

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：24302

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K15256

研究課題名（和文）蛍光色素の超分子化学的積層化による光物性の新展開

研究課題名（英文）New Developments in Photophysical Properties through Supramolecular Interactions of Fluorescent Dyes

研究代表者

今吉 亜由美（Imayoshi, Ayumi）

京都府立大学・生命環境科学研究科・助教

研究者番号：20786462

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：高い円偏光発光（CPL）活性を示す化合物の開発、及び、CPLの理論を分子構造に翻訳する学理の追求を目的とし研究を行った。また蛍光色素の超分子化学的な積層化の研究を遂行した。その結果、分子構造から視覚的にCPL活性を予想する手法の提案などの成果を挙げた。すなわち、ある種の分子では遷移の瞬間に流れる電流を分子構造から考察することで、CPL活性の向上に重要とされる磁気遷移双極子モーメントの方向性などを予想できることを示し、励起状態の化学の学理を深めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

円偏光発光（CPL）は、化合物の励起状態の情報を如実に反映するという学術的な面や、3Dディスプレイ等への応用可能性といった社会的側面から、近年大きな注目を浴びている。本研究では、CPL活性の向上にとくに重要視されているものの、これまで掴み所がなかった磁気遷移双極子モーメント m について学理を深めた。従来CPLの原理を実際の分子構造に反映することは困難であったが、本研究により励起状態の学理を深化させ、光物性をデザインする手段のひとつを提示することができた。

研究成果の概要（英文）：Our research focused on developing compounds with high Circularly Polarized Luminescence (CPL) activity and advancing the understanding of translating CPL theory into molecular structures. We also pursued studies on the supramolecular stacking of fluorescent dyes. The results included proposing methods to visually predict CPL activity from molecular structures. Specifically, for certain molecules, by analyzing the instantaneous current during transitions, we could predict orientations of magnetic transition dipole moments crucial for enhancing CPL activity, thus deepening the theoretical understanding of excited-state chemistry.

研究分野：有機合成化学

キーワード：円偏光発光 励起状態 遷移双極子モーメント

1. 研究開始当初の背景

3D ディスプレイ等に応用可能な円偏光発光 (CPL) は、近年大きな注目を浴び、目覚ましく発展している。CPL は CD (円偏光二色性) の発光版と捉える事ができ、分子の励起状態の情報を如実に反映する。このような CPL の原理は理論式として明らかにされているものの、その原理を実際の分子構造に反映する手段は不明瞭で、とくに小分子の分子構造に CPL の理論を翻訳する学理の確立が強く望まれていた。そのような背景のもと、我々は励起状態の化学に基づく光物性の新展開を目指し研究を開始した。

2. 研究の目的

上述の研究背景のもと、「高い CPL 活性の発現」及び「CPL の理論を分子構造に翻訳する学理の確立」を目的とし研究を行った。またそれらの知見を基に蛍光色素を超分子化学的に積層化させることで、蛍光色素の新たな側面を見出すことを目的とし研究を推進した。

3. 研究の方法

(1) 網羅的に置換基を導入した蛍光色素の合成

高い CPL 活性を示す化合物の開発と、CPL の理論が分子構造とどのように関連しているのかを知るためには、置換基を網羅的に導入した一連の蛍光色素群を合成し、その CPL 活性と分子構造の関連を調べる必要があった。そこで、キラル骨格として最も汎用性の高い化合物の一つであるビナフチルに着目し、ビナフトールの骨格上に網羅的に置換基を導入する合成法を開発した。また、この合成研究の過程で、想定外にビナフチル骨格の芳香属性を崩壊させた特殊な骨格を持つ化合物が得られた。

(2) 分子構造から視覚的に CPL 活性を予想する手法の提案

(1) で得た包括的なビナフトール誘導体群について、分子構造と CPL 活性との関連を、計算化学を用いて考察した。とくに CPL 活性の向上の鍵となる磁気遷移双極子モーメント (m) について、遷移の瞬間に流れる電流 (i) に着目して考察し、電流 (i) の向きから磁気遷移双極子モーメント (m) の向きを予想した。

