

キラルなエキシマー形成を基盤とする高密度円偏光発光色素の開発

Development of High-Density Circularly Polarized Luminescence Dyes Based on Chiral Excimers

岡山大学大学院自然科学研究科応用化学専攻 准教授 高石 和人

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, **Kazuto Takaishi**

要旨

室温・常圧・無溶媒で液体である円偏光発光色素の開発を目指し、トリアルキルシロキシ基を有する軸性キラル 1,1'-ビナフチル類を合成した。これらのうち 7,7'-置換体は広範囲の温度・圧力下で液体であり、かつ円偏光発光性を示した。他の位置異性体や類縁体は液体でないか、または液体であっても円偏光発光性を示さなかった。量子化学計算により、7,7'-置換体は励起状態において、2つのナフタレン環が大きく開いたトランソイド構造を形成することが示され、これが特異な光学特性を導いたと考えられる。

1. はじめに

円偏光発光性 (CPL: Circularly Polarized Luminescence) とは右巻きと左巻きどちらか一方の光を優先して放つ光学特性である。CPL を示す有機色素は 3D ディスプレイなどへの応用が期待されており、近年、国内外においてその開発研究が大変活発に行われている。

一方で、常温・常圧・無溶媒条件下において液体である色素は、非常に柔軟で加工性に優れており高密度で利用できるため、優れた有機材料となり得る。¹しかし、申請者が本研究を開始した時点では、液体状態 (無溶媒) で CPL を示す色素の報告は無かった。その後、ナフタレン環にキラルな置換基を導入した化合物が液体状態で CPL を示すという報告がなされたが²、CPL 強度は小さく、より優れた液体 CPL 色素の開発が重要であった。

本研究では、有機液体 CPL 色素の開発を目指し、トリアルキルシロキシ基 (OSiR₃) を導入した軸性キラルビナフチル (S)-1-3 (Figure 1) およびそれらの類縁体を設計・合成し、評価した。

その結果、既報色素を超える CPL 強度を示す液体 CPL 色素の開発に成功し、量子化学計算によって立体構造と光学特性の相関を明らかにしたので、以下に報告する。

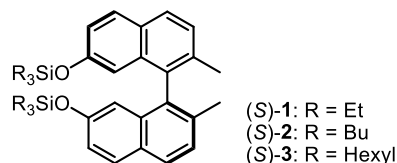


Figure 1. Axially chiral binaphthyls (S)-1-3.

2. 実験方法

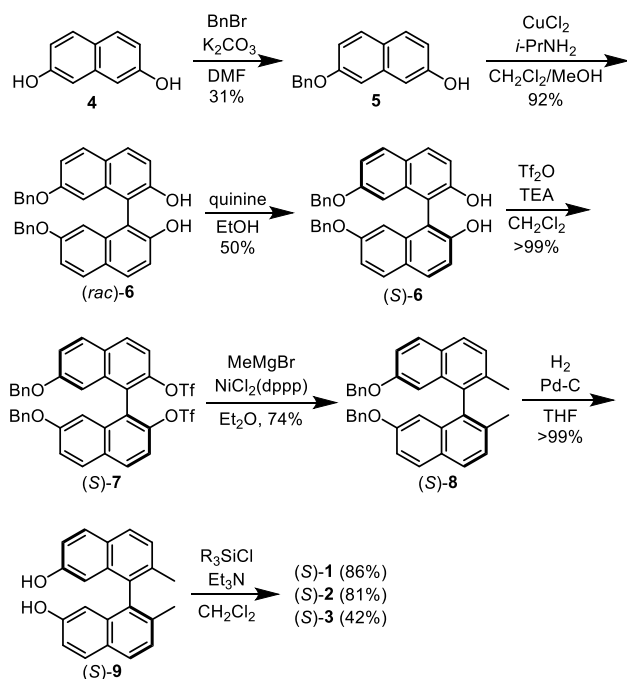
まず、(S)-1-3 を 2,7-ジヒドロキシナフタレンから 7 工程で合成した。またこれらの位置異性体や類縁体をいくつか合成した。そして各種機器測定により光学特性 (UV-Vis, CD, FL, CPL) を調査した。さらに量子化学計算により合成した化合物の基底状態と励起状態の安定構造を求め、構造と光学特性の相関について考察を行った。

3. 実験結果

3.1 (S)-1-3 の合成と特性

以下の手法により (S)-1-3 を合成した (Scheme 1)。2,7-ジヒドロキシナフタレン (4) の片方のヒドロキシ基をベンジル基により保護して 5 を得た後、塩化銅(II) とイソプロピルアミンを用いた酸化的二量化反応により (rac)-6 を得た。次にキニーネを用いて光学分割を行い (S)-6 を得た後、トリフラート化して (S)-7 を得た。次いでメチル化を行い (S)-8 を得た後、ベンジル基を脱保護し、鍵中間体 (S)-9 を得た。最後に、対応するシリルクロリドを作用させ目的物 (S)-1-3 を合成した。

Scheme 1. Synthesis of (S)-1-3.



