

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550120

研究課題名(和文) 不斉ピラジノジヒドロピレン系増感剤を利用した円偏光発光色素の開発

研究課題名(英文) Development of Photochromic circular polarized luminescent dyes using asymmetric pirazino-dihydropyrenes

研究代表者

澤田 剛 (Sawada, Tsuyoshi)

鹿児島大学・自然科学教育研究支援センター・准教授

研究者番号：90240902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,520,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、非対称なピラジノ縮環ジヒドロピレン(PZ-DHP)を利用した円偏光発光材料の開発を目的とし、PZ-DHPを基に、銅錯体型リン光発光分子、熱活性化蛍光分子および、関連する発光分子の合成と光異性化学動、光学分割、キラリティなどの評価を行った。その結果、この系列の分子類が迅速な光異性化学動を示し、容易にラセミ化せずに安定な不斉構造を維持し、強い発光を示すことを明らかにした。具体的には、PZ-DHP類の合成、光応答性、光応答性CDスペクトルなどを2報の学術論文に発表し、7件の国内外の学会発表にて報告した。今後の課題は、PZ-DHP類の円偏光発光の高輝度化、薄膜化、素子化の検討である。

研究成果の概要(英文)：Circular polarized light (CPL) has attracted considerable research attention due to its application in fields such as 3D displays, bioimaging, and optical communication systems. Here we have prepared 2,8-di-tert-butyl-10b,10c-trans-dimethyl-piradino[2,3-e]DHP (PZ-DHP) and its analogs as asymmetric photochromic molecules. The open form of molecules were separated into its constituent enantiomers by chiral HPLC. The absolute structures of the enantiomers were determined by using spectra predicted with time-dependent density functional theory. It shows the photoswitchable circular dichroism properties. These results were reported by two Journals and 7 presentations in intra- and international symposiums.

研究分野：有機化学

キーワード：円偏光 光応答性 ジヒドロピレン 光学分割 キラリティ 発光

1. 研究開始当初の背景

円偏光は、電場の振動が伝播に伴って円を描く偏光であり、回転の向きによって右円偏光と左円偏光がある。円偏光を利用することで、高品質の3Dディスプレイの開発や、光通信における情報損失の低減や、また生体分子の詳細な構造解析などが可能となっている。簡便な円偏光発生方法として、偏光フィルターを用いる方法が利用されているが、偏光フィルターの吸収による損失が大きいために、光源に光学活性な不斉(キラル)構造を持たせることで、直接、円偏光を発生する発光材料の開発が注目されている。

例えば、北海道大学の中野らは、らせん高分子を用いた円偏光発光性高分子を合成し、高い発光効率と高効率円偏光性を示すことを報告している[中野ら, *Chem. Comm.*, 2011]。一方、低分子系において、円偏光性と発光効率を両立した円偏光発光色素はほとんど報告されていない。その原因として、円偏光性と発光性の2つの機能を単独の分子に持たせることの困難が挙げられる。

先に、研究代表者は、ピラジン環を縮環したジヒドロピレン(PZ-DHP)類の合成と、高効率の光異性化挙動について報告した。[研究代表者ら, *Tetrahedron Lett.*, 2010]。

これらの研究の結果、PZ-DHP類が以下の性質を有していることを見いだした。

- (1) 閉環体(光異性化前): 可視光を吸収してジラジカル励起状態を形成・・・光増感作用
- (2) 開環体(光異性化後): 大きな軸性キラリティを持つらせん構造・・・円偏光誘起作用

そこでPZ-DHP類を、レアメタルフリーな銅錯体リン光発光分子と、第3世代の発光材料と期待される熱活性化型蛍光発光分子に結合することで、光応答性分子を利用した低分子系円偏光発光色素の開発を試みた。[Qisheng, *Adv. Mat.*, 2004, 安達ら, *Appl. Phys. Lett.*, 2011]

2. 研究の目的

本研究では、有機ELデバイス(OELD)に利用可能な、円偏光を発生する色素の合成を目的として、以下のような研究を計画した。

- (1) 非対称なピラジノジヒドロピレン(PZ-DHP)類を合成して、
- (2) 銅錯体型リン光発光分子、熱活性化蛍光分子に組み込むことで、
- (3) 高い発光効率と高い円偏光性を備えた、低分子系発光色素を開発する。

上記の目標を達成するために、以下のような段階的な目標を立て、研究を進めた。

- (1) 非対称なDHP類の大量合成
研究代表者らが開発したDHP合成法^[1]の

改良と、置換基導入法を検討する。

- [1] 研究代表者ら, *Synlett*, No. 20, p. 3153 (2008).

- (2) 銅錯体型リン光発光材料の合成と特性評価

非対称なPZ-DHP類に、銅錯体を結合して、レアメタルを使用しない銅錯体型リン光発光分子^[2]を合成する。光学特性、電気化学特性を調査し評価する。

- [2] Qishengら, *Adv. Mat.*, Vol. 16, No.5, p. 432 (2004).

