

令和 2 年 7 月 11 日現在

機関番号：33401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05796

研究課題名(和文) 縮環 電子系の特性を活かした発光性有機固体の創製

研究課題名(英文) Creation of Organic Photoluminescent Solid Using Characteristics of Condensed
Pai-Electron Systems

研究代表者

蔵田 浩之(Kurata, Hiroyuki)

福井工業大学・環境情報学部・教授

研究者番号：40263199

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機発光性固体は、次世代の発光材料として注目を集めているが、デバイスとして実用に供するためには解決すべき課題も多い。本研究は発光性分子の基本骨格に芳香環を縮環させた縮環 電子系について、発光性有機固体における縮環 電子系の効果を明らかにすることを目的とした。基本骨格としてシアノスチルベンとサリチリデンアニリンの2種を選んだ。シアノスチルベン誘導体の中でも、ナフタレンの1,4-位にシアノスチルベン構造を有する誘導体において、外部環境に応じて3色の固体発光色の変化が観測される結果を得た。一方のサリチリデンアニリン誘導体に関しては、ベンゾ縮環の位置によって固体発光性が全く異なることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見出された外部刺激による発光色の変化は、結晶中における分子配列の変化に基づくものであり、有機発光性固体ならではの機能といえる。また、ベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体における、縮環位置による固体発光性の顕著な変化は、これまで固体発光の発現は結晶構造における分子間相互作用が主因であるとされてきたことに対する反証の一つであり、発光性有機固体における発光の作動原理に新しい概念が加わることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Organic light-emitting solids have been attracting attention as next-generation light-emitting materials, but they have been used in practical applications as devices. There are many problems to be solved for this purpose. In this study, the fused π -electron system, in which an aromatic ring is fused to the basic framework of a luminescent molecule, has been investigated in terms of luminescent organic solids. The purpose of this study is to clarify the effect of the fused π -electron system.

Cyanostilbene and salicylideneaniline were selected as the basic skeleton. Among the cyanostilbene derivatives, the cyanostilbene structure at 1,4-position of naphthalene was found to be three different solid-state luminescence colors were observed depending on the external environment. On the other hand, for the salicylideneaniline derivatives, the solid-state luminescence turned out to be different by the position of the benzofused ring.

研究分野：有機化学

キーワード：固体発光 電子系 ベンゾ縮環 シアノスチルベン サリチリデンアニリン ケト-エノール互変異性 結晶構造 発光量子収率

1. 研究開始当初の背景

固体状態で発光する有機物質(発光性有機固体)を創り出すことは、材料科学のみならずライフサイエンス 医学の分野においても重要な課題であり、多方面への応用に期待が持たれている。しかしながら有機分子は一般に、単分子では強く発光しても、凝集することによって発光強度が減少すること(濃度消光)が知られており、固体状態で強く発光する分子の数は限られていた。ところが 2001 年に Tang らによって分子が凝集することによって逆に発光強度が増す「凝集誘起発光(Aggregation Induced Emission: AIE)」が見いだされてからは発光性有機固体を取り巻く研究状況は一変し、固体状態で発光する様々な分子が開発され、発光性有機材料を指向した研究が展開されている。研究が進むにつれ、固体発光性の発現には結晶中における分子の配列が重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。そのような背景のもと、研究代表者は 17,17-ジアルキルテトラベンゾ[a,c,g,i]フルオレン誘導体の研究から、母骨格が固体発光性を有していなくても、ベンゾ縮環などの分子修飾により結晶中の分子間に適切な相互作用を与えることができれば、新規な発光性有機固体が得られる可能性があることに思い至った。

2. 研究の目的

研究代表者は分子への修飾方法として、縮環電子系に着目した。母体電子系にベンゼン環等を縮環させると、共役系が拡張されるだけでなく分子が非平面化することによって新たな物性・機能が発現しうることを研究代表者は見出しており、その知見を有機発光性固体研究に活かして、各種発光性分子に様々な電子系が縮環した分子を系統的に合成し、生成した発光性有機固体の物性・機能の変化を解明する。さらに、合成した縮環分子の有機デバイスへの利用可能性を探ることが目的である。本研究の基本コンセプトを図 1 に示す。