(S)-1-3 はいずれも常温常圧下で流動性が高い無色液体であり、紫外光照射下で青色の鮮やかな蛍光を示した。DSC 測定により、(S)-1, 2, 3 の融点はそれぞれ -64°C 、 -56°C 、 -69°C

であることが分かり、また TG 分析により沸点または分解点は 250°C 以上であることが分かった。さらに 0.5 mmHg 、室温においても蒸発せず、 150°C でもラセミ化しないことが明らかになった。このように (S)-1-3 は広い範囲の温度・圧力で液体であり、さまざまな条件下において液体色素としての展開が期待できる。

3.2 液体ビナフチル (S)-1-3 の光学特性

まず (S)-1-3 の 1,4-ジオキサン溶液の光学特性を調査した。UV-Vis と CD について、ほぼ同一のスペクトルを示した (Figure 2a)。CD スペクトルでは、 $230\text{--}260\text{ nm}$ の範囲に (S)-ビナフチル骨格に由来する典型的な正の分裂型のシグナルが観測された。FL スペクトルではどの化合物も 350 nm 付近を極大発光波長とするシグナルが観測され (Figure 2b)、蛍光量子収率 (Φ_F) は (S)-1 が 0.49 、(S)-2 が 0.50 、(S)-3 が 0.53 と高い値を示した。CPL スペクトルでは、いずれも正のシグナルが観測され、CPL の効率を表す異方性因子 (g_{lum}) は (S)-1 が $+2.6 \times 10^{-3}$ 、(S)-2 が $+2.5 \times 10^{-3}$ 、(S)-3 が $+1.3 \times 10^{-3}$ であり、ビナフチル化合物としては大きな値であった。

次に液体状態 (無溶媒) の FL と CPL スペクトルを測定した (Figure 2c)。FL スペクトルでは溶液と同様に、 350 nm 付近を極大発光波長とするシグナルが観測された。このことから液体状態における分子間相互作用は小さいと考えられた。また Φ_F は (S)-1 が 0.11 、(S)-2 が 0.21 、(S)-3 が 0.17 であり、比較的高い値であった。CPL スペクトルでは、いずれも正のシグナルが観測され、 g_{lum} 値は (S)-1 が $+1.1 \times 10^{-3}$ 、(S)-2 が $+1.6 \times 10^{-3}$ 、(S)-3 が $+1.4 \times 10^{-3}$ であり、これまで報告された液体 CPL 色素の中で最大の値であった。また光学特性にはケイ素

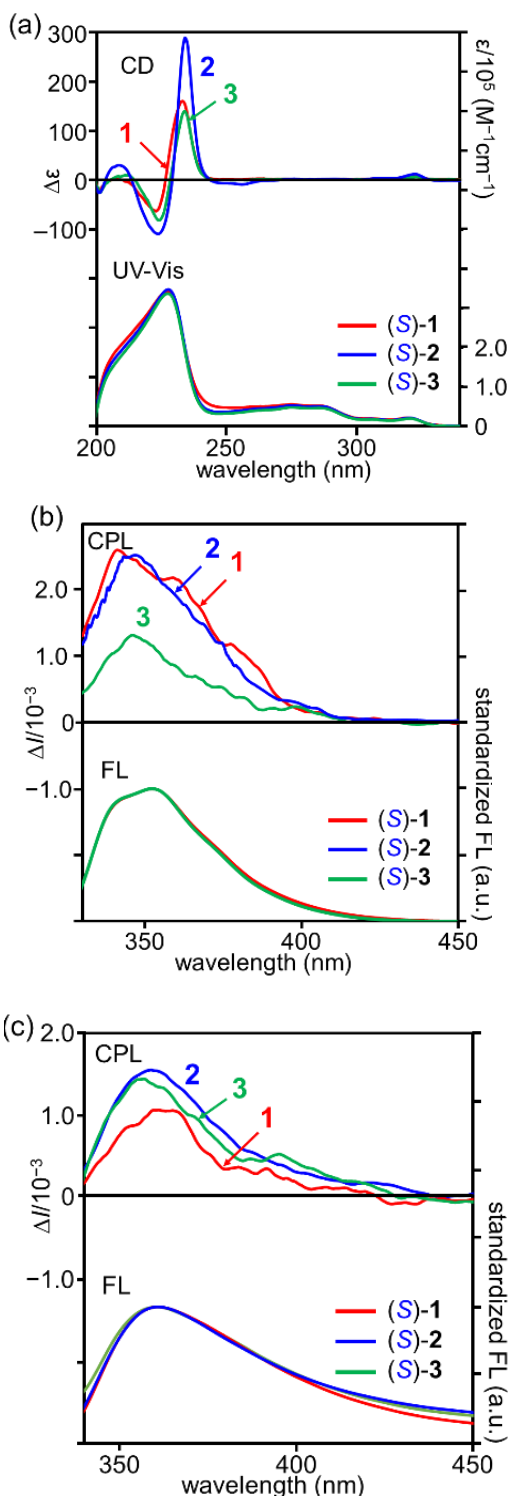


Figure 2. (a) UV-Vis and CD spectra in 1,4-dioxane. (b) FL and CPL spectra in 1,4-dioxane. (c) FL and CPL spectra of in the liquid state. $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm.

上のアルキル基の長さの影響は小さいことが示された。

3.3 類縁体 (S)-10–14 の合成と評価

置換基の位置や種類が物性に与える影響を明らかにするために、(S)-1 の 2,2'-位のメチル基をメトキシ基へ変えた (S)-10 や、(S)-1 の位置異性体 (S)-11–14 を合成し評価した (Figure 3)。(S)-10 は高粘性無色液体、(S)-11 は固体であった。(S)-12–14 は (S)-1 のような流動性が高い無色液体であり、紫外光照射下で青色の蛍光を示した。液体である条件として、メチル基であることや置換基の位置が重要であった。(S)-10–14 は溶液および液体状態 (無溶媒) いずれも CPL 不活性であった。このことから CPL 発現には、トリアルキルシロキシ基の置換位置が 7,7'-位であることが必要だと考えられた。

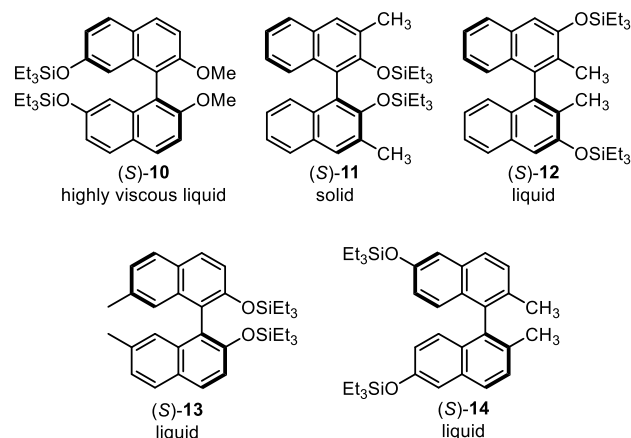


Figure 3. 類縁体 (S)-10–14

3.4 (S)-1 と (S)-14 の安定構造

DFT および TD DFT 計算により (S)-1 と (S)-14 それぞれの基底状態と励起状態における安定構造を求め、 g_{lum} を予測した (Figure 4)。基底状態構造については、いずれも 2 つのナフタレ

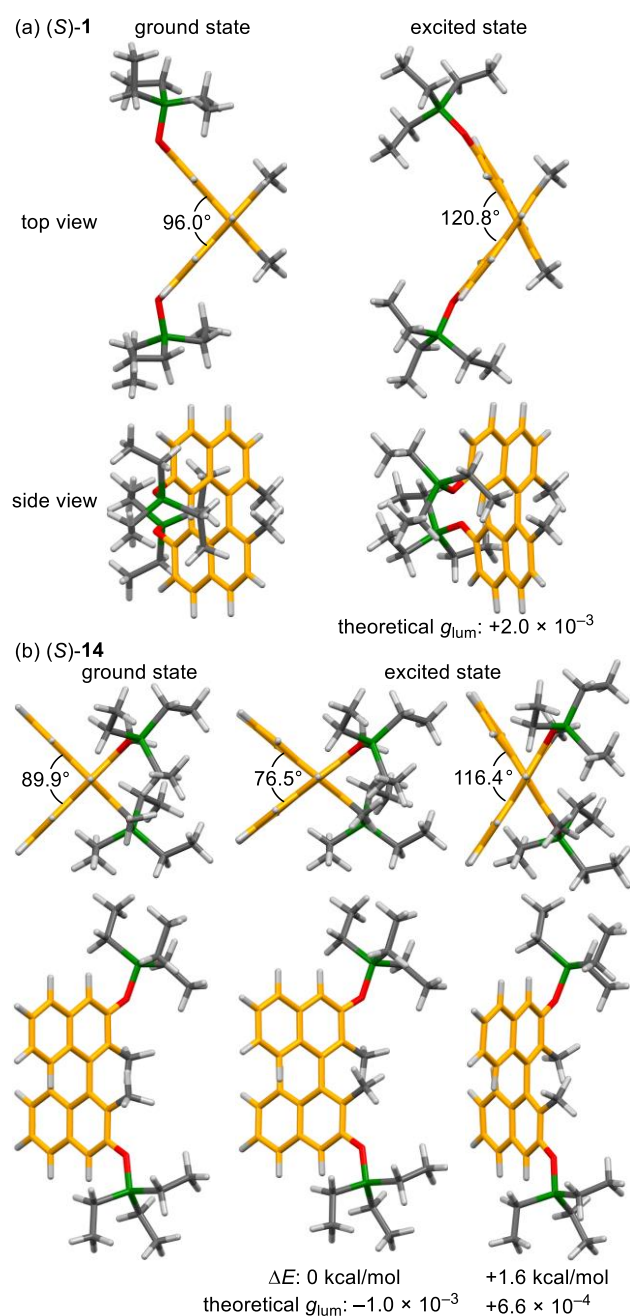


Figure 4. DFT-optimized ground and excited state structures of (a) (S)-1 and (b) (S)-14 at the (TD) CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level. Theoretical g_{lum} values were calculated at the TD CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p) level.

ン環がおおよそ直交しており、典型的なビナフチル化合物の特徴を保持していた。

一般に励起状態では、ビナフチルは二面角が狭いシソイド構造と広いトランソイド構造をとることが知られている。^{3,4}しかし CPL を示した (S)-1 は、ビナフチルの二面角が 120.8° であるトランソイド構造のみをとり、 g_{lum} 値は $+2.0 \times 10^{-3}$ であると予想された (Figure 4a)。これは実験値と同程度であった。7,7'-位の嵩高いシリル置換基の影響であると考えられる。一方で、CPL 不活性だった (S)-14 は二面角が狭いシソイド構造 (76.5°) と広いトランソイド構造 (116.4°) の 2 つの安定構造が得られ、それぞれの g_{lum} 値は -1.0×10^{-3} と $+6.6 \times 10^{-3}$ であることが予想された (Figure 4b)。CPL の符号が異なる 2 つの構造が CPL を打ち消し合ったと考えられた。

他の位置異性体 (S)-11–13 も基底状態のナフタレン環はおおよそ直交していた。励起状態ではシソイド構造とトランソイド構造の両方をとるか、シソイド構造のみであっても小さな g_{lum} しか示さないと予想された。

以上の計算結果より、位置異性体のうち (S)-1 のみが CPL 活性であったのは、励起状態において g_{lum} の大きなトランソイド構造を特異的に形成することに因ると判断した。

4. まとめ

液体 CPL 色素開発を目指し、トリアルキルシロキシ基を有する一連の軸性キラルビナフチル類を合成した。それらのうち、7,7'-位に置換基を有するビナフチルが室温で液体であり、かつ優れた CPL を示した。この CPL は、励起状態においてトランソイド構造を特異的に形成することに起因すると考えられた。今

後はさらに優れた発光特性を持つ色素や色調の異なる色素の開発研究を継続して行う。

謝辞

本研究をご支援くださいました公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。本研究は岡山大学大学院自然科学研究科応用化学専攻合成有機化学研究室で行ったものです。本研究室の依馬正教授、前田千尋助教、学生諸氏に御礼申し上げます。

参考文献

1) A. Ghosh, T. Nakanishi, *Chem. Commun.*, **53**, 10344–10357 (2017).

2) X. Bai, Y. Sun, Y. Jiang, G. Zhao, J. Jiang, C. Yuan, M. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 3745–3751 (2021).

3) S. Canonica, U. P. Wild, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6535–6540 (1991).

4) F. Zhang, G. B. Bacskay, S. H. Kable, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 172–184 (2004).

研究成果発表

Kazuto Takaishi, Tomoki Matsumoto, Miyu Kawataka, Tadashi Ema. Circularly Polarized Luminescence Liquids Based on Siloxybinaphthyls: Best Binaphthyl Dihedral Angle in the Excited State. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (2021), in press (DOI:org/10.1002/anie.202101226).