

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-39758

(P2018-39758A)

(43) 公開日 平成30年3月15日(2018.3.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 43/205 (2006.01)	C07C 43/205	Z 4H006
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

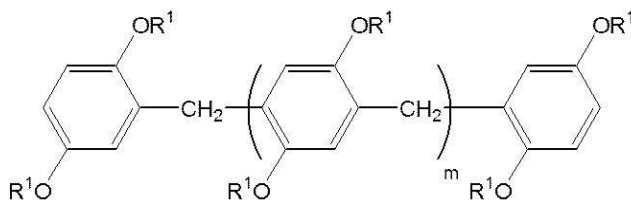
<p>(21) 出願番号 特願2016-175615 (P2016-175615)</p> <p>(22) 出願日 平成28年9月8日(2016.9.8)</p> <p>申請有り</p> <p>(出願人による申告)平成25年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業「分子レベルで制御された次世代キラル超空間の創製と機能開拓」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(71) 出願人 504160781 国立大学法人金沢大学 石川県金沢市角間町ヌ7番地</p> <p>(74) 代理人 100080159 弁理士 渡辺 望穂</p> <p>(74) 代理人 100090217 弁理士 三和 晴子</p> <p>(74) 代理人 100152984 弁理士 伊東 秀明</p> <p>(72) 発明者 生越 友樹 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内</p> <p>(72) 発明者 土田 啓 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 会合体、包接体、発光材料

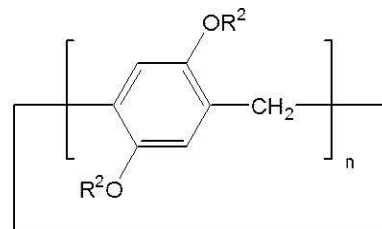
(57) 【要約】

【課題】 燐光を発光する発光材料を提供する。

【解決手段】 式(1)で表される化合物、および、式(2)で表される化合物からなる群から選択される化合物の会合体。



式(1)



式(2)

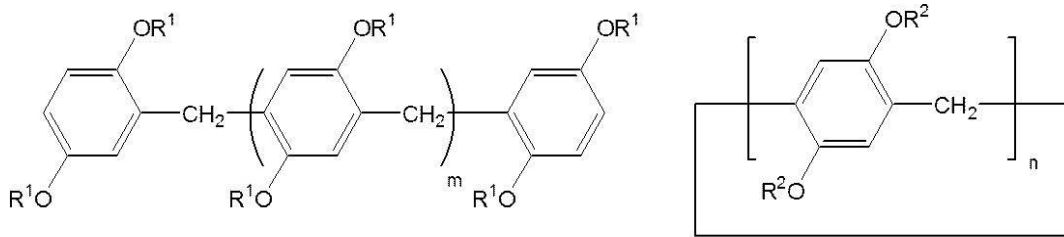
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表される化合物、および、式(2)で表される化合物からなる群から選択される化合物の会合体。

【化 1】



式(1)

式(2)

式(1)中、 R^1 は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。 m は0以上の整数を表す。

式(2)中、 R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。 n は6以上の整数を表す。

【請求項 2】

m が0～3の整数を表す、請求項1に記載の会合体。

【請求項 3】

n が6～8の整数を表す、請求項1または2に記載の会合体。

【請求項 4】

R^2 で表されるアルキル基の炭素数が、3～15である、請求項1～3のいずれか1項に記載の会合体。

【請求項 5】

CuK α 線による粉末X線回折スペクトルにおいて18.0～22.0°の間にピークを有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の会合体。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の会合体と、前記会合体内部に内包されたゲスト化合物とを有する包接体。

【請求項 7】

前記ゲスト化合物が、蛍光化合物である、請求項6に記載の包接体。

【請求項 8】

請求項1～5のいずれか1項に記載の会合体、または、請求項6若しくは7に記載の包接体を含む、発光材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、会合体、包接体、および、発光材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、発光材料に関する検討が種々行われている。特に、燐光を発する材料(燐光発光材料)は、その発光効率の高さから、種々の材料開発がなされている。

例えば、非特許文献1においては、1,4-ジエトキシベンゼンに関して、燐光が観測される旨が記載されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】Nature Mater. 2015, 14, 685.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