シアノスチルベン誘導体を例とした本研究の基本コンセプト

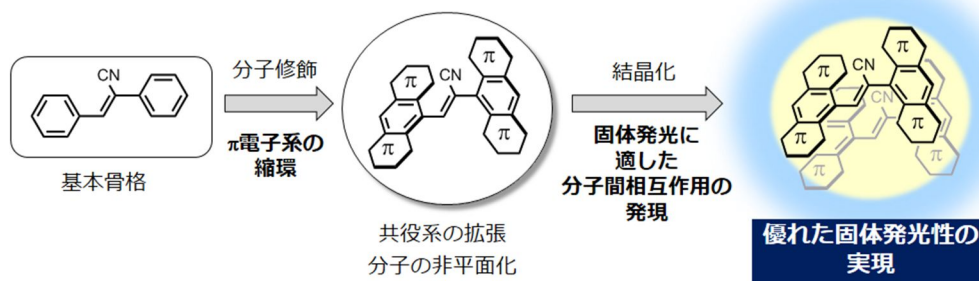


図 1. 本研究の基本コンセプト

3. 研究の方法

電子系を縮環させる基本骨格として、研究代表者はシアノスチルベンとサリチリデンアニリンを選んだ(図 2)。いずれも発光性を示す骨格として知られているが、ベンゾ縮環など、電子系が縮環した誘導体に関する固体発光性については十分に研究されているとは言えず、本研究のコンセプトを実現させるに適した構造である。



図 2. シアノスチルベンとサリチリデンアニリン

両骨格をベースとしたベンゾ縮環誘導体を系統的に合成し(それぞれ約 30 種)、発光スペクトルならびに発光量子収率を測定して、得られた化合物の発光特性を明らかにするとともに、X 線結晶構造解析によって結晶構造を求め、固体発光と結晶構造との相関を研究した。

4. 研究成果

(1) 1,4-ナフタレン架橋ビスシアノスチルベン誘導体の固体フルオロクロミズム

ナフタレンの 1,4-位にシアノスチルベン構造が置換した化合物 1 は意外にも未知化合物であり、ナフタレン-1,4-ジアルデヒドとフェニルアセトニトリルとの脱水縮合反応によって合成さ

れた。化合物 1 は結晶多形を示し、結晶化溶媒の違いにより、黄色発光結晶 (1Y) と黄緑色発光結晶 (1G) の 2 種の結晶が得られるだけでなく、結晶のすりつぶし、溶媒の接触、加熱等の外部刺激に応じて、それらの発光特性の相互変換が可能な固体フルオロクロミズムを示すことが明らかとなった。

化合物 1 をジクロロメタン - ヘキサンから再結晶すると黄色発光結晶 (1Y) が得られるが、酢酸エチル - ヘキサンからでは緑色発光結晶 (1G) が得られる。固体発光量子収率はそれぞれ 45.9% (1Y), 85.7% (1G) であり、特に 1G は固体状態で強く発光する。X 線結晶構造解析によりそれぞれの結晶構造を明らかにしたところ、1Y と 1G ではナフタレン環に対する 2 つのシアノ基の配向が異なると共に、1Y にはジクロロメタン分子が包接されていた (図 3)。

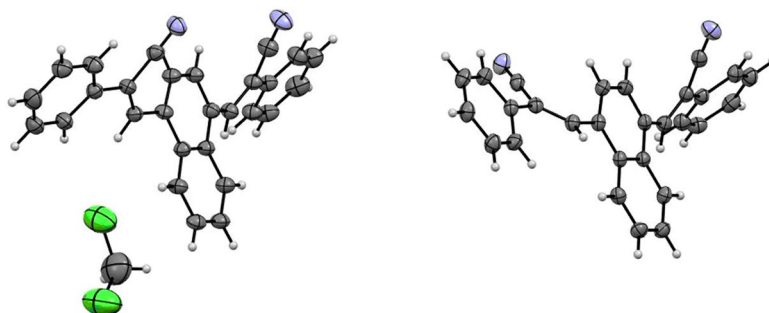


図 3. 結晶 1Y と 1G の結晶構造 : 左 ; 1Y , 右 ; 1G

結晶 1Y は、スパチュラ等ですりつぶすと緑色に発光色が変化するメカノクロミズムを示した。また、加熱や酢酸エチル蒸気の接触によっても同様の変化が観測され、これらの変化については粉末 X 線回折 (PXRD) や示唆熱測定 (DSG), 熱重量測定 (TGA) により、1Y から 1G のコンフォメーション変化と脱溶媒分子を伴う結晶構造変化であることが明らかになった。一方、1G についてはジクロロメタン蒸気の接触により 1Y へと変化することがわかった。

さらに 1Y の加熱を注意深く行くと、いったん 1G へ変化したのち、さらなる加熱によって青色発光を示す結晶 (1B) が得られることがわかった。すなわち化合物 1 は外部環境の変化に応じて黄色、緑色、青色の 3 色の発光を起こすことが明らかとなった。図 4 にそれぞれの結晶に 365 nm の光を照射したときの発光の様子を示す。さらに、1B についても結晶構造を明らかにすることができ (図 5), 1G から 1B への変化は、結晶中でのシアノスチルベン部分の回転によることがわかった。