(3) 蛍光色素の積層化

水素結合可能な側鎖を導入した蛍光色素を合成し、その溶媒中での挙動について時間経過を追って精査した。

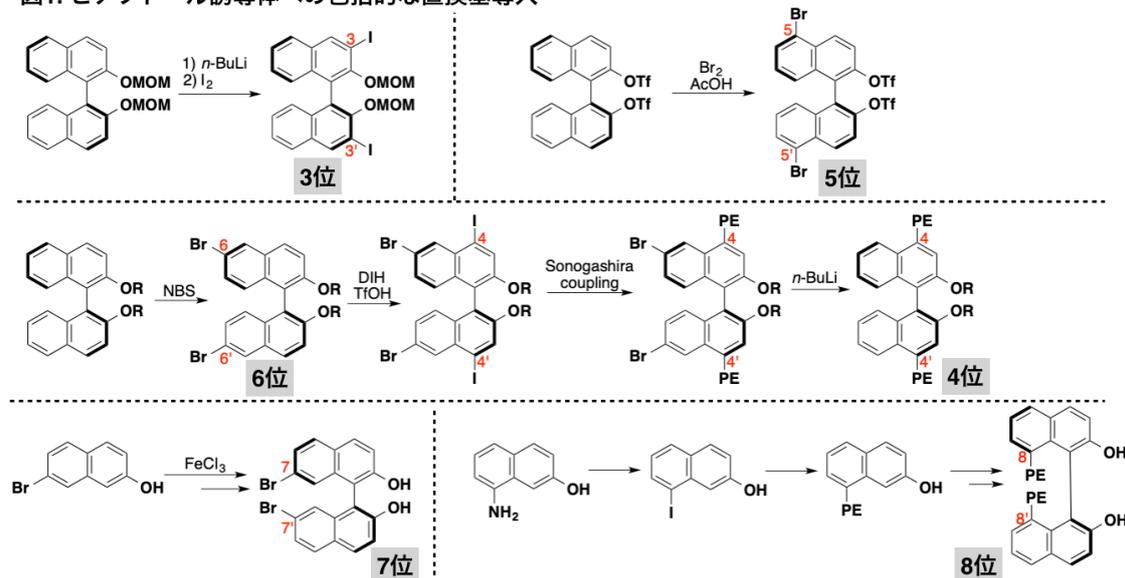
4. 研究成果

(1) 網羅的に置換基を導入した蛍光色素の合成

CPL の理論と分子構造を関連付けるべく、蛍光色素としてフェニルエチニル (PE) 基をビナフトールの 3,3'~8,8' 位に網羅的に導入した化合物群の合成を行った。合成ルートは、ビナフトール誘導体を選択的にハロゲン化を行い、その後菌頭カップリングで PE 基を導入する経路である。

従来からビナフトールの 3,3' 位と 6,6' 位に置換基を導入する方法は知られてきた。すなわち、ビナフトールの水酸基を MOM 基で保護したのちオルトリチオ化を経て 3,3' 位にハロゲンを導入した。またビナフトールの水酸基をアルキル基で保護したのち、ビナフトール本来の反応性の高さを利用

図1. ビナフトール誘導体への包括的な置換基導入



して、6,6'位にハロゲンを導入した。今回さらに、ビナフトールの水酸基に電子求引基である Tf 基を導入し、その後ハロゲン化することで、5,5'位に選択的にハロゲンが導入されたビナフトール誘導体を合成した。また、6,6'位に臭素を導入したのち 4,4'位にヨウ素を置換し、ヨウ素を菌頭カップリングで PE 基に置換したのち 6,6'位の臭素を除去する方法で、4,4'位のみ PE 基を導入したビナフトール誘導体を合成した。さらに 7,7'位および 8,8'位に PE 基を導入した化合物は、ハロゲン化されたナフトール誘導体を二量化してビナフトール誘導体とすることで合成した。これら一連の合成により、ビナフトールの 3,3'~8,8'位に網羅的に置換基を導入する方法を確立した (図 1)。本研究ではこれら二置換体のみならず、PE 基の四置換体や六置換体も合成した。

また興味深いことに、上記の合成検討の過程で、想定外にビナフトール骨格の芳香属性が崩壊した特殊なスピロ骨格を持つ化合物 2 種類を得た。本化合物は X 線結晶構造解析により構造を決定し、極めてひずんだ構造を持っていることを明らかにした。現在、これらの化合物を研究対象とし、新たな研究を展開している。

(2) 分子構造から視覚的に CPL 活性を予想する手法の提案

上記で合成した網羅的な PE 置換ビナフトール誘導体群 (3,3'~8,8'位に PE 基を導入したビナフトール誘導体を **3-PE~8-PE** と命名する) のそれぞれの (S) 体について、CPL 活性を測定した。その結果、**7-PE** のみが正の CPL を示し、**3, 4, 5, 6, 8-PE** はいずれも負の CPL 活性を示した (図 2)。また **7-PE** が最も高い CPL 活性を示した。

