

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19081

研究課題名(和文)有機円偏光発光材料創出を指向した分子設計の確立とその学理の構築

研究課題名(英文)Rational molecular design toward creation of circularly polarized luminescent organic materials

研究代表者

清水 宗治(Shimizu, Soji)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70431492

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文):優れた円偏光発光特性を示す有機色素分子の分子設計として、円偏光発光の理論式に基づき、色素分子の環状配列構造を提案した。この構造では面内方向の遷移電気双極子モーメントが相殺されることから、有機色素分子における本質的に大きな遷移電気双極子モーメントに起因する小さな円偏光度という欠点が改善できる可能性がある。実際にジケトピロロピロールを用いて、環状オリゴマー分子の合成・単離を行い、ラセミ体として得ることに成功したが、キラルカラム中で分解したことから、光学分割には至っていない。TDDFT計算を用いた理論計算では高い円偏光度が示されたことから、本研究計画の分子設計指針の確からしさが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

円偏光発光特性を示す有機色素分子は、3次元ディスプレイへの応用など、次世代の光情報技術を担う分子材料として注目されている一方で、優れた円偏光発光特性を示す分子構造についての知見はほとんど示されていない。本研究では円偏光発光の理論式に基づき、色素分子を環状に配列することを提案した。最終的な目的分子の単離には安定性の問題から達成できてはいないが、合成と理論計算の両方から、分子構造と円偏光発光特性の相関について解明し、本研究で提案した分子設計の有用性を示すことができた。

研究成果の概要(英文): In this research project, a cyclic arrangement of chromophore molecules is proposed as a rational molecular design toward prominent circular polarized luminescent organic molecules. In this molecular design, small anisotropy factor (g value) of circular polarized luminescence of organic chromophores due to their inherently large transition electric dipole moments can be improved by canceling transition electric dipole moments along the circumferential direction. On the basis of this molecular design, cyclic oligomers of diketopyrrolopyrrole were synthesized and isolated using size exclusion chromatography. Due to decomposition in chiral columns, optical resolution has not been successful yet. The high theoretical g value based on the TDDFT calculations indicated potential of this molecular design toward creation of circularly polarized organic materials.

研究分野：有機化学

キーワード：円偏光発光 キラリティ 有機環状分子 ジケトピロロピロール BODIPY

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

円二色性などのキラル光学特性を示す有機色素分子は、光学フィルターや分子認識における色素分子として利用されてきたが、近年では3次元ディスプレイへの応用を指向して、円偏光発光 ((Circularly Polarized Luminescence (CPL)) を示す発光材料に関心が集まっている。CPLとは光学活性分子の発光(蛍光およびリン光)において、左右どちらかの円偏光に偏って発光する挙動であり、3次元ディスプレイにおける光源だけでなく、光記録材料、バイオイメージングなどの次世代光情報技術として注目されている。

CPL 特性は以下の理論式で示される円偏光度 (g 値) と呼ばれる異方性の指標で評価される。

$$g = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2}(I_L + I_R)} = 4Re \left[\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{m}}{|\vec{\mu}|^2 + |\vec{m}|^2} \right]$$

(I_L, I_R : それぞれ左右円偏光強度, $\vec{\mu}$: 遷移電気双極子モーメント, \vec{m} : 遷移磁気双極子モーメント)

