

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 9 日現在

機関番号：17201
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22550040
 研究課題名（和文） 縮合多環芳香族化合物を基体とする拡張 π 共役系巨大分子の合成と
 発光特性
 研究課題名（英文） Synthesis and Photophysical Properties of Expanded p-Conjugated
 Giant Molecules based on Polycondensed Aromatic Compounds
 研究代表者
 大和 武彦（YAMATO TAKEHIKO）
 佐賀大学・大学院工学系研究科・教授
 研究者番号：60136562

研究成果の概要（和文）：縮合多環芳香族化合物の一群であるピレンを構成単位とする有機発光体の実用的な一般性の高い合成法を開発し、構造と物理的及び光化学的特性との相関関係の解明並びに素子評価を行った。さらに本成果を基に巨大縮合多環芳香族化合物蛍光体および共役高分子発光体の創成へと展開し、次世代の青色 EL 発光材料の開発に成功した。本研究成果は有機 EL 材料の構築への重要な指針を与え、今後の EL 素子研究開発に寄与することが大きい。

研究成果の概要（英文）： The selective synthesis and spectral properties of novel fluorescent compounds based on pyrene were carried out in the present research projects. We have succeeded to synthesize novel pyrene-based organic light emitting materials in the present research. The present work gives some insight into the molecular design of pyrene-based host emitters for high efficiency OLEDs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

 キーワード：縮合多環芳香族化合物・ピレン・有機発光体・光物性・青色発光材料・有機 EL 材料・発光量子収率・拡張 π 共役系巨大分子

1. 研究開始当初の背景

本申請者らは現在までアントラセン、ピレンおよびペリレンへの位置選択的な官能基の導入法の確立に成功し、新しい一般性の高い合成法の開発している。そこで、本研究で

は現在までに合成した化合物を出発原料として、全く新しい型の物質群である蛍光性発色団を位置選択的に導入したピレン誘導体を構成単位とする発光体へと化学変換し、それらの蛍光特性を明らかにする。すなわち、

現在まで報告例の少ないピレンに代表される縮合多環芳香環を構成単位とする発光体の簡便な合成法を開発し、**縮合多環芳香環に基づく蛍光特性および機能性**を明らかにすることが本研究の特色である。さらに本成果を基にポリマー化を行い次世代の**高分子有機 EL 材料への応用**へと展開する。

青色発光材料である IDEMITSU Blue は、高輝度発光および高いホール輸送性を持っており、幅広く用いられている。しかしこの材料をはじめとした**発光材料**には発光効率、良好な色純度、素子寿命等の問題点がある。これらの問題点を全て解決出来る発光材料は未だ開発されていない。従って、発光材料の問題点を改善できる**新規機能性青色発光材料の創成が囑望**されている。

一方、高歪み化合物の一群である架橋報告族化合物は特異な構造に起因する異常な反応性及び多くの機能性を秘めた物質として興味を持たれている。小環状架橋芳香族化合物は渡環的な π 電子の分子内相互作用による異常な反応性及び歪んだベンゼン環における芳香族性を調べる格好のモデル化合物として合成されてきた。しかしながら、従来の合成法では、種々の反応性を検討するに十分な量を得ることは出来ず、新しい一般性の高い合成法が開発が強く望まれていた。本申請者は現在までこの問題点を克服することに成功している。さらに、2個のベンゼン環を各々、エチレン鎖でメタ-位で架橋した[2.2]メタシクロファン類の**構造と反応性との相関関係**を解明するなど、着実に目的とする研究成果を得ており、架橋芳香族化合物の化学の発展に大きく貢献している。これらの成果は国内外学会及び化学雑誌に公表し、高い評価を挙げている。架橋芳香族化合物に代表される [2.2]シクロファン系化合物 ([2.2]パラシクロファンおよび[2.2]メタシクロファン) は2つのベンゼン環が互いに接近して向かい合っており、渡環 π - π 相互作用を持つ特異な構造を有している。本申請者は現在までに [2.2]シクロファン骨格へ種々な蛍光性発色団の導入法を開発するとともに、置換基の配列および**渡環 π - π 相互作用**がその蛍光スペクトルに及ぼす影響を系統的に調べた。その結果上述の**発光効率および素子寿命**において既存の IDEMITSU Blue よりも高い性能評価が得られた。しかしながら、[2.2]シクロファンは2つのベンゼン環同士の反発に基づく歪みのために**熱安定性**が低く、発光素子としての応用に問題がある。そこで、本問題点を解決する方法として、熱安定性の高いピレン、ペリレン、コロネンに代表される縮合多環芳香族化合物を構成単位とする有機発光体の開発を計画した。

