

研究成果概要

1. 研究課題

和文
左円偏光発光/右円偏光発光を自在に切り替えられる有機色素の開発
英文
Development of organic dyes with sign inversion of circularly polarized luminescence

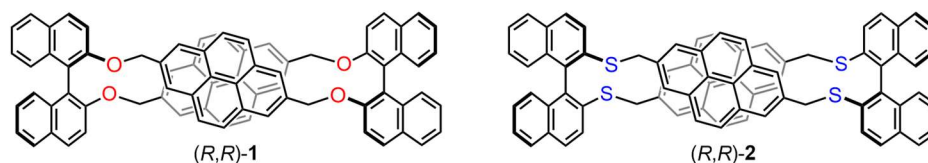
2. 申請者名(代表研究者)

氏名 高石 和人	ローマ字表記 Kazuto Takaishi
所属大学・機関名 岡山大学	英訳表記 Okayama University
研究科専攻名・部課名等 学術研究院環境生命自然科学学域	英訳表記 Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

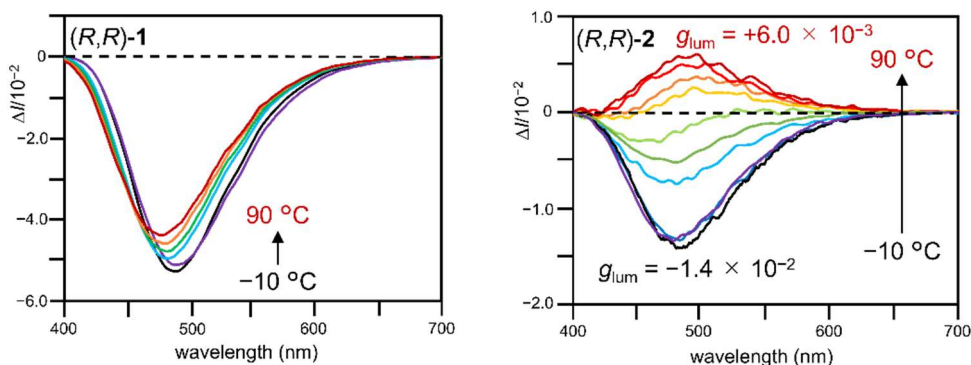
3. 研究目的、成果、今後の見通し

【目的】 円偏光発光 (CPL) は色素が励起状態から基底状態に戻る際に、左右の円偏光のどちらかを優先して発光する現象であり、キラルな色素が発現する。CPL 色素の研究開発は盛んに行われており、3D ディスプレイや光通信、セキュリティペイントなどの次世代材料への応用が期待されている。近年では、外部刺激や環境変化によって CPL の強度が変化するスイッチ機能を持つ色素が注目されている。しかし符号反転を伴うスイッチ色素はごく限られている。

本研究では温度駆動型の符号反転スイッチ色素を開発し、そのメカニズムを明らかにすることを目指した。我々は既にビナフチルとピレンがエーテル結合 (-OCH₂-) で連結した環状体 (R,R)-1 が大きな異方性因子 (g_{lum}) を示すことを見出している。本研究では 1 に加えてチオエーテル結合 (-SCH₂-) により連結した (R,R)-2 およびその類縁体を研究対象とし研究を進めた。

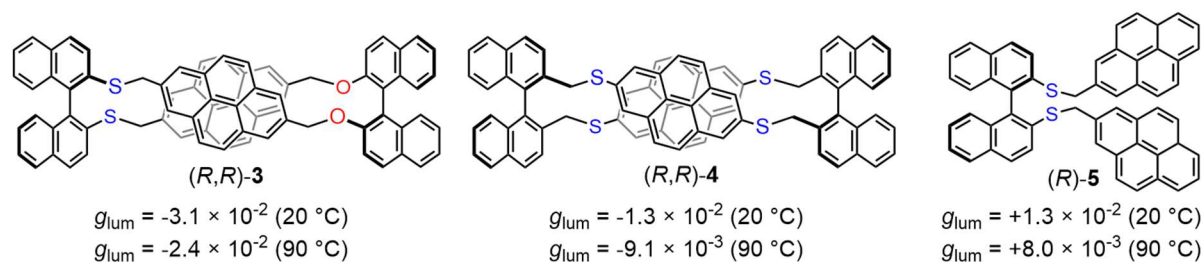


【成果】 まず (R,R)-1 と (R,R)-2 を合成し、トルエン溶液の CPL を調査した (下図)。どちらもモノマー発光は示さず 480 nm 付近に分子内ピレンエキシマー発光に由来するシグナルを示した。(R,R)-1 と (R,R)-2 の 20 °C における g_{lum} は、それぞれ -5.3×10^{-2} と -1.3×10^{-2} であり、大きな絶対値であった。次に、温度依存性を調査した。(R,R)-1 は温度を変化させてもスペクトルに大きな変化は見られなかったことから、剛直なエキシマーを形成していることが示唆された。一方で (R,R)-2 は温度による CPL の符号反転を示し、低温 (50 °C 以下) では (-)-CPL を、高温 (60 °C 以上) では (+)-CPL を示した。この反転の挙動は、エーテル結合よりチオエーテル結合の方が長く、エキシマーの構造的自由度が増大したことに起因すると考えられた。



VT CPL spectra of 1 and 2.

