

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05094

研究課題名(和文) 外部刺激応答型ヘリックスピレン円偏光発光(CPL)材料の創製

研究課題名(英文) Creation of Helix Pyrene Circularly Polarized Luminescent (CPL) Materials Responsive to External Stimuli

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：発光には、左回転する光・右回転する光、2種類の回転する光・円偏光発光(CPL)が存在する。本研究では、発光性ユニットとして、ピレン環を用い、柔軟性に富んだあるいは硬直した各種有機基本骨格(ペプチド、ピナフチル、パラシクロファン)と組み合わせることにより、新しい光学活性ピレン円偏光発光(CPL)体を合成し、同じキラリティーを有する発光体から、外部刺激による左右両方のCPL発光に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1種類の光学活性ピレン発光体、1種類のアキラルなピレン発光体から、左右両方の回転する光・円偏光発光(CPL)を作り出すことに成功した。この成果は、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ルな発光体から回転する光を放出させることが可能であることを示しており、円偏光発光(CPL)体開発の幅が、大幅に広がると考えられる。

研究成果の概要(英文)：There are two types of circularly polarized luminescence (CPL): left-rotating and right-rotating luminescence. In this study, we prepared a new optically active flexible or rigid pyrene circularly polarized luminescent material with fluorescent pyrene rings. These luminophores can emit both left- and right-handed CPL from a luminescent material with the same chirality by external stimuli.

研究分野：キラル分光

キーワード：円偏光発光 CPL 磁気円偏光発光 MCPL 非古典的円偏光発光 NC-CPL キラル 蛍光

## 1. 研究開始当初の背景

発光には、直線偏光とは異なる光学特性を有する、左回転・右回転 2 種類の円偏光発光 (CPL) が存在し、植物成長制御などに利用が期待されている。しかしながら、現在は、円偏光フィルターを用いることにより、大幅なエネルギーロスを伴いつつ、CPL を作り出している。

現在、各種 CPL 体が開発されているが、(1) CPL 強度・円偏光度 (CPL の回転度) の増幅のための分子設計は、試行錯誤な状況であり、ボトムアップ的な研究が必要とされている。さらには、(2) 左回転・右回転の CPL 発光を得るには、それぞれ、キラリティーの異なる R 体・S 体 2 種類の光学活性 CPL 体が必要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、柔軟性に富んだあるいは硬直した光学活性基本骨格に、発光性ピレンユニットを連結させた光学活性ピレン円偏光発光 (CPL) 体を合成し、発光性ピレンユニットの精密なキラルな空間配置制御により、CPL のスイッチ・メモリー・増幅・消去さらには CPL 波長のチューニングを可能にする非古典的 CPL (NC-CPL) 発光系の実現を試みる。具体的には、(1) CPL 強度・円偏光度の増強を試み、さらに、(2) 同じキラリティーを有する CPL 体から、外部刺激による左右両方の CPL 発光を試みる。

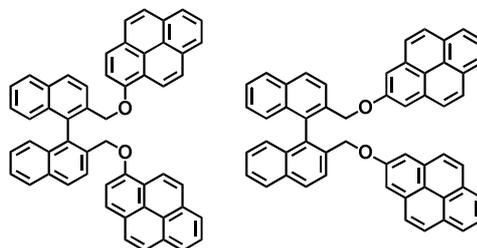
## 3. 研究の方法

光学活性部位として、点不斉を有する直鎖状ペプチドユニット、軸不斉を有するピナフチルユニット、面不斉を有するパラシクロファンユニット、発光性ユニットとして、ピレンユニットを組み合わせることにより、新しい光学活性有機ピレン発光体を合成し、その円偏光発光 (CPL) 特性について検討した。さらに外部刺激として、溶液あるいは固体状態など、外部環境の違い、さらには、外部磁場の印加などを試み、それら外部刺激による CPL 特性制御を試みた。