- (3) 熱活性化型蛍光発光材料の合成と特性評価

非対称なPZ-DHP類にドナーとアクセプタを結合して、三重項励起状態のエネルギーを利用する熱活性化型蛍光発光色素^[3]を合成する。光学特性、電気化学特性などの評価を行う。

- [3] 安達ら, *Appl. Phys. Lett.* Vol.98, p. 83302 (2011).

- (4) 非対称なPZ-DHP類の光学分割と円偏光評価

非対称なPZ-DHP発光色素を、立体選択的な置換反応、あるいは光学分割によりエナンチオマーに単離する。光学活性な発光色素の円偏光特性について、溶液、薄膜状態において評価する。また最終的にOLEDを試作し、円偏光性、発光効率に関して評価する。

当該分野における本研究の学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義として、以下のように考慮した。

円偏光を発生する有機発光材料として、らせん高分子発光材料が報告されているが、光学活性な置換基を結合して、(2)高い発光効率と円偏光効率を両立した、(3)低分子系の発光色素は報告されていない。

例えば、ヘリセンは、大きな円偏光性を示す($[\text{D}]_{\text{D}}^{24}=3640^\circ$)が、有機電子系へのエネルギー移動が生じて、発光効率が低下する。一方、エネルギー移動を起こさない非電子系の光学活性な置換基の場合、双極子モーメントの変化が小さく、低い円偏光性しか示さない。

この問題を解決するために、研究代表者らが開発した光応答性PZ-DHP類を利用した。

- (1) ジラジカル励起状態による光増感作用(閉環体)

PZ-DHP閉環体の可視光照射によって形成するジラジカル励起状態を、光増感剤として利用し、発光効率の向上を計る。

- (2) 軸性キラリティによる円偏光誘起作用(開環体)

PZ-DHP開環体はヘリセン類似の軸性キラリティを有しているため、高い円偏光性が期待される。さらに、ヘリセンよりも共役系が

短く可視光を吸収しないので、エネルギー移動が生じにくいと予想される。

このような PZ-DHP 類を用いた円偏光発光色素は、3D-OEL ディスプレイ、生体構造分析機器の光源などに応用できるが、紫外光により円偏光を制御できることを利用すると、高精度な書き込み、読み取り、消去が可能な光記録材料への応用も期待される。

3. 研究の方法

本研究課題において、以下の4つのテーマについて研究を行った

- (1) 非対称な DHP 類の大量合成 (H24 年度)
- (2) 銅錯体リン光発光材料の合成と特性評価 (H24 年度後半~H25 年度)
- (3) 熱活性化型蛍光発光材料の合成と特性評価 (H24 年度後半~H25 年度)
- (4) 非対称な PZ-DHP 類の光学分割と円偏光評価 (H24 年度後半~H26 年度)

研究代表者と研究協力者(修士学生3名)で協力・分担して研究を行った。また、得られた物質は、熊本県有機薄膜センターの装置群を利用して評価を行った。

(1)非対称な DHP 類の大量合成

DHP 基本骨格の合成

研究代表者らが開発した合成法^[1]を利用して DHP の基本骨格を合成した。

スケールアップ(数十グラム)により収率が低下したため、Mitchell 教授の開発したサルファ法^[4]を利用して合成を行った。

[4] Mitchell ら, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, p. 2974 (2003).

非対称な DHP 類 の合成

DHP **基本骨格** のニトロ化反応により、非対称なジニトロ DHP が得られた^[5]。これを利用して非対称なジアミノ DHP 及びジアミノジプロモ DHP を合成した。

[5]大和ら, *Tetrahedron*, Vol. 51, No. 36, p. 9851 (1995)

(2) 銅錯体型リン光発光材料の合成と特性評価

銅錯体型 PZ-DHP の合成を行った。縮環反応でフェナンスロリンを結合させて、銅錯体と錯形成することで、目的物が合成された。¹H-NMR, IR スペクトル、元素分析で合成を評価し、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、リン光スペクトルを測定したが発光量子収率の確定には至らなかった。また、錯体の配位子交換などを検討した。

(3)熱活性化型蛍光発光材料の合成と特性評価

熱活性化型蛍光発光色素^[3]の合成を試みた。分子設計の指針としては、分子内電荷移動錯体(ICT)を形成するとともに、立体反発を利用して電荷の再結合が起こりにくいように、HOMO と LUMO の軌道の重なりを最小にすることである。

そのため、ねじれ構造の DHP が有効であると予想して、ベンジルとジアミノ DHP を縮合してジフェニル PZ-DHP を合成した。ジフェニル PZ-DHP は、それ自体強い発光特性を示した。また一方、光異性化挙動についても検討を行った。

(4)非対称な PZ-DHP 類の光学分割と円偏光評価

DHP に対する不斉ニトロ化反応を検討したが、立体選択的反応がうまくいかなかったので、キラルカラムによる光学分割 HPLC を行った。PZ-DHP に関して光学分割を検討した結果、安定な閉環体の場合は分割できなかったが、開環体に光異性化してから光学分割が可能であることを見出した。