2. 研究の目的

本研究に関連するピレンを構成単位とする発光体の合成に関しては2003年後半に H. Hopf および S. Sankararaman らにより報告されているが、いずれもピレンの1, 3, 6, 8-位への蛍光性発色の導入であり、その他の位置への置換体導入には成功していない。しかしながら、いずれの場合にも合成上の理由から、ピレン環上の他の位置、2, 4, 5, 7, 9, 10位への置換基の導入には成功しておらず、蛍光性発色団の配置・数による発光挙動を系統的に研究できるモデル化合物は現在まで合成されていない。

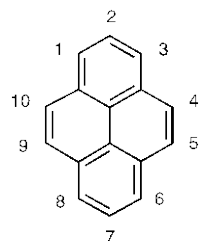


図1. ピレンの構造

このようにピレン環を構成単位とする発光体の化学は極めて重要視されているにもかかわらず、実用的な合成ルートが確立されていないため、未解決の問題が数多く残されているのが現状である。従って、蛍光性ピレン誘導体の**一般性の高い合成ルートの開発**に成功すれば、多方面に渡る反応性及び物性の解明が可能となり、縮合多環芳香族化合物の化学にとって、重要な結果が得られることが期待される。また、本研究で目的としている発光体化合物群は、国内及び外国においても、全く合成されておらず、新しい機能性の発現が可能になると考えられる。従って、本研究が完成すれば、新しい研究分野が開かれ、国内外で高い評価を受けると確信している。

一般に芳香環を含まない線状ポリエンの共役系高分子の π 電子は非局在化しているが、自由電子としての性質は乏しく、導電性はよくない。共役系をどれだけ伸ばしても二重結合は二重結合、一重結合は一重結合の結合距離をほぼ保持している。そのため導電性は非常に優れているとはいえず、また発光能力も乏しい。一方、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの芳香族化合物は π 電子が局在化し、環電流が流れている。このような芳香環状を有する共役系高分子は導電性・発光能力は大きいですが、線状高分子になれば溶解性が低下し、芳香環をつなげると π 電子の数に従って着色が生じるため、高分子材料としての価値が少なくなる。この問題点を解決するために、**アミノアルキル基**を有するフルオレンおよびアントラセン共役系高分子が開発されているが、発光寿命および劣化等の問題は以前克服されていない。従って **共役系高分**

子の**基体**となる新しい**拡張共役系芳香族化合物**の探索が行われている。本研究ではピレンに代表される**縮合多環芳香環を構成単位とする有機発光体**に着目し、申請者がすでにピレンを出発原料として位置選択的に2,7位及び4,5,9,10位に種々の置換し、クロモフォアの配置・数による発光挙動を従来の対応するベンゼン誘導体との比較を行い、 π -共役系の広がりに基づく影響を明らかにする。さらに本研究で合成した化合物を出発原料として、全く新しい型の物質群であるピレンを構成単位とする**高分子発光材料**および**巨大縮合多環芳香族化合物**を合成し、それらの特性を明らかにする。後者の化合物群においては既存のペリレン、ペンタセンおよびコロネンに比較して π -共役系の広がりに基づく発光効率、良好な色純度、素子寿命の向上および劣化の抑制の改善が十分に期待され、巨大 π -共役平面構造に基づく**カラム状構造**へのユニークな自己組織化（スタッキング）による**新たな発光機能の発現**が可能である。

本申請者らは現在までアントラセン、**ピレン**およびペリレンへの位置選択的な官能基の導入法の確立に成功し、新しい一般性の高い合成法の開発している。そこで、本研究では現在までに合成した化合物を出発原料として、全く新しい型の物質群である**蛍光性発色団を位置選択的に導入したピレン誘導体**を構成単位とする発光体へと化学変換し、それらの**蛍光特性**を明らかにする。すなわち、現在まで報告例の少ないピレンに代表される縮合多環芳香環を構成単位とする発光体の簡便な合成法を開発し、**縮合多環芳香環に基づく蛍光特性および機能性**を明らかにすることが本研究の特色である。さらに本成果を基にポリマー化を行い次世代の**高分子有機EL材料への応用**へと展開する。

