

整理番号	H26-J-027	報告者氏名	森直
------	-----------	-------	----

研究課題名

3Dディスプレイ素子を志向したヒューズドヘリセンの設計と円偏光発光に関する研究

<代表研究者> 機関名：大阪大学 職名：准教授 氏名：森直

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

<研究内容・成果等の要約>

ヘリセンはベンゼン環がオルト位で縮合した炭化水素であり、そのらせん構造に基づく特異なキロプティカル特性を示す。近年、ヘリセン類の合成法が確立されるようになり、不斉反応触媒の配位子等にも積極的に利用されるようになってきているほか、液晶性分子、非線形光学材料など機能性有機材料への応用が期待されている。さらに最近では、3D内視鏡や3Dテレビ用のディスプレイへと応用される円偏光発光性素子としての可能性が注目されている。

本研究では、ヘリセン類を円偏光発光素子として用いるにあたり、その構造物性相関、並びに精密設計の指針を得ることを目的とし、実証実験を行った。これまでもヘリセン誘導体の研究は多いが、合成しては物性評価するというトライアンドエラーの研究に限定されており、設計指針は皆無であった。本研究においては、まず、遷移モーメントの戦略的な設計によりヒューズしたヘリセンの合成を行い、その構造と発光特性の評価を行った。その結果、これまでにない、高輝度、高不斉性を有する「円偏光発光素子の設計指針」を得ることができた。

以上の成果に関連して、次ページに詳細を記す通り、Molecular Chirality Asia 2014(中国北京)やChirality 2015(米国ボストン)などの国際学会で成果の一部を公表するにいたった。また、これらの活動を通じて国内外の研究者にも興味を持ってもらうことができ、J. Crassous (フランス)、M. Fuchter (イギリス)、F. Telpy (チェコ)、田中 (東工大)、古田 (京大)らのヘリセン研究の先導的な研究者とも、私どものアイデアと融合した共同研究を展開するに至っている。ヘリセンのヒューズジョンが円偏光発光の異方性の制御につながれば、学術的興味にとどまらず、内視鏡分野などでの3D表示技術への応用が期待され、今後の応用面での展開も楽しみである。

最後になりましたが、本研究をご支援いただきました、泉科学技術振興財団に厚く御礼を申し上げます。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. XXV IUPAC Symposium on Photochemistry 「Charge-Transfer versus Local-Band Excitation in Donor-acceptor Systems. Tethered Naphthalene-dicyanoethene Pairs with Different Chain Length and Substitution Position」 (2014年7月、フランス、ボルドー)
2. Chirality 2014. International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 「A Combined Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroisms of Intrinsically Chiral Molecules. Hexahelicenes, Mobius Hexaphyrins, and More」 (2014年7月、チェコ、プラハ)
3. Molecular Chirality Asia 2014 「A Combined Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroisms of Hexahelicenes, Substituted Helicenes, and Fused Helicenes」 (2014年10月、中国、北京)
4. Sichuan University • Department Seminar 「Circular Dichroisms of Helicenes. A Combined Theoretical and Experimental Study.」 (2014年10月、中国、成都)

ポスター発表

1. The 27th International Symposium on Chiral Discrimination (Chirality 2015) 「A Combined Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroisms of Dynamic Chirality of Hexaarylbenzenes」 (2015年6月、米国、ボストン)
2. 15th International Conference on Chiroptical Spectroscopy (CD2015) 「A Combined Experimental and Theoretical Studies on Electronic Circular Dichroisms of Dynamic Propeller Chirality of Hexaarylbenzenes」 (2015年9月、北海道大学)

