

研究成果報告書

所属機関
奈良国立大学機構 奈良女子大学

職名
准教授

氏名
高島 弘

研究テーマ

超分子エキシマー発光を利用する固体円偏光発光材料の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

円偏光発光(CPL)を発する有機発光色素は、その光物理的挙動により大きな注目を集めており活発に研究されている。平面性の多環芳香族炭化水素発色団を含むエキシマー発光分子がキラルな環境にある場合、通常強い CPL の観察が期待できる。我々も混合粉砕法により調製した、キラルな γ -シクロデキストリンと種々の疎水性ピレンまたはアントラセン誘導体からなる複合体について、それらの固体材料として CPL 特性を報告してきた。

1,8-ナフタルイミド (NI) はピレンやアントラセンよりも位置選択的な置換基導入が容易な有機発色団として知られている。また、1,8-NI を連結したビス-1,8-NI は、分子内エキシマーを形成することが報告されている。しかしながら、ビス-1,8-NI の分子内エキシマー形成に基づく CPL 観測の報告例は知り限りにおいてこれまでに 3 例のみであり、そのメカニズムも複雑である。そこで本研究では、分子内エキシマー形成に基づく有用な CPL 材料の開発およびその特性の制御を目的とし、Fig.1, 2 に示したような光学活性ビス-1,8-NI 誘導体(**D, L-LybNI**, **D, L-LyMebNI**)およびその参照化合物(**D, L-NorNI**)の結晶構造や発光特性について比較検討を行う。また、連結するスパーサー構造や溶媒の極性がエキシマー形成と CPL 特性にどのように影響を及ぼすかについても検討する。

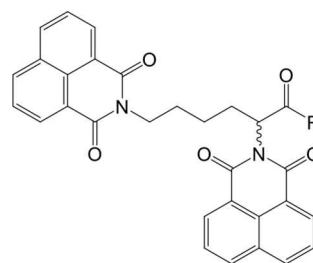


Fig.1. Structures of **D, L-LybNI** (R = OH) and **D, L-LyMebNI** (R = OMe).

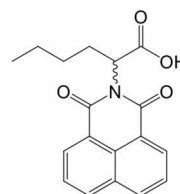


Fig.2. Structures of **D, L-NorNI**.

2. 研究成果および考察

光学活性ビス-1,8-NI 誘導体について、単結晶を作成し、その固体状態での構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。また、その構造をもとに、理論化学計算(DFT 計算)を実施し、エキシマー蛍光を示す構造であることを確認した。

エキシマー蛍光の測定に用いた溶媒として、1,4-Dioxane, THF, CHCl₃, DCM, DMF, MeCN, EtOH, MeOH を用いた蛍光スペクトルの比較より、**D, L-LybNI**, **D, L-LyMebNI** はほとんど同様の性質を示し、溶媒が高極性になるにつれてモノマー発光に対する分子内エキシマー発光強度の割合(I_{LW}/I_{SW})が増大した(Fig. 3)。このことから、溶媒と分子との相互作用の増大によりエキシマー形成が有利になることが示唆され、TD-DFT 計算からも高極性溶媒において基底状態、励起状態のいずれもエネルギー的により安定となることが示された。一方、**D, L-NorNI** ではすべての溶媒においてモノマー発光のみが観測された。また **D, L-LybNI**, **D, L-LyMebNI** における濃度依存性を検討したところ、発光波長および I_{LW}/I_{SW} は変化しなかったことから、**D, L-LybNI**, **D, L-LyMebNI** におけるエキシマー発光は、分子内エキシマー形成由来であると結論づけられた。さらに、**D, L-LybNI**, **D, L-LyMebNI** において、THF/H₂O の混合溶媒中では、水の割合が高くなるにつ

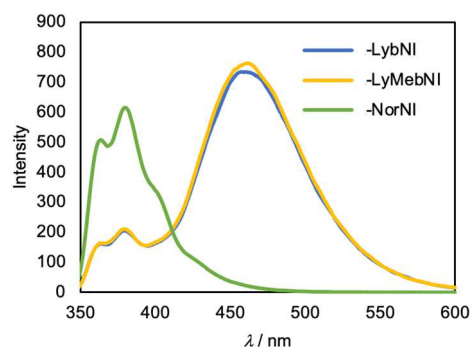


Fig.3. Fluorescence spectra of **D, L-LybNI**, **D, L-LyMebNI** and **D, L-NorNI** in MeCN (2.5×10^{-5} M) at room temperature.

