

フルカラー固体円偏光発光を可能とする有機色素群の合成と評価

Synthesis and Analysis of Organic Compounds for Developing Full-color Solid-state CPL dyes

岡山大学大学院自然科学研究科応用化学専攻 講師 高石 和人

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

要旨

光学活性 (*R*)-ナフトジオキセピン二量体、(*R,R,R*)-四量体、(*R,R,R,R,R,R,R,R*)-八量体およびその立体異性体を合成した。X 線結晶構造解析や量子化学計算により、(*R,R,R*)-四量体と (*R,R,R,R,R,R,R,R*)-八量体は、螺旋構造を形成していることが示された。(*R,R,R,R,R,R,R,R*)-八量体は、溶液状態と固体状態において強い蛍光 (FL) 強度と円偏光発光特性 (CPL) を示した。1,4-ジオキサン溶液の蛍光量子収率 (Φ_{FL}) は 0.90、発光の異方性因子 (g_{lum}) は $+2.2 \times 10^{-3}$ であり、固体の Φ_{FL} は 0.22、 g_{lum} は $+7.0 \times 10^{-3}$ であった。

1. はじめに

円偏光発光性 (CPL) を持つ色素は次世代のディスプレイ、メモリー、バイオイメージングへの応用が期待されており、CPL 特性を持つ有機螺旋ポリマーや超分子がいくつか報告されている。¹ 近年では CPL 特性を持つ小分子の研究が盛んであり、ヘリセン、シクロファン、ピナフチル化合物を中心に研究が進められている。² しかしその報告例は限られており、新しくかつ優れた CPL 色素の開発が待たれている。

一方で 1,1'-ピナフチル化合物のうち、ジナフトジオキセピン類は独特な光学特性を示すため、広く注目を集めている。我々は以前に (*R*)-ナフトジオキセピン二量体 **1**、(*R,S,R*)-四量体 **2**、(*R,S,R,S,R,S,R,S*)-八量体 **3** を合成し、これらが強い蛍光性を有することを見出していた (Figure 1, 2a)。³

今回、ナフトジオキセピン四量体と八量体の立体異性体 (Figure 1, 2a) を合成し光学特性を評価した。その結果、軸の立体配置を *R* に揃えることで、CPL 特性を付与させることができたので以下報告する。

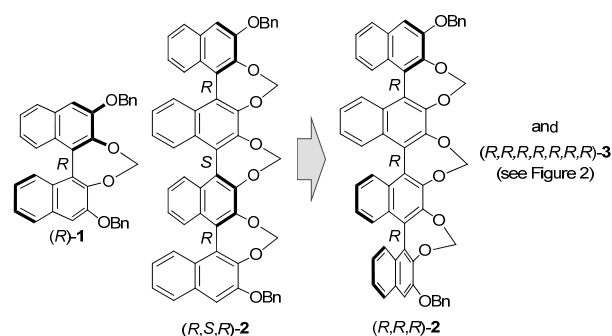


Figure 1. Naphthodioxepin oligomers.

2. 実験方法

まず、量子化学計算により 4 種類の八量体の立体異性体 ((*R,R,R,R,R,R,R,R*)-**3**, (*R,R,R,S,R,R,R,R*)-**3**, (*R,S,R,R,R,S,R,S*)-**3**, (*R,S,R,S,R,S,R,S*)-**3**) の安定構造を求めた。次にこれらの八量体と (*R,R,R*)-**2** を (*R*)-BINOL から逐次的に合成した。そして各種機器測定により溶液の光学特性 (UV-Vis, CD, FL, CPL) を調査した。(*R,R,R*)-**2** は単結晶が得られたため、X 線結晶構造解析を行った。

3. 実験結果

3.1 3 の安定構造計算

量子化学計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) により八量体の 4 種の立体異性体の安定構造を求めた (Figure 2b)。その結果、立体配置の違いによって全体の構造に大きな差が見られた。いずれの