3. 研究の方法

本研究ではピレンを構成単位とする有機発光体の実用的な一般性の高い合成法を開発し、構造と物理的及び光化学的特性との相関関係を調べる。さらに本成果を基に**巨大縮合多環芳香族化合物発光体**および**共役高分子発光体の創成**へと展開し、**次世代の青色EL発光材料の開発**を行う。

(1) 合成ルートの開発

本研究では縮合多環芳香族化合物を構成単位とする有機発光体の簡便な合成ルートの開発が Key Step となるが、本申請者が本研究に着手する以前にピレン系化合物合成の際に開発した**tert-ブチル基を芳香環上の保護基**として用いる手法で行う。例えば、ピレンを tert-ブチル化し、次いで鉄粉存在下、臭素化を行うことにより、4,5,9,10-テトラブ

ロモピレンの合成に成功している。さらに、本物質からパラジウム触媒下での**鈴木カップリング反応**を行うことにより**蛍光性発色団の導入**を行う。

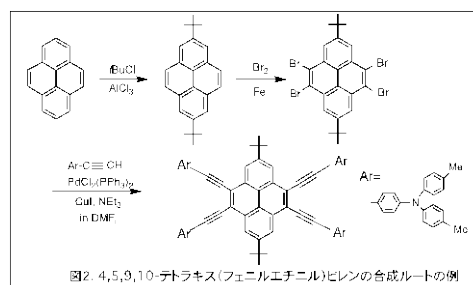


図2. 4,5,9,10-テトラオキス(フェニルエチニル)ピレンの合成ルートの例

合成した化合物の構造については、核磁気共鳴スペクトル、可視紫外吸収スペクトル及びX線構造解析等を用いて行う。同様に、一連のアリールエチニルクロモフォア置換ピレン誘導体を系統的に合成し、クロモフォアの配置・数による発光挙動を従来の対応するベンゼン誘導体との比較を行い、 π -共役系の広がりに基づく影響を溶液中・結晶状態の両方から調べる。

(2) アリールおよびスチリル置換ピレン発光体の合成と特性評価

同様にポリプロモピレン体のパラジウム触媒下での**鈴木カップリング反応**により、対応するアリール置換ピレン誘導体およびスチリル置換ピレン誘導体の合成を行う。さらに、保護基として用いた tert-ブチル基を申請者が現在までに研究を展開してきた**超強酸性固体酸触媒 Nafion-H**を用いるトランスアルキル化法を用いて除去する。

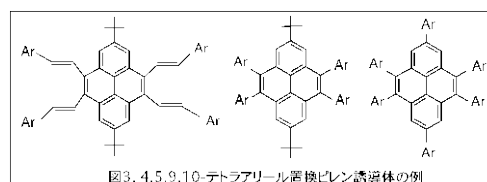


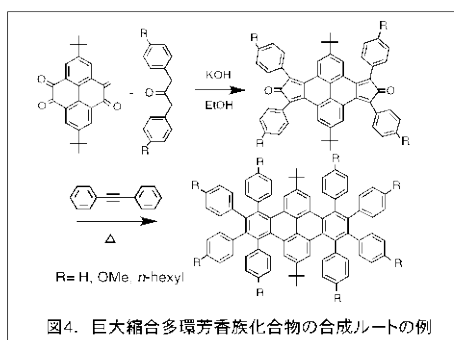
図3. 4,5,9,10-テトラアリール置換ピレン誘導体の例

さらに芳香族求電子置換反応を行うと、4,5,9,10-ヘキサ置換体の合成が合成出来る。なお、反応性の高い1,3,6,8-位は立体的に込み合いの大きなペリ位のため、求電子試薬の攻撃が妨害され、2,7-位に優先的に攻撃が起こることが十分に予想される。合成した一連のピレン誘導体の発光挙動を溶液中・結晶状態の両方から調べる。

