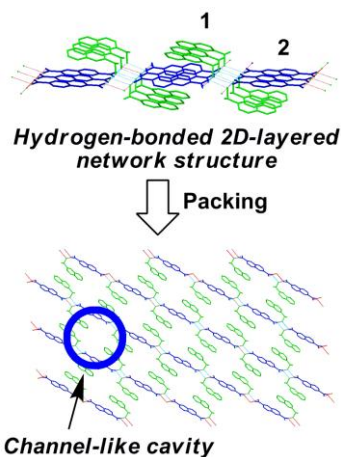


(2) チャンネル型空孔を有する 3 成分系ジカルボン酸—アミン系超分子有機発光体の創製

本研究では、発光性ジカルボン酸分子とアミン分子を組み合わせることにより、チャンネル型空孔を有する 3 成分系超分子有機発光体を作成し、その結晶構造、光学特性について検討した。アミン分子としては、*rac*-1-(2-naphthyl)ethylamine (*rac*-1)を、発光体ジカルボン酸分子として、2,6-naphthalenedicarboxylic acid (**2**)を用いた。



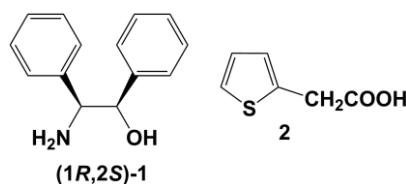
rac-1/2 系超分子錯体(I)を、*rac*-1 と 2 を MeOH 溶液から結晶化させることにより得ることに成功した。錯体 I の X 線結晶構造解析を行ったところ、錯体中、*rac*-1 と 2 は、アミノ基とカルボキシル基による水素結合及びイオン結合 2 次元層状ネットワーク構造を構築していた。興味深いことに、本錯体では、この 2 次元層状ネットワーク構造間に、チャンネル型空孔が形成しており、ゲスト MeOH 分子を、一次的に包接していた。



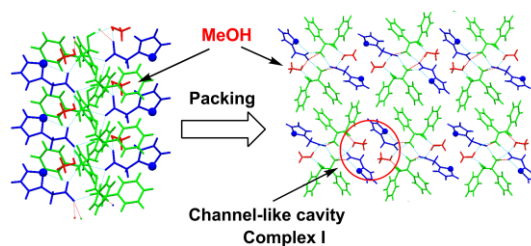
これら錯体の光学特性について検討するため、固体蛍光(PL)スペクトルの測定を行ったところ、錯体 I は、消光することなく蛍光特性($\lambda_{em} = 377$ nm, $\Phi_f = 0.25$)を示した。

(3) チオフェンユニットを有する 3 成分系光学活性超分子有機発光体の創製

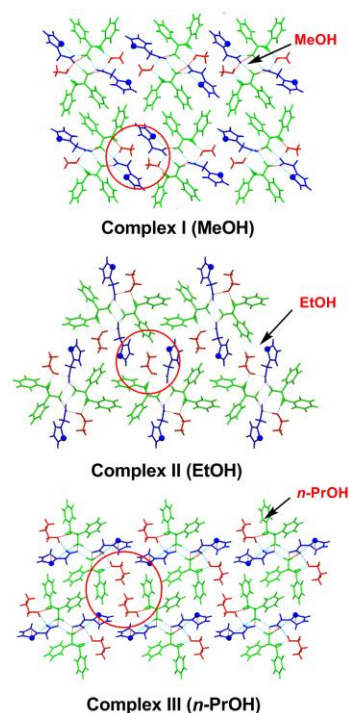
本研究では、光学活性アミン分子として、(1*R*,2*S*)-2-amino-1,2-diphenylethanol [(1*R*,2*S*)-1]を、発光性カルボン酸分子として、チオフェン系化合物である 2-thiopheneacetic acid (**2**)を、組み合わせることにより、光学活性超分子有機発光体を作成し、その錯体構造、光学特性について検討した。