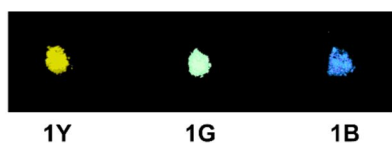


図 4. 結晶 1Y, 1G, 1B の発光の様子

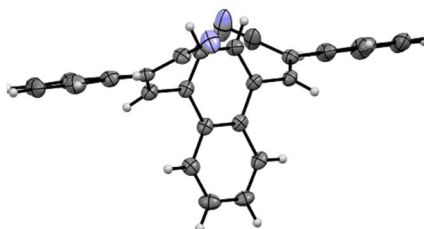
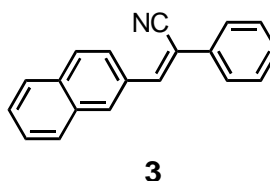
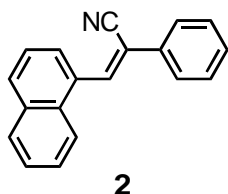


図 5. 結晶 1B の結晶構造

(2) ナフチル置換シアノスチルベン誘導体の固体発光特性とモルフォロジーの関係

ベンゾ縮環の位置の異なる 2 種のナフチル置換シアノスチルベン誘導体 2 および 3 において、メタノールから結晶化させた結晶について固体発光量子収率を測定したところ、2 が 3.2% に対して 3 が 41.2% であり、大きな差が見られることがわかった。実際、3 の結晶は強く発光するのに対して、2 の固体発光はごく弱い。



ところが 2 をトルエン - ヘキサンから再結晶して得られた結晶は、発光色は変化しないが発光量子収率が 12.9% に増大した。PXRD の測定を行ったところ、2 において発光が弱い結晶は単結晶構造をとっているが、発光が強い結晶はラメラ構造であることがわかった (図 6)。化合物 3 に

についても同様に調べたところ、ラメラ構造をとっていた。2について再結晶溶媒を種々検討したが、現在のところ単結晶構造をとる結晶は得られていない。

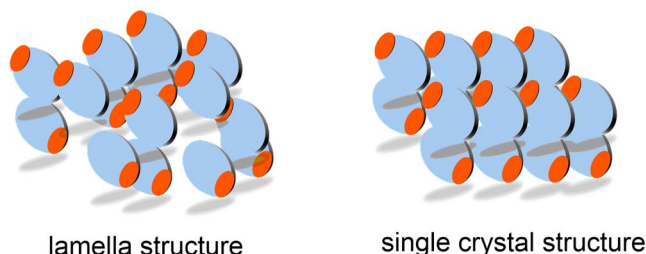
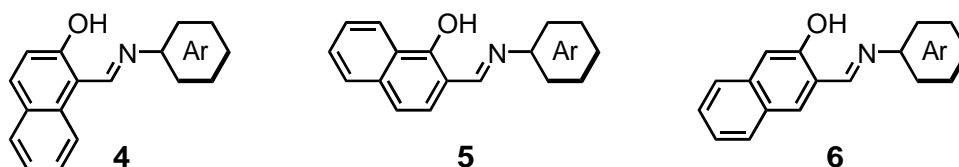


図6. ラメラ構造と単結晶構造

固体発光強度は結晶構造に依存することはよく知られているが、上記のようなラメラ構造が発光強度を上げる例は珍しい。モルフォロジー変化と固体発光の関係について、今後さらに検討していく必要がある。

(3) 異なる縮環様式を持つベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体の固体発光性の違い

ベンゾ縮環サリチリデンアニリンには、ベンゼン環の縮環位置の違いにより3種の異性体(4-6)が考えられる。化合物4-6の各種誘導体を系統的に合成し、それらの固体発光性について調べたところ、ベンゾ縮環様式の違いが顕著に反映される結果を得た。



化合物4および5はいくつかの例外を除き、おおむね固体発光性を示した。窒素原子上のアリール基の種類については、電子供与性のものがやや高い発光量子収率を示したが顕著なものではなく、むしろ結晶中における分子の配列様式が固体発光に大きく影響することがわかった。なかでも5においては、X線結晶構造解析による詳細な検討から、結晶中において分子間の π - π スタッキングの抑制が重要な役割を果たしていることが明らかにできた。

一方、化合物6はあらゆる誘導体において固体発光が観測されなかった。2種の化合物について結晶構造を明らかにできたが、いずれも固体発光を妨げるような特徴を見出すことはできなかった。

化合物4、5と6との違いは、ケト-エノール互変異性における平衡の偏りである。すなわち6においてケト型構造を描こうとするとナフタレン環の芳香族性を崩さねばならず、平衡はエノール型に大きく偏っていると考えられる(図7)。化合物4、5においてはケト型構造でもベンゼン環を保持できる。実際、ジクロロメタン溶液中での吸収スペクトルにおいて、4、5にはケト-エノール互変異性に基づく平衡が観測されるのに対し、6においてはエノール型のみが観測されている。

