

## 研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	2024-J-019	報告者氏名	高島 弘
------	------------	-------	------

## 研究課題名

有機  $\pi$  電子系化合物の分子内エキシマー形成に基づく高水準円偏光発光材料の開発

<代表研究者> 機関名：奈良女子大学 職名：准教授 氏名：高島 弘

<共同研究者> 機関名： 機関名： 氏名：  
機関名： 機関名： 氏名：  
機関名： 機関名： 氏名：  
機関名： 機関名： 氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

近年、電子励起エネルギーを高効率で左右どちらかに偏った円偏光へ変換し、円偏光発光(CPL)として放出することが可能な、光学活性（キラル）有機蛍光分子に注目が集まっている。それにより、付加価値の高いキラル有機 CPL 電子材料の開発が期待されている。

本研究では、キラルに空間配置されたエキシマー形成が、CPL の純度を評価するための指標である発光非対称性因子  $g_{\text{lum}}$  を高め、良好な CPL 輝度  $B_{\text{CPL}}$  を与える分子設計の鍵となりうる点に着目し、研究を開始した。

そこでこの研究では、具体的に次の 5 つことを実施していった。

①キラル有機 $\pi$ 電子系蛍光分子の合成と基底状態の構造解析、②吸収と蛍光の特性評価、③CPL 特性の評価、④エキシマー形成の確認と発光機構に関する考察、⑤理論化学計算による電子遷移機構の考察

①においては、キラル有機 $\pi$ 電子系蛍光分子を新たに合成し、それらのいくつかについては結晶構造解析を行って、基底状態の構造を明らかにした。

②においては、合成した化合物の吸収および蛍光スペクトル測定を行い、化合物の発光特性を評価した。ビス-ナフタルイミド化合物群においては、比較的極性の高い溶媒中で、分子内エキシマー蛍光が観測された。

③においては、エキシマー蛍光が観測された化合物について CPL スペクトル測定を行い、化合物が示す  $g_{\text{lum}}$  と  $B_{\text{CPL}}$  を決定した。得られた  $g_{\text{lum}}$  はいずれの化合物においても  $10^{-3}$  程度の良好な値を示した。

④においては、エキシマー蛍光が観測された化合物について時間分解分光測定を行い、分子内エキシマーの形成を確認した。

⑤においては、研究期間内の実験と並行して、理論化学計算として DFT および TD-DFT 計算を行い、CPL およびソルバトフルオロクロミズムを発現する電子遷移機構を実験と理論面からも考察した。

以上の結果から、今後の分子内エキシマー形成分子設計において重要な指針となり得る知見を得た。

＜研究発表（口頭、ポスター、誌上別）＞

### 口頭発表

- 1) 「光学活性なビス-1,8-ナフタルイミド誘導体およびその類縁体のエキシマー蛍光に基づく円偏光発光特性」直江麻美, 高島弘, 今井喜胤, 藤内謙光, 山崎祥子, 中田栄司, 日本化学会第 105 春季年会(2025)

### ポスター発表

- 1) 「CPL Properties of Bis-1,8-Naphthalimide Derivatives and Their Analogues Based on Intramolecular Excimer Fluorescence」 Hiroshi Takashima, Shoko Yamazaki, Yoshitane Imai, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, International Conference on Chiroptical Science 2025
- 2) 「光学活性なビス-2,3-ナフタルイミド誘導体の分子内エキシマー形成とその発光特性」 奥田 紗矢香, 高島 弘, 今井 喜胤, 藤内 謙光, 山崎 祥子, 中田 栄司, 第 35 回基礎有機化学討論会
- 3) 「光学活性なビス-1,8-ナフタルイミド誘導体およびその類縁体の分子内エキシマー蛍光に基づく円偏光発光特性」直江麻美, 高島弘, 小野純護, 今井喜胤, 藤内謙光, 山崎祥子, 中田栄司, 第 35 回基礎有機化学討論会
- 4) 「1,1'-スピロジヒドロインダン骨格を有するキラルビス 1,8-ナフタルイミド誘導体の合成と性質」 岩瀬由樹, 高島弘, 山崎祥子, 今井喜胤, 藤内謙光, 中田栄司, 第 36 回配位化合物の光化学討論会
- 5) 「キラルビス-2,3-ナフタルイミド誘導体の分子内エキシマーに基づく発光特性」 奥田 紗矢香, 高島 弘, 今井 喜胤, 藤内 謙光, 山崎 祥子, 中田 栄司, 第 22 回ホストゲスト・超分子化学シンポジウム
- 6) 「1,1'-スピロジヒドロインダン骨格を持つキラルビス 1,8-ナフタルイミド誘導体の合成」 武田知大, 高島弘, 山崎祥子, 藤内謙光, 中田栄司, 日本化学会第 105 春季年会(2025)