一般に有機色素分子では、*遷移の遷移電気双極子モーメントが遷移磁気双極子モーメントと比較して非常に大きいことから、必然的に g 値は小さく、優れた CPL 特性を示す希土類錯体と比較すると2桁ほど小さい値となる。一方、希土類錯体では、優れた CPL 特性を示す反面、発光波長が希土類イオンの種類に依存していることから、発光波長の調整が困難であり、また希土類金属が高価であるというデメリットがある。以上のことから、安価に合成可能で、発光波長が分子構造により調整可能な有機色素分子による CPL 発光材料の開発が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では本質的に大きな g 値を示す有機色素分子の分子設計指針を確立することを目的とした。上述の CPL の理論式から、有機色素分子の g 値を大きくするためには、遷移電気双極子モーメントを、遷移磁気双極子モーメントとバランスを取りながら、極力小さくすることが必要条件として考えられた。有機色素分子では遷移電気双極子モーメントが遷移磁気双極子モーメントよりも3桁ほど大きな値を取るから、単一分子ではどのような構造であっても、これを達成することは不可能であると考えた。そこで、次に色素分子を集合化することで、励起子カップリングにより、遷移電気双極子モーメントを小さくすることを考え、CPL 特性発現のために最適な色素分子の配列様式について検討した。既報の優れた CPL 特性を示す分子の構造および、理論計算を用いた予測に基づき、種々の構造を考慮した結果、色素分子が環状に配列した構造では励起子カップリングにより、面内成分の遷移電気双極子モーメントが相殺されて弱まる一方で、遷移磁気双極子モーメントは面外方向に強まるために、結果として高い CPL 特性を示すことが予想された(図1)。用いる色素分子には優れた蛍光発光を示し、また構造が単純かつ各遷移双極子モーメントが見積もりやすく、さらに分子の対称性から環状の集積構造においてキラルとなりうるジケトピロロピロール (DPP) と、我々が最近、DPP から合成に成功した発光性分子であるピロロピロール-aza-BODIPY (PPAB) を用いることとした。PPAB を用いる理由は、発光波長が構造の一部のヘテロ芳香環の変換により制御可能であることから、CPL 発光波長の制御が可能になると考えたからである。

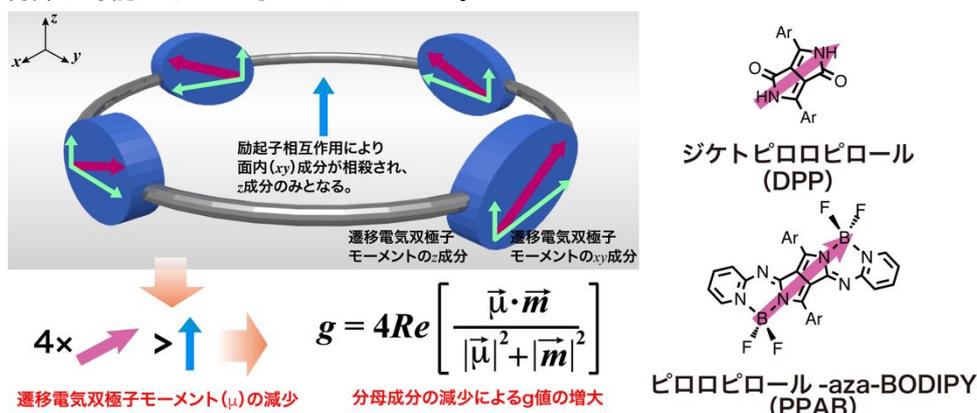


図1. 本研究の基本的な概念となる環状構造における本質的に優れた CPL 特性の発現と基盤となる有機色素分子 (右) および遷移電気双極子モーメントの向き (矢印)

3. 研究の方法

合成研究の起点として、パラ位がホウ素化された DPP および PPAB の合成に取り組んだ。これらを前駆体に用いて、近年、山子らが報告した白金錯体を基軸としたシクロパラフェニレン合成を参考に環状オリゴマーの合成を試みた(図2)。得られたオリゴマーは環のサイズの違いにより、サイズ排除カラムクロマトグラフィーを用いることで分離を行った。NMR および質量分析にて構造同定を行った後、キラルカラムを用いて HPLC でラセミ体の光学分割を試みた。ま

た、環状構造における g 値について、DFT 計算を用いて評価を行った。

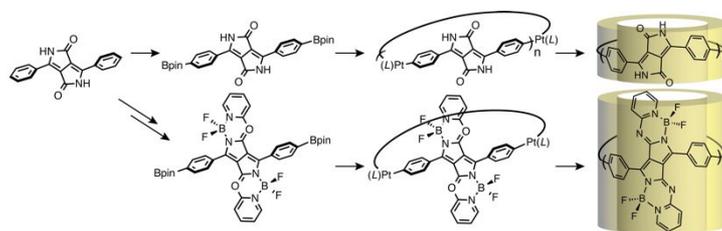


図2. 標的分子の合成ルート

4. 研究成果

研究計画では環状 PPAB の合成まで予定していたが、環状 DPP の合成において、溶解性や反応性などの課題が多く、解決に時間を要したことから、本研究では環状 DPP 合成までを行った。

