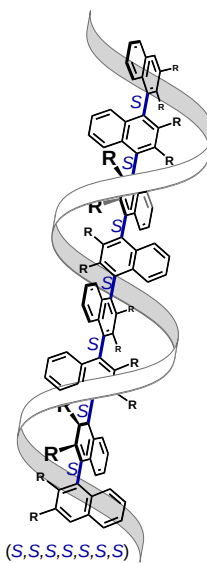
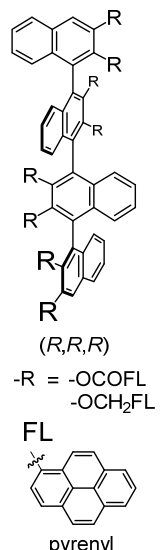
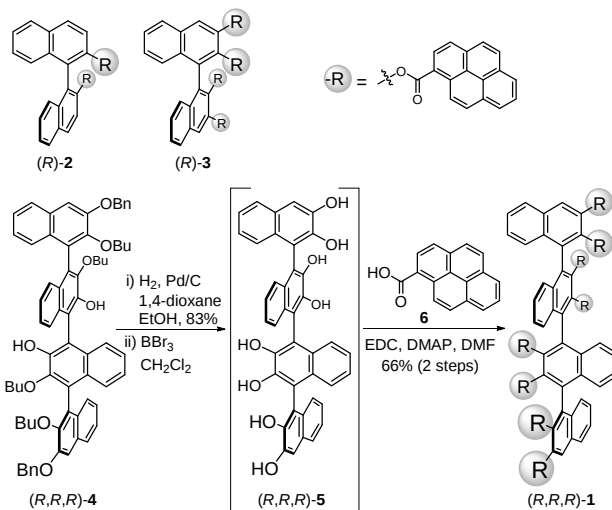


研究成果報告書

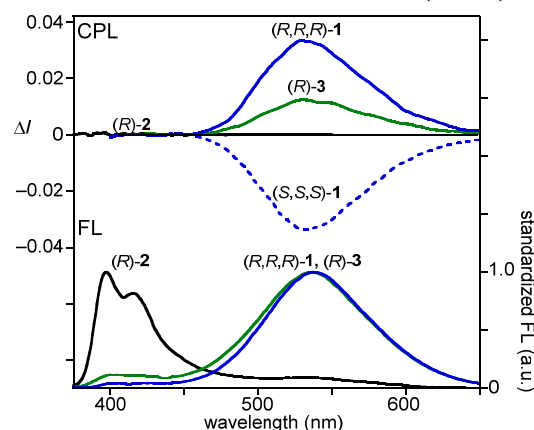
研 究 題 目		円偏光発光色素開発に向けた有機螺旋化合物の合成と評価	実 施 年 度
			平成 29－30 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学大学院自然科学研究科	
	氏 名	高石 和人	印
1. 研究の目的・背景 【背景】 近年、円偏光発光性 (CPL: Circularly Polarized Luminescence) が注目されており、特に有機 CPL 色素はフレキシブルな立体・視き見防止ディスプレイ、情報記録素子、暗号素子等への応用が期待されている。色素の利用を見越した装置類の特許もいくつか取られているが (特開 2010-145842, 2006-19638 等)、適する色素が見出されていないために実用化に至っていないという印象を受ける。有機 CPL 色素の報告や知見は大変不足しており、十分な強度、任意の波長領域で CPL を示す色素の開発および体系的な研究成果が待たれている。 申請者らはキラル軸が連続するナフタレン多量体の研究を行ってきた。立体配置を揃える (S,S,S... or R,R,R...) とナフタレン環と置換基は螺旋状に配列し、ナフタレン環 4 つで一周する。本申請ではこの骨格を生かした CPL 色素開発を目指す。 【目的】 任意の発光色素を CPL 色素に進化させられる手法を見出す。そのためにキラル軸が連続するナフタレン多量体骨格を利用する。全体構想として、ナフタレン八量体、十六量体等も視野に入れているが、本研究では四量体までに限定し、CPL 色素開発を目指す。 発光団をナフタレン四量体に共有結合で繋ぐことで螺旋配列させ (右図)、発光団に CPL 性を付与する。リンカーはカルボニルの双極子モーメントおよび立体反発により螺旋配列の固定が狙えるエステル結合と、立体の小さいエーテル結合を試す。(R,R,R)-体では発光団は反時計回りに並び、CPL の正負が一義的に決まることが期待できる。発光団として、エキシマー発光を示すピレンとする。ピレンは高い蛍光量子収率と大きなストークスシフトを有するため、CPL を付与するのに理想的な発光団である。			
		 (S,S,S,S,S,S)	
		 (R,R,R) -R = -OCOFL -OCH ₂ FL FL pyrenyl	

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

(*R,R,R*)-ナフタレン四量体に八つのピレン環がエステル結合により連結した (*R,R,R*)-**1** と、対照化合物としてビナフチル (*R*)-**2** と (*R*)-**3** を設計した。(*R,R,R*)-**1** はビナフチル化合物から誘導した (*R,R,R*)-**4** を脱ベンジル化と脱ブチル化してオクタヒドロキシ体 (*R,R,R*)-**5** を調製した後、1-ピレンカルボン酸 (**6**) と縮合させることで収率良く得られた。(*R*)-**2** と (*R*)-**3** も対応するヒドロキシ体から合成した。