＜研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）＞

## 研究目的

円偏光は直線偏光とは異なる光学特性を持っており、3Dディスプレイや農作物の成長制御用光源など次世代オプトエレクトロニクスデバイスへの実用化が進んでいる。物理的手法で円偏光を取り出すためには、光源から発せられる通常光を直線偏光とした後、位相差板を通して変換する。しかしこの方法では、光学フィルターを通して光強度が減少し、エネルギー一変換効率が低下することは避けられない。このことから近年では、電子励起エネルギーを高効率で左右どちらかに偏った円偏光へ変換し、円偏光発光(CPL)として放出することが可能な、光学活性（キラル）有機蛍光分子に注目が集まっている。それにより、付加価値の高いキラル有機CPL電子材料の開発が期待されている。

CPLの純度を評価するための指標である発光非対称性因子 $g_{\text{lum}}$ は、左円偏光の強度 $I_L$ と右円偏光の強度 $I_R$ から、 $g_{\text{lum}} = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$ によって得られる。今まで報告されたキラル有機蛍光分子のCPLにおいては、多くが $10^{-5} \sim 10^{-3}$ の $g_{\text{lum}}$ を示し、CPL光源への応用には十分な値でない。しかし分子集合系では、凝集に起因した蛍光消光が起こるため、一般的には $g_{\text{lum}}$ と蛍光量子収率 $\Phi$ はトレードオフの関係にある。そのため近年では、 $g_{\text{lum}}$ に $\Phi$ と分子のモル吸光係数 $\varepsilon$ を掛け合わせたCPL輝度( $B_{\text{CPL}} = \varepsilon \Phi g_{\text{lum}}/2$ )の値が、より実用的な指標となっており、高い $B_{\text{CPL}}$ を示すキラル有機蛍光分子の開発が重要な課題となっている。

そこで本研究では、キラルに空間配置されたエキシマー形成が、 $g_{\text{lum}}$ を高め、良好な $\varepsilon$ 、 $\Phi$ と $B_{\text{CPL}}$ を与える分子設計の鍵となりうる点に着目した。

すなわち、 $\varepsilon$ 、 $\Phi$ 、 $g_{\text{lum}}$ をそれぞれ高めるため、以下のように着目した。

**$\varepsilon$ の増大**：一般に、有機π電子系化合物では、芳香族π共役系の拡張と平面性の増大により、吸収極大の長波長シフトと $\varepsilon$ が増大する傾向が見られる。これに伴い分子会合性も高まる。

**$\Phi$ の増大**：エキシマー蛍光は、モノマー（単量体）蛍光と異なり、2つの近接したπ電子平面の相互作用により、励起状態に新たなエネルギー準位が形成されて観察されるユニークな蛍光である。分子内エキシマーを形成することで、分子間での凝集に起因した蛍光消光が抑えられ、 $\Phi$ の保持とともに $g_{\text{lum}}$ の増幅が可能となる。

**$g_{\text{lum}}$ の増幅**： $g_{\text{lum}}$ は分子の励起状態のキラル環境を反映するが、分子の基底状態のキラル環境は、円偏光二色性（CD）による光吸収過程での非対称性因子 $g_{\text{abs}}$ に反映される。ほとんどのキラル有機分子では、 $g_{\text{lum}}$ と $g_{\text{abs}}$ には、 $|g_{\text{lum}}| = 0.81|g_{\text{abs}}|$ の関係があることが最近明らかにされており、発光の過程で $g_{\text{lum}}$ は低下してしまう。しかし、エキシマー蛍光のような電子励起（光吸収）過程と発光過程における電子遷移様式が異なる場合、この関係は当てはまらない。発光過程において $|g_{\text{lum}}| \geq |g_{\text{abs}}|$ の関係が成立し、 $g_{\text{lum}}$ の増幅効果が期待できる。