合成は窒素上の保護基やアリール置換基部分について、溶解性および反応性の観点から最適化を行い、ベンジルあるいはドデシル保護およびフェニル基を有する DPP を用いて合成を行った。環状 DPP の合成は、まず、*p*-ブロモフェニル基を有する DPP をボリル化した後に、続く白金錯化および脱白金による炭素-炭素結合形成により、環状オリゴマー構造を合成した (図3)。

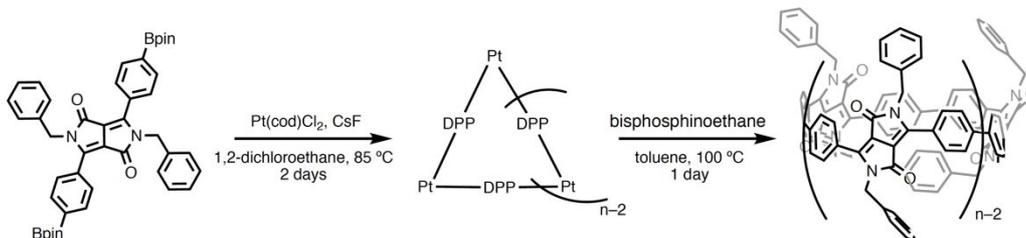


図3. 環状 DPP の合成スキーム

得られた環状オリゴマーをサイズ排除カラムクロマトグラフィーで分離し、4量体から9量体までを単離した。 ^1H NMR スペクトルでは架橋フェニレン部位のプロトンが環サイズに特徴的なシグナルとして観測され、4量体のように環サイズの小さなものでは歪み構造に起因して、直鎖状のオリゴマーと比較して、2本の *p*-フェニレンプロトンの化学シフト差が増大していた (図4)。また、環が大きくなるにつれて、歪みが小さくなるために、大環状のものでは直鎖状のオリゴマーに近い値を示した。同様の傾向は環状ポルフィリンオリゴマーや環状チオフェンオリゴマーでも報告されていることから、これらの ^1H NMR スペクトルから、環状構造が得られていると判断した。

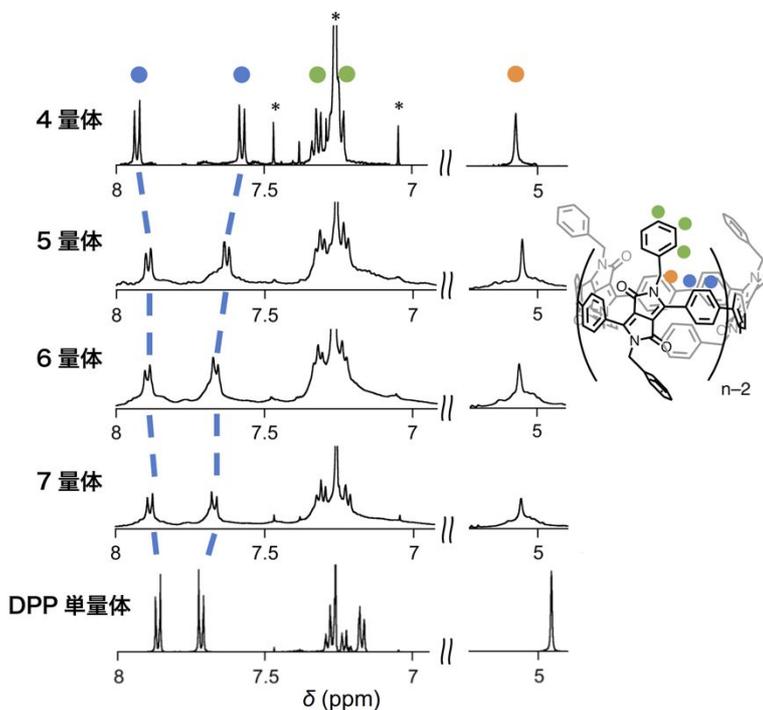


図4. 環状 DPP の ^1H NMR スペクトル

得られた環状4量体の吸収スペクトルは原料の DPP 単量体を比較して、わずかな長波長シフトを示した。一方で、蛍光スペクトルは大きく長波長シフトし、結果として、大きなストークスシフトが見られた (図5)。環状構造における大きなストークスシフトはシクロパラフェニレンでも見られていることから、環状構造に特徴的であり、このことから得られた4量体が環状構造をとっていることが強く支持された。発光の量子収率は29%と中程度の値であり、円偏光発光特性の発現が期待された。