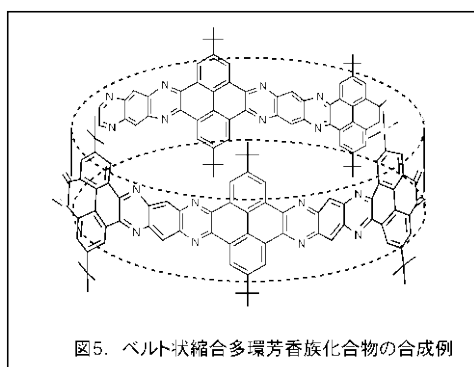
(3) 巨大縮合多環芳香族化合物発光体の創成と特性評価

本申請者はすでに上述したテトラ臭素体を経由して、2,7-ジ-tert-ブチル-4,5,9,10-テトラオンの合成に成功している (T. Yamato, *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1201-1207

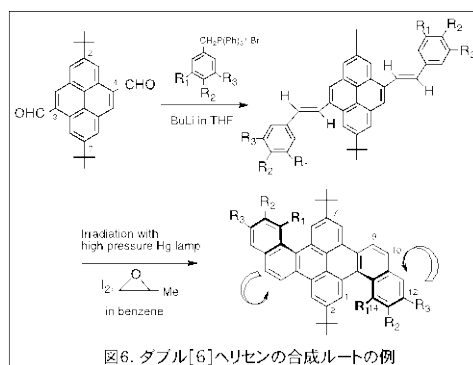
(1997).)。そこで本物質を出発原料として種々の巨大縮合多環芳香族化合物を合成し、それらの発光挙動を溶液中及び固体状態で評価する。例えば、ピレンテトラオンと1,3-ジフェニルプロパン-2-オンと塩基存在下での縮合反応後、ビスシクロペンタジエノンを経由して、ジフェニルアセチレンとのDiels-Alder反応により巨大縮合多環芳香族化合物を合成する(図4)。



本系においては既存のペリレン、ペンタセンおよびコロネンに比較してπ-共役系の広がりに基づく発光効率、良好な色純度、素子寿命の向上および劣化の抑制の改善が十分に期待され、**巨大π共役平面構造**に基づくカラム状構造へのユニークな**自己組織化(スタッキング)**が可能である。さらに、ピレンテトラオンと例えば1,2,4,5-テトラアミノベンゼンとの縮合反応から**新奇ベルト状縮合多環芳香族化合物**を合成し、発光特性を評価する(図5)。

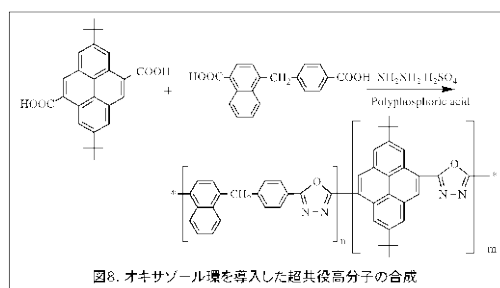
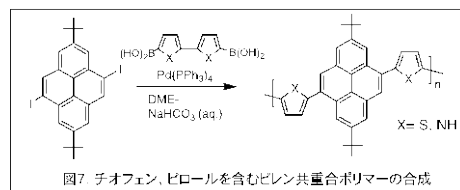


(4) ダブルヘリセン型発光体の合成 本申請者はすでに2,7-ジ-*tert*-ブチル-4,9-ジホルミルピレンのテトラオンの合成に成功している(T. Yamato, *et al.*, *J. Chem. Research*, 109-113 (2009).)。そこで本物質を出発原料としてベンジルトリフェニルホスホニウム塩とのWittig反応、ついで光照射下での環化酸化反応によりテトラベンゾ[a,fg,j,op]テトラセン型縮合多環芳香族化合物を合成し、そ



れらの発光挙動を溶液中及び固体状態で評価する。本物質は新規なダブル[4]ヘリセン骨格を有しており構造有機化学上、興味が持たれる。**(5) 共役高分子発光体の合成**

上述の研究成果を基に、スチルベン型およびチオフェン、ピロールを含む**ピレン共重合ポリマーの合成**し(図7、8)、発光特性を調べる。



本系においては従来のスチルベンポリマーおよびフルオレンポリマーに比較してπ-共役系の広がりに基づく発光効率、良好な色純度、素子寿命、劣化の抑制の改善が十分に期待される。

4. 研究成果

本研究では、アントラセン、**ピレン**およびペリレンへの位置選択的な官能基の導入法の確立に成功し、新しい一般性の高い合成法の開発している。そこで、本研究では現在までに合成した化合物を出発原料として、全く新しい型の物質群である蛍光性発色団