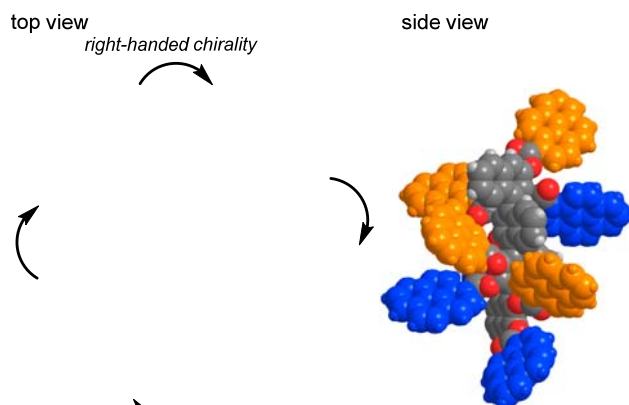


1-3 の吸収スペクトルの形状はほぼ同一であり、ナフタレンと 1-オキシカルボニルピレン類のスペクトルの足し合わせとなっていた。これは少なくとも基底状態ではナフタレン環とピレン環は独立しており、また、ピレン環は単量体として存在していること示している。CD スペクトルではピレン環由来の吸収波長 (320–430 nm) 領域で正の分裂型のシグナルが観測された。これはピレン環が時計回りの関係に位置していることを示している。続いて蛍光と CPL スペクトルを測定した。(*R,R,R*)-**1** と (*R*)-**3** はピレンのエキシマー発光を、(*R*)-**2** はモノマー発光を示した。このことから、同じナフタレン環に結合したピレン環同士が効率良くエキシマーを形成し、軸を隔てたピレン環はエキシマーを形成しにくいことが明らかとなった。CPL スペクトルでは、(*R,R,R*)-**1** ($g_{lum} = +0.034$) と (*R*)-**3** ($g_{lum} = +0.013$) が強い正のシグナルを示した。これらの g_{lum} はピレン誘導体としても、有機化合物としても最高水準である。



理論計算により得た最安定構造では、同一のナフタレン環に結合しているピレン環は時計回りに位置していた。複数のカルボニル基とピレン環の存在によって強固な立体配座を構築しているようであった。実際、エーテル結合体では CPL は発現せず、カルボニル基の重要性が示された。

当初予定していた CPL のスイッチング等ではできなかったが、想定より優れた CPL 色素を開発でき、概ね目的を達成できた。



3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

概ね計画時の比率通り、消耗品費、借料損料、旅費等に使用した。消耗品費は計画時より抑えることができ、その分を旅費（成果発表）に充てることができた。消耗品費は有機合成および機器分析用の試薬とガラス器具に、借料損料は各種機器分析に、旅費は学会参加費に使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

ピレンに加えてペリレンやアントラセン導入体でも優れた CPL を示すことが分かっており、任意の発光団に CPL を付与できる可能性がある。また、理論計算によって立体構造と光学特性の相関が明らかになりつつあり、合理的な分子設計に繋がる。現時点では立体配置を揃えた 3 つのキラル軸を有するナフタレン四量体に、8 つの発光団を導入する必要がある、合成がやや煩雑である。今後、CPL を示す最小単位を見つけ出すことで、色素の大量供給が可能となると考えられる。ある程度の物量を供給できれば、物性を薄膜等で評価することが可能となり、より実用化に近づく研究へ発展できる。以上の研究により様々な発光色を示す CPL 色素が得られれば、色素を混合することによって白色を含むフルカラー化が可能となり、実用化研究が大きく進展することが期待できる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【学会発表】

- (1) 高石和人, 竹花諒介, 前田千尋, 依馬 正, ピレン螺旋配列体の合成, 第 111 回有機合成シンポジウム, 2017.6.8 (岡山).
- (2) 高石和人, 竹花諒介, 前田千尋, 依馬 正, 螺旋型エキシマーCPL 色素の合成と発光特性の評価, 第 33 回若手化学者のための化学道場, 2017.9.1 (鳥取).
- (3) 高石和人, 竹花諒介, 前田千尋, 依馬 正, 発光団を持つキラルナフタレン四量体の合成と円偏光発光特性の評価, 第 28 回基礎有機化学討論会, 2017.9.7 (福岡).
- (4) 高石和人, 竹花諒介, 前田千尋, 依馬 正, 螺旋型ナフタレン四量体をキラル源とする CPL 色素の合成と評価, 日本化学会中国四国支部大会, 2017.11.11 (鳥取).
- (5) 高石和人, 岩知道和弘, 竹花諒介, 前田千尋, 依馬 正, ピレン多置換キラルナフタレン四量体の位置異性体の合成と円偏光発光特性, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.3.20 (船橋).
- (6) 高石和人, 岩知道和弘, 前田千尋, 依馬 正, エキシマー円偏光発光性を有するピレン誘導体の合成, 第 113 回有機合成シンポジウム, 2018.6.6 (名古屋).
- (7) 高石和人, 岩知道和弘, 竹花諒介, 前田千尋, 依馬 正, ピレン螺旋配列体の合成と円偏光発光特性及びその発現メカニズム, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018.9.7 (東京).
- (8) Kazuto Takaishi, Chiroptical Properties of Pyrene-Linked Quaternaphthyls and Binaphthyl-Bipyridyl Dyads, International Symposium on Circularly Polarized Luminescence and Related Phenomena, 2019.1.22 (Hachioji).
- (9) 高石和人, 岩知道和弘, 前田千尋, 依馬 正, 発光団螺旋配列体の合成と円偏光発光特性の評価, 日本化学会第 99 春季年会, 2019.3.18 (神戸).
- (10) 高石 和人, ナフタレン多量体のキラル光学特性, 日本化学会第 99 春季年会, 特別企画「精密キラル空間制御に基づく円偏光発光色素の新展開」2019.3.19 (神戸).

【論文発表】

Kazuto Takaishi, Ryosuke Takehana, Tadashi Ema

Intense excimer CPL of pyrenes linked to a quaternaphthyl

Chem. Commun. **2018**, 54, 1449–1452.