しかしながら、本発明者らの検討によれば、1,4-ジエトキシベンゼンに関しては燐光の発光が観測されず、燐光の強度は検出限界以下であった。

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みて、燐光を発光する発光材料を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、所定の化合物の会合体であれば、上記課題が解決できることを見出した。

つまり、以下の構成により上記目的を達成できることを見出した。

【0007】

10

(1) 後述する式(1)で表される化合物、および、後述する式(2)で表される化合物からなる群から選択される化合物の会合体。

(2) m が0~3の整数を表す、(1)に記載の会合体。

(3) n が6~8の整数を表す、(1)または(2)に記載の会合体。

(4) R^2 で表されるアルキル基の炭素数が、3~15である、(1)~(3)のいずれかに記載の会合体。

(5) CuK α 線による粉末X線回折スペクトルにおいて $18.0 \sim 22.0^\circ$ の間にピークを有する、(1)~(4)のいずれかに記載の会合体。

(6) (1)~(5)のいずれかに記載の会合体と、会合体内部に内包されたゲスト化合物とを有する包接体。

20

(7) ゲスト化合物が、蛍光化合物である、(6)に記載の包接体。

(8) (1)~(5)のいずれかに記載の会合体、または、(6)若しくは(7)に記載の包接体を含む、発光材料。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、燐光を発する発光材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】式(A2)で表される化合物の会合体のX線結晶構造解析図である。

【図2】式(2)中の n が6である化合物の会合体のX線結晶構造解析図である。

30

【図3】式(2)中の n が6である化合物の会合体の構造を示す概念図である。

【図4】式(A2)で表される化合物の会合体の励起スペクトルおよび燐光スペクトルを示す図である。

【図5】式(C4)~式(C9)で表される化合物のそれぞれの会合体の粉末X線回折スペクトルである。

【図6】(A)は、式(C9)で表される化合物の会合体の粉末X線回折スペクトルである。なお、「 $\times 10$ 」と表記するスペクトルは、無表記のスペクトルの高さを10倍に拡大したものである。(B)は、式(C9)で表される化合物のヘキサゴナルパッキングに由来する(100)面、(110)面、および、(200)面を示す模式図である。(C)は、式(C9)で表される化合物が一次元状に連なって形成される(001)面を示す模式図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳述する。

なお、本明細書において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【0011】

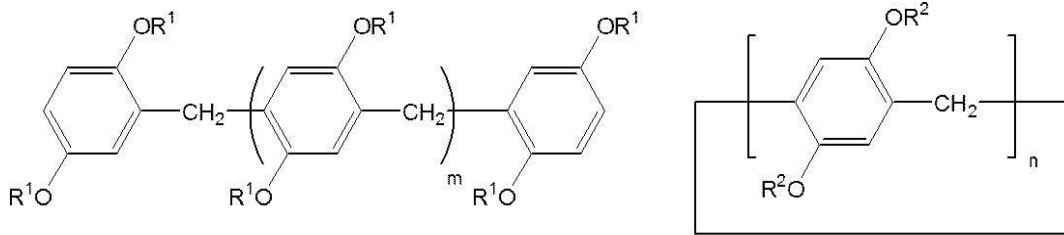
本発明の会合体は、式(1)で表される化合物、および、式(2)で表される化合物からなる群から選択される化合物(以後、これらを総称して「化合物X」とも称する)の会合体である。

50

上記会合体とは、2分子以上の、式(1)で表される化合物または式(2)で表される化合物が会合して形成されるものであり、例えば、いわゆるH会合体が挙げられる。

【0012】

【化1】



式(1)

式(2)

10

【0013】

式(1)中、 R^1 は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

アルキル基中の炭素数は特に制限されないが、燐光の発光効率がより優れる点で、1~20が好ましく、1~10がより好ましく、1~5がさらに好ましい。

m は0以上の整数を表す。なかでも、燐光の発光効率がより優れる点で、 m は0~10の整数が好ましく、0~5の整数がより好ましく、0~3の整数がさらに好ましい。

【0014】

式(2)中、 R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

20

アルキル基中の炭素数は特に制限されないが、燐光の発光効率がより優れる点で、1~20が好ましく、3~20がより好ましく、3~15がさらに好ましい。

n は6以上の整数を表す。なかでも、燐光の発光効率がより優れる点で、 n は6~25の整数が好ましく、6~10の整数がより好ましく、6~8の整数がさらに好ましい。