を位置選択的に導入したピレン誘導体を構成単位とする発光体へと化学変換し、それらの蛍光特性を明らかにする。すなわち、現在まで報告例の少ないピレンに代表される縮合多環芳香環を構成単位とする発光体の簡便な合成法を開発し、縮合多環芳香環に基づく蛍光特性および機能性を明らかにすることを目的とするものである。さらに本成果を基にポリマー化を行い次世代の **高分子有機 EL 材料への応用**へと展開した。本研究により、縮合多環芳香族化合物を基体とする新規な有機 EL 材料を創製するとともに、その EL 発光特性の評価を行い、発光素子材料としての有効性を明らかにするなど、研究実施計画に基づいて多くの研究成果が得られた。以下の研究成果を上げることができた。

(1) 合成ルートの開発

ピレンを構成単位とする有機発光体の実用的な一般性の高い合成法を開発し、構造と物理的及び光化学的特性との相関関係を明らかにした。本研究では縮合多環芳香族化合物を構成単位とする 有機発光体の簡便な合成ルートの開発が **Key Step**となるが、本申請者が本研究に着手する以前にピレン系化合物合成の際に開発した *tert*-ブチル基を芳香環上の保護基として用いる手法で行った。例えば、ピレンを *tert*-ブチル化し、次いで鉄粉存在下、臭素化を行うことにより、4,5,9,10-テトラプロモピレンの合成に成功した。さらに、本物質からパラジウム触媒下での菌頭カップリング反応および鈴木カップリング反応を行うことにより 蛍光性発色団の位置選択的な導入に成功した。同様に、一連のアリールエチニルクロモフォアおよびアリール置換ピレン誘導体を系統的に合成し、クロモフォアの配置・数による発光挙動を従来の対応するベンゼン誘導体との比較を行い、 π -共役系の広がりに基づく影響を溶液中・結晶状態の両方から明らかにすることが出来た。

(2) 構造・物性に関する研究

ピレンを構成単位とする有機発光体の実用的な一般性の高い合成法を開発し、構造と物理的及び光化学的特性との相関関係を明らかにした。本年度は本ピレンを出発原料として種々の巨大縮合多環芳香族化合物を合成し、それらの発光挙動を溶液中及び固体状態で評価する。例えば、ピレンテトラオンと 1,3-ジフェニルプロパン-2-オンと塩基存在下での縮合反応後、ビスシクロペンタジエノンを経由して、ジフェニルアセチレンとの Diels-Alder 反応により 巨大縮合多環芳香族化合物の合成に成功した。本系においては既存のペリレン、ペンタセンおよびコロネンに比較して π -共役系の広がりに基づく発光効率、良好な色純度、素子寿命の向上および劣化の抑制の改善、さらに、巨大 π 共役平面

構造に基づくカラム状構造へのユニークな自己組織化（スタッキング）等、研究実施計画に基づいて多くの研究成果が得られている。さらに、ピレンテトラオンと例えば 1,2,4,5-テトラアミノベンゼンとの縮合反応から 新奇ベルト状縮合多環芳香族化合物を合成し、発光特性を評価するとともに、本成果を基にポリマー化を行い 次世代の高分子有機 EL 材料への応用へと展開した。

縮合多環芳香族化合物を基体とする新規な有機 EL 材料を創製するとともに、その EL 発光特性の評価を行い、発光素子材料としての有効性を明らかにするなど、研究実施計画に基づいて多くの研究成果が得られている。本研究成果は、有機 EL 材料の構築への重要な指針を与え、今後の EL 素子研究開発に大きく寄与すると確信している。

