

非古典的手法による次世代 3 次元(3D)ディスプレイ用発光素子の開発

Development of novel light emitting element for 3D display using nonclassical method



今井 喜胤 (Yoshitane IMAI, Ph.D.)

近畿大学 理工学部 応用化学科 講師

(Lecturer, Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University)

日本化学会 高分子学会 日本油化学会 有機合成化学協会他

研究専門分野：有機超分子化学

あらまし 発光には、左回転・右回転 2 種類の円偏光発光(CPL)^{*1}が存在し、一般の発光は、左回転・右回転 2 種類の CPL が混在している。CPL は、現在の液晶に多用される直線偏光とは異なる光学特性を有するが、CPL 特性を有する光学活性^{*2}な有機発光体に関する研究は少ない。一方、発光体開発手法としては、「green chemistry」に基づき、合成的手法に変わる環境に低負荷な手法に基づく材料開発が強く求められている。

本研究では、従来の有機合成的手法をできるだけ回避し、非古典的手法すなわち発光性分子と光学活性分子、あるいは、発光性分子と高分子マトリックスといった、機能・性質の異なる 2 種類の有機分子をコンビナトリア的に組み合わせることにより、CPL 特性を有する光学活性な超分子型有機発光体を開発することに成功した。さらには、従来のキラリティー (*R* 体・*S* 体) の違いではなく、分子配列様式の違いにより、あるいは、軸性キラリティーの回転角の違いにより、CPL の回転方向を制御する事に成功した。

1. 研究の背景と目的

発光には、左回転・右回転 2 種類の円偏光発光(CPL)が存在し、一般の発光は、左回転・右回転 2 種類の CPL が混在している。CPL は、現在の液晶に多用される直線偏光とは異なる光学特性を有する。一例をあげると、CPL は、省エネルギー型液晶ディスプレイのバックライト、高度セキュリティー用ペイント、植物成長制御用 LED ライトなど、特殊偏光を利用した省エネルギー社会への貢献が期待されている。とりわけ、ディスプレイにおける 3 次元(3D)表示のための省エネルギー型 3 次元ディスプレイ用光源として、その視野範囲の広さから、この CPL が注目されている。しかしながら、現在使用されている CPL 光源の発光体は、CPL 特性を有しないため、円偏光フィルターを用い、直線偏光を円偏光に変換することにより、左円偏光・右円偏光を作り出している。しかしながら、この方法では、円偏光フィルターを用いるため、光強度の大幅な減少が生じる。そこで、発光体として CPL 型の発光体を使用すれば、光強度の減少無しに CPL を作り出せるため、エネルギー効率の大幅な改善が可能となる。すなわち、CPL 型の発光体を使用すれば、エネルギー効率の大幅な改善と高機能化を同時に達成することが可能となる。しかしながら、現在、有機発光体における CPL 特性に関する研究例は、少ない[1]。

一方、発光体開発手法としては、「green chemistry」に基づき、合成的手法に変わる環境に低負荷な手法に基づく材料開発が強く求められている[2]。

本研究の目的は、有機合成的手法をできるだけ回避し、有機発光体の秩序構造のコントロールにより、CPL のスイッチ・メモリー・増幅・消去さらには CPL 波長のチューニングを可能にする次世代 CPL 型光学活性有機発光体の実現と概念の実証である。

2. 研究成果

2.1 非古典的手法による光学活性超分子有機発光体の創製

現在の有機発光体開発には、一般的には、有機合成的手法が用いられている。本研究では、有機合成的手法をできるだけ回避し、機能の異なる 2 種類の有機単分子 (発光性分子と光学活性分子) をコンビナトリア

非古典的手法による次世代 3 次元(3D)ディスプレイ用発光素子の開発

Development of novel light emitting element for 3D display using nonclassical method

的に組み合わせ、超分子・錯体化させる（非古典的手法）ことにより、CPL 特性を有する光学活性超分子有機発光体の開発を目指した。

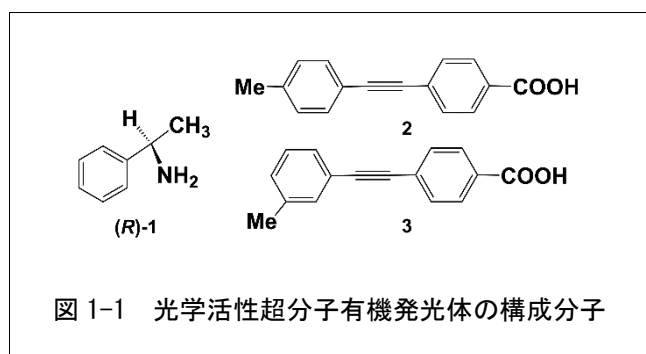
組み合わせる 2 種類の有機単分子として、光学活性分子には、光学活性なアミン分子 (*R*)-1-Phenylethyl amine ((*R*)-1)を、発光性分子としては、発光性カルボン酸分子

