

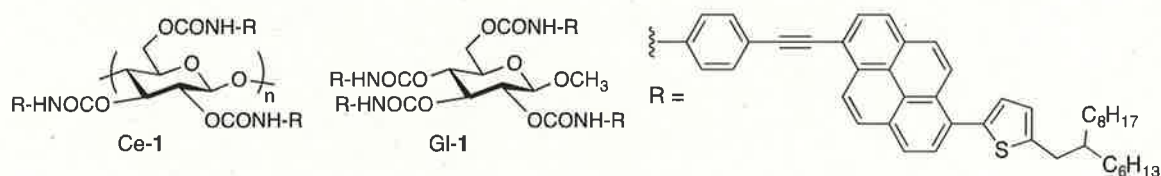
## 糖類の不斉な骨格を利用したらせん状分子構築と円偏光発光材料への応用

金沢大学 理工研究域 物質化学系

井改知幸

円偏光発光(CPL)材料は、三次元ディスプレイや大容量光通信、バイオプローブ、セキュリティタグ等への応用が期待される次世代材料である。しかし、従来の有機系 CPL 材料は、一般に化石資源由来の高価な光学活性原料が必要とされ、また、低次元分子不斉に由来して高円偏光度の達成が難しいという欠点を有していた。一方、天然に豊富に存在するセルロースやアミロース等の多糖類は、精密に制御された一方向巻きのらせん構造を有する光学活性高分子であり、それらを適切に化学修飾することで実用的な光学分割材料として応用することができる。しかし、多糖誘導体の優れた不斉認識能をキラル固定相以外の材料分野へ応用した例は少ない。我々は最近、蛍光性側鎖を導入した多糖誘導体が、キラルな芳香族ニトロ化合物に対し不斉選択的な消光特性を示し、蛍光キラルセンサーとして応用できることを報告している。本研究では、多糖類のキラリティーを不斉源に利用した新たなキラル材料の開発を目指し、ピレニルユニットを側鎖に導入した蛍光性セルロース誘導体を合成し、その CPL 特性について検討を行った。

セルロースを出発原料に用いた二段階の反応により、グルコース環の 2,3,6 位にピレニルユニットを定量的に導入したセルロース誘導体 **Ce-1** を合成した。さらに、単糖系モデル化合物として、ピレニルユニットを導入したグルコース誘導体 **GI-1** を合成した。



**Ce-1** の蛍光スペクトルをテトラヒドロフラン(THF)溶液中で測定したところ、510 nm 付近に最大蛍光波長を有し、黄緑色発光性を示すことが分かった。また、 $1.0\text{--}100 \cdot \text{M}$  の範囲でスペクトル変化は観測されなかった。モデル分子 **GI-1** との比較に基づいて、**Ce-1** の蛍光発光は、主に分子内エキシマー形成に由来することが示唆された。また、**Ce-1** は THF 中、明確な CPL を示し、その非対称性因子( $g_{\text{lum}}$ )は  $3.3 \times 10^{-3}$  であることを見出した。これは、分子分散状態のセルロース誘導体から円偏光発光を観測した初めての例である。分子動力学計算や円二色性スペクトル解析から、良好な円偏光発光能の発現には、らせん状主鎖に沿って形成されるピレニルユニット間の分子内エキシマーが重要な役割を果たしていることが明らかとなった。