## 4. 研究成果

### (1) 光学活性ピナフチル-ピレン円偏光発光 (CPL) 体による非古典的 CPL 特性制御

軸不斉ピナフチルの 2,2' 位に、置換位置の異なる発光性ピレンユニットを導入した 2 種類の光学活性ピナフチル-ピレン円偏光発光 (CPL) 体 (右図) を合成し、その CPL 特性について検討した。



$\text{CHCl}_3$  溶液中、CPL スペクトルを測定したところ、1 位置換ピナフチル-ピレン発光体では極大 CPL 波長 ( $\lambda_{\text{CPL}}$ ) = 470 nm、異方性因子 ( $|g_{\text{CPL}}|$ ) =  $1.0 \times 10^{-2}$  で、2 位置換ピナフチル-ピレン発光体では極大 CPL 波長 ( $\lambda_{\text{CPL}}$ ) = 478 nm、異方性因子 ( $|g_{\text{CPL}}|$ ) =  $2.2 \times 10^{-2}$  で、共にピレン環によるエキシマー由来の CPL を観測した。

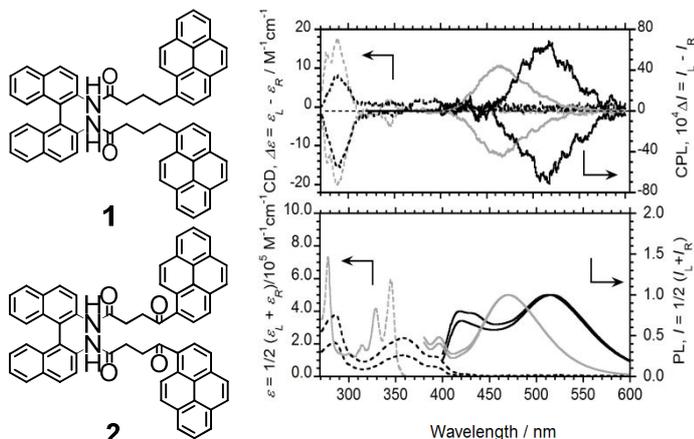
さらに、(S) 体のピナフチル骨格の発光体では、1 位置換発光体では負 (-) の CPL 符号であったのに対し、2 位置換発光体では正 (+) の CPL 符号と、同じ軸不斉の絶対配置にも関わらず、ピレン環の置換位置を変えることによる CPL 符号の完全なる反転に成功した。

## (2) 光学活性ピナフチル-ピレン円偏光発光(CPL)体の創製と CPL 連結基効果

発光性ピレンユニットをアルキル鎖の末端に導入した 2 種類の光学活性ピナフチル-ピレン円偏光発光(CPL)体(1 および 2)の、連結器による CPL チューニング特性について検討した。

発光体 1 および 2 は、それぞれ収率 50%, 22% で得ることに成功した。CPL 特性について検討するため、発光体 1 および 2 の  $\text{CHCl}_3$  溶液状態における CPL スペクトル測定を行った(Fig. 1)。

その結果、発光体 1 では、極大 CPL 波長( $\lambda_{\text{CPL}}$ ) = 470 nm、絶対量子収率( $\Phi_f$ ) 0.21、異方性因子( $|g_{\text{CPL}}|$ ) =  $\sim 4.2 \times 10^{-3}$  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た発光体 2 では、極大 CPL 波長( $\lambda_{\text{CPL}}$ ) = 515 nm、絶対量子収率( $\Phi_f$ ) 0.12、異方性因子( $|g_{\text{CPL}}|$ ) =  $\sim 6.1 \times 10^{-3}$  で CPL スペクトルを観測し、CPL の長波長化を達成した。



**Fig. 1** CD and UV-vis absorption spectra of 1 (gray dotted lines) and 2 (black dotted lines), CPL and PL spectra of 1 (gray lines) and 2 (black lines) in  $\text{CHCl}_3$  (in  $1.0 \times 10^{-4}$  M).

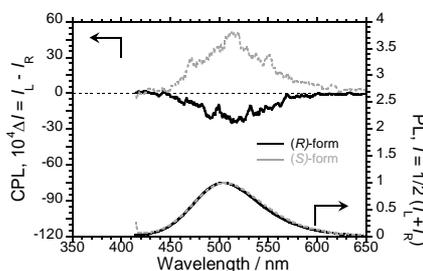
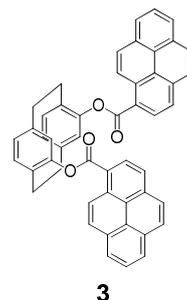
## (3) 面不斉パラシクロファンを基本骨格とするパラシクロファン-ピレン円偏光発光(CPL)体の開発

本研究では、 $C_2$  対称性を基本骨格に、軸不斉ピナフチルユニットを面不斉パラシクロファンユニットへと変えることによる基本骨格の剛直性の増加に伴った異方性因子( $g$  値)の増強、さらにはピレンのエキシマー発光由来の非古典的 CPL 特性制御を目的とし、面不斉パラシクロファン-ピレン円偏光発光(CPL)体(3)を開発した。

面不斉パラシクロファン-ピレン発光体 3 は、(*R*)および(*S*)体の 4,12-dihydroxy[2,2]paracyclophane と 1-pyrenecarboxylic acid を反応させることにより、約 43% の収率で得ることに成功した。

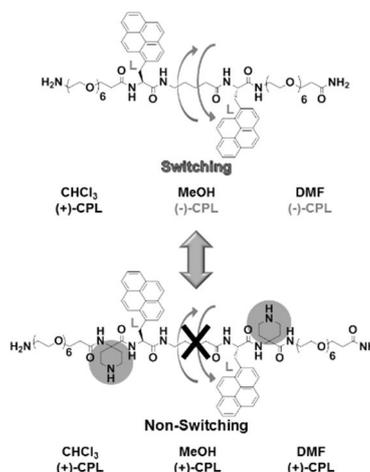
CPL 特性の評価を行ったところ、 $\text{CHCl}_3$  溶液中では、ピレンのエキシマー発光は観測されず、モノマー発光のみが観測された。さらに、CPL 特性の発現には至らなかった。

そこで、固体 KBr pellet 状態において、CPL 特性評価を行った(右図)。その結果、興味深いことに、溶液状態とは異なり、極大 CPL 波長( $\lambda_{\text{CPL}}$ ) = 513 nm に、(*R*)体からは負(-)の、(*S*)体からは正(+ )のエキシマー-CPL が観測され、異方性因子( $|g_{\text{CPL}}|$ )は  $3.8 \times 10^{-3}$  であった。これは、このパラシクロファン-ピレン発光体が、分子内ではなく、分子間のピレン環相互作用によるエキシマー相互作用から CPL を発出していることを示している。



#### (4) ペプチド-ピレン円偏光発光(CPL)体の開発とピペリジン CPL チューニング特性

光学活性ペプチド-ピレン円偏光発光(CPL)体(右図)を用い、その溶媒依存 CPL 特性について検討した。興味深いことに、 $\text{CHCl}_3$  溶液状態では、左回転である正(+)  
の CPL を観測したのに対し、DMF 溶液状態では右回転である負(-)の CPL を観測することに成功した。続いて、このペプチド主鎖にピペリジンユニットを導入した光学活性ペプチド-ピレン-ピペリジン CPL 体を用い、その溶媒依存 CPL 特性について検討した。その結果、溶媒により、CPL の回転方向が変化するスイッチング現象が発現しなかった。以上、ペプチド-ピレン有機発光体にピペリジンユニットを導入することで、CPL のチューニング特性を制御することに成功し、ペプチドキラリティーが D 体、L 体のどちらかのみであっても、溶媒効果とピペリジン効果により、様々な CPL 特性を発現させることが可能であることを示した。