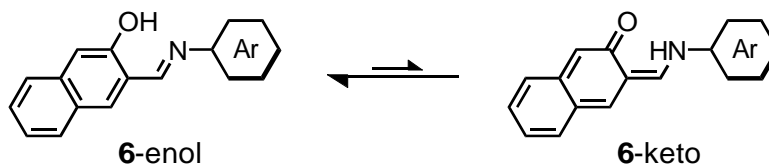


図7. 化合物6におけるケト-エノール互変異性

これまで固体発光性の発現については、主に結晶中での分子間相互作用に目が向けられがちであったが、今回得られた結果は、「分子内の構造変化」という、対照的な視点を必要とすることを示唆するものである。今後、ケト-エノール互変異性と固体発光の相関について、より詳細な研究を遂行していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 蔵田浩之・小川拓朗・山川 亮・谷 洋介・小川琢治
2. 発表標題 固体フルオロクロミズムを示す1,4-ナフタレン架橋ビス(シアノスチルベン)誘導体の合成・構造・物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須川将希・小田友佑・蔵田浩之
2. 発表標題 3-アリアルイミノメチルナフタレン-2-オール誘導体の合成と物性
3. 学会等名 2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 大・蔵田浩之
2. 発表標題 有機発光性固体を指向した2-アリアルイミノメチルナフタレン-1-オール誘導体の合成と物性
3. 学会等名 2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蔵田浩之・田中大・竹内義裕・小田友佑・須川将希
2. 発表標題 異なる縮環様式を持つベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体の固体発光性の違い
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中大智・蔵田浩之
2. 発表標題 フェナンスレン環を有するシアノスチルベン誘導体の合成, 構造, 固体発光性
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内義裕・蔵田浩之
2. 発表標題 1-アリアルイミノメチルナフタレン-2-オール誘導体における固体発光特性
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野坂友滋・蔵田浩之
2. 発表標題 拡張シアノスチルベン誘導体の合成と固体発光性
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 大・蔵田浩之
2. 発表標題 有機発光性固体を指向した 2-(アリアルイミノメチル)ナフタレン-1-オール誘導体の合成と物性
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾崎唯衣・蔵田浩之
2. 発表標題 2,3-ジ(2-チエニル)アクリロニトリルを基盤とした新規発光性有機固体の合成
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小田友佑・蔵田 浩之
2. 発表標題 3-アリールイミノメチルナフタレン-2-オール誘導体の合成と物性
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寿 佳奈・蔵田浩之
2. 発表標題 2-ナフチル基を有するシアノスチルベン誘導体の合成と固体発光性
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塚本遙香・蔵田 浩之
2. 発表標題 2,6-ナフタレン架橋ビスシアノスチルベン誘導体の合成
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山川 亮・小川拓朗・蔵田浩之
2. 発表標題 1,4-ナフタレン架橋ビスシアノスチルベン誘導体の合成と固体発光性
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 蔵田浩之・小川拓朗・山川 亮・谷 洋介・小川琢治
2. 発表標題 ナフタレン架橋ビス(シアノスチルベン)誘導体のフルオロクロミズム
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 大・蔵田浩之
2. 発表標題 有機発光性固体を指向した2-アリアルイミノメチルナフタレン-1-オール誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蔵田浩之・野坂友滋・富岡瑞穂・林 拓馬・十河康平・原 道寛・中村亮太・大谷裕之
2. 発表標題 固体発光性を示すベンゾ縮環シアノスチルベン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武内敬利・蔵田浩之
2. 発表標題 ジメチルアミノ基を有するシアノスチルベン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 守山和希・蔵田浩之
2. 発表標題 ビレン置換シアノスチルベン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 大・蔵田浩之
2. 発表標題 2-フェニルイミノメチルナフタレン-1-オール誘導体の合成と物性
3. 学会等名 平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小川拓朗・蔵田浩之
2. 発表標題 ナフタレン架橋ビス(シアノスチルベン)誘導体の合成と特異な固体発光性
3. 学会等名 平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野坂友滋・蔵田浩之
2. 発表標題 拡張シアノスチルベン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹内義裕・蔵田浩之
2. 発表標題 ベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体の特異な固体発光性
3. 学会等名 平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中大智・蔵田浩之
2. 発表標題 フェナントレン骨格を有するシアノスチルベン誘導体の合成・構造・物性
3. 学会等名 平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小川拓朗・蔵田浩之
2. 発表標題 ナフタレン架橋ビス(シアノスチルベン)誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	原 道寛 (Hara Michihiro) (80362630)	福井工業大学・環境情報学部・教授 (33401)	