なお、式(2)で表される化合物は、ピラーアレーンと呼ばれる化合物である。ピラーアレーンとは、ベンゼン環構造などの六員環構造を2,5位にてメチレン鎖で連結し、環状構造を形成している化合物である。式(2)で表される化合物中の n の数を変更することにより、繰り返し単位によって囲まれた内部の空間の大きさを、オングストロームレベルからナノレベルで自由に設計することが可能である。なお、後述するように、繰り返し単位によって囲まれた内部の空間には、ゲスト化合物を内包できる。

30

【0015】

式(1)で表される化合物、および、式(2)で表される化合物は公知の方法で製造できる。

【0016】

上記会合体の製造方法としては、例えば、式(1)で表される化合物を溶融させて、凝固点において保温し、結晶化させる方法が挙げられる。

【0017】

化合物Xの会合体は、CuK α 線による粉末X線回折スペクトルにおいて18.0~22.0°の間にピークを有することが好ましい。上記ピークを有する場合は、会合体中において化合物Xが所定の構造でパッキング(例えば、ヘキサゴナル状にパッキング)されており、燐光の発光効率がより優れる。

40

粉末X線回折の測定は、リガク社製:Smart Labを用い、X線源としてCuK α 線を用いて行う。

【0018】

会合体の種類としては、H会合体が好ましく挙げられる。

H会合体の一例を、図1に示す。図1は、式(1)で表される化合物の一例である後述する式(A2)で表される化合物の会合体のX線結晶構造解析図である。図1に示すように、会合体中において、式(A2)で表される化合物は、端部のベンゼン環同士が重なるように密にパッキングされている。

また、H会合体の他の例を、図2に示す。図2は、式(2)中の n が6である化合物の

50

会合体の X 線結晶構造解析図である。図 2 に示すように、式 (2) 中の n が 6 である化合物は六角形状の構造を有しており、会合体中において、この化合物はベンゼン環同士が重なり - スタッキングが形成されるように密にヘキサゴナル状にパッキングされている。

なお、式 (2) 中の n が 6 である化合物は、図 2 に示すようにヘキサゴナル状にパッキングされるとともに、図 3 に示すように、一次元状にも連なって配置される。

【 0 0 1 9 】

上述した会合体は、燐光を発光する特性 (発光特性) を有する。より具体的には、会合体に所定の波長の光 (例えば、紫外線) を照射すると、所定の波長の燐光が発光する。燐光の波長は、使用される化合物 X の構造を変えることにより、調整できる。

10

【 0 0 2 0 】

本発明の会合体の用途としては、蛍光インクなどが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

< 包接体 >

本発明の会合体は、その内部にゲスト化合物を内包できる。つまり、上記会合体と、会合体に内包されたゲスト分子とを有する包接体を形成し得る。

例えば、式 (2) で表される化合物は、上述したように、繰り返し単位によって囲まれた内部の空間を有し、その空間に所定のゲスト化合物を内包できる。そのため、式 (2) で表される化合物の会合体も、同様にゲスト化合物を内包できる。

ゲスト化合物の種類は、式 (1) で表される化合物および式 (2) で表される化合物の構造によって異なる。

20

例えば、式 (2) で表される化合物の会合体は、シクロヘキサン、ヘキサン、および、フルオロベンゼンなどのゲスト化合物 (例えば、置換基を有していてもよい炭化水素化合物) を内包できる。特に、式 (2) 中の n が 6 であり、 R^2 がエチル基である化合物の会合体にフルオロベンゼンが内包される場合、会合体にフルオロベンゼンが内包される前の状態と比較して、燐光の発光効率がより優れる。