(1*R*,2*S*)-1 と 2 をそれぞれ MeOH、EtOH、*n*-PrOH 溶液に溶解させ、室温中、静置させることにより(1*R*,2*S*)-1/2 系超分子錯体(I、II、III、IV)を得ることに成功した。MeOH 含有錯体 I の X 線結晶構造解析を行ったところ、空間群は *C*2 であり、構成分子(1*R*,2*S*)-1 と 2 は、水素結合及びイオン結合によるヘリカルカラム構造を構築していた。また、カラム間には、チオフェン—ベンゼン相互作用が観測され、カラムの自己集合により生じたチャンネル型空孔内に、第 3 成分 MeOH 分子を一次的に包接していた。第 3 成分 MeOH 分子は、ヒドロキシル基による水素結合、並びに CH- π 相互作用により、チャンネル型空孔内に保持されていた。



続いて、錯体 II、III、IV の X 線結晶構造解析を行った。

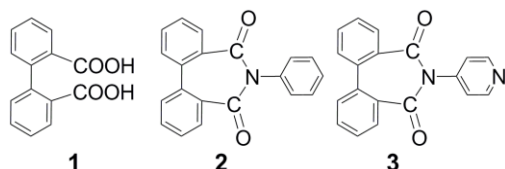


空間群は、錯体 **II** が $P2_12_12_1$ 、錯体 **III** と錯体 **IV** が $P2_1$ であり、錯体 **I** 同様、すべての錯体で(1*R*,2*S*)-**1** と **2** は、水素結合及びイオン結合によるヘリカルカラム構造を構築していた。さらに、カラムの自己集合により生じたチャンネル型空孔内に、対応する第3成分アルコール分子を一次元的に包接していた。興味深いことに、*n*-PrOH 含有錯体 **III** と *n*-BuOH 含有錯体 **IV** のカラムのパッキング構造は類似していたが、MeOH 含有錯体 **I**、EtOH 含有錯体 **II**、*n*-PrOH 含有錯体 **III** (あるいは *n*-BuOH 含有錯体 **IV**) のパッキング構造は、大きく異なっていた。以上より、(1*R*,2*S*)-**1/2** 系超分子錯体は、主として、第3成分構成分子に応じてカラムのパッキング構造を変化させることにより、各種第3成分構成分子を包接することを見出した。

(1*R*,2*S*)-**1/2** 系錯体の光学特性について検討するため、固体状態蛍光(PL)スペクトルの測定を行った。その結果、(1*R*,2*S*)-**1/2** 系錯体では、蛍光特性は、非常に弱かった。

(4) ビフェニル構造を基本骨格とするイミド誘導体のキラリティー発現

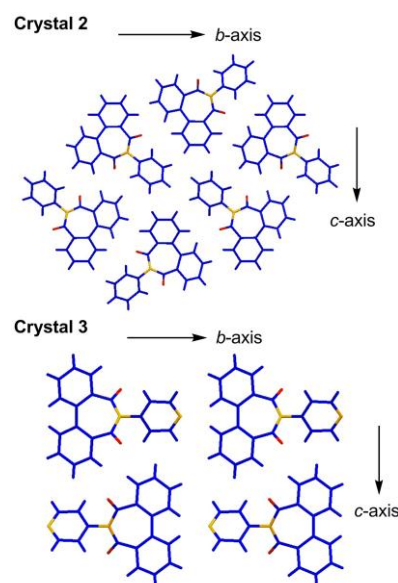
本研究では、軸不斉の誘起・固定化を目的とし、**1** を出発原料として、2,2'位を架橋した2種類のアキラルイミド誘導体(**2,3**)を合成し、そのキラリティー発現挙動について検討した。