この理由を知るべく、量子化学計算を行った。CPL 活性は異方性因子 g_{lum} 値で評価され、電気遷移双極子モーメント μ と磁気遷移双極子モーメント m を用いて $g_{lum} = 4 (|\mu| |m| \cos\theta_{\mu m}) / (|\mu|^2 + |m|^2)$ の関係式で表される。ここで $\theta_{\mu m}$ は μ と m の成す角度であり、 $\theta_{\mu m}$ が鈍角であれば負の CPL、鋭角であれば正の CPL を示す。励起状態の計算の結果、**7-PE** で $\theta_{\mu m}$ が 80.5°、**6-PE** で $\theta_{\mu m}$ が 97.8°となり、CPL の符号が反転する実験事実と一致した。小分子では一般的に $\mu \gg m$ となるため、 g_{lum} は $g_{lum} \approx 4 \cos\theta_{\mu m} |m|/|\mu|$ の式で近似される。計算から得られた **7-PE** の μ 、 m は、 μ が比較的小さく m が大きな値を取ることが明らかとなり、**7-PE** が高い CPL 活性 ($|g_{lum}|$) を示すことを支持した。

さらに考察を深め、磁気遷移双極子モーメント m の向きを分子構造から視覚的に予想するために、遷移の瞬間に流れる電流 (i) に着目した。古典的な図より、磁気双極子モーメント m の方向は電流 (i) と図 3 のような関係にある。また、本化合物群の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移は LUMO \rightarrow HOMO 遷移が主要な遷移である。この場合、 m の向きは次のように説明される。

3-PE~8-PE の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の過程で、電子が上側のナフトレンユニットから下側のナフトレンユニットへと移動する場合、 μ は下から上に向かって走る (図 4)。一般的に、電子の動きと逆方向に電流は流れるため、遷移の瞬間に流れる電流 (i) は、 μ と同じ方向 (すなわち、下側のナフトレンユニットから上側のナフトレンユニットへ) に流れる。

このとき注目すべきは、原点- μ の軸に対する電流 (i) の周り方である。すなわち、**7-PE** では原点- μ の軸に対し電流は左回りに流れるが、**3, 4, 5, 6, 8-PE** では右回りに電流が流れる。つまり、電流 (i) の流れる方向性は、**7-PE** でも **3, 4, 5, 6, 8-PE** でも同様に下側のナフトレンユニットから上側のナフトレンユニットへの方向性であるが、電流 (i) が流れる周り方は、**7-PE** と **3, 4, 5, 6, 8-PE** では原点- μ 軸に対して逆回りになる。

ここで、電流 (i) の周り方が逆回りになると、図 3 より、 m は逆方向を向くことになる。それゆえ、原点- μ の軸に対し、**7-PE** では m が μ と同じ側 (すなわち鋭角) を向くのにに対し、**4, 5, 6, 8-PE** では m が μ と反対側 (すなわち鈍角) を向くことになる。このため **7-PE** のみで CPL の符号が反転したと考えられる。さらに、電流 (i) の周り具合を見ると、**7-PE** で最もコイル状に原点- μ 軸の周りを顕著に周る。そのため、**7-PE** で m の値が大きくなり、**3-PE~8-PE** のなかで **7-PE** が最も高い g_{lum} を示したと考えた。

本考え方は、すべての CPL 活性分子の m の方向性を予想するものではない。しかし、今回のような $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の主要な遷移が LUMO \rightarrow HOMO 遷移である C_2 対称分子では、分子構造と CPL 活性の関連性を説明するための一つの考え方となると考えている。

以上のように、これまで掘り所なかった磁気遷移双極子モーメント m を、視覚的に予想し、分子構造と CPL 活性との関連を説明した。

(3) 蛍光色素の積層化

(1), (2) で小分子の励起状態の光物性について学理を深化させたため、(3) ではさらに高次の構造体での蛍光色素の知見を得るべく、蛍光色素の積層化に取り組んだ。V 字型キサンテン色