【 0 0 2 2 】

また、上記ゲスト化合物の他の例としては、蛍光化合物が挙げられる。

上記会合体に蛍光化合物が内包される場合、会合体から蛍光化合物へのエネルギー移動により包接体から発光される光の色調を調整できる。より具体的には、上述したように、紫外線などの光を会合体に照射すると、会合体が光を吸収し、励起状態に励起される。次に、会合体に蛍光化合物が内包される場合、会合体によって吸収されたエネルギーが蛍光化合物に移動し、蛍光化合物が発光する。その際、蛍光化合物の内包量を調整することにより、会合体からの発光と、蛍光化合物からの発光との強度を調整し、包接体から発光する光の色調を調整できる。

30

上記蛍光化合物としては、会合体から蛍光化合物へのエネルギー移動の効率がより優れる点で、会合体の燐光スペクトルと少なくとも一部が重なる吸収スペクトルを有する蛍光化合物が好ましい。

【 0 0 2 3 】

上記包接体の製造方法は特に制限されず、例えば、上記会合体とゲスト化合物とを接触させる方法が挙げられ、より具体的には、上記会合体をゲスト化合物の蒸気雰囲気下にて放置する方法が挙げられる。

40

【 0 0 2 4 】

上記包接体の用途は特に制限されず、上述した会合体の用途と同じ用途が挙げられる。

【 実施例 】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

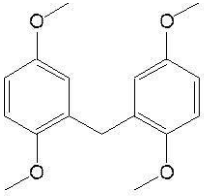
(合成例 1)

50

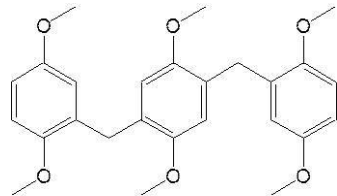
1,4-ジメトキシベンゼン(1.96g)および1,4-ビス(プロモメチル)-2,5-ジメトキシベンゼン(0.45g)をジクロロメタン(100ml)に添加し、得られた溶液を室温で撹拌した。得られた溶液に塩化アルミニウム(0.56g)を複数回に分けて添加し、得られた溶液を室温で12時間撹拌した。得られた溶液に水を添加した後、ジクロロメタンで抽出を行った。得られた抽出液(ジクロロメタン)に硫酸マグネシウムを添加した後、ろ過により硫酸マグネシウムを分離し、得られたろ液から溶媒をエバポレーションにより除去し、残渣を得た。カラムクロマトグラフィーにより、得られた残渣から以下式(A1)~式(A3)で表される化合物をそれぞれ分離回収した。

【0027】

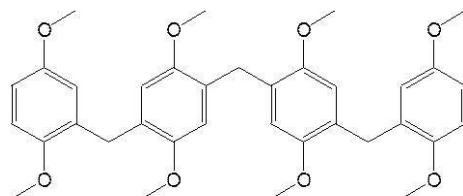
【化2】



式(A1)



式(A2)



式(A3)

10

【0028】

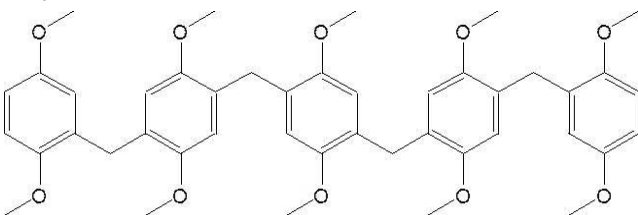
(合成例2)

上記式(A1)で表される化合物(0.3g)および1,4-ビス(プロモメチル)-2,5-ジメトキシベンゼン(0.033g)をジクロロメタン(7.3ml)に添加し、得られた溶液を室温で撹拌した。得られた溶液に塩化アルミニウム(0.041g)を複数回に分けて添加し、得られた溶液を室温で12時間撹拌した。得られた溶液に水を添加した後、ジクロロメタンで抽出を行った。得られた抽出液(ジクロロメタン)に硫酸マグネシウムを添加した後、ろ過により硫酸マグネシウムを分離し、得られたろ液から溶媒をエバポレーションにより除去し、残渣を得た。カラムクロマトグラフィーにより、得られた残渣から以下式(A4)で表される化合物を分離回収した。

20

【0029】

【化3】



式(A4)