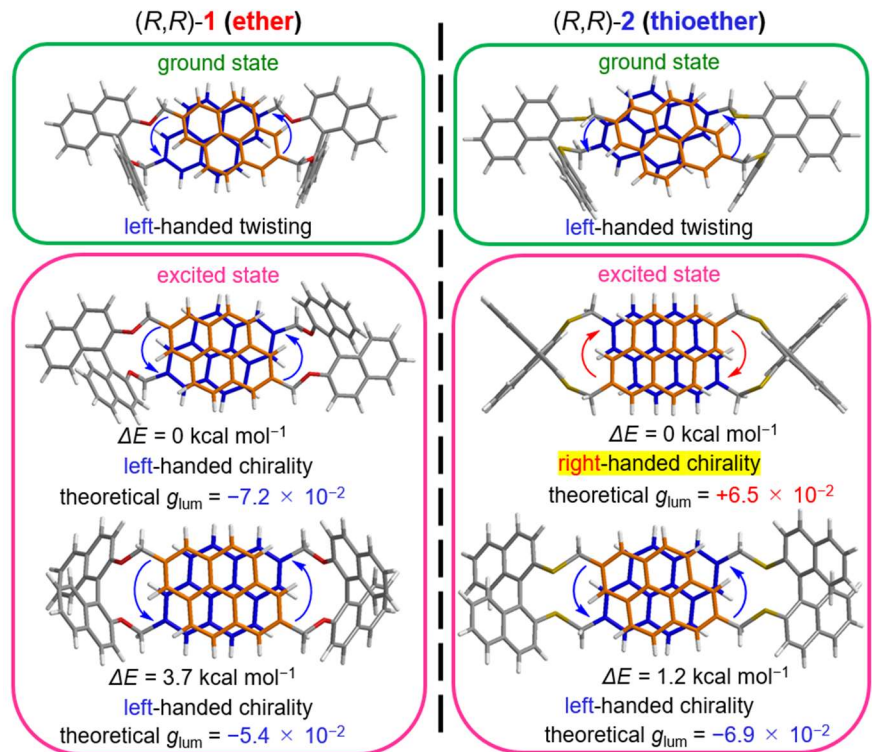
次に、類縁体 3-5 を合成し CPL の温度依存性を調査した。その結果、いずれも符号反転を示さなかったことから、符号反転は化合物 2 特有の挙動であることが明らかとなった。



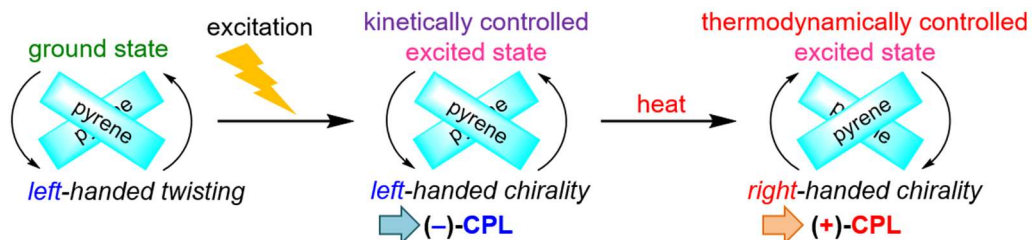
(*R,R*)-**2** の温度による符号反転のメカニズムを推測するために、まず VTNMR と VTCD スペクトルを測定した。しかし大きな変化は見られなかったことから、符号反転の挙動は、基底状態ではなく励起状態での構造変化によって引き起こされたと考えられた。

次に、DFT 計算による構造最適化を行った (下図)。基底状態においては、(*R,R*)-**1** と (*R,R*)-**2** はどちらもピレン環が左回りにねじれた配座が最安定であった。励起状態においては、(*R,R*)-**1** の

ピレン環は最安定と準安定の配座共に左回りにねじれたエキシマーを形成していた。予想と実測 g_{lum} は近く矛盾がなかった。一方で (*R,R*)-**2** のピレン環は、最安定の配座では右回りにねじれたエキシマーであり (+)-CPL を、準安定の配座では左回りにねじれたエキシマーであり (-)-CPL を示すことが予想された。このように CPL の符号が異なる同等の $|g_{lum}|$ 値を示す配座が存在しうることが示され、そのエネルギー差は $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と小さい値であった。また配座間のエネルギー障壁は $13.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。紙面の都合で割愛するが、**2** の符号反転挙動についてさらに DFT 計算と各種スペクトル測定/解析を進め、以下の結論が導かれた。基底状態では温度に関係なくピレン環が左回りにねじれた配座をとる。励起状態においては、低温では速度論的に安定なピレン環が左回りにねじれたエキシマーを形成し (-)-CPL を示し、高温では熱力学的に安定な右回りにねじれたエキシマーを形成し (+)-CPL を示す。



紙面の都合で割愛するが、**2** の符号反転挙動についてさらに DFT 計算と各種スペクトル測定/解析を進め、以下の結論が導かれた。基底状態では温度に関係なくピレン環が左回りにねじれた配座をとる。励起状態においては、低温では速度論的に安定なピレン環が左回りにねじれたエキシマーを形成し (-)-CPL を示し、高温では熱力学的に安定な右回りにねじれたエキシマーを形成し (+)-CPL を示す。



【今後の見通し】 ビナフチルやピレン環に置換基を導入し、色調や符号反転温度が変えられるか検討する。またピレン以外の発光団でも温度による符号反転挙動が見られるか試す。さらに、符号反転挙動を保ったまま g_{lum} が向上する色素開発に挑戦したい。