図2. フェニルエチニル (PE) 基を3,3'~8,8'位までに網羅的に導入した化合物群のCPLの符号反転

compound	g_{lum} (exp)
(S)-3-PE	-1.5×10^{-3}
(S)-4-PE	-0.52×10^{-3}
(S)-5-PE	-1.9×10^{-3}
(S)-6-PE	-1.8×10^{-3}
(S)-7-PE	$+5.6 \times 10^{-3}$
(S)-8-PE	-1.8×10^{-3}

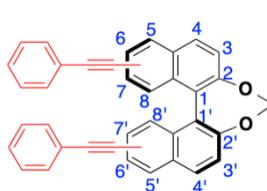
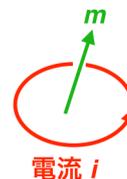
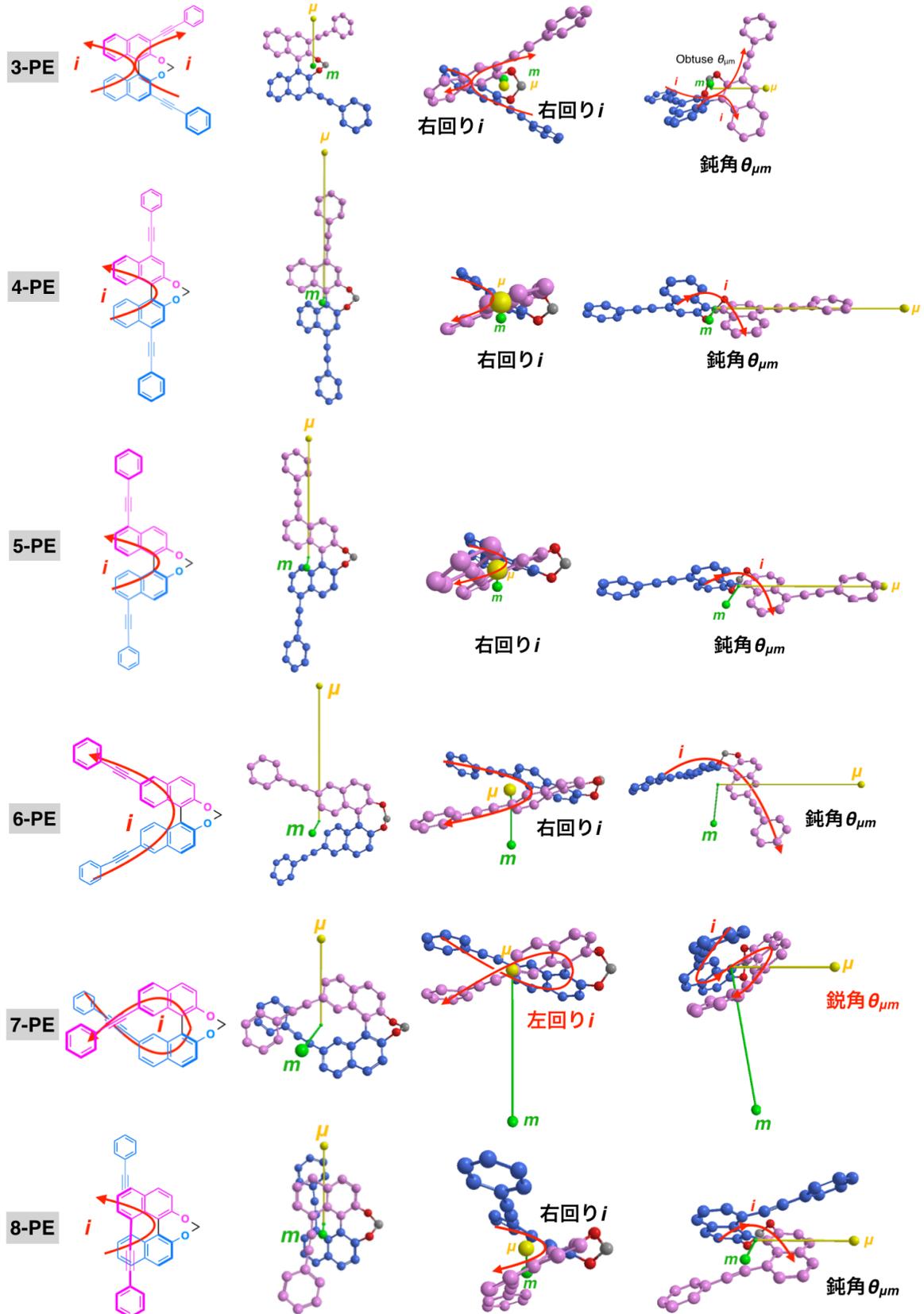


図3. 古典的な磁気双極子モーメント m と電流 i の関係



素の側鎖に水素結合可能なペプチド鎖を導入し、溶媒中での挙動を精査した。その結果、温度可変 $^1\text{H NMR}$ 解析より V 字型キサンテン色素が超分子化学的に積層化している様子が示唆された。また、溶液の pH によって時間経過に伴う色変化の速度と色調が異なり、それぞれの pH で異なる超分子化学的な相互作用の挙動が見られた。

図4. $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移における電気遷移双極子モーメント μ (黄色), 磁気遷移双極子モーメント m (黄緑) と遷移の瞬間に流れる電流 i (赤色) (μ の方向からの top view) (μ の方向からの side view)



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sakai Misato, Fujio Shinya, Imayoshi Ayumi, Sasamori Takahiro, Okada Keita, Imai Yoshiane, Hasegawa Masashi, Tsubaki Kazunori	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Optical Properties of Binaphthyl Derivatives with Comprehensive Introduction of Phenylethynyl Groups	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.202400159	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 Sakai Misato, Wakabayashi Sae, Hasegawa Koki, Imayoshi Ayumi, Imai Yoshitane, Sasamori Takahiro, Tsubaki Kazunori	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis and optical properties of chiral dinaphthofuran possessing two methyl groups in the bay region	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/chemle/upae013	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 Imayoshi Ayumi, Fujio Shinya, Nagaya Yuuki, Sakai Misato, Terazawa Atsushi, Sakura Misa, Okada Keita, Kimoto Takahiro, Mori Tadashi, Imai Yoshitane, Hada Masahiko, Tsubaki Kazunori	4. 巻 -
2. 論文標題 Inversion of Circularly Polarized Luminescence in Phenylethynyl-substituted Binaphthol Derivatives	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.26434/chemrxiv-2024-3xz4v	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 酒井 美里、長屋 勇輝、藤尾 晋哉、岡田 啓汰、今吉 亜由美、今井 喜胤、椿 一典
2. 発表標題 ピナフチルを基本骨格とする多置換フェニルアセチレン体の合成及び機能評価
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 酒井 美里、長屋 勇輝、藤尾 晋哉、岡田 啓汰、今吉 亜由美、今井 喜胤、椿 一典
2. 発表標題 フェニルアセチレンを多数導入したピナフチル類の合成及び機能評価 -ピナフチル誘導体における効果的な 系拡張-
3. 学会等名 第73回日本薬学会関西支部総会・大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 対称性を有した V 字型キサント色素の合成と構造-物性相関
2. 発表標題 辻村 悠真、岡崎 直樹、山上 紅里、今吉 亜由美、椿 一典
3. 学会等名 第49回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ayumi Imayoshi
2. 発表標題 Sign Inversion of CPL of Phenylacetylene-Substituted Binaphthol Derivatives
3. 学会等名 International CPL and CPEL Conference 2023 in Osaka, JAPAN (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 対称性を有したV字型キサント色素の合成と構造物性-相関
2. 発表標題 辻村 悠真、岡崎 直樹、鳥居 彩芽、山上 紅里、今吉 亜由美、椿 一典
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Misato Sakai, Yuuki Nagaya, Shinya Fujio, Keita Okada, Ayumi Imayoshi, Yoshitane Imai, Kazunori Tsubaki
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Binaphthyl Derivatives with Two Phenylethynyl Groups
3. 学会等名 International CPL and CPEL Conference 2023 in Osaka, JAPAN (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 酒井 美里、長屋 勇輝、藤尾 晋也、岡田 啓汰、今吉 亜由美、今井喜胤、椿 一典
2. 発表標題 多置換フェニルアセチレンピナフチルの合成と機能評価
3. 学会等名 第42回有機合成若手セミナー 明日の有機合成を担う人のために
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長屋 勇輝、藤尾 晋哉、今吉 亜由美、岡田 啓汰、今井 喜胤、椿 一典
2. 発表標題 ピナフチル骨格の二面角に着目した円偏光発光 (CPL) 活性分子に最適な分子構造の精査と積層化に関する研究
3. 学会等名 第72回日本薬学会関西支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井美里、若林沙依、長谷川公紀、今吉亜由美、今井喜胤、椿一典
2. 発表標題 軸不斉を有する Dinaphtho[2,1,1',2']furan の合成及び機能評価
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022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
---------	---------