

ミヒラーケトンやマラカイトグリーンを基盤とした マルチカラー・近赤外発光分子の創製

森, 敏彰

<https://hdl.handle.net/2324/6787645>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏名：森 敏彰

Name

論文名：ミヒラーケトンやマラカイトグリーンを基盤としたマルチカラー・近赤外発光分子の創製
Title

区分：甲

Category

論文内容の要旨

Thesis Summary

ミヒラーケトンやマラカイトグリーンはアミノ基を有する色素であり、石炭の残渣から得られるアニリンを原料に合成されることからアニリン系色素と呼ばれる(図1)。1950年代には工業的に生産が行われており、現在でも類縁体が数多く合成されている。本研究では、古典的色素の発光波長の制御に関する新しい手法を見出した。鍵となったのはミヒラーケトンとマラカイトグリーンのジメチルアミノ基をジフェニルアミノ基に変更するというシンプルな方法である。その結果、ミヒラーケトンからは溶液およびポリマー薄膜中で利用可能なマルチカラーおよび白色発光材料を、マラカイトグリーンからは溶液、固体薄膜、ポリマー薄膜のいずれにおいても発光波長が800 nmより長波長の近赤外発光材料を開発した。

第1章では、研究の背景として、ミヒラーケトンとマラカイトグリーンのそれぞれの利用例、一般的な発光特性、およびそれらの応用についてまとめた。また、アルキルアミノ基とアリールアミノ基の違いが発光分子の発光波長や発光量子収率に及ぼす影響についてまとめた。

第2章では、ミヒラーケトン誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン($B(C_6F_5)_3$)およびその会合体との間の平衡移動を適切にコントロールすることにより発光波長を制御する方法を考えた(図2)。溶液中ではトルエン溶液の濃度(0.10 mM–2.0 mM)や溶媒の混合比率(トルエン：ヘキサン = 10：0–0.5：9.5)を変えることによって、非会合状態の450 nmの青色から会合状態の670 nmの赤色までの発光色を制御することができた。一方で、固体状態では、ポリマーに混合させることで発光色を制御する方法を検討した。4種類のポリマーに、それぞれポリマー質量に対して1.0 w/w%–20w/w%の会合体を混合させた。その結果、溶液の時と同様の、青色から赤色までの発光色の変化を観測できた。単一色素では達成された例が少ない白色発光を得ることに成功した。また、ミヒラーケトンのドナー部位をカルバゾリル基に変更した化合物6、ジイソプロピルアミノ基に変更した化合物7、ジフェニルアミノ基の数を二つから一つに減らした化合物8をそれぞれ合成した。その結果、化合物3と比較して化合物6–8は発光波長の長波長シフトが観測されず、また、量子収率の低下を招いた。このことから、化合物1のジフェニルアミノ基はマルチカラー発光材料を発現するのに適切な構造であると結論づけた。

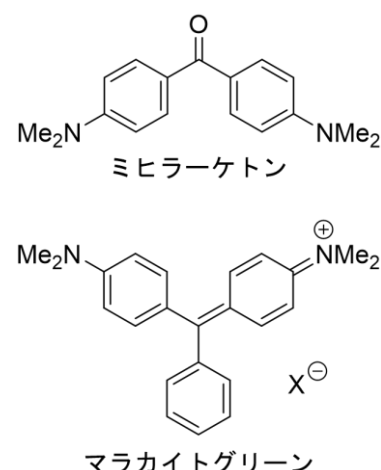


図1. ミヒラーケトンとマラカイトグリーンの構造式

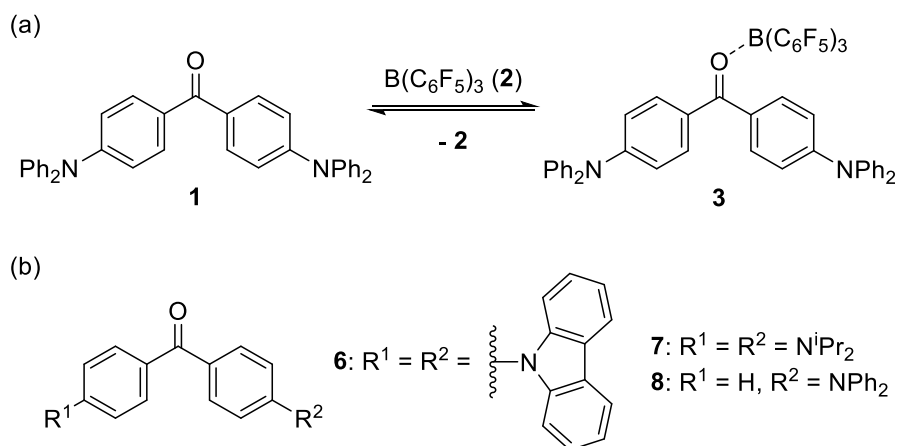


図2. ミヒラーケトン誘導体 (1) とボラン (2) およびそれらの会合体 (3) の平衡移動を利用したマルチカラー発光分子; (b) その他のミヒラーケトン誘導体 6-8 の構造式

第3章では、マラカイトグリーン類縁体である、ジフェニルアミノ基が置換したトリアリールメタノールを合成し、酸を添加することで得られるトリアリールメチルカチオンの近赤外発光を報告した (図3)。近赤外発光は、トルエン溶液、固体薄膜、ポリスチレン混合薄膜のいずれの場合にも観測された。近赤外発光の極大発光波長は 840 nm–950 nm であり、発光強度はポリスチレン薄膜中がもっとも高かった。また、ジフェニルアミノ基をカルバゾリル基に変更すると、発光波長の長波長シフトが観測され、1000 nm を超える近赤外発光が得られた。加えて、前駆体であるトリアリールメタノールには、ひとつの励起波長から2つの発光帯が得られる二重発光が観測された。また、以上のような近赤外発光や二重発光は、従来のジメチルアミノ基を有するマラカイトグリーンでは観測されなかった。

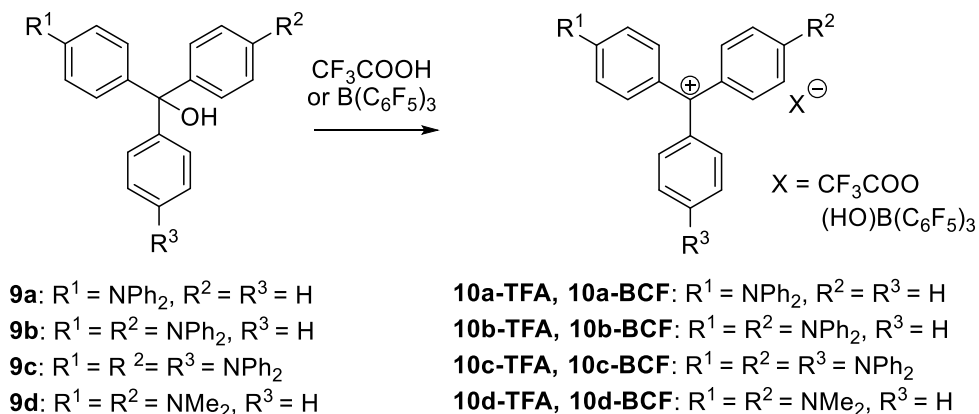


図3. トリアリールメタノールと酸により得られるトリアリールメチルカチオン

第4章は総括であり、本研究で得られたミヒラーケトン誘導体のマルチカラー発光・白色発光分子、およびマラカイトグリーン誘導体の近赤外発光・二重発光についてまとめた。