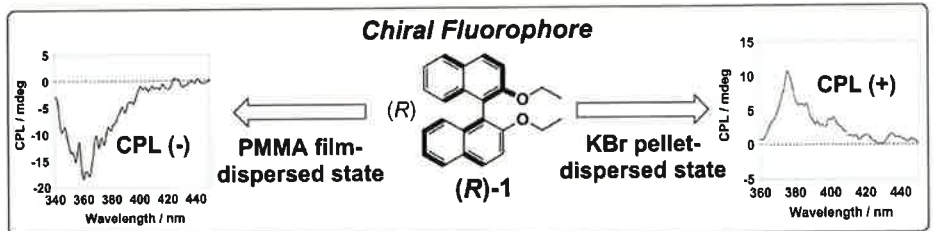


研究テーマ (和文) AB	既存概念を打ち破る光学活性有機発光体の非古典的光学特性制御				
研究テーマ (欧文) AZ	Nonclassical control of optical property in chiral organic fluorophore to break a stereotype				
研究氏 代表 者	カナ CC	姓)イマイ	名)ヨシタネ	研究期間 B	2012 ~ 2013年
	漢字 CB	今井	喜胤	報告年度 YR	2013年
	ローマ字 CZ	IMAI	YOSHITANE	研究機関名	近畿大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	近畿大学・講師				

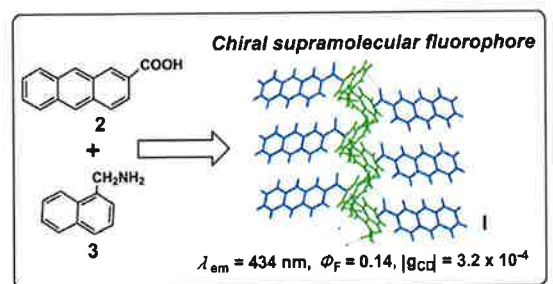
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)

発光には、左回り・右回り 2 種類の円偏光発光(CPL)が存在し、現在の液晶に多用される直線偏光とは異なる光学特性を有する。本研究テーマは、従来の合成的手法の使用をできるだけ回避した非古典的手法により、右 CPL および左 CPL を発する光学活性有機発光体の開発を試みた。

1. 一般的に、光学活性材料のキラリティーに基づく光学特性を反転させるには、逆のキラリティーを有するキラルな物質を用いる。本研究では、まず、同じキラリティーを有する光学活性有機発光体 (R)-2,2'-Diethoxy-1,1'-binaphthyl [(R)-1]の外部マトリックスを変えることにより、CPL スペクトルの符号の制御に成功した。(R)-1 の固体 KBr ペレット状態及び固体 PMMA film 状態における蛍光スペクトルの測定を行ったところ、極大蛍光波長 377、373 nm、絶対量子収率 0.54、0.45 でそれぞれ固体蛍光特性を示した。次に、固体 KBr ペレット状態及び固体 PMMA film 状態における CPL スペクトルを測定した。その結果、g-因子約  $+2.0 \times 10^{-4}$ 、 $-2.8 \times 10^{-4}$  でそれぞれ固体 CPL スペクトルが観測された。興味深い事に、同じ軸不斉ピナフル発光体(R)-1 を用いているにもかかわらず、固体 CPL スペクトルの符号が反転していた。



2. 一般的に、光学活性材料を作製する場合、キラルな物質を出発原料に用いる。本研究では、アキラルな発光性カルボン酸 2-Anthracenecarboxylic Acid (2)とアキラルなアミン分子 1-Naphthylmethylamine (3) を用い超分子・錯体化させることにより、光学活性な有機発光体の開発に成功した。溶液からの結晶化法により錯体形成を試みたところ、錯体 I を得ることに成功した。得られた錯体の X 線結晶構造解析を行ったところ、構成分子は、水素結合及びイオン結合による 1 次元カラム構造を構築しており、興味深いことに、この錯体の空間群は  $P2_1$  とキラルな錯体であった。蛍光スペクトルの測定を行ったところ、極大蛍光波長 434 nm、絶対量子収率 0.14 で、固体蛍光特性を示した。続いて、固体 CD スペクトル測定を行ったところ g-因子約  $3.2 \times 10^{-4}$  で、円偏光二色性を示した。



