

研究題目: 超分子ホスト空間における有機 $\pi$ 電子系化合物のエキシマー発光を利用した  
固体円偏光発光材料の創製

研究代表者: 高島 弘

所属・職名: 奈良国立大学機構 奈良女子大学・研究院自然科学系・准教授

#### 【研究目的】

高い非対称係数( $g$  値)と発光量子収率を示す CPL 分子開発に関する光学活性有機蛍光分子の合成においては、光学活性材料の入手可能性が限られていること、または多段階合成と光学分割手順のために調製がしばしば困難であることから、開発にコスト・手間・時間が非常にかかる問題が残されている。このため、アキラルな有機 $\pi$ 電子系化合物を入手容易なキラルホスト分子と混合し複合化させ、キロプティカル活性を誘起させ CPL を発現する手法の開発が近年進められている。

こうした現状を踏まえ、本研究においては溶媒を使用しない固体状態での有機 $\pi$ 電子系色素分子の超分子複合体形成と、そのエキシマー蛍光に基づく効率的な固体 CPL 材料の創製を目指す。具体的には、不斉を持たないアキラルな $\pi$ 電子系有機発色団としてアントラセン分子などに着目し、様々な有機 $\pi$ 電子系化合物と光学活性 (キラル) なシクロデキストリンの固体状態での混合粉砕による超分子複合体形成を行い、シクロデキストリン超分子ホスト空間によって誘起される新規固体 CPL 材料を創製する。また、その色調変化を伴う光学特性の評価および CPL 発現機構の解明を本研究の目的とする。

#### 【研究成果】

##### ①有機 $\pi$ 電子系化合物の合成と結晶構造解析

蛍光分子として、側鎖末端にアルキル基およびエステル基を種々のスペーサーを介して導入した誘導体を合成した。これらについて、紫外可視吸収および発光、発光寿命等の分光分析、また NMR、質量分析、単結晶 X 線構造解析といった手法から構造と光物性を確認した。アントラセン環の 9-位に置換基を導入した化合物では、その結晶構造から互いの置換基が逆方向へ向いた形で、アントラセン環部位が会合可能な形態を取るものがあつた。

##### ②固体混合粉砕によるシクロデキストリン超分子複合体の調製と、色調変化を伴うエキシマー蛍光の観測

申請者が最近報告した固体混合粉砕法を用い、超分子ホスト化合物であるシクロデキストリンを用いた複合体調製を行った。合成したアントラセン分子を固体状態でシクロデキストリンと混合粉砕すると、結晶から粉末への変化にともなう色調変化と、固体エキシマー蛍光が観測された。アントラセン誘導体とシクロデキストリンの組み合わせでは、色調変化を伴う強いエキシマー蛍光の観測が期待出来るのが本手法の大

きな特徴となることがわかった。このような強いエキシマー蛍光が観測される理由として、発光性分子単独での結晶状態の発光測定では、一般的に分子の凝集による光励起状態消光が起こるが、本研究ではシクロデキストリンを用いた超分子複合体の形成のため、エキシマー励起状態のみを生成出来るためであると考えられる。

### ③CPL シグナルの観測と、複合体形成機構についての総合的検討

調整したアントラセン誘導体とシクロデキストリン複合体について、固体 CPL 測定を実施した。得られたスペクトルより、優れた CPL シグナルの指標となる非対称係数  $g$  値の算出を行い、 $g > 10^{-3}$  の複合体の組み合わせが見出された。さらに、その複合体について、シクロデキストリン超分子複合体の形成機構についても検討し、固体拡散反射スペクトル、円偏光二色性スペクトル、 $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR スペクトル測定を実施した。これにより、アントラセン環に導入した置換基の側鎖が、シクロデキストリンとどのような相互作用を形成しているかを明らかにした。さらに、光励起状態において2つのアントラセン環がシクロデキストリン内部で、どのような「ねじれ」配向で重なりを形成するかについて、理論化学計算 (TD-DFT 計算) を実施し、CPL 発現機構を考察した。

### 【発表論文】

Circularly polarised luminescence from excimer emission of anthracene derivatives complexed with  $\gamma$ -cyclodextrin in the solid state, Yuna Kakimoto, Ryoya Ikemura, Yoshitane Imai, Shoko Yamazaki, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, *RSC Adv.*, **2023**, *13*, 1914-1922.

### 【助成金使途会計報告】

助成金額 400,000 円の内訳

消耗品費： 210,015 円

旅費 (学会発表)： 51,620 円

論文投稿掲載料： 138,365 円