4-[2-(4-Methylphenyl)ethynyl]-benzoic acid (2)

及び、メチル(Me)基の置換位置の異なる

4-[2-(3-Methylphenyl)ethynyl]-benzoic acid (3)

を用い、新しく π -共役拡張型光学活性超分子有機発光体の創製を試み、その光学特性について検討した (図 1-1)。

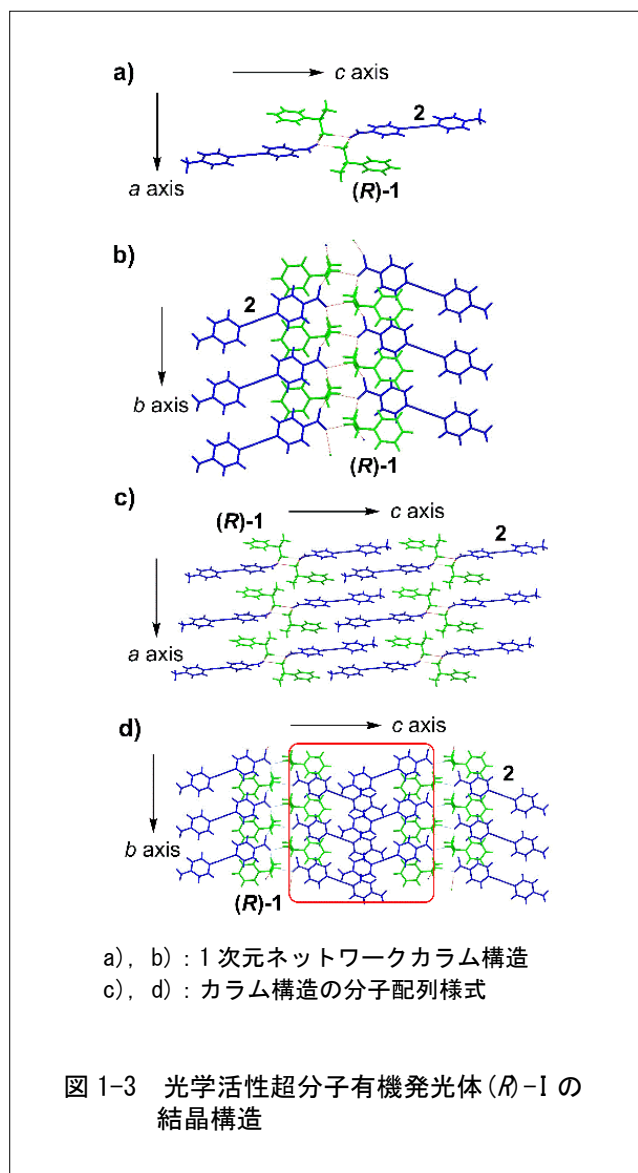


まず、(*R*)-1/2 系光学活性超分子有機発光体[(*R*)-I]を、(*R*)-1 と 2 のメタノール(MeOH)混合溶液を調整し、メタノール溶媒を数日かけて蒸発させることにより得る事に成功した。この発光体は、鮮やかな青色の発光を示した(図 1-2)。



得られた発光体(*R*)-Iの構造について調べるため、単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、光学活性構成分子(*R*)-1

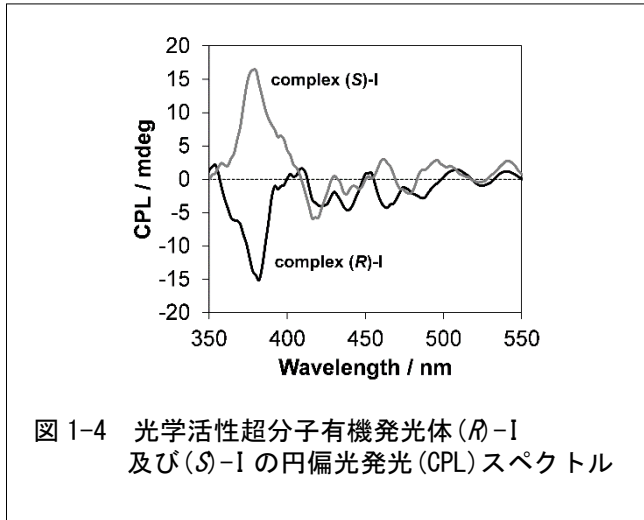
と発光性構成分子 2 とは、アミノ基とカルボキシル基による水素結合及びイオン結合による 1 次元ネットワークによるカラム構造を構築していた (図 1-3 a および図 1-3 b)。発光体は、この 1 次元カラム構造が、集合することにより形成していた (図 1-3 c および図 1-3 d)。



