

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：57103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17848

研究課題名(和文) ビピロール誘導体の単結晶中での発光挙動制御

研究課題名(英文) Controlling solid state photoluminescent properties of bipyrrrole derivatives

研究代表者

大川原 徹 (Okawara, Toru)

北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・講師

研究者番号：50632650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：次世代型ディスプレイに用いられる有機エレクトロルミネッセンス材料においては、工業プロセスや製品の安全性の観点から発光性分子を含む固体薄膜を調製する必要がある。我々は、発光性のビピロールが、固体中において分子同士の配列の違いにより、蛍光波長を変化させることが可能であることを見出し、さらにその知見をもとにビピロールに種々の電子供与基、電子求引基を導入することで発光波長が650 nmを超え、遠赤色に到達する固体発光材料の開発に成功した。また、分子構造が発光の色に及ぼす影響について詳細に調べ、青色から赤色まで、様々な発光色を有する材料を自在に作ることができる分子設計指針を得た。

研究成果の概要(英文)：Luminescent materials have been widely investigated for both industrial and biochemical applications. Based on the background, we have been focusing on developing novel luminescent bipyrrroles. Recently we demonstrated that the solid state emission can be shifted between 400 and 430 nm by changing crystal structure. However, when we started the research, only blue emission of bipyrrrole derivatives have been achieved. In 2016, we successfully synthesized the first yellow luminescent bipyrrroles via an aldol condensation. -extension with barbituric acid derivatives resulted in the highest bathochromic shift of the fluorescence wavelength with high quantum yield. Furthermore, using the same approach, red luminescent bipyrrroles have also been reported in 2017. The density functional theory calculations revealed that electron-donating groups at the bipyrrrole and electron-withdrawing groups at the vinyl terminal are essential to achieve the red fluorescence.

研究分野：有機化学

キーワード：蛍光 単結晶X線構造解析 複素環化合物 ビピロール 長波長シフト 赤色蛍光

1. 研究開始当初の背景

次世代型ディスプレイに用いられる有機エレクトロルミネッセンス (有機 EL) 材料においては、工業プロセスや製品の安全性の観点から発光性分子を含む固体薄膜を調製する必要がある。我々は、発光性のビピロールが、固体中において分子同士の配列の違いにより、蛍光波長を変化させることが可能であることを報告しており、その知見をもとに新たな固体発光材料の合成と蛍光波長の制御に関する研究を行った。

2. 研究の目的

有機 EL 材料としても用いられるビピロールは天然に存在する複素環化合物であり、固体状態においても高い蛍光量子収率を示すなど、興味深い性質を有する。しかし、その分子間相互作用や立体構造については研究例が限られており、その機能と構造の関係は完全には明らかにされていない。本研究では、種々の置換基を有する 2,2'-ビピロールを合成し、その構造と発光挙動の関係を X 線結晶構造解析、NMR スペクトルによって明らかにすることを目的とした。また、ビピロールの構造解析を通して蛍光発光挙動と分子構造の関係を詳細に検討し、ビピロールの単結晶中での発光挙動の制御を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、(i)アルキル基を導入したビピロール、(ii)電子吸引性、供与性を有する官能基を導入したビピロールをそれぞれ合成し、結晶構造と発光挙動の関係を詳細に検討することで、発光の量子収率およびエネルギーに与える側鎖官能基の電子的効果およびビピロール同士の分子間相互作用がビピロールの電子状態に及ぼす影響を評価した。測定には、単結晶 X 線構造解析装置 (九州大学分子物質合成プラットフォーム登録装置) および絶対発光量子収率測定装置を用い、高精度の実験を行った。

4. 研究成果

側鎖にアルデヒド基を有する種々のビピロールを合成し、活性メチレン化合物 (マロン酸ジエチル、マロノニトリル、メルドラム酸、1,3-ジメチルバルビツール酸、1,3-ジシクロヘキシルバルビツール酸) を縮合することで、既存のビピロール (青色) と比較してはるかに長波長で発光するビピロール (緑色～赤色) を合成した (図 1)。

単結晶 X 線構造解析 (図 2) および核磁気共鳴スペクトルにより、分子内水素結合によって高い平面性を有することが分かった。これは、励起状態での熱失活が抑制されることにもつながり、高い発光量子収率を示すことが期待された。ジクロロメタン中での蛍光スペクトルでは、共役が拡張されたことにより、500-610 nm の広範囲で自在に発光波長をコントロールできることが分かった (図 3)。ピ