論文

1. Yamagishi, H.; Fukino, T.; Hashizume, D.; Mori, T.; Inoue, Y.; Hikima, T.; Takata, M.; Aida, T. Metal-Organic Nanotube with Helical and Propeller-Chiral Motifs Composed of a C_{10} -Symmetric Double-Decker Nanoring. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7628.
2. Kang, J.; Miyajima, D.; Mori, T.; Inoue, Y.; Itoh, Y.; Aida, T. A Rational Strategy for the Realization of Chain-Growth Supramolecular Polymerization. *Science* **2015**, *347*, 646.
3. Yoshida, K.; Mori, H.; Tanaka, T.; Mori, T.; Osuka, A. ABC-Type Meso-Triaryl-Substituted Subporphyrins. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3997.
4. Yao, J.; Yan, Z.; Ji, J.; Wu, W.; Yang, C.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y. Ammonia-Driven Chirality Inversion and Enhancement in Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Mediated by Diguanidino- γ -Cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6916.
5. Yang, C.; Wang, Q.; Yamauchi, M.; Yao, J.; Zhou, D.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Liu, Y.; Inoue, Y. Manipulating γ -Cyclodextrin-Mediated Photocyclodimerization of Anthracenecarboxylate by Wavelength, Temperature, Solvent and Host. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 190.
6. Nishijima, M.; Goto, M.; Fujikawa, M.; Yang, C.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y. Mammalian Serum Albumins as a Chiral Mediator Library for Bio-Supramolecular Photochirogenesis: Optimizing Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14082.
7. Kang, J.; Miyajima, D.; Itoh, Y.; Mori, T.; Tanaka, H.; Yamauchi, M.; Inoue, Y.; Harada, S.; Aida, T. C_5 -Symmetric Chiral Corannulenes: Desymmetrization of Bowl Inversion Equilibrium via "Intramolecular" Hydrogen-Bonding Network. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10640.
8. Fukuhara, G.; Umehara, H.; Higashino, S.; Nishijima, M.; Yang, C.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y. Supramolecular Photocyclodimerization of 2-Hydroxyanthracene with a Chiral Hydrogen-Bonding Template, Cyclodextrin and Serum Albumin. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 162.
9. Aoki, Y.; Matsuki, N.; Mori, T.; Ikeda, H.; Inoue, Y. Exciplex Ensemble Modulated by Excitation Mode in Intramolecular Charge-Transfer Dyad: Effects of Temperature, Solvent Polarity, and Wavelength on Photochemistry and Photophysics of Tethered Naphthalene-Dicyanoethene System. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4888.
10. Amako, T.; Nakabayashi, K.; Mori, T.; Inoue, Y.; Fujiki, M.; Imai, Y. Sign Inversion of Circularly Polarized Luminescence by Geometry Manipulation of Four Naphthalene Units Introduced into a Tartaric Acid Scaffold. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12836.

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

研究の目的

3D表示技術において、直線偏光を発する液晶に円偏光フィルターを組み合わせた技術が現在の主流であるが、エネルギー消費の問題や、コスト削減が難しいという課題がある。ディスプレイの光源そのものを円偏光発光体とする有機ELを用いればこのような問題が克服可能であるばかりでなく、フィルターによる光学ロスがないためエネルギー効率の劇的な改善が期待される。つまり、次世代3D表示技術の標準となりうるような、高輝度で高異方性（左右の円偏光の純度が高い）を有する円偏光発光素子の開発が急務となっている。そのような化合物の中で最も実用に近いのは希土類錯体の発光素子であるが、毒性の高いまた高価な金属の利用や波長制御の問題があり、将来的には有機発光物質に置き換わる可能性も高い。ヘリセンはそのらせん構造に基づく特異なキロプティカル特性を示すことから近年、とくに注目されるようになってきており、新規機能性ヘリセンの創生が期待されている。しかし、過去の研究では、単純な炭素、水素のみからなるカルボヘリセンや、類似のヘテロヘリセンの発光特性に限定されていたこと、またその特異性のチューニングは難しく、たとえば、単純な置換基効果によりヘリセンに特徴的な強い 1R_2 、 1R_1 遷移を変化させること（置換基の導入でヘリセンのCDを大きく変化させること）が本質的に困難であることなどから、抜本的なブレークスルーが求められていた。本研究課題では、発光素子に共通の目標である「強度が大きく」「できるだけ単色」の発光特性を有する上に、3Dディスプレイへの応用を可能とするような、不斉効率（キラリティー）の高いヘリセンベースの「円偏光発光性素子」を開発するため、またその開発指針を明らかとするため、量子化学計算に立脚した分子設計にもとづき、ヒューズしたヘリセン（ダブルヘリセン・トリプルヘリセン）を設計し、そのキロプティカル特性の評価を行うこととした。ヘリセン関連の研究は増加傾向にあり、それぞれに興味深い物性が得られているが、これまでのところ体系だった検討はなされておらず、精密設計への指針は皆無である。キロプティカル特性は電子遷移モーメント、および磁気遷移モーメントの内積（強度と方向）が決定する物性であり、通常のヘリセンではこれらのモーメントの絶対値はかなり大きな値となる。しかしながら、これらのベクトルのなす角は70度程度であり、コサイン（余弦）値が必ずしも最適ではなかった。本提案では、複数のらせんを整列させることで、モーメント間のなす角度を制御し（たとえばコサイン0度であれば最大値1となる）、強い不斉効率を有する発光性ヘリセンを設計・合成するという実証実験を試みた。

上記のような目的を達成するため、本研究では、具体的な戦略として、ヘキサヘリセンがS字型に結合したDPC（diphenanthrochrysene）、ならびに背面でX字型に結合した化合物DNH（dinaphthohelicene）、および関連のトリプルヘリセン（TH）、を設計し、CDスペクトルならびに円偏光発光の実証実験を行った。

1. 設計：理論化学計算による予測を基盤とし戦略化合物の設計を行った。構造に関しては信頼性が高いが比較的高速である分散力を加味した汎密度関数法（DFT-D法）を用い、物性予測においては、計算時間より信頼性に重きを置き、クラスター展開法（RI-CC2法）を用いた。これらのシミュレーション結果を元に単分子で強いCDを示すことが期待されるヘリセン誘導体を設計することができた。

2. 合成：まず、古典的な光環化を試みた。高圧水銀ランプとフロー反応システムのコンビネーションにより効率的なヘリセン合成を行い、光反応によって生成したラセミ体をキラルHPLCによって光学分割することを試みたが、当初環化が完全に進行しなかった。そこで、キラルな有機金属触媒を用いたアセチレン誘導体の不斉環化反応を試みたが、やはり困難であったため、さらに別のルートを検討することとなった。この方法により、何とか目的化合物の合成に成功した（後述）。

3. 物性評価：溶液中の円二色スペクトル測定は、現有の設備を用いて検討を進めた。また、円偏光発光ならびにOLED素子の評価に関しては、奈良先端大学院大学の藤木教授、英国のFuchter教授との共同研究によって行うこととした。

経過

先に記した二つのダブルヘリセンのうち、DPCは既法により合成できたが、DNHの合成は困難であった。当初、対応するオレフィンの4か所の同時環化を試みたがうまくいかなかったため、熱反応ルートを含む試行錯誤の結果、最終的にはヘキサヘリセンの8,10-位から2か所の環化を行うことで合成可能となった(図1)。得られたこれら二種類のダブルヘリセンのラセミ体に関しては、X線結晶構造解析によりその構造を決定できた(図2)。結晶中では、分子間相互作用が強く影響しており、固体物性にも興味を持たれる。いずれのダブルヘリセンにおいても、ヒューズすることにより、中央結合部分のナフタレン環に大きなひずみが見られたが、おのおののヘリセン部分のらせん構造には顕著な構造変化は見られなかった。従って、これらのダブルヘリセンはらせんがふたつ配置された構造体とみなすことができる。キラルHPLCを用い、ラセミ体が既出のDPC、および、新たに得られたDNHを光学分割した(図1)。

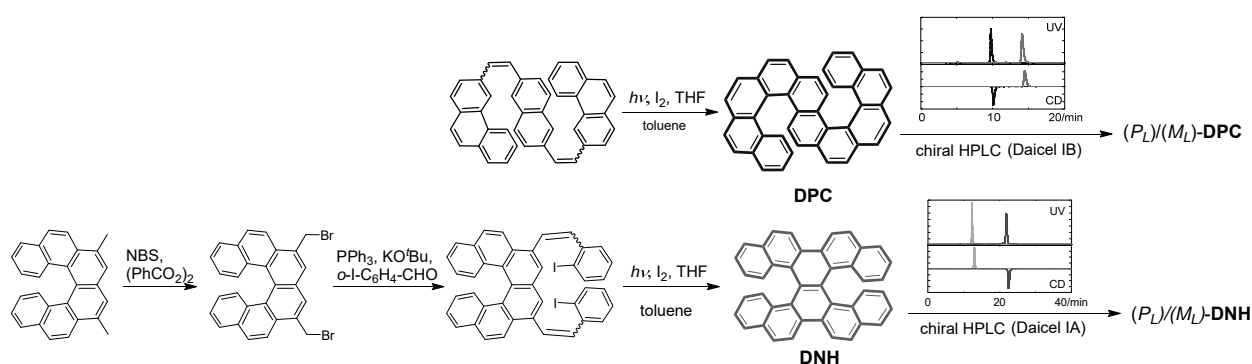


図 1. 新たに設計したヒューズしたヘリセン (ダブルヘリセン) の合成と光学分割

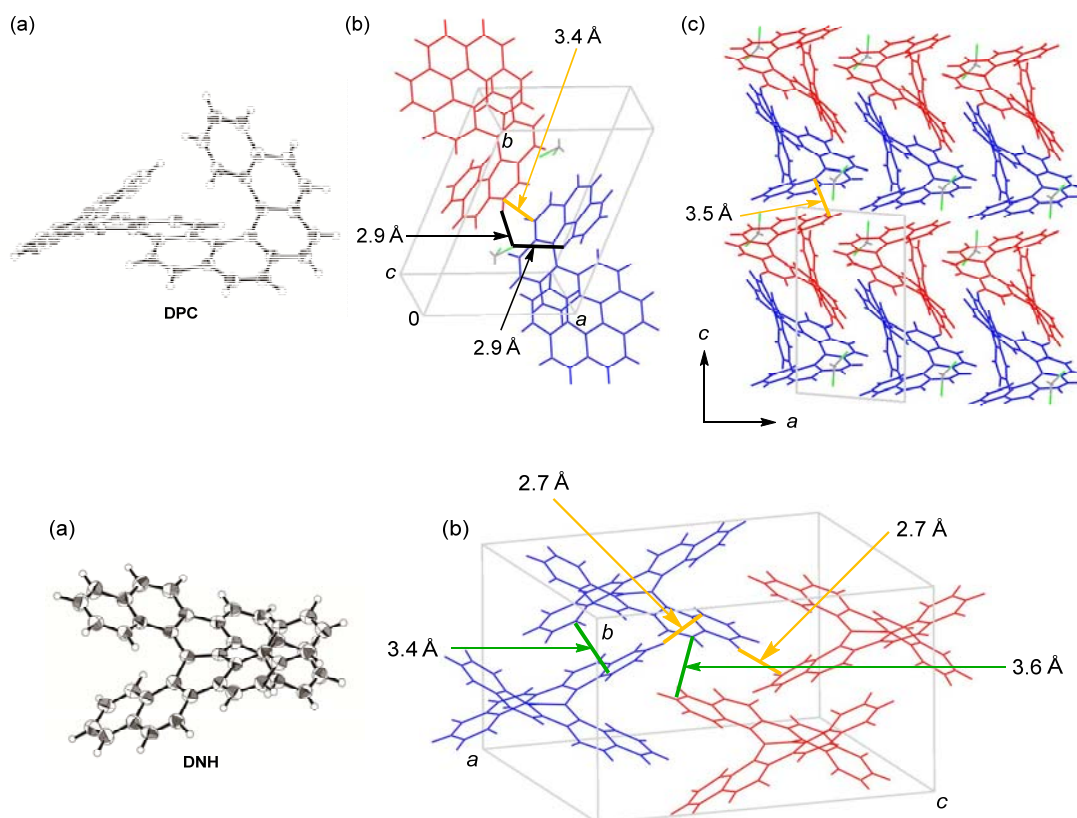


図 2. ヒューズしたヘリセン (ダブルヘリセン) の結晶構造とそのパッキング

結果および考察

得られたこれらのダブルヘリセンのCDスペクトルを測定したところ、らせん方向の 1L_6 遷移におけるコットン効果の強度がDPCで $+772 \text{ M}^1\text{cm}^{-1}$ (315 nm)、DNHで $+620 \text{ M}^1\text{cm}^{-1}$ (302 nm)となり、それぞれ、母体のヘキサヘリセンの3.0倍、2.4倍の強度となることが明らかとなった。また、発光に密接に関与する最長波長の 1L_6 遷移では、DPCで $-2.7 \text{ M}^1\text{cm}^{-1}$ (430 nm)、DNHで $-3.2 \text{ M}^1\text{cm}^{-1}$ (473 nm)となり、それぞれ、10倍、12倍の強度となることが実証できた。これらのキロプティカル物性の増強を、CPL測定によっても励起状態での異方性因子(g^* 値)の増大として確認することができた(図3)。同様の検討をトリプルヘリセン(TH)についても行った。

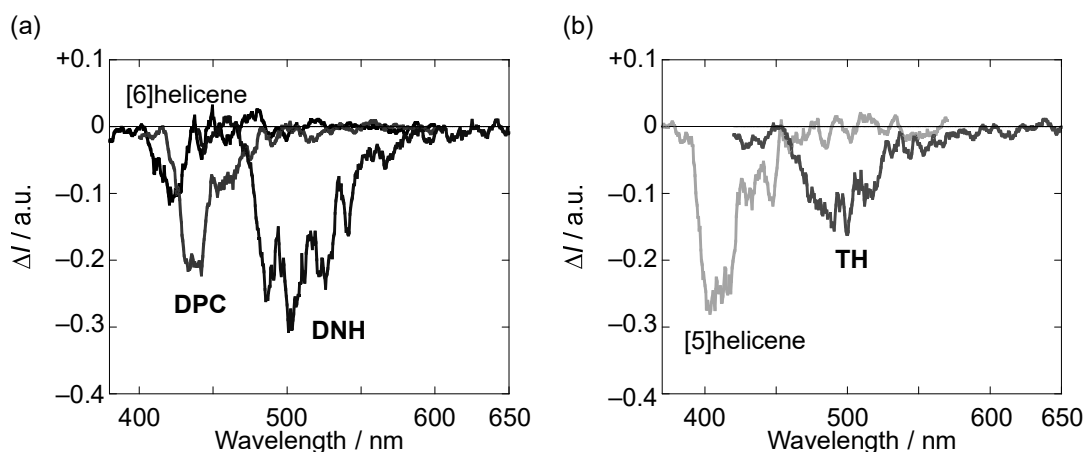


図 3. ダブルおよびトリプルヘリセンのCPL特性

ヘリセン類のCDはそのらせん構造に基づき比較的強いが、置換基導入などでさらに増大させることは容易ではない。しかしながら、その遷移モーメントの方向、ベクトル積の制御により、CD強度を制御できることが明らかとなった。即ち、遷移モーメントを指針としてヒューズしたヘリセン(ダブル・トリプルヘリセン)を設計したところ、予測通りの強いCDを示すヘリセン誘導体が構築可能であった。類似の戦略は、らせん構造を基盤とするキラル材料のテーラーメイド合成の設計指針となりうるものと期待される。カルボヘリセンの発光性は中程度であり、今回設計合成したダブルヘリセン(DPCおよびDNH)でも0.02~0.04の値ととどまったが、異方性因子(g^*)は期待通り高い値となった。アザヘリセンやチアヘリセン等、ヘテロ原子の導入により発光効率をあげることができれば、CPL発光等のさらなる応用研究へと展開できるものと考えており、現在検討を進めている。

これまでの成果については、Chirality 2015(米国ボストン)やMolecular Chirality Asia 2014(中国北京)などの国際学会で発表した。これらの活動を通じて内外の研究者とも交流を深め、現在、ヘリセン研究の先導的な研究者、具体的には、J. Crassous(フランス)、M. Fuchter(イギリス)、F. Telpy(チェコ)、田中(東工大)、古田(京大)らとも、上記で得られたアイデアを融合した共同研究を展開するに至っている。ヘリセンのヒュージョンが円偏光発光の異方性の制御につながれば、学術的興味にとどまらず、内視鏡分野などでの3D表示技術への応用が期待され、今後の応用面での展開も楽しみである。

最後になりましたが、本研究をご支援いただきました泉科学技術振興財団に厚く御礼を申し上げます。