以上から、本研究では分子内エキシマーを形成する会合形態の制御が重要であると考え、3つの重要なパラメーターである $g_{\text{lum}}$ 、 $\varepsilon$ 、 $\Phi$ のいずれもが高い値を示し、高水準の $B_{\text{CPL}} > 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を達成する、有機π電子系蛍光分子の設計指針を確立することを目的とした。

## 研究結果および考察

この研究では、具体的に次の5つことを実施していった。

①キラル有機π電子系蛍光分子の合成と基底状態の構造解析、②吸収と蛍光の特性評価、③CPL特性の評価、④エキシマー形成の確認と発光機構に関する考察、⑤理論化学計算による電子遷移機構の考察

各項目の内容は以下のとおりである。

### ① キラル有機π電子系蛍光分子の合成と基底状態の構造解析

キラル有機π電子系蛍光分子を合成し、結晶構造解析を行って基底状態の構造を明らかにした。

本研究では、これまでに1,8-ナフトルイミド分子で得た知見をもとに、炭素数5のアルキル鎖や、C<sub>2</sub>対称性のスピロビインダンを、キラルスペーサーとして用いたビス1,8-ナフトルイミド化合物を合成した。また、置換位置と分子配向が異なる、2,3-ナフトルイミド分子を用いて、ビス,3-ナフトルイミド化合物を合成した。さらに、ナフタレン骨格から芳香族π電子系を拡張した、ビスナフタレンテトラカルボジイミド誘導体や、電子ドナーおよび電子アクセプター部位を有するナフタレン化合物を合成した。

化合物のスペーサーの選択においては、理論化学計算(DFT計算)を事前に行うことにより、分子内エキシマー形成に適切な構造であると判断した。化合物の同定はNMR、MS解析などにより行った。その後、いくつかの化合物において結晶構造解析を行うことに成功した。これにより、基底状態の構造を明らかにした。

### ② 吸収と蛍光の特性評価

吸収および蛍光スペクトル測定を行い化合物の発光特性を評価した。

合成が完了した化合物を用いて、電子吸収スペクトル測定と蛍光スペクトル測定を行った。各種有機溶媒として、メタノール、エタノール、アセトニトリル、クロロホルム、ジクロロメタン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、酢酸エチルを利用した。吸収および蛍光極大波長からストークスシフトを算出し、分子内エキシマー蛍光の放出を確認した。

ビス-ナフトルイミド化合物群においては、大まかには比較的極性の高い溶媒であるメタノール、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランで長波超領域での蛍光が観測され、分子内エキシマー蛍光が観測された。ジクロロメタンではモノマー蛍光のみが観測され、溶媒の種類に応答してエキシマー形成が起こることを見出した。さらに絶対蛍光量子収率測定を行ったところ、メタノールやエタノールのアルコール類ではエキシマー蛍光であるものの量子収率はあまり高くなかった。

上記の研究成果を受けて、電子ドナーおよび電子アクセプター部位を有するナフタレン化合物においても、種々の有機溶媒中における吸収および蛍光極大波長を実測した。得られた結果から、溶媒の極性パラメーターであるE<sub>T</sub>(30)値とストークスシフトの間には相関が見られ、正のソルバトフルオロクロミズム特性を示すことを明らかにした。

### ③ CPL特性の評価

CPLスペクトル測定を行い化合物が示す $g_{\text{lum}}$ 、 $\epsilon$ 、 $\Phi$ 、 $B_{\text{CPL}}$ を決定した。

キラルなビス-ナフトルイミド化合物群において、エキシマー蛍光が観測された溶媒中のCDスペクトルおよびCPLスペクトルの測定を行った。また、得られたシグナルから $g_{\text{lum}}$ と $g_{\text{abs}}$ の算出を行った。

その結果、2,3-ナフトルイミド化合物では、CDおよびCPLの符号には相関が見られる傾向があった。一方で、1,8-ナフトルイミド化合物では、CDおよびCPLの符号が反転していることが明らかとなった。これは、励起状態においてビス1,8-ナフトルイミド化合物の構造変化、すなわちナフトルイミド部位の重なりにおけるねじれ反転が起こっていることが示唆された。本結果は、キラルビスナフトルイミド誘導体のCPL特性において、ナフトルイミドの置換位置に応じてCPL符号が制御できることを示している。また、すべてのエキシマー蛍光過程において $|g_{\text{lum}}| \geq |g_{\text{abs}}|$ の関係が成立しており、 $g_{\text{lum}}$ の増幅効果が実証できた。