目的イミド架橋化合物 **2, 3** は、**1** を出発原料として、2段階反応により、高収率で得ることに成功した。化合物 **2** を酢酸エチル中、結晶化させたところ、針状結晶が得られたのでX線結晶構造解析を行った。その結果、空間群は $P2_12_12_1$ と、キラルな結晶系であることが判明した。同一バッチより選んだ5個の結晶に関して、固体 CD スペクトルを測定したところ、すべて同じ絶対配置を持った結晶であった。この結晶をアセトニトリル中に溶解し、溶液状態での CD スペクトルを測定したところ、CD シグナルは消失した。このことにより、溶液中では、内部軸の回転によりラセミ混合物として存在しているものと考えられる。さらに、結晶化過程に種結晶を用いることで、目的とする絶対構造の結晶を多量に得ることに成功した。

同様に、化合物 **3** についても酢酸エチル中、結晶化させたところ、針状結晶が得られたので X 線結晶構造解析を行った。空間群はそれ

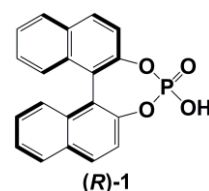
ぞれ、 $C222_1$ であり、キラルな結晶系であることが判明した。



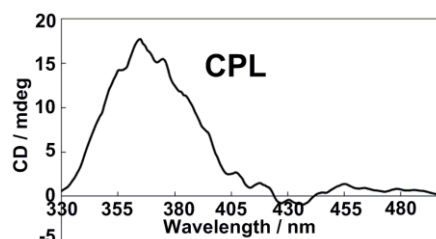
以上、本研究では、内部回転軸を有するビフェニル骨格をイミドブリッジすることにより、固体結晶状態で、キラリティーを発現できることを見出した。

(5) 架橋ビナフチル誘導体のキラルな光学特性

本研究では、軸不斉を有する光学活性架橋ビナフチル化合物である、(*R*)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate [(*R*)-**1**]の固体状態におけるキラルな光学特性について検討した。



まず化合物(*R*)-**1** の固体蛍光(PL)スペクトルの測定を行ったところ、極大蛍光波長 356 nm で蛍光特性を示した。続いて、固体 CPL 特性について検討するため、固体 CPL スペクトルを、KBr 法を用いて測定した。その結果、CPL を、*g*-因子約 $+0.4 \times 10^{-3}$ で観測することに成功した。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

① Solid-state chiral optical properties of axially chiral binaphthyl acid derivatives. Kinuta, T.; Sato, T.; Nakano, Y.; Harada, T.; Tajima, N.; Fujiki, M.; Kuroda, R.; Matsubara, Y.; Imai, Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, 134-138. 査読有。

② Control of solid-state chiral optical properties of a supramolecular organic fluorophore containing of 4-(2-arylethynyl)-benzoic acid. Nishiguchi, N.; Kinuta, T.; Nakano, Y.; Harada, T.; Tajima, N.; Sato, T.; Fujiki, M.; Kuroda, R.; Matsubara, Y.; Imai, Y. *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 1092-1098. 査読有。

③ Solid-state fluorescence host complex formed by assembly of two-dimensional layered network structure composed of 2,6-naphthalene-dicarboxylic acid and 2-naphthylethylamine. Shiota, N.; Okuno T.; Kinuta T.; Sato T.; Kuroda R.; Matsubara Y.; Imai Y. *CrystEngComm.* **2011**, 13, 1683-1686. 査読有。

④ Chiral crystallization of ether- and imide-bridged biphenyl compounds without any outside chiral source. Kinuta, T.; Sato, T.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Matsubara, Y.; Imai, Y. *CrystEngComm.* **2010**, 12, 3483-3486. 査読有。

⑤ Colored supramolecular charge-transfer host system using 10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthryl and 2,5-disubstituted-1,4-benzoquinone. Ukegawa, T.; Kinuta, T.; Sato, T.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Matsubara, Y.; Imai, Y. *Tetrahedron* **2010**, 66, 8756-8762. 査読有。

