

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620080

研究課題名(和文) 白色発光性有機分子の創製

研究課題名(英文) Development of White Emissive Organic Molecules

研究代表者

大江 浩一(OHE, KOUICHI)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90213636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、単分子白色発光有機材料の創製を目指し、励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)により長波長発光する分子と短波長発光する共役分子をスピロ結合で連結した分子を設計・合成した。この分子により、単一波長励起による短波長と長波長(補色関係)の同時蛍光発光が可能となり、高輝度の白色発光が実現できた。これまで、白色発光には、RGB(三原色)塗分け法が精力的に研究されているが、デバイス作成に特殊技術が必要であること、耐久性、再現性の点で問題があることから、単分子補色2色発光材料の創製が強く望まれていた。我々は、2つの系が直行するスピロ構造の特徴を活かし、効率的な単分子白色発光を達成した。

研究成果の概要(英文)：We have developed novel spiro pi-conjugated molecules, one subunit of which can emit orange light via an excited state intramolecular proton transfer. We found that these molecules consisted of a conjugated fluorene and an ESIPT subunit exhibit white-light emission by the single wavelength excitation. Electronic effect of substituents in two pi-systems on white emission has been disclosed.

研究分野：Organic Synthesis

キーワード：励起状態分子内プロトン移動 アゾール フルオレン スピロ化合物 白色発光

1. 研究開始当初の背景

白色発光材料は、次世代のディスプレイや省エネルギー型光源としての用途が期待されるため、その開発は重要である。白色発光を実現するには、RGB (赤色、緑色、青色) 光を混ぜ合わせる方法の他、青色光と橙色光のように補色光を混合する方法が知られている。また、これらを実現する上で多種類の発光体を混合して利用する場合に比べ、単分子を利用する場合は、色の再現性や安定性に優れた白色発光を実現できるとされている。

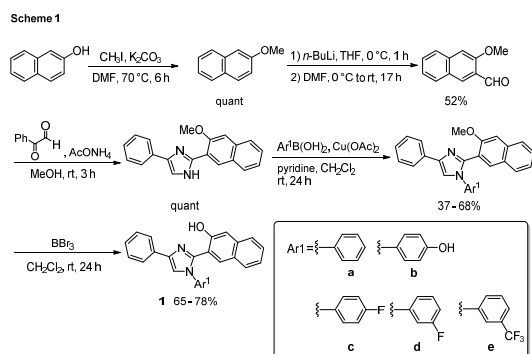
補色発光する単分子で白色発光を実現した例が少ないため、我々はこの命題に取り組んだ。

2. 研究の目的

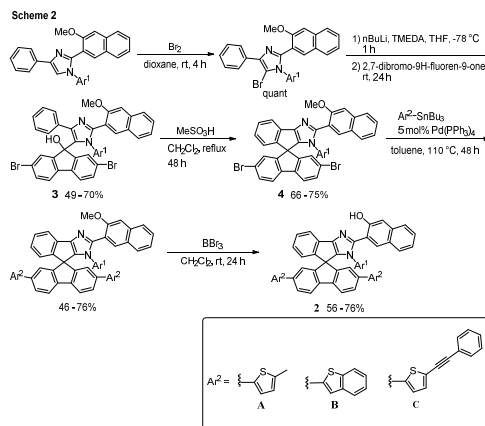
我々は、単分子白色発光有機材料の創製を目指し、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) により長波長発光する分子と短波長発光する共役分子をスピロ結合で連結した分子を設計・合成する。この分子により、単一波長励起による短波長と長波長 (補色関係) の同時蛍光発光が可能となり、高輝度の白色発光が実現できると期待される。これまで、白色発光には、RGB (三原色) 塗分け法が精力的に研究されているが、デバイス作成に特殊技術が必要であること、耐久性、再現性の点で問題があることから、単分子補色 2 色発光材料の創製が強く望まれている。我々は、2 つの系が直行するスピロ構造の特徴を活かし、効率的な単分子白色発光を達成した。

3. 研究の方法

ESIPT により長波長発光する分子 **1** を既知反応および銅触媒によるクロスカップリング反応を組み合わせ合成した (スキーム 1)。



次に、合成した **1** から発生させたりリウム化合物と 2,7-ジブロモフルオレノンとを反応させ、**3** を得て、続く分子内 Friedel-Crafts 反応によりスピロ化合物 **4** へと変換した。さらに、**4** を種々の芳香族スズ化合物とのパラジウム触媒クロスカップリング反応とそれに続くナフトールメチル基の脱保護により **2** を得た (スキーム 2)。



4. 研究成果

4 - 1. 置換基 Ar¹ による ESIPT の制御

置換基 Ar¹ の電子的効果により化合物 **1** の ESIPT 発光が制御できることを明らかにした (表 1 および図 1)。Ar¹ のフェニル基の 4 位に電子供与性の水酸基を導入した化合物 **1b** は、Ar¹ として無置換フェニル基を持つ **1a** と比較して、590 nm 付近の ESIPT 由来の発光ピークが増大した。電子求引性置換基は、逆の効果を示した。

Table 1. Optical Properties of Compounds **1a-e** in CHCl₃ (c = 1.00 × 10⁻⁴ M)

compound	Ar ¹	λ _{em} (nm)	Φ _{PL}
1a		600	0.11
1b		591	0.14
1c		601	0.08
1d		623	0.06
1e		—	0.04

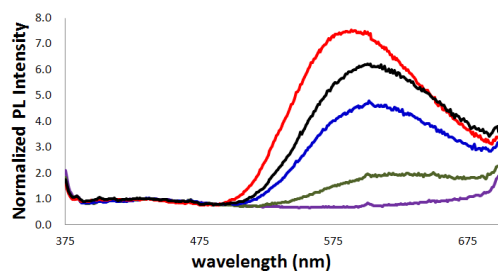


Figure 1. Photoluminescent spectra of **1a-e** in CHCl₃.