4量体の構造では DPP の向きによりいくつかのジアステレオマーが考えられるが、 ^1H NMR スペクトルは単一の構造を示しており、また、温度可変 NMR 測定でも異性化の挙動は見られなかったことから、得られた4量体では DPP は全て同じ方向を向いたキラルな構造を取っていることが考えられた。

HPLC によりラセミ体の光学分割を試みたが、キラルカラム中で分解したために分離には至っていない。同様の分解挙動はシリカゲルカラムで分離する際も見られたことから、歪み構造の

ためにイミド部分の反応性が上がり、DPP骨格の改変が起こっていると考えられるが、分解物の構造同定には至っていない。今後は分解物の構造同定を進めつつ、イミド部分を立体的に保護した DPP を用いて、環状オリゴマー化を試み、光学活性分子の単離を試みる。

最後に TDDFT 計算を用いて、今回合成した DPP 環状 4 量体の CD 特性について評価を行った。第一遷移は理論振動子強度が小さく、禁制の性質を示した一方で、電気双極子モーメントと遷移磁気双極子モーメントから見積もった理論 CD の g 値は 0.08 と非常に大きく、環状構造におけるキラル光学特性の増強という、研究計画当初の予想を強く裏付ける結果であった。発光について理論計算は行えていないが、CPL についても同様に高い g 値を示すことが期待できる。