#### (5) ピレニルアラニンと 2-アミノイソブタン酸(Aib)を組み合わせた新規ペプチド-ピレン円偏光発光(CPL)体の開発

本研究では、ペプチド固相合成法である Fmoc 法を用いて、ペプチド主鎖に 2-アミノイソブタン酸 (Aib)を導入することにより、新しい光学活性 Aib ペプチド-ピレン円偏光発光(CPL)体(Aib1-Aib5)の創製を試み、その CPL 特性について検討した(Fig. 2)。Aib をペプチド

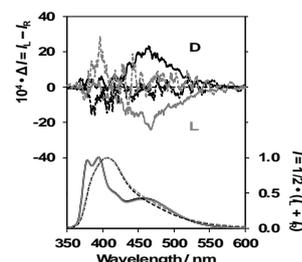
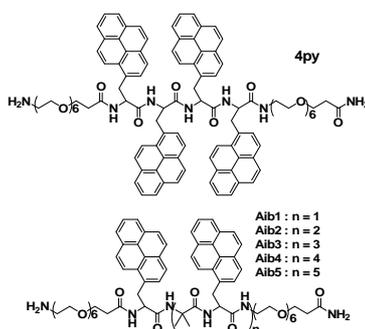


Fig. 2 CPL and PL spectra of Aib3 (solid lines) and 4py (dotted lines) [D-isomer (black lines) and L-isomer (grey lines)] in EtOH ( $1.0 \times 10^{-4}$  M).

主鎖に導入することにより、1つのペプチド発光体中に導入するピレンの数を6つまで増やすことに成功した(Aib5)。また、ピレンを4個備えた Aib3 と、それに対応する Aib を含まないペプチド発光体 4Py の EtOH 溶液中における CPL スペクトルを測定したところ、Aib3 は 4Py に比べ、ピレン基由来のエキシマー-CPL を増強することに成功し、その異方性因子( $g_{\text{CPL}}$ )は、 $10^{-2}$  オーダーであった。

以上、新しい光学活性 Aib ペプチド-ピレン CPL 体の創製に成功した。

#### (6) 磁場中におけるピレン発光体からの磁気円偏光発光(MCPL)

一般的に、左回転円偏光発光(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。

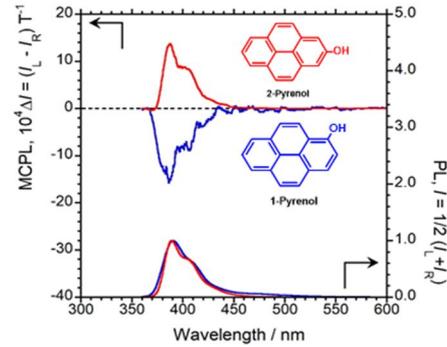
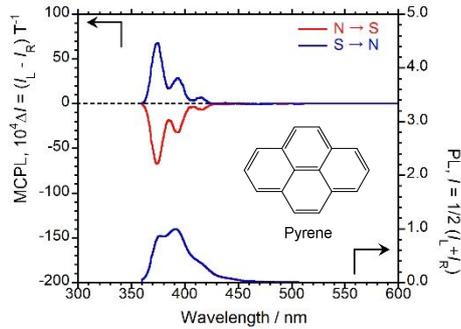
本研究では、アキラルな発光体から、磁場の印加など、外部環境を変化させることにより、左右両方の CPL を作り出す非古典的 CPL(NC-CPL)特性制御について検討した。

アキラル発光体ピレンの CPL スペクトルを  $\text{CHCl}_3$  溶液中、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、極大 MCPL 波長( $\lambda_{\text{MCPL}}$ ) 374 nm、異方性因子( $g_{\text{MCPL}}$ ) =  $8.2 \times 10^{-3}$  で観測することに成功した(左下図)。さらに、ピレンに印加する磁場の方向を変えることにより、MCPL の回転方向をコントロールすることに成功した。