キーワード FA	蛍光	有機発光体	円偏光二色性	円偏光発光
----------	----	-------	--------	-------

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA				
研究機関番号 AC					シート番号				

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）

雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Control of Solid-State Circularly Polarized Luminescence of Binaphthyl Organic Fluorophores through Environmental Changes.						
	著者名 <sup>GA</sup>	Kimoto, T.; Amako, T.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Fujiki, M.; Imai, Y.	雑誌名 <sup>GC</sup>	<i>Asian. J. Org. Chem.</i>				
	ページ <sup>GF</sup>	404~410	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	3	巻号 <sup>GD</sup>
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Chiral anthracene fluorescence system using achiral 1-naphthylmethylamine						
	著者名 <sup>GA</sup>	Kobayashi, Y.; Tanaka, Y.; Sato, T.; Fujiki, M.; Kuroda, R.; Imai, Y.	雑誌名 <sup>GC</sup>	<i>CrystEngComm.</i>				
	ページ <sup>GF</sup>	6259~6263	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	3	巻号 <sup>GD</sup>

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

Practical use of circularly polarized luminescence (CPL) light requires either right-handed (RH) or left-handed (LH) CPL. In general, samples containing left- or right-handed stereocenters are needed to obtain both RH and LH CPL from chiral organic fluorophores excited by unpolarized light. Unfortunately, it is often difficult to obtain both stereoisomers of the same fluorophore due to limited chiral synthons. It would be beneficial to develop a novel facile method of controlling the CPL signs of chiral organic fluorophores without the use of opposite-chirality counterparts.

1. In this study, we first examined an approach for facile control of the CPL signs of chiral binaphthyl fluorophores in the solid state. We used (*R*)-2,2'-diethoxy-1,1'-binaphthyl [(*R*)-**1**]. We found that the CPL signs were solely determined by the solid-state environment in both cases of a poly(methyl methacrylate) (PMMA) film-dispersed state and a KBr pellet-dispersed state. The chiral binaphthyl fluorophore (*R*)-**1** exhibited fluorescence in the PMMA film-dispersed state and the KBr pellet-dispersed states. Given a chiral binaphthyl compound, the CPL sign was reversed by changing the solid state between the PMMA film-dispersed state and the KBr pellet-dispersed state. Thus, we were able to control the solid-state CPL properties of the chiral binaphthyl organic fluorophores by altering the environment of the chiral binaphthyl unit.

2. In particular, supramolecular organic fluorophores composed of two or more organic molecules have garnered interest because the chemical, physical, and structural properties of the complexes can be easily controlled by changing the molecular components without additional synthesis. Usually, chiral functional organic materials are prepared using chiral molecules. In this study, we found a novel chiral fluorescence system that employs an achiral fluorescent carboxylic acid and an achiral naphthylmethylamine. Chiral 2<sub>1</sub>-helical columnar organic fluorophore (**I**) was successfully created using achiral fluorescent 2-anthracenecarboxylic acid (**2**) and achiral 1-naphthylmethylamine (**3**). To study the asymmetric environment of this chiral complex, the solid-state CD spectrum was measured (KBr pellet). In the CD spectrum, peaks originating from the anthracene ring were observed at 400 nm. The circular anisotropy ( $|g_{CD} = \Delta OD/OD|$ ) factor of the Cotton effect ( $\lambda_{CD} = 400 \text{ nm}$ ) was  $\sim 3.2 \times 10^{-4}$ . This result showed that an effective chiral transfer from the chiral packing to fluorescence unit **2** took place through complexation. Moreover, it was also found that **I** may emit the CPL by effective chiral transfer to fluorescence unit.