得られた $g_{\text{lum}}$ はいずれの化合物においても $10^{-3}$ 程度の良好な値を示した。次に、 $\varepsilon$ 、 $\Phi$ から $B_{\text{CPL}}$ 値を算出した結果、2,3-ナフタルイミド化合物では、1,8-ナフタルイミド化合物よりも小さな値を示した。これは分子配向の違いにより、ナフタルイミド部位の重なりが変化したためであると考えられ、主に構造に起因している。実際に、その $\varepsilon$ は低下していた。一方、1,8-ナフタルイミド化合物の $\pi$ 電子平面を拡張した化合物においては、 $\varepsilon$ 、 $\Phi$ ともに増大する効果が当初の予測通り見られ、 $B_{\text{CPL}}$ 値も二桁を示し $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ には達しなかったもののキラル有機化合物としては比較的大きな値を示すことを明らかにし、意義ある知見を得た。

#### ④ エキシマー形成の確認と発光機構の考察

時間分解分光測定で分子内エキシマーの形成を確認した。

エキシマー発光を示す各化合物について、蛍光寿命や過渡吸収スペクトルなど時間分解分光測定を行った。光励起一重項からの発光ダイナミックスについて、波長可変測定による蛍光寿命測定により、各蛍光成分の放射速度定数をそれぞれ決定した。その結果、分子内エキシマー発光波長での観測において $10 \text{ ns}$ 程度の比較的長い蛍光寿命が観測された。これは数 ns のモノマー蛍光との寿命の比較から、明らかに区別されるものであり、発光機構がエキシマー蛍光過程であることを確認することができた。

また、化合物の濃度依存性についても検討し、希薄溶液においても同様の蛍光寿命を示すことから、この長寿命成分は分子内エキシマー形成に由来するものであると考えられた。

#### ⑤ 理論化学計算による電子遷移機構の考察

理論化学計算を行い、CPL およびソルバトフルオロクロミズムを発現する電子遷移機構を実験と理論面からも考察した。

研究期間内の実験と並行して、理論化学計算として DFT および TD-DFT 計算を行った。ナフタルイミド化合物での 2 つの $\pi$ 電子平面が、基底状態および光励起状態それぞれのエネルギー準位において、どの程度のねじれ配向、距離、重なりを形成するかを理論化学計算によって求めた。

また一方で、 $g_{\text{lum}}$ は、理論的には $g_{\text{lum}} = 4R/(D+G)$ (ここで $D = |\mu|^2$ ,  $G = |m|^2$ ,  $R = |\mu||m|\cos(\theta_{\mu,m})$ )の関係式によって求められることから、各化合物の励起状態における、分子特有の遷移電気双極子モーメント $\mu$ 、遷移磁気双極子モーメント $m$ についても算出した。

計算の結果、 $\mu$ および $m$ との関係として、 $\pi$ 電子平面の重なりが大きな構造形態ほど $\mu$ を低下させる効果があることが示唆された。実験的に得られる $g_{\text{lum}}$ と比較検証すると、これは上記の関係式に矛盾しない。 $\mu$ を小さく抑えるほど $g_{\text{lum}}$ が大きくなることは、今後の分子内エキシマー形成分子設計において重要な指針となり得る。

さらに、吸収・蛍光波長についても実測値と理論値を比較し、エキシマー蛍光の電子遷移機構と矛盾していないことが確かめられた。ソルバトフルオロクロミズムを示す化合物においては、基底状態と励起状態の $\mu$ を比較すると、励起状態において $\mu$ が大きくなることを確かめるに成功した。

### 成果報告

以上の結果について、本報告書に記載のとおり、国内学会において口頭発表およびポスター発表を 7 件行なった。また、学術論文としても以下の 1 件を論文投稿を行い現在審査中である。

- 1) 「Solvatofluorochromic behaviour of naphthalene-based  $\pi$ -conjugated compounds governed by intramolecular charge transfer」 Yui Manabe, Shoko Yamazaki, Hiroshi Takashima, 投稿済み審査中