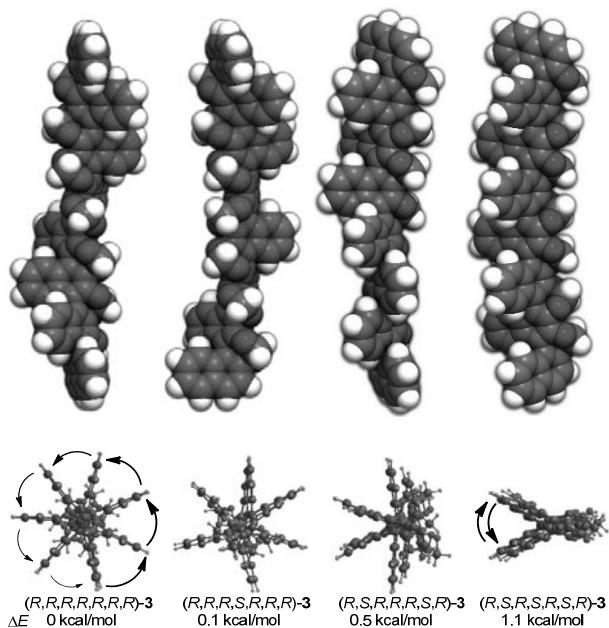
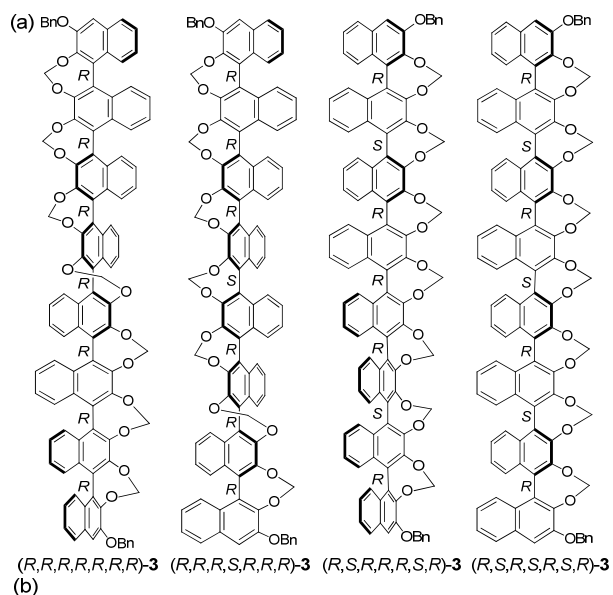


Figure 2. (a) Chemical structures of stereoisomers **3**. (b) Top and side views of optimized structures of stereoisomers **3**. DFT calculations were carried out at the B3LYP/6-31G(d,p) level. The terminal benzyloxy groups are replaced by hydrogen atoms.

立体異性体も隣り合うナフタレン環が成す二面角 (C2-C1-C1'-C2') は約 49° であった。分子の歪みエネルギーの指標となる生成熱の値は立体異性体間で大きな差は見られなかったものの、(*R,R,R,R,R,R,R,R*)-**3** が最も安定であり、(*R,S,R,S,R,S,R,R*)-**3** が最も不安定であった ($\Delta E = 1.1$ kcal/mol)。汎関数や基底関数を変えても安定度の傾向は同様であった。(*R,S,R,S,R,S,R,R*)-**3** の軸は弧を描くように配列しており、歪みが蓄積されていると考えられた。さらにナフタレン環は波打った構造を形成しており、メソ体に類似していた。一方で (*R,R,R,R,R,R,R,R*)-**3** の軸は一直線状に並んでおり、ナフタレン環は螺旋構造を形成していた。

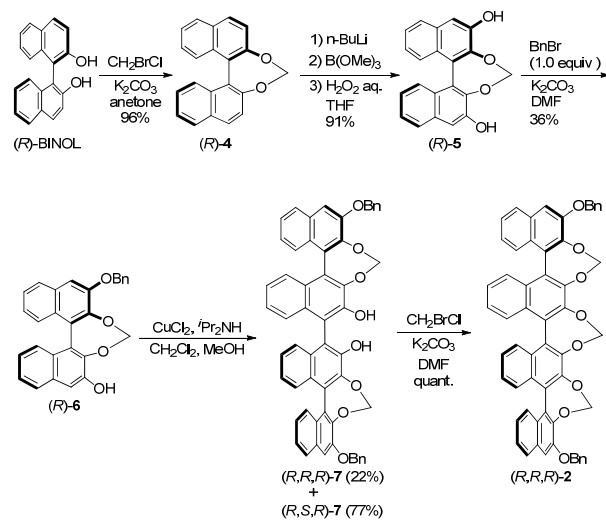
3.2 1-3 の合成

(*R*)-BINOL を原料とし、逐次合成法により **1-3** を合成した。一例として (*R,R,R*)-**2** と (*R,R,R,R,R,R,R,R*)-**3** の合成法をそれぞれ Scheme 1, 2 に示す。