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 47 件) 全て査読有

1. X. Feng, J-Y, Hu, F. Iwanaga, N. Seto, C. Redshaw, M.R.J. Elsegood, and T. Yamato: Blue-Emitting Butterfly-Shaped 1,3,5,9-Tetraarylpyrenes: Synthesis, Crystal Structures and Photophysical Properties *Org. Lett.*, **15**, 1318–1321 (2013).
2. J.-Y. Hu, X. Feng, N. Seto, F. Iwanaga, J.-H. Do, M. Era, T. Matsumoto, J. Tanaka and T. Yamato: Synthesis, crystal structure and photophysical properties of 7-*tert*-butyl-5-mono- and 5,9-bis-(4-methoxyphenylethynyl)-1,3-dimethylpyrene *J. Lumins.*, **141**, 111–120 (2013).
3. J.-Y. Hu, A. Paudel, N. Seto, X. Feng, M. Era, T. Matsumoto, J. Tanaka, M.R.J. Elsegood, C. Redshaw and T. Yamato: Pyrene-cored blue-light emitting [4]helicenes: Synthesis, crystal structures, and photophysical properties *Org. Biomol. Chem.*, **11**, 2186–2197 (2013).
4. J.-Y. Hu, F. Xing, N. Seto, X. Zeng, Z. Tao and T. Yamato: Synthesis, structural and spectral properties of diarylamino-functionalized pyrene derivatives via Buchwald-Hartwig amination reaction
5. X. Feng, J.-Y. Hu, L. Yi, N. Seto, Z. Tao, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood and T. Yamato:

- Pyrene-Based Y-shaped Solid-State Blue Emitters: Synthesis, Characterization and Photoluminescence
Chemistry, Asian J., **7**, 2854–2863 (2012).
6. J. Hu, X.-L. Ni, X. Feng, M. Era, M. R. J. Elsegood, S. J. Teat and T. Yamato:
Highly Emissive Hand-Shaped π -Conjugated Alkynylpyrenes: Synthesis, Structures and Photophysical Properties
Org. Biomol. Chem., **10**, 2255–2262 (2012).
7. J. Hu and T. Yamato:
Synthesis and Photophysical Properties of Pyrene-based Multiply Conjugated Shaped Light-Emitting Architectures: Toward Efficient Organic-Light-Emitting Diodes
MATERIAL, PROCESS AND DEVICES, 21–60 (2011).
8. J. Hu, M. R. J. Elsegood and T. Yamato:
Pyrene-Based Cruciform-Shaped Conjugation Blue Light-Emitting Monomer: Synthesis and Photophysical Properties
Eur. J. Org. Chem., 72–79 (2010).

[学会発表] (計 115 件)

(一般発表) (計 96 件)

1. ○Xing Feng (D3), Fumitaka Iwanaga, Nobuyuki Seto and Takehiko Yamato
Synthesis and Photophysical Properties of Pyrene Based Light-Emitting Monomers
7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), Fukuoka 2013年3月17-19日
2. Feng Xing, Nobuyuki Seto, and ○Takehiko Yamato
Synthesis and Photophysical Properties of Pyrene-Based Y-shaped Blue Light-Emitting Monomers
23rd Symposium on Physical Organic Chemistry, (京都)、2012年9月19日-21日
3. ○Takehiko Yamato, Arjun Paudel, and Jian-Yong Hu, Pyrene-Cored New Double Helicenes: Synthesis, Crystal Structures and Photophysical Properties
14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA 14 University of Oregon (USA) 2011年7月24-27日
4. ○Jung-hee Do (D2), Shinpei Miyamoto, Masanao Era, Takehiko Yamato
Synthesis and photophysical properties of novel extended π -conjugated dithienothiophene-based light-emitting materials
Sixth International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE6)
2011年3月14日-16日
5. Arjun Paudel (D3) and Takehiko Yamato
Synthesis and Spectral Properties of First Member of New Class of Double Helicene Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
2010 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2010), Hawaii (USA), 12月14日-20日
(招待講演) (計 19 件)

1. Takehiko Yamato
Synthesis and Photophysical Properties of Pyrene-Based Y-shaped Blue Light-Emitting Monomers
The 7th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, National Chiao Tung University (Hsinchu, Taiwan)、2012年10月21日-24日
2. Takehiko Yamato,
Novel Ratiometric Fluorescent Sensors Based on Calixarenes
Celebrate the 35th Anniversary of the Loker Hydrocarbon Research Institute and the 85th Birthday of Professor George A. Olah at University of Southern California (ロサンゼルス、USA)、2012年10月18-19日
3. Arjun Paudel and ○Takehiko Yamato
Synthesis, Spectral and Photo Physical Properties of Pyrene Cored First Member of New Double Helicened Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
The 5th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules
台北 (台湾)、2010年10月17日-21日

[図書] (計 1 件)

西村 淳、樋口弘之、大和武彦 共著
有機合成化学入門—基礎を理解して実践に備える
(丸善株式会社) 1–152 (2010)

[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

大和 武彦 (YAMATO TAKEHIKO)
佐賀大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：60136562