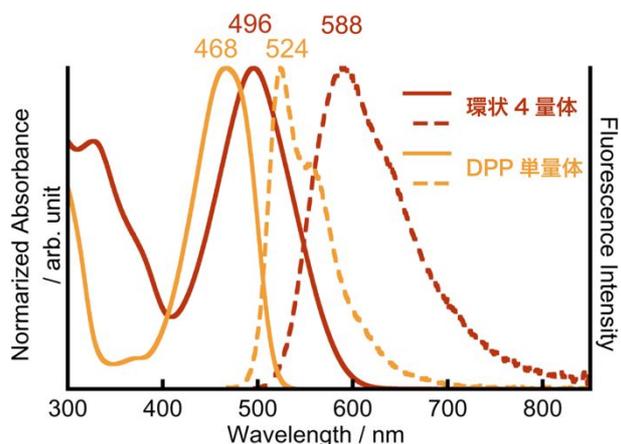


図 5. 吸収 (実線) 及び蛍光 (破線) スペクトル

図 5. 吸収 (実線) 及び蛍光 (破線) スペクトルについて理論計算は行えていないが、CPL についても同様に高い g 値を示すことが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishiyama Akihide, Fukuda Masaya, Mori Shigeki, Furukawa Ko, Fliegl Heike, Furuta Hiroyuki, Shimizu Soji	4. 巻 57
2. 論文標題 Rational Synthesis of Antiaromatic 5,15-Dioxaporphyrin and Oxidation into , -Linked Dimers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9728 ~ 9733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201804648	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 該当する
1. 著者名 Fukuda Masaya, Mori Shigeki, Furuta Hiroyuki, Shimizu Soji	4. 巻 14
2. 論文標題 N Confused Porphyrin aza Dipyrin Chimera: A Versatile Metal Coordination Ligand Using its Unique NH Tautomerism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry ? An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1697 ~ 1702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801750	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 Wang Yemei, Uchihara Koya, Mori Shigeki, Furuta Hiroyuki, Shimizu Soji	4. 巻 21
2. 論文標題 1,3-Dithiole-2-one-Fused Subphthalocyanine and Subporphyrazine: Synthesis and Properties Arising from the 1,3-Dithiole-2-one Units	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3103 ~ 3107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b00752	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 Shimizu Soji	4. 巻 55
2. 論文標題 aza-BODIPY synthesis towards vis/NIR functional chromophores based on a Schiff base forming reaction protocol using lactams and heteroaromatic amines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8722 ~ 8743
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC03365C	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 Kage Yuto, Karasaki Hideaki, Mori Shigeki, Furuta Hiroyuki, Shimizu Soji	4. 巻 84
2. 論文標題 Pyrrolopyrrole Aza BODIPY Analogues as Near Infrared Chromophores and Fluorophores: Red Shift Effects of Substituents on Absorption and Emission Spectra	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 1648 ~ 1652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201900226	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 Feng Ru, Sato Narumi, Yasuda Takuma, Furuta Hiroyuki, Shimizu Soji	4. 巻 56
2. 論文標題 Rational design of pyrrolopyrrole-aza-BODIPY-based acceptor?donor?acceptor triads for organic photovoltaics application	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2975 ~ 2978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC00398K	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 Feng Ru, Sato Narumi, Nomura Mayuka, Saeki Akinori, Nakanotani Hajime, Adachi Chihaya, Yasuda Takuma, Furuta Hiroyuki, Shimizu Soji	4. 巻 8
2. 論文標題 Near-infrared absorbing pyrrolopyrrole aza-BODIPY-based donor-acceptor polymers with reasonable photoresponse	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC01487G	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18件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 鹿毛悠冬、古田弘幸、清水宗治
2. 発表標題 ピロロピロール-アザ-BODIPY二量化による吸収帯の特異な広帯域化
3. 学会等名 第28回万有福岡シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神岡美咲、古田弘幸、清水宗治
2. 発表標題 ジケトピロロピロール白金錯体の合成と発光特性
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ru Feng, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Synthesis of Pyrrolopyrrole-aza-BODIPY-based Polymer for Organic Photovoltaic Application
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神岡美咲、古田弘幸、清水宗治
2. 発表標題 ジケトピロロピロールを基盤とした発光性分子の創出
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ru Feng, Eman Al-Naamani, Akinori Saeki, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Synthesis of Pyrrolopyrrole-aza-BODIPY-based Polymer for Organic Photovoltaic Application
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Misaki Kamioka, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Creation of Diketopyrrolopyrrole-based Luminescence Molecules
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Organic Reactions (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ru Feng, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Synthesis of Pyrrolopyrrole-aza-BODIPY-based Polymers for Organic Solar Cells
3. 学会等名 The 24th Joint Seminar of the Kyushu Branch of the CSJ and the Busan Branch of the KCS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Misaki Kamioka, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Creation of Diketopyrrolopyrrole-based Luminescent Molecules
3. 学会等名 The 24th Joint Seminar of the Kyushu Branch of the CSJ and the Busan Branch of the KCS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuto Kage, Shigeki Mori, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Substituent Effect and Unique Dual Emission of Pyrrolopyrrole aza-BODIPY
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ru Feng, Mayuka Nomura, Akinori Saeki, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Synthesis of Pyrrolopyrrole-aza-BODIPY-based Polymer for Organic Photovoltaic Application
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Soji Shimizu
2. 発表標題 Synthesis of aza-BODIPY Analogues from a Schiff base Forming Reaction and Their Intriguing Optical and Electrochemical Properties
3. 学会等名 The 12th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Misaki Kamioka, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Synthesis of Optical Properties of Circular Diketopyrrolopyrrole
3. 学会等名 1st International Conference on Noncovalent Interactions (ICNI 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神岡美咲、古田弘幸、清水宗治
2. 発表標題 円偏光発光を指向した環状ジケトピロロピロールの合成と光学特性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鹿毛悠冬、唐崎秀朗、森重樹、古田弘幸、清水宗治
2. 発表標題 ピロロピロール-アザ-BODIPYの近赤外発光特性に及ぼす置換基効果
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ru Feng, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Synthesis of Pyrrolopyrrole-aza-BODIPY-based Triads and Their OPV Application
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神岡美咲、古田弘幸、清水宗治
2. 発表標題 円偏光発光を指向した環状ジケトピロロピロールの合成と光学特性
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鹿毛悠冬、古田弘幸、清水宗治
2. 発表標題 ピロロピロール-アザ-BODIPYの近赤外発光特性と置換基効果
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuto Kage, Hideaki Karasaki, Shigeki Mori, Seongsoo Kang, Dongho Kim, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu
2. 発表標題 Pyrrolopyrrole aza-BODIPYs Bearing Electron-Donating Amino Substituents as NIR Fluorophore
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----