30

【0030】

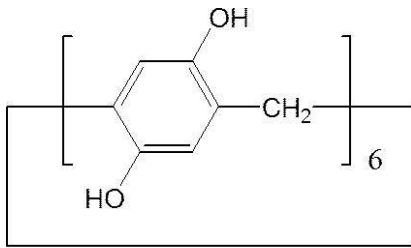
(合成例3)

Organic Letters 2012, 14, 1532に記載の方法に従って、式(B)で表される化合物を合成した。

40

【0031】

【化 4】



式 (B)

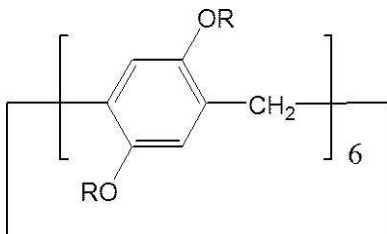
10

【 0 0 3 2】

上記式 (B) で表される化合物 (500 mg) および水素化ナトリウム (1.0 g) を N, N - ジメチルホルムアミド (25 ml) に添加して、得られた溶液を室温で 10 分間攪拌した。得られた溶液に 1 - プロモプロパン (1.47 ml) を添加して、90 で 3 日間攪拌した。得られた溶液に対して、水と有機溶液 (ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) とを用いた分液処理を施し、有機溶液を回収した。得られた有機溶液から溶媒をエバポレーションにより除去し、残渣を得た。カラムクロマトグラフィーにより、得られた残渣から以下式 (C 1) で表される化合物を分離回収した。

【 0 0 3 3】

【化 5】



R : プロピル基

式 (C 1)

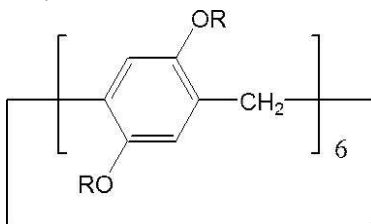
20

【 0 0 3 4】

1 - プロモプロパンの代わりに、表 1 に示すプロモ化合物 (なお、表 1 中の「プロモ化合物」欄中の数値は使用量を表す) を用いた以外は、上記 (合成例 3) と同様の手順に従って、式 (C 2) ~ 式 (C 9) で表される化合物を合成した。なお、式 (C 2) ~ 式 (C 9) で表される化合物は、上記式 (C 1) 中の R が表 1 に示す基の化合物を意図する。例えば、式 (C 3) で表される化合物は、以下の構造式で表される化合物である。

【 0 0 3 5】

【化 6】



R : ヘキシル基

式 (C 3)

40

【 0 0 3 6】

【表 1】

化学式	ブロモ化合物	R
式(C2)	1-ブロモブタン(1.34ml)	ブチル基
式(C3)	1-ブロモヘキサン(2.28ml)	ヘキシル基
式(C4)	1-ブロモヘプタン(2.55ml)	ヘプチル基
式(C5)	1-ブロモオクタン(3.0ml)	オクチル基
式(C6)	1-ブロモノナン(3.17ml)	ノニル基
式(C7)	1-ブロモデカン(3.36ml)	デシル基
式(C8)	1-ブロモウンデカン(3.63ml)	ウンデシル基
式(C9)	1-ブロモドデカン(4.0ml)	ドデシル基

10

【0037】

(会合体の製造)

式(A1)で表される化合物の融点以上に式(A1)で表される化合物を加熱して溶融させた後、式(A1)で表される化合物の凝固点にて保温することで、結晶性の高い式(A1)で表される化合物の会合体を得た。

なお、式(A2)~式(A4)で表される化合物、および、式(C1)~式(C9)で表される化合物に関しても、同様に、各化合物の凝固点以上に加熱して溶融させた後、凝固点で保温することにより、各化合物の会合体を得た。

20

【0038】

< 燐光測定 >

分光光度計 F-7000 (日立ハイテクサイエンス製) を用いて、励起波長 350 nm にて燐光測定を実施した。

【0039】

式(A2)で表される化合物の会合体に関して、上記燐光測定を行ったところ、発光寿命 20 m 以上の燐光が観測された。なお、図 4 に、式(A2)で表される化合物の会合体の励起スペクトルおよび燐光スペクトルを示す。