続いて、発光体(*R*)-Iのキラルな光学特性について検討するため、固体状態円偏光発光(CPL)スペクトルの測定を行った。その結果、発光体(*R*)-Iは、円偏光度における異方性因子(g_{em}) = $|0.7 \times 10^{-3}|$ で青色の固体円偏光発光(CPL)を発することを見出した (図 1-4)。

非古典的手法による次世代 3 次元(3D)ディスプレイ用発光素子の開発

Development of novel light emitting element for 3D display using nonclassical method

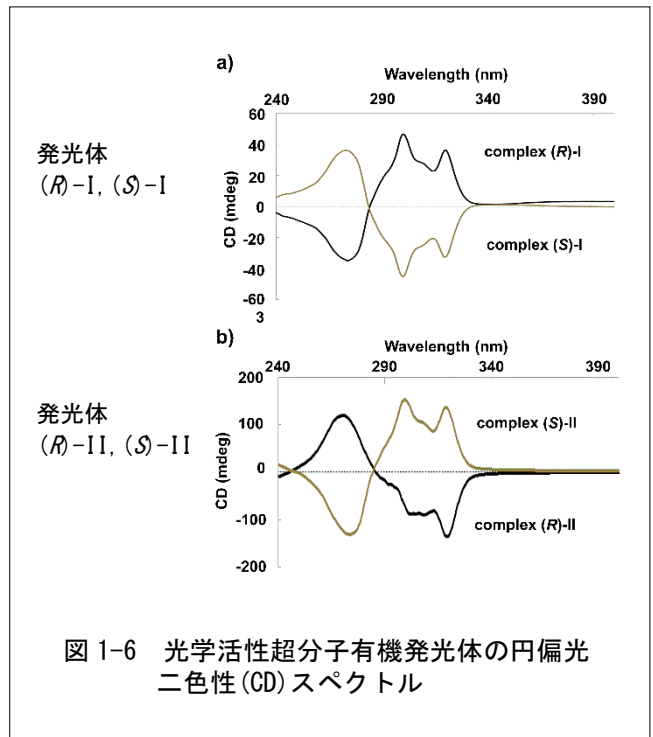
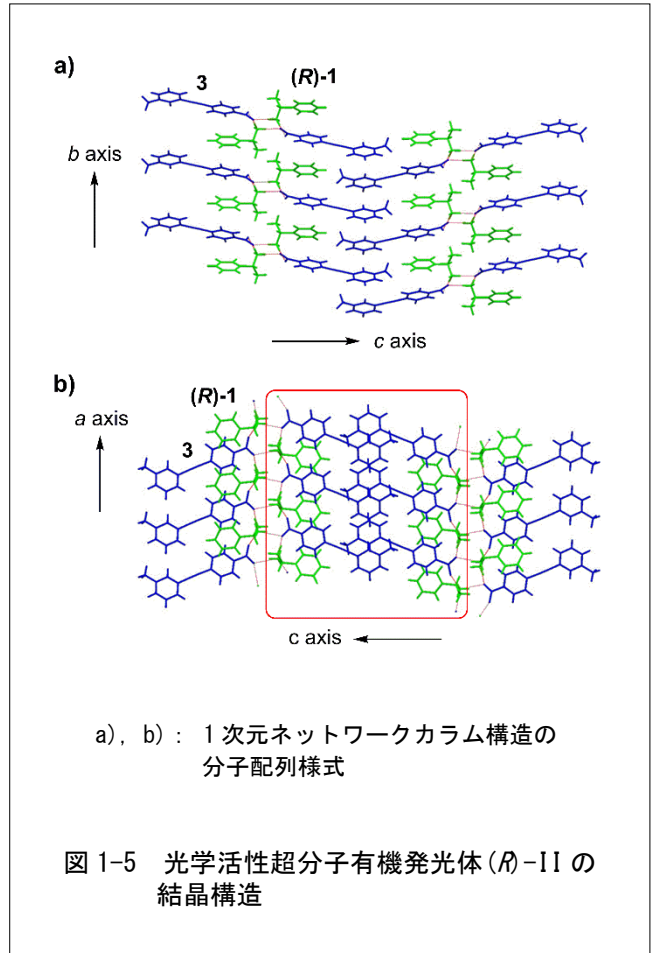