4 - 2. 白色発光の評価

スピロ化合物 **2aA-2eC** の白色発光性を調査した。特に、**2aA** と **2cA** の発光スペクトルの検討の結果、**2cA** が理想に近い白色発光を示すことがわかった (表 2 および図 2、3)。Ar¹ として 4-フルオロフェニル基、Ar² として 5-メチルチエニル基を有する **2cA** は、溶液および PMMA フィルム中で図 3 に示すように白色発光を示した。

さらに検討した結果、Ar¹ に 4-ヒドロキシフェニル基、Ar² にエチニルフェニル基を持つ **2bC** も同様に白色発光性を示すことが明らか

となった(表3および図4)。

Table 2. Optical Properties of Compounds **2aA**, **2cA** on PMMA.

compound	Ar ¹	Ar ²	λ_{em} (nm)	Φ_{PL}	CIE
2aA			418, 590	0.14	(0.41, 0.33)
2cA			419, 591	0.15	(0.36, 0.33)

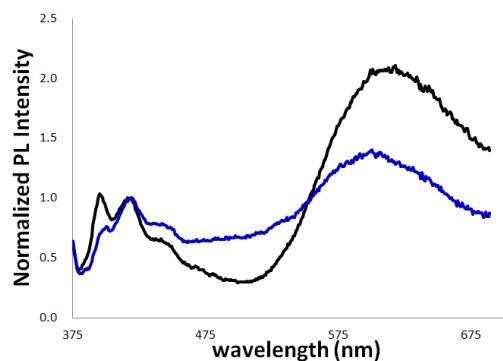






Figure 2. Photoluminescent spectra of **2aA** and **2cA** on PMMA film.



Figure 3. Photograph of **2cA** in CHCl_3 and on PMMA film under UV irradiation.

Table 3. Optical Properties of Compounds **2aC**, **2bC** on PMMA.

compound	Ar ¹	Ar ²	λ_{em} (nm)	Φ_{PL}	CIE
3aC			451	0.20	(0.30, 0.28)
3bC			452	0.15	(0.30, 0.30)

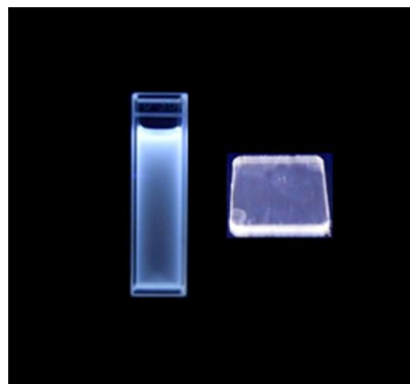


Figure 4. Photograph of **2bC** in CHCl_3 and on PMMA film under UV irradiation.

本研究では、補色発光部位を剛直なスピロ結合で連結した分子を開発した。ESIPTにより橙色発光を示す部位は、イミダゾールのN上の置換基により発光特性を制御できることを示した。また、化合物 **2cA** および **2bC** が理想に近い白色発光を示すことを明らかにした。

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4件)

“Electron-rich carbon nanorings as macrocyclic hosts for fullerenes,” Miki, K.; Matsushita, T.; Inoue, Y.; Senda, Y.; Kowada, T.; Ohe, K. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9092-9094.

“Acid-catalyzed direct conjugate alkenylation of α,β -unsaturated ketones,” Okamoto, K.; Tamura, E.; Ohe, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10639-10643.

“Synthesis of imidazoles and pyrimidines using palladium-catalyzed decarboxylative intramolecular condensation of 1,2,4-oxadiazol-5(4H)-ones,” Shimbayashi, T.; Okamoto, K.; Ohe, K. *Synlett* **2014**, 25, 1916-1920.

“Palladium-catalyzed three-component coupling reactions of 2-(cyanomethyl)phenol, aryl halides, and carbon monoxide,” Murai, M.; Okamoto, K.; Miki, K.; Ohe, K. *Tetrahedron* **2015**, 71, 4432-4437.

〔学会発表〕(計5件)

“ESIPTに基づく白色発光スピロ型 π -共役分子の合成と物性,” 井上薫志, 藤永浩輝, 若宮淳志, 大江浩二, 第2回 JACI/GSC シンポジウム, 2013年6月6日-7日, 大阪。

”白色発光を指向したスピロ型 π -共役分子の合成と物性,” 井上薫志, 藤永浩輝, 三木康嗣, 若宮淳志, 大江浩二, 第24回基礎有機化学討論会, 2013年9月5日-7日, 東京。

”白色発光性スピロ型 π -共役分子の合成と物性,” 井上薫志, 藤永浩輝, 三木康嗣, 若宮淳志, 大江浩二, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日-30日, 名古屋。

”白色発光を指向したスピロ型 π -共役分子の合成と物性,” 井上薫志, 藤永浩輝, 三木康嗣, 若宮淳志, 大江浩二, 第4回CSJ化学フェスタ2014, 2014年10月14日-16日, 東京。

”Synthesis and optical properties of boron-containing ESIPT Fluorophores,” Inoue,

M.; Ohe, K., The 9th International Symposium on Integrated Synthesis, November 14-15, 2014, Hyogo.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
京都大学大江研究室
<http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh31/home/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大江浩一(OHE, Kouichi)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90213636

(2) 研究分担者

該当者なし()

研究者番号：

(3) 連携研究者

岡本和紘(OKMOTO, Kazuhiro)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30552658

三木康嗣(MIKI, Koji)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60422979

若宮淳志(WAKAMIYA, Atsushi)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号：60362224