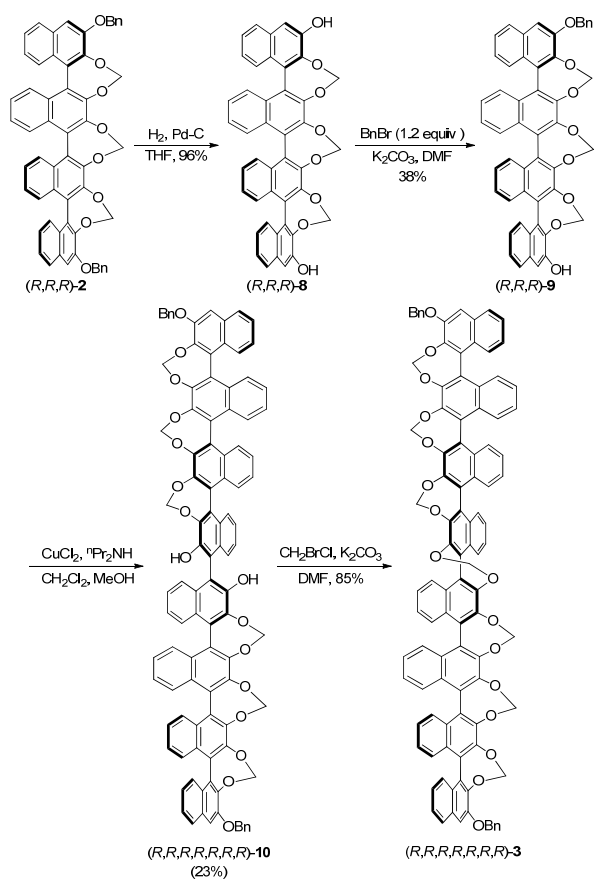
立体配置は、化合物 **10** からテトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体導入体を調製し、励起子キラリティー法により決定した。^{4,5}

合成した **1-3** は光照射、熱、一般的な酸・塩基によって分解せず、室温・空气中で安定な化合物であった。

Scheme 1. Synthesis of (*R,R,R*)-**2**.



Scheme 2. Synthesis of (R,R,R,R,R,R) -3.



3.3 (R,R,R) -2 の結晶構造

(R,R,R) -2 は単結晶が得られたため、X線結晶構造解析を行った (Figure 3)。ナフタレン環の二面角は $47\text{--}49^\circ$ であり、Figure 2 に示した (R,R,R,R,R,R) -3 を半分にした構造とほぼ同一であった。

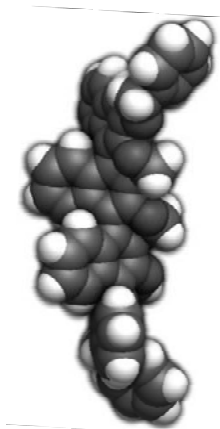


Figure 3. X-ray crystal structure of (R,R,R) -2 (the solvent molecules are omitted for clarity).

3.4 1-3 の光学特性

1-3 の 1,4-ジオキサン溶液の光学特性 (UV-Vis, CD, FL, CPL) を評価した (Figure 4)。UV-Vis スペクトルは、ナフタレン環の数が増えるにつれて吸収端 ($350\text{--}400\text{ nm}$) が顕著に深色シフトした (Figure 4b)。これは隣り合うナフタレン環同士が部分的に共役していることを示している。立体異性体間では大きな差はなかった。CD スペクトルは R の軸の数が増えるほど強度が増大した (Figure 4a)。FL スペクトルは二量体より四、八量体が長波長側に発光を示した (Figure 4d)。四量体と八量体では大きな差は見られなかった。これは分子の剛直性の差異によるものと考えている。 Φ_{FL} は 0.44 以上の大きな値を示し、 (R,R,R,R,R,R) -3 が最大