また、式(A1)で表される化合物、式(A3)~式(A4)で表される化合物、および、式(C1)~式(C9)で表される化合物のいずれの化合物の会合体も、上記式(A2)で表される化合物の会合体と同様に、燐光を発光することが確認された。

30

【0040】

< 粉末 X 線回折スペクトル測定 >

リガク社製: Smart Lab を用いて、粉末 X 線回折スペクトル測定を実施した。

【0041】

式(A1)~式(A5)で表される化合物、および、式(C1)~式(C9)で表される化合物のいずれの化合物の会合体も、18~22°の間にピークを有することが確認された。

一例として、図 5 において、式(C4)~式(C9)で表される化合物のそれぞれの会合体の結果を示す。より詳細な解析の結果の一例として、図 6 (A) に、式(C9)で表される化合物の会合体の粉末 X 線回折スペクトルを示す。図 6 (A) に示すように、図 6 (B) に模式的に示すヘキサゴナルパッキングに由来する(100)面、(110)面、および、(200)面に由来するピークとともに、図 6 (C) に模式的に示す式(C9)で表される化合物が一次元状に連なって形成される(001)面に由来するピークも確認された。

40

【0042】

なお、得られた式(A2)で表される化合物の会合体は、上述したように、図 2 に示すような構造を有する H 会合体であった。また、式(A1)で表される化合物、式(A3)で表される化合物および式(4A)で表される化合物のそれぞれの会合体も、H 会合体で

50

あった。

また、式(C1)～式(C9)で表される化合物のそれぞれの会合体は、図3に示すようなパッキング構造を有しており、H会合体を形成していた。特に、Rのアルキル基の炭素数が大きいほど、密なパッキング構造を形成していることが確認された。

【0043】

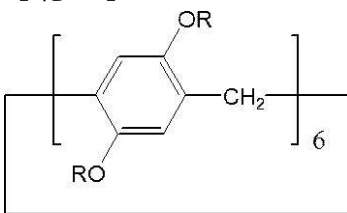
(合成例4)

窒素雰囲気下、コリンクロリド(0.62g)および塩化鉄(1.46g)を100で混合した。得られた混合物に、1,4-ジエトキシベンゼン(4.98g)、パラホルムアルデヒド(2.7g)、および、ジクロロメタン(450ml)を添加して、得られた溶液を室温で4時間攪拌した。得られた溶液に水を加えて、デカンテーションにより有機相を回収した。得られた有機相を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、および、プロミンでそれぞれ2回ずつ洗浄した。カラムクロマトグラフィーにより、得られた溶液から、式(C10)で表される化合物を分離回収した。

10

【0044】

【化7】



20

R:エチル基

式(C10)

【0045】

(会合体の製造)

式(C10)で表される化合物の融点以上(85)に式(C10)で表される化合物を加熱して溶融させた後、式(C10)で表される化合物の凝固点で保温することで、結晶性の高い式(C10)で表される化合物の会合体を得た。

【0046】

(包接体の製造)

フルオロベンゼンの飽和蒸気圧下に、式(C10)で表される化合物の会合体を12時間放置し、その後、非包接のフルオロベンゼンを除くために、さらに大気下で12時間放置し、式(C10)で表される化合物の会合体と会合体に内包されたフルオロベンゼンを有する包接体を得た。