続いて、構成分子として(R)-1 とメチル(Me)基の置換位置が異なる発光性構成分子 3 を組み合わせることにより、(R)-1/3 系光学活性超分子有機発光体((R)-II)の創製を試みた。発光体(R)-I の作成時と同様、(R)-1 と 3 の MeOH 混合溶液を調整し、溶媒を数日かけて蒸発させることにより、青色の発光体(R)-II を得る事に成功した。発光体(R)-II の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、発光体(R)-I 同様、発光体の構成分子(R)-1 と 3 は、カルボキシル基とアミノ基による水素結合及びイオン結合による 1 次元ネットワークカラム構造を構築していた。発光体は、この 1 次元カラム構造が、集合することにより形成していた (図 1-5)。

興味深いことに、発光体(R)-I と (R)-II において、1 次元ネットワークカラムの構造は類似していたが、その配列様式は、大きく異なっていた (図 1-3 および図 1-5 の赤枠部分)。

そこで、この配列様式の違いが、キラルな光学特性に及ぼす影響について検討するため、発光体(R)-I および(R)-II の固体状態円偏光二色性(CD)*³スペクトルの測定を行った (図 1-6)。

その結果、発光体(R)-I では、円偏光度における異方性因子(g_{CD}) = $|1.0 \times 10^{-3}|$ で、発光体(R)-II では、異方性因子(g_{CD}) = $|2.2 \times 10^{-3}|$ で固体円偏光二色性(CD)を観測することに成功した。興味深いことに、発光体(R)-I と (R)-II では、同じ絶対配置を有する光学活性構成分子(R)-1 を用いているにも関わらず、CD スペクトルにおけるコットン効果の符号は、発光体(R)-I では正(+)、発光体(R)-II では負(-)と反転していた。



非古典的手法による次世代 3 次元(3D)ディスプレイ用発光素子の開発

Development of novel light emitting element for 3D display using nonclassical method

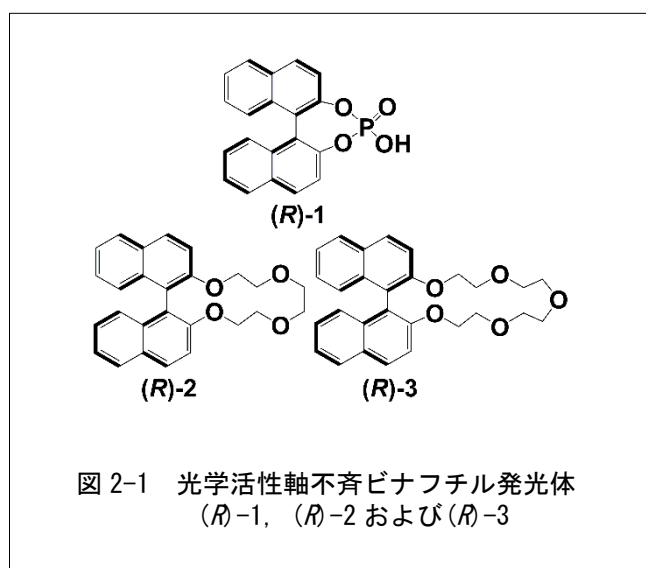
以上、光学活性アミン分子と拡張 π 電子系発光性カルボン酸分子を組み合わせ、超分子・錯体化させることにより、CPL 特性を有する光学活性超分子有機発光体の開発に成功した。さらに、同じ絶対配置を有する光学活性構成分子を用いているにも関わらず、発光性構成分子の分子配列様式を変化させることにより、キラルな光学特性を反転させることに成功した[3]。

2.2 光学活性軸不斉有機発光体の非古典的光学特性制御

前項 2-1 では、光学活性分子と発光性分子を組み合わせ、超分子・錯体化させることにより、CPL 特性を有する光学活性超分子有機発光体を創製し、光学活性構成分子のキラリティーの違いではなく、構成分子の置換基の置換位置の違いに基づく分子配列様式の違いにより、キラルな光学特性を制御する事に成功した。

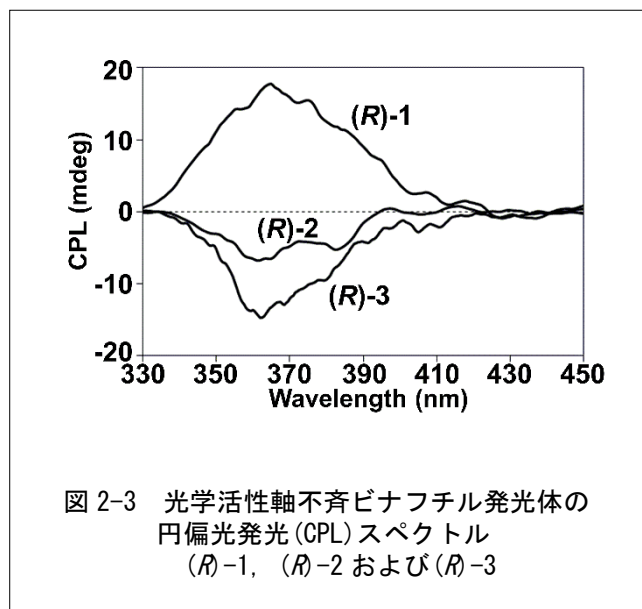
本研究では、同じ絶対配置を有する単一の光学活性軸不斉ビナフチル発光体を用い、架橋置換基の種類を変えることによる、キラルな光学特性制御について検討した。

単一の光学活性軸不斉ビナフチル発光体として、リン酸架橋型(R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl hydrogen phosphate [(R)-1]、クラウンエーテル架橋型(R)-2,2'-Binaphthyl-14-crown-4 [(R)-2]、および(R)-2,2'-Binaphthyl-17-crown-5 [(R)-3]を用いた(図 2-1)。



ビナフチル発光体(R)-1 および(R)-2, (R)-3 のクロロホ

ルム(chloroform)溶液中における CPL スペクトルの測定を行った。その結果、それぞれ極大 CPL 波長(λ_{em}) = 350, 365, 365 nm、円偏光度における異方性因子(g_{em}) = $+2.1 \times 10^{-3}$, -2.3×10^{-4} , -4.3×10^{-4} で、青色の CPL を発することを見出した(図 2-2、図 2-3)。



興味深い事に、同じ絶対配置[(R)体]を有するビナフチル骨格を用いているにも関わらず、(R)-1 と(R)-2, (R)-3 では、CPL スペクトルの符号は、(R)-1 では正(+)、(R)-2, (R)-3 では負(-)と反転していた。このような CPL の回転方向の反転について検討するため、円偏光二色性(CD)スペクトル

非古典的手法による次世代 3 次元(3D)ディスプレイ用発光素子の開発

Development of novel light emitting element for 3D display using nonclassical method

を同様に、chloroform 溶液中で測定したところ、CD の最長波長の符号にも反転が観測された。この結果を踏まえ、CPL の回転方向の反転の理論解析を行ったところ、ビナフチル環の二面体角が広いか狭いかの違いによることを明らかにした。

以上、同じ絶対配置のキラリティーを有する光学活性軸不斉ビナフチル発光体から、架橋置換基の種類を変える、すなわちビナフチル環の二面体角の大きさを変えることにより、左回転・右回転両方の CPL を発生させる事に成功した[4]。

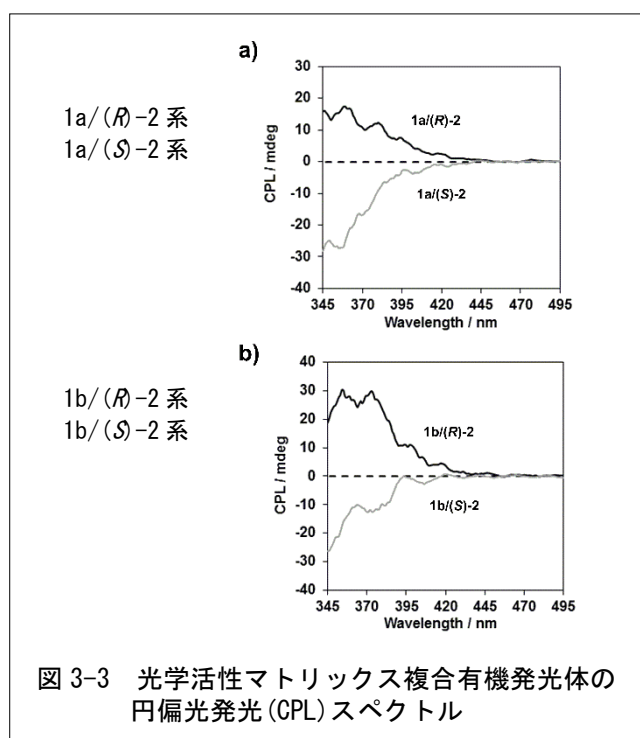
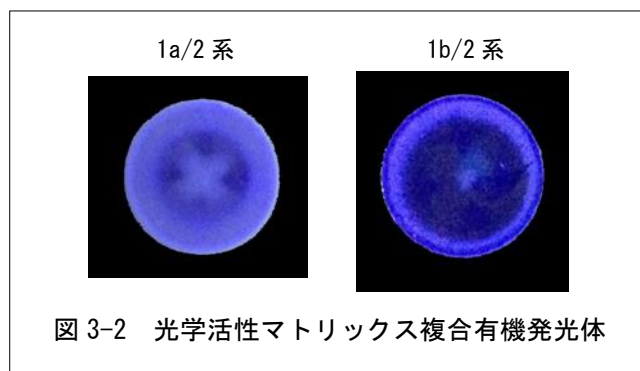
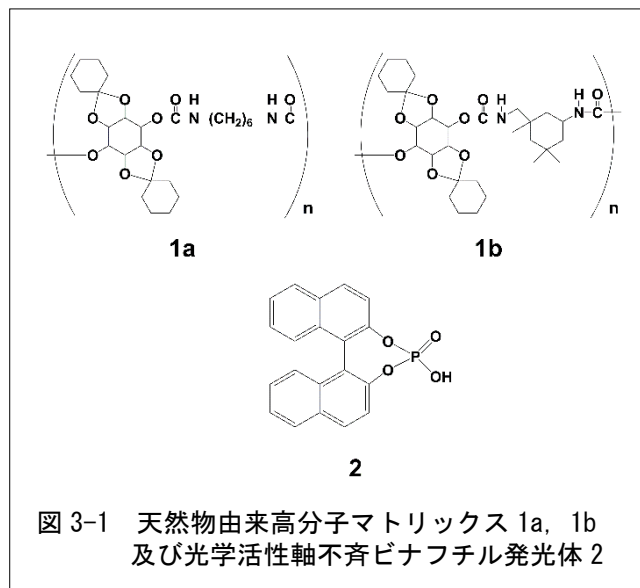
2. 3 円偏光発光(CPL)特性を有する天然物由来光学活性マトリックス複合有機発光体の創製

前項 2-1.では、光学活性分子と発光性分子を組み合わせ、超分子・錯体化させることにより、CPL 特性を有する光学活性超分子有機発光体の創製に成功している。本研究では、さらなる低環境負荷化を目的とし、天然物イノシトール由来の高分子を外部マトリックス材料として用い、光学活性な有機発光体をイノシトール由来の高分子中にドーピングすることにより、光学活性なマトリックス複合ビナフチル有機発光体の創製を試み、そのキラルな光学特性について検討した。

天然物由来の高分子マトリックス材料として、米糠由来のイノシトールから合成した高分子マトリックス 1a および 1b を、光学活性な軸不斉ビナフチル発光体として、リン酸基を有する 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl hydrogen phosphate(2)を用い、光学活性マトリックス複合有機発光体の創製を試みた (図 3-1)。

はじめに、1a/2 系および 1b/2 系光学活性マトリックス複合有機発光体を、スピコーターにより film 状態として作製することに成功した。1a/2 系 film および 1b/2 系 film 光学活性マトリックス複合有機発光体の CPL スペクトル測定を行ったところ、極大 CPL 波長(λ_{em}) は、共に 355 nm であり、絶対量子収率(Φ_f) も共に 26 %と、消光することなく蛍光特性を示すことを見出した。

さらに、円偏光度について検討したところ、それぞれ異方性因子(g_{em}) = $|1.5 \times 10^{-3}|$, $|1.3 \times 10^{-3}|$ と、比較的良好的な異方性因子で青色の CPL を発することを見出した (図 3-2、図 3-3)。



非古典的手法による次世代 3 次元(3D)ディスプレイ用発光素子の開発

Development of novel light emitting element for 3D display using nonclassical method

以上、本研究における CPL 特性を有する天然物由来イノシトール系光学活性マトリックス複合有機発光体の開発成功は、光学活性な有機発光体をドーピングする高分子マトリックス材料として、イノシトール由来高分子のような天然物由来高分子が利用できることを示している。

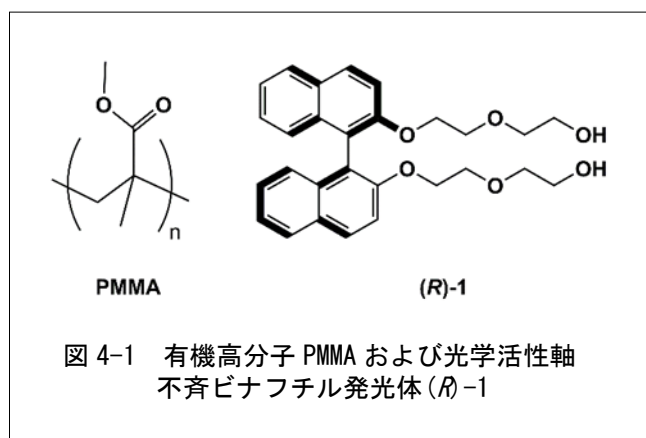
2. 4 粘稠性発光体による円偏光発光(CPL)特性を有する光学活性マトリックス複合有機発光体の創製

一般的に光学材料として利用する場合、固体状態での利用が一般的である。本研究では、前項までの固体光学活性有機発光体とは異なり、粘稠性光学活性有機発光体を用い、CPL 特性を有する固体光学活性有機発光材料の創製を試みた。

粘稠性光学活性有機発光体として、粘稠性光学活性軸不斉ビナフチル発光体

(*R*)-2,2'-Bis(5-hydroxy-3-oxa-1-pentylloxy)-1,1'-binaphthyl ((*R*)-1)

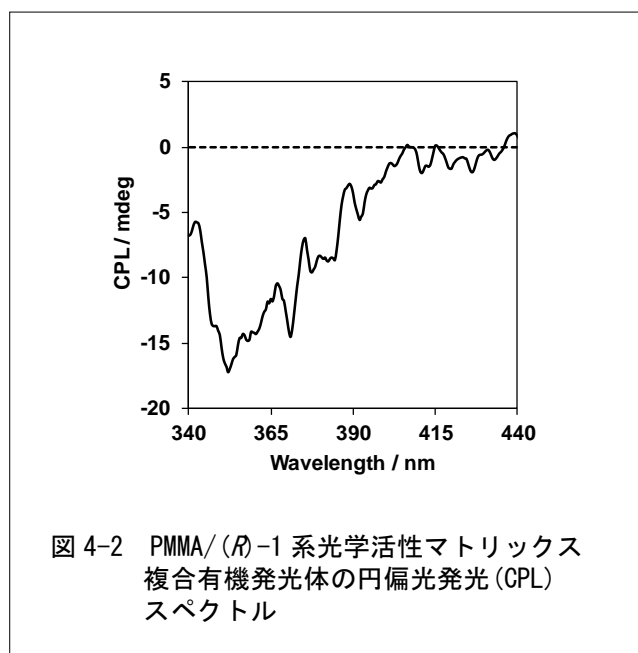
を用い、その固体化におけるキラルな光学特性変化について検討した。固体化手法として、(*R*)-1 を有機高分子 polymethyl methacrylate(PMMA)中にドーピングすることにより、PMMA/(*R*)-1 系光学活性マトリックス複合有機発光体を作製した (図 4-1)。



はじめに、(*R*)-1 のみの CHCl₃ 溶液状態における蛍光スペクトルの測定を行ったところ、(*R*)-1 では極大蛍光波長(λ_{em}) 364nm、絶対量子収率(Φ_f) 21%で蛍光特性を示した。続いて、固体化した PMMA/(*R*)-1 系光学活性マトリックス複合有機発光体の蛍光スペクトル

測定を行った。その結果、極大蛍光波長(λ_{em}) 368 nm、絶対量子収率(Φ_f) 47%で固体蛍光を発した。興味深いことに、極大蛍光波長(λ_{em})に大きな違いは観測されなかったが、量子収率(Φ_f)は、溶液状態に比べ、マトリックス化することにより、大幅な増大が観測された。

そこで、PMMA/(*R*)-1 系光学活性マトリックス複合有機発光体の CPL スペクトルを測定した。その結果、円偏光度として異方性因子 -1.0×10^{-3} で青色の CPL を発することを見出した (図 4-2)。



以上の結果は、粘稠性光学活性有機発光体の固体化手法として、マトリックス複合化が有用であり、得られた光学活性マトリックス複合有機発光体が CPL 材料として利用できることを示している。

3. 結び

円偏光発光(CPL)は、円偏光白色光源、円偏光レーザー、円偏光センサー、円偏光 FET、円偏光による植物の成長制御、光合成機構、円偏光による絶対不斉合成、生命不斉の起源解明などに期待が寄せられている。

本研究により、機能・性質の異なる 2 種類の有機分子をコンビナトリアム的に組み合わせること (非古典的手法) により、CPL 特性を有する光学活性超分子型有機発光体の開発に成功した。

非古典的手法による次世代 3 次元(3D)ディスプレイ用発光素子の開発

Development of novel light emitting element for 3D display using nonclassical method

さらに、CPL を光学材料として用いる場合、左回転・右回転 2 種類の CPL が必要である。従来の手法では、 R 体・ S 体 2 種類の光学活性発光体を必要としていたが、本研究により、同じ絶対配置のキラリティーを持つ化合物から、左右両回転の CPL を作り出すことに成功した。この手法を応用すれば、1 種類のキラリティーしか存在しない (R 体あるいは S 体のみ) 光学活性分子を用いた CPL 用発光体開発が可能となり、発光体の分子設計の自由度が格段に広がり、かつ有機合成ステップが半分に短縮される。また、1 種類のキラリティーしか存在しない天然物を用いた CPL 発光体開発も可能となり、発光体開発の自由度・低環境負荷化が格段に向上すると考えられる。

用語解説

- *1. 円偏光発光(CPL)：偏光とは電場および磁場が特定の方向にしか振動していない発光で、円偏光発光は、電場および磁場の振動が伝播に伴って円を描く発光。回転方向の違いにより、右円偏光発光と左円偏光発光がある。
- *2. 光学活性：物質の光学係数(屈折率や光吸収係数)が、左右の円偏光に対して異なる現象。屈折率の違いは旋光性、光吸収係数の差は円偏光二色性(CD)として観測される。旋光性を示す物質を光学活性体という。
- *3. 円偏光二色性(CD)：物質に光を照射したとき、入射光が右回り円偏光、左回り円偏光によって、応答が異なる現象。結晶構造や分子構造に鏡像関係が含まれている場合、左右円偏光に対してそれぞれ異なった屈折率を示すと共に左右の円偏光に対する吸光度にも違いが生じる。

参考文献

- [1] (a) K. E. S. Phillips, T. J. Katz, S. Jockusch, A. J. Lovinger and N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11899; (b) J. E. Field, G. Muller, J. P. Riehl and D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11808; (c) H. Maeda, Y. Bando, K. Shimomura, I. Yamada, M. Naito, K. Nobusawa, H. Tsumatori and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9266; (d) R. Tempelaar, A. Stradomska, J. Knoester and F. C. Spano, *J. Phys. Chem., B*, 2011, **115**, 10592; (e) Y. Nakano and M. Fujiki, *Macromolecules*, 2011, **44**, 7511; (f) N. Nishiguchi, T. Kinuta, Y. Nakano, T. Harada, N. Tajima, T. Sato, M. Fujiki, R. Kuroda, Y. Matsubara and Y. Imai, *Chem. Asian J.*, 2011, **6**, 1092; (g) J. Liu, H. Su, L. Meng, Y. Zhao, C. Deng, J. C. Y. Ng, P. Lu, M. Faisal, J. W. Y. Lam, X. Huang, H. Wu, K. S. Wong and B. Z. Tang, *Chem Sci.*, 2012, **3**, 2737; (h) Y. Sawada, S. Furumi, A. Takai, M. Takeuchi, K. Noguchi and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4080; (i) H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa and K. Nozaki, *Org. Lett.*, 2013, **15**, 2104; (j) J. Kumar, T. Nakashima, H. Tsumatori and T. Kawai, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 316; (k) T. Shiraki, Y. Tsuchiya, T. Noguchi, S.-i. Tamaru, N. Suzuki, M. Taguchi, M. Fujiki, and S. Shinkai, *Chem. Asian J.*, 2014, **9**, 218; (l) X. Jiang, X. Liu, Y. Jiang, Y. Quan, Y. Cheng and C. Zhu, *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 358; (m) Y. Morisaki, M. Gon, T. Sasamori, N. Tokitoh and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 3350; (n) S. Abbate, G. Longhi, F. Lebon, E. Castiglioni, S. Superchi, L. Pisani, F. Fontana, F. Torricelli, T. Caronna, C. Villani, R. Sabia, M. Tommasini, A. Lucotti, D. Mendola, A. Mele and D. A. Lightner, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 1682.
- [2] N. Iwase, Y. Shigeno, T. Wakabayashi, T. Sato, N. Tajima, R. Kuroda, Y. Imai, *CrystEngComm.*, 2014, **16**, 159.
- [3] N. Nishiguchi, T. Kinuta, T. Sato, Y. Nakano, T. Harada, N. Tajima, M. Fujiki, R. Kuroda, Y. Matsubara, Y. Imai, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 1859.
- [4] T. Kinuta, N. Tajima, M. Fujiki, M. Miyazawa, Y. Imai *Tetrahedron*, 2012, **68**, 4791.

この研究は、平成 22 年度 S C A T 研究助成の対象として採用され、平成 23 ~ 25 年度に実施されたものです。