ロール β 位にアルキル基などの電子供与基を有するビピロールでは、電子供与基が HOMO の準位を不安定化させ、 α 位に電子不足なビニル基を導入した場合は LUMO が安定化され、発光波長の長波長化が達成され、蛍光波長が最長で 600 nm を超えることを、蛍光スペクトル測定、および密度汎関数計算 (DFT 計算) によって明らかにした (図 4)。これらの成果は、今後、高い発光性を有する新規蛍光色素を開発するための重要な分子設計指針として活用できるだけでなく、これら蛍光色素を応用して有機 EL などの発光デバイスを作成する上での知見として活用できる。

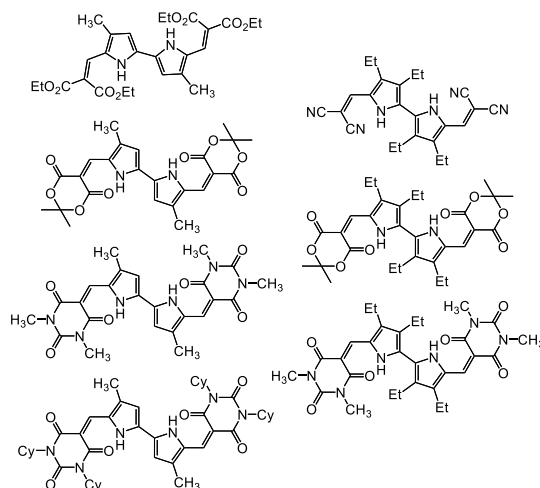


図 1. 本研究で新たに合成した長波長発光性ビピロール

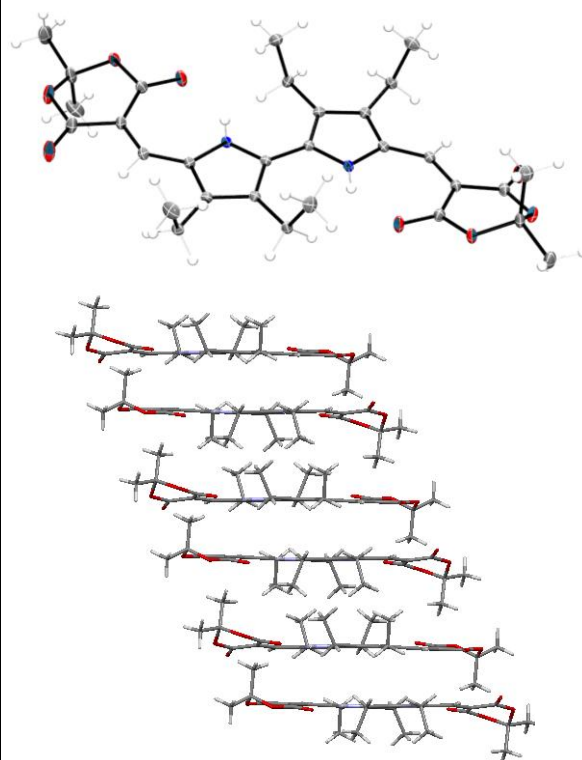


図 2. ビピロール誘導体の単結晶構造解析結果 (上段: ORTEP 図、下段: パッキング)

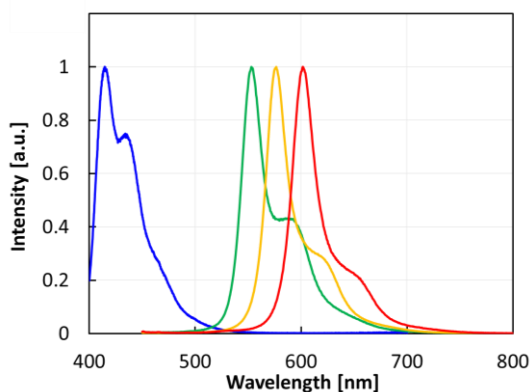


図 3. ビピロール誘導体の蛍光スペクトル (CH_2Cl_2 中)

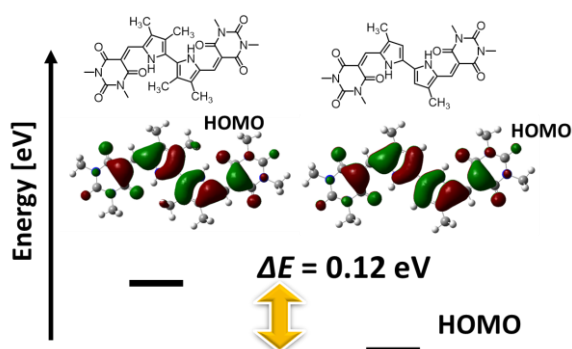


図 4. モデル化合物についての DFT 計算による HOMO および LUMO 分布

単結晶構造解析から示唆された通り、今回合成したビピロールは高い発光量子収率を示した。特に、バルビツール酸を縮合した生成物では、共役が大きく拡張され、またビニル基の末端が sp^2 混成となるため、分子が剛直となり最高で 93% という非常に高い発光量子収率を示した。一方で、ビニル基末端が開環構造であると、分子の柔軟性が増し、励起状態での熱的失活につながり、マロン酸ジエチル誘導体やマロノニトリル誘導体では発光量子収率が 10% 以下であった。このことから、高効率の発光を達成するためには、メルドラム酸、バルビツール酸などの環状構造を持つ活性メチレン化合物と縮合し、ビニル基を導入することが重要であることが分かった。