れ、発光波長がレッドシフトし、その強度は増大した。これは NI 部位の会合に基づく、溶液内凝集体の形成を示唆するものであった。

次に、CD スペクトルでは、**D, L-LybNI, D, L-LyMebNI** でのみ *L* 体と *D* 体それぞれにおける明確な分裂型コットン効果を示す、鏡像のスペクトルが得られた。さらに、CPL スペクトルでは、**D, L-LybNI, D, L-LyMebNI** でいずれも MeCN と MeOH の高極性溶媒中で比較的大きい異方性因子 $|g_{CPL}|$ 値を示し、**D, L-LybNI, D, L-LyMebNI** における MeCN 中での $|g_{CPL}|$ 値はそれぞれ **LybNI** において 1.7×10^{-3} (*D*), 1.4×10^{-3} (*L*)、**LyMebNI** において 1.9×10^{-3} (*D*), 1.6×10^{-3} (*L*) でほぼ同等の値であった (Fig. 4)。一方、モノマー分子である **D, L-NorNI** ではこれらの CPL 信号には一切の影響はなかった。

本結果は TD-DFT 計算から得られる $|g_{CPL}|$ の計算値からも示唆された。また、励起子キラリティー法およびエキシマーキラリティー法より、2 つの NI 環の電気遷移モーメントのねじれは基底状態と励起状態において反転していることが考えられた。以上のような結果から、本研究では、ビス-1,8-NI 誘導体による分子内エキシマー形成由来の効果的な CPL の観測に成功した。

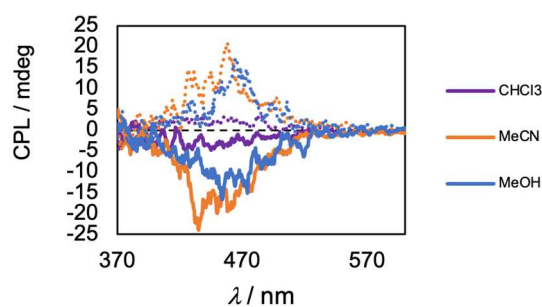


Fig.4. CPL spectra of **L-LyMebNI** (dotted line), **D-LyMebNI** (solid line) (right) in N_2 -saturated $CHCl_3$, MeCN, MeOH at room temperature.

3. 将来展望

本研究で扱う有機 π 電子系化合物は、分子として原材料が安価に入手可能で、容易に合成と誘導体の開発が可能である。したがって、本研究によりキラルで安価な材料開発が行えた。また、光学材料として扱いやすい固体状態でのCPL検討にも適している。したがって、本研究の実施により、有機CPL材料開発分野に新たな設計指針を与え、継続的な研究実施により、可視光領域において様々な発色を示すCPL材料の創製に繋がると期待される。

4. 研究発表

【原著論文（査読付き）】

- 1) 「Circularly polarised luminescence from intramolecular excimer emission of bis-1,8-naphthalimide derivatives」 Shiori Eguchi, Mami Naoe, Asako Kageyama, Yoshitane Imai, Shoko Yamazaki, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, *Org. Biomol. Chem.*, **2024**, 22, 4318-4325.

【学会発表】

- 1) 高島弘・吉川直和・山崎祥子・藤内謙光・中田栄司, “窒素原子のプロトン化により誘起された 1,10-フェナントロリン誘導体の八面体構造と発光特性”, 第 33 回基礎有機化学討論会, 2023 年 9 月 12 日, 岡山コンベンションセンター
- 2) 高島弘・江口詩織・直江麻美・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司, “ビス 1,8-ナフタルイミド誘導体の分子内エキシマーに基づく円偏光発光特性”, 2023 年光化学討論会, 2023 年 9 月 6 日, 広島国際会議場
- 3) 高島弘・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司, “疎水性ピレンまたはアントラセン誘導体と γ -シクロデキストリンの水中および固体状態での複合化と光学特性”, 第 34 回 配位化合物の光化学討論会, 2023 年 8 月 10 日, 山梨大学
- 4) 高島弘・江口詩織・直江麻美・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司, “光学活性ビス 1,8-ナフタルイミドのエキシマー形成と円偏光発光特性”, 第 20 回ホストゲスト超分子化学シンポジウム, 2023 年 6 月 17 日, 東京都立大学