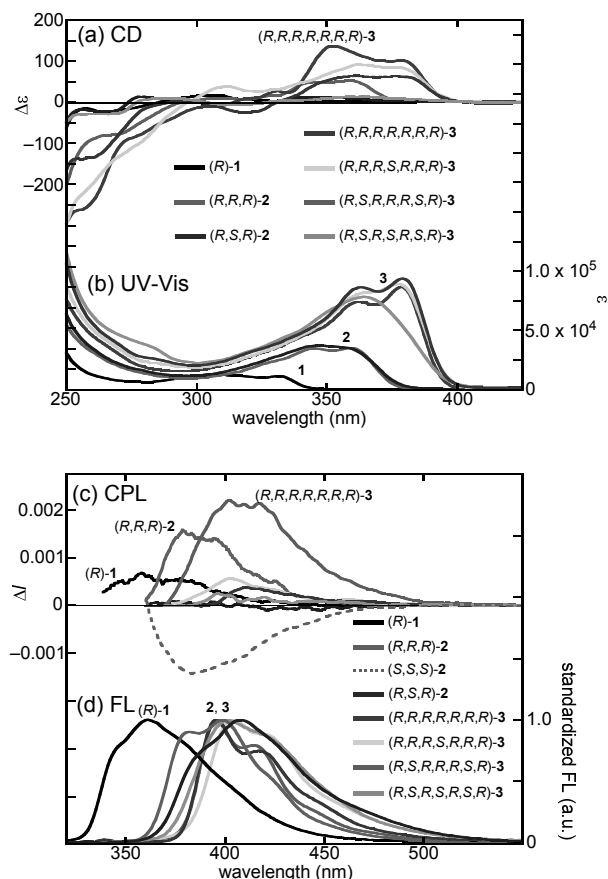


Figure 4. (a) CD, (b) UV-Vis, (c) CPL, and (d) FL spectra of 1-3 in 1,4-dioxane. Conditions: $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ for 1, $5.0 \times 10^{-6}\text{ M}$ for 2, $2.5 \times 10^{-6}\text{ M}$ for 3, 20°C , light path length = 10 mm, $\lambda_{\text{ex}} = 310\text{ nm}$ for 1, 330 nm for 2 and 3.

値 0.90 を示した。CPL 強度は R の軸の数が多くなるほど顕著に増大した (R,R,R,R,R,R) -**3** が最大の g_{lum} を示し、 $+2.2 \times 10^{-3}$ であった。次に (R,R,R) -**2** の g_{lum} が大きく、 $+1.6 \times 10^{-3}$ であった。 (R,R,R,R,R,R) -**3** について溶媒 (CH_2Cl_2 , CH_3CN , $EtOAc$, DMF , toluene) と温度 ($20\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$) を変えて FL と CPL スペクトルを測定した。その結果、差は生じず、発光特性は溶媒や温度に依存にしないことが示された。

最後に (R,R,R,R,R,R) -**3** の固体状態での FL と CPL を調査した。発光波長は溶液のものとおおよそ同じであった。固体の Φ_{FL} は 0.22、 g_{lum} は $+7.0 \times 10^{-3}$ であり、有機化合物としては大きな値を示した。

4. まとめ

(R,R,R,R,R,R) -ナフトジオキセピン八量体 **3** が優れた発光特性 (FL, CPL) を有することを見出した。他の立体異性体、二量体、四量体と比較した結果、ナフトレン環の数が多くなるほど、また、軸の立体配置が揃っているほど CPL 強度が増加する傾向が示された。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、学生の皆様にお礼申し上げます。また、X 線結晶構造解析を施行していただきました岡山大学自然科学研究支援センターの太田弘道助教に感謝申し上げます。

参考文献

1) E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.*, **116**, 13752–13990 (2016).

- 2) H. Maeda, Y. Bando, *Pure Appl. Chem.*, **85**, 1967–1978 (2013).
- 3) K. Takaishi, M. Kawamoto, K. Tsubaki, *Org. Lett.*, **12**, 1832–1835 (2010).
- 4) N. Harada, K. Nakanishi, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 257–263 (1972).
- 5) S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, S. Novkova, I. Philipova, B. Blagoev, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7021–7022 (1995).

研究成果発表

- 1) Kazuto Takaishi, Takahiro Yamamoto, Kyohei Hayashi, Chihiro Maeda, Tadashi Ema, *Molecular Chirality Asia 2016*, PB-51.
- 2) 高石和人、山本崇博、前田千尋、依馬正、第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、1A-04.
- 3) 高石和人、山本崇博、林京平、井澤拓己、前田千尋、依馬正、第 27 回基礎有機化学討論会、1P011.
- 4) 高石和人、2016 年日本化学会中国四国支部大会、2J04.
- 5) 高石和人、樋出早紀子、山本崇博、井澤拓己、前田千尋、依馬正、日本化学会第 97 春季年会、07A1.