⑥ Solid-state thermochromism observed in charge-transfer complex composed of binaphthol and viologen. Kinuta, T.; Sato, T.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Matsubara, Y.; Imai, Y. *J. Mol. Struct.* **2010**, 982, 45-49. 査読有。

⑦ Control of relationship between conformational and color polymorphs of achiral 2-methyl-3-arylthio-1,4-naphthalenediones. Kinuta, T.; Sato, T.; Harada, T.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Matsubara, Y.; Imai, Y. *J. Mol. Struct.* **2010**, 982, 16-21. 査読有。

⑧ Molecular recognition of bisphenol A and its derivatives using *p*-benzoquinone molecule. Iwase, N.; Kinuta, T.; Tajima, N.; Sato, T.; Kuroda, R.; Matsubara, Y.; Imai, Y.

CrystEngComm. **2010**, 12, 3195-3200. 査読有。

⑨ Tuning mechanism in helical columnar thiophene host system with 2-thienylacetic acid by using (1*R*,2*S*)-2-amino-1,2-diphenylethanol. Shiota, N.; Kinuta, T.; Sato, T.; Kuroda, R.; Matsubara, Y.; Imai, Y. *Tetrahedron* **2010**, 66, 5589-5593. 査読有。

[学会発表] (計 7 件)

① 絹田貴史・原田拓典・田島暢夫・佐藤友宏・黒田玲子・松原凱男・今井喜胤、「ナフトキノン骨格を有するチオエーテル化合物のポリモルフィズム特性」、『第 21 回基礎有機化学討論会』2P28、名古屋（名古屋大学・東山キャンパス）、2010 年 9 月 10 日

② 汐田直貴・木本貴也・絹田貴史・佐藤友宏・黒田玲子・松原凱男・今井喜胤、「チオフェンカルボン酸—アミン系超分子ホスト発光体の創製」、『第 21 回基礎有機化学討論会』2P68、名古屋（名古屋大学・東山キャンパス）、2010 年 9 月 10 日

③ 西口範昭・絹田貴史・原田拓典・中野陽子・田島暢夫・佐藤友宏・藤木道也・黒田玲子・松原凱男・今井喜胤、「 π -共役拡張型超分子有機発光体のキラル光学特性制御」、『第 21 回基礎有機化学討論会』2P72、名古屋（名古屋大学東山キャンパス）、2010 年 9 月 10 日

④ 絹田貴史・中野陽子・原田拓典・佐藤友宏・藤木道也・黒田玲子・松原凱男・今井喜胤、「架橋ビフェニルおよびビナフチル誘導体の結晶構造とキラルな光学特性」、『第 21 回基礎有機化学討論会』1P33、名古屋（名古屋大学・東山キャンパス）、2010 年 9 月 9 日

⑤ 受川達也・絹田貴史・田嶋暢夫・佐藤友宏・黒田玲子・松原凱男・今井喜胤、「 π 共役拡張型ビナフトール誘導体—メチルベンゾキノン系 CT ホスト錯体の創製」『第 21 回基礎有機化学討論会』1P75、名古屋（名古屋大学）、2010 年 9 月 9 日

⑥ 絹田貴史、汐田直貴、佐藤友宏、徳留隼人、黒田玲子、藤木道也、松原凱男、宮澤三雄、今井喜胤、「軸不斉化合物及びアミン誘導体との超分子錯体における円偏光発光 (CPL) 特性」、『2011 年光化学討論会』3P058、宮崎（宮崎市河畔コンベンションセンター）、2011 年 9 月 8 日

⑦ 奥野峻大・汐田直貴・絹田貴史・佐藤友宏・中野陽子・徳留隼人・藤木道也・黒田玲子・松原凱男・今井喜胤、「フェニルスルホ

ン酸誘導体とキラルなアミン誘導体を用いた光学活性超分子有機発光体の創製』、『2011年光化学討論会』、3P059、宮崎（宮崎市河畔コンベンションセンター）、2011年9月8日

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・講師

研究者番号：80388496

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し