また、合成したビピロールは固体状態において 365 nm の紫外線照射下において赤色、で発光することを見出した(図 5)。これは、ビピロール系色素における最長波長の蛍光であり、ビピロール系色素の蛍光材料としての優位性が明らかになるとともに、従来青色でしか発光できなかった材料が、本研究の遂行によって可視光領域のすべての波長をカバーできるようになったことで今後さらなる応用の幅が広がり、新規蛍光色素の開発の

分野が活性化することが期待される。

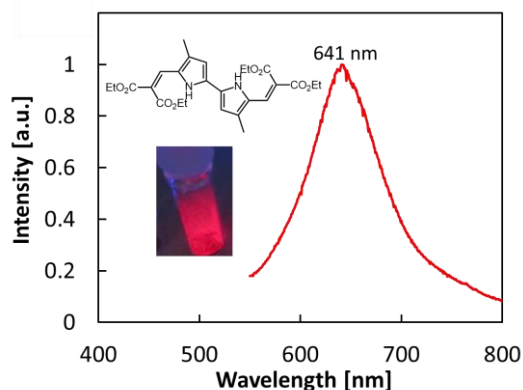


図 5. ビピロール誘導体の固体発光スペクトルと 365 nm 紫外線照射時の写真

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

(1) Toru Okawara, Reo Kawano, Hiroya Morita, Alan Finkelstein, Renjiro Toyofuku, Kanako Matsumoto, Kenji Takehara, Toshihiko Nagamura, Seiji Iwasa, Sanjai Kumar, “Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescent Properties of 3,3',4,4'-Tetraethyl-5,5'-divinyl-2,2'-bipyrrrole Derivatives”, *Molecules*, **2017**, *22*, 1816.

(2) Reo Kawano, Tamami Kato, Ryu Fukuda, Toru Okawara, Kenji Takehara, Toshihiko Nagamura, “Synthesis, Structure, and Spectroscopy of Green to Yellow Fluorescent Divinylbipyrrroles”, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 4144-4151.

[学会発表] (計 6 件)

(1) 大川原 徹, 水野 康平, 国武 希香, 岡尾 夏海, 竹原 健司, “新規ピロール含有蛍光性色素の合成と生分解性プラスチック合成細菌の染色への応用”, *日本化学会第 98 春季年会*, **2018**.

(2) Kiko Kunitake, Toru Okawara, Kenji Takehara, Toshihiko Nagamura, “Synthesis and photoluminescent properties of bipyrrroles”, *International Symposium on Innovative Engineering 2018*, **2018**.

(3) Toru Okawara, Kiko Kunitake, Kenji Takehara, Toshihiko Nagamura, “Synthesis of Bipyrrrole Derivatives: Red Luminescent Organic Solid”, *BIT's 7th Annual World Congress of Nano Science & Technology (Nano S&T-2017)*, **2017**.

(4) Toru Okawara, Reo Kawano, Renjiro Toyofuku, Kanako Matsumoto, Ryutaro Yamamoto, Kenji Takehara, “Synthesis of Divinyl- bipyrrrole: Influences of Alkyl Groups on Solubility and Photophysical Properties”, *日本化学会第 97 春季年会*, **2017**.

(5) 大川原 徹, 河野 玲緒, 豊福 連二郎, 松本佳奈子, 竹原 健司, “高効率赤色発光ビピロールの合成と発光挙動”, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016.

(6) Toru Okawara, Kohei Ishihama, Reo Kawano, Tamami Kato, Ryu Fukuda, Kenji Takehara, “Synthesis, Crystal Structure and Emission Properties of Bipyrrroles Having Extended Conjugation Systems”, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.

[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

http://c-chem.kct.ac.jp/okawara/okawara_profile.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大川原 徹 (OKAWARA, Toru)

北九州工業高等専門学校・生産デザイン工
学科・物質化学コース・講師

研究者番号：50632650

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

竹原 健司 (TAKEHARA, Kenji)

北九州工業高等専門学校・生産デザイン工
学科・物質化学コース・教授

研究者番号：50249877