光学分割した発光色素の円偏光発光特性を評価するために、まず円二色性スペクトルを測定し、光異性化にともなうスペクトル変化を検討した。また PZ-DHP の円偏光発光特性を広島大学の装置を利用して測定したが、明確な円偏光性は観測できなかった。これらの薄膜形成とイオン化ポテンシャルの評価を熊本県有機薄膜センター(PHOENICS)の機器群を利用した。

4. 研究成果

ピラジノジヒドロピレン(PZ-DHP)類に関して、光異性化挙動、および光学分割、円二色性スペクトル特性に関する評価を行った。具体的には、無置換の PZ-DHP、銅錯体型リン光発光錯体、および熱活性化型蛍光発光 DHP の単離精製と光応答性の評価、さらにキラル HPLC を利用した光学分割を試みた。その結果、これら PZ-DHP 類が高い光応答性を示すことを見出し、無置換の PZ-DHP の光学分割に成功した。無置換の PZ-DHP の単離した光学異性体に関して、それぞれ照射下に CD スペクトルを測定した結果、明確な CD スペクトルの光応答性が観測された。このことは、光応答性円偏光フィルタとしての可能性を示している。

平成 24 年度から平成 26 年度までの研究期間において、種々の PZ-DHP 系分子類を合成し、光異性化挙動、光学分割、キラリティなどを評価した。その結果、この系列の分子類が迅速な光異性化挙動を示し、光学分割可能であり、容易にラセミ化せずに安定な不斉構造を維持し、同時に強い発光を示すことを明らかにした。具体的には、PZ-DHP 類の合成、光応答性、またそれらの光学異性体が特有の光応答性 CD スペクトルを示すことなどを 2 報の学術論文に発表し、7 件の国内外の学会

発表にて報告した。今後の課題は、PZ-DHP類の円偏光発光素子への応用であり、これらの円偏光発光における光応答性を評価し、同時に高輝度化、薄膜化、素子化を検討することである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

1. Sawada, Tsuyoshi; Akazawa, Yukari; Narazaki, Yu; Kubo, Shingo; and Nanamura Kazuaki

Synthesis and photochromic circular dichroism of 2,7-di-tert-butyl-pyrazino[2,3-e]-10b,10c-dimethyldihydro pyrene

Canadian Journal of Chemistry, (2015), **93**, dx.doi.org/10.1139/cjc-2014-0602 (査読あり)

2. Sawada, Tsuyoshi; Kihara, Takao; Fujikawa, Yuya; Narazaki, Yu

Synthesis and photochromic properties of quinoxalino[e]-annelated dimethyl-dihydro pyrene with planar chirality

Tetrahedron Letters (2013), **54**(45), 5963-5966. (査読あり)

[学会発表](計7件)

1. 澤田 剛

「円偏光発光材料のための面不斉ジヒドロピレン類の合成」

第8回有機電子系シンポジウム

11月21日～22日、2014(ホテル龍登園(佐賀県佐賀市))

2. Tsuyoshi SAWADA

“Photo switchable properties of asymmetric pyrazino[2.3-e]dihydro pyrenes”

22nd IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (招待講演)

8月10日～15日、2014(オタワ、カナダ).

3. 澤田 剛

「光応答性を有する不斉機能性色素の開発」

有機合成化学協会九州山口支部平成25年度第2回有機化学講演会(招待講演)

11月28日、2013(熊本大学(熊本県熊本市))

4. Tsuyoshi SAWADA, Takeo KIHARA, Yukari AKAZAWA, Yu NARAZAKI, Yuya FUJIKAWA, Hirotaka IHARA

“Asymmetric functional dyes of quinoxalino[e]annealed dihydro pyrene and its analogs”

第6回山東-熊本-亜州三大学ワークショップ
11月7日、2013(亜州大学、韓国)

5. Tsuyoshi SAWADA, Takeo KIHARA, Yukari AKAZAWA, Yu NARAZAKI, Yuya FUJIKAWA, Hirotaka IHARA

“Photo-switchable functional dyes of quinoxalino[e] annelated dihydro pyrene and its analogs”

15th International symposium on novel aromatic compounds

7月28日～8月2日、2013(台北、台湾).

6. 澤田 剛、赤澤裕香利、木原崇雄、榎崎優、中島聖矢、伊原博隆

「面性キラリティを有するフォトクロミック材料の開発」

第7回有機電子系シンポジウム

12月13日、14日、2013(高崎ビューホテル、群馬県高崎市)

7. 澤田 剛

「ジヒドロピレンを基本骨格とする機能性色素の合成と評価

2012年度日本化学会西日本大会(招待講演)
11月11日、2012(佐賀大学(佐賀県佐賀市))

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 剛 (SAWADA TSUYOSHI)

鹿児島大学

自然科学教育研究支援センター

准教授

研究者番号：90240902

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし