

# 高分子をラッピング材とする円偏光発光 LED (CP-OLED) 色素の開発

今井 喜胤

近畿大学理工学部 〒577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

## Development of circularly polarized luminescent LED (CP-OLED) pigment wrapped by polymer matrix

Yoshitane Imai

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University  
3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka, Osaka 577-8502, Japan

Solid-state organic fluorescent materials are important for the development of electroluminescent sensing devices. Herein, we report that optically active *N,N'*-bis(*IR*-phenylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-**BPP**], *N,N'*-bis(*1R*-1-naphthylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-**1-BNP**], and *N,N'*-bis(*1R*-2-naphthylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-**2-BNP**], which contain extended  $\pi$ -electrons through planar perylenes, emit solid-state aggregation-induced-enhanced (AIEnh) circularly polarized luminescence (CPL) in inorganic (KBr) pellets and organic-polymer-film (poly(methyl methacrylate) (PMMA)- and *myo*-IPU-films) states. Chiral perylene fluorophore **BPP** emit AIEnh-CPL with high dissymmetry factors ( $g_{\text{CPL}}$ , up to  $2.4 \times 10^{-3}$ ) and high quantum yields ( $\Phi_{\text{F}}$ , up to 0.43) in the three solid matrices. In addition, an opposite chirality is essential for generating CPL of inverted sign. However, a pair of enantiomeric organic molecules may not always be easy to prepare. Interestingly, the chiral perylene fluorophores (*R,R*)-**1-BNP** and (*R,R*)-**2-BNP** can emit both positive and negative AIEnh-CPL in the solid state, depending on their position on the naphthalene groups. On the other hand, no CPL was observed in these fluorophores from their dilute solutions.

KEYWORDS: aggregation-induced-enhancement (AIEnh), chirality, circularly polarized luminescence (CPL), perylene

### 1. はじめに

本研究は、光学活性な有機発光色素を有機高分子材料であるポリメタクリル酸メチルやポリウレタン樹脂でラッピングすることにより、新規な円偏光発光 (Circularly Polarized Luminescence; CPL) 材料を開発することを目的としている。その後、それを用いた CPL を発する LED [Circularly polarized organic light-emitting diode (CP-OLED)] の作製を目指し、将来的には、開発した CP-OLED を用いて植物育成の差異を検証し、高生産能力を有する水耕栽培への展開を試みる。

光には右回転する光と左回転する光の 2 種類の円偏光が存在する (Fig.1)。

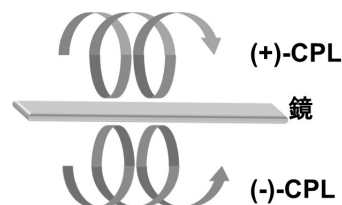


Fig.1 Image of Circularly Polarized Luminescence (CPL)

円偏光の取り出しは、現在、偏光板を用いて、右回転-左回転の光を等量含んでいるラセミ光から、一方

を遮断し、他方を利用する手法が用いられている。そこで、発光そのものが円偏光を帯びる円偏光発光 (CPL) を利用できれば、偏光板を用いて半分を捨ててしまう現在の手法に比較して、理論上、その効率を 2 倍にすることが可能である。

一方、地球上でもっとも光を効率的に利用している生命体は植物である。植物を構成するセルロース、タンパク等はすべてキラルな物質であり、また光合成のシステム本体もキラルな配置である。このため、植物の成長度合いは左回転と右回転の CPL の照射で異なると考えられており、より成長を促進する CPL を植物に照射することにより、効率的かつ経済効果の高い食物栽培が可能となる。

本研究の目的は、有機高分子材料で光学活性な有機発光色素をラッピングすることにより、高性能な円偏光発光 (CPL) 材料の開発を行い、それらの機能評価・改良合成をスパイラルに展開し、Circularly polarized organic light-emitting diode (CP-OLED) の開発を試みるものである。さらに検証実験として水耕栽培キットを利用し、植物の成長に対する CPL の効果を検証、CPL サイエンスの深化と植物生産への応用を目指す。

本研究では、光学活性な有機発光色素として、3 種類のキラルペリレンジイミド色素  $(R,R)$ - $N,N'$ -bis(*IR*-phenylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-BPP],  $N,N'$ -bis(*1R*-1-naphthylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-1-BNP] と  $N,N'$ -bis(*1R*-2-naphthylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-2-BNP]、有機高分子材料として、ポリメタクリル酸メチル [poly(methyl methacrylate) (PMMA)] やポリウレタン樹脂である米糠由来のミヨイノシトール高分子 (*myo*-IPU) を用いた (Fig. 2)。

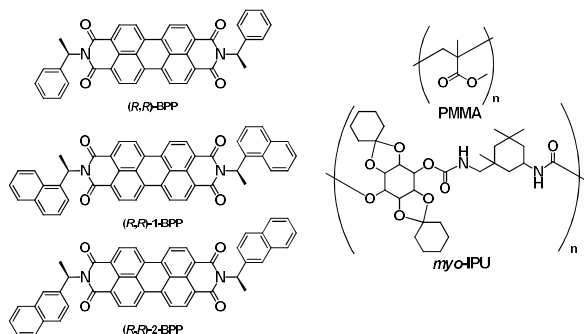


Fig.2 Chiral luminophores  $(R,R)$ -BPP,  $(R,R)$ -1-BNP, and  $(R,R)$ -2-BNP and organic polymers PMMA and *myo*-IPU.

## 2. 結果と考察

### 2.1 円偏光発光有機 LED (CP-OLED) を指向した光学活性ペリレンジイミドの AIEnh-円偏光発光 (CPL) 色素の開発<sup>1)</sup>

当研究室では、これまでに  $-50^{\circ}\text{C}$  以下の低温環境下に限り、自己集合により円偏光発光 (CPL) 特性を示す超分子発光色素を見出している。<sup>2)</sup> 本研究では、円偏光発光 (CPL) 型有機 LED (CP-OLED) を指向し、新しい光学活性有機 CPL 色素の開発を試みた。ターゲット CPL 色素として、大きな  $\pi$  共役系を有するペリレンを基本骨格として、ペリレン骨格の両端に光学活性部位を導入した光学活性ペリレンジイミド発光色素  $N,N'$ -bis(*IR*-phenylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-BPP] の創製を試み、CPL 特性について検討した (Fig. 3)。

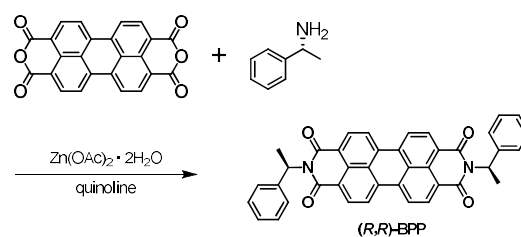


Fig.3 Preparation of  $(R,R)$ -BPP

発光色素  $(R,R)$ -BPP は、3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic と Zinc acetate dihydrate を Quinoline に溶かし、その混合試料に *(R)*-(+)-1-Phenylethylamine を加え、 $180^{\circ}\text{C}$  で 4 時間加熱攪拌させることにより、赤色の粉末として、収量 79% で得ることに成功した。

続いて、発光色素  $(R,R)$ -BPP を用い、室温条件下、溶液状態、そして PMMA Film 状態、*myo*-IPU Film 状態、KBr Pellet 状態における CPL 特性の検討を行った。

まず、溶液中におけるキロプティカル特性について検討するため、 $(R,R)$ -BPP の円偏光二色性 (CD) スペクトルを、 $\text{CHCl}_3$  溶液中 ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) で測定した。その結果、 $\text{CHCl}_3$  溶液中では 400-550nm 付近に大きな吸収スペクトルがみられたが、それに対応する明確な CD スペクトルは観測されなかった (Fig. 4)。

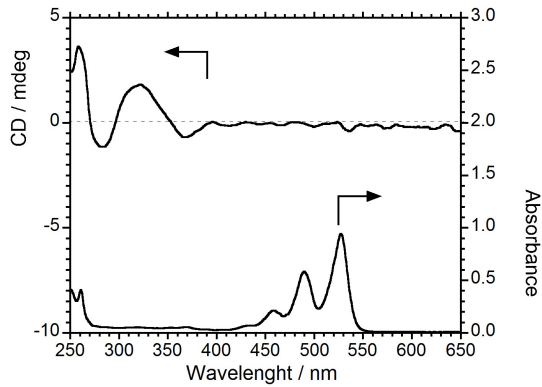


Fig. 4 CD (upper) and UV-Vis absorption (lower) spectra of  $(R,R)$ -BPP in  $\text{CHCl}_3$  ( $1.0 \times 10^{-4}$  M).

続けて、 $\text{CHCl}_3$  溶液中の CPL スペクトルの測定を、CD スペクトル同様、 $1.0 \times 10^{-4}$  M の濃度で行った (Fig. 5)。その結果、520-650 nm に、蛍光 (PL) スペクトルを観測することに成功した。しかしながら、明確な CPL スペクトルを観測することはできなかった。このことは、発光するペリレンユニットが、溶液状態において、基底状態、光励起状態共、効果的なキラルな環境に置かれていないことを示している。

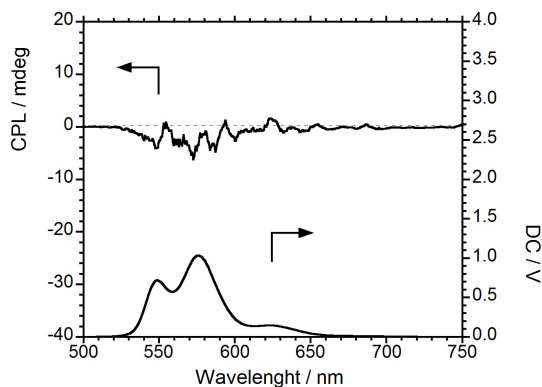


Fig. 5 CPL (upper) and PL (lower) spectra of  $(R,R)$ -BPP in  $\text{CHCl}_3$  ( $1.0 \times 10^{-4}$  M).

そこで、高濃度かつ固体状態での利用を考え、発光色素  $(R,R)$ -BPP を、有機高分子であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) Film、ポリウレタン樹脂であるミヨイノシトール由来の高分子 (*myo*-IPU) Film にドープ・ラッピングすることにより、固体 CPL 材料の開発を試みた。

発光色素  $(R,R)$ -BPP の CD スペクトルを PMMA-film 状態、*myo*-IPU Film 状態で測定した (Fig. 6)。その結果、溶液状態とは異なり、共に、極大 CD 波長 ( $\lambda_{\text{CD}}$ ) 480 nm 付近において、大きなコットン効

果を観測することに成功した。 $(R,R)$ -BPP をドープ・ラッピングする PMMA-film、*myo*-IPU film で、コットン効果の波長、符号に大きな違いは、観測されなかった。

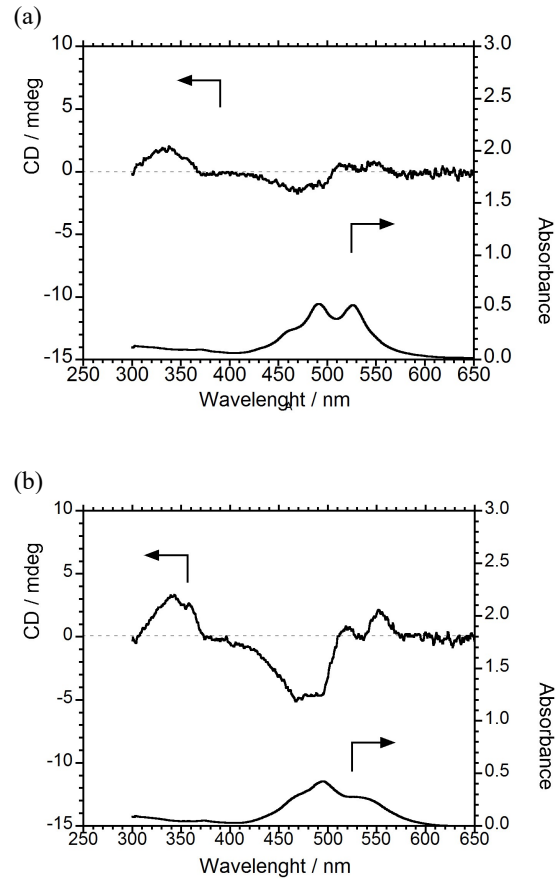
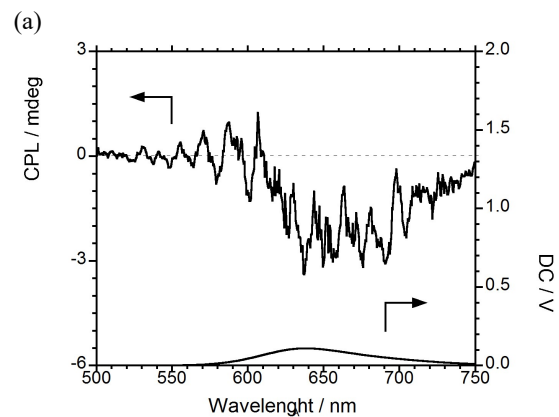


Fig. 6 CD (upper) and UV-Vis absorption (lower) spectra of  $(R,R)$ -BPP in (a) PMMA-film- and (b) *myo*-IPU-film-dispersed states.

続けて、PMMA Film 状態、*myo*-IPU Film 状態における、CPL スペクトルの測定を行った (Fig. 7)。



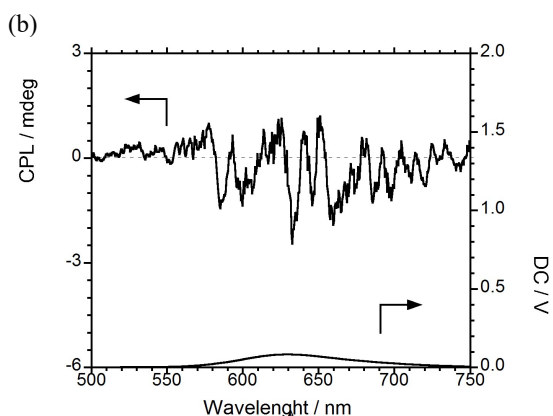


Fig. 7 CPL (upper) and PL (lower) spectra of  $(R,R)$ -BPP in (a) PMMA-film- and (b) *myo*-IPU-film-dispersed states.

その結果、PMMA Film 状態では、極大 CPL 波長 ( $\lambda_{\text{CPL}}$ ) = 654 nm 付近に明確な CPL スペクトルの観測に成功し、その異方性因子 ( $|g_{\text{CPL}}|$ ) は、 $2.4 \times 10^{-3}$  であった。*myo*-IPU Film 状態でも同様に、極大 CPL 波長 ( $\lambda_{\text{CPL}}$ ) = 637 nm 付近に明確な CPL スペクトルの観測に成功し、その異方性因子 ( $|g_{\text{CPL}}|$ ) は、 $1.3 \times 10^{-3}$  であった。溶液中では、CPL を観測することができなかったが、PMMA Film 中、*myo*-IPU Film 中で、明確な CPL を発することを確認できた。このことは、発光色素  $(R,R)$ -BPP が、高分子にラッピングされることにより自己集合し、ペリレンユニットが重なり、一方向にねじれた配置をとったことにより、自己集合型 CPL、AIEnh(凝集誘起増強)-CPL を発したものと考えられる。

最後に、無機マトリックス KBr 中に、発光色素  $(R,R)$ -BPP をドーピングすることにより、固体 CPL 材料の開発を試みた。CPL スペクトルを測定したところ、KBr Pellet 状態では、極大 CPL 波長 ( $\lambda_{\text{CPL}}$ ) = 657 nm 付近に明確な CPL スペクトルの観測に成功し、その異方性因子 ( $|g_{\text{CPL}}|$ ) は、 $2.0 \times 10^{-3}$  であった (Fig. 8)。

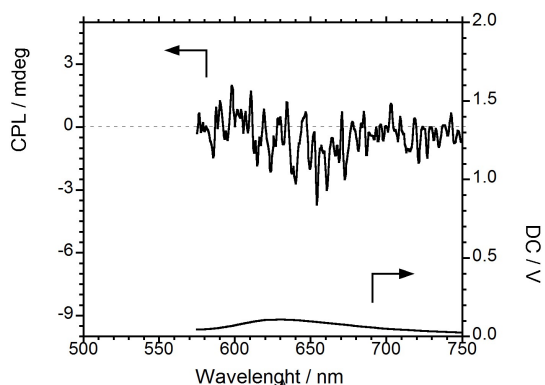


Fig. 8 CPL (upper) and PL (lower) spectra of  $(R,R)$ -BPP in KBr-pellet-dispersed state.

KBr-pellet-dispersed state.

以上、ラッピング材として、有機高分子 PMMA、ポリウレタン樹脂 *myo*-IPU、無機マトリックス KBr を用いることにより、発光色素  $(R,R)$ -BPP が自己集合することによる AIEnh-CPL 色素の開発に成功した。

## 2.2 円偏光発光 LED (CP-OLED) を指向した光学活性ペリレンジイミドの非古典的 AIEnh-円偏光発光 (CPL) チューニング

2.1 では、AIEnh(凝集誘起増強)特性を有する光学活性なペリレンジイミド発光色素  $(R,R)$ -BPP を合成し、PMMA-film、*myo*-IPU-film、KBr pellet にドーピングさせることにより、AIEnh-CPL 材料の開発に成功した。

ここでは、CPL 色素  $(R,R)$ -BPP の両端のフェニル基をナフチル基に変えた結合位置の異なる二種類の光学活性なペリレンジイミド発光色素 *N,N'*-bis((1*R*)-1-naphthylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-1-BNP] と *N,N'*-bis((1*R*)-2-naphthylethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide [(*R,R*)-2-BNP] を合成し、新しい光学活性 CPL 色素の開発を試みた (Fig. 9)。

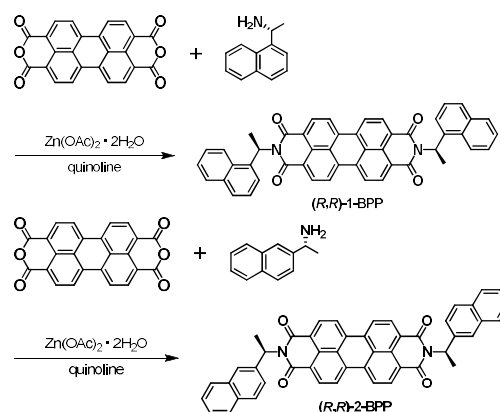


Fig.9 Preparation of  $(R,R)$ -1-BNP and  $(R,R)$ -2-BNP

光学活性な有機 CPL 色素  $(R,R)$ -1-BNP と  $(R,R)$ -2-BNP は、3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic と Zinc acetate dihydrate を Quinoline に溶かし、その混合試料に (*R*)-(+)-1-(1-naphthyl)ethyamine もしくは、(*R*)-(+)-1-(2-naphthyl)ethyamine を加え、180 °C で 4 時間加熱攪拌させることにより、共に赤色の粉末として、それぞれ収量 73 % および 65 % で得ることに成功し

た (Fig. 9)。

続いて、合成した発光色素  $(R,R)$ -1-BNP と  $(R,R)$ -2-BNP を使い、PMMA Film、KBr Pellet 中にドーピング・ラッピングさせることにより、CPL 特性の検討を行った。

まず、ペリレンジイミド色素  $(R,R)$ -1-BNP と  $(R,R)$ -2-BNP の CD スペクトルを PMMA-film 状態で測定した (Fig. 10)。その結果、共に、CD 波長 ( $\lambda_{CD}$ ) 400-650 nm 付近に、大きなコットン効果を観測することに成功した。興味深いことに、400-650 nm において、1-naphthyl 基を導入した  $(R,R)$ -1-BNP では、長波長側から、マイナス(-)/プラス(+)の符号であったのに対し、2-naphthyl 基を導入した  $(R,R)$ -2-BNP では、同じ絶対配置を有しているにも関わらず、長波長側から、プラス(+)/マイナス(-)と CD 符号の、反転が観測された。

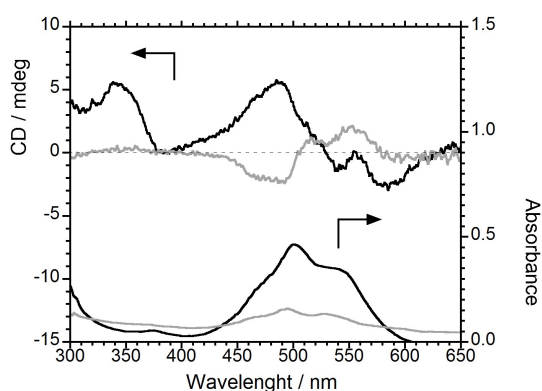


Fig. 10. CD (upper) and UV-Vis absorption (lower) spectra of  $(R,R)$ -1-BNP (black) and  $(R,R)$ -2-BNP (grey) in PMMA-film-dispersed state.

続いて、ペリレンジイミド色素 1-BNP と 2-BNP の CPL スペクトルを PMMA-film 状態で測定した (Fig. 11)。その結果、いずれの色素もペリレン由来の CPL を極大 CPL 波長 ( $\lambda_{CPL}$ ) 630 nm、605 nm 付近にて、それぞれ観測することに成功した。

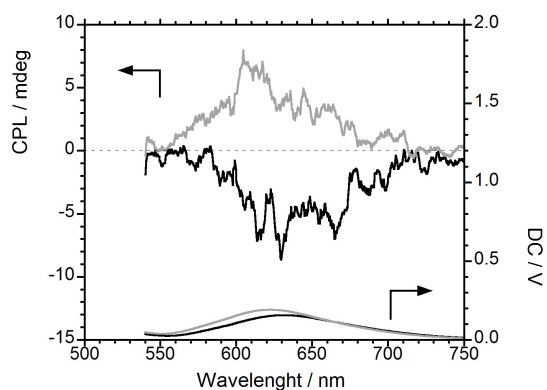


Fig. 11. CPL (upper) and PL (lower) spectra of  $(R,R)$ -1-BNP (black) and  $(R,R)$ -2-BNP (grey) in PMMA-film-dispersed state.

興味深いことに、CD スペクトル同様、 $(R,R)$ -1-BNP と  $(R,R)$ -2-BNP とでは、同じ絶対配置を有しているにもかかわらず、CPL スペクトルの符号が完全に反転していた。さらに、phenyl 基を導入した CPL 色素  $(R,R)$ -BPP と比較した場合、1-naphthyl 基を導入した CPL 色素 1-BNP とは、CPL 符号が同じであったのに対し、2-naphthyl 基を導入した CPL 色素 2-BNP とは、CPL 符号が完全に反転していた。

以上の結果は、CPL の回転方向を、ペリレンジイミドに導入した不斉ユニットの絶対配置の違いではなく、不斉ユニットの置換基の種類、結合位置により制御できることを示している。

最後に、無機マトリックス KBr 中にドーピングすることにより、固体 CPL 材料の開発を試みた。CPL スペクトルを測定したところ、KBr Pellet 状態では、極大 CPL 波長 ( $\lambda_{CPL}$ ) = 653 nm 付近に明確な CPL スペクトルの観測に成功し、その異方性因子 ( $g_{CPL}$ ) は、 $1.6 \times 10^{-3}$  であった (Fig. 12)。

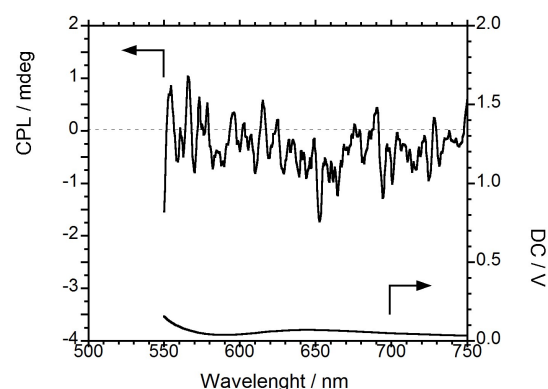


Fig. 12. CPL (upper) and PL (lower) spectra of  $(R,R)$ -1-BNP (black) in KBr-pellet-dispersed state.

### 3. まとめ

拡張  $\pi$  電子系を有するペリレン骨格に光学活性ユニットを導入した 3 種類の AIEnh (凝集誘起増強) 特性を持った CPL 色素、 $(R,R)$ -BPP、 $(R,R)$ -1-BNP、 $(R,R)$ -2-BNP の合成に成功した。CPL 色素  $(R,R)$ -BPP の AIEnh-CPL スペクトルを、PMMA Film、*myo*-IPU Film、KBr Pellet 中にドーピングすることにより測定

した。その結果、PMMA Film 状態、*myo*-IPU Film 状態、KBr Pellet 状態ともに、CPL スペクトルの観測に成功した。

興味深いことに、CPL 色素(*R,R*)-**1-BNP** と(*R,R*)-**2-BNP** の CPL スペクトルを、PMMA Film 状態で測定したところ、phenyl 基を導入した CPL 色素 (*R,R*)-**BPP** と 1-naphthyl 基を導入した CPL 色素 **1-BNP** とは、CPL 符号が同じであり、2-naphthyl 基を導入した CPL 色素 **2-BNP** とは、同じ絶対配置を有しているにもかかわらず、CPL 符号が反転していた。

以上の結果は、AIEnh-CPL 色素において、CPL の回転方向を、ペリレンジイミドに導入する置換基の種類、結合位置により、制御できることを示している。

今後、この AIEnh-CPL 色素を用い、CPL を発する LED (CP-OLED)の開発へと進めていきたい。

#### 4. 謝辞

本研究の実施に際し、ポリウレタン国際技術振興財団から多大なる援助を頂きましたこと、御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) Taniguchi, A.; Kaji, D.; Hara, N.; Murata, R.; Akiyama, S.; Harada, T.; Sudo, A.; Nishikawa, H.; Imai, Y. *RSCAdvances*, **2019**, *9*, 1976-1981.
- 2) Toyoda, M.; Imai, Y.; Mori, T. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, 42-48.
- 3) Watanabe, K.; Taniguchi, A.; Kaji, D.; Hara, N.; Hosoya, T.; Kanesaka, A.; Harada, T.; Nishikawa, H.; Imai, Y. *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 2944-2948.