続いて、アキラルなピレン発光体 1-ピレノール、2-ピレノールに対して、 $\text{CHCl}_3$  溶液中、磁場をかけることにより MCPL 特性の発現を試みた。

その結果、 $10^{-3}/\text{T}^{-1}$  オーダーの MCPL の発現に成功した。これらピレン発光体は、アキラルであるが、磁場の方向[N-Up(N $\rightarrow$ S)あるいはS-Up(S $\rightarrow$ N)]を変えることにより、MCPL の回転方向を制御することに成功した。さらに興味深いことに、磁場の方向を固定した場合、1-ピレノールと2-ピレノールで、完全な MCPL の回転方向の反転に成功した(右下図; N-Up)。

以上、アキラルなピレン発光体から、磁場の印加により、左右両方の CPL を作り出すことに成功した。これら結果は、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ルな発光体から CPL を発出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。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kaji Daiki, Ikeda Shintaro, Takamura Kenya, Tajima Nobuo, Shizuma Motohiro, Mori Tadashi, Miyasaka Makoto, Imai Yoshitane	4. 巻 48
2. 論文標題 Sign Control of Circularly Polarized Luminescence Based on Geometric Arrangement of Fluorescent Pyrene Units in a Binaphthyl Scaffold	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 874 ~ 876
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190246	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hara Nobuyuki, Okuda Koji, Shizuma Motohiro, Tajima Nobuo, Imai Yoshitane	4. 巻 4
2. 論文標題 Control of Circularly Polarised Luminescence Using a Suitable Wired Structure Connecting a Binaphthyl with Two Pyrenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 10209 ~ 10213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201902176	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mimura, Y.; Kitamura, S.; Shizuma, M.; Kitamatsu, M.; Imai, Y.	4. 巻 16
2. 論文標題 9.Circular Dichroism and Circularly Polarised Luminescence of Bipyrenyl Oligopeptides, with Piperidines added in the Peptide Chains	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 8273 - 8279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8OB01869C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mimura Yuki, Motomura Yuki, Kitamatsu Mizuki, Imai Yoshitane	4. 巻 8
2. 論文標題 Development of Circularly Polarized Luminescence (CPL) Peptides Containing Pyrenylalanines and 2-Aminoisobutyric Acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Processes	6. 最初と最後の頁 1550 ~ 1550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/pr8121550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mimura Yuki, Motomura Yuki, Kitamatsu Mizuki, Imai Yoshitane	4. 巻 61
2. 論文標題 Sign inversion of excimer circularly polarized luminescence in water-soluble bipyrenyl oligopeptides through an odd-even effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 152238 ~ 152238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.152238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kaji Daiki, Okada Hana, Hara Nobuyuki, Kondo Yoshiro, Suzuki Satoko, Miyasaka Makoto, Fujiki Michiya, Imai Yoshitane	4. 巻 49
2. 論文標題 Non-classically Controlled Sign in a 1.6 Tesla Magnetic Circularly Polarized Luminescence of Three Pyrenes in a Chloroform and a PMMA Film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 674 ~ 676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200136	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hara Nobuyuki, Shizuma Motohiro, Harada Takunori, Imai Yoshitane	4. 巻 10
2. 論文標題 Inter- and intramolecular excimer circularly polarised luminescence of planar chiral paracyclophane-pyrene luminophores	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 11335 ~ 11338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra01552k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imai Yoshitane	4. 巻 12
2. 論文標題 Generation of Circularly Polarized Luminescence by Symmetry Breaking	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 1786 ~ 1786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym12111786	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 楳大輝・池田進太郎・高村健也・静間基博・森直・宮坂誠・今井喜胤
2. 発表標題 光学活性ピナフチル-ピレン円偏光発光(CPL)体における非古典的CPL特性制御
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 光学活性ペプチド - ピレン発光体の円偏光発光(CPL)チューニング
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------