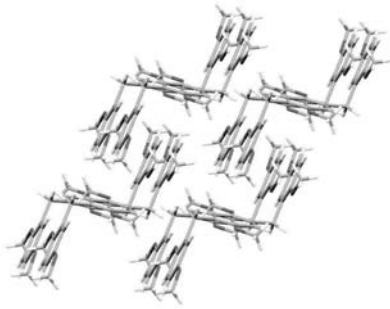
30

【0047】

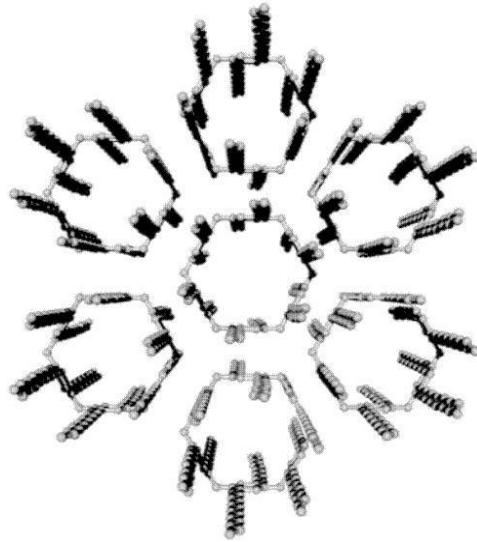
上記で得られた包接体に関して、上記<燐光測定>と同様の手順に従って測定を行ったところ、燐光の発光が確認された。

また、上記<粉末X線回折スペクトル測定>と同様の手順に従って測定を行ったところ、18~22°の間にピークが確認された。

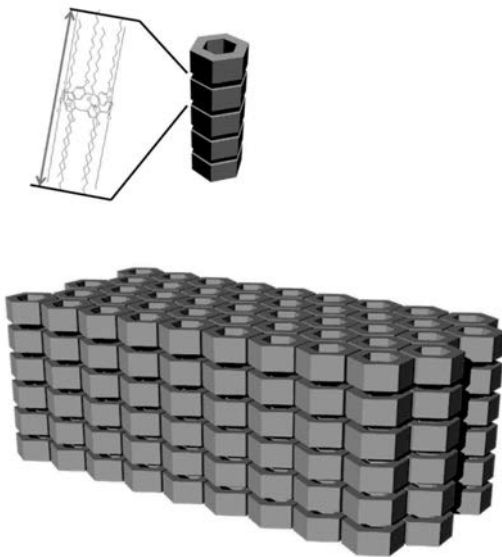
【 図 1 】



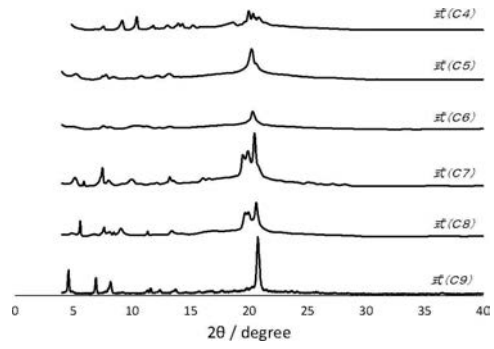
【 図 2 】



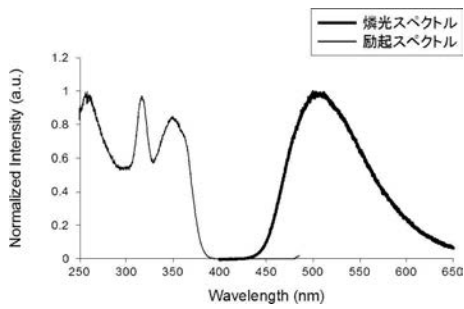
【 図 3 】



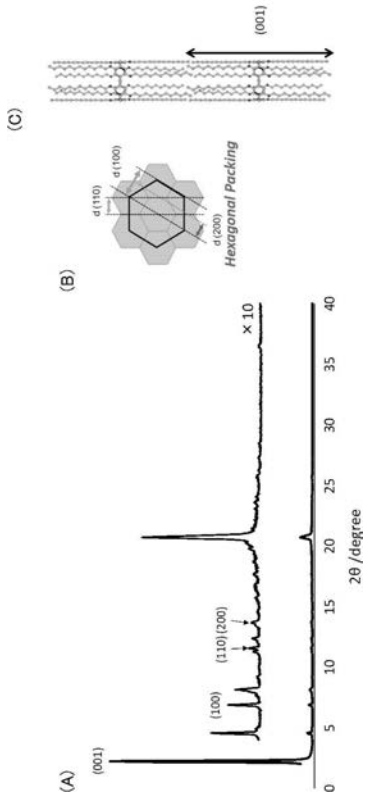
【 図 5 】



【 図 4 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 丸山 圭佑
石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内
- (72)発明者 角田 貴洋
石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内
- (72)発明者 山岸 忠明
石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内
- Fターム(参考) 4H006 AA01 AB92 GP03